

ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON DER
SCHRIFTFLEITUNG DER „NATURWISSENSCHAFTEN“

ELFTER BAND

MIT 158 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1932

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

COPYRIGHT 1932 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

PRINTED IN GERMANY.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Becker, Privatdozent Dr. F., Bonn.	
Das lokale Sternsystem	I
Bottlinger, Professor Dr. K. F., Neubabelsberg.	
Die Rotation der Milchstraße.	31
Kirchner, Professor Dr. F., München.	
Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen	64
Kallmann, Dr. H., Dahlem, und Schüler, Dr. H., Potsdam.	
Hyperfeinstruktur und Atomkern	134
Rubinowicz, Professor Dr. A., und Blaton, Dr. J., Lemberg.	
Die Quadrupolstrahlung	170
Meissner, Dr. W., Charlottenburg.	
Supraleitfähigkeit	218
Peierls, Dr. R., Zürich.	
Elektronentheorie der Metalle.	264
Vogt, Dr. E., Marburg.	
Magnetismus der metallischen Elemente	323
Schiebold, Professor Dr. E., Leipzig.	
Kristallstruktur der Silikate.	352
Inhalt der Bände I—II	
I. Namenverzeichnis	435
II. Sachverzeichnis	438

Das lokale Sternsystem.

Von FRIEDRICH BECKER, Bonn.

Mit 10 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
1. Vorgeschichte		1
2. CHARLIERS System der <i>B</i> -Sterne		3
3. Stand der Frage um 1916.		5
4. Das lokale Sternsystem nach SHAPLEY		6
5. Das galaktische Äquatorialsegment. Interstellare Absorption . .		9
6. Weiterführung des Problems durch SEARES		10
7. Der innere Aufbau des lokalen Sternsystems. Untersuchungen PANNEKOEKS		16
8. Ergebnisse aus der Statistik der Spektralklassen. Andere Stern- wolken und SHAPLEYS „Supergalaxis“		21
9. Ansätze zur Dynamik des lokalen Sternsystems		24
10. Schlußbetrachtung		29

In den neueren Vorstellungen vom Aufbau des Universums spielt der Begriff des lokalen Sternsystems eine bedeutende Rolle, die Ansicht, daß die Sterne in der Umgebung der Sonne im Rahmen des Gesamtsystems eine besondere, in sich geschlossene Gruppe bilden. Eine genaue Definition des lokalen Systems sucht man aber in der Literatur vergebens, weil fast jeder Autor etwas anderes darunter versteht. Es gibt keine einheitliche Auffassung von seiner Struktur und Ausdehnung, ja, wir wissen nicht einmal sicher, ob es überhaupt existiert. Diese Lage der Dinge bietet Anlaß genug, das Problem des lokalen Sternsystems einmal im Zusammenhang zu überprüfen, um so mehr, als heute in der Stellar-
astronomie nach den Jahren raschen Vorwärtsdrängens eine Zeit kritischer Besinnung anzubrechen scheint.

Der Leser möge jedoch nicht eine erschöpfende Bibliographie erwarten; vielmehr werde ich, dem Programm dieser „Ergebnisse“ folgend, hauptsächlich solche Untersuchungen heranziehen, die für die gedankliche Entwicklung der Frage besonders charakteristisch und für die künftige Problemstellung wichtig sind.

1. Vorgeschichte. Als erster hat JOHN HERSCHEL¹ auf eine Zone heller Sterne aufmerksam gemacht, welche die Milchstraße zwischen η

¹ Astr. Obs. 385 (1847).

Argus und α Crucis kreuzt. Er glaubte diese Zone längs eines größten Kreises verfolgen zu können, der gegen die Ebene der Milchstraße um etwa 20° geneigt ist, und betrachtete sie als eine untergeordnete, streifen- oder schichtförmige Anhäufung von Sternen, zu der auch unsere Sonne gehört.

Ausführlicher hat später B. GOULD¹ diese Erscheinung untersucht, die nach ihm als GOULDScher Gürtel bekannt geworden ist. GOULD fand den Gürtel heller Sterne besonders deutlich ausgeprägt im Zuge der Sternbilder Taurus, Orion, Canis major, Carina bis Scorpius, aber kaum erkennbar in Ophiuchus und Herkules. Er schloß daraus, daß die Sonne sich nicht im Mittelpunkt des Ringes befinde, sondern nahe dem Rande, in Richtung eben dieser beiden Sternbilder. Der Gürtel schien auch kein größter Kreis zu sein; zieht man parallel zu ihm am Himmel einen Großkreis, so liegt die Ebene des Gürtels um nicht ganz 3° südlich der des größten Kreises. Der Nordpol des Gürtels hat nach GOULD und seinen Mitarbeitern die Koordinaten $11^h 25^m, +30^\circ$. Um zu prüfen, ob auch schwächere Sterne mit dem Gürtel verknüpft seien, zog GOULD alle Sterne bis zur 4. Größe heran, berechnete für jeden Stern seine Winkeldistanz in Graden sowohl vom Gürtel wie von der Ebene der Milchstraße und bildete die Quadratsumme jeder der beiden Arten von Winkeldistanzen. Es ergab sich:

Zahl der Sterne	527
Summe der Distanzen vom Gürtel	14 210 ⁰
„ „ „ von der Milchstraße	14 972 ⁰
„ „ Quadrate der Distanzen vom Gürtel	627 578 ⁰
„ „ „ „ „ von der Milchstraße	653 602 ⁰

Aus dem Vergleich dieser Zahlen zog er den Schluß, daß die Symmetrieebene der Sterne heller als 4. Größe eher dem Gürtel als der Milchstraße zu neige, und daß diese Sterne innerhalb des galaktischen Systems eine Gruppe für sich bilden. Die Anzahl der Sterne, die zu dieser Gruppe gehören, schätzt GOULD auf annähernd 500. Die Neigung des Gürtels gegen die Milchstraße beträgt nach der oben angegebenen Position seines Poles rund 18° ; die Schnittpunkte der beiden Ebenen liegen in den Sternbildern Crux und Cassiopeia, ihre größte Abweichung zwischen 5^h und 6^h und zwischen 17^h und 18^h Rektaszension.

Fast 30 Jahre später kam S. NEWCOMB² wieder auf die Sache zurück. Anknüpfend an die Untersuchungen GOULDS über die Verteilung der 527 Sterne bis zur 4. Größe hinsichtlich des Gürtels und der Milchstraße bestimmte er zunächst ganz allgemein die Quadratsumme der Distanzen einer gegebenen Anzahl N zufällig verteilter Sterne von einem beliebigen größten Kreis am Himmel und fand für $N = 527$ die Quadratsumme der Distanzen zu 808 500⁰. Diese Zahl ist soviel größer als beide von GOULD

¹ Uranometria Argentina 355 (1879).

² Contributions to Stellar Statistics 1. Washington 1904.

erhaltenen Quadratsummen, daß die Neigung der Sterne, sich gegen den Gürtel oder die galaktische Ebene zu konzentrieren, deutlich hervortritt. Dagegen hält NEWCOMB es nicht für erwiesen, daß sich in der von GOULD festgestellten leichten Bevorzugung des Gürtels eine allgemeine kosmische Gesetzmäßigkeit ausspricht; vielmehr sieht er darin die Wirkung einer lokalen Anhäufung heller Sterne in der Oriongegend, etwas abseits der Milchstraße.

Sodann gibt NEWCOMB nach einer eigenen Methode eine verbesserte Bestimmung der Hauptebenen der helleren und hellsten Sterne, für deren Pole er folgende Koordinaten findet:

	A. R.	Dekl.
alle Sterne bis $2^m,5$	$181^{\circ}2$	$+17^{\circ}4$
„ „ „ $3^m,5$	$180^{\circ}0$	$+21^{\circ}5$
„ mit bloßem Auge sichtbaren Sterne . .	$180^{\circ}0$	$+21^{\circ}5$

Zum Vergleich seien noch hinzugefügt:

Pol der galaktischen Ebene nach NEWCOMB	$191^{\circ}1$	$+26^{\circ}8$
„ des Gouldschen Gürtels nach GOULD	$171^{\circ}2$	$+30^{\circ}$

Der Pol der mit bloßem Auge sichtbaren Sterne liegt etwa 10° vom galaktischen Pol entfernt, aber so nahe dem Pol der Hauptebene der Sterne heller als $3^m,5$, daß auch NEWCOMB dem Gedanken eines Zusammenhanges aller helleren Sterne unter sich und einer Abweichung ihrer Hauptebene von der galaktischen Ebene Raum gibt.

Das Problem wurde nun in dieser Richtung zunächst nicht weiter verfolgt, da in der Stellarastronomie eine Richtung aufkam, die alle Besonderheiten im Aufbau des Sternsystems einer möglichst einfachen mathematischen Darstellung zuliebe nivellierte. Einen neuen Anstoß gaben erst wieder die Untersuchungen CHARLIERS über die *B*-Sterne, obwohl sie ursprünglich gar nicht als Beitrag zu unserer Frage gedacht waren. Ihnen ist der nächste Paragraph gewidmet.

2. Charliers System der B-Sterne. Es sei eine Gruppe von Sternen gegeben, die alle dieselbe absolute Helligkeit haben. Die Entfernung r jedes einzelnen Sternes wird durch seine scheinbare Helligkeit m und einen Parameter R bestimmt, derart, daß

$$r = R \cdot 10^{0,2m} \quad (1)$$

Der Parameter R bedeutet nichts anderes als die Entfernung eines Sternes von der scheinbaren Helligkeit $m = 0,0$; anders ausgedrückt, ein Stern von der scheinbaren Helligkeit m wird, in die Entfernung R versetzt, die scheinbare Größe $0,0$ annehmen. CHARLIER ging nun davon aus, daß bei den „frühen“ Spektraltypen die Streuung der absoluten Helligkeiten verhältnismäßig gering ist, für Sterne einer solchen Gruppe also unter Annahme eines gemeinsamen mittleren Wertes für R die Einzelentfernungen r berechnet werden können. Besonders geeignet erschienen ihm dafür die Sterne der Spektralklasse *B* bzw. deren einzelnen Unter-

abteilungen B_0, B_1, B_2, B_3, B_5 nach der HARVARD-Klassifizierung. Seine Methode¹, für jede dieser Spektralgruppen den Parameter R zu berechnen, gründet sich auf die Sterne, deren Eigenbewegungen und Radialgeschwindigkeiten bekannt sind.

Es seien U, V, W die Geschwindigkeitskomponenten eines Sternes in einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit der Z -Achse (W) in der Gesichtslinie, der X -Achse in der Richtung wachsender Rektaszensionen, und der Y -Achse in der Richtung wachsender Deklinationen. Sind $u = \Delta \alpha \cos \delta$ und $v = \Delta \delta$ die Eigenbewegungen in Rektaszension und Deklination, so gilt

$$U = r \cdot u \quad \text{und} \quad V = r \cdot v \quad (2)$$

oder mit den Abkürzungen $u' = 10^{0,2m} \cdot u$ und $v' = 10^{0,2m} \cdot v$ nach Gl. (1)

$$U = R \cdot u' \quad V = R \cdot v' \quad (3)$$

Sind ferner U'', V'', W'' die Geschwindigkeitskomponenten desselben Sternes in dem gewöhnlichen äquatorialen Koordinatensystems, g_{ij} die Richtungscosinus, so haben wir

$$\begin{aligned} U &= g_{11} U'' + g_{21} V'' + g_{31} W'' \\ V &= g_{12} U'' + g_{22} V'' + g_{32} W'' \\ W &= g_{13} U'' + g_{23} V'' + g_{33} W'' \end{aligned} \quad (4)$$

Die Richtungscosinus hängen nur von der Rektaszension und Deklination der Sterne ab, kennt man außerdem die reduzierten Eigenbewegungen u', v' und die Radialgeschwindigkeiten W , so lassen sich mittels dieser Gleichungen die Werte U'', V'', W'' , d. h. die mittleren Geschwindigkeiten der B -Sterne in Bezug auf die Sonne berechnen. Die beiden ersten Gleichungen (4) liefern uns diese Werte als Funktionen von R , die dritte in linearem Maße; die Kombination der beiden Wertsysteme gibt also den Parameter R . Die Rechnung liefert für die einzelnen Spektralgruppen folgende Werte des Parameters R^2 und der absoluten Helligkeit M

B_0	$R = 2,67$	$M = -2,13$
B_1	7,36	-4,33
B_2	7,36	-4,33
B_3	3,42	-2,67
B_5	3,73	-2,86

Mittels der Gleichung (1) können nunmehr die räumlichen Koordinaten der einzelnen Sterne bestimmt werden. Es ergab sich, daß die damals bekannten 751 B -Sterne ein stark abgeplattetes System bilden, dessen Pol die Koordinaten

$$AR \ 12^h 17^m 4 = 184^{\circ} 34; \text{ Dekl. } + 28^{\circ} 74$$

¹ Meded. Lunds Astron. Obs. 1916, Nr 14.

² Bei CHARLIER ausgedrückt in Sirmiometern; 1 Siriom. = 5 Parsek, entspricht einer Parallaxe von 0,2.

hat. Die Ausdehnung des Systems ist in Richtung der Hauptebene rund dreimal so groß wie polwärts; die Sterndichte beträgt im Zentrum 2 Sterne pro 100000 Kubikparsek und nimmt nach außen hin allmählich ab. Die Sonne selbst steht nicht weit von der Mitte des Haufens.

Zehn Jahre später¹ wiederholte CHARLIER die ganze Untersuchung mit Berücksichtigung der inzwischen neu hinzu gekommenen *B*-Sterne; insgesamt standen diesmal 3674 Sterne zur Verfügung. Die in einigen Punkten modifizierte Berechnung von *R* ergab folgende, nach der scheinbaren Helligkeit der Sterne etwas verschiedene Werte:

	$m < 6,0$	$6,0 < m \leq 8,0$	$m > 8,0$
<i>B</i> 0	4,5	4,2	3,8
<i>B</i> 1	7,6	7,0	6,4
<i>B</i> 2	5,5	5,0	4,6
<i>B</i> 3	3,5	3,25	3,0
<i>B</i> 5	3,0	2,75	2,5

Die Resultate für *B*0 sind ziemlich unsicher und deuten darauf hin, daß die in dieser Spektralgruppe enthaltenen Sterne hinsichtlich der absoluten Helligkeit nicht homogen sind. Im übrigen bestätigt die zweite Untersuchung im großen und ganzen die Ergebnisse der ersten. Das Zentrum des Systems liegt etwa 65 Parsek von der Sonne entfernt in galaktischer Länge 243,9° und galaktischer Breite $-13,8^\circ$ in Richtung des Sternbildes Carina. Die Sonne befindet sich nicht genau in der Zentralebene, sondern 16 Parsek nördlich davon, wobei unter Norden diejenige Seite zu verstehen ist, auf der der galaktische Nordpol liegt. Beiderseits der Zentralebene nimmt die Sterndichte ziemlich rasch und gleichmäßig ab, dagegen ist der Dichteverlauf in dieser Ebene viel unregelmäßiger und durch mehrere lokale Häufungsstellen gestört. Solche untergeordnete Sternansammlungen sind z. B. die Oriongruppe in galaktischer Länge 180° und 250 Parsek Entfernung, die Scorpiusgruppe in 300° Länge und 100 Parsek Entfernung und die Carinagruppe in 250°. Beschränkt man sich auf die Sterne bis zur scheinbaren Helligkeit 8^m,0, d. h. bis zu der Grenze, innerhalb derer alle *B*-Sterne bekannt sind, so erhält man als Durchmesser des Systems in der Hauptebene rund 2500 Parsek.

3. Stand der Frage um 1916. Als CHARLIER seine erste Untersuchung über die *B*-Sterne veröffentlichte, war in der Stellarastronomie von einem besonderen System der helleren Sterne kaum noch die Rede. Die damaligen Methoden, den Aufbau des Sternsystems zu erforschen, beruhten fast ganz auf Abzählungen der Sterne nach Größenklassen, weil die scheinbare Helligkeit das einzige Datenmaterial war, das für schwächere Sterne zur Verfügung stand. Das beobachtete Anwachsen der Sternzahl mit abnehmender Helligkeit bedeutet, daß immer entferntere, daneben aber auch immer lichtschwächere Sterne erfaßt werden.

¹ Meded. Lunds Astron. Obs. 1926, Nr 34.

Unter Annahme bestimmter Verteilungsgesetze für die Leuchtkräfte der Sterne suchte man diese beiden Ursachen zu trennen und den Verlauf der Sterndichte mit der Entfernung zu bestimmen. Anstatt aber das System, dessen komplizierte Struktur sich deutlich genug in dem unregelmäßigen Gefüge der Milchstraße ausprägt, in seinen einzelnen Teilen zu untersuchen, bemühte man sich zunächst, den Aufbau des ganzen Systems in ein oder zwei Formeln zu fassen, und das war nur möglich, wenn man an die Stelle der Wirklichkeit ein vereinfachtes Modell setzte, in welchem die räumliche Sterndichte eine eindeutige Funktion der Entfernung und der galaktischen Breite ist. Das Ergebnis war kaum mehr als eine Fiktion, ein ellipsoidisches System, in dem die Sterndichte vom Zentrum, das man in die Nähe der Sonne verlegte, nach allen Seiten gleichmäßig abnimmt, aber in Richtung der galaktischen Ebene langsamer als senkrecht dazu. Nimmt man als Grenze des Systems die Entfernung an, in der die Sterndichte auf einen gewissen Minimalwert, etwa ein Hundertel der Dichte im Zentrum, gesunken ist, so ergibt sich der Durchmesser in der Mittelebene, die als identisch mit der galaktischen Ebene gedacht ist, zu 2000—3000 Parsek. Dieses Gebilde galt als das Sternsystem schlechthin; es sollte in sich abgeschlossen sein und alle beobachtbaren Sterne umfassen.

Auch CHARLIER blieb bei dieser Vorstellung; nur suchte er sich anstatt auf summarische Sternzählungen auf die individuellen Entfernungen möglichst vieler Einzelsterne zu stützen, und dafür boten eben die *B*-Sterne das geeignete Material. Die später auftauchende Idee, daß die *B*-Sterne auf die Existenz eines lokalen Untersystems hindeuten könnten, wird von ihm in keiner der beiden Untersuchungen erwähnt, vielmehr sah er in der Anordnung der *B*-Sterne ausdrücklich eine Art Skelett des ganzen Sternsystems, das durch ähnliche Untersuchungen an Sternen anderer Spektralklassen zu ergänzen sei. Deshalb legte er auch auf die, freilich nicht große Abweichung des Poles der *B*-Sterngruppe vom galaktischen Pol kein Gewicht, sondern fand im Gegenteil die Übereinstimmung der beiden Pole befriedigend.

Die Hypothese des lokalen Sternsystems schien also nach einem kurzen Anlauf wieder in Vergessenheit geraten zu sein, als sie im Jahre 1918 von H. SHAPLEY, und diesmal klarer formuliert, erneut zur Erörterung gestellt wurde.

4. Das lokale Sternsystem nach Shapley¹. Mittels der Perioden-Helligkeitsbeziehung der δ Cephei-Sterne war es SHAPLEY gelungen, die Entfernungen einer größeren Anzahl von kugelförmigen Sternhaufen zu bestimmen und damit die räumliche Anordnung dieser Objekte zu studieren. Es ergab sich, daß die kugelförmigen Sternhaufen in ihrer Gesamtheit ein schwach ellipsoidisches System bilden mit einem größten

¹ Mt. Wilson Contrib. 1918, Nr 157.

Durchmesser von annähernd 100000 Parsek. Aus der Tatsache, daß die Symmetrieebene dieses Systems sehr nahe mit der galaktischen Ebene zusammenfällt, schloß SHAPLEY, daß sich in der Anordnung der kugelförmigen Sternhaufen die Umrisse des galaktischen Sternsystems überhaupt abzeichneten, dessen Ausdehnung dann also bedeutend größer war, als man bis dahin angenommen hatte. Aus der asymmetrischen Verteilung der Kugelhaufen in galaktischer Länge war ferner zu entnehmen, daß sich die Sonne weit außerhalb des Systemzentrums befindet, welches SHAPLEY in die Richtung verlegte, wo sich die meisten Sternhaufen zusammendrängen, d. h. in der sternreichen Scorpius-Sagittariusgegend in galaktischer Länge 325° , $RA\ 17^h,5$, Dekl. -30° , rund 20000 Parsek von der Sonne entfernt (Abb. 1). Die Hauptmasse der Sterne befindet sich unregelmäßig verteilt in einem schmalen Äquatorialssegment von etwa 3000 Parsek Dicke, das seinerseits von Kugelsternhaufen nahezu frei ist. Die Milchstraße wird in der Hauptsache als optisches Phänomen aufgefaßt, dessen Intensität von der Sterntiefe abhängt; ihre Lichtschwäche in der dem Zentrum entgegengesetzten Richtung zwischen 90° und 180° Länge erscheint dann als Wirkung der exzentrischen Position der Sonne (Abb. 2).

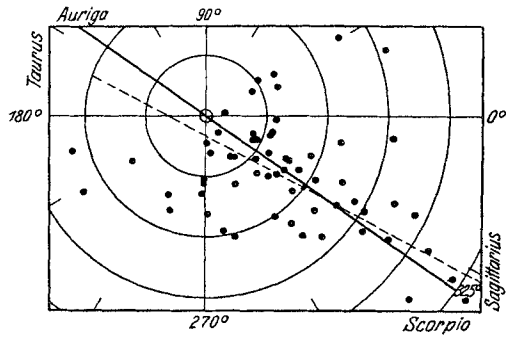


Abb. 1. Das System der Kugelsternhaufen, projiziert auf die galaktische Ebene. Die gal. Länge ist von 30 zu 30° markiert. Das lokale System liegt ganz innerhalb des kleinsten Kreises, dessen Radius 1000 Parsek beträgt. Die größeren Kreise sind mit Halbmessern, die um je 10000 Parsek anwachsen, um die Sonne gezogen. (Nach H. SHAPLEY, Mt. Wilson Contrib. Nr. 157.)

Die Sterne in der Umgebung der Sonne, auf die sich die früheren Untersuchungen allein bezogen hatten, bilden also nach SHAPLEYS Auffassung nur einen kleinen Teil des ganzen Sternsystems. Andererseits erwiesen sich nach CHARLIERS Untersuchungen die *B*-Sterne in diesem Raume als geschlossenes System um ein Zentrum, dessen Richtung von der des galaktischen Zentrums nach SHAPLEY um fast 90° abweicht. SHAPLEY vereinigte die beiden Aspekte, in dem er die *B*-Sterne als Skelett eines lokalen Sternsystems annahm, so wie CHARLIER sie als Kern des ganzen Systems betrachtet hatte. Dieses lokale System soll aber nicht isoliert im Raume liegen, sondern es bewegt sich als dynamische Einheit in bestimmter Richtung durch das größere System hindurch. Damit soll gleichzeitig das Phänomen der beiden sich entgegengesetzt durchdringenden Sternströme in die Theorie einbezogen werden. Die Sterne in der Umgebung der Sonne (d. h. etwa innerhalb 1000 Parsek) zerfallen nach dieser Vorstellung in zwei Kategorien, nämlich 1. Glieder des all-

gemeinen galaktischen Systems, in Bewegung, Verteilung, Helligkeit usw. von der Art, wie sie in dem Äquatoralsegment vorherrscht; diese bezeichnet SHAPLEY als Feldsterne; 2. Glieder des lokalen Systems. Zu diesen gehören fast alle *B*- und die Mehrzahl der *A*-Sterne heller als 7. Größe, ferner ein großer Prozentsatz der rötlichen Sterne innerhalb 300—400 Parsek von der Sonne.

Die Hypothese gewinnt eine Stütze, wenn die von CHARLIER gefundene, aber nicht weiter verfolgte Abweichung des Poles der *B*-Sterngruppe vom galaktischen Pol reell ist. Es gelang SHAPLEY, zu zeigen, daß die Abweichung größer wird und sich viel klarer ausprägt, wenn

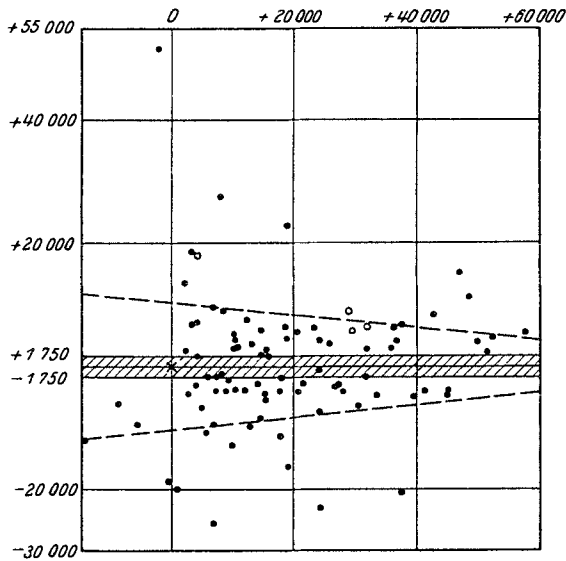


Abb. 2. Projektion des Systems der Kugelsternhaufen auf eine Ebene senkrecht zur galaktischen Ebene, die die Verbindungslinie von der Sonne (\times) zum Zentrum des Systems enthält. Ordinaten sind $R \sin \beta$, Abszissen $R \cos \beta \cos(\lambda - 325^\circ)$; Einheit der Entfernung ist ein Parsek. (Nach H. SHAPLEY, Mt. Wilson Contrib. Nr. 161.)

man sich auf die helleren, d. h. näheren *B*-Sterne, beschränkt, deren Zugehörigkeit zum lokalen System am wahrscheinlichsten ist. Faßt man die 356 Sterne nach Intervallen von je 10^0 galaktischer Länge zusammen und bildet für jede dieser Gruppen die mittlere galaktische Breite, so erhält man das Diagramm Abb. 3, in dem die Neigung der galaktischen Ebene gegen die des Systems der *B*-Sterne deutlich zum Ausdruck kommt. Für den Pol der Symmetrieebene der *B*-Sterne findet man die Koordinaten $AR 178^\circ$, Dekl. $+31,2^\circ$; die Neigung der beiden Ebenen ergibt sich aus der Semiamplitude der Sinuskurve Abb. 3 zu 12° , die Knoten liegen bei 70° bzw. 250° galaktischer Länge.

In den letzten 10 Jahren wurde besonders am HARVARD-Observatorium viel Mühe darauf verwendet, das eigentliche Fundament der

SHAPLEYSchen Ideen, die Perioden-Helligkeitsbeziehung der δ Cephei-Sterne, noch fester zu begründen. Über diese Arbeiten berichtet SHAPLEY ausführlich in seinem Buche „Star Clusters“ (1930). Die aus den neuen Daten abgeleiteten Maßverhältnisse des Milchstraßensystems unterscheiden sich nicht viel von den früher angenommenen Werten. Der Durchmesser des sternerfüllten Äquatoralsegmentes in der galaktischen Ebene wird auf 70000 Parsek geschätzt, seine Ausdehnung senkrecht dazu auf etwa ein Zehntel dieser Strecke. Das Zentrum des Gesamtsystems liegt 16000 Parsek von der Sonne entfernt in AR $17^h 20^m$, Dekl. -30° . Die Sonne steht etwa 55 Parsek nördlich der Zentralebene des stark abgeplatteten lokalen Systems und 90 Parsek von dessen Zentrum entfernt, das wie bisher in der Richtung des Sternbildes Carina zu suchen ist.

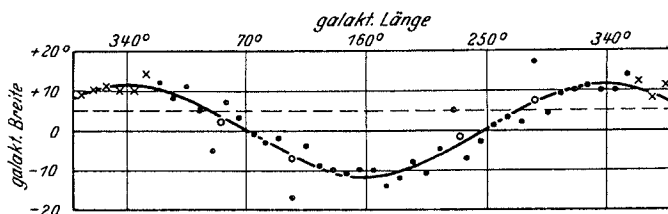


Abb. 3. Neigung des lokalen Sternsystems gegen die galaktische Ebene. (Nach H. SHAPLEY, Mt. Wilson Contrib. Nr. 157.)

5. Das galaktische Äquatoralsegment. Interstellare Absorption.

Die Existenz eines ausgedehnten sternerfüllten Äquatoralsegmentes, in welchem das früher konzipierte Sternsystem nur als lokales Phänomen erscheint, hatte SHAPLEY zunächst aus dynamischen Gründen gefolgert, nachdem sich gezeigt hatte, daß die galaktische Ebene auch die Symmetrieebene der kugelförmigen Sternhaufen ist. Beobachtungstatsachen, die zur Stütze der Hypothese dienen konnten, waren damals nur spärlich vorhanden. Um diesem Mangel abzuwehren, wird gegenwärtig von der HARVARD-Sternwarte nach einem systematischen Plane neues Material gesammelt, wobei das Hauptgewicht wieder auf schwachen δ Cephei-Veränderlichen ruht. Die vorläufige Auswertung einer Aufnahme der Scorpius-Sagittariussternwolke, in der SHAPLEY das galaktische Zentrum vermutet, hat bereits einige Aufschlüsse geliefert¹. Auf der Platte, die bis zu Sternen 16,5. Größe reicht, fanden sich 450 Veränderliche, darunter 78 δ Cephei-Sterne. Die mittleren scheinbaren Helligkeiten von 64 von diesen liegen zwischen $15^m,1$ und $16^m,2$ mit einem Häufigkeitsmaximum bei etwa $15^m,8$. Setzt man die mittlere absolute Helligkeit dieser Sterne zu $0^m,0$ an, so entspricht dem eine Entfernung von 14000 Parsek. Es lassen sich also in der Milchstraße noch Sterne bis zu Entfernungen nachweisen, die schon nahe an das von SHAPLEY

¹ Proc. National Acad. Sci. 14, 825 (1928).

geforderte galaktische Zentrum heranreichen. SHAPLEY geht noch einen Schritt weiter und nimmt an, daß diese Veränderlichen nicht hinter, sondern in der großen Sagittariussternwolke liegen, also die Distanz der ganzen Wolke angeben. Die Streuung der scheinbaren Helligkeiten von $15^m,1$ — $16^m,2$ kann dann als Maß für die Ausdehnung der Wolke in Visionsradius angesehen werden, die sich zu mehreren tausend Parsek ergibt.

Alle diese Untersuchungen setzen jedoch voraus, daß das Sternlicht unterwegs keine Absorption erleidet. Aus zahlreichen Milchstraßenaufnahmen wissen wir, daß gerade die Sagittarius-Scorpiusgegend reich ist an Sternleeren, die durch Abblendung des Lichtes in dunklen kosmischen Nebelwolken entstehen. Ja, es scheint, daß das galaktische Zentrum selber unseren Blicken durch solche Wolken überhaupt entzogen ist. Indessen ist eine solche lokale Absorption weniger gefährlich, weil sie sich meistens schon beim bloßen Anblick der Aufnahmen durch den Kontrast der Sternleeren gegen die Umgebung bemerkbar macht.

Viel bedenklicher wäre die Existenz einer allgemeinen interstellaren Absorption in einem gleichmäßig verbreiteten Medium, wie sie TRÜMPLER aus seinen Untersuchungen über die offenen Sternhaufen gefolgert hat¹. Der von ihm errechnete Absorptionskoeffizient von $0,67$ auf je 1000 Parsek würde die Entfernungsbestimmung der Sagittariuswolke durch δ Cephei-Sterne ziemlich illusorisch machen. Die Verteilung der Kugelhaufen allein ist aber doch kein hinreichendes Argument für eine so große Ausdehnung des Sternsystems, wie SHAPLEY sie verlangt. TRÜMPLER stellt deshalb die Hypothese auf, daß das galaktische System in seinen Hauptzügen durch die räumliche Verteilung der offenen Sternhaufen umrissen wird, die unter Berücksichtigung der Absorption ein sehr flaches, scheibenförmiges System von 1000 Parsek Dicke mit einem größten Durchmesser von etwa 10000 Parsek bilden. Das galaktische Zentrum ist nach TRÜMPLER nur wenige hundert, sicher nicht weiter als 1000 Parsek von der Sonne zu suchen. An dem Vorhandensein eines lokalen Systems scheint auch TRÜMPLER festzuhalten, jedoch ohne es näher zu definieren.

Die Frage einer interstellaren Absorption ist aber doch noch nicht so weit geklärt, daß man schon bestimmte Schlüsse daraus ziehen könnte. Da das Medium die kurzwelligen Strahlen stärker absorbieren soll als die langwelligen, bietet die Bestimmung von Farbenindizes sehr entfernter Milchstraßensterne möglichst früher Spektralklassen eine einwandfreie, bis jetzt aber nur wenig ausgenutzte Prüfungsmöglichkeit.

6. Weiterführung des Problems durch Seares. SHAPLEYS Untersuchungen hatten zwar den neuen Rahmen gespannt, die Ausführung der Einzelheiten, namentlich soweit sie das lokale System betreffen, war aber noch ziemlich skizzenhaft. Einen wesentlichen Fortschritt bedeuten

¹ Vgl. Erg. exakt. Naturwiss. 9 (1930).

deshalb die SEARESSchen Arbeiten, die auf breiter empirischer Grundlage zu einer Bestätigung und Erweiterung des SHAPLEYSchen Ideen führen¹.

Das Beobachtungsmaterial, mit dem SEARES arbeitet, sind Abzählungen der Sterne bis zur 18. photographischen Größe in den KAPTEYNSchen Eichfeldern. Die Schwierigkeit, solche Zählungen zur Erforschung des Sternsystems zu benutzen, liegt, wie schon erwähnt, vor allem darin, daß der Übergang von der beobachteten Sterndichte pro Flächeneinheit zur räumlichen Dichte nur unter Einschaltung eines mehr oder weniger fragwürdigen Verteilungsgesetzes der absoluten Helligkeiten möglich ist. SEARES vermied diese Klippe, indem er untersuchte, ob sich nicht schon aus den Flächendichten allein gewisse Strukturmerkmale des Sternsystems entnehmen ließen. Bei früheren Sternzählungen pflegte man sich auf zwei Parameter zu beschränken, die scheinbare Helligkeit und die galaktische Breite. Auch SEARES leitete zunächst durch starke Glättung des Materials Tabellen ab, welche die Werte $\overline{\log N}$, d. h. die durchschnittliche Anzahl der Sterne von den hellsten bis zu einer gegebenen Größe m pro Flächeneinheit, lediglich als Funktion der galaktischen Breite $\pm b$ liefern. Mit diesen Werten wurden nun die in jedem Eichfeld wirklich beobachteten Sternanzahlen $\log N$ verglichen. Dabei trat in den Abweichungen $\Delta = \log N - \overline{\log N}$ ein deutlicher Gang mit der galaktischen Länge λ zutage, der sich in der Form

$$\Delta = a + b \cdot \cos(\lambda - L') \quad (5)$$

darstellen ließ, wo die Parameter a , b und L' von der Grenzgröße m und der galaktischen Breite abhängen. Es ist leicht zu übersehen, daß so geartete Abweichungen von der mittleren Sternverteilung sich in einem symmetrisch gebauten Sternsystem mit exzentrischer Stellung der Sonne zeigen müßten. In diesem Falle würde L' die galaktische Länge des Zentrums, gesehen vom Beobachter aus, bedeuten; die Amplitude b würde von der Verschiebung der Sonne längs der galaktischen Ebene abhängen, während a teils durch die Verschiebung senkrecht zu dieser Ebene, teils durch etwa notwendige systematische Korrekturen der angenommenen Werte der mittleren Sternverteilung bestimmt wäre.

Die theoretische Durchrechnung dieser Hypothese liefert für die zu erwartenden Abweichungen Δ folgenden Ausdruck, der zugleich auf einen etwaigen Fehler in der angenommenen Position des galaktischen Poles Rücksicht nimmt:

$$\Delta = s \pm G + F \cdot \cos(\lambda - L) \mp k \cdot \cos(\lambda - L_0), \quad (6)$$

wo sich das obere Zeichen auf nördliche, das untere auf südliche galaktische Breiten bezieht. Hier bedeutet L die Länge des Zentrums, L_0 die Länge des wirklichen galaktischen Poles relativ zu dem angenommenen

¹ Mt. Wilson Contrib. 1928, Nr 346 u. 347.

Pol; diese und die übrigen auftretenden Parameter sind durch einfache Substitutionen mit den Beobachtungsgrößen a , b und L' verknüpft.

Die Berechnung der Parameter für die Sterne bis zu verschiedenen Grenzhelligkeiten m und Zonen von 10° in galaktischer Breite ergibt Werte, die für eine bestimmte Grenzgröße in den einzelnen Breitenzonen ziemlich übereinstimmen, aber, und das ist das Wichtige, die Position des Poles und des Zentrums des Systems ändert sich je nach der Grenzgröße der betrachteten Sterne. Die Art der Änderung ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich, in der außer L und L_0 auch die Winkel-
distanz p des wirklichen Poles von dem angenommenen verzeichnet ist, d. h. die Neigung der Symmetrieebene der jeweils betrachteten Sterne gegen die allgemeine galaktische Ebene.

m	L	ΔL	L_0	ΔL_0	p	Δp
9	267 ⁰	± 4,0	275 ⁰	± 6,8	8,1	± 1,9
11	270	2,6	296	6,4	6,8	1,9
13,5	275	9,9	319	19,3	8,0	1,9
16	319	8,9	357	9,4	4,1	1,0
18	319	± 9,7	350	± 9,9	2,7	± 0,7

Neben jeder Zahl ist noch die mittlere Abweichung der Werte für die einzelnen galaktischen Zonen untereinander gegeben.

Der Sinn der Zahlen läßt sich etwa so ausdrücken: Die helleren Sterne gruppieren sich um eine Zentralebene, die um etwas mehr als 8° gegen die galaktische Ebene geneigt ist, aber diese Neigung wird um so geringer, zu je schwächeren Sternen man übergeht, und die Symmetrieebene der schwächsten Sterne ist fast die Milchstraßenebene selber. Gleichzeitig verschiebt sich die Richtung zum Zentrum des Systems von $267-319^\circ$ galaktischer Länge. Man kann dies so deuten, daß wir zwei einander durchdringende Sternsysteme mit verschiedenem Pol und Zentrum vor uns haben, von denen das eine hauptsächlich die Verteilung der helleren (näheren), das andere die der schwächeren (ferneren) Sterne beeinflusst. Nennen wir das eine das lokale, das andere das größere galaktische System, so ist der Zusammenhang mit dem früheren hergestellt. Daß es sich in der Tat um diese beiden Strukturelemente des SHAPLEYschen Weltbildes handelt, wird deutlich, wenn wir die entsprechenden Zahlen heranziehen, die sich früher für das vermutete lokale System ergeben hatten:

1. GOULDScher Gürtel nach GOULD . . $L_0 = 167^\circ$, $p = 17^\circ$; hellste Sterne
2. „ „ „ „ NEWCOMB $L_0 = 210^\circ$, $p = 11^\circ$; Sterne bis 6^m
3. B_0-B_5 -Sterne nach SHAPLEY . . . $L_0 = 160^\circ$, $p = 12^\circ$; „ „ $5^m,5$.

Diese Zahlen bilden die sinngemäße Fortsetzung der SEARESSchen Werte zu helleren Sternen hin, und ebenso werden die von ihm erhaltenen Werte für die Länge des Zentrums eingeschlossen von den Zahlen $L = 236^\circ$ (helle B -Sterne nach CHARLIER) auf der einen Seite und

$L = 325^\circ$ (galaktisches Zentrum nach SHAPLEY) auf der anderen Seite. Betrachten wir nur die hellsten Sterne, so haben wir also in der Hauptsache Glieder des lokalen Systems vor uns; die Neigung dieses Systems gegen die Ebene der Milchstraße kommt deutlich zum Ausdruck, und die galaktische Länge der größten Sternhäufigkeit fällt in die Richtung zum Zentrum des lokalen Systems. Gehen wir zu schwächeren, also wenigstens teilweise weiter entfernten Sternen über, so treten die Sterne des lokalen Systems mehr und mehr hinter denen des großen Milchstraßensystems zurück, die Symmetrieebene der Verteilung geht allmählich in die galaktische Ebene über, und die Länge der maximalen Sternanzahlen weist in die Richtung zum Zentrum des größeren Systems. Nachstehende Abb. 4 gibt ein Schaubild der Änderungen der drei Parameter L , L_0 und β mit der scheinbaren Helligkeit der Sterne.

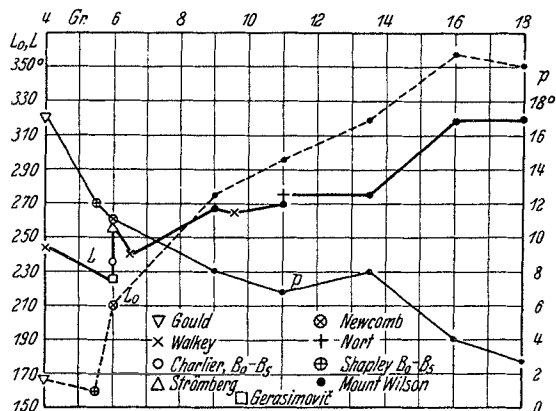


Abb. 4. Änderung der Länge des Zentrums (L) und der Position des galaktischen Pols (L_0 , β) mit der scheinbaren Helligkeit der Sterne. (Nach FR. SEARES, Mt. Wilson Contrib. Nr. 347.)

Die Abbildung ermöglicht auch eine rohe Abschätzung der relativen Sterndichte der beiden Systeme in der Nähe der Sonne. Für die Grenzgröße, die den mittleren Werten der drei Parameter entspricht, werden sich die Sterne der beiden Systeme ungefähr die Waage halten. Das ist etwa die 11.—12. Größe. Sterne dieser scheinbaren Helligkeit sind nach den allerdings nicht sehr zuverlässigen statistischen Parallaxen im Durchschnitt 700—800 Parsek entfernt. In dieser Distanz ist nach schematischer Umrechnung der Sternzahlen in Raumdichten die durchschnittliche Dichte in der galaktischen Ebene nur noch etwa halb so groß wie in der Nähe der Sonne. Da aber der Beitrag, den das größere System zur Gesamtdichte liefert, an beiden Stellen ungefähr derselbe sein soll, müßte die Sterndichte des lokalen Systems in der Nähe der Sonne dreimal so groß sein, wie die des galaktischen Systems, woraus man ersehen kann, daß in der Umgebung der Sonne das lokale System den dominierenden Einfluß auf die Sternverteilung ausübt.

Mehr spekulativ sind aus den oben erwähnten Gründen auch die Versuche, durch Übergang von den Flächendichten zur räumlichen Dichteverteilung die beiden Systeme zu entwirren. SEARES bedient sich dazu der SCHWARZSCHILD'Schen Methode, in der die Dichtefunktion $D(r)$ die bequeme Form einer GAUSS'Schen Fehlerkurve annimmt, wenn sich die Sternzahlen $N(m)$ pro Flächeneinheit und die Verteilungsfunktion der Leuchtkräfte $F(M)$, d. h. die Anzahl der Sterne pro Volumeinheit, deren absolute Helligkeiten zwischen $M - \frac{1}{2}$ und $M + \frac{1}{2}$ liegen, in dieser Form darstellen lassen, d. h. wenn

$$\left. \begin{aligned} \log F(M) &= p + qM - rM^2 \\ \log N(m) &= a + bm - cm^2 \\ \log D(r) &= h + kr - lr^2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

dann gilt

wo die Koeffizienten h, k, l bekannte Funktionen der durch Beobachtung zu bestimmenden Koeffizienten p, q, r und a, b, c sind. Wir wissen zwar heute, daß die Funktion $F(m)$ etwa von der 7. absoluten Helligkeit an zu schwächeren Sternen keine Fehlerkurve mehr ist und, dennoch als

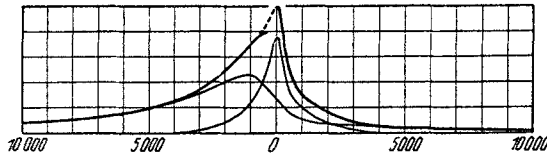


Abb. 5. Mittlerer Dichteverlauf im galaktischen System. Die obere Kurve mit einem Maximum nahe der Sonne zeigt die räumliche Dichte (Ordinaten) in Richtung zum Zentrum (links) und zum Antizentrum (rechts). Die beiden sich überlagernden Kurven geben die hypothetische Dichteverteilung im lokalen (symmetrische Kurve) und im größeren galaktischen System. Abszissen sind die Entfernungen in Parsek. (Nach FR. SEARES, Mt. Wilson Contrib. Nr. 347.)

solche angenommen, einen unrichtigen Dichteverlauf mit der Entfernung ergibt, aber es kommt uns hier in erster Linie auf die relative Dichte in den beiden Richtungen zum Zentrum und Antizentrum an, und die dürfte nicht allzusehr davon beeinflusst werden. Die Koeffizienten a, b, c entnimmt SEARES seinen eigenen Sternzählungen, die Werte p, q, r werden nach VAN RHIJN angesetzt.

Es ergibt sich in den beiden Richtungen ein Dichteverlauf wie in Abb. 5 (obere Kurve) dargestellt, wo die Dichte in der Nähe der Sonne gleich 1 gesetzt ist. Die zwei unteren Kurven sind ein Versuch, die beiden Systeme, das lokale und das galaktische, voneinander zu trennen. SEARES geht davon aus, daß die hellen B -Sterne sich ziemlich symmetrisch um ein Zentrum gruppieren, das nach CHARLIER weniger als 100 Parsek von der Sonne entfernt ist und schließt daraus, daß das lokale System als Ganzes, dessen Kern ja die B -Sterne sein sollen, durch sphäroidische, nahezu mit der Sonne konzentrische Sternverteilung charakterisiert ist (mittlere Kurve). Dann ist jedoch für das galaktische System keine symmetrische Verteilung mehr möglich. Die gezeichnete Kurve ist mit

Rücksicht auf möglichste Regelmäßigkeit gewählt, sie bestimmt zugleich die Dispersion der symmetrischen Kurve für das lokale System so, daß gleiche Sterndichte in beiden Systemen in Übereinstimmung mit der früheren Abschätzung in etwa 700 Parsek Entfernung vorhanden ist. Die Ausdehnung des lokalen Systems in der galaktischen Ebene würde dann etwa 3000—4000 Parsek betragen.

Die Lösung ist natürlich nicht eindeutig und überhaupt sehr unsicher; jedoch scheint keine Kombination möglich zu sein, bei der das Dichtezentrum des galaktischen Systems mehr als 2000 oder 3000 Parsek von der Sonne entfernt ist. Das läßt sich mit SHAPLEYS Vorstellungen einer mächtigen Sternwolke in 16000 Parsek Entfernung als Zentrum des galaktischen Systems schwer vereinbaren. Andererseits geht auch aus unserer Kurve hervor, daß das geometrische Zentrum des Systems

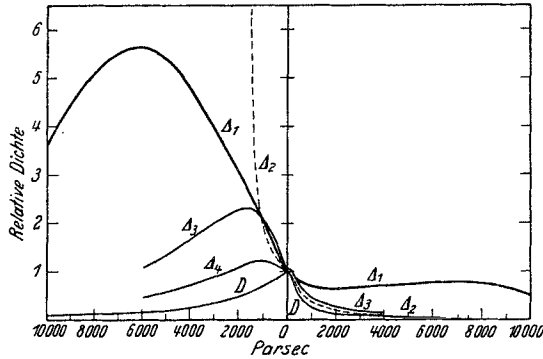


Abb. 6. Wirkung einer interstellaren Absorption auf die räumliche Sterndichte in der galaktischen Ebene, links, in Richtung zum Zentrum ($\lambda = 325^\circ$), rechts für $\lambda = 145^\circ$. Kurve *D* entspricht der oberen Kurve in Abb. 5, die drei anderen verschiedenen Absorptions-Koeffizienten. (Nach FR. SEARES, Mt. Wilson Contrib. Nr. 428.)

jedenfalls viel weiter als 2000 oder 3000 Parsek entfernt sein muß, aber merkwürdigerweise im Dichteverlauf nicht die geringste Andeutung findet. Als rettender Ausweg aus dieser unbefriedigenden Situation bietet sich wohl nur die Annahme einer interstellaren Absorption, die systematisch die Sternzahlen herabdrückt. Angeregt durch TRÜMPLERS Untersuchungen hat SEARES in einer neuen Arbeit diese Möglichkeit für verschiedene Absorptionskoeffizienten durchgerechnet¹. Die Kurve Δ^1 (Abb. 6) entspricht der TRÜMPLERSchen Annahme eines konstanten Absorptionskoeffizienten von 0,67 je 1000 Parsek, sie führt in der Richtung zum Zentrum zu einer sehr bedeutenden, wenn auch nicht unmöglichen Dichtesteigerung. Ein mit der Distanz langsam zunehmender an Stelle eines konstanten Absorptionskoeffizienten würde das Zentrum in noch größere Entfernungen rücken. Natürlich nimmt auch in

¹ Mt. Wilson Contrib. 1931, Nr 428.

allen anderen Richtungen die Dichte zu; verhältnismäßig wenig in der Richtung $180^\circ + L$, dagegen in $\lambda = 90^\circ + L$ und $\lambda = 270^\circ + L$ um Beträge, die in diesen Richtungen ganz unwahrscheinlich sind, es sei denn, der Absorptionskoeffizient wechselt auch mit der Richtung.

Mit einem nach Richtung und Entfernung variablen Absorptionskoeffizienten kann man allerdings jeden gewünschten Dichteverlauf konstruieren, aber es fehlen uns vorläufig alle empirischen Unterlagen, um hier das Richtige zu treffen. Schließlich ist zu bedenken, daß die Annahme einer interstellaren Absorption wohl die Diskrepanz zwischen der Entfernung des galaktischen Zentrums nach den Sternzählungen einerseits und den Ergebnissen SHAPLEYS andererseits beseitigen kann, aber zugleich den letzteren den Boden entziehen würde; die Entwicklung des Problems scheint hier in einer Sackgasse zu enden, aus der noch kein Ausweg gefunden ist.

7. Der innere Aufbau des lokalen Sternsystems. Untersuchungen Pannekoeks. In den vorhergehenden Paragraphen haben wir das lokale System als Ganzes und seine Einordnung in das allgemeine Sternsystem betrachtet. Zur weiteren Klärung des Problems ist es notwendig, auch die innere Struktur des Systems, also die Sternverteilung in der Umgebung der Sonne, im einzelnen zu studieren. Eine erste Näherung geben hier die stellarstatistischen Methoden, die sich an die Namen SEELIGER, KAPTEYN, SCHWARZSCHILD knüpfen. Die empirischen Grundlagen sind stets die mittleren Anzahlen der Sterne nach den beiden Argumenten scheinbare Helligkeit und galaktische Breite, verschieden sind nur die Wege, die Sternzahlen in räumliche Sterndichten umzuwandeln; einer davon, der SCHWARZSCHILDSche, ist bereits oben skizziert worden. Das Hauptergebnis war immer, daß die Sonne sich nahe einem Punkte maximaler Sterndichte befinden müsse, von dem aus die Dichte nach allen Seiten gleichmäßig abnimmt, aber längs der galaktischen Ebene langsamer als senkrecht dazu. Von den hier benutzten geglätteten Sternzahlen sind die wirklich beobachteten mehr oder weniger verschieden. In den Abweichungen steckt zunächst ein systematisches, von der galaktischen Länge abhängiges Glied, dessen Berücksichtigung zu den im vorhergehenden Paragraphen besprochenen Ergebnissen führt. Die dann noch verbleibenden Reste sind auf lokale Schwankungen der Sterndichte zurückzuführen, deren Studium das Ziel einer dritten Näherung sein würde.

Eine weit ausgreifende Untersuchung dieser Art hat PANNEKOEK geliefert¹. Zum Verständnis seiner Arbeit muß zunächst ein kurzer Überblick über die benutzten Methoden gegeben werden.

Ausgangspunkt ist das schematische Sternsystem erster Näherung, das nach SCHWARZSCHILDS Verfahren (Gleichung 7) jedoch unter Ein-

¹ *Researches on the Structure of the Universe I*. Amsterdam 1924.

führung der Zahlen $A(m)$, das ist die Anzahl der Sterne zwischen $m - \frac{1}{2}$ und $m + \frac{1}{2}$, anstatt der $N(m)$ berechnet wird. Als numerische Unterlagen dienen die Abzählungen der Sterne 7.—14. Größe nach VAN RHIJN und die KAPTEJNSchen Koeffizienten der Funktion $F(M)$, die übrigens im ganzen System als konstant vorausgesetzt wird. Das Ergebnis der Rechnung ist eine Tafel, die für 12 galaktische Breiten die Werte der Dichtefunktion $D(\varrho)$ für die Argumente $\varrho = 7-18$ gibt, wo $\varrho = 5 \cdot \log r$ an Stelle der Entfernungen r der Sterne von der Sonne benutzt wird.

Im wirklichen Sternsystem wird der glatte Verlauf der Dichtefunktion durch Unregelmäßigkeiten gestört, nämlich örtliche Ansammlungen von Sternen und Sternleeren. PANNEKOEK untersucht zunächst theoretisch, wie solche Einflüsse und daneben als dritte Störungsursache absorbierende Nebel unter vorgegebenen Bedingungen sich in den Sternzahlen äußern müssen. Er legt wieder Tafeln an, die unter verschiedenen Annahmen für die Sterngröße m , die Entfernung und Ausdehnung der Sternwolke, die Absorptionsfähigkeit des Nebels usw. ein numerisches Bild der Unregelmäßigkeiten geben, die durch diese Möglichkeiten in dem stetigen Laufe der Sternzahlen entstehen. Handelt es sich z. B. um eine Sternwolke von mäßiger Ausdehnung, so zeigt die räumliche Stern-dichte in der Gegend dieser Wolke ein scharfes und schmales Maximum, während die Sternzahlen infolge der großen Dispersion der Leuchtkräfte nur eine unbedeutende, aber durch mehrere Größenklassen sich hinziehende Schwellung aufweisen. Mehrere hintereinander liegende Wolken erzeugen verschiedene solcher Anschwellungen, die sich überlagern und unter Umständen einen ganz regelmäßigen und kontinuierlichen Dichteabfall vortäuschen können. In gewissen Fällen wird also ein eindeutiger Übergang von der Flächendichte auf die räumliche Dichte überhaupt nicht möglich sein.

Als Material benutzt PANNEKOEK die Helligkeitsschätzungen der großen Durchmusterungskataloge, die er nach eingehender Diskussion auf das photometrische System der HARVARD-Kataloge reduziert. Für die beiden Bonner Durchmusterungen werden die Abzählungen SEELIGERS übernommen, für die Cordobadurchmusterung führt PANNEKOEK die Zählungen selbst durch, wobei er den Himmel in kleine Trapeze von durchschnittlich 22 Quadratgrad Flächeninhalt zerlegt. Gezählt wurde in sechs durch die Mittelwerte 5,6, 5,8, 6,9, 7,7, 8,3, 8,9 repräsentierten Helligkeitsintervallen. Die gefundenen Sternanzahlen wurden dann in jedem Areal mit den entsprechenden Zahlen des schematischen Sternsystems verglichen und die Differenzen $\Delta_1 - \Delta_6$ tabuliert. Diese Differenzen bilden die Grundlage der weiteren Untersuchung.

Da die kleinen Areale von 22 Quadratgraden zu wenig Sterne enthalten, wurden sie zunächst in 102 größere Felder von je 400 Quadratgrad zusammengezogen. Die entsprechend neu gemittelten Differenzen

$\Delta_1 - \Delta_6$ dienten dann zur Berechnung der Verbesserungen $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ der Koeffizienten a, b, c in der Formel für die Sternzahlen $A(m)$. Durch die zwischen den Koeffizienten der drei Gleichungen (7) bestehenden Relationen ergaben sich die den $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ entsprechenden Verbesserungen der Werte h, k, l und damit die $\Delta \log D(\varrho)$, die an die $\log D_0(\varrho)$ des schematischen Sternsystems angebracht die Dichten $\log D(\varrho)$ im wirklichen Sternsystem lieferten. Entsprechend der Anordnung der 102 Felder wurde diese Rechnung für die galaktischen Breiten $10^\circ, 30^\circ, 50^\circ, 70^\circ$ und 90° durchgeführt, und zwar für Distanzen ϱ , die sich aus folgender Überlegung ergaben. Die benutzten Sternzahlen $A(m)$ sind zuverlässig nur in dem Bereich $8,0 \pm 0,9$; damit sind auch für ϱ bestimmte Grenzen gegeben, innerhalb deren $D(\varrho)$ mit genügender Zuverlässigkeit berechnet werden kann. Die Bestimmung dieser Grenzen führt auf die Definition von ϱ_1 als der Entfernung, die am meisten zu der Sternzahl $A(m_1)$ für $m_1 = 8,0$ beiträgt. Nach den SCHWARZSCHILDSchen Beziehungsgleichungen ist

$$\varrho_1 = \frac{r-c}{r} m_1 + \frac{b-g}{2r}, \quad (8)$$

somit

$$\Delta \varrho_1 = \frac{r-c}{r} \Delta m_1$$

Der Faktor von Δm_1 schwankt zwischen 0,54 und 0,62; da $\Delta m_1 = 0,9$, wird $\Delta \varrho_1 = 0,5$ und damit $\varrho_1 \pm 0,5$ die Genauigkeitsgrenze von ϱ . Die Werte von ϱ_1 liegen in den einzelnen Feldern zwischen 10,7 und 14,0; für jedes Feld wurden die Werte $\log D(\varrho)$ für die beiden ϱ_1 am nächsten liegenden ganzzahligen Werte von ϱ berechnet.

Aus dem so entstandenen System beobachteter Dichten wurden die Entfernungen abgelesen, in denen $\log D$ die Werte 0,00, 9,95, 9,90 ---- 9,5 usw. annimmt und in 5 Karten die Linien gleicher Dichte eingezeichnet. Zwei von diesen Karten geben Parallelschnitte zur Milchstraße in $\pm 10^\circ$ Breite, die drei anderen Polarschnitte für die drei Längengrade $30-210^\circ, 90-270^\circ$ und $150-330^\circ$. Diese Karten (vgl. Abb. 7 und 8) zeigen deutlich die unregelmäßige Form des lokalen Sternsystems. Nördlich der Milchstraße reichen Gebiete hoher Dichte um 1 in Cygnus und Monoceros bis in große Entfernungen; die Cynusdichte setzt sich auf der Südseite der Milchstraße durch Lacerta und Cassiopeia fort. Die Dunkelnebel in Ophiuchus und Taurus verursachen tiefe Einbrüche scheinbar geringer Dichte bei 350° Länge südlich und 140° nördlich der Milchstraße. Nahe Gebiete großer Dichte finden sich bei 210° (s.) und 230° (n.s.) in Canis major und Vela, ferner bei 310° (n.) und 330° (s.) im Scorpion. Die Linien höchster Dichte lassen sich nicht in geschlossener Kurve um die Sonne (Zentrum der Karten) winden, wahrscheinlich schließen sie sich um einzelne getrennte Sternanhäufungen, die in den Richtungen 40° und 185° in 300 und 400 Parsek, in 230° und 320° in 100 und 150 Parsek Entfernung liegen müssen.

Natürlich geben die Zeichnungen die Dichteverteilung nur in den Hauptzügen wieder. Erstens werden durch die Zusammenfassung in verhältnismäßig große Felder alle kleineren Einzelheiten verwischt, und zweitens sind durch die fünf willkürlichen Schnitte manche zusammengehörnde Gebiete zerrissen und nicht in ihrem wahren Charakter

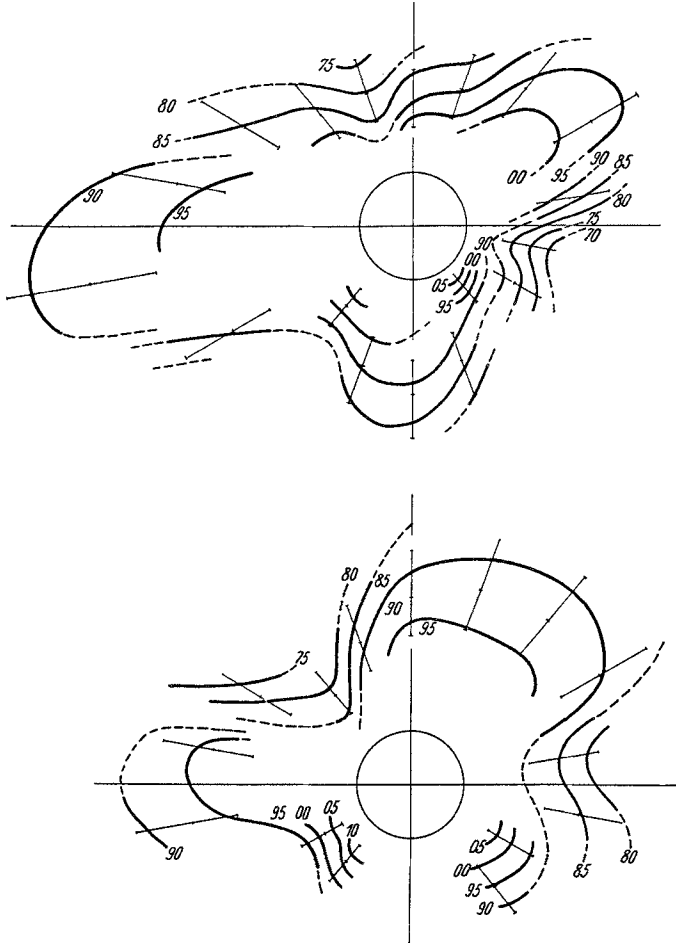


Abb. 7. Kurven gleicher Sternichte ($\log D$) in zwei Parallelschnitten zur galaktischen Ebene; oben Zone 0° bis $+20^\circ$, unten 0° bis -20° . Sonne im Zentrum. (Nach PANNEKOEK, Amsterdam Publ. Nr. 1.)

zur Darstellung gebracht. Über den Dichteverlauf innerhalb der Kugel von 100 Parsek Radius um die Sonne geben die Durchmusterungskataloge überhaupt keinen Aufschluß.

PANNEKOEK hat dann noch versucht, über die Größe und Lage einzelner Sternwolken genauere Schlüsse zu ziehen, wobei er die Dichteverteilung in der galaktischen Ebene zugrunde legt. In eine Karte

werden die beobachteten Dichten für die galaktischen Längen von 10^0 zu 10^9 und die Distanzen $\varrho = 10-14$ eingetragen. In diesen Zahlen scheint sich eine radiale Struktur anzudeuten, d. h. längs der von der Sonne ausgehenden Radiusvektoren ist der Dichteverlauf ziemlich gleich-

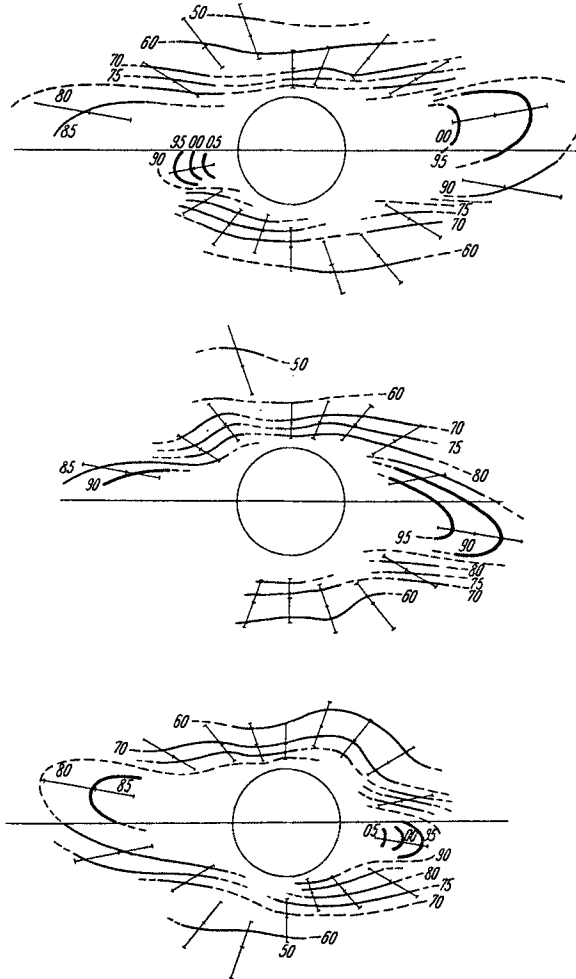


Abb. 8. Kurven gleicher Dichte ($\log D$) in drei Meridianschnitten durch das lokale System. Sonne im Zentrum. (Nach PANNEKOEK, Amsterdam Publ. Nr. 1.)

mäßig, während seitlich größere Sprünge vorkommen. PANNEKOEK hält diese Struktur für nicht reell, sondern vorgetäuscht durch die oben erwähnte Erscheinung, daß Sternansammlungen von begrenzter Ausdehnung in den Sternzahlen über einen großen Bereich in m auseinandergezogen werden. Das lokale System würde also aus zahlreichen kleineren Sternwolken aufgebaut sein. Mit Benutzung seiner früheren Entwick-

lungen, die das Anschwellen der Sternzahlen beim Vorhandensein einer Sternwolke von bestimmter Größe und Sternfülle aufzeigen, leitet PANNEKOEK für einige dieser Anhäufungen die im folgenden mitgeteilten, allerdings noch sehr unsicheren Daten ab.

Sternwolke	Entfernung	Anzahl der Sterne	Sterndichte
Cygnus . .	600	200×10^4	3,5
Monoceros	800	300×10^4	4,3
Carina . . .	400	18×10^4	17
Orion . . .	300	32×10^3	9
Vela	160	27×10^3	8,5
Sagittarius	170	33×10^3	7

Die Entfernung ist in Parsek gegeben, die Sterndichte im Zentrum des schematischen Sternsystems (Nähe der Sonne) gleich 1 gesetzt.

Die numerischen Ergebnisse enthalten gewiß noch manches Hypothetische, auch sagen sie nichts darüber, wie es in dem Raume zwischen den einzelnen Sternansammlungen aussieht, so daß das Bild in vielen Zügen unvollständig bleibt. Das beeinträchtigt aber nicht den hohen Wert der PANNEKOEKSchen Untersuchung, der vor allem im Methodischen liegt. Es werden die Wege gezeigt, auf denen die frühere, allzu schematische Konzeption des lokalen Sternsystems überwunden werden kann. PANNEKOEKS eigene Ergebnisse lassen wenigstens so viel erkennen, daß sich in den früher vernachlässigten Unregelmäßigkeiten der Sternzahlen keine nebensächlichen, sondern gerade die wesentlichen Struktureigenschaften des Systems ausprägen. Die Aufteilung in einzelne Sternwolken bedeutet noch keine Auflösung des ganzen Systems; z. B. liegt der Gedanke nicht sehr fern, daß das System wie ein Spiralnebel gebaut ist und die einzelnen Sternansammlungen den Verdichtungsknoten entsprechen, die man häufig in Spiralnebeln beobachtet. Spiralstruktur hat sich bis jetzt allerdings in unserem lokalen System trotz mehrfacher Versuche nicht mit Sicherheit nachweisen lassen, doch ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen.

8. Ergebnisse aus der Statistik der Spektralklassen. Andere Sternwolken und SHAPLEYS „Supergalaxis“. Die Zusammenfassung der Sterne nach Spektralklassen unter gleichzeitiger Trennung der Glieder des Riesenastes und der Hauptserie des RUSSELL-Diagrammes liefert uns Gruppen mit nur geringer Streuung der absoluten Helligkeit. Abzählungen der Sterne nach scheinbarer Helligkeit geben daher unmittelbar ihre Anzahl und Verteilung in verschiedenen Entfernungen von der Sonne. Auf diesem Wege sind wichtige Aufschlüsse über die Struktur des lokalen Sternsystems zu erwarten, besonders dann, wenn die zur Zeit an verschiedenen Sternwarten in Gang befindliche Klassifizierung der Spektren schwacher Sterne in vollem Umfang zur Verfügung stehen wird. Als eine der ersten Untersuchungen dieser Art

haben wir bereits CHARLIERS Studie über die *B*-Sterne besprochen; es seien im Anschluß daran hier einige weitere Ergebnisse aus der Behandlung dieser Sterne mitgeteilt.

Die Verteilung der *B*₀—*B*₅-Sterne relativ zur Milchstraße zeigt nach SHAPLEY und Miss CANNON eine deutliche Abhängigkeit von der scheinbaren Helligkeit¹. Teilt man die Sterne in vier Gruppen, nämlich

Gruppe 1	St. heller als 5,25	346 Sterne
„ 2	5,26—6,25	367 „
„ 3	6,26—7,25	564 „
„ 4	7,26—8,25	719 „

so ordnen sich die Sterne der ersten Gruppe längs eines größten Kreises, der um etwa 15° gegen die galaktische Ebene geneigt ist. Die Sterne der folgenden Gruppen konzentrieren sich mit abnehmender Helligkeit immer stärker gegen die Milchstraßenebene selber. Zwar ist die Streuung im einzelnen ziemlich stark, die allmähliche Drehung der Symmetrieebene aber unverkennbar. Dieselbe Erscheinung, die SEARES für die Gesamtheit der Sterne nachgewiesen hat, zeigt sich also auch für die *B*-Sterne allein. Nur die helleren von diesen sind demnach als Glieder des lokalen Systems zu betrachten, während die schwächeren, d. h. entfernteren, dem allgemeinen Milchstraßensystem angehören.

Die räumliche Verteilung der *B*-Sterne hat PANNEKOEK² untersucht. Das von ihm gewonnene Verteilungsbild unterscheidet sich von dem CHARLIERSchen durch die stärkere Auflockerung in getrennte, unregelmäßig im Raume verstreute Gruppen, von denen die größten sich schon bei CHARLIER angedeutet finden. Ein ähnliches Verteilungsbild erhält PANNEKOEK für die in derselben Arbeit untersuchten *A*- und *K*-Sterne des DRAPER-Kataloges. Seine Spezialuntersuchungen einzelner Spektralklassen führen ihn also zu analogen Ergebnissen wie die Diskussion der Gesamtsternzahlen.

Ein Durchschnittsbild geben die folgenden, vom Verfasser aus seiner Klassifizierung schwacher Spektren in den KAPTEYNschen Eichfeldern des Südhimmels abgeleiteten Zahlen³. Sie umfassen in galaktischer Länge den Bereich zwischen 220° und 320° und in Helligkeit die Sterne von 9,5—12,0 photographisch. Die mittleren absoluten Helligkeiten der sechs Spektralgruppen und die daraus berechneten Entfernungen gelten unter der Voraussetzung, daß die Sterne der Hauptserie des RUSSELL-Diagrammes angehören. Die Sternanzahlen pro Einheitsfläche (48 Quadratgrad) wurden für die drei Helligkeitsintervalle 9,5—10,5, 10,5—11,5 und 11,5—12,0 ermittelt, deren entsprechende Raumvolumina sich im Mittel wie 1 : 4 : 5 verhalten. Durch Division mit diesen Zahlen sind die

¹ Harv. Circ. 239 (1922).

² Researches on the Structure of the Universe 2 (1929).

³ Sitzber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 86 (1932).

Sternzahlen in den drei Helligkeitsintervallen für jede Spektralgruppe für sich auf gleiche Raumteile reduziert worden.

Helligkeit	galaktische Breite			
	0° bis ± 20°	- 21° bis - 40°	- 41° bis - 60°	- 61° bis - 80°
<i>B8—A4</i> , Entfernungsbereich 500—1580 Parsek				
9,5—10,5	206	17	8	5
10,5—11,5	56	3	1	1
11,5—12,0	11	1	0	0
<i>A5—F1</i> , Entfernungsbereich 240—760 Parsek				
9,5—10,5	86	35	18	17
10,5—11,5	56	7	5	3
11,5—12,0	18	3	1	1
<i>F2—F8</i> , Entfernungsbereich 100—330 Parsek				
9,5—10,5	69	57	35	29
10,5—11,5	68	24	18	12
11,5—12,0	48	19	7	7
<i>F9—G4</i> , Entfernungsbereich 58—180 Parsek				
9,5—10,5	45	47	39	35
10,5—11,5	61	44	40	33
11,5—12,0	83	53	28	20
<i>G5—G8</i> , Entfernungsbereich 36 bis 115 Parsek				
9,5—10,5	52	45	36	34
10,5—11,5	37	27	22	16
11,5—12,0	32	21	11	9

Man sieht auch hier wieder, daß die Sterndichte im ganzen mit der Entfernung abnimmt, und zwar ist die Abnahme um so deutlicher, je größer die Entfernung und je höher die galaktische Breite. Andererseits prägen sich auch in diesem Durchschnittsbild schon starke lokale Abweichungen von dieser Regel aus, namentlich in den sonnennahen Gebieten, wo die Raumvolumina kleiner sind. In der Spektralgruppe *F9—G4* z. B. wächst in der galaktischen Mittelzone die Sterndichte über den Bereich von 58—180 Parsek hin auf fast den doppelten Wert an, während wir in der Gruppe *G5—G8* von 36—115 Parsek eine ebenso starke Abnahme finden.

Bemerkenswert ist vor allem die Tatsache, daß in den untersuchten Feldern das Vorkommen der *B*-Sterne bei der 11. Größe vollständig aufgehört, woraus erneut hervorgeht, daß die helleren *B*-Sterne eine in sich geschlossene Gruppe bilden. Bei der 12. Größe sind auch die *A*-Sterne so selten geworden, daß man geneigt ist, von ihnen dasselbe zu sagen.

Wenn wir das Verhalten der *A*-Sterne als typisch für das lokale Sternsystem ansehen dürfen, wird die Grenze des Systems in der Mittelebene bei 1500—2000 Parsek praktisch erreicht sein, denn in dieser Gegend trifft im Durchschnitt nur noch 1 *A*-Stern auf je 160000 Kubikparsek. Jedoch würden nach SEARES immer noch die Sterne des allgemeinen galaktischen Systems vorhanden sein und dafür sorgen, daß auch an

den Grenzen des lokalen Systems die Gesamtsterndichte beträchtlich über diesem Minimalwert liegt.

Daß in Richtung der Sagittariuswolke, dem vermuteten galaktischen Zentrum, nach Überschreiten des Minimums eine erneute Dichtezunahme zu verzeichnen ist, wurde bereits in Abschnitt 6 dargelegt. Ähnliches läßt sich auch für andere Sternwolken der Milchstraße nachweisen und geht wenigstens qualitativ für die Scutumwolke aus einer Untersuchung KRIEGER¹ hervor, der wir das Diagramm Abb. 9 entnehmen. Es gilt für die Sterne der Spektralgruppen $A6-F3$ und $F3-G3$ und zeigt die Grenze des lokalen Systems bei 1000—1500 Parsek und das Wiederansteigen der Sterndichte bis zu einem neuen Maximum in etwa 2800 Parsek Entfernung. Es scheint, daß wir hier eine unserem lokalen System koordinierte, ähnlich wie dieses aufgebaute Sternwolke vor uns haben, und es liegt nahe, in anderen Milchstraßenwolken noch weitere Systeme dieser Art zu vermuten.

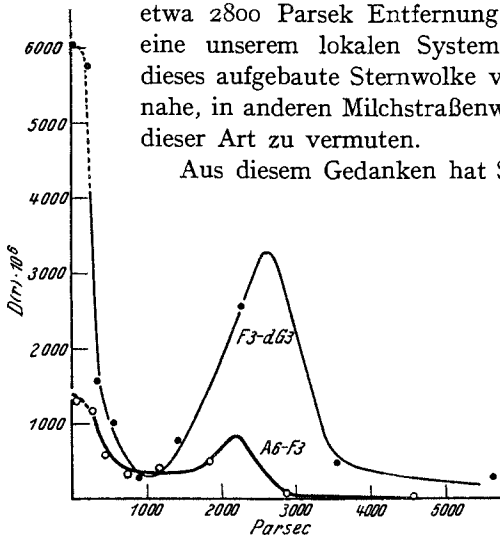


Abb. 9. Verlauf der Sterndichte beim Übergang vom lokalen System zur Scutumwolke. Ordinaten: räumliche Sterndichte, Abszissen: Entfernungen. (Nach KRIEGER, Lick Bulletin 14, 95.)

Aus diesem Gedanken hat SHAPLEY kürzlich seine Auffassung des galaktischen Systems erweitert². Die einzigen uns bekannten und dem Milchstraßensystem sicher nicht angehörenden Himmelskörper sind die Spiralnebel. Man hat deshalb gern unser galaktisches System selbst als Spiralnebel und diesen koordiniert angesehen. Aber mit den Dimensionen, die SHAPLEY und SEARES dem gal-

aktischen System geben, ist dieses wenigstens zehnmal so groß wie ein normaler Spiralnebel. Um diese Diskrepanz zu vermeiden, vergleicht SHAPLEY das galaktische System mit einem Nebelhaufen. Solche Nebelhaufen, in denen mehrere Dutzend bis einige hundert Spiralnebel zu einem System noch höherer Ordnung vereinigt sind, kennen wir eine ganze Anzahl. Ein System dieser Art, „Supergalaxis“ nennt es SHAPLEY, soll auch unsere Milchstraßenwelt sein; die galaktischen Sternwolken, darunter das lokale Sternsystem bilden, den einzelnen Spiralnebeln eines Nebelhaufens vergleichbar, seine Strukturelemente.

9. Ansätze zur Dynamik des lokalen Sternsystems. Aus den letzten Jahren liegen verschiedene Ansätze zu einer umfassenden

¹ LICK Obs. Bull. 14, 95 (1929).

² Harv. Circ. Nr. 350 (1930).

dynamischen Deutung des Sternsystems vor. Die meisten Anhänger dürfte die OORTSche Hypothese einer allgemeinen Rotation des Milchstraßensystems gefunden haben; ihre Erörterung fällt jedoch nicht in den Rahmen dieses Referates. Nur eine Schwierigkeit, die sich aus dieser Vorstellung für das lokale System ergibt, möge kurz erwähnt werden. Die Rotation soll in Kreisbahnen und KEPLER-Bewegung um das galaktische Zentrum erfolgen; es müßten also die dem Zentrum näheren Teile des lokalen Systems schneller rotieren als die weiter außen liegenden, d. h. das ganze System würde sich allmählich auflösen, vielmehr es würde sich wahrscheinlich schon aufgelöst haben. Da man aber an den mancherlei Anzeichen für seine Existenz doch nicht ganz vorübergehen kann, sucht man die Schwierigkeit durch die Annahme zu umgehen, ein solches System könne sich unter dem Einfluß irgendwelcher örtlich begrenzter Gravitationswirkungen neu bilden und für eine gewisse Zeit von Bestand bleiben¹. Dieser Ausweg ist recht unbefriedigend, aber vorläufig auch gar nicht der einzige. Die Methoden, nach denen die Rotation bestimmt wird, geben an sich nur deren Winkelgeschwindigkeit; das Drehungszentrum bleibt unbestimmt, es könnte auch eine Rotation um ein viel näheres Zentrum, etwa das des lokalen Systems selber vorliegen. Solange diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, haben die geäußerten Bedenken nur geringes Gewicht.

Man kann das Problem aber noch von einer anderen Seite her angreifen. Fast alle neueren Untersuchungen über den statischen Aufbau des Milchstraßensystems stimmen darin überein, daß dieses kein homogenes Gebilde von Einzelsternen sondern ein Konglomerat von Sternhaufen und Sternwolken verschiedener Größe ist. Der sehr spezielle OORTSche Ansatz einer Kreisbahnbewegung der einzelnen Sterne um das Zentrum ignoriert diese Tatsache und bedeutet einen Rückschritt zu der bereits aufgegebenen Vorstellung eines regelmäßig gebauten Sternsystems. Wenn überhaupt eine Rotation stattfindet, was schon wegen der starken Abplattung des Systems sehr wahrscheinlich ist, wird man besser daran tun, die einzelnen Sternwolken als dynamische Strukturelemente anzunehmen und mit der allgemeineren Vorstellung zu arbeiten, daß diese sich in exzentrischen Bahnen um den Massenmittelpunkt bewegen.

Wir können die Bewegungsverhältnisse in einer solchen Sternwolke mit denen eines Meteorschwarmes vergleichen, der sich in nicht kreisförmiger Bahn um die Sonne bewegt. Die der Sonne näheren Meteore werden in jedem Falle eine größere Geschwindigkeit haben als die entfernteren, und ein Beobachter nahe der Mitte des Schwarmes, der die Relativbewegungen der einzelnen Meteore mißt, wird als Gesamteffekt

¹ Vgl. EDDINGTON, The Rotation of the Galaxy. Halley Lecture 1930.

eine Expansion des Schwarmes feststellen, wenn dieser sich dem Anziehungszentrum nähert, dagegen eine Kontraktion, wenn er sich von ihm entfernt. Beide Effekte würden aber nicht in allen Richtungen mit dem gleichen Betrage auftreten, sondern Maximalwerte in zwei einander entgegengesetzten Richtungen zeigen, die etwa der Richtung der augenblicklichen Bahntangente entsprechen würde; in der hierzu senkrechten Richtung wird der Effekt bedeutend kleiner sein, vielleicht ganz verschwinden.

Etwas Ähnliches wird nun, wie u. a. VON DER PAHLEN und FREUNDLICH¹ gezeigt haben, tatsächlich bei der Sterngruppe beobachtet, in der wir den Kern des lokalen Systems vermuten, nämlich bei den *B*-Sternen. Das arithmetische Mittel der Radialgeschwindigkeiten der helleren *B*-Sterne ergibt nach Abzug der Sonnenbewegung einen von Null verschiedenen positiven Wert von + 4 bis + 5 km/sec. (also eine Expansion), den seit langem bekannten „*K*-Effekt“, und eine nähere Untersuchung dieses Effektes hat ergeben, „daß er einen unverkennbaren Gang mit der galaktischen Länge in Form einer Doppelwelle zeigt, indem die größten Werte (etwa + 6 bis + 10 km/sec.) in zwei entgegengesetzten Richtungen (etwa bei $\lambda = 10^{\circ}$ und $\lambda = 190^{\circ}$) auftreten, während die zwischenliegenden Werte sogar bis zu dem Betrag Null herabsinken“. Man kann also die Radialgeschwindigkeiten der *B*-Sterne in der Form ansetzen:

$$\bar{v} = -v_{\odot} \cdot \cos(\lambda - \lambda_{\odot}) + \kappa_1 \cos^2(\lambda - \lambda_x) + \kappa_0,$$

wo jeweils \bar{v} die mittlere Radialgeschwindigkeit der in einem gewissen Bereich galaktischer Länge liegenden Sterne ist, das erste Glied die in der galaktischen Ebene liegende Komponente der Sonnenbewegung, das zweite Glied den variablen und das dritte den etwa vorhandenen konstanten (in der Sternatmosphäre begründeten) Term des *K*-Effektes bedeuten (v_{\odot} entspricht der Projektion auf die galaktische Ebene der Geschwindigkeit der Sonne in Bezug auf den Schwerpunkt der betrachteten Sterngruppe, λ_{\odot} gibt die Länge des Sonnenapex an, κ_1 und λ_x die Gesamthöhe der Doppelwelle und die genäherte Lage ihrer Maxima).

Die Durchrechnung mittels der im zweiten VOUTESCHEN Katalog zusammengestellten Radialgeschwindigkeiten ergibt die numerischen Werte

$$v = -20,91 \cdot \cos(\lambda - 26^{\circ}9) + 5,76 \cdot \cos^2(\lambda - 10^{\circ}5) + 1,6,$$

wobei die Werte κ_1 , κ_0 , λ_x in weiten Grenzen variiert werden können, ohne die späteren Ergebnisse über die Bahn der *B*-Sterne im galaktischen System wesentlich zu ändern.

Bezeichnen wir die Geschwindigkeit des in der Nähe der Sonne liegenden Schwerpunkts der Gruppe mit v_2 , die Geschwindigkeiten der bei $\lambda = 10^{\circ}$, bzw. 190° liegenden Teile mit v_3 und v_1 und nehmen unter Ver-

¹ Potsdamer Publ. Nr. 86 (1928).

nachlässigung der Bahnkrümmung an, daß das System sich längs einer Geraden in der Richtung $\lambda = 10^\circ$ bewegt, so ist

$$v_3 = v_2 + 6 \text{ km/sec und } v_1 = v_2 - 6 \text{ km/sec; } \Delta v = v_3 - v_2 = + 6 \text{ km/sec.}$$

Diese Geschwindigkeitsänderung soll als Wirkung einer zunächst punktförmig gedachten, im Mittelpunkt des galaktischen Systems nach SHAPLEY (also in der Richtung $\lambda = 325^\circ$) befindlichen, in einem großen Abstand r_2 von uns liegenden Anziehungsquelle von der Masse M gedeutet werden.

Die Untersuchung des K -Effektes liefert uns also die Richtung der Bewegung und die Geschwindigkeitsänderung innerhalb der Gruppe. Gelingt es uns noch, plausible Werte für die Entfernung r_2 zum Anziehungszentrum, die mittlere Entfernung d der betrachteten B -Sterne von der Sonne und für die Rotationsgeschwindigkeit v_2 des Schwerpunkts der Gruppe ausfindig zu machen, so können nach den gewöhnlichen Formeln der KEPLERSCHEN Bewegung die Bahnelemente: große Halbachse a , Exzentrizität e und wahre Anomalie w (der Winkel zwischen dem Radiusvektor r_2 und der Richtung nach dem Perihel vom Anziehungszentrum aus) berechnet werden.

Da wir von allen drei Größen, besonders aber von v_2 nur eine ziemlich vage Kenntnis haben, verwenden VON DER PAHLEN und FREUNDLICH den Kunstgriff, die Gleichungen so umzuformen, daß nur die Verhältnisse a/r_2 , d/r_2 und $\Delta v/v_2$ auftreten. Da in den beiden letzteren Brüchen der Nenner jedenfalls bedeutend größer ist als der Zähler, können die Verhältnisse in weiten Grenzen variiert werden, ohne das Resultat erheblich zu beeinflussen. Die Rechnung wird mit folgenden Zahlenwerten durchgeführt:

$$\vartheta = 10^\circ - 325^\circ = 45^\circ$$

$$\Delta v = + 6 \text{ km/sec und } + 8 \text{ km/sec (ohne konstanten Term)}$$

$$d = 200 \text{ Parsek}$$

$$r_2 = 20000 \text{ Parsek und } 8000 \text{ Parsek}$$

$$v_2 = 40 \text{ km/sec und } 114 \text{ km/sec.}$$

Für v_2 ist aus Erwägungen, denen wir hier nicht im einzelnen nachgehen können, die mittlere Radialgeschwindigkeit der Kugelsternhaufen gegen die Sonne angesetzt. Die oben definierten Zahlenverhältnisse sind damit in folgende Grenzen eingeschlossen:

$$d/r_2 = 0,010 \text{ bis } 0,025; \Delta v/v_2 = 0,150 \text{ bis } 0,05.$$

Die Resultate der vier Rechnungen stimmen weitgehend miteinander überein und ergeben im Mittel:

$$a/r_2 = 0,564; e = 0,926; w = 182,5.$$

Die Bewegung der B -Sterngruppe kann damit nach VON DER PAHLEN und FREUNDLICH folgendermaßen charakterisiert werden:

Die untersuchte Sternwolke beschreibt gegenwärtig um ein in Richtung des Mittelpunktes des großen galaktischen Systems gelegenes Anziehungszentrum eine sehr langgestreckte elliptische Bahn mit einer Exzentrizität von etwa 0,9 und befindet sich augenblicklich in großer Nähe des Aphels (w nahe 180°), oder richtiger der Apogalaxie dieser Bahn, die sie aber bereits etwas überschritten hat (da die Bewegung zur Zeit einer Annäherung an das Zentrum entspricht).

Eine Überschlagsrechnung unter Annahme eines mittleren Wertesystemes d/r_2 und $\Delta v/v_2$ und der Distanz $r_2 = 12000$ Parsek ergibt für die große halbe Achse a , die Zentralmasse M und die Umlaufzeit T die Werte

$$a = 6300 \text{ Parsek}; M = 1,4 \times 10^{11} \text{ Sonnenmassen}; \\ T = \text{einhundertdreißig Millionen Jahre.}$$

K. OGRODNIKOFF¹ hat kürzlich gezeigt, daß man mit noch allgemeineren Ansätzen ähnliche Ergebnisse erhält. Es bedarf nur der Annahme, daß überhaupt eine Art Strömung der Sterne in der Umgebung der Sonne existiert, d. h. daß die Geschwindigkeitskomponenten u , v der Sterne in Bezug auf ein rechtwinkliges, in der galaktischen Ebene liegendes Koordinatensystem stetige Funktionen ihrer Koordinaten sind, also

$$u = u(x, y), \quad v = v(x, y).$$

Die Sonne ist im Nullpunkt des Systems gedacht, die x -Achse weist in Richtung des galaktischen Zentrums ($\lambda = 325^\circ$), die y -Achse in die Richtung $\lambda = 55^\circ$. Unter der Voraussetzung, daß die Entfernungen der betrachteten Sterne klein sind gegenüber der Entfernung des Zentrums, ergibt sich dann, daß der von der Sonne aus beobachtete Effekt der Strömung, zerlegt in seine radiale und transversale Komponente, die Form einer Welle mit je zwei Maxima und zwei Minima hat, d. h. die Relativgeschwindigkeiten $v_{\text{rad.}}$ und $v_{\text{trans.}}$ entsprechen dem Ansatz

$$v_r = r(B' + A \sin 2\lambda + C \cos 2\lambda) \\ v_{tr} = r(B - C \sin 2\lambda + A \cos 2\lambda),$$

wo die Parameter A , B , B' , C von den Geschwindigkeitskomponenten abhängen und λ den Winkel zwischen der galaktischen Länge des Zentrums (325°) und der des Sternes bedeutet. Die beiden Wellen haben gleiche Amplitude, aber die zweite ist gegenüber der ersten um 45° zu kleineren Längen hin verschoben.

Nimmt man an, daß die Ursache der Strombewegung ihren Sitz in einer Zentralkraft K hat, die nur von der Entfernung vom galaktischen Zentrum abhängt, so läßt sich zeigen, daß die Geschwindigkeitskomponenten der Strömung gegeben sind durch

$$u = \frac{B' - C}{A} K \qquad v = -\frac{A - B}{A} K,$$

¹ Z. f. Astrophysik 4, 190 (1932).

wo $\Delta = B'^2 + B^2 - C^2 - A^2$. Die Richtung der Strömung $tg \lambda_1 = v/u$ ist also vollständig bestimmt durch die Werte der vier Parameter. Diese Konstanten werden mittels des für die B -Sterne vorliegenden Materials berechnet, und zwar B' nach der ersten Gleichung aus den Radialgeschwindigkeiten, B nach der zweiten aus den Eigenbewegungen, A und C nach beiden Gleichungen. Als Endwerte findet OGDRODNIKOFF:

$$A = 0,016; B = -0,026; B' = 0,029; C = 0.$$

Abb. 10 zeigt den wirklich beobachteten Verlauf der Radial- und Transversalbewegung mit galaktischer Länge; die obere Kurve gibt die Radialgeschwindigkeiten nach VON DER PAHLEN und FREUNDLICH, die untere die Eigenbewegungen (reduziert auf km/sec) nach OORT. Die drei theoretischen Bedingungen: Doppelwelle, gleiche Amplitude und Phasenverschiebung um 45°

sind jedenfalls soweit erfüllt, daß man der ganzen Vorstellung wenigstens den Charakter einer Arbeitshypothese zubilligen wird.

Die Richtung der Strombewegung ergibt sich zu 346° galaktischer Länge und dararus auf ähnliche Weise wie bei von der PAHLEN und FREUNDLICH als Bahn eine Parabel oder stark exzentrische Ellipse, deren „Apogalaktikum“ die Sterngruppe eben durchlaufen hat.

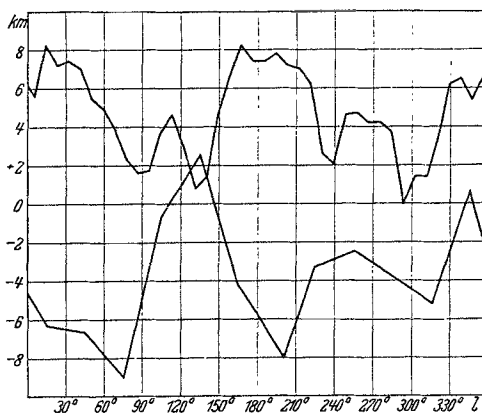


Abb. 10. Doppelwelle in Radialgeschwindigkeit und Eigenbewegung.

Daß OORT aus demselben Datenmaterial ein ganz anderes Bild gewinnt, liegt hauptsächlich, wie hier nicht im einzelnen ausgeführt werden kann, an einer abweichenden Interpretierung des K -Effektes. Welche der beiden Auffassungen der Wahrheit näher kommt, läßt sich noch nicht absehen; wir geben einstweilen dem hier besprochenen den Vorzug, weil sie enger an den sonstigen Ergebnissen über die Struktur des Sternsystems orientiert ist.

10. Schlußbetrachtung. Fassen wir noch einmal die Tatsachen zusammen, die für die Existenz eines lokalen Systems sprechen, so sind es vor allem diese beiden: Die helleren B -Sterne, das Gerüst des Systems, bilden in ihrer Hauptmasse eine auf die nähere Umgebung der Sonne beschränkte räumliche Gruppe, und die helleren Sterne im allgemeinen konzentrieren sich mit den B -Sternen um eine andere Symmetrieebene wie die schwächeren Sterne. Ich denke, daß diese Beobachtungen hin-

reichend verbürgt sind und vorläufig auch am besten durch die Annahme eines lokalen Systems interpretiert werden können. Die innere Struktur des Systems ist wahrscheinlich durch ein Nebeneinander von sternarmen und sternreichen Gebieten charakterisiert; weitere Untersuchungen darüber sollten sich an der Fragestellung orientieren, ob das System ein Spiralnebel ist. Sicher scheint auch, daß die Sonne nicht weit von seinem Zentrum steht.

Als Glied des allgemeinen galaktischen Systems betrachtet, scheint das lokale System kein Einzelphänomen zu sein, sondern eine von mehreren Sternwolken, die zusammen das größere System bilden. Eine planmäßige Erforschung der galaktischen Sternwolken würde zur Klärung des Problems nach dieser Richtung notwendig sein.

Ganz unsicher erscheinen im Augenblick alle Angaben über die Ausdehnung des Systems und die Entfernung des galaktischen Zentrums, weil ihnen das Damoklesschwert der interstellaren Absorption droht. Die Auffindung solcher Methoden, die unabhängig von einer Absorption die Bestimmung großer Entfernungen ermöglichen, ist deshalb heute ein dringendes Desideratum der Stellarastronomie.

Die Rotation der Milchstraße.

Von K. F. BOTTLINGER, Berlin-Babelsberg.

Mit 9 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.	Seite
1. Die stellarstatistischen Methoden	31
2. Die Sternbewegungen in der Umgebung der Sonne	34
3. Die differentielle Rotation	39
4. Die theoretischen Bewegungen in Sonnenumgebung	45
5. Die räumliche Ausdehnung des Systems	50
6. Vergleich der Theorie mit dem Beobachtungsmaterial	53
7. Die Kugelsternhaufen und die MAGELLANSchen Wolken	62

I. Die stellarstatistischen Methoden.

Die Grundlage für die Erforschung des Aufbaues unseres Sternsystems bildete zunächst die Stellarstatistik. Auf Grund von Sternzählungen in den verschiedenen Himmelsgegenden versuchte man die räumliche Anordnung der Sterne vorerst ohne Rücksicht auf ihre Bewegungen zu bestimmen. Die Zählungen der helleren Sterne waren durch die verschiedenen Durchmusterungen des Himmels bis etwa zur 10. scheinbaren Größe über den ganzen Himmel ausgeführt worden. Für die schwächeren Sterne war wegen der großen Zahl die Erfassung des gesamten Materials nicht mehr möglich. Darum hatte KAPTEYN 206 Felder, die Selected Areas, die über den ganzen Himmel gleichmäßig verteilt waren, herausgesucht, und man begnügte sich für die schwächeren Sterne mit den Stichproben aus diesen Gebieten. Da die Sternzahlen schon für die hellsten, dem bloßen Auge sichtbaren eine strenge Beziehung zur Milchstraße zeigen, werden wir im folgenden fast ausschließlich die galaktischen Koordinaten verwenden und nur ausnahmsweise die astrometrisch gebräuchliche Rektaszension und Deklination erwähnen. Da die Lage der Milchstraße, die den Himmel nahezu als Großkreis umspannt, wegen der vielen Unregelmäßigkeiten in ihrer Struktur nicht genau feststellbar ist, muß man sich auf einen bestimmten Koordinatenanfangspunkt festlegen. Es wird hier stets der konventionellste gewählt, dessen Nordpol bei $12^{\text{h}} 40^{\text{m}}$ Rektaszension und $+28^{\circ}$ Deklination (Äquinoktium 1900) liegt. Die Längen werden vom aufsteigenden Knoten, wo die Milchstraße von der südlichen auf die nörd-

liche Hemisphäre übertritt, also $18^{\text{h}} 40^{\text{m}}$ Rektaszension und $0^{\circ} 0'$ Deklination aus gerechnet.

Nach den ersten tastenden Versuchen von HERSCHEL, der annahm, daß die absolute Leuchtkraft aller Sterne die gleiche sei und der auf diese Weise ein in groben Zügen linsenförmiges Bild des Systems erhielt, wurde die mathematische Theorie der Stellarstatistik vor allem durch SEELIGER entwickelt. Die in der Astronomie übliche Größenklassenskala¹ führt auf die allgemeine Integralgleichung der Stellarstatistik:

$$a(m) = \omega \int_0^{\infty} D(r) r^2 \Phi(M) dr.$$

$a(m)$ bedeutet hier die Anzahl der Sterne, die auf dem bestimmten Himmelsareal des Einheitsraumwinkels zwischen den Größenklassen $m - \frac{1}{2}$ und $m + \frac{1}{2}$ liegen. $\Phi(M)$ bedeutet die Häufigkeitsfunktion der verschiedenen absoluten Helligkeiten M und $D(r)$ die räumliche Stern-dichte als Funktion der Entfernung r , wobei in der Entfernung Null $D(0)$ gesetzt ist. Es ist in dieser Gleichung von einer eventuellen Absorption des Lichtes im Weltraum Abstand genommen. Die Größen $a(m)$ und $\Phi(M)$ sind Resultate von zum Teil recht schwierigen Beobachtungen, und unter der Annahme, daß die Verteilungsfunktion $\Phi(M)$ innerhalb des ganzen Systems die gleiche sei, hat man seit Jahrzehnten mit zunehmend verbessertem Material für die Größen $a(m)$ und $\Phi(M)$ die Integralgleichung gelöst, d. h. den Verlauf von $D(r)$ bestimmt. Die Schwierigkeit, über die Anzahlen der schwächsten Sterne exakte Angaben zu machen, ist in den letzten anderthalb Jahrzehnten überwunden worden, sie beruhten auf der Schwierigkeit, für die schwachen Sterne eine exakte Größenklassenskala zu schaffen. Die Hypothese, von der Konstanz der Funktion $\Phi(M)$ über das ganze System und die Vernachlässigung der Absorption oder vielmehr die Unmöglichkeit, hierüber exakte Angaben zu machen, sind die Schwächen der stellarstatistischen Methode. Das Rechenresultat ergibt, daß nach allen Seiten hin die Stern-dichte abnimmt, wir uns also etwa im Mittelpunkt des Systems befinden, und daß die Dichteabnahme in der Richtung der galaktischen Pole sehr viel rascher erfolgt, als in der Milchstraßenebene. Während sie an den Polen in 200 Parsek auf $\frac{1}{6}$, in 2000 Parsek auf $\frac{1}{100}$ gefallen ist, sind die entsprechenden Entfernungen in der Milchstraßenebene etwa 1000 und

¹ Ist die zu den Größenklassen n und m gehörige scheinbare Intensität I_n und I_m , so ist nach der Definition einer Größenklasse $\log \frac{I_n}{I_m} = 0,4 (m - n)$; die scheinbare Größe in einer bestimmten Entfernung nennt man absolute Größe. Merkwürdigerweise hat sich die Definition der absoluten Größe auf 10 Parsek eingebürgert, wogegen die Entfernungseinheit 1 Parsek blieb. Ist m die scheinbare, M die absolute Größe, so ist die Entfernung eines Objektes

$$d = 10^{0,2(m-M)+1} \text{ oder } m - M = 5 \log d - 5.$$

12000 Parsek. Betrachtungen von SHAPLEY über die räumliche Verteilung der Kugelsternhaufen und auch mehrerer anderer Objekte ließen darauf schließen, daß das Zentrum des großen galaktischen Systems nicht in der Nähe der Sonne, sondern in großer Entfernung in der Richtung des Sagittarius liege. Das System der Stellarstatistik, in dessen Mitte sich die Sonne befinde, sei nur das sogenannte örtliche Sternsystem, und die Milchstraße setze sich aus vielen derartigen Systemen zusammen¹. Das Fehlen einer nennenswerten interstellaren Absorption wurde vor allem durch SHAPLEY an den Kugelsternhaufen und auch an den Spiralnebeln erwiesen. Nicht ausgeschlossen aber war eine bedeutende Absorption innerhalb einer sehr engen Zone um die Mittelebene der Milchstraße. Die Existenz dieser Absorption ist in den letzten Jahren durch Untersuchungen von TRUMPLER und anderen fast zur Gewißheit geworden. Infolge der Absorption erscheinen uns die Sterne in dieser Zone schwächer, und somit projizieren wir sie in zu große Entfernungen. Es erscheint möglich, daß die Dichteabnahme, die wir in der Milchstraßenebene selbst beobachten, gar nicht reell ist, sondern nur durch die Absorption vorgetäuscht wird. Die halbe Dicke dieser Schicht wird wahrscheinlich 200 Parsek nicht überschreiten, wahrscheinlich erheblich darunter liegen. Auch in der Richtung senkrecht zur Milchstraßenebene ist das rechnerische Resultat nicht einwandfrei, obwohl hier das Licht ungehindert durchdringt. Denn schon in 100 Parsek Erhebung über der Erde sind die absolut hellen Sterne verhältnismäßig viel seltener als die lichtschwächeren, wie aus Untersuchungen über die räumliche Verteilung der heißen W-O-B- und der c-Sterne hervorgeht. Dadurch ist die Verteilungsfunktion $\Phi(M)$ schon in dieser geringen Entfernung über den Polen eine ganz andere, und die rechnerischen Resultate ergeben einen langsameren Dichteabfall nach außen, als der Wirklichkeit entspricht. Das Sternsystem wäre demnach nicht ein abgeplattetes Ellipsoid mit der Sonne im Mittelpunkt, sondern eher eine planparallele Schicht, deren Grenzen in der Hauptebene nicht feststellbar sind, weil unsere Sicht nur einige tausend Parsek weit reicht. Übrigens sind auch die Sternzahlen nach galaktischer Länge durchaus nicht gleichmäßig verteilt, sondern zeigen außer vielen Unregelmäßigkeiten in der Richtung auf das hypothetische galaktische Zentrum nach SHAPLEY einen größeren Wert als in der Gegenrichtung, und SEARES² konnte zeigen, daß man unter Annahme einer plausiblen Absorption einen Dichteverlauf konstruieren kann, der nach außen hin einen langsamen, stetigen Abfall zeigt, dagegen nach dem

¹ Diese Auffassung ist besonders in SHAPLEYS neuerer Annahme der Supergalaxy vertreten, der das Milchstraßensystem nicht etwa den Spiralnebeln koordinieren will, sondern es einem Haufen von Nebeln gleichsetzt. Dieser Vorstellung, die sich schwer kontrollieren läßt, ist hier nicht beigegeben.

² M. W. Contr. 428 = Ap. J. 74, 91 (1931).

Zentrum bis zu einigen tausend Parsek eine Zunahme. Die numerischen Resultate von SEARES können natürlich noch keinen Anspruch auf Realität erheben. Man kann wohl sagen, daß die Methode der Stellarstatistik mit Hilfe von Sternzählungen nur über die allernächste Umgebung der Sonne etwas aussagen kann.

Nur über Objekte, die sich beträchtlich über die Schicht der stärksten Absorption erheben, kann man in größeren Entfernungen bestimmtere Angaben machen. Auf Grund der Cepheiden-Parallaxen¹ an vielen Sternen der Kugelsternhaufen konnte SHAPLEY wahrscheinlich machen, daß in der Sagittariusrichtung in etwa 20 000 Parsek, wie er annahm, ein großes Anziehungszentrum sei, um das sich die Kugelsternhaufen scharen. Die genähert zentrale Stellung der Sonne wurde damit aufgegeben, und wir befinden uns nach dieser Auffassung sogar ziemlich nahe dem Rande des Systems.

Man konnte so Vermutungen über die räumliche Anordnung der Sterne in unserem System äußern, aber noch nichts über dessen Bewegungs- und Gleichgewichtszustand aussagen. Es ist nur anzunehmen, daß ein so stark abgeplattetes System auch ein großes Rotationsmoment besitzt.

2. Die Sternbewegungen in der Umgebung der Sonne.

Die Bewegungen innerhalb des Sternsystems in unserer unmittelbaren Umgebung, die nach den Beobachtungsmethoden in Radialgeschwindigkeit und anguläre Eigenbewegung zerfallen, die beide nur bei Kenntnis der Parallaxe zur wahren Raumbewegung kombiniert werden können, lassen sich ihrem Wesen nach in drei Kategorien einteilen. Die Doppelsternbewegungen und Achsenrotationen der Sterne werden hier natürlich außer acht gelassen. Die angulären Eigenbewegungen² können wir nur für relativ nahe Sterne bestimmen. In 1000 Parsek Entfernung können sie nur noch für die ausgesprochenen Schnellläufer mit Geschwindigkeiten von über 100 km/sec bemerkbar werden. Der Bereich für die Radialgeschwindigkeiten ist nur durch die scheinbare Lichtstärke der zu messenden Objekte begrenzt und geht für manche von diesen sehr weit, z. B. für die planetarischen Nebel, die Sternhaufen und die exogalaktischen Spiralnebel. Im großen ganzen kann man sagen, daß nur bis auf einige hundert Parsek Entfernung die Bewegungen

¹ In den Kugelsternhaufen befinden sich viele Veränderliche vom δ -Cephei-Typus, deren absolute Helligkeit aus der Periode des Lichtwechsels ermittelt wird. Aus der absoluten und scheinbaren Helligkeit läßt sich, siehe Fußnote S. 32, die Entfernung ermitteln.

² Die Eigenbewegungen werden in Bogensekunden pro Jahr angegeben. Ist μ die Eigenbewegung, p die Parallaxe, beide in Bogensekunden, so ist die lineare Tangentialbewegung in km/sec $T = 4,74 \frac{\mu}{p}$.

einigermaßen erforschbar sind, für die Zwergsterne liegt diese Grenze sogar unter 50 Parsek.

Die drei Bewegungskategorien, die wir in unserer unmittelbaren Umgebung beobachten, sind an die Begriffe Sonnenapex, Vertex und Asymmetrie gebunden.

Der Apex wurde schon von HERSCHEL aus nur sieben damals bekannten Eigenbewegungen gefunden. Er ist der Ausdruck dafür, daß bei der ziemlich regellos nach Art der MAXWELLSchen Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten eines Gases vor sich gehenden Sternbewegung die Sonne auch eine solche rein zufällige Bewegung besitzt, die sich in der scheinbar entgegengesetzten Bewegung der übrigen Sterne äußert. Der Zielpunkt der Sonnenbewegung liegt in der Leier, und seine Koordinaten werden hier zu $18^{\circ}0' + 30^{\circ}$ oder in galaktischer Länge und Breite zu $l = 23^{\circ}$ und $b = +22^{\circ}$, die Geschwindigkeit zu 20 km/sec angenommen. Da die Bewegung der Sonne im Sinne der Dynamik einen rein zufälligen Charakter besitzt, werden wir auf diese Bewegung keine weitere Rücksicht zu nehmen haben, als daß wir sie von den beobachteten Sternbewegungen abzuziehen haben.

Die zweite Kategorie, die Vertexbewegung, geht auf Untersuchungen der Eigenbewegungen zurück. Die Untersuchung über die Verteilung der Richtungen der Eigenbewegungen in den einzelnen Himmelsarealen zeigte, daß die allgemeine Vorzugsrichtung nicht im Positionswinkel des Antiapex lag, wie theoretisch zu erwarten war, sondern daß im allgemeinen zwei Häufigkeitsmaxima vorhanden waren, die die Richtung zum Antiapex einschlossen. Die Deutung dieses Phänomens geschah fast zwangsläufig derart, daß man zwei Sternströme annahm, die beide etwa die gleiche Geschwindigkeitsstreuung zeigten und eine Bewegung gegeneinander besaßen, die ungefähr von der Größe der Streuung war. Bezog man die Sonnenbewegung auf den Mittelwert der beiden Ströme, so erhielt man die oben beschriebene Apexbewegung, und auf die Mitte der beiden Sternströme bezogen hatten diese natürlich entgegengesetzte Zielpunkte, nämlich

Strom I	Rektaszension	$18^{\text{h}} 12^{\text{m}}$	Deklination	-12°	oder	$l = 346^{\circ}$	$b = 0^{\circ}$.
Strom II	„	$6^{\text{h}} 12^{\text{m}}$	„	$+12^{\circ}$		146°	0° .

Ein Teil der Sterne, und zwar vorzugsweise die absolut hellen Heliumsterne, machen scheinbar keine der beiden Bewegungen mit, sondern ruhen dazwischen als ein dritter Strom 0. Die Zweistromhypothese wurde von KAPTEYN aufgestellt.

Die zwei bzw. drei Ströme waren nicht scharf zu trennen, und SCHWARZSCHILD stellte anstatt der Zweistromhypothese die mathematische Hypothese der ellipsoidischen Geschwindigkeitsverteilung auf. In der Formel $\Phi(v) = C \exp(-h^2 v^2)$, die die Häufigkeit der einzelnen Geschwindigkeitskomponenten angibt, sollte h in verschiedenen räumlichen Richtungen verschiedene Werte besitzen. Die Beobachtungen konnten

zwischen beiden Hypothesen nicht entscheiden. Es sei darauf hingewiesen, daß die Vertexrichtung genau in der Milchstraßenebene liegt. Für die Radialgeschwindigkeiten zeigte sich natürlich ebenfalls eine größere Geschwindigkeitsstreuung in der Vertexrichtung als senkrecht dazu. Das Achsenverhältnis der Geschwindigkeitsellipsen beträgt etwa 0,7.

Die dritte Kategorie der Sternbewegungen ist die Asymmetrie, die schon vor längerer Zeit von verschiedenen Autoren gefunden war, deren Allgemeingültigkeit aber erst vor einem Jahrzehnt von STRÖMBERG aufgezeigt wurde. Sie beruht auf den verhältnismäßig seltenen großen Geschwindigkeiten einzelner Sterne. Während die Bewegung der Mehrzahl der Sterne von der Größenordnung 20 km/sec oder darunter ist, handelt es sich hier um Geschwindigkeiten von 60—300 km/sec. Die Zielpunkte der Geschwindigkeitsvektoren dieser Sterne liegen völlig einseitig im Raume orientiert. In einer Hemisphäre fehlen sie vollständig

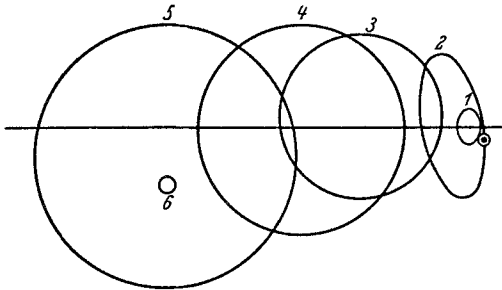


Abb. 1. Die Asymmetrie der Sternbewegungen nach STRÖMBERG. \odot Sonne, 1 Normale Riesen, 2 Planetarische Nebel, 3 RR Lyrae-Sterne, 4 Mira-Sterne, 5 Kugelsternhaufen, 6 Schnellläufer mit bekannter räumlicher Bewegung (nur Schwerpunkt).

und zeigen auf der anderen Seite eine starke Konzentration auf einen Punkt in der Milchstraßenebene, der 90° von der Vertexrichtung abliegt. Zum Teil sind diese Sterne gewöhnliche Zwergsterne, die durch nichts anderes als durch ihre großen Geschwindigkeiten auffallen. Sie stehen uns nahe, so daß die Parallaxen und damit die vollen Raumgeschwin-

digkeiten in vielen Fällen bestimmt werden konnten. Ein anderer Teil sind physisch auffallende Sterne, die zugleich durchweg eine große Radialgeschwindigkeit besitzen und, wo meßbar, in Anbetracht der Entfernung auch eine große Eigenbewegung. Die tiefroten veränderlichen Mira-Sterne, die weißen, ebenfalls veränderlichen Cluster- oder RR-Lyrae-Sterne sind die Hauptvertreter dieser Kategorie. STRÖMBERG teilte diese Sterne nach ihren physischen Merkmalen in verschiedene Gruppen ein und fand, daß mit zunehmender Asymmetrie, d. h. seitlicher Abweichung gegen die Geschwindigkeitsellipse der Hauptmasse der Sterne auch die Streuung innerhalb der Gruppe wuchs (vgl. Abb. 1).

Während die Apexbewegung einen rein zufälligen Charakter besitzt, werden die Vertexrichtung und die Asymmetrierichtung für die Dynamik, des Systems vermutlich eine große Bedeutung haben, und es wird kein Zufall sein, daß sie beide in der Milchstraßenebene und 90° voneinander abliegen.

KOHLSCHÜTTER¹ hatte rein formal gezeigt, daß man Vertex und Asymmetrie durch zwei Sternströme darstellen kann, die sich in der *Asymmetrierichtung* gegeneinander bewegen. Man braucht nur anzunehmen, daß die Geschwindigkeitsstreuung in beiden Strömen von der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung abweicht, und daß beide Ströme verschiedene Streuungen und verschiedene Dichten besitzen.

Außer diesen drei Bewegungserscheinungen soll hier noch die vierte erwähnt werden, die aber nicht eine Eigenschaft des Raumelementes um die Sonne, überhaupt kein Streuungseffekt ist, sondern ein Entfernungseffekt. Es ist dies der Gang der Radialgeschwindigkeiten in der Milchstraße mit galaktischer Länge, dessen Amplitude der Entfernung der gemessenen Gestirne proportional ist. Er wurde von FREUNDLICH und VON DER PAHLEN² an den B-Sternen entdeckt, die ihn derart deuteten, daß im allgemeinen Gravitationsfeld der Milchstraße sich die geschlossene Gruppe der B-Sterne in einer elliptischen Bahn vom Apogalaktikum³ zum Perigalaktikum bewege. Dadurch muß sie in der Bewegungsrichtung auseinander gezogen, in der Querrichtung aber, und zwar in geringerem Maße, kontrahiert werden. Dadurch wurde zugleich der sogenannte K-Effekt erklärt, das ist die durchschnittliche Auswärtsbewegung der B-Sterne um etwa 4 km/sec. Über diesen Effekt, den nur die B-Sterne zeigen, ist viel nachgedacht worden. Es scheint aber so viel sicher zu sein, daß er nicht eine wirkliche Bewegung der Sterne, sondern einen systematischen Unterschied gegen die Bewegung darstellt, hervorgerufen entweder durch systematische Messungsfehler oder durch die relativistische Rotverschiebung im Gravitationsfeld oder durch beides⁴. Die Theorie von FREUNDLICH und VON DER PAHLEN ist kürzlich in mathematisch eleganter Weise durch OGORODNIKOFF⁵ ausgearbeitet worden.

Es liegen aber gegen diese Erklärung Bedenken vor, da sie durchaus nur den Gang der Radialgeschwindigkeiten der B-Sterne erklärt.

Durch eine etappenweise von LINDBLAD und OORT gefundene Erklärung konnten aber mit einem einzigen Bilde sämtliche Erscheinungen, die Vertexbewegung, die Asymmetrie und der von FREUNDLICH und PAHLEN gefundene Entfernungseffekt, der jetzt den Namen Rotations-effekt führt, erklärt werden.

Danach ist das ganze galaktische System um das im Abschnitt 1 genannte Zentrum von SHAPLEY im Sagittarius in starker Rotation begriffen, aber nicht als Ganzes, wie ein starrer Körper, sondern einerseits

¹ SEELIGER-Festschrift. Berlin 1924, 120.

² AN. 218, 369 (1923), n. Publ. Potsdam 1928, Nr 86.

³ Entsprechend Perihelium und Aphelium einer Planetenbahn.

⁴ Z. Astroph. 2, 151.

⁵ Z. Astroph. 4, 190.

rotieren die inneren Teile rascher als die äußeren, wie das auch im Planetensystem der Fall ist, und außerdem ist das ganze System gewissermaßen aus verschiedenen Untersystemen zusammengesetzt, die verschiedene Rotationsmomente besitzen.

Die verschiedenen Rotationsmomente der einzelnen Untersysteme erklären nach LINDBLAD¹ die Asymmetrie der Sternbewegung. Da alle Körper der verschiedenen Systeme natürlich dem gleichen Gravitationsgesetz unterworfen sind, heißt die verschiedene Rotationsgeschwindigkeit nur, daß die Körper der langsamer rotierenden Untersysteme sich in stark exzentrischen Bahnen bewegen, während die am schnellsten rotierenden in Kreisbahnen oder nahezu in Kreisbahnen um das allgemeine Anziehungszentrum laufen. Nach LINDBLAD entspricht die Kreisbahn der größten Häufigkeit im Geschwindigkeitsdiagramm, also den Sternen, gegen die die Sonne in ihrer Apexbewegung die Geschwindigkeit von 20 km/sec besitzt. Die langsamer rotierenden Sterne sind die,

deren Asymmetrie stark ausgeprägt ist, also die Schnellläufer. Sie bleiben gegenüber der allgemeinen Bewegung zurück und sind somit eigentlich Langsamläufer. LINDBLAD entwarf zunächst ein rohes Schema vom Sternsystem, das er derart in einzelne Untersysteme auflöste, daß die langsamer rotierenden eine geringere Abplattung zeigten, die raschest rotierenden da-

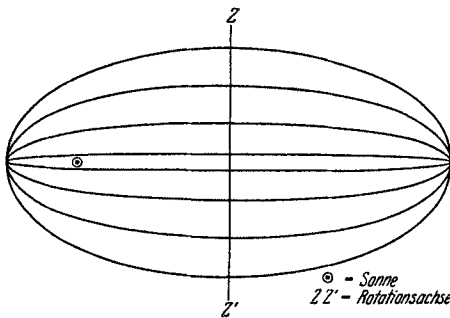


Abb. 2. Das Schema des Systems nach LINDBLAD.

gegen eine sehr starke. Alle Untersysteme haben in diesem Schema den gleichen Äquatorialdurchmesser und nur verschiedene Dicke. Das entsprechende Bild ist in Abb. 2 dargestellt.

OORT² griff das Problem von einer anderen Seite an und versuchte den Entfernungseffekt, die Doppelwelle in der Radialgeschwindigkeit der B-Sterne zu erklären. Dies ist in der Tat mit den nahezu in Kreisbahn umlaufenden Sternen sehr leicht möglich, wenn die Rotationsgeschwindigkeit mit der Entfernung vom Zentrum variiert. Ist diese wie im Planetensystem für die inneren Teile größer, so beobachten wir folgendes: In der Richtung auf das Zentrum, in der Gegenrichtung und in der Richtung senkrecht zu diesen, in der Tangentialen, muß die Radialgeschwindigkeit für den mitbewegten Beobachter Null sein. Aber in den dazwischen-

¹ Medd. Stockholm Nr 1 u. 2. In diesen beiden Arbeiten wird im wesentlichen alles früher Veröffentlichte zusammengefaßt.

² B. A. N. 1927, Nr 120.

liegenden Quadranten muß sie abwechselnd positiv und negativ sein. Es entsteht die beobachtete Doppelwelle von der Form $a \sin 2l + b \cos 2l$. Diese einfache Formel wird aber nur so lange gelten, als die beobachteten Distanzen klein gegen den Abstand vom Zentrum sind.

Bevor ich in den nächsten Kapiteln die Ableitung des Rotationseffektes und der Asymmetrie im einzelnen bringe, soll hier eine kurze Übersicht der hauptsächlich vorkommenden Bezeichnungen gegeben werden.

1. Galaktozentrische, d. h. auf den Mittelpunkt des Systems bezogene Koordinaten:

D = Distanz.

l, β galaktozentrische Länge und Breite.

$R = D \cos \beta$ und $Z = D \sin \beta$.

\mathfrak{B} = vektorielle Geschwindigkeit.

$\mathfrak{B}_R, \mathfrak{B}_l, \mathfrak{B}_Z$ deren Komponenten (entsprechend $\pi \theta Z$ bei LINDBLAD).

Statt \mathfrak{B}_R und \mathfrak{B}_Z kann auch \dot{R} und \dot{Z} geschrieben werden.

V_c = Geschwindigkeit der Kreisbahn.

2. Heliozentrische, d. h. auf unseren Standpunkt bezogene Koordinaten:

d = Distanz.

l = galaktische Länge.

b = galaktische Breite.

$r = d \cos b$ und $z = d \sin b = Z$.

W = Radialgeschwindigkeit.

T = Tangentialgeschwindigkeit, linear.

μ = Eigenbewegung in Bogensekunden.

$T = 4,74 \mu d$.

3. $\Phi(x)$ bedeutet allgemein die Häufigkeitsfunktion einer Größe x :

$\sigma(x)$ bedeutet allgemein die Streuung oder Dispersion einer Größe x und ist rechnerisch mit dem mittleren Fehler identisch.

3. Die differentielle Rotation.

In diesem und dem nächsten Abschnitt sollen nur die Bewegungen der Sterne in der Hauptrotationsebene betrachtet werden. Das System wird also als ein zweidimensionales angesehen

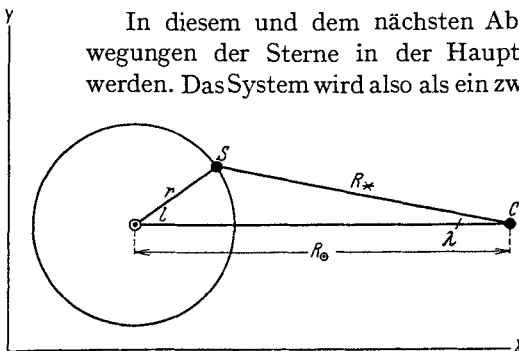


Abb. 3. Die Ableitung des Rotationseffektes.

⊙ Sonne, S Stern, C Rotationszentrum.

und die dritte Dimension vernachlässigt. Es wird ein Anziehungszentrum angenommen, von dem ein rotationssymmetrisches Kraftfeld ausgeht, über dessen nähere Eigenschaften vorerst gar nichts ausgesagt werden soll. Der Verlauf der

Kraft mit dem Radius wird von der Massenverteilung im System abhängen. Bezeichnet in Abb. 3 C das Zentrum, ⊙ die Sonne, S den betrachteten

Stern, und nehmen wir an, daß beide in exakter Kreisbahn rotieren und daß $F = F(R)$ die im Abstände R wirksame Kraft sei, dann ist die Geschwindigkeit in der Kreisbahn allgemein $V = \sqrt{RF(R)}$. Die Geschwindigkeit von Sonne und Stern ist nach Richtung und Größe verschieden. Um die Unterschiede zu bestimmen, führen wir für den Augenblick ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, dessen X -Achse mit O-C zusammenfällt. Es sind $V_{\odot} = \sqrt{R_{\odot}F(R_{\odot})}$ und $V_{*} = \sqrt{R_{*}F(R_{*})}$. Sind \dot{X} und \dot{Y} die Komponenten der Geschwindigkeit, so ist

$$\begin{aligned}\dot{X}_{\odot} &= 0 & \dot{X}_{*} &= \sqrt{R_{*}F(R_{*})} \sin \lambda \\ Y_{\odot} &= \sqrt{R_{\odot}F(R_{\odot})} & \dot{Y}_{*} &= \sqrt{R_{*}F(R_{*})} \cos \lambda,\end{aligned}$$

wo λ die galaktozentrische Länge bedeutet. Die von der Sonne aus beobachteten Radial- und Tangentialgeschwindigkeiten sind dann:

$$\begin{aligned}W &= (\dot{X}_{*} - \dot{X}_{\odot}) \cos l + (\dot{Y}_{*} - \dot{Y}_{\odot}) \sin l \\ T &= -(\dot{X}_{*} - \dot{X}_{\odot}) \sin l + (\dot{Y}_{*} - \dot{Y}_{\odot}) \cos l.\end{aligned}$$

Die Größen λ und R_{*} können aus den Gleichungen eliminiert und durch die gewöhnliche heliozentrische galaktische Länge l und die Distanz des Sternes von der Sonne r ersetzt werden. Da

$\sin \lambda = \frac{r \sin l}{R_{*}}$, $\cos \lambda = \frac{R_{\odot} - r \cos l}{R_{*}}$ und $R_{*} = \sqrt{R_{\odot}^2 + r^2 - 2R_{\odot}r \cos l}$ sind, wird

$$\begin{aligned}W &= \left[\sqrt{\frac{F(R_{*})}{R_{*}}} R_{\odot} - \sqrt{R_{\odot}F(R_{\odot})} \right] \sin l \\ T &= \sqrt{\frac{F(R_{*})}{R_{*}}} (R_{\odot} \cos l - r) - \sqrt{R_{\odot}F(R_{\odot})} \cos l.\end{aligned}$$

Für kleine Werte von $r:R$ werden beide Formeln in der ersten Näherung

$$\begin{aligned}W &= Ar \sin 2l \\ T &= Ar \cos 2l + Br\end{aligned} \tag{I}$$

wo $A = \frac{V_{\odot}}{4R_{\odot}} \left(1 - \frac{R_{\odot}}{F} \frac{dF}{dR} \right)$ und $B = A - \frac{V_{\odot}}{R_{\odot}}$ sind.

Dies sind die Formeln von OORT, die nur beschränkte Gültigkeit besitzen.

Für die NEWTONSche Gravitationskraft, die einer vollständigen Massenkonzentration auf das Zentrum entspricht, wird

$$A = + \frac{3V_{\odot}}{4R_{\odot}} \quad B = - \frac{1V_{\odot}}{4R_{\odot}}.$$

Im Falle einer homogenen Massenverteilung und harmonischen Bewegung, wenn $F = R_{*}$ const ist, wird $A = 0$ und $B = -\frac{V_{\odot}}{R_{\odot}}$, und das ganze System rotiert wie ein starrer Körper.

Da die ersten Untersuchungen ergaben, daß die Näherung an die NEWTONSche Kraft schon recht gut sei, sollen hier die Formeln für diesen Fall vorwiegend benutzt werden. In diesem Falle, wo $F = \text{const. } R^{-2}$ gesetzt wird, lassen sich die Formeln für beliebige Entfernungen un schwer ausrechnen.

Es ist

$$\begin{aligned} W &= \sqrt{k} R_{\odot} \left(R_{*}^{-\frac{3}{2}} - R_{\odot}^{-\frac{3}{2}} \right) \sin l \\ T &= \sqrt{k} R_{\odot} \left[R_{*}^{-\frac{3}{2}} \left(\cos l - \frac{r}{R_{\odot}} \right) - R_{\odot}^{-\frac{3}{2}} \cos l \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Durch Reihenentwicklung des Ausdrucks für $R_{*}^{-3/2}$ und unter Beachtung, daß $V_{\odot} = \sqrt{\frac{k}{R}}$ ist, erhält man

$$\begin{aligned} W &= \frac{3}{4} V_c \frac{r}{R_{\odot}} \left[\sin 2l + \left(\frac{7}{8} \sin 3l - \frac{1}{8} \sin l \right) \frac{r}{R_{\odot}} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{77}{96} \sin 4l - \frac{14}{96} \sin 2l \right) \left(\frac{r}{R_{\odot}} \right)^2 + \dots \right] \\ T &= \frac{3}{4} V_c \frac{r}{R_{\odot}} \left[\cos 2l - \frac{1}{3} + \left(\frac{7}{8} \cos 3l - \frac{3}{8} \cos l \right) \frac{r}{R_{\odot}} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{77}{96} \cos 4l - \frac{28}{96} \cos 2l - \frac{9}{96} \right) \left(\frac{r}{R_{\odot}} \right)^2 + \dots \right], \end{aligned} \quad (3)$$

die bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von $r:R$ auf die Ausdrücke von OORT führen.

$$\begin{aligned} W &= A r \sin 2l \\ T &= A r \left(\cos 2l - \frac{1}{3} \right) \\ \mu &= \frac{A}{4,74} \left(\cos 2l - \frac{1}{3} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

worin $A = \frac{3}{4} \frac{V_c}{R_{\odot}}$ ist.

Für die Eigenbewegungen wird noch für lange Zeit die erste Näherung ausreichen, nicht aber für die Radialgeschwindigkeiten. Von planetarischen Nebeln und Sternhaufen können wir noch auf mehrere tausend Parsek Entfernung Radialgeschwindigkeiten erhalten, und bei der zu etwa 6000 Parsek anzunehmenden Entfernung des Zentrums genügt diese Näherung natürlich nicht einmal für die ungenauesten Betrachtungen. Allerdings sind sie auch bei der exakten Formel wenigstens für die inneren Teile des Systems nur dann einigermaßen richtig zu erwarten, wenn wir die Massenverteilung kennen. In der Nähe des Mittelpunktes kann natürlich das NEWTONSche Gesetz keineswegs mehr gelten, sondern eher das harmonische. Wie groß aber dieser Kern mit seiner Massenkonzentration ist, können wir nicht sagen. Nur eine obere Grenze läßt sich angeben, nämlich, da die Breite der Milchstraße in der Nähe des

Kernes etwa 20° beträgt und der Kern hinter diesen Wolken verdeckt ist, werden wir ihm diese Breite als Maximum zusprechen müssen, was bei der angenommenen Entfernung von 6000 Parsek einem polaren Halbmesser von 1000 Parsek als oberer Grenze entspricht.

In einer gewissen Umgebung des Kernes wird natürlich das NEWTONsche Gesetz auch nicht mehr qualitativ gelten können, sondern eher durch das harmonische ersetzt werden müssen, auf jeden Fall wird die lineare Umlaufgeschwindigkeit (V_c) dort nicht gegen den Mittelpunkt hin zunehmen, sondern wieder bis auf Null abnehmen.

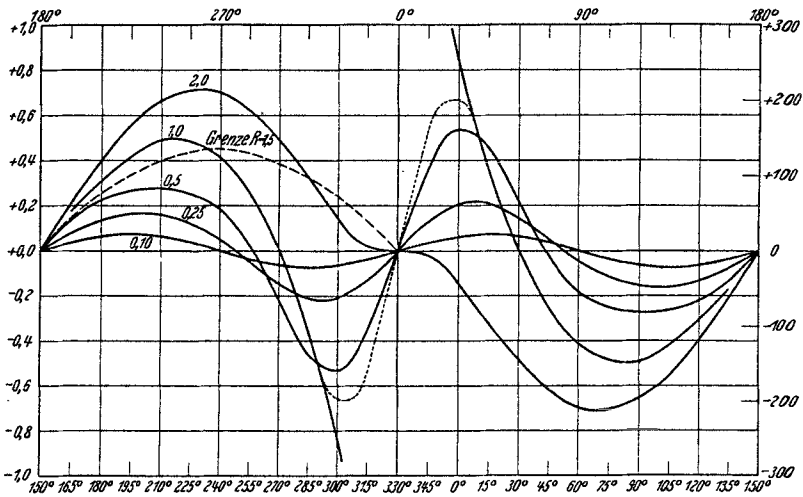


Abb. 4. Die Radialgeschwindigkeiten nach den erweiterten Rotationsformeln. Abszisse = galaktische Längen, oben vom Zentrum aus gezählt; unten Länge des Zentrums 330° . Ordinate: Radialgeschwindigkeit, links Einheit = Geschwindigkeit der Sonne, rechts diese zu 300 km/sec angenommen. Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Entfernungen von der Sonne in Teilen der Entfernung Sonne—Zentrum.

Die numerische Auswertung der Formeln 2 und 3, die für das NEWTONsche Gesetz gelten, ist in Abb. 4 gegeben, worin die Radialgeschwindigkeitskurven als Funktionen der galaktischen Länge für verschiedene Entfernungen von der Sonne eingetragen sind. Als Einheit der Geschwindigkeit wurde die Kreisgeschwindigkeit V_c gewählt, die gleichzeitig zu 300 km/sec angenommen wurde. Die beiden Skalen sind am linken und rechten Rande der Abbildung eingetragen. Am oberen Ende sind die Längen vom Mittelpunkt gezählt eingetragen und am unteren entsprechend unserer Auffassung für die Länge des Zentrums 330° . Es sind die Kurven eingetragen für $r:R = 0,1, 0,25, 0,50, 1,0, 2,0$, d. h. bei einer Entfernung der Sonne vom Zentrum für die Entfernungen 600, 1500, 3000, 6000, 12000 Parsek. Ein Teil dieser Kreise greift in der Gegenrichtung des Zentrums vermutlich ins Leere. Die Grenze $R = 1,5 \cdot R_\odot = 9000$ Parsek, die ungefähr der Auffassung von LINDBLAD ent-

spricht, ist als gestrichelte Kurve in der einen Hälfte der Abbildung eingetragen. Für $r/R = 1$ und $l = 0$ erhalten wir nach der Formel unendliche Werte. Dies Stück der Kurve ist durch eine punktierte Verbindung der beiden Äste, die durch den Nullpunkt geht, willkürlich überbrückt worden. Das Hauptcharakteristikum dieser Kurven ist, daß mit zunehmender Entfernung die Nullpunkte, die nach OORT bei $\pm 90^\circ$ liegen, gegen den Mittelpunkt rücken. Für $r/R = 1$ liegen sie bei $\pm 60^\circ$ und für $r/R = 2$ sind sie mit $l = 0$ zusammengefallen. Die Kurve ist hier nur noch eine einzige Welle, die allerdings von der Sinusform abweicht. Daher kommt es, daß in den Außenbezirken von $90-270^\circ$ (oder in unserer Zählung von $60-240^\circ$) die Vorzeichen für alle Entfernungen die gleichen sein müssen, während sie in den Innenbezirken wechseln. Für die kernnahen Objekte (r/R nahe bei 1) ist nach der Formel bei $l = 0$ ein Vorzeichensprung von Minus auf Plus vorhanden, während wir in Wirklichkeit einen raschen Übergang von großen negativen zu großen positiven Werten erwarten können, der allerdings dadurch stark verwischt werden mag, daß die Bahnformen in diesem inneren Teil besonders stark von der Kreisbahn abweichen werden. Bisher sind nur bei den planetarischen Nebeln Abweichungen beobachtet worden, die eine Anwendung der einfachen Formel OORTS nicht gestatten.

Mit dieser Näherungsformel sind zunächst von OORT selbst, später von PLASKETT, LINDBLAD, REDMAN die verschiedenen Sternkategorien auf das Rotationsglied untersucht worden. Die Ausgleichung hatte hier in den beobachteten Radialgeschwindigkeiten nach einem Glied von der Form $A r \sin 2(l-l_0)$ zu suchen. In diesem Rotationsglied ist meistens für die Entfernung ein Mittelwert \bar{r} angenommen und dann das Produkt $A\bar{r}$ als Unbekannte bestimmt worden.

Die Länge l_0 ergab immer in bester Übereinstimmung mit der Hypothese SHAPLEYS Werte in der Nähe von 330° . Die sehr voneinander abweichenden Bestimmungen von A zeichneten sich fast alle dadurch aus, daß sie das gleiche positive Vorzeichen hatten, und nur die starke Asymmetriebewegung zeigenden Mira-Sterne ergaben mit großen mittleren Fehlern behaftete negative Werte. Der Absolutbetrag von A ist dadurch nicht leicht festzustellen, weil von den entfernten Sternen, die den größten Rotationseffekt zeigen, selbst die mittleren Parallaxen nur mit geringer Sicherheit bekannt sind. Nach anfänglich größeren Werten ergab sich später $A = +0,017$ km/sec pc. d. h. an den Stellen wo $\sin l = 1$ ist, beträgt der Rotationseffekt in 100 Parsek Entfernung 1,7 km/sec.

Auch die Eigenbewegungen sind von verschiedenen Seiten untersucht worden^{1,2}. Es ergab sich auch hier eine doppelte Welle mit einer Phasenverschiebung von 45° gegen die erstere, die aber viel unsicherer

¹ OORT: B. A. N. 120, 132.

² DYSON: M. N. 90, 233 (1929).

bestimmbar und von beträchtlichen Störungen überlagert ist. Ist doch dieser Effekt von der Entfernung unabhängig! Es ist $A'' = A/4,74 = +0,0035$ (Bogensekunden pro Jahr). Noch schwerer festzustellen ist das konstante Glied B der Eigenbewegungen. Es ergibt sich nach OORT zu $B'' = -0,005$ oder $B = -0,024$ km/sec pc. Aus A und B läßt sich zunächst $\frac{V_c}{R_0} = A - B = 0,0085$ ableiten, d. h. die Winkelgeschwindigkeit ist in unserer Gegend von diesem jährlichen Betrage, oder die Umlaufzeit der Sonne um das Zentrum betrüge in einer kreisförmigen Bahn 150 Millionen Jahre. Die Bahngeschwindigkeit können wir auf Grund der Asymmetrie auf etwa 300 km/sec abschätzen, wenigstens müssen wir sie vernünftigerweise zwischen die Grenzen 250 und 350 km/sec einschließen. Hieraus ergibt sich der Umfang und somit der Radius der Sonnenbahn, der etwa 6500 Parsek beträgt. Die Masse des Systems, soweit sie sich innerhalb der Sonnenbahn befindet, wird so auf etwa 10^{11} Sonnenmassen geschätzt.

Da die Konstanten A und B von den Gradienten der Kraft $\frac{dF}{dR}$ abhängen, hat OORT den Versuch gemacht, diese Kraft durch zwei Bestandteile darzustellen, von denen der eine einer Massenkonzentration im Mittelpunkt entspricht und für sich KEPLER-Bahnen erzeugen würde. Der andere Teil entspricht einer Massenordnung in einem homogenen Ellipsoid, in dessen Innerem wir uns befinden. Die Bewegung wäre harmonisch in zentralen Ellipsen. Aus dem Ansatz $F = K_1 R^{-2} + K_2 R$ ergibt sich auf Grund zweier verschiedener Daten, daß die in unserer Entfernung wirksame Kraft das eine Mal zu 11%, das andere Mal zu 29% harmonisch sei, während der Rest der NEWTONSchen Kraft entspricht. Das Kräfteverhältnis wird natürlich mit dem Abstand vom Zentrum sich ändern. Im inneren Teile wird die harmonische Komponente immer mehr überwiegen, nach außen hin die NEWTONSche. In einer gewissen Entfernung vom System könnte die Kraft rein als NEWTONSCh auf gefaßt werden.

Nach Mitteilungen des Annual Report des Mt. Wilson Observatory 1930—31 hat G. STRÖMBERG unter der Annahme, daß die Dichte nach dem Gesetz $\delta = \delta_0 \exp(-h^2 r^2)$ nach außen abfalle, die Bahnen berechnet. Es ergeben sich, wie zu erwarten, allgemein Schleifenbahnen, in die durch die Grenzfälle KEPLER-Bewegung und harmonische Bewegung eingeschlossen werden. Im Falle einer geringen Abweichung von der KEPLER-Bewegung kann man natürlich immer mit einer Ellipsenbewegung mit Periastronbewegung rechnen.

4. Die theoretischen Bewegungen in der Umgebung der Sonne.

Wir geben die Forderungen, daß alle Bahnen im System Kreisbahnen seien, auf, verlassen aber noch nicht die Vorstellung, daß das System ein zweidimensionales sei. Wir werden aber die Bewegungen betrachten, wie sie sich vom Standpunkt eines in Kreisbahn umlaufenden Sternes aussehen müssen. Wie später gezeigt wird, ist die Sonne nicht genau dieser Idealstern, sondern sie weicht um die Apexbewegung von 20 km/sec von dieser Bewegung ab. Durch diese verschiedenen Exzentrizitäten erhalten die verschiedenen Körper des Systems Geschwindigkeiten gegeneinander, die nicht wie der Entfernungseffekt der differentiellen Rotation im Raumelement des Idealsternes verschwinden. Die Streuung der Geschwindigkeiten hängt von der Häufigkeit der verschiedenen Exzentrizitäten ab. Für die Rotationssymmetrie muß nur gefordert werden, daß die Perigalaktika sowie die mittleren Längen der Sterne in ihren Bahnen keine Bevorzugung einzelner Werte zeigen. Aus der Energiegleichung des Kegelschnittes und dem Flächensatz

$$V^2 = k \left(\frac{2}{R} - \frac{1}{a} \right) \text{ und } VR \cos \theta = \sqrt{ka(1 - e^2)}$$

haben FREUNDLICH und VON DER PAHLEN¹ durch Elimination der Halbachse a die Gleichung

$$V^2 = \frac{k}{R} \left(1 \pm \frac{\sqrt{e^2 - \sin^2 \theta}}{\cos \theta} \right) \quad (5)$$

abgeleitet, die für den Abstand R vom Zentrum die Geschwindigkeit nach Richtung und Größe mit der Exzentrizität verbindet. θ ist hier der Winkel, welchen die Geschwindigkeit mit der Kreisbahn bildet. Die Kreisgeschwindigkeit ist also $V_c = \frac{k}{R}$ da hier $e = 0$ und $\theta = 0$ sind.

In Abb. 5 ist diese Gleichung ausgewertet, und die verschiedenen Geschwindigkeiten sind mit den Exzentrizitäten in Verbindung gebracht. Es wurde $R = 1$ und somit $V_c = 1$ gesetzt. Die berechneten Geschwindigkeiten zählen vom Punkte O aus und $O-P$ ist die Kreisgeschwindigkeit. Mit der Geschwindigkeit ist natürlich die Bahnhalbachse gegeben. Die Ovale um P , deren innerste in sehr großer Näherung Ellipsen sind, entsprechen bestimmten Exzentrizitäten, deren numerische Werte bei den Kurven eingetragen sind. Die Kreise um O entsprechen bestimmten Geschwindigkeiten, oder Halbachsen oder Energien. Zu jedem Punkte des Diagramms gehört eine bestimmte Halbachse und eine bestimmte Exzentrizität. Die kleinste in Sonnenumgebung vorkommende Halbachse ist $a = 1/2$; sie entspricht dem Punkt O und einer in eine geradlinige Pendelbahn entarteten Ellipse. Der Kreis um O mit dem Radius

¹ Publ. Potsdam 26, 69 (1928).

$V = \sqrt{2}$ oder $a = \infty$ entspricht der Entweichungsgeschwindigkeit aus dem System.

Genau so wie vom Punkte O können wir auch die Geschwindigkeiten vom Standpunkte P, d. h. von einem in Kreisbahn umlaufenden Stern aus betrachten. Es ergibt sich aus Formel 5 und Abb. 5, daß bei kleiner Exzentrizität die Relativgeschwindigkeit eines Sternes in Bezug auf P in radialer Richtung eV_c , in tangentialer $eV_c/2$ ist, entsprechend den Halbachsen der Ellipsen $e = \text{const.}$

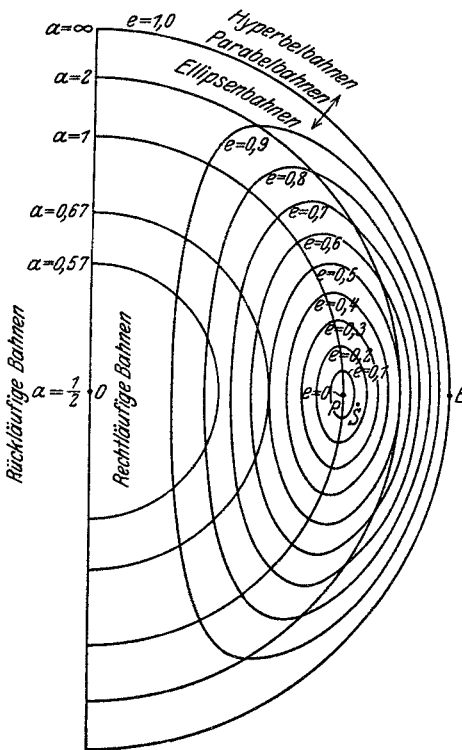


Abb. 5. Das allgemeine Geschwindigkeitsdiagramm.

Wenn wir nun im Geschwindigkeitsdiagramm die Geschwindigkeitsvektoren der Sterne eintragen, deren Raumgeschwindigkeiten, also Eigenbewegungen, Parallaxen und Radialgeschwindigkeiten, mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind, so ist die Dichte der Endpunkte dieser Vektoren ein Maß für die Häufigkeit bestimmter Halbachsen und Exzentrizitäten. Wären alle Halbachsen im System gleich häufig, so würde die Dichte der Punkte in der Ebene des Diagramms nur von der Häufigkeit der Exzentrizitäten abhängen.

Aber es ist schon von vornherein unwahrscheinlich, daß die Dichte des Systems vom Radius unabhängig sei, und außerdem weisen die Betrachtungen über die Anziehungskraft des vorigen Abschnittes auf eine sehr starke Massenkonzentration um den Mittelpunkt hin.

Wenn wir die Häufigkeit der verschiedenen Halbachsen $\Phi(a)$ und die Häufigkeit der Exzentrizitäten $\Phi(e)$ kennen, so können wir für die Schnittpunkte der Kurven $e = \text{const}$ und $a = \text{const}$ die Sterndichte als das Produkt $\Phi(a, e) = \Phi(a) \Phi(e)$ berechnen¹.

¹ Es zeigt sich, daß die verschiedenen gegenseitigen Abstände der Kurven $a = \text{const}$ und die verschiedenen Verweilzeiten der Sterne in den verschiedenen Teilen ihrer Ellipsenbahn sich gegenseitig aufheben, so daß die Sterndichte direkt das Produkt der beiden Häufigkeitsfunktionen ist.

Für größere Exzentrizitäten weichen die Kurven $e = \text{const.}$ sehr stark von der Ellipsenform ab. Die Geschwindigkeiten aller Körper, die dem System angehören, ist durch den Kreis $V = \sqrt{2}$ begrenzt. Die linke Hälfte dieses Kreises, die hier nicht eingezeichnet ist, entspricht den entgegengesetzten Rotationsmomenten, die in unserem Falle vernachlässigt werden können. Entweder kommen sie selten oder gar nicht vor. Die Punkte des Diagramms links von P und innerhalb des Kreises $a = 1$ entsprechen kleineren Halbachsen als dem Sonnenabstand vom Zentrum. Hier befinden sich die Sterne also in der Nähe des Apogalaktikums. Die Punkte auf der Strecke O—P entsprechen dem exakten Apogalaktikum, ebenso wie auf der Strecke P—E nur Sterne im Perigalaktikum sein können. Da wir nach obigem annehmen, daß kleine Halbachsen häufiger sind, als große, werden auf einer Kurve $e = \text{const}$ auf den beiden Seiten des Kreises $a = 1$ verschiedene Sterndichten herrschen.

Die Kurven gleicher Stern-dichte in dem Diagramm werden also nicht mit den Kurven $e = \text{const}$ übereinstimmen, sondern ihre Schwerpunkte werden gegen O hin verschoben sein, und zwar um so mehr, je größer sowohl die Dichtezunahme gegen das Zentrum als auch die Streuung der Exzentrizitäten ist. Die Asymmetrie der Sternbewegung ist also sowohl von der mittleren Bahnexzentrizität, der betreffenden

Sternart, als auch von der Dichtezunahme gegen den Kern hin abhängig. Ich habe für zwei willkürlich angenommene Fälle die Kurven gleicher Dichte gerechnet, die in der Tat ganz dasselbe Bild wie STRÖMBERGS empirische Figuren ergeben. Das eine Mal ist die Dichte $\Phi(a) = \text{const}$ und $\Phi(e) = 1 - e^{1/4}$ gesetzt, die Exzentrizitäten streuen also in einem sehr engen Bereich um den Wert Null. Das andere Mal wurde eine sehr starke Dichtezunahme nach innen vorausgesetzt, so daß die Häufigkeit $\Phi(a)$ für $a = 1/2$ bereits das Hundertfache der Dichte für $a = 1$ ausmacht und auf dieser Strecke logarithmisch wächst, und daß $\Phi(e) = 1 - e^2$ sei. Für beide Fälle ist der Punkt der größten Dichte $\delta = 1$ und ferner die Kurven $\delta = 0,5$ und $0,25$ angegeben. Abb. 6 zeigt die völlige Gleichartigkeit mit STRÖMBERGS der Beobachtung entnommenen Figur (Abb. 1).

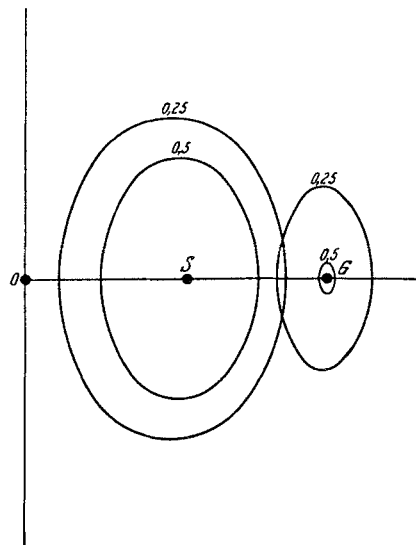


Abb. 6. Ein berechnetes Asymmetriediagramm. Die Kurven um G entsprechen einer Sterngruppe mit geringen Bahnexzentrizitäten und einer geringen Konzentration gegen das Zentrum des Sternsystems; die um S einer solchen mit großen Exzentrizitäten und einer starken zentralen Konzentration.

Die Annahme von LINDBLAD geht nun dahin, daß die Mehrzahl der Exzentrizitäten klein sei, und daß $e = 0$ gewissermaßen der häufigste Wert sei¹. Wenn wir die im Sternsystem beobachteten Geschwindigkeiten in unser Diagramm eintragen, so haben wir also eine Häufung bei dem Punkt zu erwarten, der der Exzentrizität $e = 0$ entspricht, bei dem Punkt P. Nach unserer Interpretation ist also der Punkt, den wir nach Abzug der Apexbewegung erhalten, der Punkt P, oder die Kreisbahn ist Sonnenbewegung minus Apexbewegung, d. h. der Mittelpunkt zwischen den beiden KAPTEJNSchen Sternströmen oder des SCHWARZSCHILDschen Geschwindigkeitsellipsoides. Die asymmetrisch orientierten Sterne sind dann diejenigen, deren Geschwindigkeiten von P aus gezählt in der Richtung nach O liegen. Die Geschwindigkeit der Sonne ist unter S eingetragen. Die Exzentrizität der Sonnenbahn ist nicht ganz unbedeutend und etwas mehr als 0,1.

Wir sehen außerdem noch etwas Besonderes. Die Ovale $e = \text{const}$, die bei kleinen Exzentrizitäten Ellipsen mit dem Achsenverhältnis 1/2 darstellen, erstrecken sich in Richtung nach dem Zentrum des Systems. Die Streuung der Geschwindigkeiten ist also nicht nach allen Richtungen hin gleichmäßig, sondern in radialer Richtung doppelt so groß als in tangentialer. Es ergibt sich dasselbe, was wir als Vertexbewegung der Sterne beobachtet haben. Da wir in den seltensten Fällen die Raumbewegung der Sterne kennen, sondern meistens die Parallaxe und auch eine der anderen Beobachtungsgrößen fehlt, werden wir uns für viele Feststellungen mit einzelnen Bewegungskomponenten begnügen müssen. Hierzu ist die Radialbewegung im allgemeinen am geeignetsten, weil sie unabhängig von der Entfernung meßbar und ohne weiteres im linearen Maßstab angebar ist. Wir nehmen völlige Rotationssymmetrie für das System an, d. h. daß keine einzelnen Werte für die Längen der Sterne in ihren Bahnen, keine Längen der Perigalaktika und auch keine Längen der Bahnknoten (wir werden im nächsten Abschnitt von der ebenen Betrachtung abgehen) vor anderen bevorzugt sind. Wenn die Exzentrizitäten der Sternbahnen um den Wert $e = 0$ streuen², so werden die Radialgeschwindigkeiten in der radialen Richtung des Systems doppelt so stark streuen, als in der tangentialen. Das Verhältnis der beobachteten Streuung wird aber dem Wert 1 näher liegen als die physische Streuung und größer sein als diese, weil zu der reellen Streuung die Beobachtungsfehler hinzutreten³, die natürlich keine Vorzugsrichtung haben werden.

¹ Die entgegengesetzte Annahme, daß die großen Exzentrizitäten besonders häufig sind, können wir wohl bei Systemen mit geringer Abplattung und geringem Rotationsmoment machen, z. B. bei den Kugelsternhaufen.

² Man kann dabei $e = 0$ als den Mittelwert ansehen und für e positive und negative Werte zulassen. Dies würde nämlich nur bedeuten, daß bei $e = 0$ die Perigalaktika und Apogalaktika vertauscht werden.

³ Zu den eigentlichen Beobachtungsfehlern kommen noch solche Fälle

Die Kurven $e = \text{const}$ entsprechen einer bestimmten Kategorie von Sternen mit einer bestimmten Bahnform. Betrachten wir die Gesamtheit aller Sterne des Systems, so können wir sie in den oben angegebenen Bereich $V = \sqrt{2}$ eingrenzen. Gibt es aber für die Bahnhalbachsen eine obere Grenze, die nur selten oder gar nicht überschritten wird, so ist der Bereich noch weiter durch den Kreis um O mit dem Radius für a_{max} eingengt, der kleiner als $\sqrt{2}$ sein muß. In der Tat fand OORT eine solche Grenze bei $V_{\text{max}} = V_c \cdot 1,22$, jenseits der sich keine einigermaßen verbürgte Geschwindigkeit findet, und er interpretiert diesen beobachteten Grenzwert dahin, daß er die Entweichungsgeschwindigkeit aus dem System darstelle, und daß der Unterschied gegen $\sqrt{2}$ aus der Abweichung vom NEWTONSchen Anziehungsgesetz folge. Ungeachtet dessen, daß eine solche Abweichung in merklichem Grade ziemlich sicher existieren wird, scheint mir dieser Betrag doch reichlich groß, und ich bin mehr geneigt, hierin eine endliche Grenze des Systems zu sehen. Beim NEWTONSchen Gesetz hieße dies, daß der Maximalwert der Bahnhalbachsen etwa $2 R$ betrage. Das wäre beträchtlich größer als LINDBLADS Annahme, aber immerhin ein sehr plausibler Wert.

Für die Sterne, deren Geschwindigkeitsvektoren auf der Strecke O—P liegen, die sich also in unserer Nähe im Apogalaktikum befinden, ist die perigalaktische Distanz $D_p = \frac{1-e}{1+e} R$; für $R = 6000$ Parsek und $e = 0,9$ wird $D_p = 300$ Parsek. Der Stern dringt also während seiner Bahnbewegung in den Kern ein. Natürlich wird hier die Bahnbewegung keineswegs mehr durch eine KEPLER-Ellipse approximiert werden können. Diese Bahn entspricht einer Asymmetrie von 200 km/sec der Bewegung, und da eine beträchtliche Zahl von Objekten, hauptsächlich unter den Mira-Sternen eine solche Bewegung aufweist, wird man annehmen können, daß die extremen Schnellläufer nicht nur Tauchbahnen in den Kern ausführen, sondern daß sie vielleicht sogar aus dem Kern entstanden sind.

Gehen wir von der Annahme ab, daß die Anziehungskraft nach dem NEWTONSchen Gesetze wirke, so können wir das Diagramm Abb. 5 nur noch qualitativ benutzen, da sich seine Dimensionen ändern. Die Kreise um O ändern ihren Radius, mit Ausnahme dessen für $a = 1$. Die Bahnen, die die einzelnen Sterne beschreiben, können wir noch als Ellipsen, allerdings mit Apsidenbewegung, betrachten. Der Punkt O entspricht nicht mehr der Bahnhalbachse $a = 1/2$, sondern irgendeinem anderen Wert,

hinzu, in denen besonders bei Sternen von großer Masse infolge einer Doppelsternbewegung mit sehr langer Umlaufzeit die Veränderlichkeit der Radialbewegung noch nicht erkannt wurde, so daß die an sich richtig gemessene Geschwindigkeit nicht die wahre Schwerpunktschwindigkeit darstellt. Von vielen Sternen existieren heute nur wenige Messungen aus einem verhältnismäßig kurzen Zeitintervall.

und die Entweichungsgeschwindigkeit ist nicht mehr $\sqrt{2}$. Die Ovale um P ändern ihr Achsenverhältnis, das nach Ableitung von LINDBLAD¹ mit dem Gradienten der Kraft zusammenhängt und den Wert $\frac{1}{2} \sqrt{3 + \frac{R}{F} \frac{dF}{dR}}$ besitzt. Bei NEWTONscher Kraft ist es 0,5, bei der elastischen 1,0. Die Beobachtung ergibt etwa 0,7. Es erscheint aber fraglich, ob dieser beobachtete Wert reell ist oder vielmehr durch Beobachtungsfelder überdeckt, so daß das wahre Achsenverhältnis doch beträchtlich näher bei 0,5 liegt.

5. Die räumliche Ausdehnung des Systems.

In einem dynamisch stabilen System muß die Streuung der Geschwindigkeiten in der dritten zur Hauptebene der Rotation senkrechten Dimension der Streuung in der radialen Richtung gleichen. Dies hat unter anderem JEANS² ausgeführt. Nur die Streuung in der tangentialen Richtung hat einen im allgemeinen anderen Wert, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde. Dieses Achsenverhältnis gilt allerdings nur dann, wenn das Gas, als das wir das Sternsystem hier auffassen, sehr dünn ist, so daß die mittlere freie Weglänge eines Moleküls groß gegen die Dimensionen der Bahnen ist. Wäre das Entgegengesetzte der Fall, so wäre die Streuung wie in einem gewöhnlichen Gas in allen drei Dimensionen gleich. Die dynamisch geforderte Gleichheit der Streuung in radialer und senkrechter Richtung ist aber im Sternsystem keineswegs vorhanden. Die \dot{Z} -Achse der Geschwindigkeitskörper für die einzelnen Sterngruppen ist entschieden kleiner als die \dot{R} -Achse, etwa von der Größe der tangentialen oder gar noch etwas kleiner. Dieser Tatbestand, der von den Gegnern der Rotationstheorie gelegentlich angeführt wird, beweist eben nichts anderes, als daß der dynamisch stabile Endzustand in unserem Sternsystem noch nicht eingetreten ist. JEANS³ zeigte, daß bei der in unserer Umgebung beobachteten Sterndichte ein Zeitraum von etwa $10^{23,5}$ Jahren erforderlich ist, um durch die gegenseitigen Störungen der Sterne, entsprechend den Molekülstößen in einem Gase, einen Gleichgewichtszustand eintreten zu lassen. Dieser Zeitraum ist größer als alle unsere Vorstellungen über die Lebensdauer der Sterne, die nach zwei verschiedenen Auffassungen einige 10^9 Jahre oder 10^{12} Jahre beträgt. Wir können also sagen, daß der einzelne Stern heute noch im allgemeinen dasselbe Flächenmoment und dieselbe Energiekonstante besitzt wie zur Zeit seiner Entstehung. Die Streuung der Geschwindigkeiten der Sterne sagt also nur etwas (heute noch nicht Deutbares) über die Entstehung der Sterne aus. Immerhin können wir vermuten, daß

¹ Medd. Stockholm 1928, Nr. 1.

² M. N. 82, 122 (1922).

³ Problems of Cosmogonie and Stellar Dynamics. Cambridge 1919, 225—229.

die in genäherten Kreisbahnen umlaufenden Sterne in ihrer heutigen Entfernung vom Zentrum aus der Urmaterie entstanden sind, während die in stark exzentrischen Tauchbahnen den Kern durchquerenden RR Lyrae- und Mira-Sterne dort ihre Entstehung haben. Die großen, für unsere Umgebung gültigen freien Weglängen und Zwischenzeiten können im Kern selbst nicht existieren.

Da die Gleichheit der beiden betrachteten Geschwindigkeitsstreuungen in unserem System nicht erfüllt ist, wollen wir das Verhältnis beider, das in der Nähe von 0,5 zu liegen scheint, mit α bezeichnen, wobei der Wert von α noch für die verschiedenen Sternkategorien verschieden sein mag. Es ist also $\sigma(\dot{Z}) : \sigma(\dot{R}) = \alpha$. Nun ist im NEWTONSchen Kräftefeld, wie weiter oben gezeigt wurde, $\dot{R} = V_c e$ und ferner, wenigstens beim Durchschreiten der Mittelebene, $\dot{Z} = V_c \sin i$. Wird $V_c = 1$ gesetzt, so ist die Dispersion in \dot{R} gleich der Dispersion in e , und das gleiche gilt für \dot{Z} und $\sin i$. Wir können also sagen, daß die Dispersionen von $\sin i$ und e die Gleichung $\sigma(\sin i) = \alpha \sigma(e)$ erfüllen werden.

Von vielen Sternkategorien können wir die Lagekoordinate Z direkt bestimmen, da wir die absolute Helligkeit und damit die Entfernung d also auch $Z = d \sin b$ kennen. Aus der beobachteten Streuung von Z um die Symmetrieebene der Milchstraße erhalten wir durch Multiplikation mit $\frac{\pi}{2}$ die Streuung der größten Erhebung über diese Ebene während der Bahnbewegung, und da $Z_{\max} = R \sin i$ ist, muß auch $\sigma(\sin i) = \frac{\pi}{2} \frac{\sigma(Z)}{R}$ sein. Die Dispersion in Z ist für die B-Sterne etwa 50 Parsek. Bei einer Entfernung des Zentrums von 6000 Parsek ergibt sich die Dispersion der Neigung zu 0,08, also noch etwas kleiner als für die großen Planeten des Sonnensystems. Die Geschwindigkeitsstreuung in der Z -Komponente für die B-Sterne ist nicht direkt meßbar, weil diese Sterne in höheren galaktischen Breiten fehlen und bei den kleinen Eigenbewegungen dieser Gruppe nur die Radialgeschwindigkeiten zuverlässige Bestimmungen ergeben können. Für $\alpha = 0,5$ ergibt sich $\sigma(e) = 0,02$ und $\sigma(W) = 8$ km/sec, das ist ein Wert, der mit den Beobachtungen sehr nahe übereinstimmt.

Aus obigem ergibt sich allgemein, daß die Dispersion der am sichersten zu beobachtenden radialen Geschwindigkeitsstreuung mit der Streuung der Z -Koordinate der Lage, also der Dicke des Systems, in folgender Beziehung steht

$$\sigma(Z) = 12,8 \alpha \sigma(\dot{R}),$$

worin Z in Parsek, \dot{R} in km/sec gemessen ist.

Diese Beziehung wird im folgenden Abschnitt zur Prüfung des Sternmaterials herangezogen werden.

Vor kurzem ist von ROSENHAGEN¹ die Frage aufgeworfen worden,

¹ A. N. 242, 435, 436 (1931).

ob sich die Rotationsgeschwindigkeit innerhalb des Systems mit dem Abstand von der Mittelebene ändere. Er glaubte auf Grund einer Untersuchung des Radialgeschwindigkeitsmaterials eine allerdings nicht sehr große und auch wenig klare Abhängigkeit von der galaktischen Breite gefunden zu haben. Theoretisch läßt sich erwarten, daß die Abweichung von der Größenordnung $i^2/2 = 1 - \cos i$ sei, also bei den kleinen Neigungen von höchstens einigen Graden in der Entfernung von wenigen hundert Parsek unmerklich bleiben muß. Da aber die am raschesten rotierenden Untersysteme eine ganz außerordentlich geringe Dicke haben, indem in einigen hundert Parsek die Dichte der zu ihnen gehörigen Sterne schon stark abgenommen hat, während die Systeme geringerer Rotationsgeschwindigkeit einen viel geringeren Dichteabfall zeigen, ist es durchaus möglich, daß in diesem Abstand von der Mittelebene bei Untersuchung eines Materials, das eine Scheidung in die Untersysteme nicht gestattet, eine Abnahme der Rotation eintritt, weil in dieser Entfernung der Prozentsatz der Sterne aus dem langsamer rotierenden System schon erheblich größer geworden ist. Immerhin ist eine Symmetrie zur Mittelebene auch hier unbedingt zu erwarten. ROSENHAGEN fand aber eine Andeutung für entgegengesetztes Verhalten nördlich und südlich der Symmetrieebene. Mir will scheinen, daß dies Phänomen durch eine nicht völlige Rotationssymmetrie des Systems erklärt werden kann, indem in einem so kleinen Raumteil wie er für unsere Untersuchung von heute zur Verfügung steht, bedeutende Unregelmäßigkeiten der Sternverteilung vorkommen werden. H. MINEUR¹ hat alle verfügbaren Radialgeschwindigkeiten in Mittelwerten über 96 Felder des Himmels nach Kugelfunktionen entwickelt. Eine Erklärung für seine Untersuchungen zu geben, wurde vom Autor ausdrücklich abgelehnt. Wenn auch das augenblickliche Resultat der beiden Untersuchungen noch gering ist, so muß doch die prinzipielle Wichtigkeit derartiger Untersuchungen hervorgehoben werden, da es für spätere Prüfungen der Rotationstheorie oder auch anderer Auffassungen unumgänglich nötig ist, sich nicht auf die Milchstraßenebene zu beschränken. Wenn wir von der Variation der Rotationsgeschwindigkeit mit dem Abstand von der Mittelebene absehen, so lauten die Formeln OORTS, da $d \cos b = r$ ist, für beliebige galaktische Breiten

$$W = A d \sin 2 l \cos^2 b,$$

$$T = A d \cos 2 l \cos b + B d \cos b$$

$$\text{oder } \mu = \frac{A}{4,74} \cos 2 l \cos b + \frac{B}{4,74} \cos b.$$

¹ Bull. Astr. 6, 355 (1930).

6. Vergleich der Theorie mit dem Beobachtungsmaterial.

Schon die eingangs erwähnten Sternzählungen ergaben, daß ein sehr hoher Prozentsatz aller Sterne in einer Schicht von wenigen hundert Parsek Dicke liegt. Noch deutlicher wird dies, wenn wir einzelne Spektraltypen betrachten, deren absolute Helligkeiten wir kennen oder wenigstens einigermaßen abschätzen können, gesondert betrachten, weil wir hieraus die Entfernung und den Abstand von der Mittelebene berechnen können.

Die W-O-B-Sterne liegen in einer besonders engen Schicht von höchstens 60 Parsek Halbdicke, für die K-Riesen beträgt die entsprechende Dicke etwa 150—200 Parsek, wie PANNEKOEK aus Abzählungen nach dem DRAPER-Katalog gefunden hat. Die A-Sterne liefern nach derselben Quelle dazwischenliegende Werte. Für die Mirasterne hat GYLLENBERG¹ schon vor längerer Zeit den Wert 300 Parsek abgeleitet, der aber sicher zu klein ist, da inzwischen viele neue Sterne dieser Art in größeren Entfernungen hinzuentdeckt wurden. Für die RR Lyrae-Sterne konnte ich² an einer Stichprobe zeigen, daß die Halbdicke etwa 1000 Parsek betragen muß. Für die Zwerge, die wir nur bis zu 50 Parsek oder noch viel geringerer Entfernung vollständig kennen, können wir eine Abnahme der Dichte natürlich nicht feststellen. Für die planetarischen Nebel, die sich teilweise bis zu 5000 Parsek Entfernung verfolgen lassen, findet sich ein mittlerer Abstand von etwa 350 Parsek.

Aus der oben abgeleiteten Beziehung zwischen der Geschwindigkeitsstreuung der Sterne und der Dicke des Systems können wir die direkt beobachtete Dicke mit der errechneten vergleichen, allerdings mit der Unsicherheit des empirischen Faktors α , der die Abweichung von der dynamischen Stabilität angibt, dieser Faktor wurde hier allgemein zu 0,5 angenommen. Es lassen sich für diese Untersuchungen nur die Radialgeschwindigkeiten benutzen, da sie allein in km/sec angebbar sind. Die beobachtete Radialgeschwindigkeit eines Sternes setzt sich aus vier Teilen zusammen: 1. seiner eigenen Spezialbewegung, die hier als Abweichung seiner Bahn von der Kreisform gedeutet wird, 2. der Abweichung der Sonnenbahn von der Kreisform, d. h. der Apexbewegung, 3. dem mit der Entfernung proportionalen Rotationseffekt, 4. dem sogenannten K-Effekt, d. h. der noch nicht geklärten Abweichung der mittleren Werte für die Gesamtheit der Sterne von Null, und der nur für die B-Sterne in gesichertem Maße auftritt. Ob er auf systematischen Messungsfehlern beruht, oder auf der relativistischen Rotverschiebung wegen des hohen Gravitationspotentials an der Oberfläche dieser Sterne, oder ob es sich um eine tatsächliche Auswärtsbewegung handelt, wie

¹ Medd. Lund 1917, Nr. 90.

² Vgl. Z. Astroph. 5, 395 (1932).

FREUNDLICH und VON DER PAHLEN¹ meinen, ist nicht völlig sicher. Wie ich aber vor kurzem gezeigt habe², handelt es sich schwerlich um eine reelle Bewegung, so daß wir diese Größe als einen systematischen Fehler betrachten können. Von diesen 4 Effekten muß sich nur der erste für die Gesamtheit der Sterne aufheben, so daß wir für die beobachteten Radialgeschwindigkeiten die Bedingungsgleichung ansetzen können

$$W = K + S \cos \mathcal{A} + A \bar{d} \sin 2(l - l_0) \cos^2 b.$$

\mathcal{A} ist hier der Abstand des Sternes von dem für die betreffende Gruppe gültigen Apex, S die Geschwindigkeit der Sonne gegen diesen Apex, l_0 ist die Länge des Zentrums. Man kann nun entweder die Koordinaten des Apex und S , sowie l_0 in der Ausgleichung mitbestimmen oder den Normalapex und die Geschwindigkeit $S = 20$ km/sec und $l_0 = 330^\circ$ als bekannt voraussetzen. Für die Sterne vom Bewegungstypus der B-Sterne ist dies sogar zweckmäßig, da die Apexkoordinaten anderweitig schon sehr viel besser bestimmt sind. Für die Sterngruppen mit starker Asymmetrie ist es wiederum zweckmäßig, an die beobachteten Radialgeschwindigkeiten die Korrektur für die normale Sonnenbewegung schon anzubringen und dann eine neue Apexbewegung in die Angleichung einzuführen, die in die Asymmetrierichtung 90° von der Länge des Zentrums weist und deren Geschwindigkeit S mitbestimmt werden soll. Soweit die Ausgleichungen von mir ausgeführt wurden, ist immer dies Verfahren angewandt worden, wobei die Länge des Zentrums zu 330° angenommen wurde.

Für alle untersuchten Objekte ergab sich nun mit Ausnahme der Mira-Sterne ein positiver Rotationseffekt, der in den meisten Fällen den mittleren Fehler bedeutend überschreitet. Für die relativ nahen Sterne ergab sich oftmals ein Wert für l_0 , der von 330° sehr stark abwich, aber bei den nahen Sternen ist der Rotationseffekt natürlich recht klein und unsicher zu bestimmen, und die Abweichungen fallen nur wenig ins Gewicht. Daß die Mira-Sterne mit ihrer großen Geschwindigkeitsstreuung und dem sehr schlechten Beobachtungsmaterial keinen Effekt erkennen lassen, ist nahezu selbstverständlich, zumal auch bei ihnen das allgemeine Rotationsmoment geringer ist, als bei den meisten anderen Gruppen.

Vielfach wurde anstatt der Unbekannten A die Größe $A\bar{d}$ ermittelt, indem ein mittlerer Abstand für alle Sterne angenommen wurde. Die Bestimmung dieser Größe ist sehr sicher, da aber die Distanzen der Sterne — es handelt sich eben um entfernte Sterne, für die sich nur theoretische Parallaxen angeben lassen — sehr ungenau bekannt sind, kann der numerische Wert für A noch keineswegs als sicher gelten. Die ersten Untersuchungen von OORT³ ergaben Werte in der Nähe von $A = +0,03$ km/sec Parsek, die später in Übereinstimmung mit Arbeiten

¹ Publ. Potsdam, Nr. 86 (1928).

² Z. Astroph. 2, 151 (1931).

³ B. A. N. Nr. 120.

von PLASKETT¹ und LINDBLAD² auf etwa die Hälfte herabgesetzt wurden. Ich habe für die W- und O-Sterne mit zuverlässig bekannten Radialgeschwindigkeiten eine Neubestimmung unternommen. Die mittlere absolute Helligkeit und Parallaxe wurde in der Weise ermittelt, daß ihr mittlerer Abstand von der Symmetrieebene gleich dem für die B-Sterne gesetzt wurde, die zu 55 Parsek bestimmt worden war³. Danach ist die mittlere absolute Helligkeit der W-Sterne $-2^m,8$ und der O-Sterne $-3^m,8$. Auch wurde in den Bedingungsgleichungen nicht $A\bar{d}$ als Unbekannte eingeführt, sondern es wurde für jeden einzelnen Stern der Abstand \bar{d} aus seiner scheinbaren Helligkeit berechnet. Hierbei wurden zwei verschiedene Annahmen gemacht, das eine Mal wurde die Absorption vernachlässigt, das andere Mal wurde sie gemäß einer Bestimmung von mir mit H. SCHNELLER⁴ zu 2^m pro 1000 Parsek angenommen. Es ergab sich dann für 24 Sterne ohne Absorption $A = +0,013 \pm 0,006$, und mit Absorption $A = +0,030 \pm 0,014$. Wenn auch die hier angesetzte Absorption etwas zu groß sein wird, ist es doch wahrscheinlich, daß der Wert für A, wie er sich aus den späteren Bestimmungen von OORT, von PLASKETT und von LINDBLAD ergab, zu klein ist. Der numerische Wert von A kann also noch erhebliche Korrekturen erfahren.

Die sichersten, d. h. den mittleren Fehler am meisten übersteigenden Werte für A liefern die O-B-c-Sterne, die bis zu recht großen Entfernungen Radialgeschwindigkeitsmessungen gestatten. Die planetarischen Nebel zeigen zwar auch den Rotationseffekt mit entsprechend großer Sicherheit, da aber ihre absoluten Helligkeiten nur sehr schlecht bekannt sind und umgekehrt aus der Bestimmung von A \bar{d} unter Annahme des für die anderen Sternklassen abgeleiteten Wertes von A ermittelt wurden, können sie natürlich nicht zur Feststellung der Größe von A dienen. Bei ihnen ist noch eine weitere Einschränkung nötig. Sie lassen sich nur in dem Intervall der galaktischen Längen von etwa $0-360^\circ$ verwenden, da in dem restlichen Gebiet sehr große Unregelmäßigkeiten vorkommen, die mit der Nähe des Kernes zusammenhängen, worauf neuerdings besonders ZANSTRA⁵ hingewiesen hat. In dem Gebiet von $300-360^\circ$ kommen abnorm hohe Radialgeschwindigkeiten vor, die zwischen 330° und 340° einen Vorzeichensprung aufweisen, wie er nach den erweiterten Formeln für die Rotation (Abb. 4) zu erwarten ist. Das Material ist aber noch viel zu dürftig, um den Versuch zu wagen, hieraus das Kraftgesetz in der Nähe des Zentrums abzuleiten.

Aus der Ausgleichung, die zur Bestimmung des Rotationseffektes führt, ergeben sich natürlich auch die Dispersionen der Radialgeschwin-

¹ M. N. 88, 395 (1928).

² M. N. 90, 503 (1930).

³ Veröff. Berlin-Babelsberg 8, H. 5.

⁴ Z. Astroph. 1, 339 (1930).

⁵ Z. Astroph. 2, 329 (1931).

digkeiten. Diese fallen aber wegen der großen Beobachtungsfehler der einzelnen Bestimmungen der Radialgeschwindigkeiten viel größer aus, als der tatsächlichen physischen Streuung entspricht. Aus der Geschwindigkeitsdispersion errechnet sich die Dispersion in Z , die Dicke des Systems.

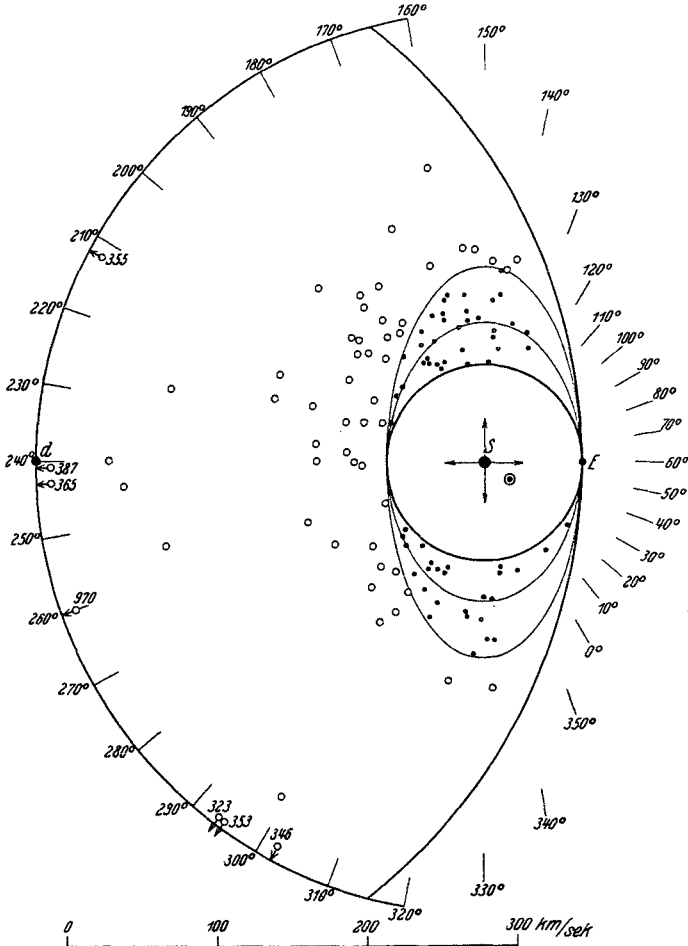


Abb. 7. Die Schnellläufer in der Rotationsebene.
 d entspricht O in Abb. 5, S entspricht P , Mittelpunkt der Längen ist S .

In der folgenden Tabelle sind für eine Reihe von Sterngruppen die Größen A , S , K , $\sigma(W)$, $\sigma(Z)_W$, $\sigma(Z)_M$ aus verschiedenen Quellen zusammengestellt. S ist hier die nach Abzug der normalen Apexbewegung der Sonne resultierende Asymmetriebewegung der betreffenden Sterngruppe. Sie ist in km/sec angegeben, und ein negatives Zeichen bedeutet das Zurückbleiben gegenüber der zirkulären Rotation der großen Mehr-

Tabelle.

Objekte	Zahl	A	S	K	$\sigma(W)$ km/sec	$\sigma(Z)_W$ Parsek	$\sigma(Z)_M$ Parsek	Quelle
W-O ohne Absorption	24	+ 0,013 \pm 0,006	+ 3,8 \pm 9,3	+ 0,2 \pm 6,4	\pm 26:	160:	55	BOTTLINGER
W-O mit	24	+ 0,030 \pm 0,014	+ 4,0 \pm 9,5	- 0,5 \pm 6,5	\pm 26:	160:	55	} einige Sterne mit großen } Abweichungen fortgelassen
W-O ohne	18	+ 0,017 \pm 0,003	+ 5,1 \pm 4,9	+ 4,3 \pm 3,1	\pm 11	67	55	
W-O mit	18	+ 0,037 \pm 0,005	+ 3,5 \pm 5,9	+ 3,5 \pm 2,8	\pm 9	57	55	
R 8-N 8	28	+ 0,010 \pm 0,012	- 0,1 \pm 6,0	+ 8,1 \pm 2,5	\pm 20	126	200	"
R 0-R 5	26	+ 0,020 \pm 0,012	+ 6,8 \pm 13,5	+ 1,3 \pm 7,6	\pm 35	220	(200)	"
S-Se	16	- 0,014 \pm 0,032	- 26,0 \pm 16,0	+ 8,4 \pm 8,5	\pm 26	164	...	"
B 0-B 2	47	+ 0,018 \pm 0,005			\pm 8	50	55	OORT, B.A.N Nr 132, 1927
B 3-B 5	159	+ 0,013 \pm 0,006			\pm 8	50	55	"
c	93	+ 0,024 \pm 0,006			< \pm 16:	< 100	55	"
δ Cep	13	+ 0,021 \pm 0,012			\pm 12	75	55	"
A-M	411	+ 0,028 \pm 0,012			\pm 16	100	200:	"
B 0-M (Mittelwert)	723	+ 0,028 \pm 0,003			—	—	—	"
M 1 e-M 5 e	55	- 0,030 \pm 0,043	- 142		\pm 88	550	> 300	" B.A.N Nr 120 (1927)
Planetarische Nebel	37	[+ 0,106 \pm 0,027]	- 13		\pm 30	200	240	ZANSTRA: Z. Astroph. 2, 334
Schnellläufer	22		- 267		\pm 200	1250	—	STRÖMBERG, M.W Contr. 292
R R-Lyrae Sterne	26		- 90		\pm 74	470	1000	"
Kugelsternhaufen	18		- 264		\pm 117	750	8000	"
Calciumwolken	—		0		5	31	—	
O-B 5	549	+ 0,0155 \pm 0,0007						PLASKETT, MN 88, 402
B-K	—	+ 0,017 \pm 0,004						LUNDBLAD, MN 90, 512

zahl der Sterne. $\sigma(Z)_W$ ist die aus der Geschwindigkeitsdispersion berechnete, $\sigma(Z)_M$ die auf Grund von Helligkeitsparallaxen berechnete Schichtdicke für die betreffende Sternart. Der eingeklammerte Wert in der Spalte A deutet darauf hin, daß hier nicht die absolute Größe des Rotationseffektes angegeben wurde, sondern, wegen der unbekanntenen absoluten Helligkeit und Entfernung der betreffenden Objekte eine Größe $A d_0$, worin d_0 dem Betrage nach unbekannt ist. Die beiden Spalten mit der Systemdicke stimmen in dem Maße überein, wie man es verlangen kann. Bei großen Werten von e und i stimmt natürlich die Beziehung $12,8 a \sigma(W) = \sigma(Z)$ nicht mehr.

Die deutlichste Übereinstimmung mit der Rotationstheorie zeigen aber die Schnellläufer in unserer unmittelbaren Umgebung. Die Abb. 7 ist im wesentlichen von OORT¹ übernommen. Es sind nur die Schnellläufer eingezeichnet, deren Raumgeschwindigkeit aus Eigenbewegung, Parallaxe und Radialgeschwindigkeit berechnet werden konnte. S bedeutet den zirkulär laufenden Idealstern, \odot die Sonne und d den Geschwindigkeitsnullpunkt, wie in Abb. 5. Die Kreisgeschwindigkeit wurde zu 300 km/sec angenommen. Es sind alle die Geschwindigkeiten eingezeichnet, deren Projektion in die Milchstraßenebene in Bezug auf S den Betrag von 65 km/sec überschreiten, dies bedeutet für den Punkt E eine Geschwindigkeit von 365 km/sec. In einem weiten Bereich um $l = 60^\circ$ fehlen die Sterne vollständig. Aber auf der Gegenseite, wo man den Maximalwert erwarten sollte, wenn man die Häufigkeit nach galaktischen Längen auszählt, befindet sich ein sekundäres Minimum, das von zwei Maxima bei 180° und 300° eingeschlossen ist. Diese Beobachtung wurde von FREUNDLICH und VON DER PAHLEN² gegen die Rotationstheorie angeführt. Sie ergibt sich aber als selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß die Schnellläufer als eine Kategorie von Sternen mit großer Bahnexzentrizität aufzufassen sind. Dann ist eine Abgrenzung nicht durch einen Kreis, wie es OORT provisorisch tat, vorzunehmen, sondern durch eine Ellipse für $e = \text{const}$. Ich habe hier zwei Ellipsen eingezeichnet, das eine Mal mit dem Achsenverhältnis 0,5, entsprechend einer KEPLERSchen Bewegung, das andere Mal 0,7, entsprechend der beobachteten Geschwindigkeitsellipse. Zählt man nun die Sterne in Intervallen von 10° Länge aus, so verschwindet bei einiger Glättung, die bei dem geringen Material notwendig ist, im ersten Falle das Minimum vollständig, und auch im zweiten Falle ist es ziemlich bedeutungslos geworden. In Abb. 8 sind beide Kurven sowie die von OORT eingezeichnet.

Drei Sterne in Abb. 7 zeigen eine Geschwindigkeit, die 300 km/sec etwas überschreitet. Wenn diese Bestimmungen richtig sind, so heißt

¹ B. A. N. 4, 273 (1928).

² Z. Astroph. 1, 200 (1930).

das, daß diese drei Sterne rückläufig sind. Der Stern Cincinnaty 2018/9 bei der Länge 260° zeigt eine Geschwindigkeit von fast 1000 km/sec und ist der einzige, der außerhalb des Grenzkreises um d zu liegen kommt. Seine Radialgeschwindigkeit beträgt 300 km/sec und seine Parallaxe ist äußerst unsicher. Dieser Stern, sowie RZ Cephei und W Virginis, die auf Grund ihrer Eigenbewegung und sehr fraglichen Parallaxen Bewegungen von über 1000 km/sec zeigen, können nicht ins Gewicht fallen¹. Außerdem ist es natürlich möglich, daß es vereinzelte intergalaktische Feldsterne gebe, die nur zufällig unser System durchschreiten.

Es kann nicht die Aufgabe dieser kurzen zusammenfassenden Abhandlung sein, das Beobachtungsmaterial in allen Einzelheiten zu diskutieren. Es ist bereits eine ausführlichere Darstellung hierüber in Arbeit.

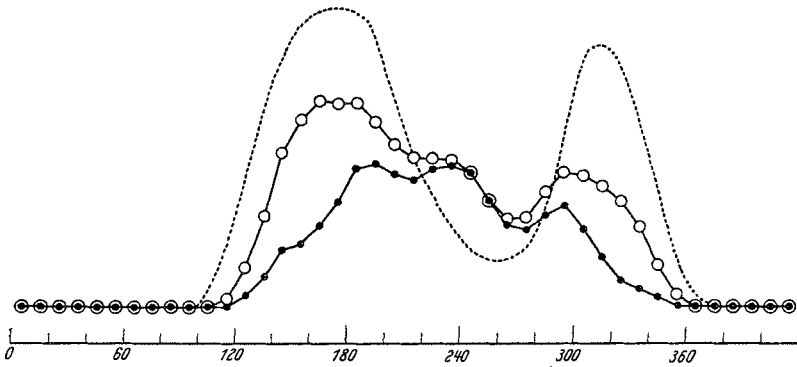


Abb. 8. Die Häufigkeitskurve der Schnellläufer.
 Die Häufigkeit nach OORT (Kreisbegrenzung), -o-o-o- die Häufigkeit bei Begrenzung durch eine Ellipse mit dem Achsenverhältnis 0,7, -●-●-●- die Häufigkeit bei Begrenzung durch eine Ellipse mit dem Achsenverhältnis $1/2$ (NEWTONSche Kraft).

Im allgemeinen ist die Theorie mit den Beobachtungen im gutem Einklang. Die errechneten Dimensionen des Systems wie Abstand der Sonne vom Zentrum, äquatorialer Durchmesser des Systems, Rotationsdauer und Masse sind natürlich nur mit sehr geringer Genauigkeit angebar. Am zuverlässigsten scheint mir noch die Sonnengeschwindigkeit mit 300 km/sec und mit einem mittleren Fehler von höchstens 20% angebar zu sein.

Einige Einwände, die gelegentlich gegen die Rotationstheorie erhoben werden, sollen hier nochmals angeführt und soweit es noch nicht geschehen, diskutiert werden. Die stellarstatistisch erschlossene Dichteabnahme in allen Richtungen von der Sonne weg, die zur Annahme eines örtlichen Sternensystems geführt hat, ist nach der hier vorgetragenen Auffassung in der galaktischen Ebene nur scheinbar und durch die Ab-

¹ Der weiße Zwerg $o^b 44^m + 5^0$ hat eine Bewegung fast senkrecht zur Milchstraße und hart an der parabolischen Grenzgeschwindigkeit.

sorption des Lichtes in der galaktischen Schicht vorgetäuscht. Die Frage nach dieser Absorption wurde nach mehreren Ansätzen anderer Autoren in früheren Jahren eigentlich erst von TRUMPLER richtig gewürdigt¹. Er erschloß sie aus der Diskrepanz zwischen dem scheinbaren Durchmesser und der scheinbaren Helligkeit bei galaktischen Sternhaufen in verschiedenen Entfernungen und fand sie im Gebiet der photographischen Strahlen zu 0,67 Größenklassen pro 1000 Parsek. Daß in einigen eng begrenzten Himmelsarealen, und zwar fast ausschließlich in der Milchstraßenebene, stark absorbierende Wolken existieren, und zwar schon in Entfernungen von weniger als 200 Parsek, war längst bekannt. Aber man beruhigte sich immer damit, daß es sich um ganz kleine Areale handelte. Daß es außer diesen stark absorbierenden und ziemlich scharf begrenzten noch viele diffuse und nur unscharf gegen die Umgebung sich abhebende Absorptionsgebiete geben werde, die darum wenig oder gar nicht auffallen, wurde meistens übersehen. Der stärkste Beweis für das Vorhandensein einer Absorption ist aber die zunehmende Gelbfärbung von Objekten gleichen Spektraltypus mit wachsenden Entfernungen, im Sinne einer selektiven Absorption, die zwischen der photographischen und visuellen Helligkeit pro 1000 Parsek 0,3 Größenklassen ausmacht und als absolut gesichert gelten kann. Ein örtliches Sternsystem kann aber im Rahmen der Rotationstheorie kaum existieren, denn in Anbetracht des abschätzbaren allgemeinen Gravitationsfeldes müßte die Dichte eines stabilen Haufens mindestens zwei Sonnenmassen pro Kubikparsek betragen, während die beobachtete Sterndichte in unserer Umgebung etwa den zwanzigsten Teil dieses Wertes ergibt.

Die Annahme von Rotationssymmetrie innerhalb unseres Systems ist natürlich nur die erste und ganz rohe Annahme. Es wird, wie schon der Anblick des Himmels zeigt, große Unregelmäßigkeiten geben. Die Frage, ob das System ein Spiralnebel sei, kann vorläufig auf Grund der Beobachtungen kaum angeschnitten werden. Eine Deutung durch zufällige oder vielleicht auch tiefergehende Unregelmäßigkeiten, die mit der Struktur des Systems und einer Abweichung von der reinen Rotationssymmetrie zusammenhängen, könnte auch die beobachtete Abweichung des Vertex von der Richtung zum Mittelpunkt erfahren. Die radiale Richtung ist nach SHAPLEY 325°, nach den Untersuchungen über den Rotationseffekt etwa 330°, und einen noch etwas größeren Wert liefern die planetarischen Nebel mit großen Radialgeschwindigkeiten, nämlich 330—340°. Demgegenüber liegen die verschiedenen Vertexwerte bei etwa 350°. Einige Untersuchungen über den Rotationseffekt der mittelhellen Sterne, hauptsächlich der Typen A und K, zeigen für die Länge des Zentrums l_0 dieselbe Abweichung^{2, 3} und LINDBLAD weist darauf hin,

¹ LICK: Obs. Bull 1930, Nr. 420.

² LINDBLAD: M. N. 90, 503.

³ REDMAN: M. N. 90, 690; 92, 107.

daß in dieser Richtung die Bewegung des Bärenstromes vor sich gehe, der außer den zuverlässig bekannten etwa 20 hellen Sternen anscheinend noch eine große Zahl schwacher Sterne enthält. Es mag sein, daß eine Art Unterströmung aus dieser Sterngruppe den ganzen Raum unserer Umgebung erfüllt und somit eine Überbesetzung des Geschwindigkeitskörpers in einer bestimmten Richtung entsteht, die eine Unregelmäßigkeit erzeugt, die in einigen hundert Parsek Entfernung vielleicht nicht mehr existiert und durch andere Unregelmäßigkeiten abgelöst sein kann.

Die B-Sterne sowie eine gewisse Anzahl lichtschwächerer Sterne anderer Typen zeigen bekanntlich die Erscheinung des Vertex nicht und überhaupt keinerlei ellipsoidische Geschwindigkeitsverteilung, weshalb HALM vor zwei Jahrzehnten sie im Gegensatz zu den beiden KAPTEYNschen Strömen als Strom 0 bezeichnet hatte. Im Sinne der Rotationstheorie ist es nun ganz selbstverständlich, daß solche Sternarten, die nur wenig exzentrische Bahnen besitzen, eine so kleine Geschwindigkeitsstreuung zeigen, daß die Verschiedenheiten in den einzelnen Richtungen durch die zufälligen Beobachtungsfehler völlig überdeckt werden, worauf ich schon früher hingewiesen hatte¹. Zwei andere Einwände, die beiden Maxima der Schnellläufer und die verschiedene Geschwindigkeitsstreuung in radialer und senkrechter Richtung, waren schon diskutiert. Die erste Erscheinung ist eine notwendige Folge der Theorie und spricht darum gerade für sie, die zweite wäre nur stichhaltig, wenn wir einen stabilen Endzustand annehmen müßten, was aber niemals behauptet worden ist.

Wenn ich zusammenfassend das Bild, das wir uns vom Sternsystem gegenwärtig machen können, in der idealisierten rotationssymmetrischen Form noch einmal darstellen will, so können wir entsprechend der Einteilung von LINDBLAD in Untersysteme die Sterne in drei verschiedene Bewegungskategorien einordnen, die in eine sehr lockere Parallele zu den großen Planeten, den Planetoiden und den Kometen gesetzt werden können, wobei die Frage gänzlich offengelassen werden soll, ob diese Kategorien einigermaßen streng voneinander geschieden sind oder kontinuierlich ineinander übergehen.

System I, das am stärksten abgeplattete System, enthält die Sterne der großen Massen, die Übergiganten. Die Neigungen der Bahnen sind in der Regel unter 1° , die Exzentrizitäten unter 0,02. Ihm gehören fast alle W-O-B-c-Sterne und ein Teil der A-Sterne sowie die noch sehr unvollständig geklärten Calciumwolken an.

System II enthält vorwiegend Sterne mittelgroßer Masse. Die Bahnneigungen liegen bei 3° , die Exzentrizitäten bei 0,1. Die Dicke des Systems ist einige hundert Parsek. Die Hauptvertreter dieser Gruppe sind die K-Riesen, ein Teil der A-Sterne, eine sehr große Anzahl von

¹ Veröff. Berlin-Babelsberg 8, H. 5.

Zwergen, ferner die seltenen Typen N und die planetarischen Nebel. Wahrscheinlich gehört auch die Majorität der Novae diesem System an.

System III weist als auffallendste Vertreter die Mira-Sterne und die RR-Lyrae-Sterne auf, daneben aber viele Zwerge, einige R- und N-Sterne auf. Neigungen und Exzentrizitäten der Bahnen sind sehr groß. Ein Teil der Sterne führt zweifellos Tauchbahnen in den Kern aus.

Die Kugelsternhaufen mit ihrer starken Asymmetrie der Bewegung gehören auch zu diesem System III, müssen aber gesondert behandelt werden.

Welche Dimensionen der Kern, der einen beträchtlichen Teil der Gesamtmasse des Systems zu besitzen scheint, aufweist, können wir nicht sagen. Er scheint hinter den dunklen Wolken der Milchstraße verborgen zu liegen. Die Milchstraße ist hier in weitem Umfange durch diese Wolken in zwei Äste geteilt. Der polare Halbmesser des Kernes beträgt jedenfalls weniger als die halbe Breite der Milchstraße, die an dieser Stelle 10^0 mißt. Bei einer Entfernung von 6000 Parsek beträgt der Halbmesser also höchstens 1000 Parsek. Die helle große Sagittariuswolke, die genau in dieser Länge bei -6^0 Breite liegt, besitzt anscheinend eine Entfernung von nur 2000 Parsek¹, liegt also viel näher als der Kern.

7. Die Kugelsternhaufen und die Magellanschen Wolken.

Von 18 Kugelsternhaufen und den beiden MAGELLANSCHEN Wolken kennen wir die Radialgeschwindigkeiten. Mit Hilfe der ebenfalls bekannten Bahngeschwindigkeit der Sterne unserer Umgebung um den Schwerpunkt des Systems gegen den Punkt des galaktischen Äquators von der Länge 60^0 können wir die radiale Komponente der Bewegung dieser Objekte gegen den Schwerpunkt des Systems ebenfalls bestimmen, indem wir die Wirkung der Sonnenbewegung

$$V = 300 \cos b \sin (l - 330^0) \text{ km/sec}$$

abziehen. Von all den genannten Objekten kennen wir außerdem auf Grund der Cepheiden-Parallaxen die räumlichen Koordinaten XYZ in Bezug auf die Sonne und somit auch in Bezug auf den in 6000 Parsek anzunehmenden Schwerpunkt des Systems. Aus dem Abstand vom Zentrum können wir unter der Annahme, daß die Kreisgeschwindigkeit in 6000 Parsek 300 km/sec beträgt und daß ein NEWTONSches Kraftfeld herrsche, für jedes Objekt die Entweichungsgeschwindigkeit berechnen.

Die gemessene und auf den Schwerpunkt reduzierte Radialgeschwindigkeit muß in jedem Einzelfalle unter diesem berechneten Grenzwert bleiben. Im Mittel muß, wenn keine der drei Komponenten bevorzugt ist, das $\sqrt{3}$ fache der absoluten Radialgeschwindigkeit unter diesem Grenzwert bleiben. Es zeigt sich bei den 18 Kugelsternhaufen, daß alle

¹ Z. Astroph. 5, 380 (1932).

Einzelwerte unter dem Grenzwert bleiben und das größte Verhältnis beider in einem Falle 0,84 beträgt. Das Mittel aus allen ist 0,34, so daß $0,34 \sqrt{3} = 0,59$ etwa dem Verhältnis der Kreisgeschwindigkeit zur parabolischen entspricht. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Kugelsternhaufen dynamisch unserem System angehören. Das ist natürlich nichts Neues, aber dies Argument ist bisher noch nicht angeführt worden.

Für die beiden MAGELLANSchen Wolken, die gegen die Sonne Geschwindigkeiten von +280 und +170 km/sec aufweisen, reduziert sich die absolute Geschwindigkeit auf +20 und -20 km/sec für die große und kleine Wolke, während die Entweichungsgeschwindigkeit nahe bei 200 km/sec liegen muß. Wenn wir auch die transversalen Geschwindigkeiten beider Objekte nicht nennen, so ist es doch hiernach sehr wahrscheinlich, daß die Raumgeschwindigkeit unter dieser Grenze liegt und die beiden Gebilde Satelliten unseres Sternsystems sind. Aus dem Abstand vom Zentrum errechnet sich unter Annahme einer Kreisbahn eine Umlaufzeit von der Größenordnung 10^9 Jahre.

Für den nächsten Spiralnebel, den Andromedanebel, dagegen ist bereits die reduzierte Radialgeschwindigkeit das Doppelte der rechnerischen Entweichungsgeschwindigkeit. Von dem etwa 200 000 Parsek entfernten Objekt NGC 6822, das mit den MAGELLANSchen Wolken große Ähnlichkeit hat, kennen wir keine Radialgeschwindigkeit.

Zum Schlusse gebe ich noch eine schematische Abbildung des Sternsystems, wie man es sich nach den vorliegenden Erörterungen vorstellen könnte. Es sind in dieser Darstellung Gebilde aus ganz verschiedenen galaktischen Längen in eine Schnittebene zusammengeschoben, das Bild ist also nur ein Schema, keineswegs aber eine Projektion. S. Abb. 9.

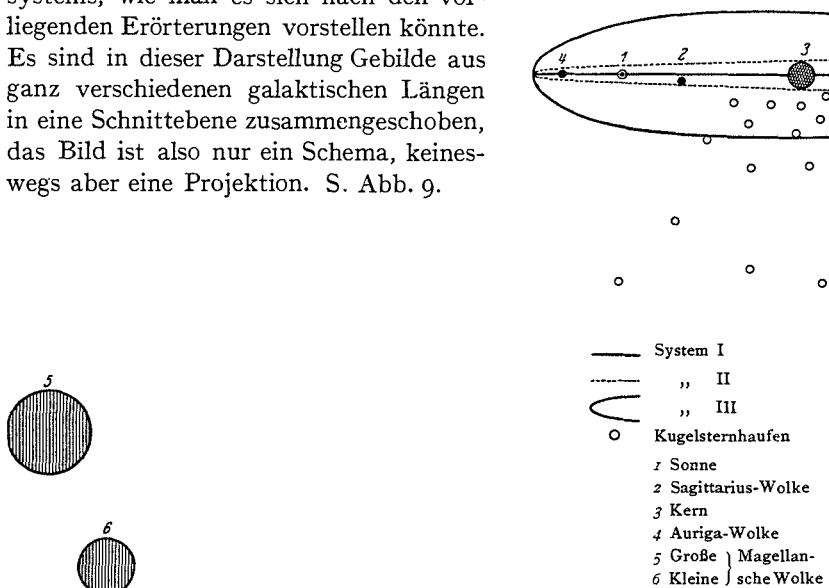


Abb. 9. Ein Schema des Sternsystems.

Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen.

Von F. KIRCHNER, München¹.

Mit 53 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
Einleitung		64
I. Die Bedeutung der LAUESchen Theorie der Röntgeninterferenzen für die Elektroneninterferenzerscheinungen in Kristallen		66
Durchgang von Elektronenwellen durch dünne Kristalle		70
Interferenzen diffuser Strahlen		73
Reflexion an dicken Kristallen		80
Die Kristallobersfläche als zweidimensionales Gitter		85
II. Interferenzintensität und Strukturforschung		90
III. Verschiedene Anwendungen schneller Elektronenstrahlen zu Strukturuntersuchungen		96
Kristalle in Kollodiumfilmen		96
Polykristalline Filme verschiedener Substanzen		99
Oberflächenstrukturen		109
IV. Inneratomare Interferenzen		114
V. Innermolekulare Interferenzen		120
Röntgeninterferenzen		124
Elektroneninterferenzen		127

Einleitung.

Die Entdeckung der Röntgeninterferenzen durch M. v. LAUE, W. FRIEDRICH u. P. KNIPPING (40) ist bekanntlich der Ausgangspunkt für die Erschließung von zwei vollständig neuen, großen Forschungsgebieten geworden: der Röntgenspektroskopie und der Kristallstrukturforschung. Der gewaltige Einfluß der Entdeckung — nicht nur auf die Entwicklung der Atomphysik, und damit auf die gesamte Physik, sondern auch auf Mineralogie, Chemie und Technik — hat sich trotz der intensivsten Forscherarbeit in allen Kulturländern während der 20 Jahre, die seit der Entdeckung vergangen sind, auch heute noch nicht annähernd erschöpft. Die Kristallstrukturforschung, die unmittelbar im Anschluß an die LAUESche Entdeckung von W. H. u. W. L. BRAGG begründet wurde, hat sich aus den ersten tastenden Versuchen zu einem

¹ Dieser Bericht wird im Hinblick auf den Abschluß des zweiten Jahrzehnts seit der LAUESchen Entdeckung erstattet.

reizvollen, aber sehr ausgedehnten Spezialgebiet entwickelt; ihre Anwendungen auf die verschiedensten Gebiete können noch nicht entfernt als abgeschlossen betrachtet werden¹. Die Röntgenspektroskopie hat wohl die Zeiten ihres größten Einflusses auf die Lehre vom Atombau bereits hinter sich; die Verfeinerung der röntgenspektroskopischen Beobachtungen fördert aber auch heute noch viele neue Ergebnisse zutage, die sowohl für physikalische, wie auch für chemische Fragen, z. B. nach dem Bau der äußeren Atomhülle, von großer Bedeutung sind. Auch die röntgenspektroskopische Meßtechnik selbst hat erst in den letzten Jahren durch die Möglichkeit absoluter Wellenlängenmessungen einen neuen großen Anstoß bekommen.

Alle diese Fortschritte auf den verschiedensten Gebieten haben sich organisch, fast zwangsläufig aus der im Jahre 1912 gewonnenen Erkenntnis heraus entwickelt, daß das vorher schon seit vielen Jahren in mineralogischen Hypothesen eine Art von Schattendasein fristende Raumgitter der Kristalle zu Interferenzversuchen vorzüglich geeignet ist für solche Strahlen, deren Wellenlänge noch kleiner ist als der Abstand benachbarter Atome im Raumgitter. Das Wesentliche der Entdeckung vom Jahre 1912 bestand ja gerade in der Feststellung, daß die Röntgenstrahlen beim Durchgang durch das Raumgitter eines Kristalls charakteristische Interferenzerscheinungen zeigen.

Eine vollkommen neue und überraschende Anwendung der Raumgitter der Kristalle hat uns aber das zweite Jahrzehnt nach der LAUESchen Entdeckung gebracht: nämlich den eindeutigen experimentellen Nachweis der Materiewellen, die nach den Überlegungen von L. DE BROGLIE und E. SCHRÖDINGER als vollkommen neue, bisher noch nicht beobachtete Wellenerscheinung mit jeder Art von bewegter Materie verknüpft sein sollten. Zum experimentellen Nachweis der Materiewellen (21) dienten die aus der Röntgenstrukturanalyse bekannten Kristallgitter; auch die weitere Erforschung der Interferenzen von Materiewellen und ihre Anwendung auf Strukturprobleme hielt sich zunächst eng an die sicheren Ergebnisse der Röntgeninterferenzen. Wir werden zwar sehen, daß vor allem die Interferenzen von schnellen Elektronen inzwischen schon mannigfache Ergebnisse geliefert haben, die über die Röntgeninterferenzen hinausgehen; der Schlüssel zum Verständnis für die meisten dieser Ergebnisse steckt aber fast stets schon in den fundamentalen Überlegungen, die M. v. LAUE vor 20 Jahren zur Deutung der Röntgeninterferenzen gemacht hat.

¹ Im letzten Band dieser Ergebnisse hat U. DEHLINGER über die Anwendungen in der Metallkunde berichtet, die allein ein großes Spezialgebiet darstellen.

I. Die Bedeutung der LAUESchen Theorie der Röntgeninterferenzen für die Elektroneninterferenzerscheinungen in Kristallen.

Die Möglichkeit, eine Wellenstrahlung als Sonde für atomare Dimensionen zu benutzen, beruht darauf, daß eine Wechselwirkung zwischen der Strahlung und den Atomen bzw. den Bausteinen der Atome besteht. Über den genauen Verlauf dieser Wechselwirkung brauchen wir zunächst gar nicht unterrichtet zu sein; es genügt zu wissen, daß er bei verschiedenen Atomen gleicher Art bzw. bei den die Atome konstituierenden Teilchen stets der gleiche ist. Aus der Erfahrung wissen wir, daß Röntgenstrahlen wie Elektronenstrahlen beim Auftreffen auf Materie zerstreut werden; die Ursache für diese Zerstreung ist gerade die Wechselwirkung zwischen den Strahlen und den Atomen bzw. ihren Bestandteilen.

Die beobachtete Zerstreung entsteht durch eine Überlagerung der Zerstreung von vielen einzelnen, kleinen Streuzentren.

Wenn also eine Wellenstrahlung — wir wollen eine Kugelwelle

$$\frac{e^{-ik(s_0 r)}}{r}$$

annehmen¹ — auf Materie auftrifft, dann wird jeder Punkt, in dem sich streuende Materie befindet, zum Ausgangspunkt einer Streuwelle, die wieder die Form einer Kugelwelle haben mag, also im Abstand R vom Streuzentrum darzustellen ist durch

$$\frac{e^{-ik'(s R)}}{R}$$

Aus der Erfahrung wissen wir, daß die Frequenz der uns hier interessierenden Streustrahlung mit der Frequenz der Primärstrahlung übereinstimmt (d. h. $k = k'$); wir setzen weiter voraus, daß alle elementaren Streuwellen mit der Primärwelle und damit auch untereinander kohärent sind. (Eine etwaige Phasenverschiebung zwischen Streuwelle und Primärwelle wird dadurch nicht ausgeschlossen; sie muß nur bei allen elementaren Streuprozessen die gleiche sein.) Bei der Überlagerung der verschiedenen Streuwellen haben wir nun genau so, wie in der gewöhnlichen Interferenzoptik, zu berücksichtigen, daß einmal die verschiedenen Streuzentren verschieden stark auf die ankommende Wellenstrahlung ansprechen und daß zweitens die einzelnen Streuwellen entsprechend ihren „Gangunterschieden“ mit verschiedener Phase im „Aufpunkt“ ankommen. Bezeichnen wir die Lage des m -ten Streuzentrums durch seinen

¹ Wir bezeichnen mit s_0 bzw. s Einheitsvektoren, die die Richtung der ankommenden bzw. gestreuten Strahlung angeben; ferner bedeutet $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, bzw. $k' = \frac{2\pi}{\lambda'}$.

radius vector \mathbf{r}_m vom Anfangspunkt, dann ist der Wegunterschied der m -ten Streuwelle gegenüber der Streuwelle vom Anfangspunkt, wie geometrisch leicht einzusehen ist, gegeben durch

$$(\mathbf{r}_m \mathbf{s}) - (\mathbf{r}_m \mathbf{s}_0) = (\mathbf{r}_m, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0).$$

Der zugehörige Phasenunterschied ist $k(\mathbf{r}_m, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$; jede Streuwelle ist demnach vor der Überlagerung mit ihrem Phasenfaktor $e^{ik(\mathbf{r}_m, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0)}$ zu multiplizieren. Das Streuvermögen des m -ten Streuzentrums wollen wir mit M. v. LAUE durch den Faktor Φ_m charakterisieren; bei einer kontinuierlichen Verteilung der streuenden Materie würde Φ als Funktion der Ortskoordinaten die Dichteverteilung der streuenden Materie bezeichnen. Wenn wir schließlich noch berücksichtigen, daß wir in hinreichend großer Entfernung die Abstände R des Aufpunktes vom Streuzentrum für alle Streuwellen als gleich annehmen können, dann erhalten wir als Resultat der einfachen Überlagerung von *sämtlichen* Streuwellen:

$$\frac{e^{-ikR}}{R} \cdot \sum \Phi_m \cdot e^{ik(\mathbf{r}_m, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0)} \quad (\text{I})$$

bzw. bei kontinuierlicher Verteilung der streuenden Materie:

$$\frac{e^{-ikR}}{R} \cdot \int \Phi_{(x, y, z)} e^{ik(\mathbf{r}, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0)} d\tau. \quad (\text{Ia})$$

Indem wir in dieser Weise die einzelnen Streuwellen superponieren, setzen wir voraus, daß die Primärstrahlung bei dem ganzen Streuvorgang nur so wenig geschwächt wird, daß wir ihre Intensität noch in allen Streuzentren als praktisch gleich groß annehmen können, und daß die gesamte Rückwirkung aller übrigen Streuzentren auf das jeweils betrachtete klein bleibt gegenüber der Wirkung der Primärstrahlung. Mit dieser Voraussetzung begnügen wir uns, wie es auch M. v. LAUE in seiner grundlegenden Arbeit vom Jahre 1912 getan hat, mit einer „wellenkinematischen“ Betrachtung des Interferenzvorganges; es sei aber schon hier bemerkt, daß bei Kristallinterferenzen die obigen Bedingungen für die Anwendbarkeit der wellenkinematischen Theorie für Röntgenstrahlen nicht immer und für Elektronenstrahlen nur unter besonders günstigen Versuchsbedingungen erfüllt sind. Für Röntgenstrahlen haben DARWIN (19) und P. P. EWALD (34) unabhängig voneinander durch Mitberücksichtigung der Wirkung der Streustrahlen auf die Primärstrahlung und die übrigen Streuzentren eine „dynamische“ Interferenztheorie der Röntgenstrahlen entwickelt, die von H. BETHE (7) auf die Elektroneninterferenzen übertragen wurde. Diese Theorie hat zu einigen prinzipiell wichtigen Resultaten geführt; sie gestattet z. B. eine quantitative Erklärung der von der SIEGBAHSschen Schule gefundenen Abweichungen von der BRAGGSchen Reflexionsbedingung. Aber als praktischer Wegweiser oder als Hilfsmittel für die experimen-

telle Forschung ist sie bisher — wahrscheinlich wegen ihres komplizierten mathematischen Apparates — nur wenig verwendet worden; vielleicht wird das in Zukunft anders, nachdem es M. v. LAUE kürzlich gelungen ist (diese Ergebnisse **X**, 133), ihr bezüglich der Röntgeninterferenzen durch einen Kunstgriff eine einfachere und anschaulichere Gestalt zu geben. Für die Zwecke dieses Berichtes brauchen wir auf die dynamische Theorie nicht einzugehen, weil die hier zu besprechenden Ergebnisse der Interferenzuntersuchungen nicht nur an Atomen und Molekülen, sondern auch an Kristallen fast ausnahmslos unter solchen Versuchsbedingungen erhalten worden sind, bei denen die Anwendung der wellenkinematischen Theorie erlaubt ist; man kann sogar umgekehrt sagen, daß die wichtigsten Ergebnisse gerade dadurch gewonnen wurden, daß es gelang, die für die Anwendbarkeit der kinematischen Theorie notwendigen Bedingungen experimentell zu realisieren.

Indem wir wieder den Gedankengängen v. LAUES folgen, wenden wir unsere Formel (I) zunächst auf einen Kristall an. Wir idealisieren den Kristall durch die Annahme, daß sich Streuzentren nur in den Gitterpunkten eines einfachen Translationsgitters mit den Grundvektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 befinden. Die Lage des m -ten Streuzentrums wird dann durch den radius vector $\mathbf{r}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$ charakterisiert, wo m_1, m_2, m_3 ganze Zahlen sind. Der die Superposition aller Streuwellen darstellende Ausdruck (1) geht in eine dreifache Summe über, die wir, wenn wir noch der Einfachheit halber Φ für alle Streuzentren als gleich annehmen, in der folgenden Form schreiben können:

$$\frac{\Phi}{R} \cdot e^{-ikR} \sum_{(m_1)} \sum_{(m_2)} \sum_{(m_3)} e^{i(m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3)},$$

wobei zur Abkürzung

$$A_i = k(\mathbf{a}_i, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \quad (2)$$

gesetzt ist. Die Grenzen der Summation sind durch die Ausdehnung des Kristalls bestimmt; wir nehmen mit v. LAUE an, daß die Ausdehnung des Kristalls in den Achsenrichtungen bestimmt ist durch $2M_1 \mathbf{a}_1$, $2M_2 \mathbf{a}_2$, $2M_3 \mathbf{a}_3$. Der Summenausdruck läßt sich dann als geometrische Reihe leicht ausrechnen. (Es ist z. B.

$$\sum_{-M_1}^{+M_1} e^{im_1 A_1} = e^{-iM_1 A_1} \sum_0^{2M_1} e^{im_1 A_1} = \frac{e^{+iM_1 A_1} - e^{-iM_1 A_1}}{e^{i \frac{A_1}{2}} \left(e^{+i \frac{A_1}{2}} - e^{-i \frac{A_1}{2}} \right)}.$$

Die gesuchte Intensität I der Streustrahlung erhalten wir als Amplitudenquadrat in bekannter Weise durch Multiplikation mit dem konjugiert komplexen Ausdruck:

$$I = \frac{\Phi^2}{R^2} \cdot \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{A_1}{2}} \cdot \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{A_2}{2}} \cdot \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{A_3}{2}}. \quad (3)$$

Dieser Ausdruck stellt die aus der Optik bekannte Interferenzfunktion dar, erweitert auf das dreidimensionale Gitter. Er besitzt für große M_i nur dann einen von Null verschiedenen Wert (Hauptmaximum), wenn alle drei Nenner gleichzeitig verschwinden, d. h. wenn die A_i ganzzahlige Vielfache von 2π sind. Dies führt nach Einsetzen der Werte von A auf die bekannten LAUESchen Interferenzformeln

$$(a_i, s - s_0) = h_i \cdot \lambda \quad (i = 1, 2, 3, h \text{ ganzzahlig}). \quad (4)$$

Wir wollen hier eine Bemerkung über die reziproken Vektoren einfügen, deren Gebrauch sich oft als nützlich erweist. Die zu den a_1, a_2, a_3 reziproken Vektoren b_1, b_2, b_3 sind definiert durch:

$$b_1 = \frac{[a_2 a_3]}{(a_1 [a_2 a_3])}$$

und zwei entsprechende, durch zyklische Vertauschung sich ergebende Gleichungen; aus der Definition folgt sofort, daß

$$(a_i b_k) \begin{cases} = 0, & \text{wenn } i \neq k \\ = 1, & \text{,, } i = k. \end{cases}$$

Multipliziert man jede der drei LAUESchen Gleichungen mit dem zugehörigen reziproken Vektor und addiert, so erhält man

$$s - s_0 = (h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3) \cdot \lambda.$$

Bezeichnen wir noch den auf der rechten Seite stehenden Fahrstrahl zum Gitterpunkt h_1, h_2, h_3 des reziproken Gitters mit \mathfrak{h} , so erhalten wir als Zusammenfassung der drei skalaren LAUESchen Gleichungen die „Fundamentalgleichung“:

$$s - s_0 = \lambda \cdot \mathfrak{h}. \quad (4a)$$

(In dieser Vektorgleichung ist natürlich auch die BRAGGSche Reflexionsbedingung $2d \cdot \sin \frac{\theta}{2} = n \cdot \lambda$ enthalten; denn $s - s_0$ steht senkrecht auf derjenigen Ebene, an der der Strahl gespiegelt erscheint und hat den Betrag $2 \sin \frac{\theta}{2}$, und von \mathfrak{h} kann man leicht zeigen, daß sein Betrag gleich einer ganzen Zahl n mal dem Abstand der „spiegelnden“ Netzebenen sein muß!)

Schreibt man die Fundamentalgleichung in der Form

$$\frac{s}{\lambda} - \frac{s_0}{\lambda} = \mathfrak{h},$$

so läßt sie sich nach EWALD (δ) bei Zuhilfenahme des reziproken Gitters besonders anschaulich interpretieren. Trägt man nämlich vom Anfangspunkt des reziproken Gitters aus in der negativen s_0 -Richtung die Strecke $\frac{1}{\lambda}$ ab und schlägt um den Endpunkt dieser Strecke eine Kugel mit dem Radius $\frac{1}{\lambda}$, dann erfüllt der Fahrstrahl $\mathfrak{h} = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$ zu irgend-

einem Gitterpunkt des reziproken Gitters, der von der „Ausbreitungskugel“ getroffen wird, die Bedingung (4a). Wir erhalten also durch diese einfache Konstruktion, die sich leicht den verschiedenen Versuchsbedingungen anpassen läßt (vgl. P. P. EWALD), mit einem Schlage eine vollständige Übersicht über die zu erwartenden Interferenzrichtungen.

Wegen der Vektorgleichung (4a) bzw. der drei skalaren Gleichungen (4) tritt bekanntlich bei Röntgenstrahlen mit vorgegebener Wellenlänge ein Interferenzstrahl unter normalen Bedingungen nur bei einigen ausgezeichneten Orientierungen des Kristalls auf, nämlich nur dann, wenn die Ausbreitungskugel auch wirklich einen Gitterpunkt des reziproken Gitters trifft, d. h. wenn der Kristall so orientiert ist, daß die BRAGGSche Bedingung erfüllt ist.

Durchgang von Elektronenwellen durch dünne Kristalle. Die für die Röntgeninterferenzen geltenden Folgerungen der kinematischen Theorie darf man nun aber nicht — wie dies bisher meist geschehen ist — schematisch auf die Elektroneninterferenzen übertragen. Wegen der viel stärkeren Wechselwirkung der Elektronenwellen mit den Atomen der Kristalle (siehe hierüber S. 73) werden hier beobachtbare Interferenzintensitäten auch dann erzeugt, wenn eine von den drei Atomzahlen M verhältnismäßig klein bleibt, d. h. wenn die zur Interferenzintensität beitragende Kristalldicke extrem gering ist. Das letztere ist sowohl bei solchen Interferenzversuchen, in denen der Kristall durchstrahlt wird, als auch bei solchen, in denen die Reflexion an einer Oberfläche stattfindet, stets der Fall. Die bei Interferenzen im „durchgehenden“ Licht herrschenden Verhältnisse sind von W. L. BRAGG u. dem Verf. (14) aufgeklärt worden. Wir nehmen an, wir durchstrahlen ein sehr dünnes Kristallblättchen senkrecht zu seiner Fläche mit Elektronenstrahlen von einer Wellenlänge $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$. Die α_1 - und α_2 -Achsen liegen in der Blättchenebene und liefern als Interferenzbedingungen in normaler Weise die beiden ersten LAUESchen Gleichungen. α_3 möge parallel zur Primärstrahlrichtung liegen und die Länge 10 \AA haben; die Kristalldicke sei 100 \AA , so daß in der α_3 -Richtung nur zehn Netzebenen aufeinander folgen. Wenn wir für diesen Fall den die dritte Punktreihe enthaltenden Quotienten der LAUESchen Interferenzfunktion ausrechnen, so ergibt sich

$$\frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{A_3}{2}} = \frac{\sin^2 \left\{ \frac{\pi}{\lambda} 2M_3 a_3 (1 - \cos \theta) \right\}}{\sin^2 \left\{ \frac{\pi}{\lambda} a_3 (1 - \cos \theta) \right\}} \approx \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \cdot 10 a_3 \cdot \frac{\theta^2}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} a_3 \frac{\theta^2}{2} \right)}. \quad (5)$$

Diese Funktion hat aber (siehe Abb. 1) ein so außerordentlich breites Hauptmaximum, daß darin, wie man sich durch eine einfache Rechnung leicht überzeugen kann, mehrere Ordnungen der beiden ersten LAUESchen Interferenzbedingungen bequem Platz haben. Die Folge davon

ist, daß der Interferenzvorgang innerhalb des breiten Hauptmaximums genau so verläuft, als ob wir nicht ein Raumgitter, sondern ein Flächengitter vor uns hätten. Die Intensitätsverteilung in einem solchen Flächengitterinterferenzbild ist — solange man sich überhaupt noch innerhalb des breiten Hauptmaximums befindet — praktisch unabhängig von

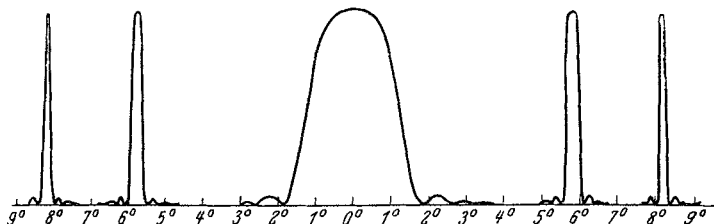


Abb. 1. Interferenzintensität einer 10^{-6} cm langen Punktreihe, die parallel zum Einfallstrahl verläuft, als Funktion des Streuwinkels (θ). ($\lambda = 0,05 \text{ \AA}$; $a_3 = 10 \text{ \AA}$; $2a_3 = 10$.)

der dritten Punktreihe und nur durch die Struktur des Flächengitters bestimmt. Dieses Kriterium für „Flächengitterinterferenzen“ ist an dünnen Einkristallen (Abb. 2) in Zelluloid- und Kollodiumfilmen, auf die wir später noch zurückkommen, mit Sicherheit erfüllt; die charakteristische Intensitätsverteilung bleibt an sehr dünnen Filmen in einem gewissen Winkelbereich praktisch konstant und läßt sich an verschiedenen Filmen stets wieder leicht reproduzieren, ohne daß man auf die Orientierung des Films zur Strahlrichtung besonders genau achten müßte. Bei Glimmer liegen die Verhältnisse weniger einfach, weil störende Verwerfungen der bestrahlten Kristallfläche nicht mit Sicherheit vermieden werden können.

Wenn man mit Hilfe der EWALDSchen Konstruktion der Ausbreitungskugel im reziproken Gitter die große Breite des nullten Hauptmaximums verständlich machen will, muß man an die Stelle der Gitterpunkte im reziproken Gitter dünne Stäbchen treten lassen (53), die parallel zur Normale der Kristallfläche gerichtet sind (Abb. 3). Die Stäbchen werden um so länger, je geringer die Dicke des Kristalls; mit abnehmender Dicke des Kristalls wird die Zahl der von der Ausbreitungskugel noch getroffenen

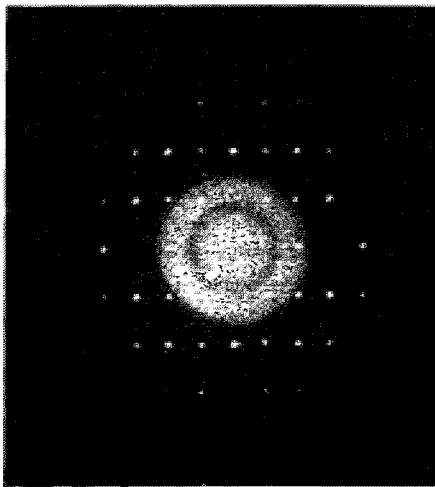


Abb. 2. Flächengitterinterferenzbild, Durchstrahlung eines extrem dünnen Einkristalls in einem Kollodiumhäutchen mit 60 kV -Elektronen.

Stäbchen größer. Aus der Abbildung geht auch anschaulich hervor, welche entscheidende Rolle die Kleinheit von λ , die ja einen großen Radius der Ausbreitungskugel bedingt, bei der Erscheinung spielt.

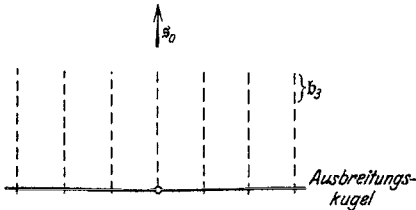


Abb. 3. Reziprokes Gitter und Ausbreitungskugel im Falle eines extrem dünnen Kristalls und kleiner Wellenlänge (53).

Die Winkelbreite des Hauptmaximums ergibt sich allgemein aus (5) als Abstand der nächstbenachbarten Nullstellen, d. h. derjenigen Θ -Werte, die das Argument des Zählers gleich π machen:

$$\frac{\Theta_0^2}{2} \cdot \frac{2M_3 a_3}{\lambda} = 1 \quad \text{oder} \quad 2\Theta_0 = 2 \cdot \sqrt{\frac{2\lambda}{D}}, \quad (6)$$

wobei $D = 2M_3 a_3$ die Dicke des Kristalls bedeutet. Diese Beziehung ist aber (vgl. 53) nur bei sehr geringen Dicken ($\approx 10^{-6} - 10^{-7}$ cm) gültig (z. B. in Abb. 2); bei Interferenzaufnahmen an Glimmerblättchen ist die tatsächliche Breite des Hauptmaximums stets erheblich größer (vgl.

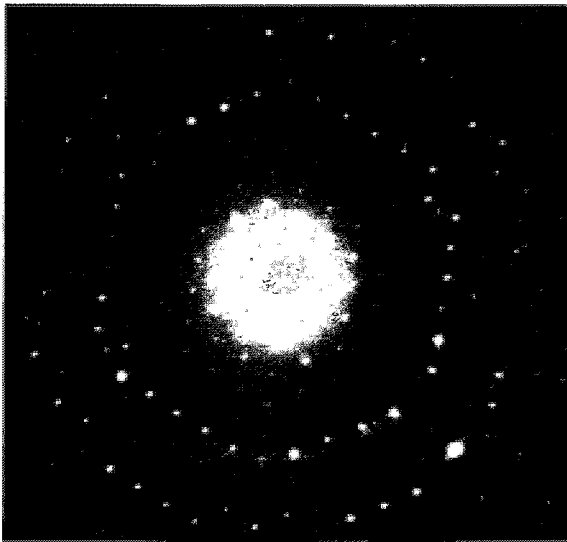


Abb. 4. Elektroneninterferenzbild eines 10^{-5} cm dicken Glimmerkristalls. Breites Hauptmaximum nullter Ordnung in der Mitte; die zwei konzentrischen Kreise entsprechen dem Hauptmaximum 1. und 2. Ordnung (vgl. Abb. 1).

z. B. Abb. 4), als man sie nach der obigen Beziehung berechnen würde. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß schon bei einer Kristalldicke von höchstens 10^{-6} cm die Voraussetzungen der kinematischen Theorie (siehe S. 67) wegen der starken Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomen sicher nicht mehr erfüllt sind; absolute Intensitätsmes-

sungen des Verf. an Glimmereinkristallen (53) haben nämlich gezeigt, daß die Intensität der stärksten Interferenzstrahlen schon bei den dünnsten Glimmerblättchen ($< 10^{-5}$ cm) von der gleichen Größenordnung ist wie diejenige des Primärstrahls. Bei den gleichen Messungen wurde ferner festgestellt, daß die Elektronendurchlässigkeit eines Einkristalls stark von der Orientierung des Kristalls zur Strahlrichtung abhängt (Abb. 5); da aber in jeder Kristallstellung eine ganze Anzahl von starken Interferenzstrahlen auftritt, stellt der Extinktionseffekt der Abb. 5 nur die Differenz von jeweils einer ganzen Anzahl von Interferenzintensitäten dar. Daraus geht aber hervor, daß die gesamte Schwächung des Primärstrahles zu einem wesentlichen Teile auf der Interferenzstreuung beruht; die wellenkinematische Theorie ist nur solange anwendbar, als die Gesamtschwächung des Primärstrahles genügend klein bleibt.

Interferenzen diffuser Strahlen. Infolge der starken Wechselwirkung nimmt etwa von einer Kristalldicke von $5 \cdot 10^{-5}$ cm an die diffuse Zerstreuung des Elektronenstrahls so stark zu, daß die vom Primärstrahl verursachten Interferenzen sich immer weniger vom diffusen Hintergrund abheben und schließlich ganz verschwinden. In diesem Dickenbereich ist die Intensität der diffusen Streustrahlung schon sehr beträchtlich; sie nimmt aber trotzdem noch bei größeren Winkeln merklich ab. Infolgedessen reflektiert jede Netzebenenschar, die nur wenig gegen den Primärstrahl geneigt ist (Abb. 6), aus dem diffusen Bündel die gerade unter dem BRAGGSchen Winkel einfallenden Strahlen selektiv heraus und verursacht dadurch auf der senkrecht zum Primärstrahl stehenden photographischen Platte je eine schwarze Reflexions- (R) und eine weiße Extinktionslinie (E), die wegen $\lambda \ll d$ praktisch als parallele Gerade erscheinen. Die Reflexion an der „anderen Seite“ der Netzebenenschar wirkt zwar diesem Effekt entgegen; wegen der Abnahme der diffusen Streuintensität mit zunehmendem Streuwinkel tritt aber stets nur eine teilweise, und niemals eine vollständige Kompensation ein. Diese Linien sind von KIKUCHI (52) zuerst an relativ dicken Glimmerblättchen gefunden worden; sie treten übrigens auch häufig bei Interferenzversuchen in Reflexionsstellung auf. Es ist leicht einzusehen, daß man aus ihrer

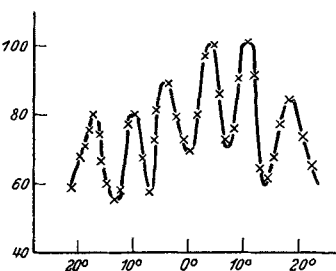


Abb. 5. Durchlässigkeit eines Glimmerkristalls ($1,3 \cdot 10^{-5}$ cm dick) in Abhängigkeit von der Kristallstellung ($\lambda = 0,053 \text{ \AA}$) (Ordinate 100 bedeutet 4,5% Durchlässigkeit.)

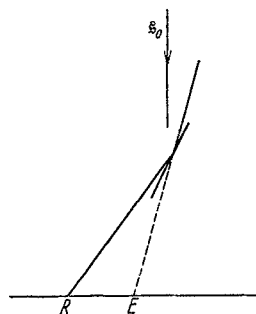


Abb. 6. Entstehung schwarzer und weißer Interferenzlinien durch selektive Reflexion aus einem diffusen Bündel (dicker Kristall). (KIKUCHI 52.)

Lage und aus dem Abstand der schwarzen von der zugehörigen weißen Linie sowohl die Lage als auch den gegenseitigen Abstand der reflek-

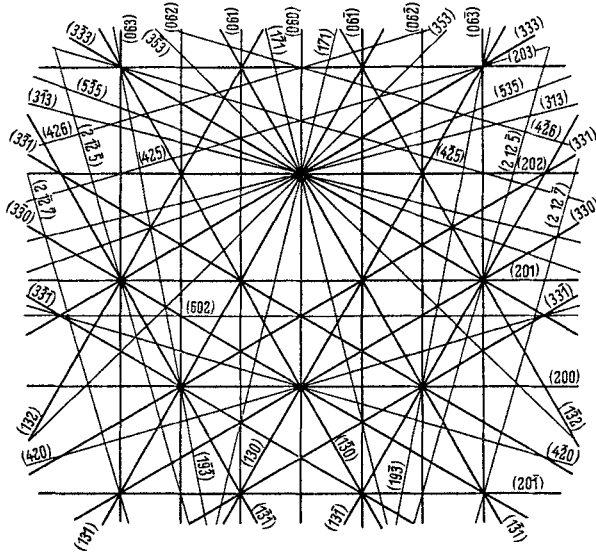


Abb. 7. Schnitt der Netzebenen, die Kikuchilinien erzeugen, mit der Ebene der photographischen Platte. (Auswertung von Abb. 8.)

tierenden Netzebenen leicht ermitteln kann. Die Gesamtheit der „Kikuchi“-Linien und ihrer Intensitäten gibt ein ziemlich vollständiges Bild

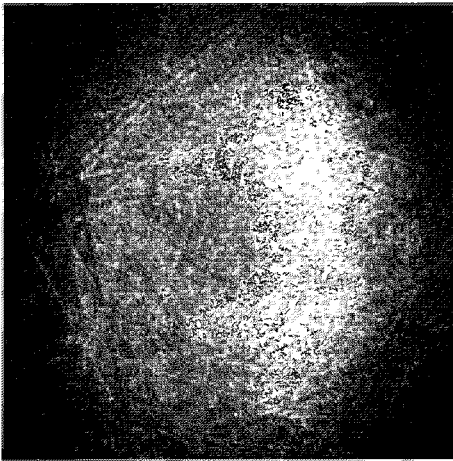


Abb. 8. Selektive Reflexion eines durch Zerstreuung diffus gewordenen Kathodenstrahlbündels in einem $7,3 \cdot 10^{-5}$ cm dicken Glimmerkristall. (Auswertung in Abb. 7.)

von den Struktureigentümlichkeiten des Kristalls; um eine Vorstellung von der Mannigfaltigkeit der Linien zu geben, sind in Abb. 7 die Schnittlinien mit der photographischen Platte von denjenigen Netzebenen, deren Kikuchilinien auf einer vom Verf. erhaltenen Aufnahme (Abb. 8) sichtbar sind, aufgezeichnet. Die Tabelle enthält die aus den Abständen der Kikuchilinien ermittelten Netzebenenabstände und zum Vergleich die aus dem Raumgitter des Glimmers berechneten Abstände, ferner die geschätzte Intensität der

Kikuchilinien und, soweit Messungen vorliegen, die Intensität der entsprechenden Röntgenreflexionen nach JACKSON u. WEST (48). Über die

Elektroneninterferenzen im Glimmer.

Ebenen- indizes	Netzebenenabstand		Intensität		Ebenen- indizes	Netzebenenabstand		Intensität	
	aus Kikuchi- linien	berechnet aus Röntgen- analyse	der Elek- tronen- inter- ferenzen geschätzt	der Röntgen- interferenzen nach JACKSON u. WEST		aus Kikuchi- linien	berechnet aus Röntgen- analyse	der Elek- tronen- inter- ferenzen geschätzt	der Röntgen- interferenzen nach JACKSON u. WEST
(40 $\bar{2}$)	1,24	1,27	5	5	($\bar{2}64$)	1,29	1,26	6	—
(200)	2,53	2,58	5	4	($\bar{3}\bar{3}\bar{1}$)	1,45	1,48	6	—
(400)	1,29	1,29	5	5	(1 $\bar{1}0$)	4,33	4,48	2	—
(600)	0,85	0,86	4	—	(4 $\bar{4}0$)	1,10	7,12	2	—
(402)	1,29	1,28	6	4	($\bar{3}\bar{3}\bar{1}$)	1,52	1,49	7	—
(202)	2,53	2,59	8	7	(1 $\bar{1}\bar{1}$)	4,33	4,41	2	—
(404)	1,27	1,29	1	—	($\bar{3}\bar{3}\bar{3}$)	1,45	1,47	1	—
(606)	0,85	0,86	1	—	(4 $\bar{4}\bar{4}$)	1,09	1,10	1	—
(602)	0,86	0,84	1	—	($\bar{3}\bar{3}\bar{1}$)	1,45	1,48	4	3
(406)	1,24	1,22	5	3	(110)	4,33	4,48	2	3
(04 $\bar{2}$)	2,12	2,18	3	—	(440)	1,10	1,12	2	—
(06 $\bar{2}$)	1,48	1,48	3	2	($\bar{3}\bar{3}\bar{1}$)	1,52	1,49	8	10
(06 $\bar{1}$)	—	1,49	1	1	(111)	—	4,41	1	5
(060)	1,52	1,50	7	10	($\bar{3}\bar{3}\bar{3}$)	1,52	1,47	1	3
(061)	1,50	1,49	2	—	(420)	1,21	1,24	4	—
(062)	1,48	1,49	2	—	(425)	1,19	1,20	6	—
(063)	—	1,47	1	—	(426)	1,19	1,18	4	—
(1 $\bar{3}\bar{1}$)	2,53	2,58	5	4	(4 $\bar{2}0$)	1,21	1,24	3	—
(26 $\bar{2}$)	1,29	1,29	1	—	(4 $\bar{2}\bar{5}$)	1,21	1,20	6	—
(39 $\bar{3}$)	0,84	0,86	1	—	(4 $\bar{2}6$)	1,19	1,18	4	—
(130)	2,58	2,58	1	—	(353)	1,24	1,23	4	—
(260)	1,29	1,30	5	5	($\bar{3}\bar{5}\bar{3}$)	1,23	1,23	6	—
(131)	2,53	2,58	4	—	(313)	1,68	1,66	2	1
(262)	1,27	1,29	6	—	($\bar{3}\bar{1}\bar{3}$)	1,69	1,66	2	—
(393)	0,85	0,86	6	—	(1 $\bar{7}\bar{1}$)	1,26	1,25	2	—
(264)	1,25	1,26	6	—	(171)	1,24	1,25	6	—
(1 $\bar{3}\bar{1}$)	2,53	2,58	5	—	(5 $\bar{3}\bar{5}$)	0,97	0,96	5	—
(26 $\bar{2}$)	1,29	1,29	1	—	(535)	0,97	0,96	2	—
(39 $\bar{3}$)	0,85	0,86	2	—	(19 $\bar{3}$)	0,96	0,97	3	—
(1 $\bar{3}0$)	2,64	2,58	2	—	(19 $\bar{3}$)	0,96	0,97	2	—
(260)	1,27	1,29	8	—	(2 12 $\bar{5}$)				
(1 $\bar{3}\bar{1}$)	2,64	2,58	5	—	(2 12 $\bar{7}$)				
(26 $\bar{2}$)	1,29	1,29	7	—	(2 12 $\bar{5}$)				
(39 $\bar{5}$)	0,86	0,86	3	—	(2 12 $\bar{7}$)				

Ergebnisse der Auswertung¹ wird an anderer Stelle berichtet werden; man kann leicht die besonderen Eigentümlichkeiten der Elektroneninterferenzbilder in dem nach der Röntgenanalyse konstruierten Strukturmodell²

¹ Die Auswertung der Aufnahmen hat cand. phil. GEISTHARDT durchgeführt.

² Das abgebildete Modell wurde nach den Angaben von Prof. BRAGG von K. SELMAYR im hiesigen Institut gebaut.

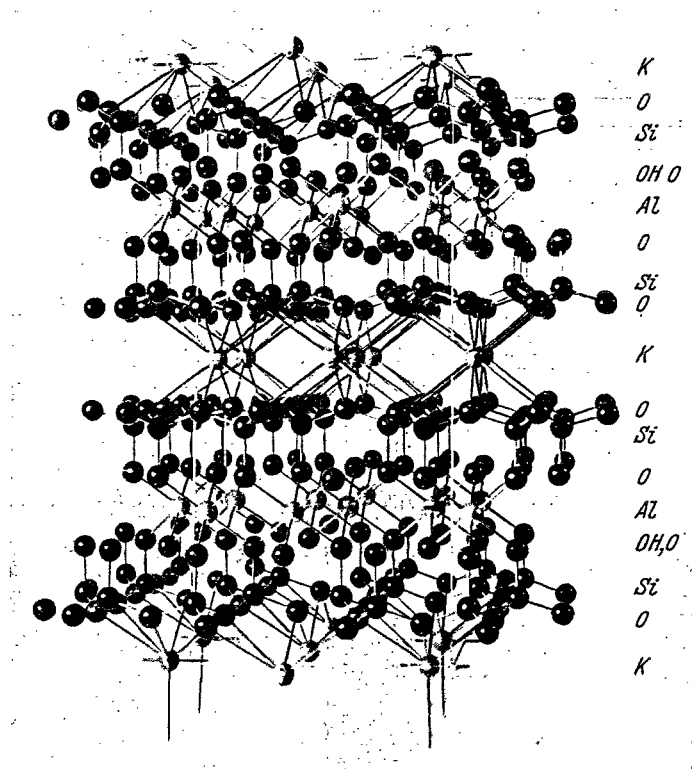


Abb. 9a. Anordnung der Atome im Raumgitter des Glimmers; der durch Fäden abgegrenzte Teil, der fast das ganze Modell einnimmt, entspricht einem Elementarbereich.

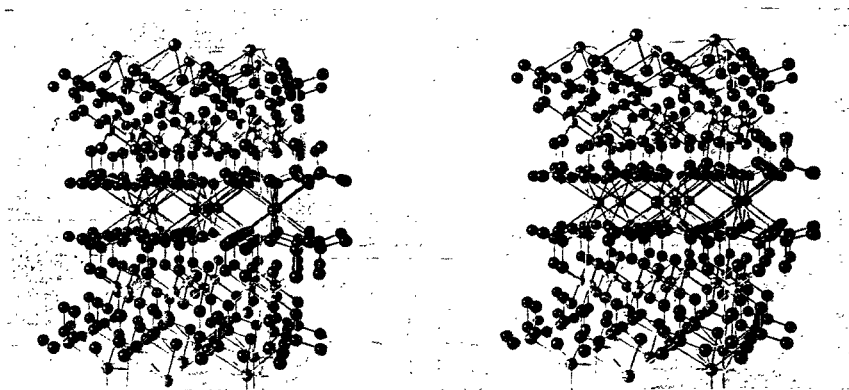


Abb. 9b. Stereoaufnahme von 9a.

(Abb. 9a und b) wiederfinden. Die dreieckssymmetrische Anordnung (z. B. der Kaliumatome) in der in der Abb. 9 horizontal liegenden Spaltfläche (001) entspricht der Dreieckssymmetrie des „Flächengitterinterferenzbildes“ (Abb. 4); die große Ausdehnung des Elementarbereiches in der in Abb. 9 vertikal verlaufenden a_3 -Richtung (20 Å) bestimmt den relativ kleinen Öffnungswinkel der von dieser Punktreihe verursachten „Lauekegel“, deren Schnitt mit der photographischen Platte in Abb. 4 als Kreis sichtbar wird.

Schließlich kann man auch leicht die wichtigsten Netzebenen und Zonenachsen der Abb. 7 im Modell wiederfinden: die Ebene (060) z. B., deren Schnitt in der Mitte von Abb. 7 von oben nach unten verläuft, geht im Modell Abb. 9 vertikal von vorn nach hinten; die Ebene (200), deren Schnitt horizontal verlaufend im unteren Teile der Abb. 7 sichtbar ist, liegt in Abb. 9 parallel zur Bildebene; die Zonenachse [001], die in Abb. 7 als Schnittpunkt von (060) und (200) sichtbar ist, entspricht der in Abb. 9 vertikal verlaufenden a_3 -Achse usw.

Wir wollen jetzt noch einige Überlegungen über die Breite der Kikuchilinen und über die unter gewissen Bedingungen statt der Linien auftretenden Bänder anfügen.

Die wellenkinematische Breite der Kikuchilinen können wir unmittelbar aus der Interferenzfunktion ablesen. Die Breite des nullten Hauptmaximums wird allgemein durch den Abstand der ersten Nullstellen bestimmt, d. h. durch die Bedingung:

$$k \cdot 2M_3(a_3, s - s_0) = \pi.$$

Bezeichnen wir mit D wieder die Dicke des Kristalls und mit β bzw. α die Winkel zwischen a_3 und Primär- bzw. Streustrahl, so geht die letzte Bedingung über in

$$D \cdot (\cos \alpha - \cos \beta) = \lambda.$$

Hierfür können wir, da wir es stets mit sehr kleinen Winkeln α und β zu tun haben, schreiben:

$$\frac{D}{2} (\beta^2 - \alpha^2) = \lambda.$$

(Für den Fall $\beta = 0$ erhalten wir die frühere Bedingung $2 \Theta_0 = 2 \cdot \sqrt{\frac{2\lambda}{D}}$!)

Für den uns hier interessierenden Fall haben wir $\beta \approx \alpha$, $\alpha + \beta = \vartheta$ und $\beta - \alpha = \varphi_0$ zu setzen, wobei ϑ den doppelten BRAGGSchen Glanzwinkel und φ_0 den Abstand der ersten Nullstelle bzw. die halbe Breite der Kikuchilinie bedeutet. Wir erhalten für die letztere, da wegen der BRAGGSchen Reflexionsbedingung $\vartheta = \frac{n \cdot \lambda}{d}$ ist:

$$\varphi_0 = \beta - \alpha = \frac{2\lambda}{D \cdot (\alpha + \beta)} = \frac{2\lambda}{D \cdot \vartheta} = \frac{2d}{n \cdot D}. \quad (7)$$

Die Breite der Kikuchilinie sollte also proportional dem Netzebenenabstand und umgekehrt proportional der Ordnung der Reflexion und der

Dicke des reflektierenden Kristalls sein. In der Tat habe ich bei größeren Kristalldicken schärfere Linien erhalten als bei geringeren Dicken (vgl. die Abb. 8); bei einem solchen Vergleich muß man allerdings darauf achten, daß die Kikuchilinen nicht schon durch eine Verwerfung des Kristalls verbreitert sind. Die Abhängigkeit von d und n kann man am gleichen Kristall prüfen: dabei kann man in der Tat feststellen (siehe Abb. 8), daß sowohl die Linien mit kleineren Netzebenenabständen als auch diejenigen der höheren Ordnungen eine merklich größere Schärfe besitzen als die niedrigen Ordnungen großer Netzebenenabstände. Auch hier ist also unsere Folgerung aus der wellenkinematischen Interferenztheorie qualitativ in Einklang mit der Erfahrung. Quantitativ ist aber die beobachtete Linienbreite wieder beträchtlich größer als die nach der Formel (7) berechnete. An einem $7,3 \cdot 10^{-5}$ cm dicken Glimmerkristall

habe ich z. B. in der 4. Ordnung von (100) bei 25 cm Plattenabstand eine Linienbreite von 0,6 mm gemessen, während die Rechnung nach Formel (7) eine theoretische Linienbreite von 0,2 mm ergibt.

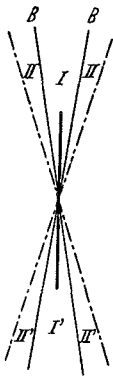


Abb. 10.
Entstehung von
Bändern bei
Zerstreuung eines
diffusen Bündels.

Von verschiedenen Beobachtern ist festgestellt worden (z. B. 73, 90), daß in solchen Fällen, in denen stark reflektierende Netzebenen parallel zur Richtung des einfallenden Strahls liegen, statt der Kikuchilinen breite Bänder auftreten, die den ganzen Winkelbereich zwischen denjenigen, Linien ausfüllen, an denen die entsprechenden Kikuchilinen auftreten würden; eine Erklärung für diese Bänder ist bisher noch nicht gegeben worden. Sie treten, wie man an besonders dicken Glimmerblättchen leicht feststellen kann, auch dann auf, wenn die diffuse Streustrahlung schon eine praktisch gleichmäßige Intensitätsverteilung zeigt. Ihre Entstehung beruht darauf, daß das Reflexionsvermögen der Netzebenen für alle Strahlen, die *zwischen*

den beiden BRAGGSchen Reflexionsflächen B (Abb. 10) liegen und die infolgedessen nach ihrer Reflexion (der *Streuwinkel* bleibt praktisch konstant!; vgl. S. 101) in dem Raum II' verlaufen, infolge der Auswirkung der dritten Interferenzbedingung beträchtlich größer ist, als für diejenigen Strahlen, die aus dem Bereich II kommen und nach der Reflexion in dem Bereich I' verlaufen; die Intensitätsverringerng im Gebiet I' , die durch die besonders starke Zerstreuung der aus dem Gebiet I kommenden Strahlen verursacht wird, kann deshalb durch die Zerstreuung der aus dem Gebiet II kommenden Strahlen nur zum Teil kompensiert werden. (Dies gilt um so mehr, wenn die diffuse Streustrahlintensität nach außen abnimmt). Man muß infolgedessen auf der photographischen Platte zwischen den beiden Schnittgeraden der Ebenen B ein Gebiet geringerer Schwärzung bzw. in der Reproduktion (vgl. Abb. 8) ein solches stärkerer Schwärzung erhalten.

Bei den bisherigen Überlegungen handelte es sich stets um Interferenzen im „durchgehenden Licht“. Die technische Schwierigkeit solcher Interferenzversuche liegt schon für Kathodenstrahlen, die eine Beschleunigungsspannung von 10—60000 Volt durchlaufen haben, in der Beschaffung von dünnen Kristallfilmen, die für die Kathodenstrahlen genügend durchlässig sind. Die dünnsten Filme lassen sich nach den Erfahrungen des Verf. von Zelluloid bzw. Kollodium herstellen. Mit den dünnsten Filmen, die ich bekommen konnte und die scharfe Interferenzen lieferten (vgl. S. 97), habe ich ein Interferenzbild noch bis zu Spannungen von etwa 4000 Volt herunter erhalten; unterhalb dieser Spannung verschwand selbst das sonst stark hervortretende *Einkristallinterferenz*-bild (Abb. 2) im kontinuierlichen Untergrund. An Metallfilmen hat



Abb. 12. Reflexionsaufnahme mit 40 kV -Elektronen an (100) von NiCl_2 ; (100) -Azimut.¹

G. P. THOMSON (91) als untere Grenze der brauchbaren Spannung etwa 9000 Volt festgestellt; dieses Resultat ist mit dem obigen Befund in Einklang in Anbetracht der Tatsache, daß die verwendeten Metallfilme wahrscheinlich etwas dicker waren und außerdem bei gleicher Dicke stärker zerstreuen als die Kollodiumfilme. Demgegenüber stehen die älteren Versuche von E. RUPP (76) mit Kathodenstrahlgeschwindigkeiten von etwa 100—300 Volt an dünnen Metallfilmen, aus denen die Brechungsindizes der Metalle ermittelt wurden; um diese Versuche verständlich zu machen, hat man besondere Annahmen gemacht, nämlich entweder, daß in allen diesen Filmen zufällig ganz besonders dünne Stellen in genügend großer Zahl vorhanden waren, deren Her-

¹ Die Interferenzbilder 11—15 und 18—21 sind von H. RAETHER im hiesigen Institut aufgenommen.

stellung nur selten gelingt (in diesem Falle wäre aber die Berechnung der Brechungsindizes hinfällig, wie von G. P. THOMSON (86) gezeigt worden ist), oder daß die Filme zahlreiche Löcher besaßen, und daß in Wirklichkeit kein Durchgang, sondern eine Reflexion an der inneren Umwandlung der Löcher stattgefunden hat. (In diesem Falle bleibt es aber nach den sonstigen Erfahrungen wieder unverständlich, wieso bei der Reflexion *langsamer* Elektronen an den verschiedenen Netzebenen, die irgendwelche verschiedenen Winkel mit der beliebig orientierten und schlecht definierten Oberfläche der Löcherumwandlungen einschließen, überhaupt scharfe Interferenzen [vgl. diese Ergebnisse 9, S. 104, Abb. 23] entstehen können.)

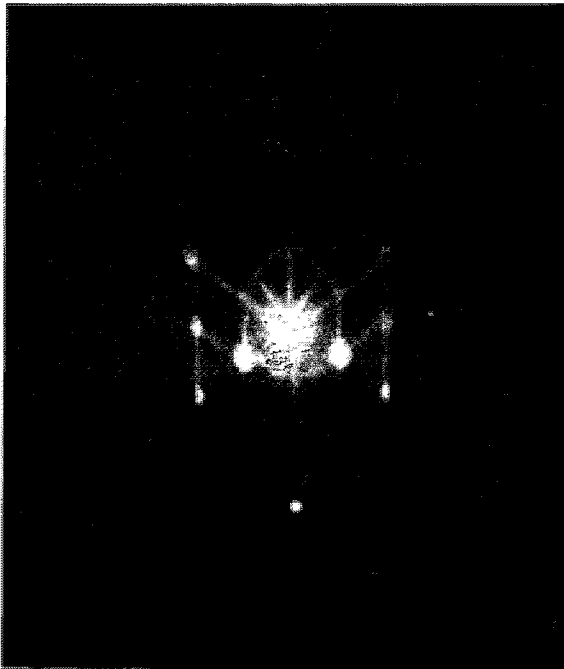


Abb. 12. Reflexionsaufnahme mit 40 kV -Elektronen an (100) von NaCl ; (110) -Azimut.

Reflexion an dicken Kristallen. Wir wenden uns jetzt zu der Behandlung solcher Interferenzversuche, bei denen die Reflexion an der Oberfläche eines größeren Kristallblocks stattfindet. Die bekannten Reflexionsversuche von DAVISSON und GERMER mit langsamen Elektronen an der Oktaederoberfläche eines Nickeleinkristalls nehmen hier eine Sonderstellung ein insofern, als die Oberfläche wahrscheinlich infolge der sorgfältigen thermischen Vorbehandlung und vielleicht auch durch einen günstigen Zufall besonders weitgehend der Oberfläche eines idealen Einkristalls ähnlich war. Infolgedessen herrschten hier die bekannten übersichtlichen Verhältnisse: einfache BRAGGSche Netzebenen-

reflexion, nur modifiziert durch die Brechung der Elektronenwellen beim Passieren der als eben angenommenen Grenzfläche Vakuum—Metall. Die Mehrzahl der von DAVISSON u. GERMER beobachteten Interferenzerscheinungen ließen sich in der Tat in dieser Weise deuten. Eine ganze Anzahl von Beobachtungen hat allerdings einer zwanglosen Deutung Schwierigkeiten gemacht; wir wollen diese aber hier unerörtert lassen, weil die späteren Interferenzversuche anderer Autoren mit langsamen Elektronen (z. B. 75, 76, 77) keine Klärung, sondern noch größere Schwierigkeiten ergeben haben¹. Eine besonders große Zahl von Beugungsversuchen mit langsamen Elektronen, die die Bestimmung des Brechungsindex als Ziel hatten, hat E. RUPP durchgeführt. Aus photographischen Beugungsversuchen (76) an dünnen Folien ließen sich aus den auf S. 79 erläuterten Gründen keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Genauere Werte des Brechungsindex schienen spätere elektrometrische Messungen an einigen flächenzentrierten Metallen zu ergeben, die im Vakuum auf eine Wolframschicht aufgedampft und nachträglich durch Elektronenbombardement erhitzt wurden. Bei der Auswertung der Messungen wurde angenommen, daß in den so hergestellten dünnen Metallschichten, deren Dicke auf einige μ geschätzt wurde, eine ausgeprägte Faserstruktur mit der (111)-Ebene parallel zur Unterlage besteht; da aber für diese Annahme keine Begründung gegeben ist, und da man nach den bisherigen Untersuchungen über die Faserstruktur dünner Metallschichten (vgl. S. 108) eher eine Parallelität von (100) oder (110) mit der Unterlage erwarten sollte, sind die erhaltenen Resultate schwer verständlich. Die zahlreichen Versuche von E. RUPP (77) mit langsamen Elektronen an Ionenkristallen (*NaCl*, *KCl* u. a.) lassen schließlich nach einer späteren Bemerkung von E. RUPP (77a) deswegen keine Schlüsse auf den tatsächlichen Brechungsexponenten der Kristalle zu, weil bei diesen Versuchen der isolierende Kristall wahrscheinlich zunächst Elektronen an der Oberfläche adsorbiert hat, die dann einen Brechungsexponenten < 1 vorgetäuscht haben. (Bei steigender Temperatur wurde beobachtet, daß sich der scheinbare Brechungsexponent dem Werte 1 näherte; dies wird auf die zunehmende Leitfähigkeit des Materials zurückgeführt.)

Eine sehr ernste Schwierigkeit² dieser Beugungsversuche mit langsamen Elektronen besteht darin, daß die elektrometrisch gemessene Intensitätsverteilung oft nur sehr mangelhaft oder gar nicht reproduziert werden konnte. Einige Autoren (8, 18) glaubten zwar, diese Schwierigkeiten dadurch überwinden zu können, daß sie aus einer sehr großen Zahl von Meßreihen diejenigen Intensitätsmaxima als „gesichert“ ansprachen, die

¹ *Zusatz bei der Korrr.:* Gerade die neuesten Reflexionsversuche mit langsamen Elektronen, die von FARNSWORTH (36) mit besonders großer Sorgfalt durchgeführt worden sind, zeigen sehr deutlich, welche komplizierte und unübersichtliche Verhältnisse bei der Reflexion langsamer Elektronen sogar an Metallen herrschen.

² Auf diese Schwierigkeit hat W. DAMES (18) aufmerksam gemacht.

in mehr als 60 oder 65% der Meßreihen auftraten. Aber die Anwendung der Statistik zur Entscheidung darüber, ob ein Intensitätsmaximum reell ist oder nicht, ist in einem Falle, in dem man *unbedingte* Reproduzierbarkeit verlangen muß, ein bedenkliches Mittel; wir werden uns deshalb in diesem Bericht in der Hauptsache mit den Interferenzerscheinungen von schnellen Kathodenstrahlen beschäftigen, die sich reproduzieren lassen.

Die Technik der Reflexionsversuche ist im allgemeinen einfacher wie die der Interferenzversuche im durchgehenden Licht. Man braucht nur eine einheitliche Kristalloberfläche (z. B. eine Spaltfläche von Steinsalz),



Abb. 13. Reflexionsaufnahme mit 40 kV-Elektronen an (100) von CaCO_3 .

die man nach der BRAGGSchen Bedingung in Reflexionsstellung bringt. An guten Kristallflächen erhält man dann bei feststehendem Kristall in erster Linie einen ziemlich intensiven „gespiegelten“ Strahl (siehe Abb. 12, 13); außerdem treten aber stets noch eine mehr oder weniger große Zahl von anderen Punktinterferenzen des Primärstrahls und von Linieninterferenzen (Kikuchilinen, Abb. 11—13) der im Kristall diffus zerstreuten Strahlung auf. Die normalerweise auftretenden Interferenzen lassen sich aber ohne große Schwierigkeit indizieren¹ und sind im Ein-

¹ G. P. THOMSON (87) hat besonders nachdrücklich darauf hingewiesen, daß am NaCl weder Interferenzen mit halben Ordnungszahlen, noch sonst

klang mit der oben skizzierten wellenkinematischen Interferenztheorie, sofern man den Brechungseffekt beim Übergang Vakuum—Kristall und umgekehrt mit berücksichtigt. Der Brechungsexponent μ von Elektronenstrahlen der Voltgeschwindigkeit V ist nach der Wellenmechanik (vgl. z. B. 7) mit dem mittleren Potential E im Inneren des Kristalls durch die Beziehung

$$\mu = \sqrt{\frac{E + V}{V}}$$

verknüpft; er ist also, wenn z. B. $E = 15$ Volt, bei einer Elektronen-Voltgeschwindigkeit von 40000 Volt nur um etwa 0,0002 von der Ein-

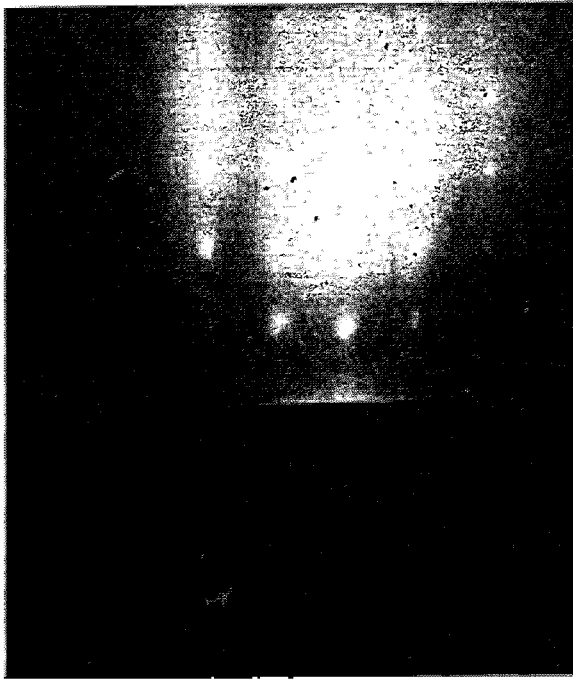


Abb. 14. Drehkristallaufnahme mit 40 kV-Elektronen an (100) von $N\alpha Cl$; (100)-Azimut.

heit verschieden. Trotzdem sind aber die Beobachtungsbedingungen für den Brechungseffekt bei schnellen Elektronen besser, als z. B. mit 150 Voltelektronen, für die im gleichen Falle der Brechungsexponent um 0,2 von 1 verschieden wäre; dies geht schon aus der Tatsache hervor, daß es bisher nicht gelungen ist, den Brechungseffekt mit langsamen Elektronen photographisch festzuhalten¹, während dies mit schnellen

welche verbotenen Interferenzen auftreten, wie sie mit langsamen Elektronen von E. RUPP (77) häufig gefunden worden sind.

¹ Man hat sich — abgesehen von den noch nicht aufgeklärten Versuchen von E. RUPP an dünnen Metallfolien (vgl. S. 79) — bisher stets damit be-

Elektronen keine besonderen Schwierigkeiten macht. Am deutlichsten wird der Brechungseffekt erkennbar — als Verschiebung der niedrigsten Ordnungen in Richtung zum Primärstrahl —, wenn man eine Anzahl von Ordnungen derselben Reflexion gleichzeitig auf die photographische Platte bringt. Dies hat YAMAGUTI (100) durch Reflexion an einem gebogenen Glimmerblatt erreicht; man kann es aber auch mit jedem beliebigen Kristall mit guter Oberfläche erzielen, wenn man eine „Drehkristallaufnahme“ macht. An solchen Aufnahmen (z. B. Abb. 14, 15;

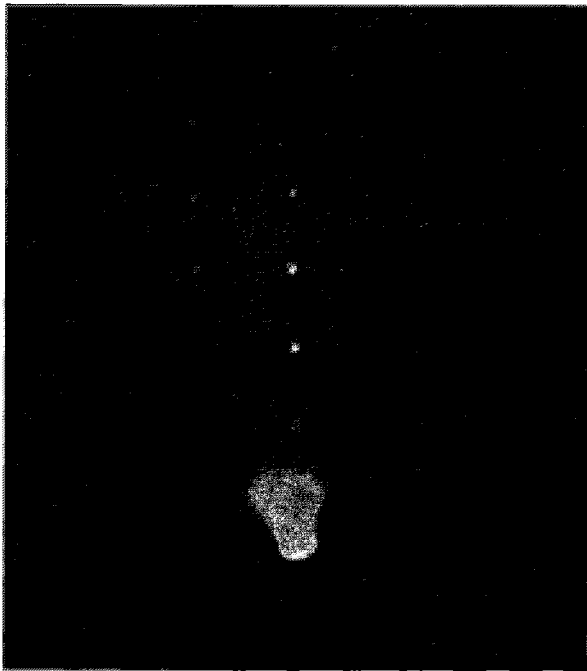


Abb. 15. Drehkristallaufnahme an (100) von $NaCl$; (110)-Azimut.

vgl. auch Abb. 12) kann man deutlich sehen, wie der Abstand benachbarter Ordnungen (von oben nach unten!) zunimmt. Außer den Punktinterferenzen des Primärstrahls zeigen natürlich auch die Linieninterferenzen der diffusen Strahlung bei stark streifendem Austritt einen Brechungseffekt; er äußert sich bei Kikuchilinien, die zur Kristalloberfläche parallel sind, wieder in einer Verschiebung, und bei solchen, die schräg verlaufen, in einer nach der Kristalloberfläche hin zunehmenden Ablenkung vom normalen Verlauf.

Der Sinn der Ablenkung läßt nach Messungen von G. P. THOMSON (87), YAMAGUTI (100) und H. RAETHER im hiesigen Institut (61) bei den genügt, aus elektrometrischen bzw. galvanometrischen Messungen auf den Brechungseffekt zu schließen.

bisher untersuchten Kristallen ($NaCl$, $CaCO_3$, FeS_2 , PbS , ZnS , CaF_2 , Glimmer) stets auf einen Brechungsexponenten *größer* als 1, und zwar auf ein positives inneres Potential zwischen 5 und 15 Volt, schließen, während aus Untersuchungen mit langsamen Elektronen E. RUPP u. Mitarbeiter (77, 8, 18) für $NaCl$ und $CaCO_3$ auf ein negatives inneres Potential (−3 bis −4 Volt bzw. −7,5; −11,8, −13,0 Volt) und für FeS_2 bzw. PbS auf Potentiale von +6,5, bzw. 2,6 (77) geschlossen haben. Die besonders große Diskrepanz bei $NaCl$ und $CaCO_3$ kann, wie wir gleich sehen werden, schwerlich auf eine in beiden Fällen verschiedene Eindringungstiefe zurückgeführt werden; es bleibt daher wohl nur die eine Erklärungsmöglichkeit, die gelegentlich auch schon von E. RUPP (77a) zur Diskussion gestellt worden ist, daß nämlich seine negativen Potentiale durch störende Aufladungen vorgetäuscht worden sind, welche offenbar bei den Versuchen mit langsamen Elektronen nicht vermieden sind.

Die Kristalloberfläche als zweidimensionales Gitter. Wir wollen die interferenzoptischen Bedingungen, die bei der Reflexion der Elektronenwellen an einem dicken Einkristall vorliegen, noch etwas näher betrachten. Bei Interferenzen an Einkristallen im durchgehenden Licht hatten wir gesehen, daß der Charakter der Interferenzerscheinung in erster Linie durch die Interferenz an den beiden senkrecht zur Strahlrichtung liegenden Punktreihen bestimmt wird; bei sehr geringen Kristalldicken erhielten wir in der Tat ein „Flächengitterinterferenzbild“, weil dann die Interferenz an der zum Strahl parallel liegenden Punktreihe wegen der geringen Zahl der beugenden Gitterpunkte sich praktisch gar nicht mehr bemerkbar macht. Im Falle der Reflexion liegen die Verhältnisse etwas anders. Hier wirkt von den beiden senkrecht zur Strahlrichtung liegenden Punktreihen nur diejenige mit einer sehr großen Zahl von Gitterpunkten bei der Interferenz mit, die parallel zur Kristalloberfläche verläuft. Von der senkrecht dazu verlaufenden Punktreihe dagegen wirkt nur eine kleine Zahl von Gitterpunkten mit, weil der Strahl ja wegen seiner starken Extinktion nur wenig tief in den Kristall eindringen kann. Denn von den Interferenzversuchen im durchgehenden Licht wissen wir aus elektrometrischen Intensitätsmessungen (vgl. Abb. 5), daß ein Elektronenstrahl von 30 kV (entsprechend 0,07 Å) schon bei einem Durchgang durch eine 10^{-5} cm dicke Glimmerschicht auf etwa 5% seiner Anfangsintensität geschwächt wird. Wenn sich nun z. B. ein dicker Steinsalzkrystall mit seiner (100)-Fläche so in Reflexionsstellung befindet, daß die 6. Ordnung von (100) reflektiert wird, dann ist der Glanzwinkel ϑ innerhalb des Kristalls gegeben durch

$$2 \cdot \vartheta \cdot d_{100} = 6 \cdot \lambda,$$

also

$$\vartheta = \frac{0,21}{5,628} = 0,037.$$

Wenn wir also schätzungsweise annehmen, daß diejenigen Strahlen, die beim Durchgang durch den Kristall auf 5% ihrer Anfangsintensität geschwächt werden, gerade noch zu der beobachteten Interferenzerscheinung beigetragen haben, dann kommen wir auf eine maximale Eindringungstiefe von

$$\frac{10^{-5} \cdot 0,037}{2} \approx \frac{2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}}{2},$$

gemessen in Richtung der Punktreihe senkrecht zur Kristalloberfläche. Das bedeutet aber, daß von dieser Punktreihe nur eine sehr geringe Zahl von Gitterpunkten (z. B. bei einem Netzebenenabstand von 4 \AA nur 6!) zur Interferenzerscheinung merklich beiträgt. Besonders gering wird die Eindringungstiefe naturgemäß dann, wenn der Kristall Atome mit hohen Ordnungszahlen, also mit starkem Streuvermögen (prop. Z^2) enthält.

Welches Interferenzbild würden wir nun in dem Grenzfall erhalten, wenn überhaupt nur eine einzige Netzebene bei der Interferenz mitwirken würde? Die zu betrachtende Netzebene liegt hier parallel zur

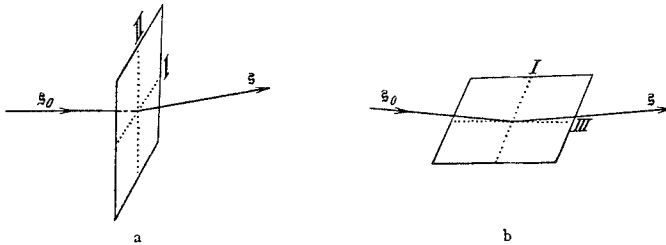


Abb. 16. Orientierung des wirksamen Flächengitters: a beim Durchstrahlungsversuch (s. S. 70), b beim Reflexionsversuch.

Oberfläche des Kristalls, also wegen der kleinen Streuwinkel auch fast parallel zur Primärstrahlrichtung (Abb. 16b), während sie in dem früher betrachteten Falle senkrecht dazu lag (Abb. 16a). Die Punktreihe I (Abb. 16b) verursacht genau wie im früheren Falle ein System von scharf definierten Interferenzkegeln, deren Schnittkurven mit einer senkrecht zum Strahl aufgestellten photographischen Platte wegen des sehr großen Öffnungswinkels der Kegel ($\lambda \ll a_1$) praktisch zu parallelen Geraden entarten, die in Abb. 17 von oben nach unten verlaufen. Die Breite dieser Interferenzlinien ist sehr gering; sie ist nämlich, im Verhältnis zu ihrem gegenseitigen Abstand genommen, nach der Interferenzfunktion (3) direkt durch den reziproken Wert der Zahl der Gitterpunkte bestimmt. Die Punktreihe III liegt annähernd parallel zum Strahl; sie gibt deshalb Anlaß zu Interferenzkegeln, die nur geringe Öffnung haben und die die photographische Platte praktisch in Kreisen schneiden (Abb. 17). Wenn die bestrahlte Oberfläche vollkommen eben ist, wirkt eine große Zahl von Gitterpunkten der Reihe III bei der Interferenz mit: die Breite der entsprechenden Interferenzmaxima sollte dann auch ziemlich gering sein. Es zeigt sich aber, daß dies meist nicht der Fall ist, sondern daß selbst

die höheren Interferenzmaxima (1. und 2. Ordnung) der Reihe III auffallend breit sind. Aus dieser Tatsache muß man folgern, daß nur sehr kleine Bezirke der Oberfläche kohärent streuen; als Ursache hierfür kommt in erster Linie die starke Wechselwirkung der Elektronenwellen mit den Atomen des Kristalls in Frage, welche bewirkt, daß das Auflösungsvermögen der Punktreihe III gegenüber dem wellenkinematisch berechneten Wert stark heruntergedrückt wird (74a). Durch Zusammenwirken der breiten Maxima der Reihe III mit den scharfen Maximis der Reihe I entsteht nun ein typisches Interferenzdiagramm, das schematisch in Abb. 17 eingezeichnet und auf den Aufnahmen Abb. 18—21 mehr oder weniger deutlich zum Vorschein kommt. In den Abbildungen treten innerhalb des nullten Interferenzmaximums der Punktreihe III nur die geraden Ordnungen (0, ± 2 , ± 4 usw.) der Interferenzen an Reihe I auf, während innerhalb der 1. Ordnung von Reihe III praktisch nur die ungeraden Ordnungen (± 1 , ± 3 , usw.) von Reihe I auftreten. (Besonders deutlich in Abb. 20 zu sehen, bei der der Kristall während der Aufnahme um einen geringen Betrag um die Punktreihe I gedreht wurde.) Es treten demnach nur solche Interferenzstrahlen auf, deren Indizes h_1, h_3 ungemischt, d. h. entweder beide gerade oder beide ungerade sind. Dies ist aber charakteristisch für ein zentriertes Flächengitter; und in der Tat bilden die S_2 -Moleküle bzw. Pb -Atome, die wegen ihres größeren Streuvermögens in erster Linie für die Elektronenstreuung verantwortlich sind, in der als Oberfläche dienenden 100-Fläche ein zentriertes Gitter. — Zum vollen Verständnis der Interferenzerscheinungen ist es natürlich notwendig, zu berücksichtigen, daß mehrere Flächengitter I, III hintereinander stehen; wir müssen also noch den Einfluß der Interferenzen an der Reihe II, die senkrecht zur Kristalloberfläche verläuft, untersuchen. Die Schnittkurven der entsprechenden Interferenzkegel sind praktisch Gerade, die die der Reihe I entsprechenden Geraden senkrecht schneiden; die Breite der zur Reihe II gehörenden Interferenzmaxima ist aber wesentlich größer, weil wegen der geringen Eindringungstiefe nur wenige Gitterpunkte an der Interferenz teilnehmen. In solchen Fällen, wo das zu III gehörige Maximum genügend breit ist (z. B. in Abb. 19, FeS_2), kann man daher aus der Breite des zu II gehörigen Maximums bei feststehendem Kristall direkt die Zahl der in II mitwirkenden Gitterpunkte und daraus die Eindringungstiefe des Strahls ablesen. Aus Abb. 19 ergibt sich z. B. eine Eindringungstiefe von 10 bis 15 Å in guter Übereinstimmung mit der auf S. 86 aus den Schwächungsmessungen ermittelten Eindringungstiefe.

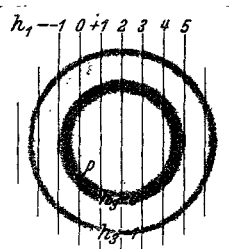


Abb. 17.
Schnittkurven der Interferenzkegel von Punktreihe I und III in Abb. 16b mit der photographischen Platte. P: Durchstoßpunkt des Primärstrahls.

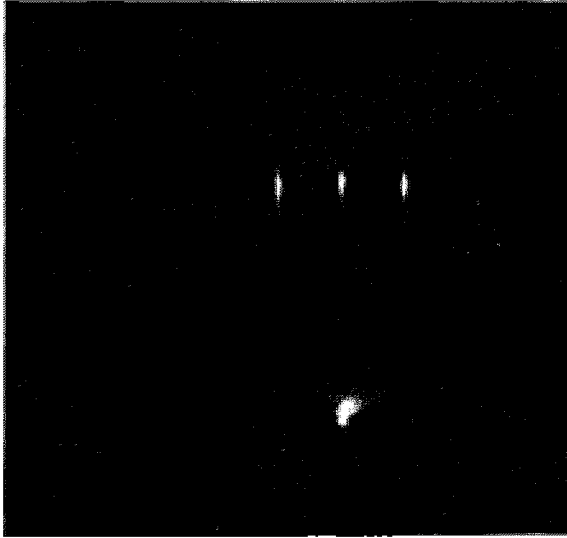


Abb. 18. Reflexionsaufnahme mit 40 kV-Elektronen an (100) von FeS_2 , Pyrit; 100-Azimet. Interferenzkegel nullter Ordnung der Punktreihe III (s. Abb. 16 b).

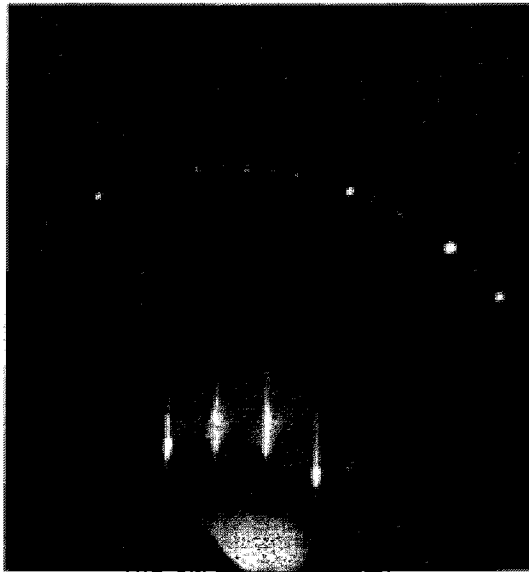


Abb. 19. Reflexionsaufnahme an (100) von Pyrit; 100-Azimet. — 0. und 1. Ordnung von III.

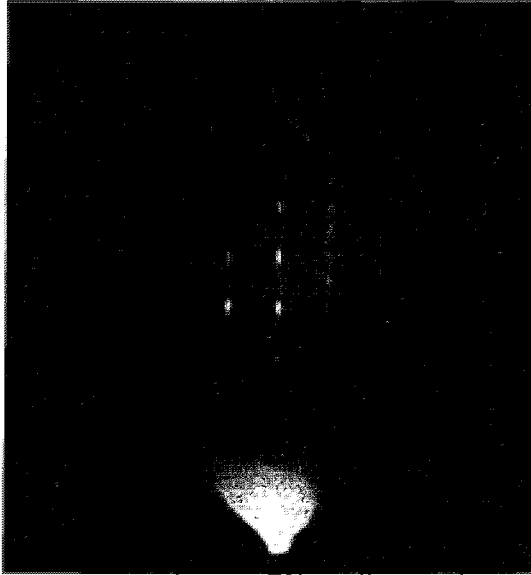


Abb. 20. Reflexionsaufnahme an (100) von Pyrit; 100-Azimet. — 0. und 1. Ordnung von III. Kristall ist während der Aufnahme um einen kleinen Winkel geschwenkt.

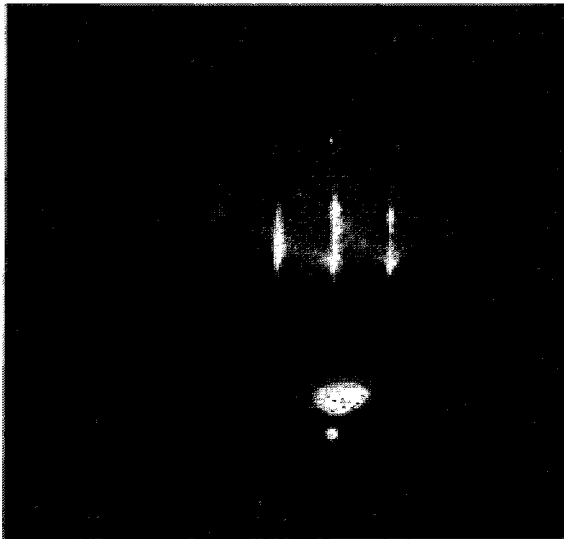


Abb. 21. Reflexionsaufnahme an (100) von PbS ; (100)-Azimet.

Wir möchten über die Interferenzversuche mit schnellen Elektronen abschließend sagen, daß auch für die Reflexionsversuche an Oberflächen von massiven Kristallen durch planmäßige Untersuchungen und durch Anwendung der bei den Interferenzen im durchgehenden Licht gut bewährten LAUESchen Interferenztheorie eine sichere Basis geschaffen ist, von der aus vielleicht auch die jetzt noch ziemlich dunklen Verhältnisse bei der Reflexion langsamer Elektronen an nichtleitenden bzw. halbleitenden Kristallen sowohl wie an Metallen aufgeklärt werden können.

Auf die Reflexion an polykristallinen dicken Blöcken kommen wir auf S. 110 noch zurück.

II. Interferenzintensität und Strukturforschung.

Wenn wir mit einem Mikroskop irgendein kleines Objekt betrachten, dann erhalten wir, wie uns ABBÉ durch seine Untersuchungen über die Grenzen der Leistungsfähigkeit des Mikroskops gezeigt hat, ein naturgetreues Bild der inneren Struktur (bzw. der Form) des Objekts nur dann, wenn in das Objektiv des Mikroskops noch genügend viele derjenigen Interferenzstrahlen eintreten, die durch Überlagerung der von den einzelnen Strukturelementen zerstreuten Lichtwellen entstehen. Man kann also z. B. zwei sehr nahe benachbarte, das Licht zerstreuernde Massenpunkte nur dann im Mikroskop noch getrennt sehen, wenn außer dem Primärstrahl mindestens noch das Interferenzmaximum der niedrigsten Ordnung, das bei der Beugung an den beiden Massenpunkten entsteht, in das Mikroskopobjektiv hineingelangt. Das, was man im Mikroskop sieht, ist hiernach nur insoweit eine wirklichkeitstreue Abbildung, als genügend viele, durch die Struktur des Objekts verursachte Interferenzstrahlen in das Bild mit „hineingearbeitet“ werden; oder anders ausgedrückt: das Bild ist nichts anderes als ein Inbegriff der sämtlichen Interferenzstrahlen vom Objekt, die von der Linse in der richtigen Weise zusammengesetzt werden. Für ein Röntgenstrahlenmikroskop, das uns in analoger Weise ein direktes Bild der Kristallstruktur liefern würde, fehlt uns nun leider eine geeignete Linse. Für Elektronenwellen könnte man zwar ein solches Atommikroskop, das uns ein direktes Bild der Atome bzw. des Raumgitters der Kristalle liefern würde, im Prinzip konstruieren auf Grund der Feststellung von H. BUSCH, daß geeignet dimensionierte Magnetspulen auf einen divergenten Elektronenstrahl genau so wirken, wie Linsen auf einen Lichtstrahl; aber die Ansprüche, die dabei an die Güte der „Magnetlinsen“ gestellt werden müßten, sind so außerordentlich hoch, daß kaum eine Hoffnung besteht, daß ein solches Mikroskop einmal realisiert werden kann.

Wir sind deshalb nach wie vor gezwungen, das Strukturbild des streuenden Objekts, das uns die Linse im Mikroskop durch richtige Über-

lagerung aller Interferenzstrahlen bzw. Streuwellen automatisch entwirft, mühsam selbst aus den „auseinanderstrebenden“ Interferenzstrahlen zu rekonstruieren. Bei dieser Arbeit sind wir leider der Linse gegenüber sogar noch beträchtlich im Nachteil; denn wir haben kein Mittel, die Streuwellen in den verschiedenen Interferenzrichtungen auf ihren Phasenunterschied, auf den es natürlich bei der Überlagerung ankommt, zu untersuchen, sondern können nur die *Intensitäten* der Interferenzstrahlen messen.

Zum Verständnis der Auswertung der Interferenzintensitäten müssen wir noch einmal auf die LAUESche Theorie zurückkommen.

Der Ausdruck (3) gab die Maximalintensität im Interferenzstrahl (Hauptmaximum!); um die insgesamt vom Kristall reflektierte Intensität zu erhalten, wenn die Divergenz des Strahlenbündels größer ist als die Breite des Hauptmaximums, müssen wir den Ausdruck (3) noch über denjenigen Winkelbereich integrieren, in dem er von Null verschieden ist. Dies ergibt (vgl. z. B. [31]):

$$\Phi^2 \cdot \frac{8 M_1 M_2 M_3 (a_1 [a_2 a_3])}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\lambda^3}{(a_1 [a_2 a_3])^2} = \Phi^2 \cdot \frac{V \cdot \lambda^3}{v^2 \sin \vartheta}, \quad (8)$$

wobei V das Volumen des Kristalls, v dasjenige des Elementarbereiches a_1, a_2, a_3 und ϑ den Winkel zwischen reflektiertem und primärem Strahl darstellt. Die zerstreute Intensität ist proportional dem Volumen des Kristalls; bei welcher Kristallgröße sie mit der Primärintensität vergleichbar wird, bei welcher Kristallgröße also nach den früheren Bemerkungen die Grenze für die Anwendbarkeit der wellenkinematischen Theorie liegt, hängt bei konstant gehaltener Wellenlänge in erster Linie von dem Anspruchsvermögen Φ der Streuzentren auf die verwendete Wellenstrahlung ab.

Für Röntgenstrahlen erhält man eine erste Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse, wenn man das Streuvermögen eines in einem Gitterpunkt sitzenden Atoms gleichsetzt der Zahl seiner Elektronen, multipliziert mit dem nach der klassischen elektromagnetischen Theorie (J. J. THOMSON) berechneten Streuvermögen¹ eines einzelnen, im Gitterpunkt lose gebundenen Elektrons, nämlich

$$\Phi_R = Z \cdot \frac{e^2}{m c^2} \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Die einfache Annahme der Proportionalität von Φ mit der Elektronenzahl für die Röntgenstreuung hat eine wichtige Rolle bei den ersten grundlegenden Strukturuntersuchungen von W. H. u. W. L. BRAGG (12) gespielt. Für die Elektroneninterferenzen kann man, wie vom Ref. (60) gezeigt wurde, als entsprechende erste Näherung annehmen, daß die Zerstreuung ausschließlich am Kern stattfindet und daher im wesent-

¹ Vgl. z. B. SOMMERFELD, A.: Atomb. u. Spektrall., 5. Aufl., S. 320.

lichen durch die von der Erfahrung bestätigte RUTHERFORDSche Streuformel bestimmt ist. Die Größe Φ ist deshalb für Elektronenstrahlen in erster Näherung zu schreiben:

$$\Phi_E = Z \cdot \frac{e^2}{2 m v^2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}.$$

Die einfache Annahme, daß alle Elektronen des Atoms im Gitterpunkt selbst konzentriert sind, entspricht aber nicht den tatsächlichen Verhältnissen, da ja die räumliche Ausdehnung der Atome von der gleichen Größenordnung ist, wie der gegenseitige Abstand der Atome im Kristallgitter. In Wirklichkeit ist also die streuende Materie nicht auf die Gitterpunkte beschränkt, sondern erfüllt zu einem beträchtlichen Teil den Raum zwischen den Gitterpunkten. Wir haben also, wenn wir alle Streuzentren erfassen wollen, die Summation des Ausdrucks (1a) auch auf den zwischen den Gitterpunkten liegenden Raum auszudehnen, wobei jedem Raumpunkt eine bestimmte „Dichte“ $\Phi_{(x,y,z)}$ der streuenden Materie zugeschrieben werden muß. Wie zuerst von W. H. BRAGG (11) gezeigt wurde, stellt man zweckmäßig diese Dichte, die ja eine in x , y und z periodische Funktion ist, als eine dreifache Fourierreihe dar in der folgenden Form¹:

$$\Phi_{(x,y,z)} = \sum_{l_1=-\infty}^{l_1=+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{l_2=+\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{l_3=+\infty} \Phi_{(l_1, l_2, l_3)} \cdot e^{-2\pi i(x l_1 + y l_2 + z l_3)}, \quad (9)$$

wobei wir zur Vereinfachung der Schreibweise die Koordinaten x , y , z vom Symmetriezentrum aus längs der Achsen a_i in Bruchteilen von a_1 , a_2 , a_3 messen. Das Volumenelement $d\tau$ ist in dieser Schreibweise gegeben durch $d\tau = (a_1 [a_2 a_3]) dx dy dz$, das zugehörige Ansprechungsvermögen demnach durch $\Phi d\tau$ und der Beitrag des Volumenelements zur Streustrahlung durch

$$\frac{e^{i k R}}{R} \cdot \Phi_{(x,y,z)} \cdot e^{i k (r, s - s_0)} (a_1 [a_2 a_3]) dx dy dz.$$

Wir wollen jetzt, bevor wir die gesamte Streustrahlung überlagern, den Phasenfaktor $e^{i k (r, s - s_0)}$ noch etwas anders schreiben. Wir ersetzen k durch $\frac{2\pi}{\lambda}$ und $s - s_0$ durch $\lambda \cdot \mathfrak{h}$ (siehe S. 69) und erhalten

$$e^{2\pi i (r \mathfrak{h})}.$$

Die gesamte Streustrahlung im Interferenzstrahl (h_1, h_2, h_3) ist daher nach dem Ausdruck (1a) dargestellt durch:

¹ Dieser vereinfachte Ansatz entspricht dem normalerweise vorliegenden Fall, daß der Kristall ein Symmetriezentrum hat; im allgemeinen Fall würde $\Phi_{(l_1, l_2, l_3)}$ als komplexe Größe anzunehmen, d. h. zu dem Exponenten noch eine von l_1, l_2, l_3 abhängige Phasenverschiebung hinzuzufügen sein (vgl. EWALD [35]).

$$(\alpha_1 [\alpha_2 \alpha_3]) \int_{-M_1}^{+M_1} \int_{-M_2}^{+M_2} \int_{-M_3}^{+M_3} \Phi_{(x,y,z)} \cdot e^{2\pi i(\tau h)} dx dy dz$$

oder

$$\alpha_1 [\alpha_2 \alpha_3] \iiint \Phi_{(x,y,z)} e^{2\pi i(xh_1 + yh_2 + zh_3)} dx dy dz.$$

Setzen wir jetzt für $\Phi_{(x,y,z)}$ seinen Wert ein, so haben wir:

$$(\alpha_1 [\alpha_2 \alpha_3]) \int_{-M_1}^{+M_1} \int_{-M_2}^{+M_2} \int_{-M_3}^{+M_3} \sum \sum \sum \Phi_{(l_1, l_2, l_3)} \cdot e^{2\pi i\{x(h_1 - l_1) + y(h_2 - l_2) + z(h_3 - l_3)\}} dx dy dz.$$

Nach Vertauschung der Reihenfolge von Integration und Summation erhalten wir eine Summe von Integralen vom Typus:

$$\int_{-\frac{x}{2}}^{+\frac{x}{2}} e^{2\pi i n x} dx = \frac{e^{2\pi i \frac{n}{2}} - e^{-2\pi i \frac{n}{2}}}{2\pi i n}. \quad (n: \text{ganze Zahl.})$$

Alle diese Integrale verschwinden demnach für $n \neq 0$ und geben den Wert x für $n = 0$, d. h. $l_1 = h_1$, $l_2 = h_2$, $l_3 = h_3$. Da wir über $2M_1$, bzw. $2M_2$ bzw. $2M_3$ Intervalle zu integrieren haben, erhalten wir $N = 2M_1 \cdot 2M_2 \cdot 2M_3$ mal den Faktor x zu solchen Gliedern, deren Koeffizient $\Phi_{(h_1, h_2, h_3)}$ ist. Als Resultat der Überlagerung der gesamten Streuwellen ergibt sich demnach

$$\frac{e^{i k R}}{R} \cdot N \cdot (\alpha_1 [\alpha_2 \alpha_3]) \cdot \Phi_{(h_1, h_2, h_3)}. \quad (10)$$

Die Intensität im Interferenzstrahl (h_1, h_2, h_3) ist demnach proportional dem Quadrat des entsprechenden Koeffizienten $\Phi_{(h_1, h_2, h_3)}$ der Fourierreihe (9); dieser wichtige Zusammenhang, der von ABBÉ bei den schon erwähnten Untersuchungen über das Auflösungsvermögen des Mikroskops klargelegt wurde, ist zuerst durch vorbereitende Untersuchungen von W. H. BRAGG, DUANE, HAVIGHURST, A. H. COMPTON und EWALD (29) für die Ermittlung der Dichteverteilung in bekannten einfachen Strukturen nutzbar gemacht worden. Neuerdings hat nun W. L. BRAGG (13) gezeigt, daß die Fourieranalyse in der oben skizzierten Form auch für die Erforschung komplizierterer Strukturen wertvoll ist, für die man nach den älteren Methoden stets auf ein umständliches und sehr mühsames Probieren der zahlreichen „Parameter“ angewiesen war. Die praktische Verwendung des oben abgeleiteten Zusammenhanges zwischen Interferenzintensität und den entsprechenden Fourierkoeffizienten der Reihe (9) stellt wohl die vollendetste Form der Anwendung der wellenkinematischen Theorie dar; wir wollen sie deshalb an Hand eines von W. L. BRAGG gegebenen Beispiels etwas näher erläutern.

Die Schwierigkeit, daß die Intensität uns keinen Aufschluß über die Phase der Streuwellen gibt, reduziert sich für den von uns schon oben angenommenen Fall eines Kristalls mit Symmetriezentrum darauf, daß die Intensität wohl das Quadrat des Fourierkoeffizienten Φ liefert, aber nicht sein Vorzeichen; W. L. BRAGG zeigt, daß diese Schwierigkeit überwunden werden kann, wenn durch eine gröbere „Voruntersuchung“ wenigstens die ungefähre Lage der am stärksten zerstreuenen Atome innerhalb des Elementarbereiches bekannt ist, weil durch diese — wenigstens bei größeren Absolutwerten von Φ — das Vorzeichen von Φ schon festgelegt wird. Selbst wenn man aber sich über alle Vorzeichen von Φ schließlich im klaren ist, würde man doch einer fast unübersehbaren Rechenarbeit gegenüberstehen, wenn man die räumliche Dichteverteilung unmittelbar aus der dreifachen Fourierreihe (9) berechnen wollte. Denn wenn man längs jeder Koordinate innerhalb des Elementarbereiches etwa 15 Punkte berechnen will, hätte man insgesamt für 15^3 , d. h. über

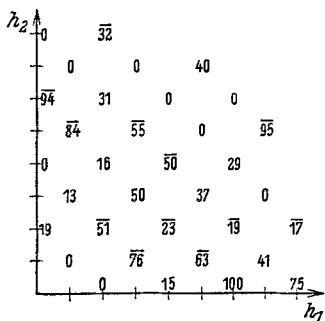


Abb. 22. Die Fourierkoeffizienten $\Phi_{(h_1, h_2, 0)}$ für Diopsid. (W. L. BRAGG 13.)

3000 Punkte, je eine Fourierreihe zu berechnen, deren jede einige hundert Glieder (entsprechend allen gemessenen Interferenzstrahlen!) enthalten müßte.

W. L. BRAGG benutzt deshalb zur praktischen Auswertung nur zweifache Fourierreihen, in denen ein Index h konstant gleich Null gehalten wird, und berechnet auf diese Weise die Projektionen der gesamten Dichte auf die drei Begrenzungsebenen des Elementarparallelepipeds. Dadurch wird die Auswertung wesentlich einfacher. W. L.

BRAGG hat als Beispiel die Strukturanalyse von Diopsid ($CaMg(SiO_3)_2$) gegeben, dessen Elementarbereich ($a_1 = 9,71$; $a_2 = 8,89$, $a_3 = 5,24$ Å, $\beta = 74^\circ 10'$) vier Moleküle enthält. Um die Projektionen auf die drei Flächen (100), (010) und (001) zu ermitteln, braucht man eine möglichst große Zahl von Intensitätsmessungen an Ebenen $(0, h_2, h_3)$, bzw. $(h_1, 0, h_3)$, bzw. $(h_2, h_1, 0)$. Diese Intensitätswerte liefern die gesuchten Fourierkoeffizienten $\Phi_{(0, h_2, h_3)}$, bzw. $\Phi_{(h_1, 0, h_3)}$, bzw. $\Phi_{(h_2, h_1, 0)}$, wobei, wie oben schon bemerkt, das Vorzeichen aus einer vorläufigen Analyse ermittelt werden muß. Als Beispiel sind die aus der Messung ermittelten $\Phi_{(h_1, h_2, 0)}$ -Werte in dem Diagramm (Abb. 22) zusammengestellt; das Diagramm enthält nur die Werte in dem Quadranten zwischen der positiven b_2 und b_3 -Achse, weil sie hier unabhängig vom Vorzeichen von h_2 und h_3 sind. Es sei noch darauf hingewiesen, daß schon EWALD den einzelnen Punkten (h_1, h_2, h_3) des reziproken Gitters die Funktion $\Phi_{(h_1, h_2, h_3)}$ als Gewichtsfunktion zugeschrieben hat; das Projektionsverfahren von BRAGG läuft demnach darauf hinaus, nur die Gewichts-

funktionen der in den drei Ebenen $h_1 = 0$, $h_2 = 0$, $h_3 = 0$ des reziproken Gitters liegenden Gitterpunkte zu ermitteln und auszuwerten.

Zur Berechnung der Dichteverteilung teilt BRAGG jeweils den Bereich der einen Koordinate (innerhalb des Elementarbereiches) in 24, den der anderen in 12 Intervalle, die ganze Fläche also in 288 gleichgroße Teile. Für jeden einzelnen der entsprechenden 288 Punkte wird dann die Dichte mittels einer zweifachen Fourierreihe berechnet; als:

$$\Phi_{(y, z)} = h_2 \sum h_3 \Phi_{(0, h_2, h_3)} \cdot e^{2\pi i(h_2 y + h_3 z)},$$

$$\Phi_{(x, z)} = h_1 \sum h_3 \Phi_{(h_1, 0, h_3)} \cdot e^{2\pi i(h_1 x + h_3 z)},$$

$$\Phi_{(x, y)} = h_1 \sum h_2 \Phi_{(h_1, h_2, 0)} \cdot e^{2\pi i(h_1 x + h_2 y)}.$$

Die so ermittelten Größen Φ liefern dann unmittelbar die Dichteverteilung in den Projektionen auf die drei Seitenflächen des Elementarbereiches.

Ein anschauliches Bild der Dichteverteilung erhält man, wenn man an Hand der so ermittelten Zahlen die Linien gleicher Dichte zeichnet;

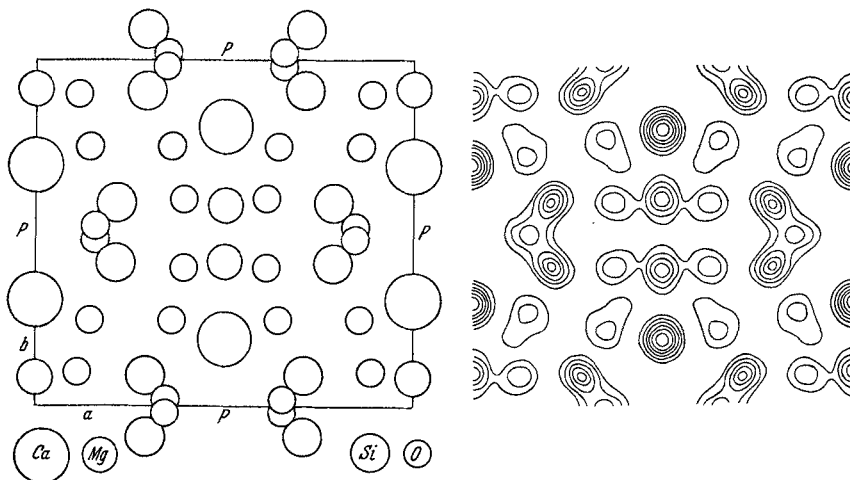


Abb. 23. Rechts: Linien gleicher Dichte bei Projektion auf die 001-Fläche von Diopsid, mittels Fourierreihen aus den Interferenzintensitäten von $(h_1, h_2, 0)$ berechnet. (W. L. BRAGG 13.)

Links: Lage der Projektionen der Atome im Diopsidgitter auf die 001-Ebene, Parameterbestimmung durch Probieren (94α).

dies ist in Abb. 23, rechts für die Projektion auf die 001-Fläche geschehen. Die Linien gleicher Dichte umschließen die Projektionen der verschiedenen Atome bzw. Atomgruppen. In dem von Linien freien Teil zwischen den einzelnen Dichtemaximis ist die Dichte praktisch verschwindend klein; die äußerste Linie, die jeden Dichteberg gegen dieses „leere“ Gebiet abgrenzt, entspricht einer Dichte 40, die nächste 80, die dritte von außen 120 usw.

Zum Vergleich mit der durch Probieren ermittelten Struktur des gleichen Kristalls ist in der danebenstehenden Abb. 23, links die Lage der Projektionen der verschiedenen Atome auf die (001)-Fläche eingezeichnet; man erkennt deutlich die vorzügliche Übereinstimmung schon daran, daß jedem Dichteberg ein Atom (an zwei Stellen zwei nahe benachbarte) entspricht.

Wenn die *absoluten* Werte der Streuintensität und damit auch der Fourierkoeffizienten bekannt sind, kann die Gesamtmenge der in einem Dichteberg enthaltenen streuenden Materie berechnet werden; da die Zerstreuung der Röntgenstrahlen praktisch allein durch die Elektronenhülle der Atome stattfindet, wird auf diese Weise die absolute Zahl der in jedem Dichteberg enthaltenen Atomelektronen ermittelt, was wiederum die Identifizierung der in den einzelnen Maximis sitzenden Atome bedeutend erleichtert. Zuverlässige Absolutmessungen, die solche Schlüsse erlauben, verdanken wir gerade der BRAGGSchen Schule.

Für die in Abb. 23 auftretenden Berge erhält W. L. BRAGG die folgenden Elektronenzahlen:

Atom:	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Si + O₃</i>	<i>O₂</i>	<i>O₁</i>
Elektronenzahl:	16,6	12,6	19,8	9,6	8,0.

Diese Zahlen sind insofern interessant, als sie weder durchgehends mit den Elektronenzahlen der entsprechenden neutralen Atome, noch mit denen von zu erwartenden Ionen, übereinstimmen; dieses nicht eindeutige Resultat ist dadurch verursacht, daß die „Bindungselektronen“ praktisch gar nicht an der Röntgenstreuung teilnehmen (vgl. S. 123). Die Lagen der einzelnen Atome, d. h. die „Parameter“ der Struktur, können unmittelbar aus den Dichteverteilungen in den Projektionen abgelesen werden. Für die schwereren Atome genügt die Bestimmung des Dichtemaximums; bei den leichteren Atomen, vor allem bei Sauerstoff, ist dagegen die Ermittlung des „Schwerpunktes“ der Dichteberge notwendig. Die 14 verschiedenen Parameter der Diopsidstruktur, die W. L. BRAGG in dieser Weise ermittelt hat, zeigen gegenüber den früher durch Probieren ermittelten Parametern nur eine mittlere Abweichung von 0,5% der Kantenlängen des Elementarbereiches; durch diese vorzügliche Übereinstimmung wird noch einmal die Brauchbarkeit der Fourieranalyse besonders eindrucksvoll illustriert.

III. Anwendung schneller Elektronenstrahlen zu Strukturuntersuchungen.

Kristalle in Kollodiumfilmen. Interferenzuntersuchungen mit Elektronenstrahlen sind im allgemeinen weniger zu Rückschlüssen auf die Struktur der zerstreuten Materie geeignet, weil die Bedingungen für die Anwendung der wellenkinematischen Theorie wegen des starken Streuvermögens der Atome für Elektronen (vgl. S. 73) nur selten ge-

geben sind. Andererseits ist aber gerade dieses starke Streuvermögen der Grund dafür, daß die Elektronenwellen in Bezug auf einige besondere Strukturfragen den Röntgenwellen überlegen sind. Es hat nämlich zur Folge, daß ein leicht beobachtbarer Interferenzeffekt schon durch eine viel geringere Netzebenenanzahl verursacht wird (günstigenfalls schon durch eine einzelne Netzebene!) wie bei den Röntgenstrahlen. Die Elektronenwellen sind deshalb besonders geeignet zum Studium von dünnen Kristallschichten bzw. von Oberflächenschichten. Außerdem gestattet die Verwendung eines sehr engen Strahlquerschnittes bei der Elektronenbeugung die Auffindung und Untersuchung von vereinzelt kleinen Kristalleinheiten, die mit der Röntgenanalyse nicht erfaßt werden.

Als Beispiel für den letzten Fall betrachten wir die Struktur dünner Zelluloidfilme. Normalerweise erhält man bei der Durchstrahlung dünner Zelluloidfilme nur einige verwaschene Beugungsringe; dies war schon aus den Untersuchungen von G. P. THOMSON u. A. REID (92) bekannt, durch die bekanntlich die Elektroneninterferenzen zum erstenmal photographisch nachgewiesen wurden. Beim genaueren Studium (57) erhielt der Ref. an einzelnen Stellen mancher Zelluloid- und Kollodiumfilme sehr scharfe Interferenzbilder, von denen zwei verschiedene Typen in Abb. 2 und 24

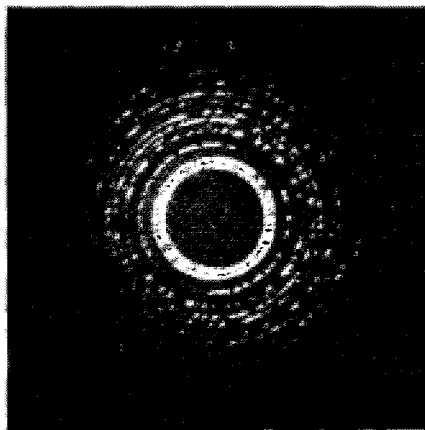


Abb. 24. „Pulverdiagramm“ mit scharfen Interferenzen an einem Kollodiumhäutchen. Dieses Interferenzbild hat man sich durch Rotation des Interferenzbildes Abb. 2 entstanden zu denken.

wiedergegeben sind. Die Flächenteile, innerhalb deren man zuweilen solche Interferenzbilder erhält, sind günstigenfalls von der Größenordnung von $\frac{1}{10}$ mm²; trotzdem braucht man für die Interferenzaufnahme nur eine Expositionszeit von wenigen Sekunden. Die Entstehungsbedingungen für die das scharfe Interferenzbild verursachenden Kristalle sind noch nicht vollständig geklärt. Zuerst schien es, als ob die Ausscheidung durch die Kathodenbestrahlung bzw. durch die starken elastischen Spannungen im Film selbst verursacht würde; auf Grund einer neuerlichen (bisher noch nicht veröffentlichten) Durchprüfung einer großen Zahl von Filmen halte ich es aber für möglich, daß vielleicht doch schon der Herstellungsprozeß für das Auftreten der Kristalle ausschlaggebend ist. Ich habe nämlich besonders häufig scharfe Interferenzbilder dann erhalten, wenn beim Aufspannen des Films das häufig auftretende Übereinanderschichten einzelner Filmteile vermieden wurde; es scheint hiernach nicht

ausgeschlossen, daß die großen Kristalle von Anfang an vorhanden sind und nur meistens durch Zusammenschieben zerstört werden. Schwer verständlich bliebe dabei allerdings eine Beobachtung, die ich besonders bei den letzten Untersuchungen gemacht habe: Filmteile, die scharfe Interferenzen liefern, finden sich besonders häufig in der Nähe des Randes, d. h. nahe den Stellen, wo der Film auf der Fassung aufliegt. (Als Fassung dienten stets durchlochte Scheiben aus Zelluloid bzw. Kolloidum, also aus dem gleichen Material, aus dem der Film bestand!)

Die Vermutung, daß man in den Kristallen die gleichen Bausteine vor sich hat, die die Zellulose aufbauen, wird schon durch eine genauere Betrachtung der Interferenzbilder (siehe Abb. 2) nahegelegt. Man sieht nämlich, daß nur diejenigen Interferenzen „ausgelöscht“ sind, bei denen der eine Index 0 und der andere ungerade ist; alle übrigen Interferenzen haben eine von Null verschiedene Intensität. Dies läßt darauf schließen, daß die Seiten des Elementarbereiches ($7,2 \cdot 4,8 \text{ \AA}$) digonale Schraubenachsen darstellen (vgl. 57); solche digonalen Schraubenachsen sind auch von der Röntgenanalyse (68) für das Raumgitter der Zellulose festgestellt worden.

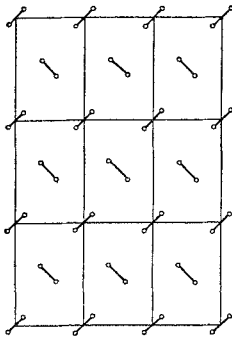


Abb. 25. Schematische Zeichnung der Struktur eines Flächengitters, das die Interferenzbilder Abb. 2 und 25 erzeugt.

Als erste Näherung an die tatsächliche Struktur des fraglichen Kristalls kann man die Parameter für die Schwerpunkte der Dichteverteilung durch Probieren zu ermitteln suchen. Wenn man die Lage dieser Schwerpunkte (o in Abb. 25) durch die Radienvektoren:

$$\mathbf{r}_1 = \varrho_1 \mathbf{a}_1 + \varrho_2 \mathbf{a}_2,$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2}{2} + (\varrho_1 \mathbf{a}_1 - \varrho_2 \mathbf{a}_2),$$

$$\mathbf{r}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2}{2} - (\varrho_1 \mathbf{a}_1 - \varrho_2 \mathbf{a}_2),$$

$$\mathbf{r}_4 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - (\varrho_1 \mathbf{a}_1 + \varrho_2 \mathbf{a}_2)$$

bezeichnet und mit diesen Koordinaten nach (I), die Intensität der einzelnen Interferenzpunkte berechnet¹, so erhält man die beste Übereinstimmung mit der aus dem photographischen Interferenzbild geschätzten Intensität, wenn man $\varrho_1 = \frac{1}{27}$, $\varrho_2 = \frac{1}{18}$ setzt. Diese relativ geringe Verschiebung deutet darauf hin, daß die Hauptmenge der streuenden Materie spiegelsymmetrisch zu den durch die beiden Achsen gehenden Ebenen liegt, und daß die letzteren nur für einen kleinen Teil davon die Rolle von Gleitspiegelebenen spielen.

Zur genaueren Analyse der Struktur kann man einen analogen Weg einschlagen, wie er auf S. 92 für die Röntgenanalyse beschrieben ist;

¹ Die Rechnung ist von cand. phil. E. UHL durchgeführt.

dazu würden freilich genaue Intensitätsmessungen notwendig sein. Eine Orientierung über die Intensitäten mögen die in die Abb. 26 eingesetzten, aus der photographischen Schwärzung einer größeren Zahl von Aufnahmen geschätzten Intensitätswerte geben. Natürlich gibt auch hier die Gesamtheit der h_1 , h_2 -Intensitäten nur über die Projektion auf die α_1 , α_2 -Ebene Aufschluß, die parallel zur Filmebene liegt.

Der vorstehend behandelte Fall scheint deswegen besonders interessant, weil es sich um Kristalle handelt, die mit anderen Hilfsmitteln bisher überhaupt noch nicht festgestellt werden konnten. Er bietet aber auf der anderen Seite auch

ein Beispiel unter vielen für die vom Ref. festgestellte Erfahrungstatsache, daß in dünnen Kristallschichten sich stets eine bestimmte kristallographische Ebene auch ohne äußeren Zwang parallel zur Ebene der Kristallschicht einstellt, wenn die Korngröße die Schichtdicke erheblich überschreitet (59); vgl. S. 102¹.

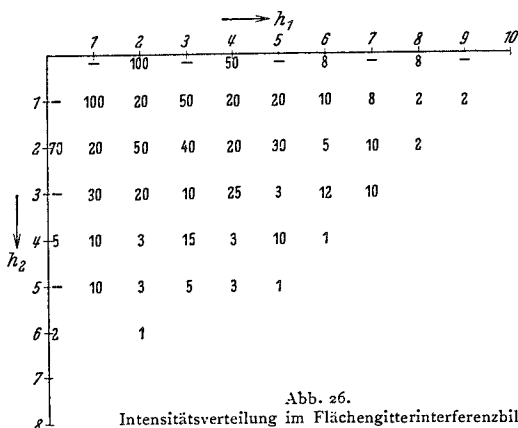


Abb. 26.
Intensitätsverteilung im Flächengitterinterferenzbild von Kollodiumfilmen (vgl. Abb. 2).

Polykristalline Filme verschiedener Substanzen. Die Anwendung der Elektroneninterferenzen zur Strukturanalyse dünner Schichten im durchgehenden Licht begegnete in den ersten Jahren der Schwierigkeit, daß es nur wenige Substanzen gibt, von denen sich genügend dünne Schichten haltbar herstellen lassen. Seitdem aber von KIRCHNER (60) gezeigt wurde, daß man mit gutem Erfolg als Trägersubstanz für solche Substanzen, die nicht selbst genügend haltbar sind, extrem dünne Kollodium- oder Zelluloidhäutchen² verwenden kann, ist der Anwendungsbereich der Elektroneninterferenzen zur Strukturanalyse praktisch nicht mehr beschränkt³.

¹ Zusatz bei der Korr.: Von J. HENGSTENBERG und GARRIDO, J. (46a) sind ähnliche Interferenzbilder wie die oben beschriebenen kürzlich an dünnen Paraffinschichten auf Kollodium erhalten worden.

² Von Herrn WIERL bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, daß schon früher G. P. THOMSON (88) gelegentlich Zelluloidhäutchen zur Aufmontierung von kathodenzerstäubten Platinhäutchen benutzt hat; er hatte dabei aber keinen rechten Erfolg und ist deshalb wieder auf frei aufgespannte Filme zurückgekommen.

³ Von O. EISENHUT u. E. KAUPP (33) sind als Trägersubstanz Glimmerhäutchen verwendet worden; diese ermöglichen zwar die Verwendung höherer Temperaturen, haben aber den Nachteil der größeren Dicke (vgl. auch S. 102).

Das einfachste Verfahren, eine dünne Kristallschicht herzustellen, besteht also darin, daß man die betreffende Substanz auf eine geeignete Unterlage im Vakuum verdampft oder gegebenenfalls auch bei Atmosphärendruck aufsublimiert. Bei der Verdampfung im Vakuum können wir normalerweise wohl mit dem Übergang und der Kondensation von einzelnen Atomen rechnen. Es entsteht dann die Frage, wie der Aufbau der Kristallschicht bei der normalen Verdampfungsgeschwindigkeit vor sich geht. Wir nehmen die Antwort, die das Experiment auf diese Frage gibt, gleich voraus: Der Aufbau einer dünnen Kristallschicht, die im Vakuum aufgedampft wird, vollzieht sich stets so, daß die zuerst kondensierten Atome zunächst viele kleine Kristallkeime bilden, die sich bei der weiteren Aufdampfung mehr oder weniger schnell zu größeren Kristalliten auswachsen und unter günstigen Umständen sich auch spontan zu größeren Kristalleinheiten vereinigen können. Mit dieser „Sammelkristallisation“ parallel geht eine Durchorientierung der Kristallite derart, daß sich die Kristallkörner mit einer bestimmten kristallographischen Fläche parallel zur Schichtebene, d. h. parallel zur Ebene der Unterlage einstellen. Bei größeren Kristalldicken geht die Orientierung schließlich wieder verloren.

Zum Verständnis der Versuche müssen wir hier noch einige interferenzoptische Bemerkungen nachtragen. Wenn das bestrahlte Präparat aus einer genügend großen Zahl von völlig desorientierten Kristallkörnern besteht (Pulvermethode von DEBYE-SCHERRER und HULL), dann findet ein ankommender monochromatischer Wellenstrahl für jede „Netzebenenreflexion“ (h_1, h_2, h_3) genügend viele Kristallkörner in allen Azimuten, die gerade die für die BRAGGSche Reflexion passende Orientierung haben. Infolgedessen erhält man auf einer senkrecht zur Primärstrahlrichtung aufgestellten photographischen Platte ein System von konzentrischen Ringen, deren jeder einer bestimmten Netzebenenschar entspricht. Es sei aber gleich hier betont, daß man bei Elektroneninterferenzen nicht umgekehrt, wie dies verschiedentlich geschehen ist, aus einem Interferenzbild von konzentrischen Ringen mit azimuthal gleichmäßiger Intensitätsverteilung auf eine völlige Desorientierung der Kristallkörner schließen darf; erst wenn man festgestellt hat, daß die azimuthal gleichmäßige Intensitätsverteilung auch nach einer genügend großen Neigung der Kristallschicht gegen die Strahlrichtung erhalten bleibt, kann man behaupten, daß tatsächlich eine völlig regellose Verteilung der Kristallkörner vorliegt.

Die Interferenzen am Kristallpulver bieten natürlich interferenzoptisch nichts prinzipiell Neues; wir haben einfach die früheren Überlegungen über die Interferenzen am Einkristall auf die einzelnen Kristallite des Pulvers zu übertragen. Der auf S. 70 behandelte Unterschied zwischen den Röntgeninterferenzen und den Elektroneninterferenzen wirkt sich beim Kristallpulver in erster Linie dahin aus, daß bei dünnen

Schichten der Winkelbereich, innerhalb dessen eine Netzebenen-schar noch beträchtlich reflektiert, sehr groß ist; ein Kristall von 4 Å Kantenlänge und 60 Å Dicke liefert z. B. auch dann noch eine starke (III)-Reflexion (nämlich $\frac{2}{3}$ der Maximalintensität; vgl. 56), wenn die (III)-Ebenen parallel zum Strahl liegen, also um den Glanzwinkel selbst aus der Stellung maximaler Reflexion herausgedreht sind. Die Tatsache, daß man trotz dieses breiten Ansprechungsvermögens der regellos verteilten Kristallkörner sehr scharfe Ringe (siehe z. B. Abb. 31) bekommen kann, erklärt sich daraus, daß die Interferenzrichtung in diesem Falle durch die beiden senkrecht zum Strahl verlaufenden Punktreihen bestimmt wird und durch eine Neigungsänderung dieser beiden Punktreihen um Winkel von der Größenordnung der Streuwinkel (θ^0) überhaupt nicht merklich geändert wird. Die Schärfe der Interferenzringe ist aus dem gleichen Grunde in erster Linie durch die Zahl der beugenden Gitterpunkte in den beiden Punktreihen senkrecht zum Strahl, d. h. durch die Ausdehnung der Kristallkörner *in der Ebene* der Kristallschicht bestimmt. Zu der gleichen Folgerung kommen wir natürlich, wenn wir die Formeln über den Zusammenhang zwischen der Breite der Röntgen-Pulverinterferenzen und der Ausdehnung der Kristallite sinngemäß auf die Elektroneninterferenzen anwenden; die von P. SCHERRER (80) zu seinen Untersuchungen über die Größe kolloidaler Teilchen verwendete Formel

$$B = 2 \cdot \sqrt{\frac{1g^2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\theta}{2}} + b.$$

(B : beobachtete Winkelbreite des Interferenzrings; λ : Wellenlänge; D : Dicke des Kristalls; θ : Streuwinkel; b : Apparatkonstante) vereinfacht sich z. B. wegen des kleinen θ für Elektroneninterferenzen zu

$$B = 2 \cdot \sqrt{\frac{1g^2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{D} + b,$$

wobei D die Ausdehnung des Kristalls in der Ebene der Kristallschicht und b die durch die Ausblendung gegebene Breite des Primärstrahls bedeutet. (Da der konstante Faktor $2 \cdot \sqrt{\frac{1g^2}{\pi}}$ annähernd gleich 1 ist, kann man die zusätzliche Winkelbreite auch einfach gleich $\frac{\lambda}{D}$ setzen; diese Breite folgt auch unmittelbar aus der Interferenzfunktion [3] als der Abstand der dem Hauptmaximum nächstbenachbarten Nullstellen:

$$f_0 = \frac{\theta}{2M_1} = \frac{\theta \cdot d}{2M_1 \cdot d} = \frac{\lambda}{D} \quad !)^1.$$

¹ O. EISENHUT u. E. KAUPP (33) haben aus Versuchen an einer Nickel-Schwefelverbindung den Schluß gezogen, daß bei gleicher Korngröße die relative Verbreiterung der Elektroneninterferenzen stets beträchtlich geringer ist (schon von 20 Å an sollen „scharfe Beugungsbilder“ auftreten!) als diejenige der Röntgeninterferenzen und daß infolgedessen die Elektroneninter-

Eine größere Zahl von Strukturuntersuchungen an verschiedenen, im Vakuum aufgedampften Substanzen, über deren Einzelresultate an anderer Stelle (59) berichtet wird, hat nun das Resultat ergeben, daß zu Beginn der Schichtbildung, also unmittelbar nach dem Aufdampfen einer sehr dünnen Schicht, stets merklich verbreiterte Interferenzringe auftreten (beobachtet an *Au*, *Ag*, *Bi*, *Tl*, *Pb*, *Sb*, *Se*, *Te*, *Zn*, *Cd*, CdJ_2 , $CdCl_2$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$ u. a.). Bei Gold z. B. wurde in dünnen Schichten stets eine merkliche Verbreiterung der Ringe gefunden — und zwar auch dann, wenn Verdampfungszeiten von nur wenigen Sekunden benutzt wurden. Mit wachsender Schichtdicke nahm allerdings die beobachtbare Verbreiterung beträchtlich ab (Abb. 27 und 28); diese Tatsache mag wohl der Grund dafür gewesen sein, daß es O. EISENHUT u. E. KAUPP (33) nicht gelungen ist, an Goldschichten, die auf Glimmer aufgedampft waren, eine Ringverbreiterung festzustellen, obwohl sie ausdrücklich danach gesucht haben. Auf Glimmer muß man nämlich nach den Erfahrungen des Ref. beträchtlich mehr Substanz aufbringen, bis die Pulverinterferenzen überhaupt sichtbar werden; dies ist der Nachteil der verhältnismäßig (10^{-3} cm) dicken Glimmerschicht gegenüber den wesentlich dünneren Kollodiumfilmen.

Die verschiedenen Stadien der Struktur dünner Schichten kann man am besten an einer Versuchsreihe mit CdJ_2 übersehen. Unmittelbar nach dem Aufdampfen einer dünnen Schicht hat man sehr kleine Kristallkörner, die ein Interferenzbild mit stark verbreiterten Ringen (Abb. 29) verursachen. Vergrößert man die Schichtdicke durch weiteres Aufdampfen, dann wachsen einige Körner zu größeren Einheiten, und man erhält teilweise scharfe Ringe auf diffusem Hintergrund (Abb. 30). Das CdJ_2 ist nun dadurch interessant, daß die Kristallite in einer dünnen Schicht auch schon spontan wachsen, ohne daß man noch mehr Substanz aufbringt. Die gleiche Schicht, die zuerst Abb. 29 lieferte, gab nach einigen Stunden das vollkommen scharfe Interferenzbild Abb. 31, aus dem man schließen muß, daß nicht nur die Kristallite zu größeren Einheiten zusammengewachsen sind (scharfe Ringe!), sondern daß auch eine vollständige Orientierung der Kristallite mit der Ebene 001 parallel zur Unterlage stattgefunden hat. Die Orientierung ist so vollkommen, daß schon eine Neigung der Schichtnormale um 5° gegen die Strahlrichtung genügt, um eine starke Intensitätsdisymmetrie¹ auf den DEBYE-

ferenzen die Bestimmung der Kristallkorngröße bei noch kleineren Körnern gestatten als die Röntgeninterferenzen. Da aber nach den sonstigen Erfahrungen (vgl. z. B. S. 78) die relative Winkelbreite der Elektroneninterferenzen *cet. par.* wohl größer sein kann, aber niemals kleiner ist wie die entsprechende der Röntgeninterferenzen, wird man wohl in anderer Richtung eine Erklärung für die erwähnten Beobachtungen von EISENHUT u. KAUPP suchen müssen.

¹ Die Intensitätsdisymmetrie hat natürlich nichts mit „Polarisationseffekten“ zu tun, sondern ist gittergeometrisch begründet.

SCHERRER-Ringen hervorzurufen (Abb. 31b); wenn man die Schichtnormale um $30-60^\circ$ gegen den Strahl neigt, erhält man typische „Faserdiagramme“. In den Abb. 32 und 33 ist je ein solches Faserdia-

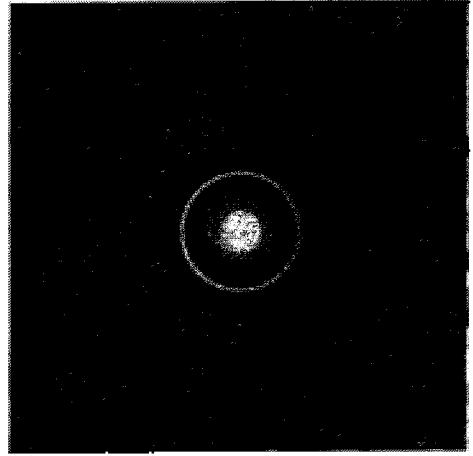
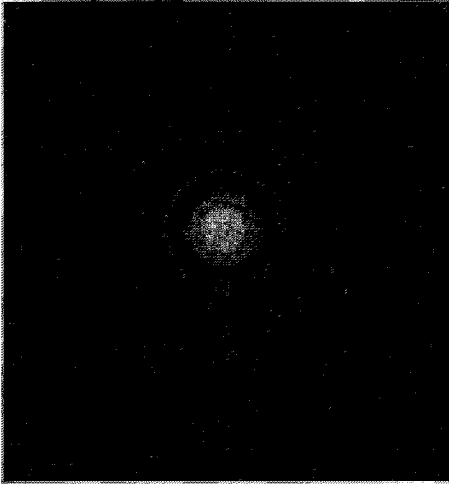


Abb. 27. Pulveraufnahme von extrem dünner Goldschicht. Interferenzringe so stark verbreitert, daß man von kolloidalem Zustand sprechen kann. — Abb. 28. Pulveraufnahme von $1,3 \cdot 10^{-6}$ cm dicker Au-Schicht; Interferenzringe trotz großer Dicke noch merklich verbreitert.

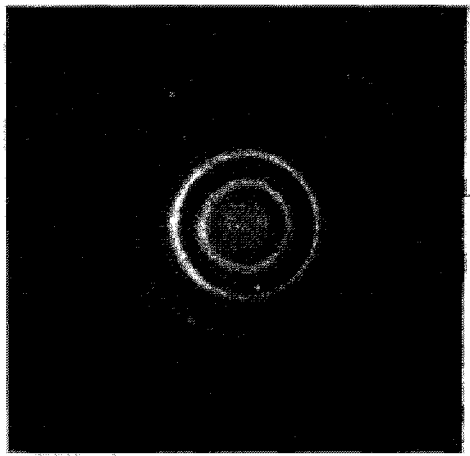
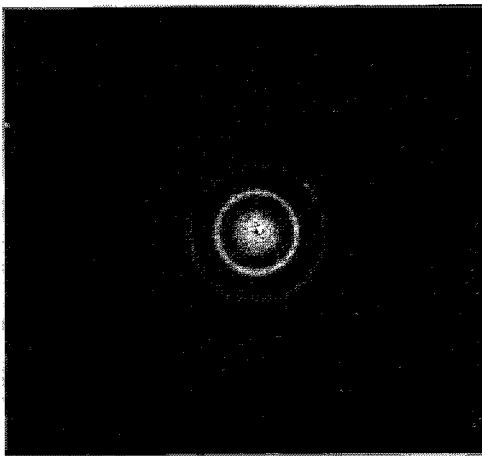
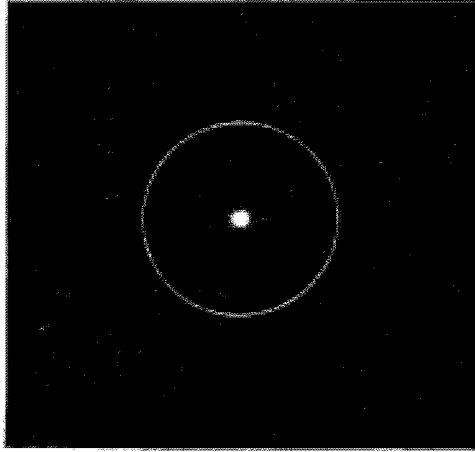


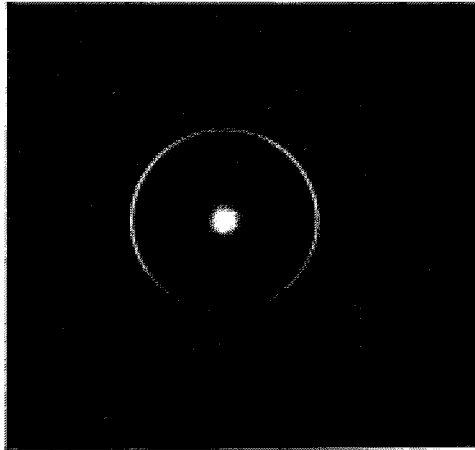
Abb. 29. CdJ_2 , dünne Schicht in kolloidaler Form, unmittelbar nach dem Aufdampfen. — Abb. 30. CdJ_2 , dickere Schicht, Kristallite sind teilweise so weit gewachsen, daß scharfe Interferenzen entstehen.

gramm von CdJ_2 und Bi reproduziert; aus der Winkelverteilung der Intensitätsmaxima kann man ermitteln (59), welche Netzebene parallel zur Unterlage liegt.

Schließlich zeigt die Abb. 34 noch ein Faserdiagramm (Hg_2Cl_2) mit weniger vollkommener Orientierung; in diesem Falle liegt nicht eine Netzebene, sondern nur eine Punkteihe, nämlich die tetragonale Achse,



a



b

Abb. 31. CdJ_2 , gleiche Schicht wie in Abb. 29, einige Stunden später. a: Schichtebene senkrecht zur Strahlrichtung; b: um 5° geneigt.

parallel zur Schichtebene. Im Interferenzbild ist dies außer an der größeren Länge der verstärkten Sektoren daran zu erkennen, daß gewisse Ringe (z. B. der dritte von innen) eine fast gleichmäßige azimutale Intensitätsverteilung aufweisen.

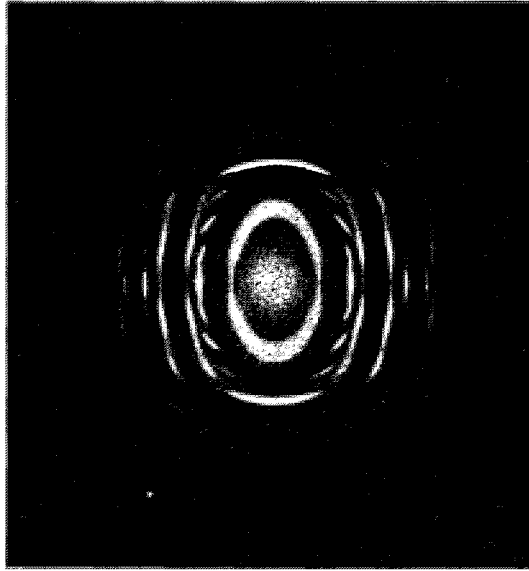


Abb. 32. CdJ_2 , wie Abb. 31. Schichtebene 50° gegen den Strahl geneigt. (001-Ebene \parallel zur Schicht.)

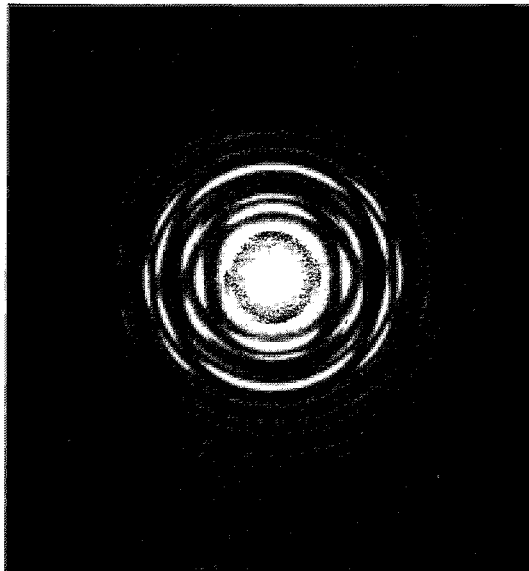


Abb. 33. Wismut, Schichtebene 50° gegen den Strahl geneigt. (111-Ebene \parallel zur Schicht.)

Wenn die Kristallite Gelegenheit haben, durch „Sammelkristallisation“ weiter zu wachsen, erhält man schließlich Interferenzbilder, die sich in ihrem Aussehen dem Einkristallinterferenzbild nähern. Bei CdJ_2 geschieht dies spontan bei größeren Dicken (Abb. 35a) und besonders leicht bei einer mäßigen Erhitzung (Abb. 35b); die benachbarten Kristallkörner haben sich jetzt — über die Parallelorientierung zur Unterlage hinaus — noch mit einer senkrecht zur Unterlage liegenden Netzebenenschar annähernd parallel zueinander gerichtet.

An mechanisch bearbeiteten Metallfolien sind schon röntgenographisch ähnliche Faserstrukturen wie die oben behandelten festgestellt worden, so von W. H. BRAGG (10) an Goldfolien (100-Fläche \parallel zur Folien-ebene) und von KONEBEJEWSKI (62) an Aluminiumfolien (ebenfalls



Abb. 34. Kalomel, Schichtebene 45° gegen den Strahl geneigt. (Tetragonale Achse \parallel zur Schicht.)

100-Fläche \parallel zur Folien-ebene). Die Korngröße in solchen (relativ dicken) Filmen kann infolge der mechanischen Bearbeitung ziemlich beträchtlich sein; infolgedessen bringt es der sehr geringe Strahlquerschnitt, mit dem man normalerweise bei Elektronenstrahlen arbeitet, mit sich, daß man an solchen Filmen häufig Interferenzbilder erhält, die dem zuletzt besprochenen Übergangstyp zum Einkristallbild entsprechen. Solche Interferenzbilder sind zuerst von G. P. THOMSON (89) an Aluminiumfolien beobachtet und richtig gedeutet worden. Später wurden sie von verschiedenen Autoren (zuerst wohl von TAYLOR [83]) am Blattgold erhalten und neuerdings an Blattgold und -platin besonders ausführlich von J. J. TRILLAT u. TH. v. HIRSCH (93) untersucht (Abb. 36 u. 37).

Meist erhält man mit Blattgold Interferenzbilder, die einer — allerdings nur unvollkommenen — Faserstruktur (mit [100] \parallel zur Unterlage)

nach Art der Abb. 31 entsprechen. Bei Durchmusterung der Folie vor dem Leuchtschirm kann man aber leicht Interferenzbilder vom Typus der Abb. 36 erhalten, in denen sich eine bestimmte Orientierung der Kristal-

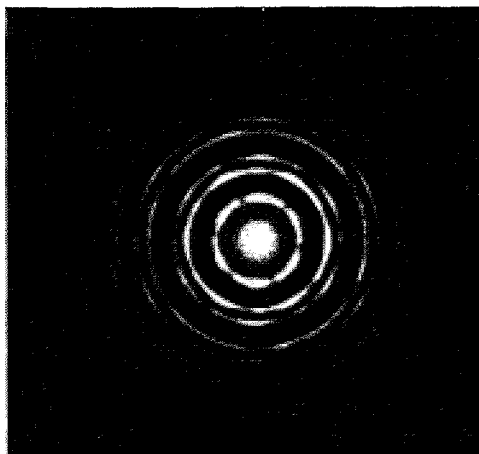


Abb. 35 a. CdJ_2 , Übergangsform von der Faserstruktur der Abb. 31 zum Einkristallinterferenzbild (dickere Schicht).



Abb. 35 b. CdJ_2 , Übergangsform zum Einkristallbild (dicke Schicht auf Glimmer, kurze Zeit auf 250° erhitzt).

lite entsprechend Abb. 35 durch Verstärkungen auf den DEBYE-SCHERRER-Kreisen heraushebt; die Streuung der Kristallite ist dabei ziemlich beträchtlich (etwa 30° !). Nach einer 2stündigen Erhitzung auf 420° ist durch Sammelkristallisation und durch die damit (vgl. oben) verbundene

weitere Parallelorientierung benachbarter Kristallkörner ein Zustand erreicht, der das Interferenzbild Abb. 37a lieferte. Eine noch stärkere Ähnlichkeit mit einem Einkristallinterferenzbild zeigt schließlich Abb. 37b,

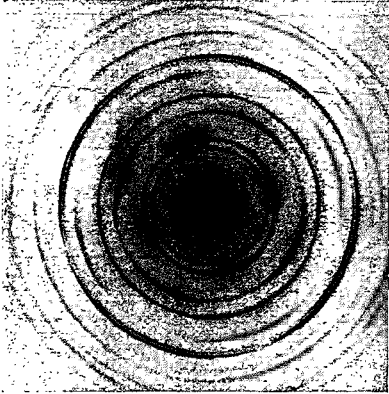
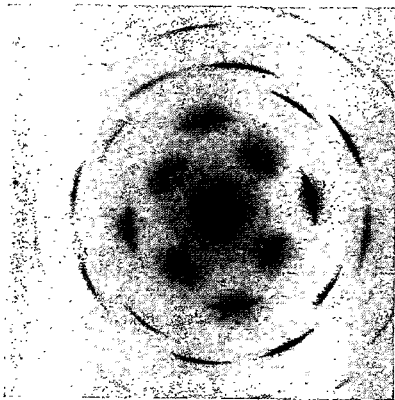


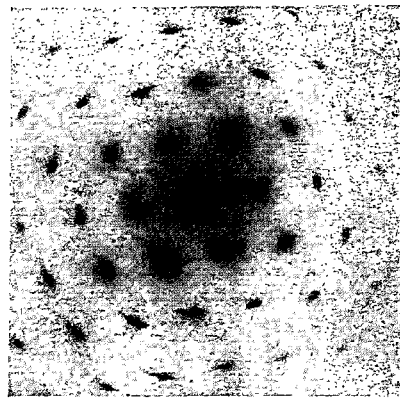
Abb. 36. Blattgold, (100) parallel zur Blättchen-
ebene (TRILLAT und v. HIRSCH).

die mit einer Platinfolie erhalten wurde und in der die Streuung der Kristallite um die Vorzugsrichtung nur noch einige Grad beträgt. J. J. TRILLAT u. TH. v. HIRSCH haben allerdings eine abweichende Deutung dieser Resultate gegeben. Sie nehmen an, daß in den gehämmerten Folien von vornherein genügend große, den Strahlquerschnitt ausfüllende Einkristalle vorhanden sind, die nur durch die Bearbeitung so stark deformiert sein sollen, daß statt der erwarteten Interferenzpunkte breite Sektoren (Abb. 36) auftreten. Die Er-

hitzung würde nach dieser Annahme dann lediglich die Deformation des betreffenden Einkristalls beseitigen. Da aber, wie oben gezeigt, solche Übergangstypen zum wirklichen Einkristallinterferenzbild, wie



a



b

Abb. 37. a: Gleiches Blattgold wie in Abb. 36, 2 Stunden auf 420° erhitzt (TRILLAT und v. HIRSCH). —
b: Platinfolie \perp zum Strahl; (110) \parallel zur Folienebene (TRILLAT und v. HIRSCH).

wir es z. B. beim Glimmer (Abb. 4) und in der Abb. 2 vor uns haben, auch an Kristallschichten auftreten (Abb. 35), bei denen mangels einer mechanischen Bearbeitung kaum ein Grund vorliegt, Deformationen anzunehmen, wird wohl auch in dem von J. TRILLAT u. TH. v. HIRSCH untersuchten Falle die oben benutzte Vorstellung — Sammelkristalli-

sation des polykristallinen Materials — den tatsächlichen Vorgängen bei der Erhitzung der Folien besser entsprechen.

Schließlich steht hiermit in engem Zusammenhang ein interessanter Versuch von EISENHUT u. KAUPP (33): auf ein Glimmerhäutchen wurden nacheinander je eine 10^{-6} — 10^{-5} cm dicke Cu- und Au-Schicht aufgedampft, die zunächst getrennte Pulverdiagramme lieferten. Wurde aber die Folie auf etwa 200° C erhitzt, dann konnte an der Änderung des Interferenzbildes bereits nach einigen Minuten der Beginn der Mischkristallbildung festgestellt werden; je höher die Temperatur, desto rascher schreitet die Mischkristallbildung vorwärts. Bei 200° C ist sie nach 250 Minuten, bei 350° C bereits nach 1 Minute Glühdauer beendet.

Oberflächenstrukturen. Es bestand bisher die allgemeine Anschauung, daß zum Studium von Oberflächenschichten nur die „langsamen“ Elektronen (50—500 Volt) wegen ihrer besonders geringen Eindringungstiefe geeignet seien. Wie wir schon auf S. 86 gesehen haben, ist aber wegen der für Interferenzversuche an Kristalloberflächen notwendigen, stark streifenden Beleuchtung auch bei Elektronen von 30—50 kV die Eindringungstiefe nur außerordentlich gering. Da andererseits diese schnellen Elektronen bezüglich der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse den „langsamen“ offensichtlich bedeutend überlegen sind, möchten wir glauben, daß die Entscheidung in feineren Fragen der Oberflächenstruktur eher von Interferenzversuchen mit schnellen Elektronen erwartet werden kann. Die ersten Versuche, aus Interferenzbeobachtungen auf die Struktur der Kristalloberfläche zu schließen, haben DAVISSON u. GERMER gelegentlich ihrer bekannten Untersuchungen am Nিকেleinkristall gemacht (vgl. z. B. 42). Sie erhielten vier verschiedene Typen von Interferenzstrahlen, von denen sie zwei dem Gitter des Metalls (Flächengitter- und Raumgitterinterferenzen), und zwei einer adsorbierten Gasschicht zuschrieben; bestimmte Schlüsse über die Struktur der Gasschicht haben sie allerdings nur mit Vorbehalt gezogen. Auf der Metalloberfläche soll hiernach unter gewissen Umständen eine monatomare „kristalline“ Gasschicht liegen mit einer Gitterkonstanten, die doppelt so groß ist wie diejenige des darunter liegenden Nickels; die Natur der Gasatome wird vollständig offen gelassen. Ähnliche Versuche sind von E. RUPP (78) gemacht worden. Bei diesen Versuchen wurde gefunden, daß eine Nickeloberfläche bei festgehaltenem Kristall und Streuwinkel, aber veränderlicher Wellenlänge zunächst normale Raumgitterinterferenzen gab und daß nach dem Zulassen und Wiederabpumpen von Wasserstoff in der Mitte zwischen den normalen Interferenzen neue Maxima auftraten, die dem Wasserstoff zugeschrieben wurden. Gegen diese Deutung muß man aber einwenden, daß die beobachteten Intensitäten des H-Gitters (etwa 10% der Interferenzintensität am Ni!) selbst dann noch unverständlich groß bleiben, wenn man die unwahrscheinliche Annahme machen wollte, daß sich mehrere Netz-

ebenen eines dem Nickelgitter ähnlichen Wasserstoff-, „Kristalls“ über der Nickeloberfläche befinden. Denn die Intensität der Wasserstoffinterferenzen würde ja selbst bei gleicher Atomzahl wegen ihrer Proportionalität mit Z^2 in den höheren Ordnungen höchstens $\frac{I}{Z^2} = \frac{I}{28^2} \approx \frac{I}{800}$ derjenigen der Nickelinterferenzen betragen können; tatsächlich muß aber, wenn man keine unvernünftig dicke Schicht annehmen will, die Zahl der streuenden H -Atome beträchtlich kleiner sein als diejenige der streuenden Ni -Atome, während die Schwächung der Ni -Interferenzen durch eine vorgelagerte H -Schicht ziemlich belanglos wäre.

Übrigens scheinen solche Versuche mit langsamen Elektronen schon deswegen nicht zu quantitativen Schlüssen geeignet zu sein, weil bei ihnen wegen der mangelhaften Reproduzierbarkeit statistische Methoden (vgl. S. 81 und 8) zur Auswertung verwendet werden mußten.

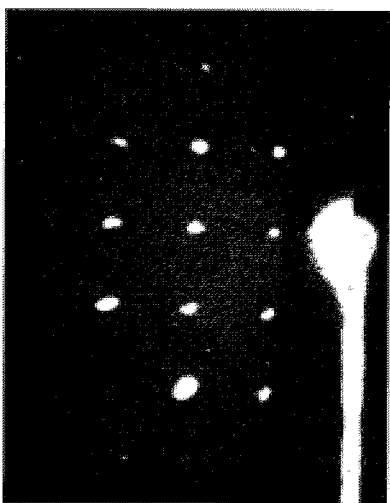


Abb. 38. Reflexionsaufnahme an der (100)-Fläche eines Cu -Einkristalls (G. P. THOMSON 90).

Mit schnellen Elektronen hat G. P. THOMSON (90) die ersten Schlüsse über Oberflächenstrukturen gezogen. Er erhielt an Einkristallen von Ag und Cu bei feststehendem Kristall und streifender Beleuchtung Interferenzbilder mit netzartiger Verteilung der Interferenzpunkte (Abb. 38). Aus der Tatsache, daß keiner der beobachteten Interferenzpunkte eine durch Brechung verursachte Verschiebung zeigte, obwohl bei normaler Reflexion an einer ebenen Kristalloberfläche eine leicht beobachtbare Verschiebung hätte auftreten müssen, hat THOMSON geschlossen, daß

man es hierbei *nicht* mit Interferenzen in „Reflexion“, sondern um solche im „durchgehenden Licht“ zu tun hat. Solche Interferenzen im durchgehenden Licht können aber an der Oberfläche eines Einkristalls nur dann entstehen, wenn aus der Oberfläche Blöcke oder Gitter herausragen, die zwar gittermäßig sich an den Einkristall anschließen, aber so extrem dünn sind, daß die verwendeten Elektronenstrahlen ohne allzu große Schwächung hindurchgehen können. In ganz analoger Weise muß man solche Blöcke oder Gitter annehmen, um die von verschiedenen Autoren (z. B. MATSUKAWA u. SINOHARA [67], MUTO u. YAMAGUTI [72], THOMSON [90], EISENHUT u. KAUPP [90]) bei streifender Beleuchtung von Pulvern bzw. Metallblöcken erhaltenen DEBYE-SCHERRER-Diagramme zu erklären; in allen diesen Fällen hat sich ja ebensowenig ein Brechungseffekt bemerk-

bar gemacht wie bei den oben besprochenen Versuchen von G. P. THOMSON an Einkristallen¹.

Welche Schlüsse lassen sich nun interferenzoptisch aus diesen Interferenzbildern an „rauen“ Oberflächen über die Struktur der Oberfläche bzw. bei Pulverinterferenzen über diese Struktur und eventuell über die Korngröße ziehen? Nach den Überlegungen auf S. 101 ist die Schärfe der Interferenzen im durchgehenden Licht praktisch allein durch die Dimensionen derjenigen interferierenden Punktreihen bestimmt, die senkrecht zur Strahlrichtung liegen. Aus der großen Schärfe der Interferenzpunkte in Abb. 38 müssen wir demnach schließen, daß sowohl die Breite, wie auch die Höhe der aus der Oberfläche herausragenden Blöcke ziemlich beträchtlich — nämlich mindestens von der Größenordnung 10^{-6} cm — sein muß. Die Oberfläche eines Einkristalls, die eine Rauigkeit von der Größenordnung 10^{-6} cm hat, kann aber auch für Elektronenwellenlängen von der Ordnung 1 \AA — wie sie den für die Bestimmung der inneren Potentiale aus dem Brechungseffekt verwendeten langsamen Elektronen entspricht — nicht mehr als spiegelnd angesehen werden. Bei den zahlreichen Versuchen zur Bestimmung der inneren Potentiale aus Reflexionsversuchen an Metallen, bei denen zu einem großen Teile sogar aufgedampfte (!) Schichten verwendet wurden (76, 78), hat man stets spiegelnde Oberflächen angenommen; es ist sehr merkwürdig, daß man dabei niemals etwas von der Rauigkeit bemerkt hat, die bei den THOMSONSchen Reflexionsversuchen an Einkristallen die ganze Interferenzerscheinung so grundlegend beeinflußt. Bei polykristallinen Materialien ist eine Rauigkeit der Oberfläche, wie sie nach den obigen Überlegungen zur Erklärung der beobachteten scharfen Interferenzen angenommen werden muß, durchaus verständlich. Kürzlich ist von R. FRENCH (39) und unabhängig davon von H. RAETHER im hiesigen Institut festgestellt worden, daß man an einer polykristallinen Metalloberfläche, die zunächst scharfe Interferenzen zeigt, nach sorgfältigem Polieren verbreiterte Interferenzen erhält. FRENCH schließt aus dieser Tatsache, daß die Kristallkörner an der Oberfläche der Schicht kleiner geworden sind und sieht darin die experimentelle Bestätigung einer Theorie von G. BEILBY, nach der die Wirkung des Polierens darin bestehen soll, daß die Metalloberfläche mit einer dünnen „amorphen“ Schicht des Metalls im Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit bedeckt wird. Diese Schlußweise ist aber nicht zwingend (55); denn die Schärfe

¹ *Anmerkung bei der Korr.:* Wir haben inzwischen an Wismut- und Antimonschichten mit stark ausgeprägter Faserstruktur (III || zur Oberfläche; vgl. Abb. 33) Interferenzbilder erhalten, die — abweichend von der obigen Auffassung von G. P. THOMSON — nicht im „durchgehenden Licht“, sondern offenbar durch „Reflexion“ entstanden sind. Es muß deshalb auch an Metallen möglich sein, das innere Potential aus dem Brechungseffekt schneller Elektronen zu ermitteln.

der Interferenzringe sagt ja nach unsern früheren Überlegungen gar nichts aus über die Größe der Kristallkörner, sondern gibt nur über die Höhe der aus der Oberfläche herausragenden und für die Elektronenstrahlen durchlässigen Blöcke bzw. Grate Aufschluß. Daß diese Höhe durch den Poliervorgang auf jeden Fall vermindert werden muß — ganz unabhängig davon, wie man sich im einzelnen die Wirkung des Polierens vorstellen mag¹ — leuchtet ohne weiteres ein. Man kann aber die Richtigkeit der obigen Überlegungen auch an Hand eines einfachen und durchsichtigen Experiments nachweisen. Es wurde eine Goldschicht

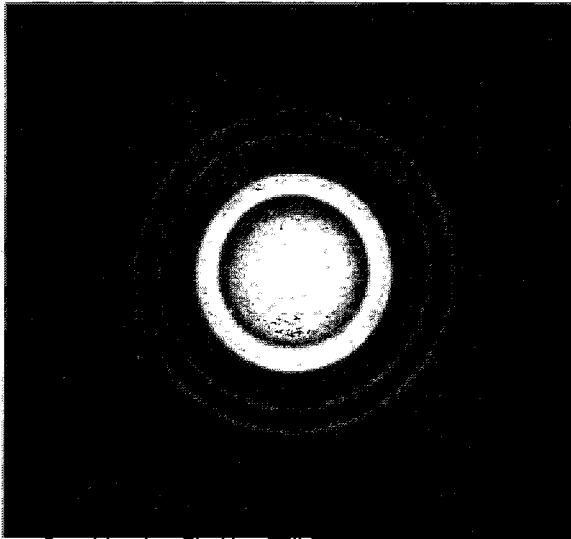


Abb. 39. Interferenzaufnahme einer Goldschicht von etwa 10^{-6} cm Dicke im durchgehenden Licht. Relativ scharfe Interferenzen.

von etwa 10^{-6} cm mittlerer Dicke gleichzeitig auf ein dünnes Kollodiumhäutchen, auf eine Glasplatte und auf ein frischgespaltenes dünnes Glimmerblatt aufgedampft. Von der ersten Schicht ergab eine Aufnahme im „durchgehenden“ Licht das Interferenzbild Abb. 39 mit verhältnismäßig scharfen Ringen, aus denen man auf die tatsächliche Ausdehnung der

Kristallkörner innerhalb der Ebene der Schicht schließen kann. Von der zweiten und dritten, unter denselben Bedingungen hergestellten Schicht wurden Interferenzaufnahmen in Reflexionsstellung gemacht. Die auf die Glasplatte aufgedampfte Schicht lieferte sehr stark verbreiterte, aber noch identifizierbare Interferenzringe (Abb. 40); bei der auf Glimmer aufgedampften Schicht war die Verbreiterung so stark, daß nur auf der Originalplatte überhaupt noch eine Andeutung von Ringen zu erkennen war. Die Höhe der aus der aufgedampften Schicht herausragenden und für die Elektronen durchlässigen Blöcke ist dem-

¹ *Nachtrag bei der Korr.:* Hier sei noch auf die interessanten Untersuchungen mit Röntgenstrahlen über die Struktur der Oberfläche geschliffener Metallkristalle hingewiesen, über die W. BOAS und E. SCHMID (9) kürzlich berichtet haben.

nach beträchtlich geringer als die tatsächliche Ausdehnung der Kristallkörner in der Schichtebene, die bei derart kleinen kubischen Kristallen sehr wahrscheinlich auch mit der Ausdehnung in Richtung senkrecht zur Schicht identisch sein wird. Darüber hinaus zeigt aber die Verschiedenheit des Resultates an der Goldfläche auf Glas gegenüber der Goldfläche auf Glimmer, daß die Elektroneninterferenzen in Reflexionsstellung uns die Möglichkeit eröffnen, Unterschiede im Rauigkeitsgrad

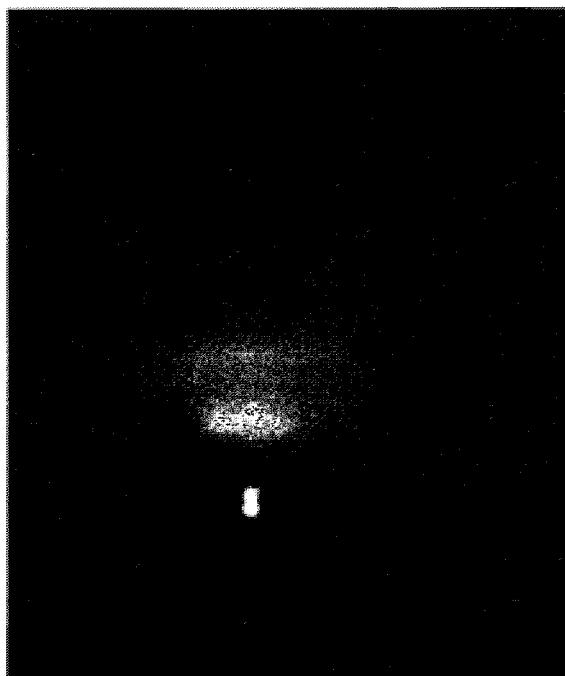


Abb. 40. Reflexionsaufnahme einer Goldschicht, die gleichzeitig mit der in Abb. 39 auf eine Glasplatte aufgedampft wurde. Stark verbreiterte Interferenzen.

an solchen Oberflächen festzustellen und auszumessen, die nach allen anderen Untersuchungsmethoden als gleich gut „plan“ befunden werden.

Die Tatsache, daß die Schärfe der Interferenzlinien normalerweise in erster Linie durch den Rauigkeitsgrad der Oberfläche bedingt ist, schließt natürlich nicht aus, daß auch die Korngröße sich bemerkbar macht; und C. A. MURISON, N. STUART u. G. P. THOMSON (71) glauben neuerdings einen solchen Fall gefunden zu haben. Wenn man aber aus Reflexionsversuchen mit Sicherheit auf die Korngröße schließen will, dann muß man — das ist das Ergebnis der obigen Betrachtungen — zeigen, daß keine Verbreiterung der Interferenzen durch die Oberflächenstruktur vorliegt.

IV. Inneratomare Interferenzen.

Die auf S. 95 behandelte Verwendung von Intensitätsmessungen der Kristallgitterinterferenzen zur Ermittlung der Dichteverteilung der streuenden Materie im Gitter schließt bereits die Ermittlung der zu den einzelnen Atomen gehörigen Dichteverteilung in sich, denn die Dichtemaxima der Abb. 23 geben uns ja gerade die Lage der verschiedenen Atome an. Damit haben wir schon im Prinzip das wichtigste Hilfsmittel zur experimentellen Erforschung der Atomstruktur kennen gelernt. Es gibt noch eine zweite, prinzipiell einfachere Methode, die neuerdings auch verschiedentlich Verwendung gefunden hat: die Intensitätsmessung der Streustrahlung von atomaren Dämpfen oder Gasen; die zuverlässigeren Werte, vor allen Dingen bezüglich des Absolutwertes der Streuintensität, liefern aber die Messungen an Kristallen. Die Zuverlässigkeit, die jetzt erreicht ist, hat allerdings einen sehr beträchtlichen Aufwand an experimenteller und theoretischer Arbeit erfordert. Vor 10 Jahren wollte es wegen der Unklarheit, ob man es im Einzelfalle mit „idealen“ Kristallen oder aus sehr kleinen Kristallindividuen aufgebauten Mosaikkristallen (20) zu tun habe, und wegen der damit zusammenhängenden Schwierigkeiten, die gewöhnlich als „Extinktion“ bezeichnete Schwächung des Strahles durch Reflexion quantitativ zu erfassen, nicht gelingen, die Deutung der Intensitätsmessungen auf eine solide Grundlage zu bringen. (Nach DARWIN unterscheidet man eine „primäre“ Extinktion, die die Schwächung durch Reflexion im Idealkristall darstellt, und eine „sekundäre“ Extinktion im Mosaikkristall.) Das Verdienst, die experimentellen Schwierigkeiten überwunden zu haben, gebührt in erster Linie der BRAGGSchen Schule und einigen amerikanischen Forschern (A. H. COMPTON, HAVIGHURST, BEARDEN); auf der andern Seite hat es in theoretischer Hinsicht erst die Wellenmechanik ermöglicht, die Ergebnisse der Intensitätsmessungen voll auszuschöpfen. Die oben genannten Schwierigkeiten, die mit der Extinktion und dadurch auch mit der Frage Idealkristall-Mosaikkristall zusammenhängen, hat man dadurch zu umgehen gelernt, daß man die Intensitätsmessungen an sehr fein pulverisiertem Material durchführt. Eine andere Schwierigkeit, die wir bei den Überlegungen in Abschn. II ganz außer acht gelassen haben, taucht dann auf, wenn wir aus den Intensitätsmessungen auf die Dichteverteilung in einem *ruhenden* Atom schließen wollen. Die Temperaturbewegung der Atome hat nämlich einen beträchtlichen Einfluß auf die Intensität der Interferenzen; dieser Einfluß läßt sich aber sowohl experimentell, wie auch rechnerisch genau erfassen. Die ziemlich komplizierten Rechnungen, auf die wir hier nicht eingehen können, sind zuerst von DEBYE durchgeführt (26) und zuletzt von WALLER u. a. (94, 37) in eine Form gebracht worden, die mit den Ergebnissen von sehr sorgfältigen Intensitätsmessungen bei hohen und tiefen

Temperaturen gut in Einklang ist. Die Korrekturen, die man demzufolge an den Intensitätsmessungen anzubringen hat, hängen nun bemerkenswerter Weise besonders bei großen Streuwinkeln, wo sich die Temperaturbewegung am stärksten bemerkbar macht, beträchtlich davon ab, ob bei der Rechnung eine Nullpunktsenergie angenommen wird oder nicht; auf diesen Punkt kommen wir unten noch zurück (S. 117).

Die meisten Intensitätsmessungen sind am Steinsalz gemacht worden. Infolge der Struktureigenschaften — zwei symmetrisch ineinandergestellte flächenzentrierte Gitter — streuen die Na^+ und Cl^- -Ionen in gleicher oder entgegengesetzter Phase, je nachdem die Indizes der reflektierenden Netzebenen gerade oder ungerade sind; man kann infolgedessen aus den Interferenzintensitäten die Summe und die Differenz der Streuvermögen der beiden Ionen als Funktion von $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ ermitteln. Das Streuvermögen des einzelnen Atoms bezeichnet man gewöhnlich als den „Atomformfaktor“ (F), oder auch kurz als „Atomfaktor“, weil er in dem allgemeinen Ausdruck für die Interferenzintensität denjenigen Faktor darstellt, der durch die Atomform, d. h. durch die Dichteverteilung der streuenden Materie im einzelnen Atom, bestimmt wird.

Seitdem die Wellenmechanik es ermöglicht, auf rein rechnerischem Wege zu ziemlich zuverlässigen Schlüssen über die Dichteverteilung im Atom zu kommen, läuft nun die Diskussion einer Atomformfaktor-Bestimmung meist einfach auf einen Vergleich der gemessenen F -Werte mit den aus der wellenmechanischen Ladungsverteilung berechneten Werten hinaus. Die Berechnung von F aus der wellenmechanischen Dichteverteilung wird dadurch vereinfacht, daß nur die Dichteverteilung im Innern des Atoms einigermaßen genau bekannt sein muß, während die äußeren Teile praktisch keinen Einfluß auf die Streuintensität haben. Da man nämlich für das Innere des Atoms mit genügend großer Annäherung die Dichteverteilung als kugelsymmetrisch annehmen kann, erhält man durch Anwendung der Formel (1a) auf das einzelne Atom

$$F = F_0 \cdot \int \rho(r) \cdot e^{ik(r, s - s_0)} d\tau,$$

wobei F_0 die Streuamplitude eines die Ladungseinheit¹ tragenden Volumenelements und $\rho(r)$ die Ladungsdichte im Abstand r bedeuten. (Für beide Größen ist es zweckmäßig, als Einheit die Elektronenladung zu wählen.) Führen wir Polarkoordinaten mit ($s - s_0$) als Achse (vgl. Abb. 44 auf S. 121), α als Breite und φ als Azimut, so haben wir

$$F = F_0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\alpha \int_0^\infty dr \rho(r) \cdot e^{2ikr \cos \alpha \sin \vartheta} \cdot r^2 \sin \alpha,$$

¹ Wir sprechen im folgenden einfach von der Ladung als der streuenden Materie und meinen damit die Atomhülle, weil wir wissen, daß der klassischen elektromagnetischen Theorie entsprechend die Zerstreuung der Röntgenstrahlen durch die Elektronen der Atomhülle erfolgt, während der schwere Atomkern praktisch nichts dazu beiträgt.

$$F = F_0 \cdot 4\pi \cdot \int_0^\infty \frac{\sin\{2k \sin \vartheta \cdot r\}}{\{2k \sin \vartheta \cdot r\}} \varrho_{(r)} r^2 dr. \quad (10)$$

Die Dichtefunktion $\varrho_{(r)}$ ergibt sich für das unangeregte Wasserstoffatom aus der SCHRÖDINGERSCHEN Wellengleichung zu

$$\varrho_{(r)} = \frac{1}{\pi r_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{r_0}},$$

wobei r_0 gleich dem Radius $\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2}$ des BOHRSCHEM Wasserstoffatoms im Grundzustand ist. Setzt man $\varrho_{(r)}$ in den Ausdruck (10) ein, so läßt sich die Integration ausführen und man erhält das bemerkenswert einfache Resultat:

$$F = \frac{F_0}{1 + (\hbar r_0 \sin \vartheta)^2}. \quad (11)$$

Für schwerere Atome erhält man eine erste wellenmechanische Näherung, wenn man sie als „wasserstoffähnlich“ annimmt; eine solche Annahme läuft offensichtlich — wenn man nur die Winkelabhängigkeit von F betrachtet — darauf hinaus, daß man in der letzten Formel statt r_0 einen dem schwereren Atom entsprechenden kleineren Radius r'_0 einsetzt. In der Wahl von r'_0 steckt aber eine gewisse Willkür. Man hat deshalb die zur Berechnung von F notwendige Ladungsverteilung in schwereren Atomen nach anderen Methoden ermittelt, die einerseits von HARTREE (44), andererseits von THOMAS (34) und FERMI (38) angegeben wurden. Auf Einzelheiten dieser Methoden kann hier nicht eingegangen werden: wir beschränken uns darauf zu erwähnen, daß in der letzteren die gesuchte Ladungsdichte aus der durch Anwendung der FERMISCHEN Statistik auf das Atom sich ergebenden Differentialgleichung

$$\Delta V = 4\pi e \cdot \frac{8\pi}{3\hbar^3} (2meV)^{3/2}$$

gewonnen wird. Die Integration dieser Gleichung liefert mit der Potentialverteilung auch die Ladungsverteilung, und zwar in einer solchen Form, daß man aus der einmal gewonnenen Lösung die Ladungsverteilung für jedes beliebige Atom durch eine sehr einfache Umrechnung erhalten kann. Die Ladungsdichte ergibt sich nämlich zu:

$$\varrho_{(r)} = \frac{Z}{4\pi r_z^3} \left(\frac{\varphi}{x}\right)^{3/2}, \quad (12)$$

$$\text{wobei } r_z = \frac{0,47}{Z^{1/3}} \text{ \AA}, \quad x = \frac{r}{r_z} \quad \text{und} \quad \varphi = V \cdot \frac{r}{Ze}.$$

Die Berechnung nach HARTREE muß für jedes Atom getrennt durchgeführt werden; sie überlagert die einzeln berechneten Elektronendichten in den verschiedenen „Schalen“ des Atoms. Was den Vergleich mit der Erfahrung betrifft, so scheint im allgemeinen das THOMAS-FERMISCHE

Atommodell eine vollkommen ausreichende Annäherung an die Wirklichkeit darzustellen — abgesehen vielleicht von den Elementen mit niedrigeren Ordnungszahlen, wo die HARTREESche Berechnung bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung zu geben scheint.

Aus Abb. 41 ist das Ergebnis einer besonders interessanten Untersuchung (15, 50) am Steinsalz ersichtlich: die gemessenen F -Werte stimmen mit den aus der HARTREESchen Ladungsverteilung berechneten vorzüglich überein, wenn die an den Meßergebnissen angebrachte Temperaturkorrektur unter Annahme der Existenz einer Nullpunktenergie berechnet wurde (o); die Übereinstimmung ist dagegen viel weniger gut, wenn die Temperaturkorrektur ohne Nullpunktenergie ermittelt wurde (•). Ähnliche Untersuchungen sind noch an einer ganzen Reihe von anderen Kristallen durchgeführt worden.

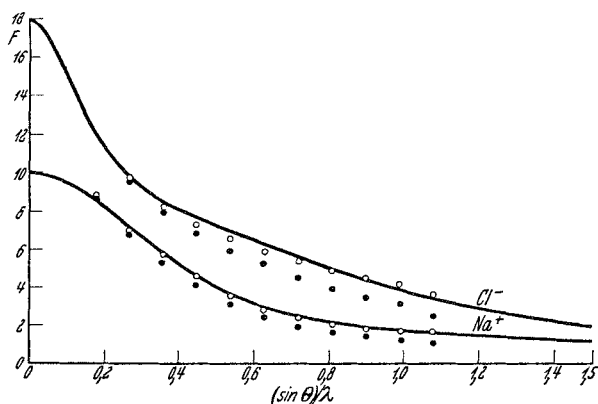


Abb. 41. Atomformfaktor von Cl^- und Na^+ aus Intensitätsmessungen von BRAGG, JAMES und BOSANQUET (15).
 o o: Messungsergebnisse nach Temperaturkorrektur mit Annahme von Nullpunktenergie;
 • •: " " " " ohne " " " " ;
 —: Atomformfaktor, aus der HARTREESchen Ladungsverteilung berechnet.

Auch die Streuintensitätsmessungen an einatomigen Dämpfen und Gasen haben, sicherlich für größere Ordnungszahlen, eine gute Übereinstimmung mit den aus der wellenmechanischen Ladungsverteilung berechneten F -Werten ergeben. Als Pionierarbeit auf diesem Gebiet kann man wohl eine Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Streustrahlung von Quecksilberdampf durch SCHERRER u. STÄGER (81) ansprechen, deren Ergebnisse, von WOO (96) und kürzlich von BEWILOGUA (4) vgl. Abb. 42) diskutiert, in sehr guter Übereinstimmung mit den wellenmechanisch berechneten Intensitäten sind. Weitere Streuversuche an einatomigen Gasen sind von HERZOG (A; 47), BARRETT (He, A; 2) und WOLLAN (He, Ne, A; 98) durchgeführt; meist wurde dabei allerdings nicht der Absolutwert der Streuintensität, sondern nur ihre Winkelabhängigkeit ermittelt und mit der wellenmechanisch berechneten verglichen.

Insgesamt liegen jetzt Atomformfaktorbestimmungen schon für eine so große Zahl von Elementen vor (vgl. [31]), daß eine Ausdehnung der Versuche auf weitere Elemente bei dem jetzigen Stande der Meßtechnik kaum noch neue Gesichtspunkte zutage fördert wird. Man kann das bisherige Ergebnis der Streuintensitätsmessungen dahin zusammenfassen, daß sie die wellenmechanisch berechnete Ladungsverteilung im Atom (für kleinere Z nach HARTREE, für größere Z sowohl nach HARTREE wie nach THOMAS-FERMI) einwandfrei bestätigt haben und darüber hinaus auch gestatten, die Temperaturbewegung der Atome im Kristallgitter quantitativ zu erfassen, daß aber ihre Genauigkeit noch nicht zu Schlüssen auf die Feinheiten der Ladungsverteilung (z. B. auf die verschiedenen Niveaus) ausreicht, und daß sie auch über die Fragen der äußeren Elektronenhülle (Valenzelektronen) keine sicheren Schlüsse gestatten.

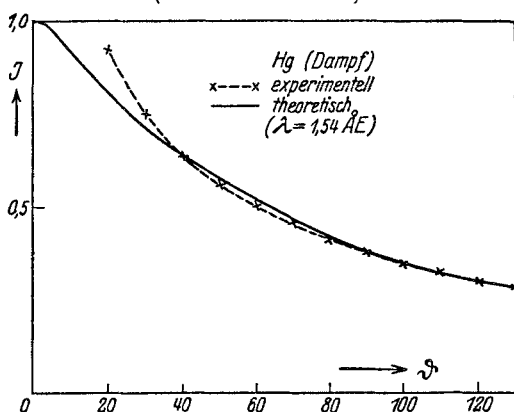


Abb. 42: Streufunktion des Hg-Atoms.
 × ×: Messungen von SCHERRER und STÄGER (87);
 —: aus der THOMAS-FERMISCHEN Ladungsverteilung berechnet (BEWILOGUA).

Es sei noch erwähnt, daß in der letzten Zeit von verschiedenen Autoren (ARMSTRONG 1, WYCKOFF 99, GLOCKER und SCHÄFER 43) eine ziemlich beträchtliche Abhängigkeit des Atomformfaktors von der Wellenlänge in der Nähe der Absorptionsgrenze festgestellt wurde; dieser Befund weist daraufhin, daß der einfache klassische Ansatz von J. J. THOMSON für die Streuamplitude eines

locker gebundenen Elektrons, der ja der Auswertung der Streuintensitätsmessungen stets zugrunde gelegt wurde, in der Nähe einer Absorptionsgrenze nicht mehr berechtigt ist. Durch passende Wahl der Wellenlänge hat man es aber in der Hand, diese Schwierigkeit zu umgehen.

Wie bei den Kristallinterferenzen lassen sich auch bei den intraatomaren Interferenzen die bei den Röntgenstrahlen bewährten Überlegungen wieder auf die Elektronenstrahlen übertragen. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Röntgenstrahlen besteht hier nur insofern, als die atomare Zerstreung in erster Linie durch den Atomkern verursacht (vgl. S. 91) und durch die Elektronenhülle nur bei kleinen Winkeln modifiziert wird. Eine erste Näherung für den Atomformfaktor für Elektronen liefert demnach die RUTHERFORDSche Streuformel

$$F_E = \frac{e^2}{2m v^2} \cdot \frac{Z}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

Der Einfluß der Elektronenhülle ist für das Wasserstoffatom zuerst von WENTZEL (95), konsequenter von SOMMERFELD (82) berechnet worden; es ergibt sich ein dem analogen Ausdruck für Röntgenstrahlen ganz ähnlich gebauter Atomformfaktor, der sich natürlich ebenfalls auf „wasserstoffähnliche“ Atome übertragen läßt:

$$F_E = F_{E,O} \cdot \frac{\left(k r_o \sin \frac{\vartheta}{2}\right)^2}{1 + \left(k r_o \sin \frac{\vartheta}{2}\right)^2}, \quad (13)$$

wobei

$$F_{E,O} = \frac{e^2}{2 m v^2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$$

für den Wasserstoffkern allein gilt.

Schließlich haben H. BETHE (7) und N. F. MOTT (69) gezeigt, daß man für ein beliebiges Atom den Formfaktor F_E für Elektronenwellen, wenn der Formfaktor F für Röntgenstrahlen bekannt ist, folgendermaßen schreiben kann:

$$F_E = \frac{e^2}{2 m v^2} \cdot \frac{Z - F}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}. \quad (14)$$

Der den obigen Ausdrücken entsprechende theoretische Atomformfaktor F_E für Elektronenwellen zeigt einen beträchtlich steileren Abfall wie der entsprechende Faktor F für Röntgenstrahlen. Dies ist aus der Abb. 43 ersichtlich, die einer Arbeit von BEWILOGUA (4) entnommen ist. (Die beiden in der Abbildung eingetragenen „universellen“ Atomformfaktoren Φ und Ψ sind bei festgehaltenem Z unsern Größen F und F_E proportional; es ist nämlich

$$\Phi = \frac{F}{Z}$$

$$\Psi = \frac{1}{Z \cdot 4 k^2 r_z^2} \cdot F_E,$$

wobei $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $r_z = \frac{0,47}{Z^{1/3}} \text{ \AA}$. Die als Abszisse aufgetragene Größe ist

proportional $\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$; es ist

$$u = 2 k r_z \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

Experimentell liegen bisher nur wenige relative Intensitätsmessungen an Elektronenstrahlen vor, aus denen man Schlüsse auf den Atomformfaktor zu ziehen versucht hat. An dünnen Metallfolien haben G. P. THOMSON (91) und H. MARK u. R. WIERL (65) die Intensität verschiedener Interferenzen von Au bzw. Al , Ag und Au photographisch-photo-

metrisch gemessen. Die Auswertung ergab Übereinstimmung mit Formel (14). Es ist aber nach den sonstigen Erfahrungen zweifelhaft, ob die der Auswertung zugrunde gelegte wellenkinematische Theorie bei den verwendeten Kristalldicken (Größenordnung 10^{-6} cm) noch ange-

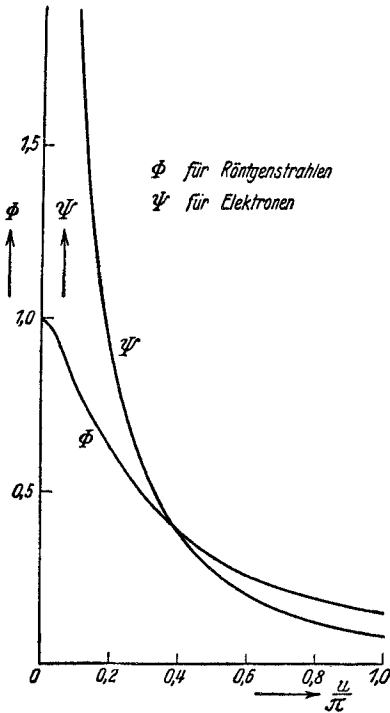


Abb. 43. Vergleich der Winkelabhängigkeit des Atomformfaktors für Röntgenstrahlen mit der entsprechenden für Elektronenstrahlen (4).

wendet werden darf — zumal bei den Versuchen stark zerstreue Atome (*Ag, Au*) verwendet und außerdem besonders scharfe Interferenzen erhalten wurden, die auf relativ große Kristallkörner schließen lassen.

Diesem Einwand nicht ausgesetzt sind Streuintensitätsmessungen an einatomigen Dämpfen und Gasen, wenn die Dichte des Gases genügend klein bleibt. Bisher liegt aber nur eine Untersuchung von DYMOND (30) mit langsamen Elektronen an *He* vor, die zu einem Vergleich mit der Theorie geeignet ist und gute Übereinstimmung zeigt (70). Ältere Untersuchungen von DYMOND und anderen Autoren haben sich als unhaltbar erwiesen; dies ist ein weiteres Zeichen für die Schwierigkeit, bei Messungen mit langsamen Elektronen gewisse, schwer kontrollierbare Fehlerquellen (Aufladungserscheinungen, Störungen durch Raumladungen u. a.) auszuschließen.

V. Intermolekulare Interferenzen.

Gegenüber der strengen geometrischen Ordnung der Atome bzw. Moleküle in den Kristallen haben wir bekanntlich in Flüssigkeiten und Gasen eine mehr oder weniger durch „den Zufall bestimmte“ Verteilung vor uns, die nur durch eine statistische Behandlung der Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten der Moleküle näher charakterisiert werden kann. Bei der Anwendung der Formel (1) auf eine solche statistische Verteilung von Streuzentren erhält man aber, wie von P. DEBYE (22) und unabhängig von KEESOM u. DE SMEDT (51) gezeigt worden ist, bei genügend großer Dichte des streuenden Materials doch stark ausgeprägte Interferenzen, weil sich die Moleküle wegen ihrer räumlichen Ausdehnung nicht über eine gewisse Grenze hinaus gegenseitig nähern können. Diese „intermolekularen“ Interferenzen prägen in der Tat bei der Durch-

strahlung von Flüssigkeiten der ganzen Interferenzerscheinung in erster Linie ihren Charakter auf. Man hat verschiedentlich versucht, sie vor auszuberechnen und zu eliminieren, um aus der dann noch verbleibenden Streukurve auf die „innermolekularen“ Abstände im einzelnen Molekül zu schließen; hierbei stößt man aber auf Schwierigkeiten, weil die intermolekularen Interferenzen ja auch ihrerseits von der Gestalt und Größe der Moleküle abhängen. Im einfachsten Falle einer „atomaren“ Flüssigkeit, beim Quecksilber, hat die Auswertung der Interferenzen (74, 27) ergeben, daß die Häufigkeit eines bestimmten Atomabstandes in der Flüssigkeit auch bei größeren Werten, als dem Atomdurchmesser entspricht, keine monotone Funktion dieses Abstandes ist, sondern daß gewisse Abstände (am häufigsten $3,0 \text{ \AA}$, weniger häufig $5,6$ und $8,1 \text{ \AA}$) von den Atomen besonders bevorzugt werden. Ob man aus dieser Feststellung den Schluß ziehen muß, daß in der Flüssigkeit schon eine Art von quasi-kristalliner Struktur vorliegt, wird der weitere Ausbau dieser Versuche lehren.

Will man die innermolekularen Interferenzen studieren, die durch Überlagerung der von verschiedenen Atomen des gleichen Moleküls herkommenden Streuwellen entstehen, so ist es nach dem Vorschlag von DEBYE am besten, die intermolekularen Interferenzen ganz ausschalten. Dies geschieht dadurch, daß man den zu untersuchenden Stoff im Gas- oder Dampfzustand als Streukörper benutzt, wo der mittlere Abstand der Moleküle voneinander sehr groß gegenüber dem innermolekularen Abstand ist. Daß z. B. ein zweiatomiges Gas auch dann noch beobachtbare Interferenzen liefern muß, wenn seine Moleküle völlig regellos orientiert sind, ist unabhängig voneinander von DEBYE (23) und EHRENFEST (32) gezeigt worden.

Für das einfachste Modell eines zweiatomigen Moleküls — zwei punktförmige Streuzentren in festem gegenseitigen Abstand und mit gleichem Ansprechungsvermögen Φ — kann man den Streueffekt durch eine ganz elementare Rechnung ermitteln. Wählen wir nämlich (siehe Abb. 44) die Mitte zwischen den beiden Streuzentren als Koord. Anfangspunkt, und bezeichnen wir mit ϑ den Streuwinkel und mit α den Winkel zwischen der Verbindungslinie der beiden Streuzentren¹ und der Richtung des Vektors $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0$, d. h. der Winkelhalbierenden von $180 - \vartheta$, so erhalten wir als Überlagerung der beiden Streuwellen:

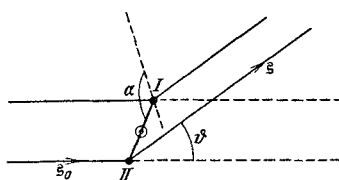


Abb. 44. Zur Berechnung des Interferenzeffekts zweier beliebig gelagerter Streuzentren in festem Abstand.

¹ Die beiden Streuzentren liegen im allgemeinen nicht in der durch \mathfrak{s}_0 und \mathfrak{s} bestimmten Beobachtungsebene (Zeichenebene von Abb. 44!); man muß sich also die Abbildung als *Projektion* auf die Zeichenebene vorstellen.

$$\begin{aligned} & \frac{e^{ikR}}{R} \cdot \Phi_{(\vartheta)} \cdot (e^{ik(r_I, s - s_0)} + e^{ik(r_{II}, s - s_0)}) \\ &= \text{const} \cdot \Phi_{(\vartheta)} \cos \{k(\mathbf{r}, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0)\} \\ &= \text{const} \cdot \Phi_{(\vartheta)} \cos \left\{ 2k \cdot |\mathbf{r}| \cdot \cos \alpha \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} \right\}. \end{aligned}$$

Die Intensität der Streustrahlung des betrachteten Moleküls ergibt sich demnach zu

$$\text{const} \cdot \Phi^2 \cos^2 \left\{ 2k |\mathbf{r}| \cos \alpha \sin \frac{\vartheta}{2} \right\};$$

sie ist, wie zu erwarten war, nicht nur von $|\mathbf{r}|$ und $\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ abhängig, sondern auch von dem Winkel α , der die räumliche Orientierung des Moleküls charakterisiert. Nun läßt sich natürlich nicht die Streustrahlung eines isolierten Moleküls, sondern stets nur die von einer großen Zahl von gleichartigen Molekülen beobachten. Wenn der mittlere Abstand der Moleküle so groß ist, daß keine merklichen zwischenmolekularen Interferenzen auftreten, kann man den gesamten Streueffekt einfach dadurch ermitteln, daß man die berechneten Streuintensitäten für alle Moleküle addiert. Wir erhalten demnach

$$\text{const} \cdot \Phi_{(\vartheta)}^2 \cdot \sum_1^N \cos^2 \left\{ 2k |r_n| \cos \alpha_n \sin \frac{\vartheta}{2} \right\}.$$

Den Abstand $2|r_n| = a$ nehmen wir für alle Moleküle als gleich an; bezüglich des Winkels α_n setzen wir voraus, daß die Moleküle vollkommen regellos orientiert sind, und daß infolgedessen die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Winkels zwischen α und $\alpha + d\alpha$ gegeben ist durch das Verhältnis des Flächenringes, der durch α und $\alpha + d\alpha$ auf der Kugel ausgeschnitten wird, zu der gesamten Oberfläche der Kugel, also durch

$$\frac{2\pi \sin \alpha d\alpha}{4\pi} = \frac{\sin \alpha d\alpha}{2}.$$

Bei genügend großer Zahl N der Moleküle können wir demnach die obige Summation in ein Integral

$$\text{const} \Phi_{(\vartheta)}^2 \cdot \int_0^\pi \cos^2 \left(\frac{x}{2} \cos \alpha \right) \cdot \frac{\sin \alpha}{2} d\alpha$$

verwandeln, in dem wir zur Abkürzung noch $2k \cdot |\mathbf{r}_n| \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{x}{2}$ gesetzt haben. Das Integral läßt sich elementar auswerten und liefert für die Streuintensität in Richtung I_ϑ :

$$I_\vartheta = \text{const} \cdot \Phi_{(\vartheta)}^2 \cdot \left(1 + \frac{\sin x}{x} \right), \quad (15)$$

$$^1 |\mathbf{s} - \mathbf{s}_0| = \sqrt{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)^2} = \sqrt{2 - 2 \cos(\mathbf{s}, \mathbf{s}_0)} = \sqrt{2(1 - \cos \vartheta)} = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

wobei

$$x = 2k \cdot a \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

Dieses einfache Ergebnis läßt sich sofort auf den Fall eines n -atomigen Moleküls verallgemeinern:

$$I_{\vartheta} = \text{const} \sum_{l=1}^{l=n} \sum_{m=1}^{m=n} \Phi_l \Phi_m \frac{\sin x_{lm}}{x_{lm}}, \quad (16)$$

wobei

$$x_{lm} = 2k a_{lm} \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}$$

und a_{lm} den Abstand des m -ten vom l -ten Atom darstellt.

Wenn wir diese Formeln anwenden, nehmen wir wie auf S. 91 zunächst an, daß die gesamte streuende Materie im Atommittelpunkt konzentriert ist. Wir können dann, ebenso wie dort das Streuvermögen Φ in erster Näherung einfach gleich $\frac{Z e^2}{m c^2} \sqrt{\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}}$ bzw. $\frac{Z e^2}{2m v^2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$,

d. h. in beiden Fällen proportional der Ordnungszahl Z der Atome setzen.

In Wirklichkeit ist aber der für die Zerstreung in Betracht kommende Durchmesser der Atome zwar kleiner als der gaskinetisch berechnete, aber immerhin von der gleichen Größenordnung wie der gegenseitige Abstand der Atome im Molekül. Infolgedessen weicht, worauf vor allem DEBYE (24) hingewiesen hat, die beobachtete Richtungsverteilung der Streustrahlenintensität ganz erheblich von der nach der obigen Näherung berechneten ab. Man könnte nun prinzipiell ebenso wie wir es auf S. 92 getan haben, aus der beobachteten Streuintensitätsverteilung mittels Fourieranalyse und unter Zuhilfenahme von plausibeln Annahmen über die Symmetrie der Atome auf die Dichteverteilung der streuenden Materie im Molekül schließen, wobei die frühere FOURIER-Reihe durch ein FOURIER-Integral zu ersetzen wäre. Statt diesen direkten Weg zu gehen, hat man sich aber bisher stets damit begnügt, für gewisse Annahmen über die Dichteverteilung die erwartete Intensitätsverteilung der Streustrahlung zu berechnen und zu zeigen, daß sie mit der beobachteten in Übereinstimmung steht. Man nimmt bei dieser Berechnung stets für die einzelnen Atome eine kugelsymmetrische Dichteverteilung an, vernachlässigt also die die Elektronenhüllen deformierende Wirkung der Atome aufeinander¹.

¹ Daß man trotzdem Übereinstimmung der beobachteten mit der berechneten Intensitätsverteilung erhält, liegt wieder daran, daß der Hauptanteil der zerstreuen Materie, wie wir z. B. aus Abb. 23 sehen können, sich in großer Nähe der Atommittelpunkte befindet, wo sich die Deformation nicht mehr bemerkbar macht.

Wenn man mit den nach THOMAS-FERMI uniformierten Atomen rechnet, kann man, wie P. DEBYE (24) gezeigt hat, eine für alle Molekülinterferenzen gültige, universelle Streuformel aufschreiben:

$$I_{\vartheta} = \text{const} \cdot \sum_{l=1}^{l=n} \sum_{m=1}^{m=n} Z_l \cdot Z_m \cdot \Phi_{(l)} \Phi_{(m)} \cdot \frac{X \sin_{l,m}}{X_{(l,m)}}, \quad (17)$$

wobei Z die Ordnungszahl und Φ eine in universeller Weise von $X = 2ka \sin \frac{\varphi}{2}$ abhängige Funktion bedeutet (l. c. S. 422).

Röntgeninterferenzen. Experimentelle Untersuchungen der Streuintensität von Molekülen sind mit Röntgenstrahlen hauptsächlich von DEBYE und seinen Mitarbeitern durchgeführt worden. Die ersten „Molekülinterferenzen“ wurden am Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , von DEBYE, BEWILOGUA u. EHRHARDT (28) festgestellt. Die inzwischen verbesserte Versuchsanordnung (6) bestand darin, daß eine ausgeblendete annähernd homogene Röntgenstrahlung (durch Ni bzw. Zr ausgefilterte Cu bzw. $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung) in eine mit dem zu untersuchenden Dampf gefüllte Zelle ein-



Abb. 45. Photometerkurve einer Streuaufnahme von CCl_4 (BEWILOGUA 6).

tritt; die von einem Volumteil von etwa 12 mm^3 zerstreute Strahlung konnte durch einen mit 10μ dicker Al -Folie oder 5μ dicker Ni -Folie

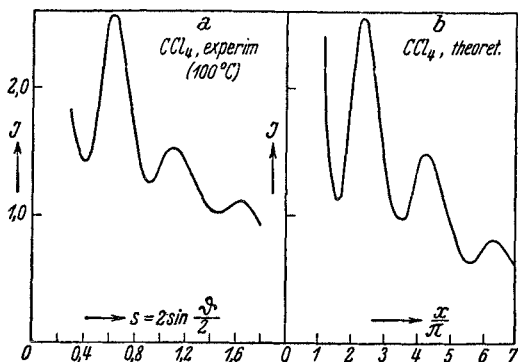


Abb. 46. a Aus Abb. 46 nach Umrechnung auf Intensitäten und nach Anbringung der Korrekturen wegen Absorption im Fenster und wegen der Polarisation der Streustrahlung erhalten als beobachtete Intensitätsverteilung. b Berechnete Intensitätsverteilung (BEWILOGUA 6).

bedeckten Spalt nach außen treten und wurde auf einem zylindrisch um die Zelle herumgebogenen Film photographiert.

Der Film wurde mit einem Registrierphotometer ausgemessen; die Schwärzung wurde in bekannter Weise mittels Schwärzungsmarken, die mit einem rotierenden Sektor erzeugt wurden, in Intensitäten umgerechnet. Zur quantita-

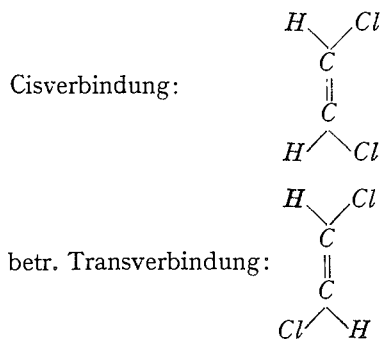
tiven Auswertung mußten kleine Korrekturen wegen des Plattenschleiers angebracht werden; eine andere Korrektur, die bei kleinen Winkeln wegen des schrägen Durchtritts ziemlich erhebliche Werte

erreicht, mußte wegen der Absorption der Streustrahlung in der Spaltbedeckung angebracht werden. Eine Photometerkurve ist in Abb. 45 wiedergegeben. (Das sehr schmale Maximum rechts unten ist offenbar durch einen Plattenfehler verursacht.) Nach Umrechnung auf Intensitäten und Anbringung der erwähnten Korrekturen wurde am CCl_4 die Abb. 46a erhalten, während die danebenstehende Abbildung die nach der Formel (17) auf S. 124 mittels der THOMAS-FERMISCHEN Ladungsverteilung im Atom berechnete Intensitätsverteilung darstellt. Die Kurven unterscheiden sich nur darin, daß die gemessenen Maxima etwas weniger scharf sind als die berechneten und daß ihre relative Intensität nach außen schneller abnimmt als in der berechneten Kurve. (Da es sich nur um Relativmessungen handelt, sind die ersten Maxima in beiden Kurven gleich hoch gemacht.) Dieser Unterschied ist wahrscheinlich in der Hauptsache auf die Temperaturbewegung der Atome, zu einem Teil auch auf die inkohärente Streuung im Molekül zurückzuführen, auf die wir unten noch zurückkommen.

Sowohl die Lage der Maxima wie diejenige der Minima kann zu einer Berechnung des Abstandes der Cl -Atome im CCl_4 -Molekül herangezogen werden, so daß eine ziemlich genaue Bestimmung dieses Abstandes möglich ist. Die Ausdehnung der Versuche auf $CHCl_3$, CH_2Cl_2 zeigte, daß der $Cl-Cl$ -Abstand mit abnehmender Zahl der Cl -Atome merklich größer wird; dies ist wahrscheinlich auf eine zunehmende Spreizung der Tetraederwinkel zurückzuführen. Das Ergebnis der Abstandsmessungen ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

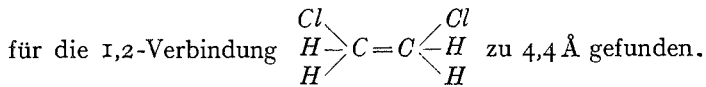
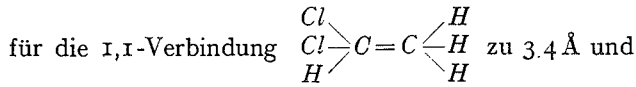
Substanz:	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2
$Cl-Cl$ -Abstand in Å:	$2,99 \pm 0,03$	$3,11 \pm 0,05$	$3,23 \pm 0,1$

Besonders interessante Resultate ergab die Untersuchung einiger isomerer Moleküle (25). Nach der chemischen Erfahrung gibt es z. B. zwei verschiedene Dichloräthylene ($C_2H_2Cl_2$), die man nach ihrer Struktur als



bezeichnet. Die Ausmessung ergab in der Tat einen entsprechenden Unterschied der $Cl-Cl$ -Abstände, nämlich $3,6 \text{ \AA}$ für die *Cis*-Verbindung

und 4,1 Å für die Transverbindung. In analoger Weise ergab sich ein Unterschied bei den Dichloräthanen; der Cl-Cl-Abstand wurde



An leichteren Gasen werden die Verhältnisse dadurch kompliziert, daß sich der Interferenzstreuung mit beträchtlicher, bei größeren Win-

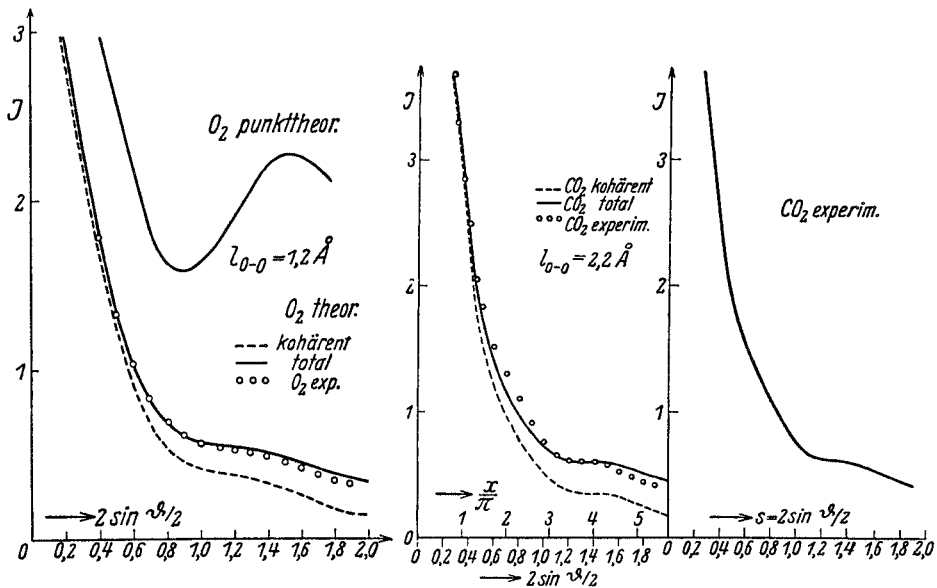


Abb. 47. Intensitätsverteilung der Streustrahlung von O₂ (GAJEWSKI 41).
 Abb. 48. Intensitätsverteilung der Streustrahlung von CO₂ (GAJEWSKI 41).

keln zunehmender Intensität die inkohärente „COMPTON-Streuung“ überlagert. In Versuchen von GAJEWSKI, die ebenfalls im DEBYESchen Institut durchgeführt wurden (41), macht sich dies dadurch bemerkbar, daß die experimentellen Werte (o in Abb. 47, 48) bei größeren Streuwinkeln beträchtlich über der theoretischen Kurve (----) liegen, wenn die beiden Kurven bei kleinen Streuwinkeln zur Deckung gebracht werden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird aber wesentlich verbessert, wenn die inkohärente Streuung nach einer von HEISENBERG (46) entwickelten und von BEWILOGUA (6) auf den vorliegenden Fall angewendeten Theorie mit in Rechnung gezogen wird (Abb. 47, 48; ausgezogene Kurve).

Bei der Streuung an leichten Gasen werden wegen des steileren Abfalls der Streuintensität des einzelnen Atoms die der „Punkttheorie“ entsprechenden Interferenzmaxima (trotzdem die inkohärente Streuung im entgegengesetzten Sinne wirkt) so stark heruntergedrückt, daß sie keinen Wiederanstieg der Streuintensität mehr verursachen, sondern nur noch eine Verlangsamung des Intensitätsabfalls. Die Messungsergebnisse an O_2 und CO_2 sind aus den Abbildungen ersichtlich. Zur Berechnung der theoretischen Kurven wurden bei diesen Messungen die Atomabstände $O-O$ zu $1,2 \text{ \AA}$ und $C-O$ bzw. $\frac{1}{2} (O-O)$ zu $1,1 \text{ \AA}$ angenommen; der erste Wert ist aus spektroskopischen Beobachtungen ermittelt, der letztere ist durch Probieren gefunden. In jeder Abbildung bedeutet die gestrichelte Kurve den berechneten Winkelverlauf der kohärenten Streustrahlung allein, die ausgezogene Kurve denjenigen von kohärenter und inkohärenter Streustrahlung zusammen. Man sieht, daß der Einfluß der inkohärenten Strahlung bei diesen leichten Atomen ziemlich beträchtlich ist. Wegen des Fehlens von ausgesprochenen Maximis und Minimis in der Streukurve eignen sich diese Messungen weniger gut zu genauen Abstandsmessungen der Atomschwerpunkte; GAJEWSKI gibt bei vorsichtiger Abschätzung der Fehlergrenzen als wahrscheinlichsten Wert für den $O-O$ -Abstand (im gestreckten CO_2 -Molekül) $2,20 \pm 0,15 \text{ \AA}$ an. In analoger Weise wird der $S-S$ -Abstand im CS_2 -Molekül zu $3,05 \pm 0,10 \text{ \AA}$ bestimmt. Untersuchungen an NH_3 und H_2O -Dampf liefern schließlich eine fast ganz monoton abfallende Streukurve, die aber für diese Moleküle auch theoretisch zu erwarten ist.

Elektroneninterferenzen. Nicht lange, nachdem die ersten Molekülinterferenzen mit Röntgenstrahlen beobachtet waren, ist es H. MARK und R. WIERL (65) gelungen, auch mit schnellen Elektronenstrahlen Molekülinterferenzbilder zu erhalten. Die Verwendung der Elektronenstrahlen zu Streuaufnahmen an Dämpfen bietet ebenso wie bei den Kristallinterferenzen den Vorteil der um mehrere Zehnerpotenzen geringeren Belichtungszeit. Dadurch ist es möglich gewesen, mit dieser Methode in kürzerer Zeit eine größere Zahl von Substanzen zu untersuchen, als mit Röntgeninterferenzen bisher untersucht worden sind. Leider bringen aber die bequemer zu handhabenden Elektronenstrahlen auch einige Nachteile mit sich. Die Elektronenanalyse verwendet einen Dampfstrahl der betreffenden Substanz, der aus einem gesättigtem Raum von ziemlich hohem Druck durch eine enge Düse in das Hochvakuum tritt und unmittelbar nach dem Austritt aus der Düse vom Elektronenstrahl getroffen wird. Die günstigste Dichte im Dampfstrahl wird durch Probieren ermittelt; über ihre Größe kann man aber nur Vermutungen anstellen. Eine andere Schwierigkeit liegt darin, daß es bisher nicht möglich ist, wie bei der Röntgenanalyse den Einfluß der unelastischen Streuung zu eliminieren. Erschwerend für eine quantita-

tive Auswertung wirkt schließlich die Tatsache, daß die Streufunktion des einzelnen Atoms für Elektronenwellen einen wesentlich steileren Abfall mit zunehmendem Streuwinkel aufweist wie für Röntgenstrahlen (s. Abb. 43). Die Folge davon ist, daß selbst in solchen Fällen, in denen bei den Röntgenstrahlen ausgeprägte Interferenzmaxima und -minima auftreten wie z. B. beim CCl_4 (Abb. 45), der Schwärzungsverlauf im Elektroneninterferenzbild (Abb. 49) nur eine geringe Änderung des Schwärzungsgradienten an den Stellen der Maxima, ohne eine Ausbildung von Tälern, zeigt.

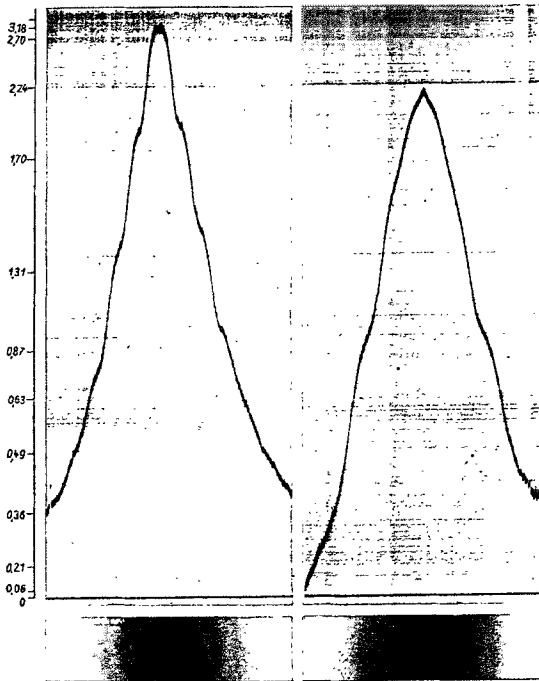
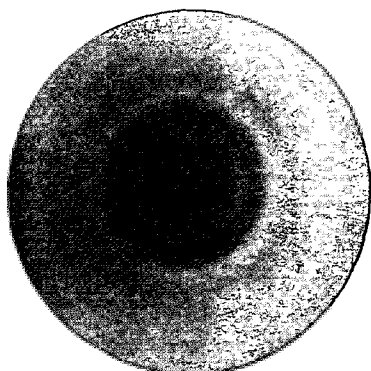
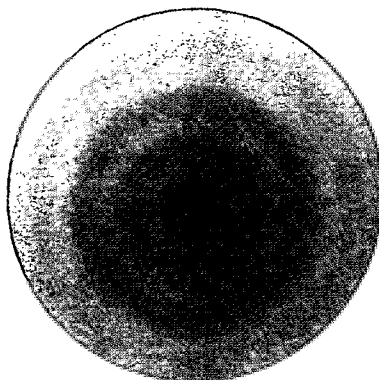


Abb. 49. Elektroneninterferenzbilder und zugehörige Photometerkurven von CCl_4 (links) und C_6H_6 (rechts). (WIERL 97.)

Trotz dieser Schwierigkeiten hat R. WIERL (97) eine ganze Anzahl von stereochemisch interessanten Schlüssen aus seinen Aufnahmen gezogen. Die Ausmessung der Aufnahmen erfolgt subjektiv mit Hilfe einer Mattglasscheibe; sie wird erleichtert durch die Tatsache, daß das Auge gerade für die Beurteilung von Änderungen des Schwärzungsgradienten besonders empfindlich ist. Um physiologische Kontrastfehler auszuschalten, wurde die subjektive Ausmessung von CCl_4 -Aufnahmen mit der Ausmessung der entsprechenden Photometerkurven verglichen. Dabei ergab sich, daß die Ringdurchmesser subjektiv um 1–2% zu groß gemessen werden; es wird aber angenommen, daß diese Fehler

durch den Einfluß der inkohärenten Streuung und der Temperaturbewegung kompensiert wird. Allgemein wird der mittlere Fehler der Atomabstandsangaben, von der Güte der Aufnahmen abhängig, auf 2—5% abgeschätzt.

An tetraedrischen Molekülen besprechen wir zunächst eine interessante Versuchsreihe mit CCl_4 , $SiCl_4$, $GeCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$. Wie nach stereochemischen Überlegungen zu erwarten war, nimmt der gegenseitige Abstand der Cl -Atome mit zunehmender Größe des Zentralatoms zu, was an einem Zusammenrücken der Interferenzerscheinung auf kleinere Winkel erkennbar wird (Abb. 50 und 51); außerdem macht sich dabei der Streueffekt des Zentralatoms, der beim CCl_4 noch vernachlässigbar klein ist, in immer wachsendem Maße durch eine Änderung der Intensitätsverhältnisse bemerkbar. Die Ausmessung einer größeren Zahl von

Abb. 50. Interferenzbild von CCl_4 (WIERL 97).Abb. 51. Interferenzbild von $GeCl_4$ (WIERL 97).

Aufnahmen ergab für den Abstand $Cl-Cl$ die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerte:

Substanz:	CCl_4	$SiCl_4$	$GeCl_4$	$TiCl_4$	$SnCl_4$
$Cl-Cl$ -Abstand:	$2,98 \pm 0,02$	$3,29 \pm 0,03$	$3,43 \pm 0,03$	$3,61 \pm 0,04$	$3,81 \pm 0,05$

Tetrabromkohlenstoff wurde mit Hilfe eines Öfchens verdampft; der $Br-Br$ -Abstand ergab sich zu $3,35 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Interessant ist die Bemerkung, daß beim CBr_4 gelegentlich auffallend scharfe Ringe auftraten, die auf polykristallin niedergeschlagenen CBr_4 -Dampf zurückgeführt werden. Diese Beobachtung dürfte wohl einer näheren Prüfung wert sein, da es ja auch nicht ausgeschlossen erscheint, daß gelegentlich außer den Molekülen auch größere Teilchen beim Verdampfungsprozeß aus der Flüssigkeit herausgerissen werden und im Elektronenstrahl Anlaß zu schärferen Interferenzen geben.

An der Reihe $CCl_4-CHCl_3-CH_2Cl_2$ wurden dieselben Resultate erhalten, wie sie schon bei den Ergebnissen der Röntgenanalyse besprochen wurden.

Bortrichlorid ergab ein analoges Beugungsbild wie CCl_4 ; der $Cl-Cl$ -Abstand wird zu $3,03 \text{ \AA}$ angegeben. Für PCl_3 wird auf eine Pyramide mit den Abständen $Cl-Cl = 3,18 \pm 0,03$ und $P-Cl = 2,04$ geschlossen.

Aufnahmen von Bromdampf ergaben für den Atomabstand im Br -Molekül $2,28 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Die Resultate an CS_2 und CO_2 stimmen qualitativ mit den bei der Röntgenanalyse erwähnten überein; als beugender Abstand ergaben sich die Zahlen der folgenden Tabelle:

Substanz:	CS_2	CO_2	N_2O	SO_2
	$3,16 \pm 0,05$	$2,26 \pm 0,05$	$2,38 \pm 0,06$	$1,37 \pm 0,04$ ($S-O$)

Schließlich wurde noch aus Aufnahmen an C_6H_6 , C_6H_{12} , C_5H_{10} , C_6H_{14} und C_5H_{12} , von denen zwei in Abb. 53 und 52 wiedergegeben sind, der $C-C$ -Abstand in aromatischen Verbindungen zu $1,39 \pm 0,03$ und in aliphatischen Verbindungen zu $1,51 \pm 0,03$ ermittelt. Außerdem

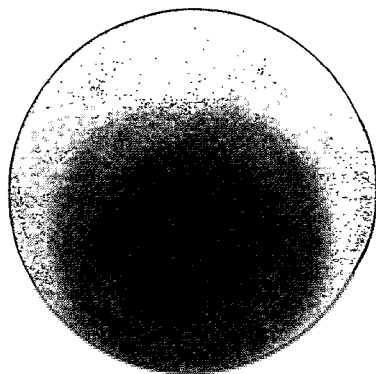
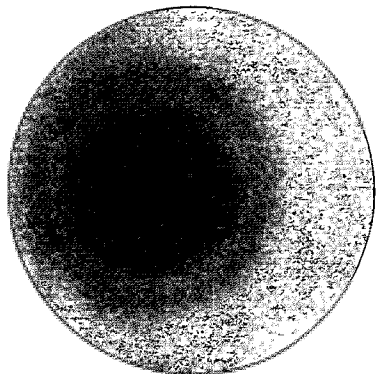


Abb. 52. Interferenzbild von C_6H_6 (WIERL 97).

Abb. 53. Interferenzbild von C_5H_{10} (WIERL 97).

ergibt sich, daß das C_6H_6 und das C_5H_{10} -Molekül praktisch eben sind, das C_6H_{12} -Molekül dagegen gewinkelt ist.

Wegen verschiedener anderer Fragen wird auf die Originalarbeit und auf eine zweite, während des Druckes dieses Berichts erschienene Arbeit (97) verwiesen.

Die verschiedenen Molekülmodelle, die zur Diskussion der Interferenzen mit Erfolg verwendet sind, wurden zwar qualitativ schon von der Stereochemie aus der chemischen Erfahrung gefolgert; die Bedeutung der Interferenzversuche liegt aber gerade darin, daß sie uns in einfacher und durchsichtiger Weise ein direktes Bild der räumlichen Anordnung der Atome in den Molekülen liefern. Die physikalisch interessantesten Probleme der Molekülstruktur (Feinheiten der Ladungsverteilung, Bindungselektronen) harren freilich noch ihrer Lösung; zur entscheidenden Bearbeitung dieser Probleme scheinen vorläufig die Röntgeninterferenzen geeigneter zu sein, weil bei ihnen die günstigeren Bedingungen für eine quantitative Auswertung vorliegen.

Literaturverzeichnis.

1. ARMSTRONG, A.: *Physic. Rev.* **34**, 931 (1929).
2. BARRETT, C. S.: Ebenda **32**, 22 (1928); vgl. dazu COMPTON, A. H.: Ebenda **35**, 1427 (1930) und Woo, Y. H.: *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* **16**, 814 (1930).
3. BEARDEN, J. A.: *Physic. Rev.* **27**, 796 (1926); **29**, 20 (1927).
4. BEWILOGUA, L.: *Physik. Z.* **32**, 265 (1931).
5. — Ebenda **32**, 271 (1931).
6. — **32**, 740 (1931).
7. BETHE, H.: *Ann. Physik* **87**, 55 (1928).
8. BOAS, W. u. E. RUPP: Ebenda **13**, 5 (1932).
9. — u. E. SCHMID, *Naturwiss.* **20**, 416 (1932).
10. BRAGG, W. H.: *Nature (Lond.)* **113**, 639 (1924).
11. — *Trans. roy. Soc. Lond.* **215**, 253 (1915).
12. — u. W. L. BRAGG: *Proc. Roy. Soc. Lond.* **28**, 428 (1913); **29**, 248 (1913), vgl. auch *X-rays and Crystalstructure*. London 1924.
13. BRAGG, W. L.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **123**, 537 (1929); *Z. Krist.* **70**, 475 (1929).
14. — u. F. KIRCHNER: *Nature (Lond.)* **127**, 738 (1931).
15. — JAMES, R. W. u. C. H. BOSANQUET: *Philosophic. Mag.* **41**, 309 (1921); **42**, 1 (1921).
16. BRENTANO, J.: Ebenda **4**, 620 (1927); **6**, 178 (1928).
17. BÜHL, A., *Naturwiss.* **20**, 577 (1932).
18. DAMES, W.: *Ann. Physik* **12**, 196 (1932).
19. DARWIN, G.: *Philosophic. Mag.* **27**, 315, 675 (1914); **43**, 800 (1922).
20. — Ebenda **43**, 800 (1922).
21. DAVISSON, G. J. u. L. H. GERMER: *Nature (Lond.)* **119**, 538 (1927); *Physic. Rev.* **30**, 705 (1927); vgl. diese Ergebnisse 9, Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung von E. RUPP; ferner THOMSON, G. P.: *Wave mechanics of free electrons*. London 1930. — MARK, H. u. R. WIERL: *Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung*. Berlin 1931.
22. DEBYE, P.: *Vortr. naturforsch. Vers. Nauheim* 1920.
23. — *Ann. Physik* **46**, 809 (1915).
24. — *Physik. Z.* **31**, 419 (1930).
25. — Ebenda **31**, 142 (1930).
26. — *Verh. dtsh. physik. Ges.* **15**, 678 (1913); *Ann. Physik* **43**, 49 (1914).
27. — u. H. MENKE: *Physik. Z.* **31**, 797 (1930).
28. — BEWILOGUA, L. u. F. ERHARDT: *Abh. sächs. Akad. Wiss.* **81**, 29 (1929); *Physik. Z.* **30**, 84 (1929); **30**, 524 (1929).
29. DUANE, W.: *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* **11**, 489 (1925). — HAVIGHURST, R. T.: Ebenda **11**, 502 (1925). — COMPTON, A. H.: *X-rays and Electrons*. New York 1927, S. 151. — EWALD, P. P.: *Z. Krist.* **56**, 129 (1921).
30. DYMOND, E. G.: *Proc. roy. Soc. Lond.* **122**, 571 (1929).
31. Eine tabellarische Übersicht ist von EHRENBERG, W. u. K. SCHÄFER: *Physik. Z.* **33**, 116 (1932) gegeben worden.
32. EHRENFEST, P.: in *Amsterd. Akad.* **23**, 1132 (1915).
33. EISENHUT, O. u. E. KAUPP: *Z. Elektrochem.* **37**, 466 (1931).
34. EWALD, P. P.: *Ann. Physik* **54**, 519 (1917); *Physik. Z.* **21**, 617 (1920); **26**, 29 (1925); *Z. Physik* **2**, 232 (1920); **30**, 1 (1924).
35. — *Z. Krist.* **56**, 129 (1921).
36. FARNSWORTH, H. E., *Physic. Rev.* **40**, 684 (1932).

37. FAXEN, H.: *Ann. Physique* **54**, 615 (1917).
38. FERMI, E.: *Z. Physik* **48**, 73 (1928).
39. FRENCH, R.: *Nature (Lond.)* **129**, 169 (1932).
40. FRIEDRICH, W., KNIPPING, P. u. M. v. LAUE: *Sitzgsber. bayr. Akad. Wiss., Math.-physik. Kl.* **1912**, S. 303 u. 363; vgl. diese Ergebnisse **1**, Röntgenstrahlspektroskopie von M. v. LAUE; *Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur* von A. JOHNSON; **10**, Röntgenforschung in der Metallkunde von U. DEHLINGER; ferner zahlreiche andere zusammenfassende Bearbeitungen.
41. GAJEWSKI, H.: *Physik. Z.* **33**, 122 (1932).
42. GERMER, L. H.: *Z. Physik* **54**, 408 (1929).
43. GLOCKER, R. u. K. SCHÄFER: *Ebenda* **72**, 389 (1931).
44. HARTREE, D. R.: *Proc. Cambridge philos. Soc.* **24**, 89, 426 (1928); **25**, 225 (1929).
45. HAVIGHURST, R. J.: *Physic. Rev.* **28**, 869 (1926); **29**, 1 (1927).
46. HEISENBERG, W.: *Physik. Z.* **32**, 737 (1931).
- 46a. HENGSTENBERG, J., u. J. GARRIDO: *Z. Krist.* **82**, 477 (1932).
47. HERZOG, G.: *Helvet. phys. Acta* **2**, 169, 217 (1929); *Z. Physik* **69**, 207 (1931).
48. JACKSON, W. W. u. J. WEST: *Z. Krist.* **76**, 211 (1930).
49. JAMES, W., BRINDLEY, W. u. R. G. WOOD: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **125**, 401 (1929).
50. — WALLER, I. u. O. R. HARTREE: *Ebenda* **118**, 334 (1928).
51. KEESOM, W. H. u. J. DE SMEDT: *J. Physique et Radium* **4**, 144 (1923).
52. KIKUCHI, S.: *Jap. J. of Phys.* **5**, 83 (1928).
53. KIRCHNER, F.: *Ann. Physik* **13**, 52 (1932).
54. — *Ebenda* **11**, 742 (1931).
55. — *Nature (Lond.)* **129**, 545 (1932).
56. — *Physik. Z.* **32**, 969 (1931).
57. — *Naturwiss.* **18**, 706 (1930); **19**, 463 (1931).
58. — *Ebenda* **20**, 124 (1932).
59. — *Z. Physik* **76**, 576 (1932).
60. — *Naturwiss.* **18**, 84 (1930).
61. — u. H. RAETHER: *Physik. Z.* **33**, 510 (1932).
62. KONEBEJEWSKI: *Z. Physik* **43**, 741 (1927).
63. v. LAUE, M.: *Ann. Physik* **81**, 877 (1926).
64. — *Z. Krist.* **64**, 115 (1926).
65. MARK, H. u. R. WIERL: *Z. Physik* **60**, 741 (1930).
66. — — *Naturwiss.* **18**, 205 (1930).
67. MATSUKAWA, K. u. K. SINOHARA: *Proc. phys. math. Soc. Japan* **12**, 171 (1930).
68. MEYER, K. H. u. H. MARK: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 594 (1928).
69. MOTT, N. F.: *Proc. roy. Soc. Lond.* **127**, 658 (1930).
70. — *Nature (Lond.)* **123**, 717 (1929).
71. MURISON, C. A., STUART, N. u. G. P. THOMSON: *Ebenda* **129**, 545 (1932).
72. MUTO, T. u. T. YAMAGUTI: *Proc. imp. Acad. Tokyo* **5**, 122 (1929).
73. NISHIKAWA u. S. KIKUCHI: *Nature* **127**, 726 (1928); *Proc. imp. Acad. Tokyo* **6** (1929).
74. PRINS, J. A.: *Physica* **6**, 315 (1926); *Z. Physik* **56**, 617 (1929).
- 74a. RAETHER, H.: *Z. Physik* 1932 (im Druck).
75. ROSE, D. C.: *Philosophic. Mag.* **6**, 712 (1928).
76. RUPP, E.: *Ann. Physik* **85**, 981 (1928); **1**, 773 (1929).
77. — *Ebenda* **1**, 801 (1929); **3**, 497 (1929); *Z. Physik* **61**, 587 (1930).
- 77a. — *Leipziger Vorträge* 1930, S. 11.

78. RUPP, E.: Z. Elektrochem. 35, 586 (1929); Ann. Physik 5, 453 (1930).
 79. RUSTERHOLZ, A.: Z. Physik 65, 226 (1930).
 80. SCHERRER, P.: in Zsigmondys Kolloidchemie 4. Aufl., S. 394.
 81. — u. A. STÄGER: Helvet. phys. Acta 1, 518 (1928).
 82. SOMMERFELD, A.: Atomb. u. Spektrall., Wellenmech. Erg.-Bd. 1929, S. 227.
 83. TAYLOR, E.: JONES: Philosophic Mag. 12, 641 (1931).
 84. THOMAS: Proc. Cambridge philos. Soc. 23, 542 (1927).
 85. THOMSON, G. P.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 133, 22 (1931).
 86. — Philosophic. Mag. 6, 939 (1928).
 87. — Nature (Lond.) 126, 55 (1930); Proc. roy. Soc. Lond. 133, 20 (1931).
 88. — Nature 120, 802 (1927).
 89. — Proc. roy. Soc. Lond. 119, 651 (1928).
 90. — Ebenda 128, 649 (1930); 133, 1 (1931).
 91. — Ebenda 125, 352 (1929).
 92. — u. A. REID: Nature (Lond.) 119, 890 (1927).
 93. TRILLAT, J. J. u. TH. v. HIRSCH: C. r. Acad. Sci. Paris 193, 649 (1931); 194, 72 (1932); Z. Physik 1932 (im Druck).
 94. WALLER, I.: Univ. Arskrift Upsala 1925.
 - 94a. WARREN, B. u. W. L. BRAGG, Z. Krist. 69, 167 (1928).
 95. WENTZEL, G.: Z. Physik 40, 590 (1927).
 96. WOO, Y. H.: Nature (Lond.) 127, 556 (1931).
 97. WIERL, R.: Ann. Physik 8, 521 (1931); 13, 453 (1932).
 98. WOLLAN, E. O.: Physic. Rev. 37, 862 (1931); 38, 15 (1931); vgl. dazu: HERZOG, G.: Z. Physik 70, 583, 590 (1931).
 99. WYCKOFF, R. W. G.: Z. Krist. 73, 181 (1930); Physic. Rev. 35, 215, 583; 36, 1116 (1930).
 100. YAMAGUTI, T.: Proc. phys. math. Soc. Japan 12, 203 (1930).
-

Hyperfeinstruktur und Atomkern.

Von **H. KALLMANN**-Berlin-Dahlem und **H. SCHÜLER**-Potsdam.

Mit 10 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	I 34
I. Experimentelle Methoden der Hyperfeinstrukturbestimmung . .	I 35
II. Die magnetische Aufspaltung der Spektraltermine	I 37
a) Elementare Theorie der Wechselwirkung zweier magnetischer Momente	I 37
b) Die Intensitätsgesetze	I 41
c) Quantitative Theorie der Kopplung zwischen Kern und Elektronenhülle	I 43
d) Experimentelle Ergebnisse	I 46
1. Bestimmung der Hyperfeinstrukturen aus Intervallregel und Intensitätsgesetzen	I 46
2. Vergleich zwischen Experiment und der quantitativen Kopplungstheorie	I 50
III. Fragen des Kernaufbaus	I 54
IV. Der Isotopenverschiebungseffekt	I 62
Literaturverzeichnis	I 72

Einleitung.

Erst in der letzten Zeit ist es gelungen, die seit langem bekannten Hyperfeinstrukturen der Spektrallinien zu deuten und in ein System einzuordnen. Dabei haben sich zwei Arten von Hyperfeinstrukturen ergeben.

Die eine, die sogenannte „magnetische Hyperfeinstruktur, auf die PAULI (65) zum ersten Male hingewiesen hat, beruht auf der Aufspaltung der Terme eines Atoms infolge einer magnetischen Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Atomkern. Sie hat in letzter Zeit besonderes theoretisches Interesse gewonnen, weil man aus ihr am genauesten über das mechanische und magnetische Moment des Kerns informiert wird und dadurch vielleicht neue Kenntnis über den Aufbau des Atomkerns gewinnen kann.

Die andere Art der Hyperfeinstruktur besteht darin, daß der Energieinhalt eines Atoms also die Ionisierungsarbeit eines Elektrons für die verschiedenen Isotopen eines Elementes verschieden ist. Ein und dieselben Spektraltermine der verschiedenen Isotopen sind also gegeneinander verschoben. Man bezeichnet diesen Effekt als die sogenannte Isotopieverschiebung. Es ist schon seit SOMMERFELDS ersten Arbeiten bekannt, daß die Bindungsenergie eines Elektrons an ein Atom infolge der Mit-

bewegung des Atomkerns auch noch von der Masse des Kerns abhängig ist. Diese „gewöhnliche“ Mitbewegung des Kerns kann aber in den hier zur Diskussion stehenden Fällen zur Erklärung nicht allein herangezogen werden, denn sie würde bei den schweren Elementen, wo nach neueren Untersuchungen (SCHÜLER u. KEYSTON, 86) der Isotopieeffekt besonders in Erscheinung tritt, nur zu unmeßbar kleinen Verschiebungen führen.

Das Zusammenwirken von magnetischer Aufspaltung und Isotopieverschiebung bedingt es, daß die Strukturen mancher Spektrallinien außerordentlich kompliziert werden. Ihre Entwirrung war nur durch die genaue Untersuchung (Bestimmung der Abstände und Intensitäten der einzelnen Hyperfeinstrukturlinien) einer ganzen Reihe von Spektrallinien ein und desselben Elementes möglich. Auf Grund der bekannten Gesetze der magnetischen Aufspaltung und des annähernd bekannten Mengenverhältnisses der Isotopen kann man die einzelnen Strukturen deuten, indem man den Atomkernen der Isotopen bestimmte mechanische Momente zuordnet. Diese Deutung wird man dann als eindeutig ansehen, wenn man mit ihr die Abstände und Intensitäten der Hyperfeinstruktur aller untersuchten Spektrallinien eines Elementes erklären kann. Wir werden im folgenden, nachdem wir die experimentellen Grundlagen der Hyperfeinstrukturbestimmung diskutiert haben, die beiden Hyperfeinstruktureffekte getrennt behandeln.

I. Experimentelle Methoden der Hyperfeinstrukturbestimmung.

Zur erschöpfenden Analyse einer Hyperfeinstruktur sind bei der Wahl der experimentellen Anordnung 3 Punkte zu beachten.

1. Die verwendeten spektroskopischen Apparate müssen ein möglichst großes Auflösungsvermögen besitzen, weil es sich hier um Linienabstände bis herunter zu 10^{-2} cm^{-1} handelt.

2. Die benutzten Lichtquellen müssen bei ausreichender Lichtstärke genügend scharfe Spektrallinien liefern.

3. In den Lichtquellen müssen alle diejenigen Prozesse vermieden sein, die die Intensitätsverteilung im Hyperfeinstrukturbilde fälschen können, wie Selbstabsorption, selektive Anregung usw.

Die spektroskopischen Apparate sind im wesentlichen Interferenzspektroskope. Es liegt in der Art dieser Apparate, daß sich eine Universalapparatur für dieses Arbeitsgebiet nicht angeben läßt, es bleibt der Geschicklichkeit des Experimentators überlassen, welche Anordnung er für die Lösung eines gegebenen Problems wählt.

Über die Verwendbarkeit der Interferenzspektroskope zu Hyperfeinstrukturuntersuchungen von Spektrallinien hat G. HANSEN (37) eingehend berichtet. Es sei hier auf einige prinzipielle Vervollkommnungen, die diese Versuchsanordnung inzwischen erfahren haben, hingewiesen.

Es ist gelungen, für das Fabry-Pérot-Interferometer neue halbdurchlässige Spiegel mit sehr hohem Reflexionsvermögen im Violett und Ultraviolett herzustellen, wodurch der Anwendungsbereich dieses Apparates erheblich erweitert ist (G. HOCHHEIM, I. G. Farben, Oppau). Eine Steigerung des Auflösungsvermögens ist durch das Multiplexinterferenzspektroskop von GEHRCKE, LAU und RITTER (20, 55) einerseits und durch das Reflexionsstufengitter von HILGER (WILLIAMS, 95) andererseits erreicht worden. Das für die Praxis noch ausnutzbare Auflösungsvermögen liegt jetzt etwa bei einer Million. Die Anwendung von Gittern, die in Bezug auf Lichtstärke und Auflösungsvermögen dem Fabry-Pérot unterlegen sind, empfiehlt sich nur in besonders günstigen Fällen.

Neben diesen Verbesserungen der Interferenzspektroskope ist es vor allem die Ausbildung geeigneter Lichtquellen, die einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiet ermöglicht hat. Die durch die Temperatur bedingte, oft sehr störende Dopplerverbreiterung der Spektrallinien wird bei den jetzt verwendeten Lichtquellen durch direkte Kühlung des Entladungsraumes mit Wasser, fester Kohlensäure, flüssiger Luft usw. merklich herabgesetzt. Eine weitere wesentliche, an eine geeignete Lichtquelle zu stellende Forderung besteht darin, daß die Dichte der zu untersuchenden Atome so gering ist, daß eine gegenseitige Störung der Atome vermieden wird; denn zu großer Dampfdruck, wie bei Bögen jeglicher Art, kann eine Verbreiterung der Linien und eine für die Analyse der Strukturbilder recht hinderliche Intensitätsverfälschung durch Absorption hervorrufen. Man wählt deshalb als Lichtquelle am besten eine Glimmentladung. Eine gewöhnliche Glimmentladung in dem reinen zu untersuchenden Gas- oder Metaldampf erfüllt aber auch noch nicht die idealen Bedingungen, denn bei ihr braucht man doch noch eine erhebliche Dichte. Diese ist bei leichten Elementen deshalb störend, weil sie meistens nur bei so hohen Temperaturen erzeugt werden kann, daß sich der Dopplereffekt unangenehm bemerkbar macht. In speziellen Fällen ist diese Dichte auch deshalb noch ungeeignet, weil bei ihr noch immer eine gegenseitige Störung der Atome auftreten kann. Man vermeidet alle diese Schwierigkeiten, wenn man die zu untersuchenden Atome als geringe Beimischung in der Glimmentladung eines geeigneten Edelgases anregt. Mit einer solchen Entladung erzielt man scharfe Spektrallinien bei genügender Lichtintensität (*Na*-Resonanzlinie, SCHÜLER, 77).

Bei Gasen und leicht verdampfbaren Stoffen sind diese Bedingungen durch Glimmentladungen in den üblichen Röhren (mit Innen- oder Außen- elektroden leicht zu realisieren, dagegen müssen bei allen anderen Elementen (und diese bilden die Mehrzahl) andere Konstruktionsprinzipien für die Erzeugung der Glimmentladung (SCHÜLER, 76) verwendet werden. Zur Untersuchung schwererer Elemente (wie *Tl* und *Pb*), wo der Dopplereffekt bei höheren Temperaturen keine so wesentliche Rolle spielt, sind für Versuche, bei denen nicht das äußerste Auflösungsver-

mögen gefordert wird, sogar Glimmentladungen in reinen Metalldämpfen (76), verwendbar. Wegen der großen Lichtstärke sind sie für das Studium schwächerer Spektrallinien sehr geeignet. Es hat sich ferner gezeigt, daß eine geeignete Form der Glimmentladung auch die dritte Forderung nach der natürlichen Intensitätsverteilung der Spektrallinien erfüllt, dazu ist es notwendig, den Leuchtraum der Glimmentladung möglichst klein zu halten (Schülerlampe) und bei mäßiger Stromdichte zu arbeiten. Die Experimente haben gezeigt, daß unter solchen Bedingungen die theoretischen Intensitäten beobachtet werden, d. h. alle Hyperfeinstrukturterme sind gemäß ihren statistischen Gewichten besetzt.

II. Die magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung der Spektraltermine.

a) **Elementare Theorie der Wechselwirkung zweier magnetischer Momente.** Die magnetische Aufspaltung der Spektraltermine rührt daher, daß die Elektronenhülle am Orte (O) des Kernes ein Magnetfeld $H(o)$ erzeugt, indem sich das Moment des Kernes in verschiedener Weise einstellt. In diesem Magnetfeld besitzt das magnetische Moment μ des Kernes eine Energie von der Größenordnung $\mu H(o)$ und diese Energie ist es, die die Aufspaltung des ungestörten Elektronentermes bewirkt. Das Magnetfeld, das am Ort des Kernes von der Elektronenhülle erzeugt wird, rührt sowohl vom Umlauf wie von den Eigenmomenten der Elektronen her. Um seine genaue Größe zu kennen, muß man es daher für die verschiedenen Spektraltermine einzeln ausrechnen (siehe S. 143). Seine genaue Kenntnis ist aber nur notwendig, wenn man *den Absolutwert* der Hyperfeinstrukturaufspaltungen bestimmen oder die Aufspaltungen verschiedener Elektronenterme miteinander vergleichen will. Für die qualitative Bestimmung des Aufspaltungsbildes (Intensitäten und relative Abstände der Hyperfeinstrukturlinien) genügt es bei bekanntem μ des Kernes zunächst zu wissen, daß das Magnetfeld am Ort des Kernes von einer äußeren Elektronenkonfiguration herrührt, deren gesamter mechanische Drehimpuls durch die Quantenzahl J bestimmt ist.

Die Kenntnis von J reicht im übrigen nur dann aus, wenn die Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Elektronenhülle klein ist gegen die Wechselwirkungsenergie zwischen den einzelnen Umlauf- und Spinmomenten der Elektronen. Hat der Atomkern ein Drehmoment mit der Quantenzahl I , so kann man in folgender Weise das Aufspaltungsbild der Hyperfeinstruktur eines bestimmten Elektronenterms ermitteln (ganz analog wie bei der Bestimmung der Kopplung zwischen L und S bei der groben Multipletaufspaltung) (GOUDSMIT und BACK, 29).

Das System, das sich aus I und J zusammensetzt, wird einen Gesamtdrehimpuls F haben, der alle um Eins von einander verschiedenen Werte zwischen $|I + J|$ und $|I - J|$ annehmen kann. Es gibt also $(2J + 1)$

(wenn $I \geq J$) bzw. $(2I + 1)$ (wenn $J \geq I$) Systeme mit verschiedenem Gesamtdrehimpuls. Da nur Systemen mit verschiedenem F verschiedene Energie zukommen, spaltet unser Grobterm in

$$(2J + 1) \text{ für } I \geq J \text{ bzw. } (2I + 1) \text{ für } J \geq I \quad (1)$$

Komponenten auf. Ferner kann man auch die Größe der Energieaufspaltung angeben. Denkt man sich das magnetische Moment des Atomkerns in der Mitte eines Kreisstroms, so wäre die magnetische Wechselwirkungsenergie dieses Systems proportional dem Cosinus des Winkels, den die entsprechenden Drehvektoren miteinander bilden. Analog ist die magnetische Wechselwirkungsenergie des in der Mitte der Elektronenhülle befindlichen Kernmoments mit den Elektronen proportional dem $\cos(IJ)$. Nun sind aber diese Cosinuse quantenmechanisch durch die Größe $\frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2IJ}$ gegeben. Es wird daher der Energieabstand eines Terms mit dem Gesamtdrehimpuls F von der Lage des unverschobenen Terms, der im Falle der einfachen magnetischen Kopplung mit dem Schwerpunkt des aufgespaltenen Systems zusammenfällt,

$$\Delta W = \mu H(o) \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2IJ}. \quad (2)$$

Dabei ist μ das magnetische Moment des Kerns mit dem Drehmoment I , $H(o)$ der Wert des Magnetfeldes der Elektronen am Ort des Kerns. Dieses ist natürlich von J und den übrigen Quantenzahlen des Atoms abhängig. Aus (2) ergibt sich weiter, daß die gesamte Aufspaltung, d. h. der Abstand der beiden Niveaus mit größtem und kleinstem F gleich

$$\begin{aligned} \Delta W &= \mu H(o) \frac{2I+1}{I} \text{ für } (I \geq J) \quad (a) \\ &\text{bzw. } \mu H(o) \frac{2J+1}{J} \text{ für } (J \geq I) \quad (b) \end{aligned} \quad (3)$$

ist. Außerdem ergibt sich aus der Formel (2), daß sich die Abstände benachbarter Terme wie

$$F_m : (F_m - 1) : (F_m - 2) : \text{ usw.} \quad (4)$$

verhalten. Dabei bedeutet F_m den größten Wert, den F überhaupt annehmen kann, also $F_m = I + J$. Die Unterteilung der Aufspaltung ist also durch $(I + J)$ bestimmt. Diese sogenannte LANDÉ'sche Intervallregel ist für die Identifizierung der Spektren von besonderer Bedeutung (siehe S. 146 unten).

Das Aufspaltungsbild einer Spektrallinie, d. h. ihre Hyperfeinstruktur, erhält man aus dem Aufspaltungsbild der Terme, wenn man noch die

Auswahlregel für die Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen hinzunimmt. Außer $\Delta J = 0, \mp 1$ gilt noch in völliger Analogie hierzu die Regel

$$\begin{aligned} \Delta F &= 0, \pm 1 \\ F = 0 &\rightarrow 0 \text{ verboten.} \end{aligned} \quad (5)$$

Einen etwas tieferen Einblick in die quantenmechanischen Gesetze der magnetischen Wechselwirkung zweier Systeme erhält man, wenn man von dem Eigenwertproblem direkt ausgeht. Der einfachste Fall ist der, daß die räumliche Bewegung der Systeme praktisch nicht von der magnetischen Wechselwirkungsenergie beeinflußt wird. Für den Fall, daß die Systeme eine Wechselwirkungsenergie proportional dem \cos zwischen I und J besitzen und daß noch ein äußeres Magnetfeld H in der Z -Richtung vorhanden ist, ist die gesamte Störungsenergie E folgendermaßen gegeben:

$$E = W(\sigma_x^I \sigma_x^J + \sigma_y^I \sigma_y^J + \sigma_z^I \sigma_z^J) - \mu_o^I (H_z \sigma_z^I) - \mu_o^J (H_z \sigma_z^J).$$

W ist die magnetische Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden Systemen; sie hängt von der räumlichen Lage der Systeme zueinander ab und ist proportional den magnetischen Momenten μ_o^I und μ_o^J der beiden Systeme mit dem mechanischen Moment $I \frac{\hbar}{2\pi}$ und $J \frac{\hbar}{2\pi}$. $\sigma_x^I, \sigma_x^J \dots$ usw. sind die Einheitsvektoren dieser Momente. Sie sind quantenmechanische Operatoren, die nur auf die den I und J entsprechenden Spinkoordinaten einwirken. Dabei können letztere bekanntlich nur $(2I+1)$ bzw. $(2J+1)$ diskrete Werte annehmen. Den obigen Energieausdruck hat man auf die Wellenfunktion des gesamten Systems, die hier nur von dem Spinkoordinaten abhängt, einwirken zu lassen und erhält so Eigenwerte und Eigenfunktionen des Systems. Für den Fall, daß sowohl I wie $J = \frac{1}{2}$ ist, erhält man folgende Energieeigenwerte:

$$\begin{aligned} E_1 &= +W + H(\mu_o^I + \mu_o^J), \\ E_2 &= -W + \sqrt{4W^2 + H^2(\mu_o^J - \mu_o^I)^2}, \\ E_3 &= +W - H(\mu_o^I + \mu_o^J), \\ E_4 &= -W - \sqrt{4W^2 + H^2(\mu_o^J - \mu_o^I)^2}. \end{aligned}$$

Die Eigenwerte E_1 bis E_3 werden bei verschwindendem Feld gleich W , E_4 gleich $-3W$. Man erhält also einen dreifachen Eigenwert W und einen einfachen $-3W$ in Übereinstimmung mit den Gleichungen 1 bis 4.

Für die Eigenfunktionen φ erhält man folgendes: Sie bestehen in dem Fall $I = \frac{1}{2}, J = \frac{1}{2}$ nur aus den vier folgenden Größen $\varphi(+, +)$, der Wert von φ , wenn J und I beide in Richtung der positiven Z -Achse zeigen.

$$\begin{array}{llll} \varphi(+, -), & \text{wenn } J \text{ in Richtung } +Z \text{ und } I \text{ in Richtung } -Z \text{ zeigt,} \\ \varphi(-, +), & \text{,, } J \text{ nach } -Z \text{ ,, } I \text{ nach } +Z \text{ ,,} \\ \varphi(-, -), & \text{,, } J \text{ ,, } -Z \text{ ,, } I \text{ ,, } -Z \text{ ,,} \end{array}$$

Dabei gibt bekanntlich $\varphi(+, +)^2$ die Wahrscheinlichkeit an, daß sowohl I wie J nach $+Z$ gerichtet sind. Analoges gilt für die übrigen Größen.

Für die obigen Eigenwerte ergeben sich folgende Werte für diese Eigenfunktionen:

$$E_1; \varphi_1 = \{\varphi(+, +) = 1; \varphi(+, -) = 0; \varphi(-, +) = 0; \varphi(-, -) = 0\}$$

$$E_2; \varphi_2 = \left\{ \varphi(+, +) = 0; \varphi(+, -) = \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}}; \varphi(-, +) = \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2}}; \varphi(-, -) = 0 \right\}$$

$$E_3; \varphi_3 = \{\varphi(+, +) = 0; \varphi(+, -) = 0; \varphi(-, +) = 0; \varphi(-, -) = 1\}$$

$$E_4; \varphi_4 = \left\{ \varphi(+, +) = 0; \varphi(+, -) = \frac{-A}{\sqrt{A^2 + C^2}}; \varphi(-, +) = \frac{C}{\sqrt{A^2 + C^2}}; \varphi(-, -) = 0 \right\}$$

$$A = 2W$$

$$B = \sqrt{4W^2 + H^2 (\mu_0^J - \mu_0^I)^2} + H(\mu_0^J - \mu_0^I)$$

$$C = \sqrt{4W^2 + H^2 (\mu_0^J - \mu_0^I)^2} - H(\mu_0^J - \mu_0^I).$$

Dabei sind die Eigenfunktionen schon in bekannter Weise auf eins normiert.

Aus den Eigenwerten und Eigenfunktionen ergibt sich nun das gesamte magnetische Verhalten des gekoppelten Systems. Seine Aufspaltung im Magnetfeld (PASCHEN-BACK-Effekt und ZEEMAN-Effekt), sein magnetisches Moment $\left(-\frac{\partial E}{\partial H}\right)$ (STERN-GERLACH-Effekt), die Einstellung der einzelnen Systeme im Magnetfeld usw.

Analoge Resultate wie für I und $J = \frac{I}{2}$ erhält man, wenn I und J auch andere ganz- oder halbzahlige Werte besitzen. Man muß dann an Stelle der Größen $\sigma_x^I \sigma_x^J \dots$ nicht die PAULISCHEN Spinmatrizen benutzen, sondern andere mehrreihige Matrizen. [Siehe z. B. FERMI (17).]

Bei der Analyse der Hyperfeinstruktur handelt es sich nun darum, aus der Struktur eines Liniengebildes die Aufspaltung der Terme zu ermitteln und dann aus dieser mit Hilfe der obigen Gesetze (1) und (4) den unbekanntem I -Wert des Kerns zu bestimmen. Diese Ermittlung von I ist das bisher wesentlichste Ergebnis der Hyperfeinstrukturforschung. Bei bekannter Term-aufspaltung kann man aus der Anzahl der Komponenten eines Terms nur dann I ermitteln, wenn $J > I$ ist, Gl. (1). Man muß dazu feststellen, daß bei einem Grobterm mit bestimmtem J die Zahl der Komponenten kleiner als $(2J + 1)$ ist. Aus dem Verhältnis der Intervalle kann man ebenfalls $I + J$ ermitteln, Gl. (4). Allerdings wird die Intervallregel bei großem I nur angenäherte Schlüsse zulassen, weil bei großem $I + J$ die Abstände nicht sehr stark voneinander verschieden sind. Als weitere Unsicherheit kommt hinzu, daß die Beziehung (4) nicht streng gültig ist, sondern nur dann zutrifft, wenn eine rein magnetische Wechselwirkung vorhanden ist und wenn insbesondere die Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Elektron sehr klein ist gegen die magnetische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen. Im allgemeinen ist dies erfüllt und dementsprechend hat man die Intervallregel bei der Hyperfeinstruktur in einzelnen Fällen aus-

gezeichnet bestätigt gefunden (siehe S. 146). Bei Li^- hat sich hingegen eine Abweichung ergeben. Hier ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen (gewöhnliche Multiplettaufspaltung) vergleichbar mit der Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen (Hyperfeinstrukturaufspaltung (GÜTTINGER u. PAULI, 35)¹).

Man erkennt also, daß man aus Komponentenzahl und der Intervallregel allein nicht immer zu absolut eindeutigen Schlüssen kommt. Es gibt aber noch zwei andere Wege, um zu Aussagen über I zu gelangen. Einmal die Beobachtung der Aufspaltung eines Hyperfeinstrukturterms in einem äußeren Magnetfeld. Es ist bekannt, daß ein Term mit dem Gesamtdrehimpuls F in einem äußeren Magnetfeld in $(2F + 1)$ Komponenten aufspaltet. Man kann also direkt aus der magnetischen Aufspaltung (Zahl der Komponenten) eines Hyperfeinstrukturterms seinen F -Wert entnehmen und damit I ermitteln. Allerdings ist diese Methode des ZEEEMAN-Effektes nicht einfach und bisher nur in wenigen Fällen (Bi , Tl) durchgeführt (BACK u. GOUDSMIT, 3).

b) **Die Intensitätsgesetze.** Die andere praktisch viel wichtigere Methode, die zur Bestimmung von I noch herangezogen werden kann (SCHÜLER u. KEYSTON, 84), ist die Methode des Intensitätsvergleichs verschiedener Hyperfeinstrukturlinien. Betrachten wir bei einem Atom mit einem bestimmtem J die Aufspaltung der Linie, die einem Übergang zwischen zwei Termen mit den Quantenzahlen J_1 und J_2 zuzuordnen ist. Die Zahl der Komponenten ist dann durch (1) und das Auswahlgesetz (5) gegeben und damit ist durch I und J das Aufspaltungsbild bestimmt. Durch I und J_2 bzw. J_1 sind aber, wie wir sehen werden, auch die relativen Intensitäten der Hyperfeinstrukturlinien zueinander gegeben. Man kann daher umgekehrt auch mit Hilfe der Intensitätsgesetze aus den relativen Intensitäten den I -Wert bestimmen. Die allgemeinen Intensitätsgesetze sind die folgenden:

für $\Delta J = \pm 1$

$$\mathfrak{I} = \frac{P(F)P(F-1)}{4FJ}; \text{ wenn } \Delta F = -1 \quad (6)$$

$$\mathfrak{I} = \frac{(2F+1)}{4FJ(F+1)} P(F)Q(F); \text{ wenn } \Delta F = 0$$

$$\mathfrak{I} = \frac{Q(F)Q(F-1)}{4FJ}; \text{ wenn } \Delta F = +1$$

¹ *Anmerkung bei der Korrektur:* Eine weitere sehr interessante Abweichung von der Intervallregel und den einfachen magnetischen Aufspaltungsgesetzen haben H. SCHÜLER und E. G. JONES an den $Hg-I$ $6^1D_2^-$ und $6^3D_1^-$ -Termen gefunden. Hier beruhen die Abweichungen darauf, daß diese beiden Grobterme nur um $\Delta\nu = 3 \text{ cm}^{-1}$ von einander entfernt sind, während die Gesamtaufspaltungen der H.F.S.-Terme etwa $0,7 \text{ cm}^{-1}$ betragen.

für $\mathcal{A}J = 0$

$$\mathfrak{S} = \frac{(2J+1)P(F)Q(F-1)}{4JF(J+1)}; \text{ wenn } \mathcal{A}F = \pm 1$$

$$\mathfrak{S} = \frac{(2J+1) \cdot (2F+1)}{4JF(J+1)(F+1)} R^2(F); \text{ wenn } \mathcal{A}F = 0,$$

dabei bedeuten:

$$P(F) = (F - I + J)(F + J + I + 1)$$

$$Q(F) = (-F + I + J)(F - J + I + 1)$$

$$R(F) = F(F + 1) + J(J + 1) - I(I + 1).$$

In vielen Fällen genügt es aber schon, die folgenden sich aus (6) ergebenden einfacheren Beziehungen zu benutzen. Die Summe aller Intensitäten, die von einem Hyperfeinstrukturterm mit bestimmten F_n ausgehen, verhalten sich zu der Summe aller Intensitäten eines anderen Hyperfeinstrukturterms ($F = F_m$), der *demselben* Grobterm angehört, wie

$$(2F_n + 1) : (2F_m + 1). \quad (7)$$

Ebenso verhalten sich die Summen aller Intensitäten, die in verschiedenen Hyperfeinstrukturtermen münden. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß nur Hyperfeinstrukturterme ein und desselben Grobterms miteinander verglichen werden dürfen. Diese einfachen Summenregeln sind besonders dann von Bedeutung, wenn es sich um Linien handelt, die nur in eine kleine Komponentenzahl aufspalten. Der einfachste Fall ist der, daß es sich um einen Übergang handelt zwischen einem Term, der überhaupt nicht aufspaltet und einem Term, der zweifach aufspaltet. Dann hat die Spektrallinie nur zwei Komponenten und ihre Intensitäten verhalten sich wie $(2(I+J)+1) : (2(I+J)-1)$. Dieser Fall ist besonders wichtig für die Bestimmung von I an den Alkalien. Ihre Resonanzlinien sind nämlich nur zweifach, weil ihre p -Terme praktisch nicht aufspalten und die s -Terme wegen $J = \frac{1}{2}$ nur zweifach sein können.

Man kann also die Gesetze (1) und (4) hier nicht verwenden, weil nur ein Intervall vorhanden ist, man ist also allein auf das Intensitätsverhältnis angewiesen. Für $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ ergeben sich die folgenden Intensitätsverhältnisse 3:1; 5:3; 7:5; 9:7.

Die Anwendung dieser Intensitätsgesetze wollen wir hier nicht im einzelnen verfolgen. Wir wollen nur bemerken, daß die aus den gemessenen Intensitäten mit Hilfe von (6) bzw. (7) ermittelten I -Werte immer in Übereinstimmung mit den aus Komponentenzahl und Intervallregel erhaltenen I -Werte befunden worden sind.

Man muß allerdings feststellen, daß diese Intensitätsgesetze nur mit einer gewissen Vorsicht angewendet werden dürfen. Erstens sind sie theoretisch Näherungsformeln, die nur unter denselben Bedingungen (siehe S. 141) zutreffen wie die Formeln (1) bis (5). Außerdem müssen gewisse experimentelle Bedingungen erfüllt sein, damit diese theoretischen In-

tensitäten erhalten werden. Man muß nämlich dafür sorgen, daß die relativen Intensitäten nicht durch Versuchsbedingungen gefälscht werden. Dazu gehört vor allem, daß keine Selbstabsorption in der untersuchten Linie vorhanden ist und daß die Anregung der einzelnen Terme eine „natürliche“ ist, d. h., es darf kein Feinstrukturterm bevorzugt angeregt sein. Die bisherigen Resultate sprechen dafür, daß durch geeignete Wahl der Versuchsanordnung in der Tat diese idealen Intensitätsbedingungen erzielt werden können (siehe S. 136).

c) **Quantitative Theorie der Kopplung zwischen Kern und Elektronenhülle.** Auf Grund der bisherigen Überlegungen kann man aus der Hyperfeinstruktur den I -Wert des Atomkerns entnehmen. Um aber auch über das magnetische Moment μ des Kerns etwas aussagen zu können, muß man noch einen Schritt weitergehen und die Absolutwerte der Hyperfeinstrukturaufspaltung aus Formel (2) zu Hilfe nehmen. Dann läßt sich μ bestimmen, wenn man das von der Elektronenhülle am Kernort erzeugte Magnetfeld $H(0)$ kennt (GÜTTINGER, 34). Es kommt also auf die Berechnung dieser Größe $H(0)$ an. Dieses ergibt sich in bekannter Weise aus dem der Elektronenhülle zugeordneten Strom zu $\frac{1}{c} \int \left[i \frac{-\mathbf{r}}{r^3} \right] dV$, wo i die Stromdichte bedeutet, die durch die ungestörte Elektroneneigenfunktion gegeben ist.

Man kann zur Bestimmung des Absolutwerts der Term aufspaltung auch so vorgehen (FERMI, 17), daß man direkt die Wechselwirkungsenergie zwischen Kernmoment und Elektron (Spin und Umlauf) zu der SCHRÖDINGER-Gleichung bzw. DIRAC-Gleichung (für s -Terme) hinzufügt und dann das Eigenwertproblem nach bekanntem Näherungsverfahren löst. Das Zusatzglied zur SCHRÖDINGER-Gleichung lautet für ein Elektron folgendermaßen:

$$\frac{e}{mcr^3} \mu \cdot M - \frac{\mu_0}{r^3} \sigma \cdot \mu + \frac{3\mu_0}{r^3} (\mathbf{r} \cdot \sigma)(\mathbf{r} \cdot \mu). \quad (8)$$

M ist der Bahnimpuls des Elektrons, μ_0 sein magnetisches Moment, σ der Einheitsvektor des Elektronenspins und μ das magnetische Kernmoment. Das erste Glied stellt die Wechselwirkung des Kernmoments mit dem Umlauf des Elektrons dar, das zweite und dritte Glied die Wechselwirkung mit dem Spin σ und μ sind quantenmechanisch als Operatoren anzusehen, die auf die in den Eigenfunktionen enthaltenen Elektronen- und Kernspinkoordinaten in bekannter Weise einwirken. Es wird immer so gerechnet, daß nur diejenigen Elektronengruppen als magnetisch wirksam angesehen werden, deren J nicht verschwindet. Es sind also immer nur die äußeren nicht abgeschlossenen Elektronenschalen in Wechselwirkung mit dem Kern. Die abgeschlossenen Schalen werden als magnetisch unwirksam angesehen. Sie gehen in die bisherige Rechnung nur insofern ein, als sie den Verlauf der Eigenfunktionen der äußeren Elektronen beeinflussen.

Das qualitative Resultat, das bei dieser Rechnung für das Einelektronenproblem herauskommt, kann man leicht übersehen. Die Wechselwirkung wird immer dann groß sein, wenn das Elektron möglichst nahe dem Kern ist; dementsprechend hat man zu erwarten, daß diejenigen Elektronenterme die größte Aufspaltung zeigen, deren Eigenfunktionen am Kern die größten Werte zeigen. Das sind die S -Terme. Die ungestörte ψ -Funktion des S -Terms hat in der Nähe des Kerns einen endlichen, nicht verschwindenden Wert, während die Eigenfunktionen der P -, D - usw. Terme im Kern gegen Null gehen. Man hat also für S -Terme die größte Aufspaltung zu erwarten, weiter sollte mit wachsender Quantenzahl die Aufspaltung abnehmen; dieses wird im großen und ganzen durch das Experiment, wie wir weiter unten sehen werden, bestätigt.

Die genauen Formeln der Hyperfeinstrukturaufspaltung für ein einziges magnetisch wirksames Elektron sind für S -Terme $J = \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{8\pi}{3} \mu \mu_0 \psi^2(o) & F &= I + \frac{1}{2} \\ \Delta W &= -\frac{8\pi}{3} \mu \mu_0 \psi^2(o) \left(\frac{I+1}{I} \right) & F &= I - \frac{1}{2}, \end{aligned}$$

für $P_{\frac{1}{2}}$ -Terme

$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{8}{3} \mu \mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}} & F &= I + \frac{1}{2} \\ \Delta W &= -\frac{8}{3} \mu \mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}} \left(\frac{I+1}{I} \right) & F &= I - \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (9)$$

für $P_{\frac{3}{2}}$ -Terme

$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{8}{5} \mu \mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}}; \frac{8}{5} \mu \mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}} \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{I} \right); \\ & -\frac{8}{5} \mu \mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}} \left(\frac{1}{3} + \frac{4}{3I} \right); -\frac{8}{5} \mu \mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}} \left(1 + \frac{1}{I} \right) \end{aligned}$$

für die vier möglichen F -Werte.

μ_0 ist das BOHR-Magneton. $\psi(o)$ bedeutet den Wert der ψ -Funktion des äußeren Elektrons an der Stelle des Kerns. $\overline{\frac{1}{r^3}}$ stellt schließlich den Mittelwert von $\frac{1}{r^3}$ dar, gemittelt über die ungestörte Eigenfunktion des betrachteten Elektronenzustandes. Diese Formeln stimmen mit Gl. (2) überein. Die Faktoren: $\frac{8\pi}{3} \cdot \mu_0 \psi^2(o)$, resp. $\frac{8}{3} \mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}}$, resp. $\frac{8}{5} \mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}}$ geben $H(o)$, den Wert des Magnetfeldes am Ort des Kernes, an. Es kommt also für die Anwendung der Theorie darauf an, diese Größen zu bestimmen. $\psi(o)$ kann man direkt aus dem Atommodell (nach der FERMI-schen statistischen Methode) berechnen. Die Größen $\overline{\frac{1}{r^3}}$ kann man aus der Dublett-Grob-Struktur entnehmen, die ebenfalls durch diese Größe

bestimmt ist. Man sieht also, daß bei S-Termen bei positivem magnetischen Moment des Kerns derjenige Term energetisch am höchsten liegt, bei dem die Drehmomente von Kern und Elektron parallel gerichtet sind. Bei den P -Termen ist es analog. Letzteres versteht man sofort, wenn man bedenkt, daß bei ihnen die SCHRÖDINGERSCHE Ladungsverteilung der Elektronen nicht kugel-symmetrisch ist. Die $P_{\frac{3}{2}}$ -Terme haben eine kleinere Aufspaltung als die $P_{\frac{1}{2}}$ -Terme; dies liegt daran, daß Umlauf und Spin des Elektrons in dem Fall des $P_{\frac{3}{2}}$ -Termes mit entgegengesetztem Vorzeichen zum Magnetfeld am Kernort beitragen.

In ähnlicher Weise lassen sich auch für andere nicht abgeschlossene Elektronengruppen (Singulett- und Triplettssystem usw.) die Aufspaltung berechnen. Auf die übersichtliche Methode, die GOUDSMIT (26) hierfür angewendet hat, können wir hier leider nicht näher eingehen. Nur soviel sei gesagt, daß die Aufspaltung der Terme, deren J sich aus dem Umlauf und Spin mehrerer Elektronen zusammensetzt, mit Hilfe der bekannten Summenregeln auf die Aufspaltung des Einelektronproblems zurückgeführt wird. Es ergibt sich dann, daß auch P - und D -Terme erhebliche Aufspaltungen zeigen können und zwar besonders dann, wenn die äußere Elektronengruppe ein nicht abgesättigtes tiefes s -Elektron enthält. Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Formeln (9) nur bei kleinen Kernladungszahlen Gültigkeit haben. Bei hoher Kernladungszahl Z ist in der Nähe des Kerns die Bewegung der Elektronen schon so schnell, daß man relativistisch rechnen muß. Die Rechnung zeigt, daß dann zu den obigen Formeln noch ein von Z abhängiger Faktor hinzukommt (siehe S. 1; BREIT, 8; RACA, 66).

Eine Prüfung dieser Formeln ist in folgender Weise möglich. Man berechnet aus *einem* Term den unbekanntenen μ -Wert des Kerns. Die anderen Terme sollten dann denselben μ -Wert liefern. Der Vergleich mit den Experimenten hat nun folgendes gezeigt. Aus allen Termen scheint sich zu ergeben, daß das magnetische Moment der Kerne größenordnungsmäßig etwa $\frac{1}{1000}$ des Elektronenmoments ist (näheres siehe Abschnitt d). Eine genauere Bestimmung von μ scheint leider auf diese Weise unmöglich zu sein; es hat sich vielmehr ergeben, daß aus den verschiedenen Termen doch recht verschiedene μ -Werte herauskommen, so daß kein Zweifel sein kann, daß diese Theorie in der heutigen Form noch unvollständig ist (GOUDSMIT, 25). Es sind wohl alle Beziehungen richtig, die allein aus der Tatsache der magnetischen Wechselwirkung folgen (RACA, 66). Aber sobald der absolute Wert einer Termaufspaltung ausgerechnet werden soll, treten Unstimmigkeiten hervor, auf die wir auf S. 1 noch näher eingehen.

Es ist sehr bedauerlich, daß man also entsprechende Terme verschiedener Elemente mit gleicher Elektronenkonfiguration nicht miteinander in

quantitative Beziehung bringen kann. Es entfällt so die Möglichkeit, die Kernmomente *verschiedener Elemente quantitativ* miteinander zu vergleichen. Auf die Versuche, die in dieser Richtung gemacht worden sind, kommen wir noch kurz bei der Besprechung der Experimente zurück.

Es gibt einen Fall, der verhältnismäßig übersichtlich ist, und der sehr weitgehend durchgerechnet ist. Das ist der Fall, des *Li II*. Hier hat man überhaupt nur zwei Elektronen und man kann das Problem daher viel genauer berechnen. Diese Rechnungen sind von GÜTTINGER und PAULI (34 u. 35) durchgeführt und es hat sich zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Beobachtungen (SCHÜLER, 75) ergeben.

d) Experimentelle Ergebnisse. 1. *Bestimmung von Hyperfeinstrukturen aus Intervallregel und Intensitätsgesetz.* Wir wollen nunmehr dazu übergehen, die experimentellen Ergebnisse mitzuteilen und zu zeigen versuchen, wie weit die oben gegebenen theoretischen Überlegungen mit den experimentellen Befunden im Einklang sind. Die Messungen ergeben direkt die Differenzen der Schwingungszahlen zwischen den einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten einer Spektrallinie, die einem Übergang zwischen zwei Grobtermen mit bekanntem J entspricht. Aus diesen Schwingungszahldifferenzen kann man in bekannter Weise zu den Energiedifferenzen der Hyperfeinstrukturterme kommen, wenn man eine Linie benutzt mit einem Grobterm $J = 0$, der nicht aufspalten kann; es geben dann die Schwingungszahldifferenzen der Hyperfeinstrukturkomponenten direkt die Energiedifferenzen der Hyperfeinstrukturterme des anderen Grobterms an, der wegen der Auswahlregel $J = 1$ besitzen muß. Aus den Schwingungszahldifferenzen weiterer Linien, die von diesen gefundenen Termen ausgehen, läßt sich dann sukzessive das ganze Term-system analysieren. Hat man keinen Term mit $J = 0$ zur Verfügung, was z. B. bei den Dublettspektren der Fall ist, so bedient man sich zur Bestimmung der Term-aufspaltungen der bekannten Methode der konstanten Schwingungszahldifferenzen, d. h. man sucht festzustellen, ob bei verschiedenen Spektrallinien, die von dem gleichen Grobterm ausgehen, gleiche Schwingungszahldifferenzen vorhanden sind. Diese sich wiederholenden Schwingungszahldifferenzen geben die Energieaufspaltung des gemeinsamen Terms an. Hat man auf solche Weise die Aufspaltung der Grobterme festgestellt, so muß man nunmehr die F -Werte der einzelnen Hyperfeinstrukturterme bestimmen, wodurch dann auch I das mechanische Kernmoment gegeben ist. Die Bestimmung von F geschieht wie oben bereits ausgeführt, mit Hilfe der Gesetze der Komponentenzahlen der Grobterme, der Intervallregel oder der Intensitätsregeln.

Um zu sehen, wie weit man sich auf diese Gesetze verlassen kann, sei hier als Beispiel die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Bi -Termes $6p^{32}D_{3/2}$ (BACK und GOUDSMIT, 29) gegeben (Abb. 1). Aus Zeemaneffekt und

Komponentenzahl ergibt sich eindeutig für $Bi, I = \frac{9}{2}$, danach müßten also die Energiedifferenzen der Hyperfeinstruktur des obigen Terms sich wie 7:6:5:4:3 verhalten. Die wahren Energiedifferenzen sind in der Abbildung eingetragen. Man sieht, daß ihre Verhältnisse nur um etwa $\pm 5\%$ von den erwarteten abweichen. Wie bei diesem Term findet man auch bei anderen Termen und auch bei anderen Elementen die Intervallregeln recht gut bestätigt *Pr, La*, (WHITE 21, 96) *Mn*, (RITSCHL u. WHITE 102), *Cs-I* (KOPFERMANN, 51).

Für gewöhnlich ist die Sachlage allerdings so, daß man erst aus den Intervallverhältnissen eines Terms auf I schließt und dann findet, daß die Aufspaltungsverhältnisse der anderen Terme mit den theoretischen Erwartungen im Einklang sind. Aus der Tatsache, daß die Intervallregel in vielen Fällen so befriedigend erfüllt ist, scheint mit Notwendigkeit zu folgen, daß es sich bei den gefundenen Hyperfeinstrukturaufspaltungen um eine magnetische Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Kern handelt.

In den Fällen, wo aus Intervallregel und Komponentenzahl der I -Wert bestimmt worden ist, sind keine quantitativen Intensitätsmessungen gemacht worden, es findet sich lediglich in der Literatur die Angabe, die experimentellen Intensitäten scheinen mit den theoretisch erwarteten in Übereinstimmung zu sein. Dieses relativ bescheidene Ergebnis dürfte damit zusammenhängen, daß exakte Intensitätsmessungen mit Schwierigkeiten verbunden sind und in diesen Fällen im wesentlichen nichts Neues zu liefern versprechen. Anders liegt es bei den Elementen mit größerer Isotopenzahl; hier ist die Intensitätsmessung unumgänglich notwendig, um zu einer Klärung des gesamten Hyperfeinstrukturbildes zu kommen. Dies liegt daran, daß in diesen Fällen ein Element untersucht wird, das keine homogene Hyperfeinstruktur zeigt; ein Teil der leuchtenden Atome weist nämlich überhaupt keine Hyperfeinstrukturaufspaltung auf (Isotopen gerader Protonenzahl), ein anderer zeigt hingegen eine solche (Isotopen ungerader Protonenzahl). Wir wollen diese Verhältnisse am Beispiel des *Cd*, dessen Deutungen von SCHÜLER u. BRÜCK (79) gegeben ist, demonstrieren. Würde man zur Entwirrung der Hyperfeinstrukturbilder beim *Cd* so vorgehen, wie auf Seite 148 geschildert worden ist, so würde man sehr bald auf die krassen Widersprüche mit Intervallregel- und Intensitätsgesetzen stoßen. Betrachtet man (siehe Abb. 2c) $\lambda 4678$, deren Endterm 5^3P_0 ist, so findet

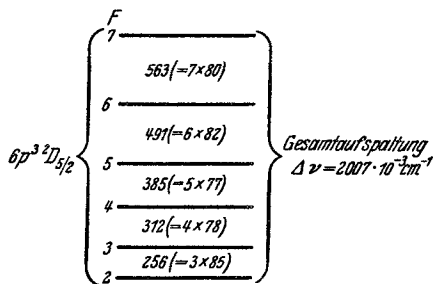


Abb. 1. Die Teilaufspaltungen des *Bi-I*-Termes $6p^3 2D_{5/2}$
S. GOUDSMIT u. E. BACK (29).

man 3 Hyperfeinstrukturlinien mit den Intensitäten 2 : 10 : 1. Da hier nur der obere Term ($J = 2$) aufspalten kann, sind höchstens 3 Komponenten zu erwarten, deren Intensitätsverhältnisse niemals größer als 3 : 2 : 1 sein dürfte, wobei die Intensitäten in dieser Reihenfolge abfallen müßten. Gänzlich unvereinbar mit den Intensitätsgesetzen der magnetischen Aufspaltung ist es daher, daß die mittelste Komponente am intensivsten ist und daß ein Intensitätsverhältnis 1 : 10 auftritt. Nimmt man also die Gültigkeit der Intensitätsgesetze der magnetischen Aufspaltung an — und wir werden sehen, daß sie nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ erfüllt sind —, so ist man zu dem Schluß gezwungen, daß in

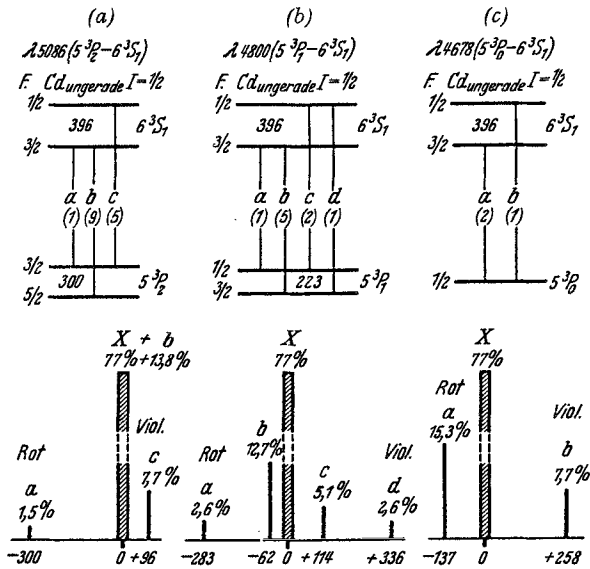


Abb. 2. Strukturbilder des Cd-I-Triplets $5^3P_{0,1,2} - 6^3S_1$.
 H. SCHÜLER u. H. BRÜCK (79). H. SCHÜLER u. J. E. KEYSTON (84).

diesem Fall das Hyperfeinstrukturbild nicht allein durch eine magnetische Aufspaltung des 3S_1 -Termes erklärt werden kann, sondern daß noch etwas prinzipiell Neues vorliegen muß. Dieses Neue haben SCHÜLER u. BRÜCK durch die Annahme eingeführt, daß es Isotopen mit verschiedenen Kernmomenten gibt, und zwar sollen die ungeraden Isotopen alle das gleiche mechanische und magnetische Moment und die Isotopen gerader Protonenzahl ein verschwindend kleines Kernmoment besitzen. Man kann dann sofort aus dem Aufspaltungsbild der betrachteten Linien sagen, daß das Kernmoment der ungeraden Cd Isotopen $I = \frac{1}{2}$ sein muß, von ihnen rühren die beiden äußeren Komponenten her. Man kann diese Auffassung an der gleichen Linie noch weiter prüfen; denn erstens ergibt sich aus den Intensitätsregeln, daß sich die beiden äußeren Komponenten wie 2 : 1 verhalten müssen, und ferner soll die unaufgespaltene mittlere

Linie im Schwerpunkt¹ des aufgespaltenen Systems liegen. Beide Forderungen sind hinreichend erfüllt. Aber man kann noch mehr aus der Aufspaltung dieser Linie aussagen; haben wirklich alle ungeraden Isotopen das Moment $\frac{1}{2}$ und alle geraden das Moment 0, dann muß sich die Intensität der mittleren Komponente zu der Summe der Intensitäten der beiden äußeren Komponenten verhalten wie der Anteil der geraden Isotopen zu dem Anteil der ungeraden Isotopen. Im Fall des Cd ist dieses Verhältnis nach anderen Methoden noch nicht bestimmt, man muß sich daher damit begnügen, festzustellen, daß dieses Verhältnis innerhalb des Cd für alle Linien konstant sein muß, wie es sich auch an den bisher ausgemessenen Linien ergeben hat (vgl. Abb. 2a u. b). Man sieht also, daß man schon aus der Analyse einer einzigen Linie zu sehr sicheren Aussagen geführt wird, die dann noch dadurch bestätigt werden, daß mit ihrer Hilfe auch die Analyse der anderen Linie widerspruchlos gelingt. Wir haben die Entwirrungen dieser Hyperfeinstrukturbilder so ausführlich gebracht, um zu zeigen, daß es sich nicht um Hypothesen oder Annahmen, sondern um eindeutige Folgerungen aus den Messungen handelt. Man erkennt zugleich, welche überragende Bedeutung Intervallregel und Intensitätsgesetze für die Klärung dieser Frage besitzen.

Wir möchten hier noch darauf hinweisen, daß die Intensitätsgesetze der Hyperfeinstrukturaufspaltung beim Cd genau geprüft sind und gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie gefunden ist, so ergibt sich z. B. bei $\lambda 4678$ (Abb. 2c) das Intensitätsverhältnis a:b nach der Theorie wie 2:1, experimentell 2,08:1. Dabei ist die Intensitätsmessung in bekannter Weise mit Intensitätsmarken sorgfältig durchgeführt. In anderen Fällen, wenn es sich nur um qualitative Vergleiche handelt, genügt es für Linien mit kleineren Intensitätsunterschieden die Intensitäten aus den Verhältnissen der Belichtungszeiten zu bestimmen (SCHÜLER u. JONES 81).

Die gleichen Methoden der Entwirrung der Hyperfeinstrukturen, die hier am Beispiel des Cd geschildert sind, haben auch zur Deutung der Hyperfeinstrukturen des Hg , Tl , Pb , Ba geführt. Hier treten allerdings noch weitere Komplikationen auf, die darin bestehen, daß die nicht aufgespaltenen Linien der geraden Isotopen nicht zusammenfallen, sondern verschiedene Schwingungszahlen haben (dementsprechend fallen auch die Schwerpunkte der Aufspaltungsbilder verschiedener ungerader Isotopen nicht zusammen). Diesen sogenannten Isotopenverschiebungseffekt werden wir im zweiten Teil besprechen. Trotz dieser Komplikation lassen sich aber die Hyperfeinstrukturen auch dieser Elemente in

¹ Der Schwerpunkt eines Aufspaltungsbildes ist definiert durch $\sum a J = 0$, wo a der Abstand der Komponente vom Schwerpunkt und J die theoretische Intensität der Komponente ist. Die Lage des Schwerpunktes des Aufspaltungsbildes ist wie aus den Aufspaltungs- und Intensitätsgesetzen (1) bis (7) hervorgeht unabhängig von der Stärke der Kopplung.

der oben gegebenen Weise eindeutig darstellen. Daß diese Unterscheidung zwischen magnetischer Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung nicht eine willkürliche Deutung der gefundenen Strukturen ist, beweist die Arbeit von KOPFERMANN (52), der durch Benutzung von verschiedenen Bleisorten (*U-Pb* und *Th-Pb*) direkt feststellen konnte, welche Linien den einzelnen Isotopen zuzuordnen sind.

Wir haben oben gezeigt, wie gut Intervallregeln und Intensitätsgesetze durch die Beobachtungen bestätigt sind und eine wie wichtige Rolle diese Gesetze bei der Entwirrung der Hyperfeinstruktur überhaupt spielen. Die auf diese Weise bestimmten Kernmomente sind in Tab. 4 mitgeteilt, auf ihre Diskussion soll sogleich eingegangen werden. Wir wollen zuvor nur kurz noch die Frage besprechen, wie weit die quantitative Wechselwirkungstheorie zwischen Kernmoment und Elektronenhülle mit den Experimenten in Einklang steht.

2. *Vergleich zwischen Experiment und der quantitativen Kopplungstheorie.* Wir haben schon erwähnt, daß ein Vergleich nur in sehr unvollkommener Weise möglich ist. Um die Verhältnisse klar zu stellen, sind in den folgenden Tabellen die Hyperfeinstrukturaufspaltungen aller bisher untersuchten Terme von *Hg* I, *Tl* I und II, *Pb* I und II mitgeteilt, und zwar sind die Tabellen so angeordnet, daß in jeder Tabelle die Spektren mit gleicher Elektronenfiguration eingetragen sind und zwar in Tab. 1 *Hg* I und *Tl* II usw. Die Termaufspaltungen sind in 10^{-3} cm^{-1} angegeben. Null bedeutet keine Aufspaltung, Strich heißt nicht untersucht, + bedeutet, daß der energetisch tiefste Term den kleinsten *F*-Wert besitzt, bei *S*-Termen heißt das: das magnetische Kernmoment rührt von dem Umlauf einer positiven Ladung her. Im allgemeinen sollten die Funkenspektren größere Aufspaltungen zeigen als die entsprechenden Bogenspektren (was auch im wesentlichen zutrifft); denn die Dichte des Leuchtelektrons in der Nähe des Kernes ist bei gleichen Termen für die Ionen naturgemäß größer als für die neutralen Atome. Ferner zeigen erwartungsgemäß diejenigen Terme im allgemeinen eine besonders große Aufspaltung, die ein tiefes *s*-Elektron besitzen. Man findet das schon bei den Resonanzlinien der Alkalien bestätigt, wo im allgemeinen der *P*-Term kaum aufspaltet, dagegen der *S*-Term eine beträchtliche Aufspaltung zeigt. Das gleiche geht auch aus der Tab. 2 hervor, wo *Pb* II und *Bi* III eingetragen sind. Bei beiden Elementen hat der $7^2 S_{\frac{1}{2}}$ -Term eine $4\frac{1}{2}$ mal größere Aufspaltung als $7^2 P_{\frac{1}{2}}$. Beim *Tl* I ist der Vergleich nicht so gut durchzuführen, weil der $7^2 P_{\frac{1}{2}}$ -Term nicht gegeben ist und der $6^2 P_{\frac{1}{2}}$ -Term vermutlich eine anomal große Aufspaltung hat, worauf wir weiter unten noch zu sprechen kommen. Vergleicht man den $^2 S_{\frac{1}{2}}$ -Term mit dem $^2 P_{\frac{3}{2}}$ -Term, so sieht man, daß er auch hier wesentlich größer ist

Tabelle 1. HgI und TlII Term aufspaltungen für die Isotopen.

Term	199 ($I = 1/2$) Hg I	203, 205 ($I = 1/2$) Tl II	Bemerkungen
6s·6s· ¹ S ₀	0	0	
6s·7s· ¹ S ₀	0	0	
6s·8s· ¹ S ₀	0	—	
6s·9s· ¹ S ₀	0	—	
6s·7s· ³ S ₁	+ 1070	+ 4980 (S) (M)	+ 2250·Pb III (M)
6s·8s· ³ S ₁	+ 1045	—	
6s·9s· ³ S ₁	∞ + 1030	+ 4520 (M)	
6s·6p· ¹ P ₁	- 181	- 1010 (M)	Früher 6s·8p· ¹ P ₁ jetzt 5d ⁹ ·6s ² ·mp·P ₁
6s·7p· ¹ P ₁	—	- 1270 (M)	früher 6s·9p· ¹ P ₁ jetzt 6s·8p· ¹ P ₁
(6s·8p· ¹ P ₁)	- 167	—	siehe SHENSTONE u. RUSSELL (91)
(6s·9p· ¹ P ₁)	- 386	—	
6s·6p· ³ P ₀	0	—	
6s·7p· ³ P ₀	—	0	
6s·6p· ³ P ₁	+ 727	—	
6s·7p· ³ P ₁	—	+ 4020 (M)	
6s·6p· ³ P ₂	+ 758	+ 3210 (M)	
6s·7p· ³ P ₂	—	+ 3472 (S) (M)	
6s·6d· ¹ D ₂	+ 860	+ 834 (S) (M)	
6s·7d· ¹ D ₂	+ 496	+ 620 (M)	
6s·8d· ¹ D ₂	—	+ 100 (M)	
6s·6d· ³ D ₁	—	- 2121 (S) (M)	
6s·7d· ³ D ₁	—	- 2210 (M)	
6s·8d· ³ D ₁	—	- 2250 (M)	
6s·6d· ³ D ₂	- 470	+ 550 (S) (M)	
6s·7d· ³ D ₂	—	+ 780 (M)	
6s·8d· ³ D ₂	—	+ 1660 (M)	
6s·6d· ³ D ₃	—	+ 3330 (M)	
6s·7d· ³ D ₃	—	+ 3390 (M)	
6s·8d· ³ D ₃	—	+ 3450 (M)	
6s·5f· ¹ F ₃	—	+ 1480 (S) (M)	
6s·6f· ¹ F ₃	—	+ 2950 (M)	
6s·5f· ³ F ₂	—	- 2477 (S) (M)	
6s·6f· ³ F ₂	—	- 2580 (M)	
6s·5f· ³ F ₃	—	- 675 (S) (M)	
6s·6f· ³ F ₃	—	- 2240 (M)	
6s·5f· ³ F ₄	—	+ 3310 (M)	
6s·6f· ³ F ₄	—	+ 3350 (M)	
X ₂	—	+ 642 (S)	X ₂ Wahrscheinlich 5d ⁹ ·6s ² ·mp,
Y ₁	—	- 203 (S)	früher irrtümlich 6s·7p· ¹ P ₁ ; Y ₁ Zuordnung unbekannt

Angaben für: HgI SCHÜLER u. KEYSTON (88); SCHÜLER u. JONES (81)

TlII { SCHÜLER u. KEYSTON (86) . . . (S)
McLENNAN u. CRAWFORD (59) . . . (M)

als der ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ -Term. Analoges gilt, wie auch theoretisch erwartet, für die Systeme mit zwei Elektronen. Hier zeigt bei *Hg I* und *Tl II* der 7^3S_1 -Term die bei weitem größte Aufspaltung. Man scheint also diese theoretischen Behauptungen qualitativ in den experimentellen Ergebnissen bestätigt zu finden.

Bei einer quantitativen Betrachtung kommt man, wie in allen Arbeiten betont wird, zu den stärksten Widersprüchen, was wir nur an einem besonders typischen Beispiel zeigen wollen. Das Verhältnis der Aufspaltung des ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ -Termes zu dem ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ -Term sollte nach der Theorie nur wenig von der Kernladungszahl abhängen und unabhängig von der Hauptquantenzahl sein. Man sollte also bei den Spektren *Tl I*, *Pb II*, praktisch das gleiche Verhältnis bekommen, welches sich unter Berücksichtigung der Relativitätskorrektur für das Elektron in der Nähe des Kernes wie 5 : 1 ergibt. Für *Bi III* ergibt sich, weil dort *I* größer ist als *J*, ein etwas anderer Wert, nämlich 10 : 3. Gefunden worden ist (siehe Tab. 2) beim *Tl I*, 90 : 1; *Pb II*, 3,5 : 1 und *Bi III*, 1,7 : 1. Also von einer

Tabelle 2. *Tl I*, *Pb II*, *Bi III*.

Term	<i>Tl I</i>	<i>Pb II</i>	<i>Bi III</i>
$6s^2 \cdot 7s \cdot {}^2S_{1/2}$	+ 403	+ 352 (S)	+ 2360
$6s^2 \cdot 6p \cdot {}^2P_{1/2}$	+ 707	—	—
$6s^2 \cdot 7p \cdot {}^2P_{1/2}$	—	+ 77 (S)	+ 520
$6s^2 \cdot 8p \cdot {}^2P_{1/2}$	$\infty + 15$	—	—
$6s^2 \cdot 9p \cdot {}^2P_{1/2}$	$\infty + 11$	—	—
$6s^2 \cdot 6p \cdot {}^2P_{3/2}$	+ 8	—	—
$6s^2 \cdot 7p \cdot {}^2P_{3/2}$	—	+ 22 (S)	+ 310
$6s^2 \cdot 8p \cdot {}^2P_{3/2}$	0	—	—
$6s^2 \cdot 9p \cdot {}^2P_{3/2}$	0	—	—
$6s^2 \cdot 10p \cdot {}^2P_{3/2}$	0	—	—
$6s^2 \cdot 6d \cdot {}^2D_{3/2}$	0	—	—
$6s^2 \cdot 6d \cdot {}^2D_{5/2}$	0	+ 713 (K)	—
$6s^2 \cdot 5f \cdot {}^2F$	—	0 (K)	—
$6s^2 \cdot 6f \cdot {}^2F$	—	0 (K)	—
$6s^2 \cdot 8g \cdot {}^2G$	—	0 (K)	—
$6s^2 \cdot 9g \cdot {}^2G$	—	0 (K)	—
$6s \cdot 6p^2 \cdot {}^2D_{3/2}$	—	$\infty + 950$ (S)	—
$6s \cdot 6p^2 \cdot {}^2D_{5/2}$	—	+ 956 (S) (K)	—
$6s \cdot 6p^2 \cdot 1^3/2$	—	—	+ 7500
$6s \cdot 6p^2 \cdot 2^5/2$	—	—	+ 12500
$6s \cdot 6p^2 \cdot 3^3/2$	—	—	+ 9300

Angaben für:

Tl I SCHÜLER u. KEYSTON (86)
Pb II { KOPFERMANN (52) . . . (K)
 { SCHÜLER u. JONES (82) . . . (S)
Bi III FISHER u. GOUDSMIT (18).

Tabelle 3. *Pb* I und *Bi* II.

Term	<i>Pb</i> I	<i>Bi</i> II
$6s^2 \cdot 6p^2 \cdot ^1S_0$	0 (S)	—
$6s^2 \cdot 6p \cdot 7p \cdot ^3S_1$	—	- 360
$6s^2 \cdot 6p^2 \cdot ^3P_0$	0 (K)	—
$6s^2 \cdot 6p \cdot 8p \cdot ^3P_0$	0 (S)	—
$6s^2 \cdot 6p \cdot 9p \cdot ^3P_0$	0 (S)	—
$6s^2 \cdot 6p^2 \cdot ^3P_1$	- 117 (K)	—
$6s^2 \cdot 6p \cdot 8p \cdot ^3P_1$	- 155 (S)	- 140
$6s^2 \cdot 6p \cdot 9p \cdot ^3P_1$	∞ - 150 (S)	—
$6s^2 \cdot 6p^2 \cdot ^3P_2$	+ 225 (K) (S)	—
$6s^2 \cdot 6p^2 \cdot ^1D_2$	+ 65 (S)	—
$6s^2 \cdot 6p \cdot 7p \cdot ^1D_2$	—	+ 780
$6s^2 \cdot 6p \cdot 7p \cdot ^3D_1$	—	+ 1020
$6s^2 \cdot 6p \cdot 7p \cdot ^3D_2$	—	+ 2500
$6s^2 \cdot 6p \cdot 7p \cdot ^3D_3$	—	+ 370
$6s^2 \cdot 6p \cdot 7s \cdot ^1P_1$	- 60 (S)	- 530
$6s^2 \cdot 6p \cdot 7s \cdot ^3P_0$	0 (K) (S)	0
$6s^2 \cdot 6p \cdot 7s \cdot ^3P_1$	+ 444 (K) (S)	+ 3910
$6s^2 \cdot 6p \cdot 8s \cdot ^3P_1$	+ 290 (S)	—
$6s^2 \cdot 6p \cdot 7s \cdot ^3P_2$	—	2180
$6s^2 \cdot 6p \cdot 6d \cdot ^3D_1$	—	~ 1650
$6s^2 \cdot 6p \cdot 6d \cdot ^3D_2$	+ 255 (K)	+ 2550
$6s^2 \cdot 6p \cdot 6d \cdot ^3F_2$	- 130 (K)	+ 1980
$6s^2 \cdot 6p \cdot 6d \cdot ^3F_3$	∞ + 250 (K)	—
$6s^2 \cdot 6p \cdot 5f \cdot ^3F_2$	—	- 160
$6s^2 \cdot 6p \cdot 5f \cdot ^3F_3$	—	- 700
$6s^2 \cdot 6p \cdot 5f \cdot ^3G_3$	—	+ 1950
$6s \cdot 6p^3 \cdot ^3D_2$	—	+ 8200

Angaben für:

$$\begin{array}{l}
 Pb \text{ I } \left\{ \begin{array}{l} \text{KOPFERMANN (52) . . . (K)} \\ \text{SCHÜLER u. JONES (82) . . . (S)} \end{array} \right. \\
 Bi \text{ II } \text{ FISHER u. GOUDSMIT (18).}
 \end{array}$$

Übereinstimmung kann nicht die Rede sein, es scheint unter diesen Umständen fraglich, ob es einen Sinn hat, die Hyperfeinstrukturaufspaltungen verschiedener Elemente miteinander zu vergleichen und auf die entsprechenden magnetischen Kernmomente zu schließen, z. B. die magnetischen Momente von *Tl*, *Pb* und *Bi* aus der Aufspaltung der 7 S-Terme von *Tl* I, *Pb* II, *Bi* III zu berechnen. Tut man dies doch, so würde sich ergeben, daß das Kernmoment des *Pb* wesentlich kleiner ist als das des *Tl*. Aus einem Vergleich der Aufspaltungen von *Tl* I und

Tl II mit Bi III und Bi V schließen MC LENNAN, MC LAY und CRAWFORD (60), daß Tl ein etwa 3 bis 4mal größeres magnetisches Moment hat als Bi . Aus den Vergleichen Tl II mit Pb III schließen sie weiter, daß Pb ein etwa 4 bis 5mal kleineres magnetisches Moment hat als Tl .

ROSE und GRANATH (70a) vergleichen Tl I, Pb I und Bi I. Aus den mit Hilfe der GOUDSMITSCHEN Theorie (siehe S. 10) ermittelten Aufspaltungen eines $p_{\frac{1}{2}}$ -Elektrons schließen sie, daß das Verhältnis des magnetischen zum mechanischen Moment beim Bi - und Pb -Kern annähernd dasselbe ist, beim Tl hingegen 2mal größer ist. Alle diese Bemerkungen sind aber, wie gesagt, nur als rein qualitative anzusehen.

Wie vorsichtig man hier aber sein muß, zeigt auch der Fall der 1P_1 -Terme des Hg I. Der 6 1P_1 -Term hat die Aufspaltung — 181, die bisher als 8 1P_1 und 9 1P_1 bezeichneten Terme zeigen die Aufspaltung — 167 und — 386. Im allgemeinen nimmt mit wachsender Laufzahl die Hyperfeinstrukturaufspaltung ab. Hier findet man bei den 9 1P_1 -Term plötzlich eine 2,3 mal größere Aufspaltung. Dieses ist offenbar ein Zeichen dafür, daß es sich um gestörte Terme handelt, und in der Tat haben auch neuerdings SHENSTONE u. RUSSELL (91) gezeigt, daß der bisher als 8 1P_1 bezeichnete Term in Wirklichkeit ein Komplexterm von der Konfiguration $5d^9 6s^2 mp$ ist, der besonders die benachbarten Termen stört.

Die letzten in der Tabelle 2 aufgeführten Term aufspaltungen des Bi III sind ungewöhnlich groß, es handelt sich hier auch um Komplexterme, deren große Aufspaltung wohl von einem nicht abgesättigten tiefen s -Elektron herrührt. Auf eine nähere Diskussion des hier mitgeteilten Materiales können wir im Rahmen des Berichtes nicht eingehen, zumal auch das Ergebnis nicht sehr ergiebig wäre. Das, was man aus diesen Messungen aber qualitativ über die Größe des magnetischen Momentes des Kernes aussagen kann, soll in dem nun folgenden Abschnitt ausführlich besprochen werden.

III. Fragen des Kernaufbaus.

Die bisherigen Hyperfeinstrukturmessungen liefern uns direkt drei Bestimmungsstücke des Kernes. Die Drehimpulsquantenzahl I des Kernes, das Vorzeichen seines magnetischen Moments und seine ungefähre Größe.

Denkt man sich den Kern aus Protonen und Elektronen aufgebaut und nimmt man an, daß die Momente der einzelnen Bestandteile (Spin und Umlauf) sich in der Weise zusammensetzen, wie wir es von der äußeren Elektronenhülle der Atome her kennen, so sollte man erwarten, daß wenigstens bei Kernen, die aus gerader Protonenzahl und ungerader Elektronenzahl bestehen, ein von Elektronen herrührendes magnetisches Moment vorhanden ist. (Bei gerader Elektronenzahl könnten die Elektronen gegenseitig abgesättigt sein.) Es gibt vier solcher Elemente, H_2 , Li_6 , B_{10} und N_{14} . Von diesen ist allein Li_6

auf Hyperfeinstruktur untersucht. Man hat überhaupt keine gefunden. Das magnetische Moment von $Li\ 6$ ist, wie man aus dem Vergleich mit $Li\ 7$ ausrechnen kann (GÜTTINGER u. PAULI, 35), sicher wenigstens fünftausend mal kleiner als ein BOHRsches Elektronenmoment. Es macht sich also das Elektron in diesem Kern magnetisch nicht bemerkbar. Es wäre natürlich aus relativistischen Gründen nicht zu erwarten, daß das magnetische Moment eines Elektrons im Kern denselben Wert hat wie das eines freien Elektrons; daß es aber wenigstens 5000 mal kleiner ist, ist nach den Gesetzen, die die äußere Elektronenhülle beherrschen, nicht zu erwarten.

Alle übrigen nicht radioaktiven Elemente mit ungerader Elektronenzahl haben auch ungerade Protonenzahl. Bei ihnen könnte es nach den üblichen Gesetzen der Fall eintreten, daß sich ein Proton mit einem Elektron zu einem Gebilde mit dem mechanischen Moment Null ab sättigt. Ein solches Gebilde hätte dann auch kein magnetisches Moment. Dies rührt daher, daß ein nicht zu starkes äußeres Magnetfeld die magnetische Kopplung zwischen Proton und Elektron noch nicht auflöst. Diese Kopplung bewirkt, daß in einem solchen Feld das Elektron in einem stationären Zustand mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ in Richtung des Feldes und mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in der entgegengesetzten Richtung steht. Also ist der Zustand unmagnetisch. (Man kann dies direkt aus den Eigenfunktionen auf S. 1 entnehmen.) Das Experiment hat aber gezeigt, daß dieser Fall nicht vorliegt, denn diese Elemente haben nicht den I -Wert Null; trotzdem macht sich bei diesen Kernen das magnetische Moment des Elektrons nicht bemerkbar.

Nimmt man weiter hinzu, daß für die meisten Kerne sich das Vorzeichen des magnetischen Momentes so ergibt, als ob das Moment von der Rotation positiver Ladungen herrührt und seine Größe sich in der Größenordnung eines Protonenmomentes bewegt, so wird man zu dem Schluß geführt, daß der Elektronenspin sich im Kern magnetisch nicht bemerkbar macht.

In Tab. 4 sind die bisher bekannten I -Werte angegeben. Sehr viele sind aus Hyperfeinstrukturmessungen (A) ermittelt. Die Werte, die aus bandenspektroskopischen Messungen erschlossen sind, sind mit (B) bezeichnet. Wir müssen bemerken, daß diesen Werten eine spezielle Unsicherheit anhaftet. Die bandenspektroskopische Methode setzt nämlich voraus, daß die Kerne eines Isotops eines Elementes alle homogen (im gleichen Zustand) sind. Ist das nicht der Fall, so kann man aus Bandenmessungen keine genauen Aussagen über I machen (HEITLER, 40). Bisher spricht allerdings nichts für eine solche Inhomogenität der Kerne. Die Bestimmungen aus der Hyperfeinstruktur scheinen uns verhältnismäßig zuverlässig zu sein. Nur der Wert Null ist mit Sicherheit auf diese Weise nicht zu bestimmen. Denn der Wert $I = 0$ besagt: es ist keine Hyperfeinstruktur gefunden. Das kann bedeuten, I wirklich $= 0$. Es

Tabelle 4.
Zusammenstellung der bisher festgestellten Kernmomente.

Z	Element	Isotopen	Kernmoment	Verfasser.
1	<i>H</i>	1	$\frac{1}{2}$	
2	<i>He</i>	4	0	
3	<i>Li</i>	6	0	} SCHÜLER (A) (75); HARVEY und JENKINS (B) (39) KRONIG (B) (53)
7	<i>N</i>	7	$\frac{3}{2}$	
8	<i>O</i>	14	1	
9	<i>F</i>	16	0	
11	<i>Na</i>	19	$\frac{1}{2}$	GALE und MONK (B) (19)
15	<i>P</i>	23	$\frac{5}{2}$ ($\frac{3}{2}$?)	SCHÜLER (A) (85)
17	<i>Cl</i>	31	$\frac{1}{2}$	JENKINS und ASHLEY (B) (50)
25	<i>Mn</i>	35	$\frac{5}{2}$	ELLIOTT (B) (16)
29	<i>Cu</i>	55	$\frac{5}{2}$	WHITE und RITSCHL (A) (102)
31	<i>Ga</i>	63, 65	$\frac{3}{2}$	} RITSCHL (A) (69); SHENSTONE (A) (90)
33	<i>As</i>	69, 71	$\frac{3}{2}$	
35	<i>Br</i>	75	$\frac{3}{2}$	JACKSON (A) (48)
37	<i>Rb</i>	79, 81	$\frac{3}{2}$	TOLANSKY (A) (94)
48	<i>Cd</i>	85, 87	$\frac{3}{2}$?	} DE BRUIN (A) (11); TOLANSKY (A) (92)
49	<i>In</i>	111, 113	$\frac{1}{2}$	
51	<i>Sb</i>	110, 112, 114, 116	0	} SCHÜLER und BRÜCK (A) (79)
53	<i>J</i>	115	$\frac{5}{2}$ (†)	
55	<i>Cs</i>	121, 123	$\frac{3}{2}$?	CAMPBELL und BACHER (A) (13)
56	<i>Ba</i>	127	$\frac{9}{2}$	LÖWENTHAL (A) (56)
57	<i>La</i>	133	$\frac{7}{2}$?	TOLANSKY (A) (92)
59	<i>Pr</i>	137	$\frac{3}{2}$?	} KOPFERMANN (A) (51); JACK- SON (A) (44)
75	<i>Re</i>	136, 138	0	
79	<i>Au</i>	139	$\frac{5}{2}$	RITSCHL u. SAWYER (A) (70) (*)
80	<i>Hg</i>	141	$\frac{5}{2}$	WHITE (A) (97)
81	<i>Tl</i>	187, 189	$\frac{5}{2}$	GIBBS, WHITE u. RUEDY (A) (21)
82	<i>Pb</i>	197	$\frac{3}{2}$?	GREMME u. RITSCHL (A) (33) (φ)
83	<i>Bi</i>	199	$\frac{1}{2}$	RITSCHL (A) (69)
		201	$\frac{3}{2}$	} SCHÜLER und KEYSTON (A) (88) (**)
		198, 200, 202, 204	0	
		203, 205	$\frac{1}{2}$	SCHÜLER und BRÜCK (A) (78)
		207	$\frac{1}{2}$	} KOPFERMANN (A) (52)
		204, 206, 208	0	
		209	$\frac{9}{2}$	GOUDSMIT und BACK (A) (29; 3)

(A) ... Bedeutet, daß die Kernmomente aus Atomlinien bestimmt sind.

(B) ... Bedeutet aus Banden bestimmt.

(*) ... Einer der Verfasser (SCH.) und E. G. JONES haben die Befunde von RITSCHL und SAWYER am *Ba*-II diskutiert und möchten sie auf Grund des Schwerpunktsatzes, der angegebenen Intensitäten und des Vergleiches mit anderen Dublettspektren dahin deuten, daß *Ba*₁₃₇ ein Kernmoment $+\frac{3}{2}$ hat.

(φ) ... ZEEMAN, GISOLF und DE BRUIN (104) untersuchen den ZEEMANEffekt und bestätigen den *I*-Wert.

(**) ... MURAKAWA (62) untersucht den ZEEMANEffekt von λ_{4047} und bestätigt die *I*-Werte.

(†) ... Anmerkung bei der Korrektur: In Phys. Rev. 40, 1040, 1932 korrigiert CAMPBELL den Wert in $\frac{9}{2}$ oder $\frac{11}{2}$.

kann aber auch bedeuten, daß das magnetische Moment des Kerns nur sehr klein ist. Bei einigen Elementen, *Al*, *Cl*, *P*, *K* (93, 78) ist in der Tat keine Hyperfeinstruktur gefunden worden. Trotzdem ist zu erwarten, daß diese Elemente ein mechanisches Moment besitzen. Aus Bandenmessungen (16, 50, 55a) hat sich auch ein solches Moment ergeben. Man muß also wohl annehmen, daß diese Kerne ein besonders kleines magnetisches Kernmoment haben.

Die Tabelle 4 zeigt weiter, daß alle bisher untersuchten Elemente mit gerader Protonenzahl keine Aufspaltung haben. Also entweder ist ihr I -Wert null, oder sie besitzen ein viel kleineres magnetisches Moment als die Elemente mit ungerader Protonenzahl. Bei den Elementen mit großer Kernladungszahl (Hg , Pb) folgt aus den Messungen für dieses hypothetische Moment allerdings ein Wert von höchstens 1% des magnetischen Momentes der Isotopen mit ungerader Protonenzahl. Man möchte daraus schließen, daß ihr I -Wert wirklich null ist. Dem steht allerdings entgegen, daß bei N 14 aus Banden $I = 1$ bestimmt worden ist. Es ist dies bisher der einzige Fall eines Elementes gerader Protonenzahl, bei dem ein von Null verschiedener I -Wert festgestellt worden ist.

Ferner zeigt uns die Tabelle, daß die I -Werte aller Elemente ungerader Protonenzahl halbzahlig sind. Man möchte dementsprechend folgern, daß die Kerne aller Elemente gerader Protonenzahl null oder ganzzahlige I -Werte haben. Diese Resultate sind außerordentlich bedeutsam, auch wenn man sich nur auf die experimentell schon sichergestellten Fälle beschränkt. Nach der üblichen Auffassung hätte man nämlich zu erwarten, daß nicht die Protonenzahl, sondern die *Gesamtzahl* der Kernbestandteile (Protonen und Elektronen) die Ganzzahligkeit (gerade Gesamtzahl) bzw. Halbzahligkeit (ungerade Gesamtzahl) von I bestimmte. Das ist offensichtlich nicht der Fall. Man erkennt dies ganz deutlich an den Fällen des Cd , Hg und Pb . Ihre Isotopen mit ungerader Protonenzahl haben auch ungerade Elektronenzahl, also sollten sie ganzzahliges I haben. Ihre I -Werte sind aber ganz sicher halbzahlig. Dieselbe Unstimmigkeit ergibt sich für N . N hat 14 Protonen und 7 Elektronen, also eine ungerade Zahl von Bestandteilen; trotzdem hat es einen ganzzahligen I -Wert. Und wenn man das Fehlen einer Hyperfeinstruktur bei Li 6 dahin deutet, daß sein I -Wert null ist, so würde auch hier dieselbe Unstimmigkeit bestehen, denn Li 6 hat 6 Protonen und 3 Elektronen. Es sieht also auch bei der Bestimmung des mechanischen Momentes der Kerne so aus, als ob der Spin der Elektronen sich im Kern nicht bemerkbar macht.

Zu einem ähnlichen Resultat wird man geführt, wenn man untersucht, ob die Atomkerne der BOSE- oder FERMI-Statistik gehorchen. Kerne mit ungerader Gesamtzahl von Bestandteilen sollten der FERMI-Statistik gehorchen, mit gerader Zahl der BOSE-Statistik (EHRENFEST und OPPENHEIMER, 15). Die Bandenanalyse hat aber gezeigt, daß der Stickstoffatomkern, obwohl er aus einer ungeraden Zahl von Bestandteilen besteht, der BOSE-Statistik gehorcht (HEITLER und HERZBERG, 41). Also auch hier sieht es so aus, als ob die Elektronen in den Kernen nicht mitzuzählen sind.

Es haben sich also bei der Bestimmung des magnetischen Momentes, des Spins und der Statistik der Kerne Resultate ergeben, die keinen Zweifel daran lassen, daß die Gesetze der Kopplung von Protonen und Elektronen auf den Kern in der üblichen Weise nicht anwendbar sind.

Zur Deutung der erhaltenen Resultate kann man sich auf den Standpunkt stellen, daß die Elektronen bei der Bestimmung der obigen Kerneigenschaften als Individua nicht mitzuzählen sind. Sie wirken nur als Ganzes mit ihrer Ladung, liefern aber keinen Beitrag als Einzelwesen zum Spin und zur Statistik. Man kann dann alle bisher bekannten Resultate der obigen Art in der Tat erklären. Man führt als Begründung für eine solche Anschauung im allgemeinen — etwas roh ausgedrückt — Folgendes an: Die Eigenenergie des Elektrons ist $m \cdot c^2 = 0,5$ Millionen Volt. Die im Kern auftretenden Bindungsenergien sind schon um ein merkliches größer. Es erscheint unter solchen Umständen schwierig, die Elektronen im Kern noch als einzelne Individua anzusehen.

Man kann sich aber zur Erklärung der obigen Unstimmigkeiten auch noch auf einen ganz anderen Standpunkt stellen. Die üblichen Gesetze der Kopplung von einzelnen Teilchen haben auch im Kern Gültigkeit. Nicht diese Gesetze sind falsch, sondern unsere Voraussetzung über die *elementaren Bausteine* des Atomkerns. Danach soll der Kern nicht nur aus Protonen und Elektronen bestehen, sondern noch zumindest aus einer dritten Art von Elementarbestandteilen und zwar aus Neutronen (PAULI); eine Hypothese, die in letzter Zeit durch die Entdeckung von Neutronen bei der Atomzertrümmerung an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Um die oben besprochenen Resultate zu verstehen, müßte man allerdings annehmen, daß die Neutronen einen Spin $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ besitzen und der FERMI-Statistik genügen. Wir müssen uns im Rahmen dieses Berichtes mit diesem Hinweis auf die hier vorliegenden Möglichkeiten beschränken, ohne auf die interessanten Einzelheiten dieser Fragen eingehen zu können. Wir möchten aber noch einmal betonen, daß man nur zu einer „Erklärung“ der Unstimmigkeiten gelangt, wenn man die Neutronen als neue Elementarteilchen ansieht. Sind sie aber aus einem Proton und einem Elektron aufgebaut, so würden die obigen Schwierigkeiten unvermindert bestehen bleiben.

Wir wollen nunmehr noch die Frage nach der Herkunft des magnetischen und mechanischen Kernmoments diskutieren. Die einfachste Annahme wäre die, daß es sich aus Umlauf und Spin der Protonen zusammensetzt. Bei leichten Elementen schlagen BRYDEN (12) und WHITE (100) in Analogie zu den äußeren Elektronenschalen für den Kern einen Protonenschalenaufbau vor, für den ihnen die bisher bekannten I -Werte zu sprechen scheinen. Eine Systematik aller bisher bekannten I -Werte ist aber noch nicht gelungen. Experimentell ist folgendes festgestellt: Es kommen mechanische Momente von Null bis $\frac{9}{2}$ vor. Elemente mit ungerader Protonenzahl haben, wie schon erwähnt, halbzahligen Spin. Wir haben zur besseren Übersicht in Tabelle 5 angegeben, wie sich die Spinwerte auf die einzelnen Isotopen verteilen. Es ist auffallend, daß

bei Elementen mit geraden und ungeraden Isotopen hohe I -Werte nicht vorkommen und daß die ungeraden Isotopen eines Elementes immer gleiches I haben mit Ausnahme von Hg 199 und 201. Man erkennt sonst keine ausgeprägte Regelmäßigkeit, hat im Gegenteil, wenn man von Element zu Element übergeht, den Eindruck einer gewissen Unregelmäßigkeit. Man sieht dies deutlich bei den Kernen 207 und 208. $Z = 82$ und 209, $Z = 83$. 207 hat den Spin $\frac{1}{2}$, 208 vermutlich den Spin Null und 209 hat plötzlich $\frac{9}{2}$.

Über die magnetischen Momente ist folgendes festgestellt. Nur Kerne ungerader Protonenzahl haben merkliche magnetische Momente. Ob ihr Fehlen bei den Kernen gerader Protonenzahl auf einem Fehlen des Spins überhaupt, oder auf einer sehr geringen magnetischen Wirkung des Drehmomentes beruht, ist unentschieden. Das Vorzeichen der magnetischen Momente ist meistens positiv, nur Cd 111 und 113 und Hg 201 haben ein negatives magnetisches Moment. Da diese Feststellungen an S -Termen dieser Elemente gemacht sind, kann das umgekehrte Vorzeichen diese Momente nicht auf eine Anomalie in der Elektronenhülle geschoben werden. Besonders deutlich ist dies beim Hg . Hier hat Hg 199 positives Vorzeichen, 201 negatives. Man erkennt dies experimentell daran, daß alle Terme von 201 umgekehrt liegen wie bei 199.

Die absolute Größe der magnetischen Momente ist nur sehr ungenau bekannt, weil man auf die Theorie der Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle angewiesen ist, die quantitativ mit Ausnahme des

Tabelle 5. Kernmomente und Isotopen.

Kernmomente	Einfache Elemente	Elemente mit zwei ungeraden Isotopen	Elemente mit geraden ¹ und ungeraden Isotopen
$I = 9/2$	<i>Bi</i> 209 <i>J</i> 127	—	—
$I = 7/2$	<i>Cs</i> 133	—	—
$I = 5/2$	<i>Pr</i> 141 <i>La</i> 139 <i>In</i> 115 ² <i>Mn</i> 55 <i>Na</i> 23	<i>Re</i> 189, 187 <i>Cl</i> 37, 35 (39)	—
$I = 3/2$	<i>Au</i> 197 <i>As</i> 75	<i>Sb</i> 123, 121 (?) <i>Rb</i> 87, 85 <i>Br</i> 81, 79 <i>Ga</i> 71, 69 <i>Cu</i> 65, 63	<i>Hg</i> 201 (?) <i>Ba</i> 137 <i>Li</i> 7
$I = 1/2$	<i>P</i> 31 <i>F</i> 19	<i>Tl</i> 205, 203	<i>Pb</i> 207 <i>Hg</i> 199 <i>H</i> 1

¹ Die geraden Isotopen haben $I = 0$ (H_2 ; $I = 0$?) Erweiterung der Tabelle von SCHÜLER und KEYSTON (85).

² Anmerkung bei der Korrektur: Für *In* werden neuerdings von CAMPELL (vgl. S. 156) die Werte $9/2$ oder $11/2$ diskutiert.

Li^+ unzureichend ist. Nimmt man an, daß die Theorie für S-Terme wenigstens die richtige Größenordnung liefert, so erhält man für das Kernmoment im allgemeinen Werte der Größenordnung eines Protonenmoments. Beim Li^+ , wo die Rechnung weit sicherer ist, kommt man etwa zu dem Wert 1:600 des Elektronenmoments. In einigen Fällen scheint man allerdings auch auf sehr kleine magnetische Momente geführt zu werden (Al, K, Cl, P).

Im allgemeinen hat man den Eindruck, daß die Kerne mit großem I nicht etwa auch immer ein besonders großes μ haben; das würde darauf hindeuten, daß die großen I -Werte nicht auf einer Parallelrichtung des Spins von mehreren Protonen beruhen, wofür vielleicht auch die Tatsache spricht, daß gerade Isotopen bisher keine Aufspaltung gezeigt haben.

Eine besondere Diskussion verlangt der Vergleich der μ -Werte der Isotopen. Es hat sich gezeigt, daß alle ungeraden Isotopen nicht nur gleiches I , sondern auch annähernd gleiches μ haben, mit Ausnahme von $Hg\ 199$ und $Hg\ 201$. $Hg\ 199$ hat den Spin $\frac{1}{2}$, 201 hat $\frac{3}{2}$, aber umgekehrtes magnetisches Moment. Da es sich hier um den Vergleich zweier Isotopen handelt, kann man wohl annehmen, daß ihre Elektronenhüllen praktisch identisch sind und man kann daher die magnetischen Momente von $Hg\ 199$ und 201 miteinander vergleichen. Die Aufspaltung der Terme von 199 und 201 gibt Tabelle 6.

Die Gesamtaufspaltung ergibt sich aus der Formel (4) zu

$$\Delta W = \mu H(o) \frac{2J+1}{J} \text{ für } J \geq I \text{ bzw. } \mu H(o) \frac{2I+1}{I} \text{ für } I \geq J,$$

hieraus kann man dann $\frac{\mu_{199}}{\mu_{201}}$ berechnen. Die so errechneten Werte sind in der vierten Spalte der Tabelle 6 eingetragen. Man sieht, daß für alle

Tabelle 6. Gesamttermaufspaltungen des HgI Spektrums
SCHÜLER und JONES (81).

Term	Gesamttermaufspaltung Δv in 10^{-3} cm^{-1}		$\frac{\mu_{199}}{\mu_{201}}$
	$Hg_{199} (I = 1/2)$	$Hg_{201} (I = 3/2)$	
6 1S_0 bis 9 1S_0	0	0	—
7 3S_1	1070	- 1070	- 0,89
8 3S_1	1045	- 1035	- 0,89
6 1P_1	- 181	165	- 0,98
(8 1P_1)	- 167	172	- 0,86
(9 1P_1)	- 386	385	- 0,89
6 3P_0	0	0	—
6 3P_1	727	- 725	- 0,89
6 3P_2	758	- 880	- 0,86
6 1D_2	860	- 795	- 1,08
7 1D_2	496	- 531	- 0,93
6 3D_2	- 470	507	- 0,93

Terme ungefähr $\frac{\mu_{199}}{\mu_{201}} = 0,9$ gilt. Für die einzelnen Terme erhält man etwas verschiedene Werte; die gefundenen Unterschiede liegen bei 6^1P_1 und 6^1D_2 außerhalb der Fehlergrenze, sind also sicher reell. Man erkennt daran deutlich, daß die Grundlagen der Theorie nur näherungsweise zutreffen¹. Wichtig ist, festzustellen, daß die Absolutwerte von μ_{199} und μ_{201} nahezu gleich sind, obwohl 201 den Spin $\frac{3}{2}$ und 199 den Spin $\frac{1}{2}$ hat.

Besonders auffallend ist das Resultat, daß bisher alle ungeraden Isotopen eines Elementes den gleichen Absolutwert von μ haben. Man könnte dies verstehen, wenn es sich immer nur um den Spin $\frac{1}{2}$ handelte, den man dann einem Proton zuschreiben würde. Aber auch Isotope mit größerem I scheinen gleiches I und μ zu haben. Geht man hingegen von einem Element zu einem benachbarten über, so ändert sich häufig I und, wie es scheint, auch μ .

Ein Aufbau des Kernmomentes allein aus dem Spin der Protonen scheint durch das Experiment widerlegt zu sein. Man würde dann nicht das Auftreten negativer magnetischer Momente verstehen. Auch hätte man zu erwarten, daß μ proportional I wäre, was nicht der Fall ist. Wir wollen hier nur noch den Fall etwas näher betrachten, daß sich die Rotation des Kernes als Ganzes mit dem Spin eines Protons zusammensetzt.

Bezeichnet man die Umlaufquantenzahl des Kernes mit l_k , so möchte man diesem Umlauf ein magnetisches Moment von der Größe

$$\mu m l_k = m l_k \frac{e h Z}{4 \pi c M} \quad (10)$$

zuschreiben, wo M die Kernmasse und Z die Kernladung bedeuten. Da es sich aber um einen Umlauf von positiven und negativen Ladungen handelt, so muß man berücksichtigen, daß diese Ladungen verschieden gegeneinander gelagert sein können. Es ist also die rechte Seite von (10) mit einem Faktor $g(l_k)$ zu multiplizieren, der sowohl positiv wie negativ (wenn die Elektronen sehr weit außen liegen) sein kann. Hinzu kommt dann noch das Moment, welches von dem Spin der Protonen herrührt. Dieses ist

$$\mu m s_k = 2 m s_k \frac{e h}{4 \pi M_0 c} \quad (11)$$

(s_k ist die geometrische Summe der Protonenspins, M_0 die Masse eines Protons). Addieren sich nun s_k und l_k zu einem gesamten Kern-

¹ *Anmerkung bei der Korrektur:* Bei 6^1D_2 liegt eine Störung des Termes vor (siehe Anmerkung S. 141), also eine Abweichung von den Gesetzen der rein magnetischen Kopplung. Das Verhalten von 6^1P_1 ist noch ungeklärt.

moment I , so ergibt sich das gesamte magnetische Moment aus der LANDÉschen g -Formel zu

$$\mu = \frac{e h m}{4\pi M_0 c} \left(\frac{g(l_k) Z \frac{M_0}{M} \left(I(I+1) + l_k(l_k+1) - s_k(s_k+1) \right) + 2 \left(I(I+1) + s_k(s_k+1) - l_k(l_k+1) \right)}{2 I(I+1)} \right). \quad (12)$$

Man erkennt aus dieser Formel, daß negative Kernmomente auch dann auftreten können, wenn $g(l_k)$ positiv, aber genügend klein ist und wenn außerdem I und s_k kleiner sind als l_k . Anschaulich bedeutet das, daß das Moment dann negativ wird, wenn s_k entgegengesetzt gerichtet ist wie l_k und das magnetische Moment von l_k kleiner ist als das von s_k . Solch eine Auffassung ergibt eine Erklärungsmöglichkeit für den Vorzeichenwechsel beim Übergang von Hg 199 zu Hg 201. Man müßte dann für l_k den Wert 2 einsetzen und für s_k den Wert $1/2$. Für $I = 3/2$ ergibt sich dann ein negatives magnetisches Moment von der Größe von $3/5$ Protonenmoment unter der Voraussetzung, daß das Moment von l_k verschwindend klein ist. Es muß ausdrücklich betont werden, daß solche Versuche zur Erklärung der Kernmomente zur Zeit noch mit allergrößter Vorsicht betrachtet werden müssen. Wie man sieht, treten überall Schwierigkeiten auf, wir können daher obige Ausführungen nur als eine Andeutung von Möglichkeiten ansehen und nicht als begründete Theorien.

IV. Die Isotopieverschiebung.

Wir gehen nunmehr dazu über, die Erscheinungen der Isotopieverschiebung d. h. die Tatsache, daß die entsprechenden Spektrallinien verschiedener Isotopen eines Elementes, verschiedene Frequenz besitzen, zu besprechen und geben zunächst ein Bild, Abb. 3, aus dem man erkennt, wie sich diese Verschiebung bei Aufnahmen einer Spektrallinie mit dem FABRY-PÉROT ETALON bemerkbar macht. In Abb. 4 ist an einigen typischen Beispielen von Hg - und Pb -Linien gezeigt, wie bei den analysierten Strukturbildern die Linien der geraden Isotopen und die Schwerpunkte der Aufspaltungsbilder der ungeraden Isotopen zueinander liegen. Es gibt zur Zeit noch keine Theorie, die die Isotopieverschiebung bei den Elementen hoher Ordnungszahl befriedigend darzustellen vermag. Wir werden uns daher hier im wesentlichen darauf beschränken, die experimentelle Bestimmung der Isotopieverschiebung und ihrer Zuordnung zu den einzelnen Termen mitzuteilen.

Die Tatsache, daß eine Spektrallinie, die zu einem Übergang zwischen zwei bestimmten Zuständen eines Elementes gehört, für die verschiedenen Isotopen eines Elementes verschiedene Frequenzen besitzen kann, ist seit langem bekannt. Es ist auch bekannt, daß diese Abhängigkeit der Frequenz von der Kernmasse nicht allein durch die BOHR-SOMMERFELDSche Theorie der Mithbewegung des Kernes erklärt werden kann.

Die Isotopieverschiebung einer Spektrallinie besagt, daß die Bindungsenergie eines Elektrons in einem bestimmten Zustand für verschiedene Isotopen verschieden ist. Diese Differenz der Bindungsenergie eines Elektrons bezeichnen wir als die Isotopieverschiebung eines Terms. Diese Bezeichnung ist nicht eindeutig, man muß eigentlich immer noch hinzufügen, welches Elektron aus dem Atomverband entfernt wird. Denn es ist zu erwarten, daß man einen anderen Wert für die Isotopieverschiebung

Trennung der Isotopen von *Hg*, *Tl* und *Pb* durch den Isotopieverschiebungseffekt.

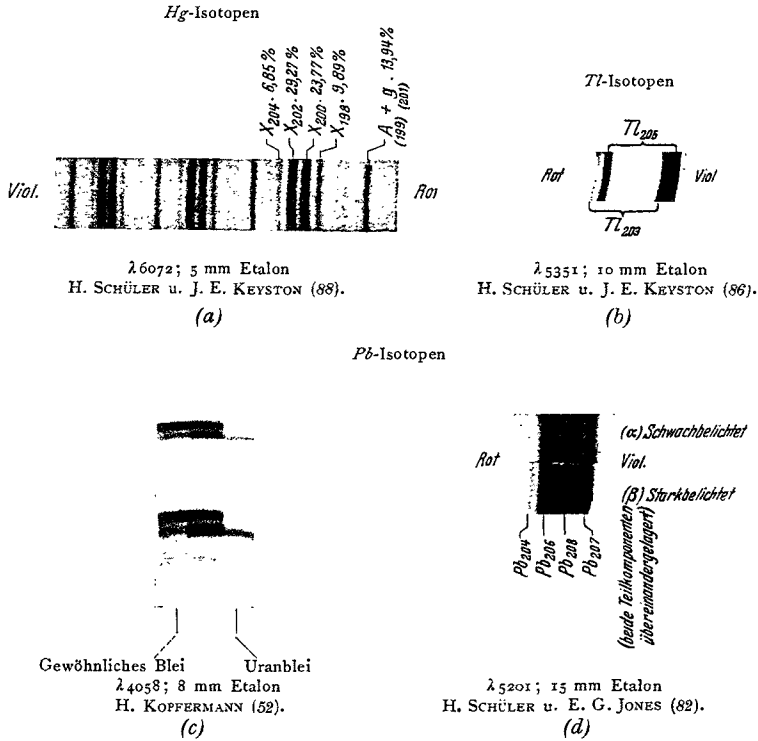


Abb. 3.

bung erhält, wenn man das lockerst gebundene Elektron loslöst, als wenn man ein fester gebundenes entfernt. Im folgenden wird unter Isotopieverschiebung eines Terms schlechthin immer die Differenz der Ionisierungsarbeiten des lockerst gebundenen Elektrons verstanden. In Fällen, wo auch noch ein anderes Elektron im Atomverband gehoben wird, (Komplexterm), werden wir besonders darauf hinweisen. Auch die soeben gegebene Definition der Isotopieverschiebung ist noch nicht ganz eindeutig. Es gibt bekanntlich Zustände mit mehreren Ionisierungsspannungen (bei ihnen kann das Ion in verschiedenen Zuständen zurückbleiben (z. B. *Pb*). Hier müßte man auch noch angeben, welche Ionisierung be-

trachtet wird. In Fällen dieser Art scheint allerdings ein Unterschied in der Isotopieverschiebung nicht zu bestehen, denn Terme mit gleichem n und l , aber verschiedenem j scheinen etwa gleiche Isotopieverschiebung zu haben.

Wie bestimmt man nun die Isotopieverschiebung eines Terms? Ihre Bestimmung wäre sehr einfach, wenn sich der Effekt nur darin bemerkbar machte, daß alle Energiewerte mit einem konstanten Faktor zu

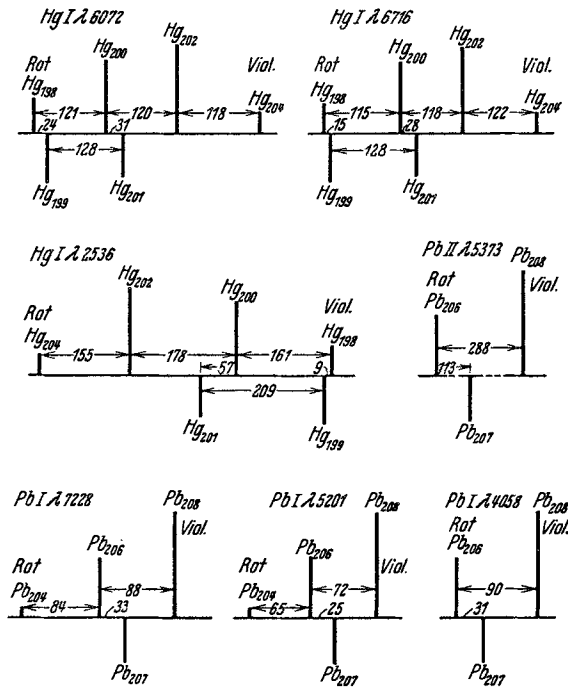


Abb. 4. Beispiele für die unsymmetrische Lage der Schwerpunkte der ungeraden Isotopen zwischen den geraden Isotopen.

H. SCHÜLER u. J. E. KEYSTON (88).
H. SCHÜLER u. E. G. JONES (82).

multiplizieren wären (wie in der gewöhnlichen Theorie der Kernmitbewegung). Dann gäbe die Verschiebung einer Spektrallinie sofort die Isotopieverschiebung aller Terme. Das ist nicht der Fall. Man muß daher die Ionisierungsspannungen spektroskopisch bestimmen und ihre Differenzen für die Isotopen feststellen. Man geht in der Praxis (SCHÜLER und KEYSTON, 88) von einem Term möglichst hoher Hauptquantenzahl aus. Von diesem kann man schon aus theoretischen Gründen vermuten, daß er nur eine verschwindend kleine Isotopieverschiebung hat. Man kann dies auch experimentell sicherstellen, indem man feststellt, daß alle von diesem Term ausgehenden und zu anderen hohen Termen

204 und zwei ungerade Isotopen 199 und 201. In der Abb. 5 ist die Isotopieverschiebung für die Terme der geraden Isotopen aufgetragen. Man sieht, daß bei der Isotope mit der kleinsten Masse das Elektron am festesten gebunden ist. Die in der Abb. 5 wiedergegebenen Werte sind folgendermaßen zu verstehen: es ist angenommen, daß die 8- und 9^1S_0 -Terme keine Verschiebungen zeigen, das würde heißen, daß für die Entfernung des Elektrons aus diesen Niveaus ins Unendliche die gleiche Energie für alle Isotopen gebraucht wird. Wäre hier doch noch eine Energieverschiedenheit vorhanden, so würde sie zu den Verschiebungen aller Terme als additive Konstante hinzutreten. Wir sehen, daß bezogen auf den 9^1S_0 -Term die folgenden Terme 8^1S_0 , 6- und 7^1D_2 , 6^3D_2 , $6^3P_{0,1,2}$ und 6^1P_1 keine Verschiebungen haben. Da es recht unwahrscheinlich ist, daß alle diese neun Terme die gleichen Verschiebungen zeigen, ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß 9^1S_0 keine Verschiebung besitzt. Unter dieser Annahme ergibt sich für den 6^1S_0 -Term eine Verschiebung von rund $160 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. 7^1S_0 und 7^3S_1 haben eine erheblich kleinere Verschiebung als der 6^1S_0 -Term, beide etwa 30 Einheiten. Man sieht also, daß mit wachsender Hauptquantenzahl eine starke Abnahme der Isotopieverschiebung eintritt. Die energetisch unter dem 7^3S_1 -Term liegenden 6^1P_1 und $6^3P_{0,1,2}$ -Terme zeigen keine Verschiebung. Der 8^3S_1 -Term ist hier mit einer Verschiebung von ungefähr 20 angegeben, der 8^1S_0 Term dagegen mit 0 bezeichnet; da die Verschiebung des 8^3S_1 -Terms nicht direkt gemessen ist, sondern nur indirekt aus dem Schwerpunktsabstände der ungeraden Isotopen bestimmt worden ist, so könnte ein Vergleich zwischen 8^1S_0 und 8^3S_1 innerhalb dieser Genauigkeit vielleicht nicht zugänglich sein.

Es bleiben noch zwei Terme, die eine merkliche Isotopieverschiebung zeigen, nämlich die Terme $5d^9 \cdot 6s^2 \cdot mp$ und der höchste Term in der 1P_x -Reihe. Früher wurden diese Terme mit 8- resp. 9^1P_1 bezeichnet. Es war nun sehr auffallend, daß diese Terme eine große Isotopieverschiebung zeigen, während der 6^1P_1 keine zeigt, ein ähnliches anomales Verhalten dieser Terme haben wir schon auf S. 17 bei der magnetischen Aufspaltung gefunden. Eine Erklärung hierfür ergibt sich daraus, daß diese Terme gestört sind. (Man wußte dies schon seit langem, denn ihre Energiewerte stimmten nicht mit den erwarteten Energiewerten der 1P_x -Reihe überein.) Neuerdings haben nun SHENSTONE u. RUSSELL (91) festgestellt, daß der frühere 8^1P_1 -Term ein komplexer Term ist und der frühere 9^1P_1 -Term der gestörte 8^1P_1 ist. Dementsprechend ist also die Isotopieverschiebung dieser Terme nicht allein auf die Loslösung eines einzigen Elektrons aus einem p -Niveau zurückzuführen, sondern sie ist auch bedingt durch die Überführung eines Elektrons aus der $6s^2$ -Schale in die $5d^9$ -Schale. Die Isotopieverschiebung dieses Termes bedeutet also, daß man mehr Energie gebraucht, um die Isotope 198 aus diesem Zustand in ein normales Ion zu verwandeln, als die schwereren

Isotopen. Analoges muß man für den benachbarten gestörten Term annehmen.

Kann man für den anomalen $5d^9 \cdot 6s^2 \cdot m p$ -Term für die Entfernung des $m p$ -Elektrons die Isotopieverschiebung wie bei dem normalen $6^1 P_1$ -Term gleich 0 setzen, so würde die ganze Isotopieverschiebung von dem Übergang eines Elektrons aus einer $6s^2$ -Schale in die tiefere $5d^9$ -Schale herrühren; und zwar würde die dabei freiwerdende Energie

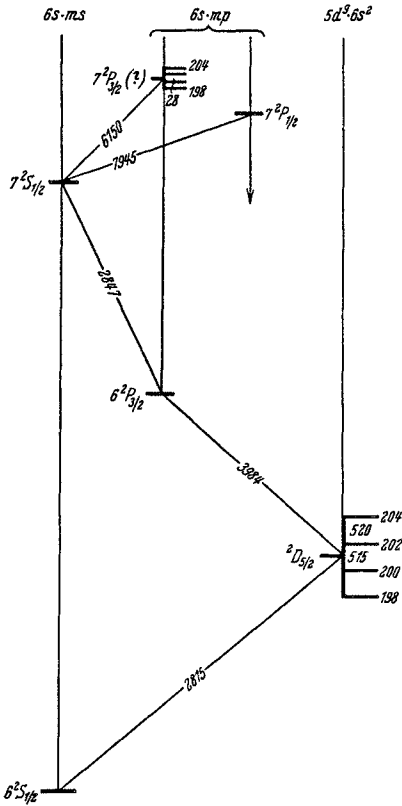


Abb. 6.

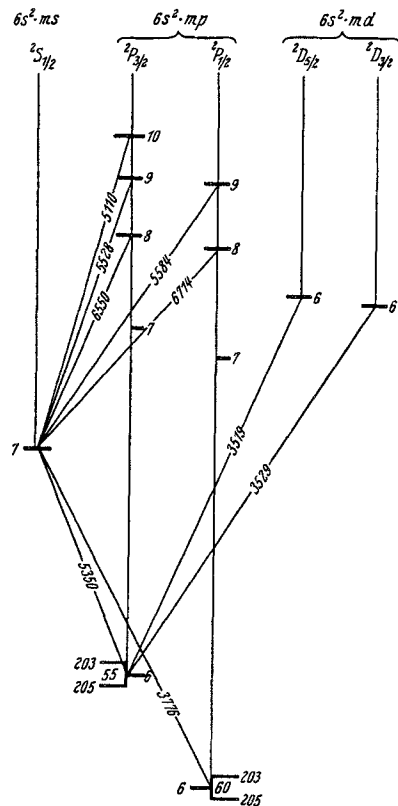


Abb. 7.

Abb. 6. Isotopenverschiebungseffekt. Von Hg-II. H. SCHÜLER u. E. G. JONES (88).
Abb. 7. Isotopenverschiebungseffekt Von Tl-I. H. SCHÜLER u. J. E. KEYSTON (86). D. A. JACKSON (47).

für 198 am kleinsten sein. Wir werden auf diesen Umstand bei der Besprechung des Hg II noch einmal zurückkommen.

Im allgemeinen kann man sagen, (vgl. SCHÜLER u. JONES; 83) daß die Verschiebungen zwischen zwei verschiedenen geraden Isotopen bei ein und demselben Term nahezu gleich sind. Die Schwerpunkte der magnetisch aufgespaltenen Terme der ungeraden Isotopen liegen aber nicht in der Mitte zwischen zwei geraden Isotopen, sondern der Term

der ungeraden Isotopen liegt immer näher der nächst kleineren geraden Isotopen. Allerdings ist der Abstand der Schwerpunkte der Terme der beiden ungeraden Isotopen angenähert gleich dem Abstand zweier gerader Isotopen. Man erkennt die Unsymmetrie auf der Abbildung 4, in der an einigen Beispielen die Lage der Spektrallinien für die verschiedenen Isotopen eingetragen ist.

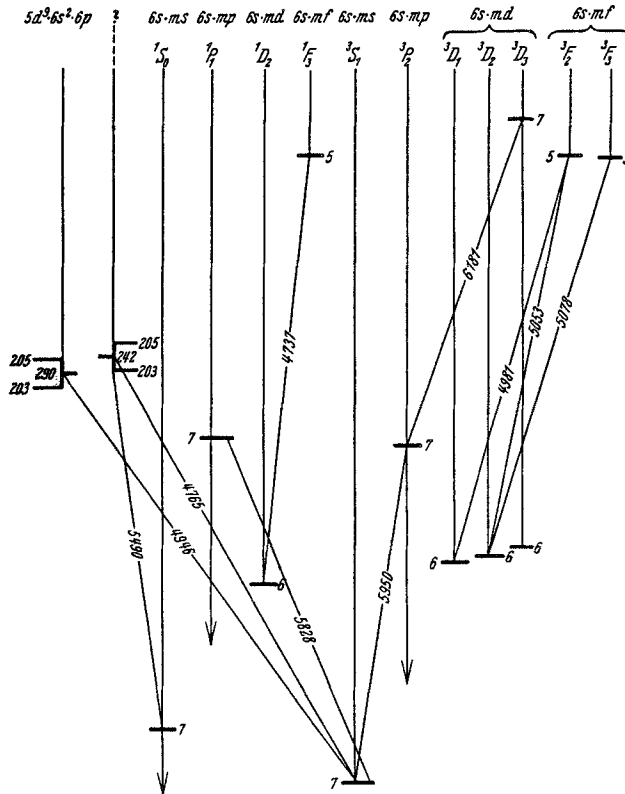


Abb. 8. Isotopenverschiebungseffekt. Von *Tl*-II.
H. SCHÜLER u. J. E. KEYSTON (86).

Bei den ungeraden Isotopen ist an Stelle des magnetisch aufgespaltenen Liniengebildes ihr Schwerpunkt eingezeichnet.

Wir kommen nun zu dem Isotopenverschiebungseffekt von *Hg* II (83). Die vier Terme $6^2S_{\frac{1}{2}}$, $6^2P_{\frac{3}{2}}$, $7^2S_{\frac{1}{2}}$, $7^2P_{\frac{3}{2}}$ haben nach experimentellem Befund (83) nahezu die gleiche Isotopieverschiebung; man darf wohl annehmen, daß ihre Isotopieverschiebung 0 ist. Die beiden anderen noch gemessenen Terme sind Komplexterme, der tiefe Term, der eine sehr große Isotopieverschiebung zeigt, ist ein $5d^9 6s^2$ -Term, der hohe mit $7^2P_{\frac{3}{2}}$ bezeichnete Term soll nach MCLENNAN ein analoger Komplex-

term sein. Trifft diese Deutung zu, so ergibt sich für die Isotopieverschiebung folgendes: zur Entfernung eines Elektrons aus der $6s^2$ -Schale braucht man wesentlich mehr Energie für die Isotope 198 als für die schwereren, ganz analog wie bei der $6s^2$ -Schale des *Hg* I. Weiter findet man, daß die bei der Überführung eines Elektrons aus der $6s^2$ -Schale in die $5d^9$ -Schale freiwerdende Energie geringer ist für die Isotope kleinerer Massen als für die mit größerer Masse, wiederum ganz ähnlich wie bei den vorher besprochenen Komplextermen des *Hg* I. Ist diese Deutung richtig, so besagt sie, daß zur Entfernung eines Elektrons aus der $6s^2$ -Schale die meiste Energie für die Isotope kleinerer Masse gebraucht wird, gleichgültig, ob man das Elektron auf einen höheren Term hebt oder es in die $5d$ -Schale einlagert.

Abb. 7 gibt uns die Isotopieverschiebung von *Tl* I (86). Hier zeigen nur die beiden $6^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ -Terme eine Verschiebung und zwar annähernd die gleiche, es ist aber zu bemerken, daß die Loslösung des Elektrons hier für die schwerere Isotope die größere Energie erfordert (umgekehrt wie beim *Hg*).

Bei dem Termschema des *Tl* II (siehe Abb. 8), dessen äußere Elektronenkonfiguration identisch mit *Hg* I ist, findet man eine Isotopieverschiebung nur bei zwei Komplextermen (86). Der eine Term ist wieder ein $5d^9 = 6s^2 \cdot 6p$ -Term, also ein analoger Term wie der Komplexterm des *Hg* I, er zeigt auch den gleichen Verschiebungssinn wie beim *Hg* I. Die Tatsache, daß beim *Tl* I der Verschiebungssinn entgegengesetzt ist, könnte man vielleicht dahin deuten, daß der Verschiebungssinn durch die Termkonfiguration bestimmt wird. Es ist sehr bemerkenswert, daß sich bei den übrigen Termen keine Verschiebungen nachweisen lassen. Man sollte in Analogie zum *Hg* I mindestens für die 7^1S_0 und 7^3S_1 -Terme eine solche erwarten. In der Größe derjenigen von *Hg* sind sie sicher nicht vorhanden. Falls man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, daß eine Reihe ganz verschiedenartiger Terme die gleiche Verschiebung zeigen.

Abb. 9 gibt die Isotopieverschiebung des *Pb* I (82, 52) wieder. Hier zeigen die Terme mit einem $6p$ -Elektron die größte Verschiebung und zwar vier dieser Terme die gleiche ($\Delta\nu = 90$) nur der eine 1S_0 -Term zeigt eine kleinere ($\Delta\nu = 72$). Ferner haben die Terme mit einem $8p$ -Elektron noch eine Verschiebung $\Delta\nu = 10-15$. Für die Terme mit einem $9p$ -Elektron ist die Verschiebung als Null angesetzt. Es ergibt sich dann auch für die Terme mit einem 7 - und $8s$ -Elektron die Verschiebung 0, nur der eine Term mit einem $7s$ -Elektron (7^1P_1) zeigt einen kleinen Isotopieeffekt. Schließlich haben auch noch die Terme mit einem $6d$ -Elektron eine Isotopieverschiebung. Beim *Pb* I ist der Sinn der Verschiebung umgekehrt wie bei *Hg*.

Den gleichen Sinn findet man bei dem Spektrum des *Pb* II (52, 82), das dem des *Tl* I analog ist. Leider lassen sich genauere Vergleiche aus

einem Mehr-Elektronenproblem sich die Mitbewegung des Kernes in anderer Weise bemerkbar macht als beim Ein-Elektronenproblem. Zu dem gewöhnlichen Effekt kommt noch ein Zusatz hinzu, der von dem Zusammenwirken mehrerer Elektronen herrührt. Die gefundene Isotopieverschiebung beim *Li*, für die allein HUGHES u. ECKART die Theorie

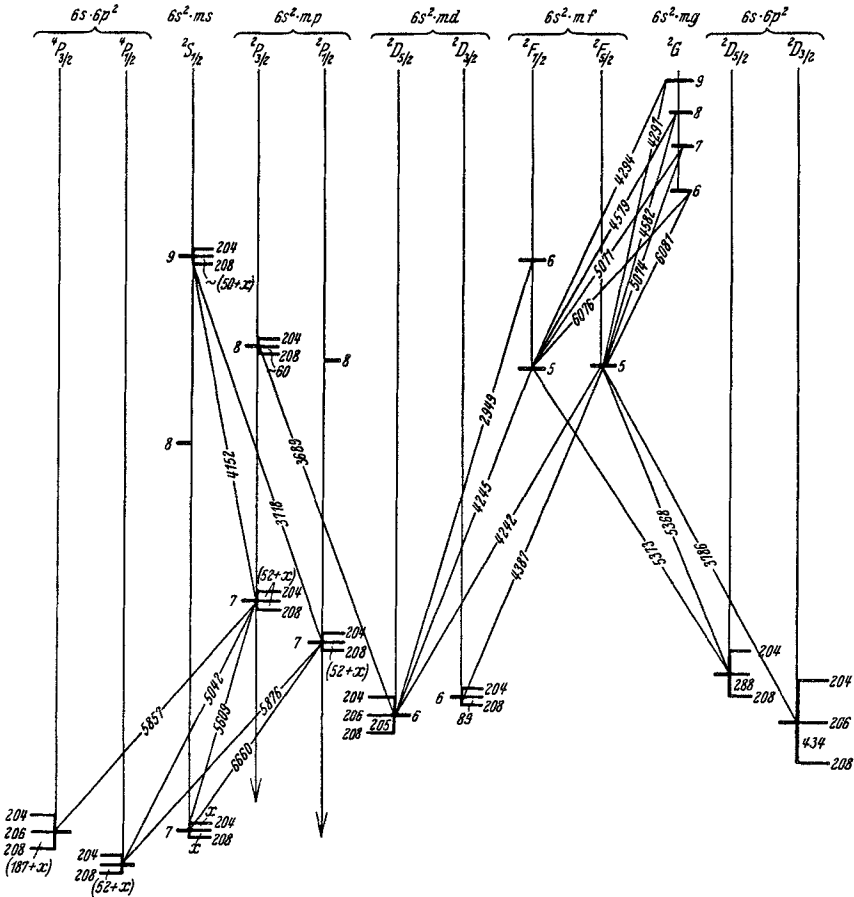


Abb. 10. Isotopenverschiebungseffekt. Von *Li*-II.
 H. KOPFERMANN (52).
 H. SCHÜLER u. E. G. JONES (82 und unveröffentlichte Messungen).

gemacht haben, scheint sich in der Tat durch diese Theorie annähernd erklären zu lassen. Man könnte nun vermuten, daß auch die bei anderen Elementen gefundenen Isotopieeffekte analog zu deuten sind. Es ist aber insbesondere bei den schwereren Elementen keine eindeutige Erklärung auf diese Weise bisher gelungen. Nach diesem Mitbewegungseffekt würde die Differenz der Verschiebungen eines Terms zweier Iso-

tope proportional $\frac{1}{M^2}$ sein, woraus für die schwereren Elemente ein recht kleiner Effekt folgen würde. Man muß allerdings berücksichtigen, daß bei den schwereren Elementen die Elektronenzahl auch erheblich ansteigt und nach der Theorie von HUGHES u. ECKART sollte man erwarten, daß dieser Effekt um so größer wird, je mehr Elektronen miteinander in Wechselwirkung treten. Trotzdem scheint es schwer zu sein, zu der experimentell gefundenen Größenordnung auf diese Weise zu gelangen. Man sieht auf Grund dieser Theorie auch gar nicht, warum die Schwerpunkte der ungeraden Isotopen nicht symmetrisch zu denen der geraden Isotopen liegen, was man nach ihr eigentlich erwarten sollte.

Solche Schwierigkeiten haben vermuten lassen, daß bei den schwereren Elementen eine andere Ursache für die Isotopieverschiebung vorliegt. Man hat daran gedacht, diesen Effekt durch die Annahme einer nicht COULOMBSchen Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen zu erklären. Bisher begegnet auch diese Erklärungsweise noch vielen Schwierigkeiten und in dieser Hinsicht vorliegende Rechnungen von BARTLETT (4) u. RACAH (67) haben bisher noch zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt.

Literaturverzeichnis.

1. ARVIDSSON, G.: H.F.S. in highly ionised *Tl* and *Bi*. *Nature* (Lond.) **126**, 565 (1930).
2. BACHER, R. F.: Zeeman Effect in H.F.S. of *Tl* II and *Tl* III. *Phys. Rev.* **37**, 226 (1931).
3. BACK, E. u. S. GOUDSMIT: Kernmoment und Zeemaneffekt von *Bi*. *Z. Physik* **47**, 174 (1928).
4. BARTLETT, J. H.: Isotopic Displacement in H.F.S. *Nature* (Lond.) **128**, 408 (1931).
5. — Nuclear Spin. *Phys. Rev.* **37**, 327 (1931).
6. BREIT, G.: Derivation of H.F.S. formulas for one-electron spectra. *Ebenda* **37**, 51 (1931).
7. — Anomalies in H.F.S. *Ebenda* **37**, 1182 (1931).
8. — H.F.S. of Heavy Elements. *Ebenda* **38**, 463 (1931).
9. BREIT, G. u. F. W. DOERMAN: Magnetic Moment *Li*-Nucleus. *Ebenda* **36**, 1262 (1930).
10. — — H.F.S. of *S*- and *P*-Terms of two-electron Atoms (*Li* II). *Ebenda* **36**, 1732 (1930).
11. DE BRUIN, T. L.: Kernmoment des *Br*. *Naturwiss.* **18**, 265 (1930).
12. BRYDEN, S. D.: Structure of Nucleus and its Total Moment of momentum. *Phys. Rev.* **38**, 1989 (1931).
13. CAMPBELL, J. S. u. R. F. BACHER: Nuclear Moments of *In* and *Ga*. *Ebenda* **38**, 1906 (1931).
14. CASIMIR, H. B.: Vgl. Zitate in (28).
15. EHRENFEST, P. u. J. R. OPPENHEIMER: Statistics of Nuclei. *Phys. Rev.* **37**, 333 (1930).
16. ELLIOTT, A.: Absorption Bands of *Cl*. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **127**, 638 (1930).

17. FERMI, E.: Magnetische Momente der Atomkerne. *Z. Physik* **60**, 320 (1930).
18. FISHER, R. u. S. GOUDSMIT: H.F.S. of *Bi* II and *Bi* III. *Phys. Rev.* **37**, 1057 (1931).
19. GALE, H. u. G. MONK: Band Spectrum of Fluorine. *Astrophys. J.* **69**, 77 (1929).
20. GEHRCKE, E. u. E. LAU: Multiplexinterferenzspektroskop. *Physik. Z.* **31**, 973 (1930).
21. GIBBS, R. C., H. E. WHITE, u. J. RUEDY: H.F.S. of *Pr* II. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **15**, 642 (1929).
22. GOUDSMIT, S.: Isotopenverschiebungseffekt beim *Cd*? *Naturwiss.* **17**, 805 (1929).
23. — Predictions of *Mn*-H.F.S. *Phys. Rev.* **35**, 440 (1930).
24. — Remark on H.F.S. *Ebenda* **35**, 436 (1930).
25. — Difficulties in the Theory of H.F.S. *Ebenda* **37**, 1014 (1931).
26. — Theory of H.F.S. Separations. *Ebenda* **37**, 663 (1931).
27. GOUDSMIT, S. u. R. BACHER: Paschen-Back effect of H.F.S. *Ebenda* **34**, 1499 (1929); **35**, 129 (1929).
28. — — Relation between H.F.S. Separations. *Ebenda* **34**, 1501 (1929); **35**, 127 (1930).
29. GOUDSMIT, S. u. E. BACK: Feinstruktur des *Bi*-Spektrums. *Z. Physik* **43**, 321 (1927).
30. GOUDSMIT, S. u. R. FISHER: H.F.S. Patterns. *Phys. Rev.* **37**, 107 (1931).
31. GOUDSMIT, S. u. D. INGLIS: H.F.S. of *Li* II. *Ebenda* **37**, 328 (1931).
32. GOUDSMIT, S. u. L. YOUNG: Nuclear Moment of *Li*. *Nature (Lond.)* **125**, 461 (1930).
33. GREMMER, W. u. R. RITSCHL: H.F.S. von *Re* II. *Z. Instrumentenkde* **51**, 170 (1931).
34. GÜTTINGER, P.: H.F.S. von *Li* II. *Z. Physik* **64**, 749 (1930).
35. GÜTTINGER, P. u. W. PAULI: H.F.S. von *Li* II. *Ebenda* **67**, 743 (1931).
36. HANSEN, G.: H.F.S. in *Ne*. *Naturwiss.* **15**, 163 (1927).
37. — H.F.S. der Spektrallinien. *Handbuch d. Phys. Optik II* (GEHRCKE).
38. HARGREAVES, J.: Effect of Nuclear Spin on Optical Spectra. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **124**, 568 (1928); **127**, 141, 407 (1930).
39. HARVEY, A. u. F. A. JENKINS: Absorption Bands of *Li*. *Phys. Rev.* **35**, 789 (1930).
40. HEITLER, W.: Leichte Kerne in verschiedenen Quantenzuständen? *Naturwiss.* **18**, 332 (1930).
41. HEITLER, W. u. G. HERZBERG: Statistik der *N*-Kerne. *Ebenda* **17**, 673 (1929).
42. HUGHES, D. u. C. ECKART: Effect of Motion of Nucleus on spectrum. (*Li*). *Phys. Rev.* **36**, 694 (1930).
43. INGLIS, D. R.: H.F.S. as test of Wave Equation. *Ebenda* **37**, 795 (1931).
44. JACKSON, D. A.: H.F.S. in *Cs* I. Spectrum. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **121**, 432 (1928).
45. — H.F.S. in *In* I. Spectrum. *Ebenda* **128**, 508 (1930).
46. — H.F.S. in *Rb* I. Spectrum. *Nature (Lond.)* **128**, 34 (1931).
47. — H.F.S. von *Tl* I. Linien. *Z. Physik* **75**, 223 (1932).
48. — Kernmoment des *Ga*. *Ebenda* **75**, 229 (1932).
49. — Nuclear Moments of *Cs*, *Rb* and *In*. *Nature (Lond.)* **127**, 924 (1931).
50. JENKINS, F. A. u. M. ASHLEY: Nuclear Spin of *P*. *Phys. Rev.* **39**, 552 (1932).
51. KOPFERMANN, H.: Kernmoment des *Cs* (*Cs* II). *Z. Physik* **73**, 437 (1931).
52. — Kernmoment der *Pb*-Isotopen. *Ebenda* **75**, 363 (1932).

53. KRONIG, R. L. DE: Drehimpulse des N -Kernes. *Naturwiss.* **16**, 335 (1928); **18**, 205 (1930).
54. — u. S. FRISCH: Kernmomente. *Physik. Z.* **32**, 457 (1931).
55. LAU, E.: Multiplexinterferenzspektroskop. *Z. Physik* **63**, 313 (1931).
- 55a. LOOMIS, F. u. R. W. WOOD: Nuclear Spin of K . *Phys. Rev.* **38**, 854 (1931).
56. LÖWENTHAL, H.: Zeemaneffekt und H.F.S. von Sb I. *Ebenda* **57**, 822 (1929).
57. MCLENNAN, J. C. u. E. ALLIN: H.F.S. of Tl III. *Lines. Proc. Roy. Soc. Lond.* **129**, 43 (1930).
58. MCLENNAN, J. C. u. W. DURNFORD: Zeeman Effect of Tl . *Lines. Ebenda* **129**, 48 (1930).
59. MCLENNAN, J. C. u. F. CRAWFORD: H.F.S. of Tl II. *Ebenda* **132**, 10 (1931).
60. MCLENNAN, J. C., A. B. MCLAY, u. F. CRAWFORD: Interpretation of H.F.S.- g (l)-Factors. *Ebenda* **133**, 652 (1931).
61. MEGGERS, W. F. u. K. BURNS: H.F.S. of La . *Lines. J. O. S. A.* **14**, 449 (1927).
62. MURAKAWA, K.: H.F.S. of Hg I. *Sci. Papers (Tokyo)* **16**, 243 (1931); **17**, 1 (1931).
63. NAGAOKA, H., SUGIURA, Y. u. T. MISHIMA: H. F. S. of Hg . *Ebenda* **13**, 217 (1923).
64. NILE, S. W.: Effective Nuclear Magnetic Moments from H.F.S. *Phys. Rev.* **38**, 375 (1931).
65. PAULI, W.: Zur Frage der Deutung der H.F.S. *Naturwiss.* **12**, 741 (1924).
66. RACAH, G.: Zur Theorie der H.F.S. *Z. Physik* **71**, 431 (1931).
67. — Isotopic Displacements in H.F.S. *Nature (Lond.)* **129**, 723 (1932).
68. RASETTI, F.: Raman Effect in Diatomic Gases. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **15**, 515 (1929).
69. RITSCHL, R.: H.F.S. in Spektren von Cu und Au . *Naturwiss.* **19**, 690 (1931).
70. RITSCHL, R. u. R. A. SAWYER: H.F.S. und Zeemaneffekt im Ba II. *Z. Physik* **72**, 36 (1931).
- 70a. ROSE, J. u. L. GRANATH: H.F.S. of Pb . *Phys. Rev.* **40**, 760 (1932).
71. SCHRAMMEN, A.: H.F.S. der Terme des Cd I. *Ann. Physik* **83**, 1161 (1927).
72. — H.F.S. einiger Cd I. Linien. *Ebenda* **87**, 638 (1928).
73. SCHÜLER, H.: Deutungsmöglichkeiten der Hg -H.F.S. *Naturwiss.* **18**, 895 (1930).
74. — H.F.S. im Li II. Spektrum. *Ann. Physik* **76**, 292 (1925); *Z. Physik* **42**, 487 (1927).
75. — Kernmomente von Li . *Z. Physik* **66**, 431 (1930).
76. — Neue Lichtquellen. *Ebenda* **35**, 323 (1926); **59**, 149 (1930).
77. — Struktur der Na - D -Linien. *Naturwiss.* **16**, 512 (1928).
78. SCHÜLER, H. u. H. BRÜCK: H.F.S. in Dublettspektren. *Z. Physik* **55**, 575 (1929).
79. — — H. F.S. in Triplettspektren. *Ebenda* **56**, 291 (1929).
80. — — H.F.S. und Kernmomente. *Ebenda* **58**, 735 (1929).
81. SCHÜLER, H. u. E. G. JONES: H.F.S. und Kernmomente des Hg . *Ebenda* **74**, 631 (1932).
82. — — H.F.S. und Isotopen von Pb . *Ebenda* **75**, 563 (1932).
83. — — Isotopenverschiebungseffekt bei Hg , Tl und Pb . *Ebenda* **76**, 14 (1932).

84. SCHÜLER, H. u. J. E. KEYSTON: Intensitätsmessungen in *Cd*-H.F.S. Ebenda 67, 433 (1931).
85. — — Isotopenverhältnisse und Kernmomente. Ebenda 68, 174 (1931).
86. — — Isotopenverschiebungseffekt beim *Tl*. Ebenda 70, 1 (1931).
87. — — Intensitätsänderungen von H.F.S. Ebenda 71, 413 (1931).
88. — — H.F.S. und Kernmomente des *Hg*. Ebenda 72, 423 (1931).
89. SCHÜLER, H. u. K. WURM: Struktur der *Li* 6708, und Isotopieeffekt. Naturwiss. 15, 971 (1927).
90. SHENSTONE, G.: H.F.S. in the *Cu* I. Spectrum. Phys. Rev. 37, 1023 (1931).
91. SHENSTONE, G. u. H. RUSSELL: Perturbed Series. Ebenda 39, 415 (1932).
92. TOLANSKY, S.: H.F.S. in Spectra of *Br* and *J*. Nature (Lond.) 127, 855 (1931).
93. — Die *g*(I)-Faktoren von *Cl*, *P* und *Al*. Z. Physik 74, 336 (1932).
94. — Nuclear Spin of *As*. Nature (Lond.) 129, 652 (1932).
95. WILLIAMS, E. W.: Applications of Interferometry. Methuen, London 1929.
96. WHITE, H. E.: H.F.S. in *Pr* II. Phys. Rev. 34, 1397 (1929).
97. — Interpretation of H.F.S. Ebenda 34, 1288, 1404 (1929).
98. — Theoretical Interpretation of H.F.S. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 16, 68 (1930).
99. — Nuclear Spin and H.F.S. Physic. Rev. 35, 441 (1930).
100. — Do Protons in the Nucleus possess Orbital Momentum? Ebenda 38, 2073 (1931).
101. — Relative Intensities in H.F.S. Ebenda 36, 1800 (1930).
102. WHITE, H. u. R. RITSCHL: H.F.S. in *Mn* I. Ebenda 35, 1146 (1930).
103. ZEEMAN, P., E. BACK u. S. GOUDSMIT: Zur H.F.S. des *Bi*. Z. Physik 66, 1 (1930).
104. ZEEMAN, P., H. GISOLF u. T. DE BRUIN: Nuclear Spin of *Re*. Nature (Lond.) 128, 637 (1931).

Eine vollständige Berücksichtigung der gesamten Literatur dieses Arbeitsgebietes ist uns aus Platzmangel leider nicht möglich. Wir haben uns daher vielfach nur auf solche Arbeiten beschränkt, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der Darstellung stehen. In bezug auf weitere Literatur sei auf R. C. GIBBS, Rev. Mod. Phys. 4, 278 (1932) hingewiesen.

Die Quadrupolstrahlung¹.

Von A. RUBINOWICZ und J. BLATON, Lemberg.

Mit 7 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
A. Die klassische Theorie		176
1. Die Entdeckung der Dipolstrahlung		176
2. Die Quadrupolstrahlung und die magnetische Dipolstrahlung .		179
3. ZEEMAN-Effekt der Quadrupollinien		182
4. Intensitäten		183
B. Die ältere Quantentheorie		187
5. Bezeichnung der Spektraltermine		187
6. Korrespondenzprinzip und Auswahlregeln		188
7. Metastabile Zustände		190
8. Natürliche Linienbreite		193
C. Die Quantenmechanik		193
9. Der ZEEMAN-Effekt der Quadrupollinien nach der Quanten- mechanik		193
10. Normale Quadrupolmultipletts		203
11. Interkombinationslinien		207
12. Absolute Intensitäten und Übergangswahrscheinlichkeiten . .		208
13. Erzwungene Dipolstrahlung		212
14. Dispersionsformel, f -Summensatz		214
Literaturverzeichnis		217

A. Die klassische Theorie.

1. Die Entdeckung der Dipolstrahlung. Das klassische Modell einer Lichtquelle bildet ein quasielastisch gebundenes Elektron, das um seine Ruhelage harmonische Schwingungen ausführt. — Dieses Modell liefert die bekannte Dipolstrahlung; aber nicht nur diese, sondern auch eine Quadrupolstrahlung, wenn die zweite Näherung berücksichtigt wird. Wir wollen hier kurz zunächst die Eigenschaften der Dipolstrahlung darstellen und erst dann zur Quadrupolstrahlung übergehen, um so die Ähnlichkeiten und charakteristischen Unterschiede zwischen beiden festzustellen.

Die folgenden Überlegungen setzen zunächst keine spezielle Bindungsart des Elektrons voraus und besitzen deshalb im Rahmen der klassi-

¹ Der vorliegende Bericht ist als eine Fortsetzung und theoretische Ergänzung des Artikels von F. BECKER u. W. GROTRIAN: Erg. exakt. Naturwiss. 7, 8 (1928) anzusehen.

schen Theorie allgemeine Gültigkeit. — Das elektromagnetische Feld eines bewegten Elektrons wird durch die retardierten Potentiale, das skalare Φ und das vektorielle \mathfrak{A} , eindeutig gegeben mittels der Relationen

$$\mathfrak{E} = -\text{grad } \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \quad \mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}. \quad (1)$$

\mathfrak{E} und \mathfrak{H} bedeuten die elektrische und magnetische Feldstärke, c die Lichtgeschwindigkeit.

Ist O ein fester Punkt im Raume, Q die jeweilige Lage des Elektrons von der Ladung $-e$, P der Aufpunkt in dem wir das el.m. (= elektromagnetische) Feld bestimmen, \mathbf{r} der von O nach Q , \mathbf{r}_1 der von Q nach P weisende Vektor (vgl. Abb. 1) und $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ die Geschwindigkeit des Elektrons (durch Punkte deuten wir die zeitliche Differentiation an), so gibt die klassische Elektrodynamik für die retardierten Potentiale Φ und \mathfrak{A} die folgenden Ausdrücke:

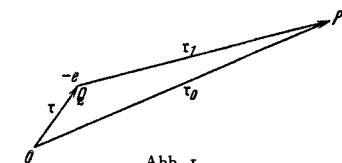


Abb. 1.
Zur Erläuterung der retardierten Potentiale.

$$\Phi(P) = \left[\frac{-e}{r_1 \left(1 - \frac{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_1)}{c r_1} \right)} \right]_{t - \frac{r_1}{c}}, \quad \mathfrak{A}(P) = \left[\frac{-e \mathbf{v}}{c r_1 \left(1 - \frac{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_1)}{c r_1} \right)} \right]_{t - \frac{r_1}{c}}. \quad (2)$$

Alle Größen auf der rechten Seite sind zur Latenzzeit $\tau = t - \frac{r_1}{c}$ zu nehmen. Die Dipolstrahlung erhält man daraus, indem man voraussetzt, daß: 1. die Schwingungsamplitude des Elektrons so klein ist, daß der zeitlich variable Vektor \mathbf{r}_1 durch den konstanten von O nach P weisenden Vektor \mathbf{r}_0 ersetzt werden kann und 2. die Geschwindigkeit \mathbf{v} des Elektrons so klein ist, daß zwar $\frac{\mathbf{v}}{c}$, nicht aber $\frac{\mathbf{v}^2}{c^2}$ berücksichtigt zu werden braucht.

Wir beschränken uns im folgenden durchwegs auf die Bestimmung des el.m. Feldes in der Wellenzone der schwingenden Punktladung, lassen also ohne dies besonders hervorzuheben, überall die Glieder fort, die schneller verschwinden als $\frac{1}{r_1}$ (r_1 Entfernung vom Aufpunkt zum bewegten Elektron).

Unter den obigen Voraussetzungen erhält man aus (2) für die Dipolstrahlung:

$$\Phi_D = -e \frac{1}{r_0^2 c} \left(\mathbf{v} \left(t - \frac{r_0}{c} \right) \cdot \mathbf{r}_0 \right), \quad \mathfrak{A}_D = -e \frac{1}{r_0 c} \mathbf{v} \left(t - \frac{r_0}{c} \right). \quad (3)$$

Dabei ist in Φ das konstante Glied $-\frac{e}{r_0}$ welches wir uns etwa durch eine positive Ladung $+e$ in O kompensiert denken können, fortgelassen worden. Für die Feldstärken erhalten wir dann durch Einsetzen von (3) in (1):

$$\mathfrak{E}_D = \frac{e}{c^2 r_0} \ddot{\mathbf{r}}_{\perp}, \quad \mathfrak{H}_D = [\mathbf{r}_0 \mathfrak{E}], \quad (4)$$

wobei $\ddot{\mathbf{r}}_{\perp}$ die Projektion von $\ddot{\mathbf{r}}$ auf die zu \mathbf{r}_0 senkrechte Ebene bedeutet. \mathbf{r}_0 ist der Einheitsvektor in der Richtung von \mathbf{r}_0 . Die Abhängigkeit des el. m. Feldes von der Beobachtungsrichtung \mathbf{r}_0 ist hier besonders einfach und kann leicht anschaulich gedeutet werden. Für einen im Aufpunkte P befindlichen Beobachter ist von der Elektronenbahn nur ihre Projektion auf die zu seiner Blickrichtung senkrechte Ebene „sichtbar“. Die el. Feldstärke in P ist dann nach (4), bis auf den richtungsunabhängigen Faktor $\frac{e}{c^2 r_0}$, gleich der Beschleunigung in der von P aus „sichtbaren“ Elektronenbahn.

Diese Richtungsabhängigkeit kommt in dem von ZEEMAN 1896 entdeckten und seinen Namen tragenden magneto-optischen Effekt besonders anschaulich zur Geltung. Als Modell einer Lichtquelle benützen wir dabei mit LORENTZ, der die im folgenden darzustellende Theorie der Erscheinung gleich nach ihrer Entdeckung gegeben hat, ein quasielastisch gebundenes Elektron. Ein solches Elektron führt eine harmonische Schwingung aus, deren Frequenz mit ν bezeichnet werde. Die allgemeinste Bewegung eines solchen quasielastisch gebundenen Elektrons in einem homogenen magnetischen Felde, läßt sich dann als Superposition dreier Eigenschwingungen darstellen, nämlich einer linearen in der Richtung des magnetischen Feldes und zweier zirkularer mit entgegengesetztem Umlaufssinn in der zum Felde senkrechten Ebene. Die Frequenz der linearen Schwingung wird durch das Magnetfeld nicht beeinflusst, ist also ν , während von den beiden zirkularen Schwingungen, die eine mit einer beschleunigten Frequenz $\nu + \Delta\nu$, die andere mit einer verzögerten $\nu - \Delta\nu$ verläuft. Der Umlauf des Elektrons mit der Frequenz $\nu + \Delta\nu$ bzw. $\nu - \Delta\nu$ erfolgt dabei um die Richtung des magnetischen Feldes im Sinne einer Rechts- bzw. Linksschraube. Die Verschiebung der Schwingungsfrequenz $\Delta\nu$ ist für die beiden zirkularen Komponenten gleich und beträgt:

$$\Delta\nu = \frac{eH}{4\pi m_0 c}$$

wenn H die (in Gauß gemessene) Stärke des Magnetfeldes und m_0 die Elektronenmasse ist. Ist z die Richtung des Magnetfeldes, so wird die Bewegung des Elektrons analytisch dargestellt durch:

$$\begin{aligned} x &= a_+ \cos(\omega_+ t + \alpha_+) + a_- \cos(\omega_- t + \alpha_-) \\ y &= a_+ \sin(\omega_+ t + \alpha_+) - a_- \sin(\omega_- t + \alpha_-) \\ z &= a_0 \cos(\omega_0 t + \alpha_0) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\omega_0 = 2\pi\nu; \quad \omega_{\pm} = 2\pi(\nu \pm \Delta\nu),$$

α und a sind Phasen und Amplituden der einzelnen Eigenschwingungen.

Ein Beobachter, der das Atom in der zu den Kraftlinien entgegengesetzten Richtung betrachtet (Längseffekt), sieht also eine rechts-

zirkuläre Schwingung mit der Frequenz $\nu - \Delta\nu$ und eine linkszirkuläre mit der Frequenz $\nu + \Delta\nu$. In einer Richtung senkrecht zum Felde (Quereffekt) sieht er dagegen die unverschobene Schwingung parallel zur Feldrichtung (π -Komponente) und zwei lineare Schwingungen senkrecht zum Felde (σ -Komponenten) mit den Frequenzen $\nu + \Delta\nu$ und $\nu - \Delta\nu$. Da sich das el.m. Feld direkt aus den „sichtbaren“ Bahnen bestimmt, so werden wir im Spektroskop, das ja die zusammengesetzte Schwingung in ihre Eigenschwingungen zerlegt, im Längseffekt zwei Linien (ZEEMAN-Dublett) mit den Frequenzen $\nu + \Delta\nu$ und $\nu - \Delta\nu$ beobachten, von denen die violettete linkszirkular, die röttere rechtszirkular polarisiert ist. Transversal werden wir dagegen drei Linien mit den Frequenzen ν , $\nu + \Delta\nu$ und $\nu - \Delta\nu$ (ZEEMAN-Triplett) wahrnehmen: die unverschobene Linie ν ist dabei parallel (π -Komponente), die beiden anderen sind senkrecht (σ -Komponenten) zum Feld polarisiert (Abb. 2). Die Bezeichnung parallele (π) und senkrechte (σ) Polarisation bezieht sich hier auf die Lage des elektrischen Vektors im Beobachtungsorte.

Im Spektralapparat wird also beim ZEE-MAN-Effekt sozusagen der elektrische Dipol direkt gesehen. Mit der Entdeckung des ZEE-MAN-Effektes war somit auch die der Dipolstrahlung gegeben.

Allerdings stellt die hier besprochene Theorie nur in sehr beschränktem Maße, nämlich nur bei den Singulettlinien die Beobachtungen richtig dar. Die überwiegende Mehrheit der Spektrallinien zeigt dagegen den anomalen ZEE-MAN-Effekt (vgl. Ziffer 9). Dies hat vor allem seine Ursache darin, daß die Elektronen ein Eigenmoment (Elektronenspin) besitzen.

2. Die Quadrupolstrahlung und die magnetische Dipolstrahlung. Wir dürfen erwarten, daß auch die charakteristischen Eigenschaften der Quadrupolstrahlung durch den ZEE-MAN-Effekt erfaßt werden. Um dies zu bestätigen, soll das el.m. Feld des Quadrupols angegeben werden. Es ist dann in den retardierten Potentialen auch die zweite Näherung zu berücksichtigen. Wir können nun r_1 nicht mehr als konstant ($= r_0$) ansehen, in genügender Näherung aber:

$$r_1 = r_0 - \frac{1}{r_0} (r r_0) \tag{6}$$

setzen, wie man aus der Abb. 1 leicht entnimmt. Für die Geschwindigkeit \mathbf{v} zur Latenzzeit $t - \frac{r_1}{c}$ erhalten wir dann:

$$\mathbf{v} \left(t - \frac{r_1}{c} \right) = \mathbf{v} \left(t - \frac{r_0}{c} \right) + \frac{1}{r_0 c} \dot{\mathbf{v}} \left(t - \frac{r_0}{c} \right) (r r_0). \tag{7}$$

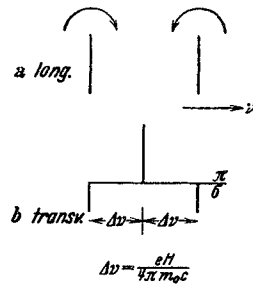


Abb. 2. Normaler ZEE-MAN-Effekt der Dipollinien: a im Längseffekt (Richtung des magnetischen Feldes gegen den Beobachter), b im Quereffekt (Richtung des magnetischen Feldes senkrecht zur Beobachtungsrichtung). — σ -Komponenten nach unten, π -Komponenten nach oben gezeichnet.

Lassen wir in Φ und \mathfrak{A} die Glieder fort, die eine Dipolstrahlung ergeben, so erhalten wir:

$$\Phi = -\frac{e}{2r_0^3 c^2} \frac{d^2}{d\tau^2} (\mathbf{r}_0 \mathbf{r})^2, \quad \mathfrak{A} = -\frac{e}{r_0^2 c^2} \frac{d}{d\tau} \{\dot{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_0 \mathbf{r})\}, \quad (8)$$

wo $\tau = t - \frac{r_0}{c}$. Das el.m. Feld berechnet sich dann aus (1) und (8) zu:

$$\mathfrak{E} = \frac{e}{c^3 r_0^3} \frac{d^2}{d\tau^2} \{(\mathbf{r}_0 \mathbf{r}) \dot{\mathbf{r}}_{\perp}\}, \quad \mathfrak{H} = \frac{e}{c^3 r_0^3} \frac{d^2}{d\tau^2} \{(\mathbf{r}_0 \mathbf{r}) [\mathbf{r}_0 \dot{\mathbf{r}}]\}, \quad (9)$$

wo $\dot{\mathbf{r}}_{\perp}$ die Projektion von $\dot{\mathbf{r}}$ auf die zum Fahrstrahl \mathbf{r}_0 senkrechte Ebene bedeutet. Es ist wieder wie bei der Dipolstrahlung:

$$\mathfrak{H} = [\dot{\mathbf{r}}_0 \mathfrak{E}].$$

Wir haben also auch hier ebene elektromagnetische Wellen vor uns. Um eine physikalische Interpretation für die Entstehung dieser Strahlung zu erhalten, zerlegen wir das el.m. Feld (9) in zwei Teile, mit den Potentialen Φ_Q, \mathfrak{A}_Q und Φ_M, \mathfrak{A}_M , die wie wir sehen werden, einer Quadrupolstrahlung und einer magnetischen Dipolstrahlung entsprechen. Wir setzen:

$$\Phi_Q = \Phi = -\frac{e}{2r_0^3 c^2} \frac{d^2}{d\tau^2} (\mathbf{r}_0 \mathbf{r})^2, \quad \mathfrak{A}_Q = -\frac{e}{2r_0^2 c^2} \frac{d^2}{d\tau^2} \{\mathbf{r}(\mathbf{r}_0 \mathbf{r})\} \quad (10a)$$

und

$$\Phi_M = 0, \quad \mathfrak{A}_M = \frac{e}{2r_0^2 c^2} \frac{d}{d\tau} [\mathbf{r}_0 [\mathbf{r} \dot{\mathbf{r}}]]. \quad (10b)$$

Für das elektromagnetische Feld der Quadrupol- bzw. magnetischen Dipolstrahlung erhalten wir dann:

$$\mathfrak{E}_Q = \frac{e}{2c^3 r_0^3} \frac{d^3}{d\tau^3} \{(\mathbf{r}_0 \mathbf{r}) \mathbf{r}_{\perp}\}, \quad \mathfrak{H}_Q = [\dot{\mathbf{r}}_0 \mathfrak{E}_Q] \quad (11a)$$

bzw.

$$\mathfrak{E}_M = -\frac{e}{2c^3 r_0^3} \frac{d^2}{d\tau^2} [\mathbf{r}_0 [\mathbf{r} \dot{\mathbf{r}}]], \quad \mathfrak{H}_M = \frac{e}{2c^3 r_0} \frac{d^2}{d\tau^2} [\mathbf{r} \mathbf{v}]_{\perp}. \quad (11b)$$

Wir betrachten zunächst das Feld $\mathfrak{E}_M, \mathfrak{H}_M$; dieses Feld verschwindet nur dann nicht, wenn das magnetische Umlaufmoment:

$$\mathfrak{m} = -\frac{e}{2c} [\mathbf{r} \mathbf{v}] \quad (12)$$

des Elektrons zeitlich veränderlich ist. Es ist ja nach (11b)

$$\mathfrak{H}_M = -\frac{1}{c^2 r_0} \ddot{\mathfrak{m}}_{\perp}, \quad -\mathfrak{E}_M = [\dot{\mathbf{r}}_0 \mathfrak{H}_M]. \quad (13)$$

Es drückt sich hier \mathfrak{H}_M genau so durch das magnetische Dipolmoment \mathfrak{m} aus, wie der elektrische Vektor \mathfrak{E}_D bei der Dipolstrahlung durch das elektrische Dipolmoment $-e\mathbf{r}$. Wir erhalten das Feld $\mathfrak{E}_M, \mathfrak{H}_M$ aus dem des elektrischen Dipols, wenn wir im letzteren $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ und $-e\mathbf{r}$ durch $\mathfrak{H}, -\mathfrak{E}$ und \mathfrak{m} ersetzen. Diese Strahlung ist deshalb als magnetische Dipolstrahlung zu bezeichnen. Sie verschwindet für ein durch

eine beliebige Zentralkraft gebundenes Elektron, da das magnetische Moment dem Impulsmoment proportional und letzteres konstant ist. Wirkt jedoch auf das Elektron ein äußeres Magnetfeld ein, so beschreibt m um das Magnetfeld eine Präzessionsbewegung und veranlaßt daher ein el.m. Wechselfeld von der Frequenz der Präzessionsbewegung¹.

Wir gehen zur Quadrupolstrahlung, also zum Felde $\mathfrak{E}_Q, \mathfrak{H}_Q$ über. Die Richtungsabhängigkeit des el.m. Feldes ist hier schon etwas komplizierter. Betrachten wir \mathfrak{E}_Q in (11a) so sehen wir, das zu dem in der Dipolstrahlung auftretenden r_{\perp} noch der Faktor $(r_0 r)$ hinzutritt. Die Projektion der Bahn auf die zur Blickrichtung senkrechte Ebene ist hier noch mit der Projektion der Bahn auf die Blickrichtung selbst multipliziert. Die Abhängigkeit des el.m. Feldes von der Beobachtungsrichtung läßt sich hier am besten analytisch verfolgen. Wir benützen ein kartesisches Koordinatensystem x, y, z mit dem Ursprung in O . Die Komponenten des Quadrupolmomentes:

$$Q_{xx} = -e \left(x^2 - \frac{1}{3} r^2 \right), \quad Q_{yy} = -e \left(y^2 - \frac{1}{3} r^2 \right), \quad Q_{zz} = -e \left(z^2 - \frac{1}{3} r^2 \right)$$

$$Q_{xy} = Q_{yx} = -e x y, \quad Q_{xz} = Q_{zx} = -e x z, \quad Q_{yz} = Q_{zy} = -e y z \quad (14)$$

wo x, y, z die Koordinaten des Elektrons bedeuten und $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ist, bilden einen symmetrischen Tensor (9). Die Komponenten des el.m. Feldes (11a) sind lineare Funktionen der dritten Ableitungen der Komponenten dieses Tensors. Wir betrachten nun das el.m. Feld im Aufpunkte P mit den Koordinaten:

$$x_0 = r_0 \cos \alpha \cos \varphi, \quad y_0 = r_0 \cos \alpha \sin \varphi, \quad z_0 = r_0 \sin \alpha \quad (15)$$

wo α den Winkel zwischen r_0 und der xy -Ebene, also die geographische Breite und φ , das von der positiven x -Achse gezählte Azimut, also die geographische Länge bedeutet. In P führen wir drei zu einander senkrechte Einheitsvektoren i', j', k' ein. i' möge die Richtung des Fahrstrahls r_0 besitzen, also entgegengesetzt der positiven Blickrichtung sein, j' mit der Tangente des Breitenkreises und k' mit der des Meridiankreises zusammenfallen und zwar so, daß die beiden Richtungen j' und k' wachsenden φ bzw. α entsprechen. Man erhält dann die folgende Darstellung für \mathfrak{E}_Q :

$$\mathfrak{E}_Q = \frac{e}{4c^3 r_0} \frac{d^3}{dt^3} \frac{1}{i} \left\{ \frac{e^{-2i\varphi}}{2} (x + iy)^2 \left(j' \cos \alpha - i k' \frac{\sin 2\alpha}{2} \right) + \right. \quad (16)$$

$$+ \frac{e^{2i\varphi}}{2} (x - iy)^2 \left(-j' \cos \alpha - i k' \frac{\sin 2\alpha}{2} \right) + e^{-i\varphi} z (x + iy) (j' \sin \alpha + i k' \cos 2\alpha)$$

$$\left. + e^{i\varphi} z (x - iy) (-j' \sin \alpha + i k' \cos 2\alpha) + i k' \sin 2\alpha \left[z^2 - \frac{1}{2} (x + iy)(x - iy) \right] \right\}$$

¹ Ebenso ist m in (13) nicht mehr konstant, wenn dem Elektron noch ein Spin beigelegt wird. Wegen der magnetischen Anomalie des letzteren erfolgt nämlich eine gleichförmige Präzession von m um die Achse des gesamten Impulsmomentes (9).

wo $i = \sqrt{-1}$ ist. x, y, z sind dabei die Koordinaten des Elektrons, während r_0, α, φ die Koordinaten des Aufpunktes P bedeuten. Diese komplexe Darstellung ist für den gleich zu besprechenden ZEEMAN-Effekt bequem.

Zur Veranschaulichung von (16) besprechen wir den Spezialfall der von einem linearen harmonischen Oszillator herrührenden Quadrupolstrahlung. Als Schwingungsrichtung wählen wir die z -Achse ($x = y = 0$). In (16) tritt dann nur das letzte Glied auf. \mathfrak{E} ist nun stets linear und zwar parallel zur Meridianrichtung polarisiert und seine Richtungsabhängigkeit wird durch $\sin 2\alpha$ gegeben. Das el.m. Feld verschwindet hier also für $\alpha = 0$ und $\alpha = \frac{\pi}{2}$. Es wird von diesem Quadrupol weder eine Strahlung in die Schwingungsrichtung noch in die dazu senkrechte Richtung emittiert. Das stärkste el.m. Feld tritt hier bei schräger Beobachtung unter 45° zur Schwingungsrichtung auf. Erfolgt die Schwingung des Oszillators mit der Frequenz ν , so hat das vom Quadrupol emittierte Licht die Frequenz 2ν , da ja z^2 mit dieser Frequenz schwingt.

3. ZEEMAN-Effekt der Quadrupollinien. Wir wenden uns nun zur Besprechung des ZEEMAN-Effektes der Quadrupollinien. Das magnetische Feld liege wie früher in der z -Richtung. Die Koordinaten des Elektrons im Felde sind durch (5) gegeben. Da in (16) diese Koordinaten quadratisch auftreten, so erhalten wir für die Quadrupolstrahlung die Emissionsfrequenzen $2\nu, 2\nu \pm \Delta\nu, 2\nu \pm 2\Delta\nu, \Delta\nu$ und $2\Delta\nu$. Von den Frequenzen $\Delta\nu$ und $2\Delta\nu$ sehen wir hier vorläufig ab. Der elektrische Vektor der einzelnen Schwingungskomponenten berechnet sich dann zu:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_{2\nu+2\Delta\nu} &= \gamma a_+^2 \operatorname{Re} \left\{ e^{i(\omega_e t + 2\alpha_+ - 2\varphi)} \left(\mathbf{j}' \cos \alpha - i \mathbf{k}' \frac{\sin 2\alpha}{2} \right) \right\} \\ \mathfrak{E}_{2\nu-2\Delta\nu} &= \gamma a_-^2 \operatorname{Re} \left\{ e^{i(\omega_e t + 2\alpha_- + 2\varphi)} \left(-\mathbf{j}' \cos \alpha - i \mathbf{k}' \frac{\sin 2\alpha}{2} \right) \right\} \\ \mathfrak{E}_{2\nu+\Delta\nu} &= \gamma a_0 a_+ \operatorname{Re} \left\{ e^{i(\omega_e t + \alpha_0 + \alpha_+ - \varphi)} (\mathbf{j}' \sin \alpha + i \mathbf{k}' \cos 2\alpha) \right\} \\ \mathfrak{E}_{2\nu-\Delta\nu} &= \gamma a_0 a_- \operatorname{Re} \left\{ e^{i(\omega_e t + \alpha_0 + \alpha_- + \varphi)} (-\mathbf{j}' \sin \alpha + i \mathbf{k}' \cos 2\alpha) \right\} \\ \mathfrak{E}_{2\nu} &= \gamma \operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{1}{2} a_0^2 e^{2i\alpha_0} - a_+ a_- e^{i(\alpha_+ + \alpha_-)} \right) e^{i\omega_e t} i \mathbf{k}' \sin 2\alpha \right\}, \end{aligned} \quad (17)$$

wo $\gamma = -\frac{e}{4c^3 r_0} (2\pi\nu_e)^3$ und $\nu_e = \frac{\omega_e}{2\pi}$ die jeweilig als unterer Index bei \mathfrak{E} angegebene Frequenz ist. Re zeigt an, daß rechts der Realteil zu nehmen ist. Da der Koeffizient von \mathbf{j}' die zum Felde senkrechte und der von \mathbf{k}' die zur Meridianrichtung parallele Komponente von \mathfrak{E} angibt, also $\mathbf{j}'a + i\mathbf{k}'b$ einer rechts- bzw. linkselliptisch polarisierten Welle entspricht, je nachdem a und b gleiches bzw. verschiedenes Vorzeichen besitzen, so ergeben sich für die einzelnen Komponenten folgende Polarisationsverhältnisse:

Tabelle 1. Polarisationsverhältnisse der ZEEMAN-Komponenten einer Quadrupollinie. Es bedeuten: r. = rechts, l. = links, z. = zirkular polarisiert, ell. = elliptisch polarisiert. π und σ bezeichnen lineare, parallele bzw. senkrechte Polarisation zur Meridianrichtung.

Frequenz	Quereffekt $\alpha = 0$	Polarisation			Längseffekt $\alpha = \frac{\pi}{2}$
		$0 < \alpha < \frac{\pi}{4}$	$\alpha = \frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{4} < \alpha < \frac{\pi}{2}$	
$2\nu + 2\Delta\nu$	σ	l. ell.	l. ell.	l. ell.	0
$2\nu - 2\Delta\nu$	σ	r. ell.	r. ell.	r. ell.	0
$2\nu + \Delta\nu$	π	r. ell.	σ	l. ell.	l. z.
$2\nu - \Delta\nu$	π	l. ell.	σ	r. ell.	r. z.
2ν	0	π	π	π	0

Man sieht zunächst, daß im *Längseffekt* ($\alpha = \frac{\pi}{2}$) das Aufspaltungs- und Polarisationsbild dem bei der Dipolstrahlung gleich ist. Es treten hier nur die beiden links- bzw. rechts-zirkularpolarisierten Komponenten $2\nu + \Delta\nu$ bzw. $2\nu - \Delta\nu$ auf.

Im *Quereffekt* beobachten wir dagegen jetzt ein für die Quadrupolstrahlung charakteristisches aus vier Komponenten bestehendes Aufspaltungsbild. Dabei sind die $2\nu \pm \Delta\nu$ -Komponenten parallel und die $2\nu \pm 2\Delta\nu$ -Komponenten senkrecht polarisiert. Die unverschobene Linie mit der Frequenz 2ν fehlt sowohl im Quer- als auch im Längseffekt. Sie erscheint nur bei *schräger* Beobachtungsrichtung, wo auch die einfach und doppelt verschobenen Komponenten auftreten. Das Aufspaltungs- und Polarisationsbild ist in Abb. 3 gezeichnet.

Das vom Elektron als Quadrupolstrahlung von der Frequenz $\Delta\nu$ bzw. $2\Delta\nu$ emittierte Licht besitzt die gleiche Polarisation wie das Licht mit der Frequenz $2\nu + \Delta\nu$ bzw. $2\nu + 2\Delta\nu$. Doch ergibt sich für die Frequenz $\Delta\nu$ nach (13) eine magnetische Dipolstrahlung (vgl. S. 181), die dann mitberücksichtigt werden muß.

4. *Intensitäten.* Die in einer bestimmten Richtung pro Flächen- und Zeiteinheit ausgestrahlte Energie ist durch den POYNTINGSchen Strahlungsvektor:

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] = \bar{\mathfrak{r}}_0 \cdot \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E}^2 \quad (18)$$

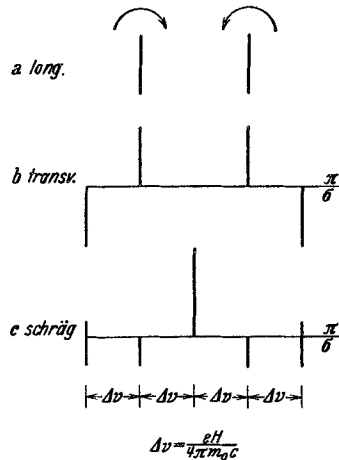


Abb. 3. Normaler ZEEMAN-Effekt der Quadrupollinien: a im Längseffekt, b im Quereffekt, c bei schräger Beobachtung unter 45° . σ -Komponenten nach unten, π -Komponenten nach oben gezeichnet. Die Strichlänge zeigt die Intensität der Komponenten an (vgl. Ziffer 4).

gegeben. Setzt man (17) in (18) ein, so erhält man nach Durchführung der Mittelung über die Zeit und die Phasen für die unter dem Winkel α beobachteten Intensitäten I der einzelnen ZEEMAN-Komponenten einer Quadrupolstrahlung:

$$\begin{aligned} I_{2\nu+2\Delta\nu} &= I_{2\nu-2\Delta\nu} = C \left(\cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 2\alpha}{4} \right) \\ I_{2\nu+\Delta\nu} &= I_{2\nu-\Delta\nu} = C (\sin^2 \alpha + \cos^2 2\alpha) \\ I_{2\nu} &= \frac{3}{2} C \sin^2 2\alpha, \end{aligned} \quad (19)$$

wo $C = \frac{1}{2} \frac{\pi^5 e^2 (2\nu)^6}{c^5 \nu_0^3} \overline{a_+^4}$ eine für alle Schwingungskomponenten gemeinsame Konstante ist, wenn wir annehmen, daß die Strahlung isotrop, also die Summe der Intensitäten der einzelnen Schwingungskomponenten (für ein verschwindendes Magnetfeld) von dem Winkel α unabhängig ist. Zum gleichen Resultat gelangt man auch, wenn man fordert, daß die gesamte Strahlung unpolarisiert sei¹. Beobachtet man durch einen Analysator, der nur die σ - bzw. π -Komponenten durchläßt, so erhält man gemäß (17) die entsprechenden Intensitäten, wenn man in (19) nur die trigonometrischen Funktionen mit α bzw. 2α beibehält.

Aus (19) ersehen wir, daß z. B. im Quereffekt ($\alpha = 0$) die vier hier auftretenden Komponenten mit gleicher Intensität erscheinen. Bei schräger Beobachtungsrichtung ($\alpha = 45^\circ$), bei der alle fünf Komponenten erscheinen, ist dagegen das Intensitätsverhältnis der unverschobenen zu den einfach und doppelt verschobenen gleich 6:2:3. Die doppelt verschobenen Komponenten sind dabei elliptisch polarisiert, wobei die Intensität der σ -Komponenten zweimal größer als die der π -Komponenten ist. In Abb. 3 entspricht die Länge der Striche diesen Intensitätsverhältnissen.

Wir müssen noch darauf hinweisen, daß ebenso wie bei der Dipolstrahlung, durch die hier entwickelte Theorie nur der ZEEMAN-Effekt der Singulettlinien, falls diese einer Quadrupolstrahlung entsprechen,

¹ Durch statistische Überlegungen läßt sich zeigen, daß:

$$(\alpha) \quad \overline{a_+^2} = \overline{a_-^2} = \frac{1}{2} \overline{a_0^2}$$

und

$$(\beta) \quad \overline{a_+^4} = 2(\overline{a_+^2})^2; \quad \overline{a_-^4} = 2(\overline{a_-^2})^2; \quad \overline{a_0^4} = 2(\overline{a_0^2})^2$$

gilt, wo durch das Überstreichen die Mittelwertbildung über viele Atome angedeutet wird.

(α) folgt direkt aus dem Gleichverteilungssatz, und bestimmt unter anderem die Intensitäten der ZEEMAN-Komponenten einer Dipolstrahlung.

(β) ergibt sich einfach aus einem Zusammenhang zwischen $\overline{V^2}$ und $(\overline{V})^2$ (V = Gesamtenergie; vgl. etwa CL. SCHÄFER, Einführung in die theoret. Physik Bd. 2, S. 453 [1921]).

Aus (α) und (β) folgt direkt, daß C in (19) für alle Komponenten den gleichen Wert hat.

wiedergegeben wird. Den anomalen ZEEMAN-Effekt der Quadrupollinien werden wir erst auf Grund der Quantentheorie besprechen können.

Wir wollen noch die gesamte in der Zeiteinheit von einem Quadrupol ausgestrahlte Energie betrachten. Man erhält sie, indem man den Zeitmittelwert des POYNTINGSchen Strahlungsvektors über eine Kugeloberfläche vom Radius r_0 integriert. Um die Rechnungen nicht zu komplizieren, gehen wir von dem auf S. 182 betrachteten linearen harmonischen Oszillator aus, der durch $z = a \cos(2\pi\nu t + \delta)$, $x = 0$, $y = 0$ gegeben ist. Es ergibt sich dann E_Q zu:

$$E_Q = \frac{e^2}{30c^3} \overline{\dot{z}^2} = \frac{2^2 \pi^6 e^2 c}{15 \lambda_Q^6} a^4, \quad (20)$$

wobei $\lambda_Q = \frac{1}{2} \frac{c}{\nu}$ die Wellenlänge des vom Quadrupol ausgestrahlten Lichtes ist. Die bei der von uns betrachteten Schwingung des Elektrons, vom Dipol mit der Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ausgestrahlte Energie ist dagegen gegeben durch:

$$E_D = \frac{2e^2}{3c^3} \overline{\dot{z}^2} = \frac{2^4 \pi^4 e^2 c}{3 \lambda^4} \cdot a^2 = \frac{\pi^4 e^2 c}{3 \lambda_Q^2} a^2. \quad (21)$$

Wir sehen hier die charakteristischen Unterschiede zwischen der vom Dipol und der vom Quadrupol ausgestrahlten Energie. Beim Dipol ist die ausgestrahlte Energie proportional dem Quadrat der Amplitude und umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge, während sie beim Quadrupol proportional der vierten Potenz der Amplitude und umgekehrt proportional der sechsten Potenz der Wellenlänge ist. Das Verhältnis der vom Quadrupol ausgestrahlten Energie zu der vom Dipol ausgestrahlten wird also im wesentlichen durch den Faktor $\left(\frac{2\pi a}{\lambda_Q}\right)^2$ bestimmt (35). Die Quadrupolstrahlung wird folglich um so stärker zur Geltung kommen, je größer die Amplitude der Bewegung und je kleiner die Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes ist. Im Bereich des sichtbaren Lichtes ($\lambda \sim 5 \cdot 10^{-5}$ cm) ergibt sich für dieses Verhältnis, wenn wir entsprechend den Atomdimensionen $a \sim 10^{-8}$ cm annehmen, die Größenordnung 10^{-6} .

Die vom Quadrupol ausgestrahlte Energie ist also sehr klein im Verhältnis zu der vom Dipol emittierten. Wir können daher die durch die Quadrupolstrahlung bewirkte Strahlungsdämpfung vernachlässigen. Die Dämpfungskonstante wird dann allein durch das vom Dipol ausgestrahlte Licht bestimmt. Die natürliche Halbwertsbreite der Quadrupolfrequenz 2ν ist also dieselbe wie die der Dipolfrequenz ν .

Andere Verhältnisse ergeben sich, wenn wir ein Modell betrachten, das nur eine Quadrupol- und keine Dipolstrahlung liefert (16). Ein sehr einfaches Beispiel dafür ist der Fall, wo zwei Elektronen sich um ein Zentrum O so bewegen, daß sie stets auf einer durch O gehenden Geraden

zu verschiedenen Seiten und in gleicher Entfernung von O liegen. Die Dipolstrahlung verschwindet für diesen Fall, da das Dipolmoment $\sum_{\nu} e_{\nu} \mathbf{r}_{\nu} = 0$ wird. Es bleibt dann nur eine Quadrupolstrahlung übrig, die eine viel geringere Strahlungsdämpfung bewirkt, so daß die Bewegung nun viel langsamer abklingt. Demnach wird auch die natürliche Halbwertsbreite des ausgestrahlten Lichtes viel kleiner.

Als Vorbereitung zu den in den nächsten Ziffern folgenden Überlegungen betrachten wir kurz den Fall einer mehrfach periodischen Bewegung mehrerer Elektronen. Alle unsere Resultate gelten auch in diesem Falle, wenn man nur in ihnen die einzelnen Quadrupolmomente durch ihre Summen über alle Elektronen ersetzt.

Für eine s -fach periodische Bewegung lassen sich die Koordinaten der Elektronen als s -fache Fourierreihen darstellen:

$$x_k = \frac{1}{2} \sum_{\tau_1 \dots \tau_s = -\infty}^{+\infty} x_k^{\tau_1 \dots \tau_s} e^{2\pi i \nu_{\tau_1 \dots \tau_s} t} \quad \text{usw.} \quad (22)$$

wo x_k die x -Koordinate des k -ten Elektrons bedeutet und die Kombinationsfrequenzen

$$\nu_{\tau_1 \dots \tau_s} = \tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2 + \dots + \tau_s \nu_s \quad (22a)$$

lineare Kombinationen der Grundfrequenzen $\nu_1 \dots \nu_s$ mit ganzzahligen Koeffizienten $\tau_1 \dots \tau_s$ sind. Da x_k reell ist, muß $x_k^{\tau_1 \dots \tau_s}$ konjugiert-komplex zu $x_k^{-\tau_1 \dots -\tau_s}$ sein. Für die Komponenten des Dipolmomentes ergibt sich eine ebensolche Darstellung:

$$P_x = \sum_k e_k x_k = \frac{1}{2} \sum_{\tau_1 \dots \tau_s = -\infty}^{+\infty} P_x^{\tau_1 \dots \tau_s} e^{2\pi i \nu_{\tau_1 \dots \tau_s} t} \quad \text{usw.} \quad (23)$$

mit den gleichen Kombinationsfrequenzen die in (22) auftreten. Die Fourierkoeffizienten $P_x^{\tau_1 \dots \tau_s}$ usw. bestimmen dabei die Intensität des mit der Frequenz $\nu_{\tau_1 \dots \tau_s}$ vom Dipol ausgestrahlten Lichtes.

Für die Komponenten des Quadrupolmomentes (14) ergeben sich die Fourierreihen:

$$Q_{xy} = \sum_k e_k x_k y_k = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_s = -\infty}^{+\infty} Q_{xy}^{\sigma_1 \dots \sigma_s} e^{2\pi i \nu_{\sigma_1 \dots \sigma_s} t} \quad \text{usw.} \quad (24)$$

Sie entstehen durch Multiplikation der Fourierreihen (22). Dabei addieren bzw. subtrahieren sich die Frequenzen der Fourierkomponenten von x_k und y_k . Für jede Kombinationsfrequenz

$$\nu_{\sigma_1 \dots \sigma_s} = \sigma_1 \nu_1 + \sigma_2 \nu_2 + \dots + \sigma_s \nu_s \quad (24a)$$

deren zugehöriger Fourierkoeffizient im Quadrupolmoment verschieden von Null ist, müssen daher die $\sigma_1 \dots \sigma_s$ sich als:

$$\sigma_1 = \tau_1^a + \tau_1^b, \quad \sigma_2 = \tau_2^a + \tau_2^b, \quad \dots \quad \sigma_s = \tau_s^a + \tau_s^b \quad (25)$$

so darstellen lassen, daß die zu $\tau_1^a \dots \tau_s^a$ und $\tau_1^b \dots \tau_s^b$ gehörigen Fourierkoeffizienten im Dipolmoment nicht verschwinden¹.

Die Intensität des vom Quadrupol mit der Frequenz $\nu_{\sigma_1 \dots \sigma_s}$ ausgestrahlten Lichtes bestimmt sich dann aus dem zu $\sigma_1 \dots \sigma_s$ gehörigen Fourierkoeffizienten im Quadrupolmoment (24).

B. Die ältere Quantentheorie.

5. **Bezeichnung der Spektraltermine.** Zunächst sei kurz an die in der Termanalyse der Spektren verwendete Symbolik erinnert. Eine ausführliche Darstellung findet der Leser im Artikel von BECKER u. GROTRIAN². Nach der RUSSELL-SAUNDERSchen Bezeichnung sind den Termen mit der resultierenden Impulsmomentquantenzahl des Bahnumlaufs:

$$L = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$$

die Symbole: $S, P, D, F, G \dots$

zugeordnet. Die Multiplizität r eines Terms wird durch einen Index links oben und die innere Quantenzahl J durch einen Index rechts unten an dem Termsymbol angezeigt. Sie bestimmt sich aus der Spinquantenzahl S zu $r = 2S + 1$. Die innere Quantenzahl J , die zugleich mit S ganz oder halbzahlig anzunehmen ist, entsteht durch vektorielle Zusammensetzung von L und S ; sie entspricht somit dem gesamten Impulsmoment des Atoms und ihr Zahlenwert liegt zwischen den durch die Ungleichung:

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

gegebenen Grenzen. Die Elektronenkonfiguration eines Terms wird, wenn nötig, vor das Termsymbol gesetzt; dabei werden die Quantenzustände der einzelnen Elektronen durch die Hauptquantenzahlen n , sowie durch die azimutalen Quantenzahlen l gekennzeichnet, wobei den Werten von l

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

die Symbole: s, p, d, f, \dots
zugeordnet werden.

Die Terme eines Atoms werden in zwei Klassen eingeteilt: in gerade und ungerade Terme, je nachdem die über alle Elektronen des Atoms erstreckte algebraische Summe:

$$l_1 + l_2 + \dots + l_n$$

eine gerade oder eine ungerade Zahl ist. Nach einem neueren Vorschlag (39), der sich für unsere Anwendungen als sehr vorteilhaft erweist,

¹ Dabei wurden jedoch die Fälle außer acht gelassen, in denen ein zu $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_s$ gehöriger Fourierkoeffizient im Dipolmoment verschwindet, trotzdem die zu $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_s$ gehörigen Fourierkoeffizienten in den einzelnen κ_k nicht verschwinden.

² Erg. exakt. Naturwiss. 7, 35. Im folgenden als B. u. G. zitiert.

kennzeichnen wir die ungeraden Terme durch eine kleine Null rechts oben am Termsymbol. Es bedeuten also S^0, P^0, D^0 , ungerade Terme und S, P, D , gerade Terme.

Die Frequenzen ν der Spektrallinien eines Atoms werden durch die Termwerte des Atoms festgelegt:

$$\nu_2^1 = T_2 - T_1, \quad T_a = -\frac{W_a}{h}, \quad (26)$$

wo T_a den Termwert und W_a die Energie des stationären Zustandes a bedeutet. h ist das PLANCKSche Wirkungsquantum. Die Emission der Spektrallinie ν_2^1 erfolgt bei einem Übergange des Atoms aus dem energie-reicheren Zustande 1 in den energieärmeren Zustand 2. Die durch die Lichtwelle fortgeführte Energie $h\nu_2^1$ ist gleich der Energiedifferenz zwischen den beiden stationären Zuständen 1 und 2. Die Intensitäten der Spektrallinien werden durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelt. Ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein im stationären Zustande 1 befindliches Atom spontan in den Zustand 2 übergeht gleich A_2^1 , so wird die Intensität J_2^1 dieser Spektrallinie gegeben durch:

$$J_2^1 = N_1 A_2^1 h \nu_2^1, \quad (27)$$

wenn N_1 die Anzahl der Atome im Zustande 1 bedeutet.

6. Korrespondenzprinzip und Auswahlregeln. Die Frage, ob die bei einem bestimmten Übergang emittierte Spektrallinie der Dipol- oder der Quadrupolstrahlung zuzuschreiben ist, beantwortet im Rahmen der älteren Quantentheorie das Korrespondenzprinzip und zwar in der folgenden Weise :

Der Übergang erfolge von einem durch die Quantenzahlen $n_1, n_2 \dots n_s$ nach einem durch die Quantenzahlen $m_1, m_2 \dots m_s$ charakterisierten Zustande. Diese Quantenzahlen legen die Zahlenwerte der Wirkungsvariablen $J_1, J_2 \dots J_s$ fest. Den Wirkungsvariablen $J_1 \dots J_s$ entsprechen in der klassischen Bewegung (22) die Grundfrequenzen $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_s$. Die Schwingungsfrequenzen des elektrischen Dipol- bzw. Quadrupolmomentes sind nach (22 a) bzw. (24 a) durch:

$$\nu_{\tau_1 \dots \tau_s} = \tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2 + \dots + \tau_s \nu_s \quad (28)$$

gegeben.

Das Korrespondenzprinzip ordnet nun dem Quantenübergange $n \rightarrow m$ im elektrischen Dipol- bzw. Quadrupolmoment der klassischen Bewegung jene Partialschwingung zu, für die:

$$\tau_1 = n_1 - m_1, \quad \tau_2 = n_2 - m_2, \quad \dots \tau_s = n_s - m_s \quad (29)$$

ist. Fehlt im Dipol- bzw. Quadrupolmoment der klassischen Bewegung, die diesem Übergange zugeordnete Partialschwingung vollständig, so ist dieser Übergang für die Dipol- bzw. Quadrupolstrahlung verboten. Auf diese Weise liefert das Korrespondenzprinzip die Auswahlregeln, die

die Anzahl der möglichen Termkombinationen, die für die Emission der Spektrallinien in Betracht kommen, einschränken.

Da nach (25) für jede Partialschwingung des Quadrupolmomentes, die zugehörigen σ_r gleich sind der Summe der τ_r zweier nicht verschwindender Partialschwingungen des Dipolmomentes, so folgt aus dem Korrespondenzprinzip, daß ein mit Quadrupolstrahlung verknüpfter Quantensprung zwischen zwei Zuständen nur dann verlaufen kann, wenn noch ein dritter Zustand existiert, mit dem diese beiden Zustände dipolmäßig kombinieren¹ (31, 11). Dipolkombinationen sind aber nach der empirisch gefundenen und später durch die Quantenmechanik streng bewiesenen LAPORTESchen Regel (50) nur zwischen geraden und ungeraden Termen erlaubt. Zwei Terme, die mit einem dritten dipolmäßig kombinieren, müssen also beide gerade oder beide ungerade sein, je nachdem der in Rede stehende dritte Term ungerade oder gerade ist. Es sind daher mit Quadrupolstrahlung verbundene Übergänge nur zwischen zwei geraden oder zwischen zwei ungeraden Termen möglich. Ein für die Dipolstrahlung erlaubter Übergang ist demnach für die Quadrupolstrahlung verboten und umgekehrt. Bei einem bestimmten Übergang kann also nicht gleichzeitig Dipol- und Quadrupolstrahlung ausgesandt werden (37, 18). Insbesondere sind für die Quadrupolstrahlung Übergänge gestattet bei denen kein einziges Elektron sein l ändert (Fall der Nebellinien).

Eine weitere Auswahlregel betrifft die innere Quantenzahl J . Bei einem Dipolübergang muß:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (30)$$

sein. Betrachten wir nun einen Quadrupolübergang vom Quantenzustand σ in den Zustand σ_1 . Es muß dann noch Quantenzustände σ' geben, die sowohl mit σ als auch mit σ_1 Dipollinien liefern. Da sich J bei den Dipolkombinationen $\sigma\sigma'$ und $\sigma'\sigma_1$ höchstens um 1 ändert, so kann es sich bei einem Quadrupolübergange $\sigma \rightarrow \sigma_1$ höchstens um 2 ändern. Wir erhalten daher für die Quadrupolstrahlung die Auswahlregel:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ oder } \pm 2. \quad (31)$$

Diese Auswahlregel für die Quadrupolstrahlung läßt sich ebenso wie die analoge für die Dipolstrahlung, durch eine Anwendung des Satzes von der Erhaltung des Impulsmomentes auf das System „Atom + ausgestrahltes el.m. Feld“ ableiten (vgl. 33, 34). Die besprochenen Auswahlregeln gelten auch nach der Quantenmechanik (37) streng bei beliebiger Koppelung der Elektronen im Atom, sofern keine äußeren Störungen durch elektrische oder magnetische Felder vorliegen (vgl. Ziffer 13).

¹ Die gleiche Auswahlregel gilt auch beim Ramaneffekt.

Aus (25) folgt, daß jede Spektrallinie, deren Frequenz sich als Summe bzw. Differenz der Frequenzen zweier Dipollinien darstellen läßt, beim Fehlen äußerer Störungen als eine Quadrupollinie anzusprechen ist. Je nachdem der den beiden Dipolübergängen gemeinsame Term gerade bzw. ungerade ist, verläuft der in Rede stehende Quadrupolübergang zwischen zwei ungeraden bzw. zwei geraden Termen. Würde man also bloß die Dipolstrahlung berücksichtigen, so wären alle aus dem RITZschen Kombinationsprinzip folgenden Frequenzen verboten. Gerade das zwar seltene, aber immerhin außer Zweifel gestellte Auftreten dieser „verbotenen“ Frequenzen unter Bedingungen, die ein Durchbrechen der Auswahlregeln durch äußere Störungen ganz unwahrscheinlich machten, wie z. B. die von DATTA (10) in Absorption beobachteten *SD*-Kombinationen der Alkalimetalle, führte dazu, daß zur Erklärung dieser Linien noch die Quadrupolstrahlung herangezogen wurde (11).

Es sei hier noch auf die Sonderstellung des Wasserstoffatoms hingewiesen. Da seine Energieniveaus von l nicht abhängen, so ist hier eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen geraden und ungeraden Termen nicht gegeben. Ein Quantenübergang zwischen zwei ins Auge gefaßten Energieniveaus kann daher eventuell sowohl unter Aussendung einer Dipol- als auch einer Quadrupolstrahlung vor sich gehen.

Auch für die *magnetische Dipolstrahlung* ergibt das Korrespondenzprinzip eine Auswahlregel. Der gleichförmigen Präzession des magnetischen Momentes m des Atoms um die Achse des gesamten Impulsmomentes (vgl. Anm. S. 81) (die mit der der Wirkungsvariablen $2\pi J$ entsprechenden Grundfrequenz erfolgt), entspricht quantentheoretisch nach (29) ein Sprung der inneren Quantenzahl J um ± 1 , wobei alle übrigen Quantenzahlen ungeändert bleiben. Bei einem mit einer magnetischen Dipolstrahlung verknüpften Übergange muß also demnach:

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta L = 0, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta n = 0$$

sein (9).

Es handelt sich hier also um Übergänge zwischen den Niveaus eines mehrfachen Terms. Es ist aber zu berücksichtigen, daß diese Übergänge auch für die Quadrupolstrahlung gestattet sind, so daß hier eine gemischte Strahlung auftritt. Eine Linie dieser Art wurde im *Hg* II-Spektrum ($^2D_{3/2}^1 - ^2D_{5/2}^1$, $\lambda = 6646,7 \text{ \AA}$) gefunden (11a).

7. Metastabile Zustände. Unter den Quantenzuständen eines Atoms spielen die metastabilen eine besondere Rolle. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß von ihnen aus keine mit den Auswahlregeln für die Dipolstrahlung verträglichen Übergänge zu tieferen Zuständen möglich sind. Es können aber wohl von diesen Zuständen aus spontane Quadrupolübergänge stattfinden, falls sie nach den Auswahlregeln für die Quadrupolstrahlung gestattet sind. Dies muß nicht immer der Fall sein; so sind z. B. in den Erdalkalien (mit Ausnahme des *Ba*) und den höheren

Homologen Zn , Cd und Hg , die beiden metastabilen Terme 3P_2 und 3P_0 ungerade, während der einzige noch tiefer gelegene Term nämlich der Normalzustand 1S_0 ein gerader Term ist. Die Übergänge ${}^1S_0 - {}^3P_{0,2}$ sind hier also nicht nur für die Dipol- sondern auch für die Quadrupolstrahlung verboten¹. Ist aber von einem metastabilen Zustande spontane Quadrupolstrahlung möglich, so wird die natürliche Lebensdauer dieses Zustandes durch die Quadrupolübergangswahrscheinlichkeiten bestimmt. Da nach korrespondenzmäßigen Schätzungen die Übergangswahrscheinlichkeit für eine Quadrupolstrahlung im optischen Gebiet etwa 10^{-6} mal kleiner ist, als die für eine Dipolstrahlung und die natürliche Lebensdauer eines instabilen Zustandes d. h. eines Zustandes, von dem auch Dipolübergänge nach tieferen Termen gestattet sind, von der Größenordnung 10^{-8} Sekunden ist, so ergibt sich für die natürliche Lebensdauer eines metastabilen Zustandes von dem aus spontane Quadrupolstrahlung möglich ist, die Größenordnung von etwa 10^{-2} Sekunden. Es wird allerdings von den äußeren Umständen abhängen, ob diese lange Lebensdauer tatsächlich verwirklicht wird. Bei größeren Dichten werden beispielsweise die metastabilen Zustände noch vor Ablauf ihrer natürlichen Lebensdauer durch Zusammenstöße zerstört werden. Ebenso zerstört Lichtanregung die metastabilen Zustände, indem sie die Atome in andere Quantenzustände überführt oder ionisiert.

Als Beispiel betrachten wir die tiefen Terme des Sauerstoffatoms $O I$. Wir haben hier den Vertreter eines Atoms mit sechs Valenzelektronen, die im Grundzustande sämtlich als s - und p -Elektronen gebunden sind. Die tiefen Terme werden durch die Konfiguration $2s^2 2p^4$ gebildet. Die s -Elektronen brauchen wir nicht weiter zu berücksichtigen, da sie eine abgeschlossene Schale bilden. Die durch die vier äquivalenten p -Elektronen (äquivalent nennen wir Elektronen mit gleichem n und l) gebildeten Terme lassen sich auf Grund des PAULISchen Lückensatzes angeben. Danach sind Zahl und Charakter der Terme, die zu einer Konfiguration von äquivalenten Elektronen gehören, dieselben wie bei einer Konfiguration von Elektronen, die zusammen mit den vorhandenen Elektronen eine abgeschlossene Schale bilden. Da sich in der abgeschlossenen p -Schale nach dem PAULI-Prinzip sechs Elektronen befinden, so fehlen dem $O I$ zwei $2p$ -Elektronen zum Abschluß der Schale. Es muß also $2p^4$ dieselben Terme wie $2p^2$ liefern. Die Konfiguration $2p^2$ entspricht dem $O III$ (zweifach ionisiertes Sauerstoffatom). Die Termanalyse des

¹ Daß die Linie ${}^1S_0 - {}^3P_2$ in Hg bei fast völliger Ausschaltung zwischen atomarer Störungen beobachtet wurde, scheint nach BOWEN auf eine Kopplung zwischen Kern- und Elektronenspin hinzuweisen, die ähnlich wie ein starkes Magnetfeld ein Durchbrechen der Auswahlregel für J bewirkt, so daß dieser Übergang als Dipolübergang zustande kommt. Eine Oktupolstrahlung, die gelegentlich vermutet wurde (18), kommt wegen der Auswahlregel $J + J' \geq 3$ (vgl. Anm. S. 205) nicht in Frage.

OIII findet der Leser sehr genau bei B. u. G., S. 40ff. dargestellt. Das in Abb. 4 gezeichnete Schema für die tiefen Terme des OI zeigt daher dieselbe Struktur wie das von OIII. Nur der 3P -Term ist im Gegensatz zu

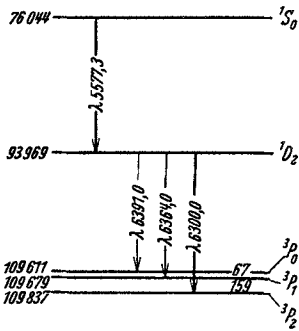


Abb. 4. Die metastabilen Grundterme des OI. Links sind die von HOPFIELD (17) korrigierten Termwerte von FRERICHS (12) angeführt. Nur die beobachteten Quadrupollinien sind eingezeichnet¹. (Nach A. SOMMERFELD: Atombau u. Spektrallinien. 5. Aufl. [1931] S. 476.)

OIII invertiert, d. h. es liegen die Niveaus mit größerem J tiefer als die mit kleinerem J . Die eingezeichneten Terme sind (ebenso wie die analogen in OIII) alle gerade, da sie sämtlich zur Konfiguration $2s^2 2p^4$ (in OIII zu $2s^2 2p^2$) gehören. Die entsprechenden Quantenzustände sind also metastabil, da nach „unten“ nur Quadrupolübergänge stattfinden können.

Reich an metastabilen Zuständen sind die Elemente der Eisen-, Palladium- und Platinreihe. Dies ergibt sich daraus, daß die tiefsten Terme dieser Reihe durch s - und d -Elektronen gebildet werden, denen die L -Werte 0 bzw. 2 entsprechen. Die aus diesen Konfigurationen stammenden Terme sind also alle gerade und kombinieren daher nicht dipolmäßig

Tabelle 2. Termwerte für die metastabilen Zustände des FeII nach RUSSELL (38) in Wellenzahlen. Bei zwei gleichartigen Termen bezeichnet a den tieferen, b den höheren Term.

Termsymbol	ν	$\Delta\nu$	Termsymbol	ν	$\Delta\nu$	
a $^6D_{9/2}$	0.00	384.80	b $^4P_{3/2}$	20830.44	981.49	
	$D_{7/2}$	384.80		$P_{3/2}$	21811.93	597.78
	$D_{5/2}$	667.65		$P_{1/2}$	22409.71	
	$D_{3/2}$	862.55				
	$D_{1/2}$	976.96				
a $^4F_{9/2}$	1872.56	557.60	b $^4F_{9/2}$	22637.15	173.13	
	$F_{7/2}$	2430.16		$F_{7/2}$	22810.28	128.93
	$F_{5/2}$	2837.91		$F_{5/2}$	22939.21	92.04
	$F_{3/2}$	3117.49	279.58	$F_{3/2}$	23031.25	
			a $^6S_{5/2}$	23317.61		
a $^4D_{7/2}$	7955.24	436.66	a $^4G_{11/2}$	25428.78	376.43	
	$D_{5/2}$	8391.90		$G_{9/2}$	25805.21	176.30
	$D_{3/2}$	8680.37		$G_{7/2}$	25981.51	73.84
	$D_{1/2}$	8846.72		$G_{5/2}$	26055.35	
a $^4P_{3/2}$	13474.36	198.68	b $^4D_{7/2}$	31483.10	- 95.28	
	$P_{3/2}$	13673.04		$D_{5/2}$	31387.82	- 23.51
	$P_{1/2}$	13904.74		$D_{3/2}$	31364.31	3.99
				$D_{1/2}$	31368.30	

¹ Außer den in der Abb. 4 eingezeichneten Übergängen wäre zwischen den Niveaus dieser Abbildung der Quadrupolübergang $^3P_2 - ^1S_0$ möglich; die Quadrupolübergänge $^3P_{0,1} - ^1P_0$ sind nach dem Zusatzverbot (56) in Ziff. 10 nicht gestattet.

miteinander. Beobachtet wurden aber in dieser Gruppe bisher nur Quadrupollinien, die Übergängen zwischen den metastabilen Zuständen des Eisenions (Fe^+) entsprechen. Die von RUSSELL (38) sehr genau durchgeführte Analyse des $Fe\ II$ -Spektrums ergab neun tiefe metastabile gerade Terme. Die entsprechenden Termwerte sind in Tabelle 2 angeführt. Alle Terme bis auf b^4D sind invertiert. Dem Normalzustand wurde der Termwert Null beigelegt.

8. Natürliche Linienbreite. Das Korrespondenzprinzip legt auch die natürliche Linienbreite der Spektrallinien fest. Die Quantenübergänge bedingen nämlich eine Unterbrechung der Bewegungszustände der Elektronen in den stationären Zuständen. Eine solche Unterbrechung bewirkt eine Unschärfe der hier auftretenden Frequenzen, ganz analog wie in der LORENTZschen Theorie der Stoßdämpfung. Einer Unschärfe der Frequenzen entspricht aber eine solche der Energieniveaus und zwar erhält man für die Halbwertsbreite der Energie des Quantenzustandes σ den Wert:

$$\Delta E_\sigma = \gamma_\sigma \frac{\hbar}{2\pi}, \quad (32)$$

wo γ_σ durch:

$$\gamma_\sigma = \sum_{\substack{\sigma_1 \\ E_\sigma > E_{\sigma_1}}} A_{\sigma_1}^\sigma \quad (33)$$

gegeben ist. $A_{\sigma_1}^\sigma$ bedeutet dabei die spontane Übergangswahrscheinlichkeit für den Sprung $\sigma \rightarrow \sigma_1$. Die natürliche Halbwertsbreite einer beim Übergang $\sigma \rightarrow \sigma_1$ entstehenden Spektrallinie beträgt dann $\frac{\hbar}{2\pi} (\gamma_\sigma + \gamma_{\sigma_1})$.

Der Normalzustand ist in jedem Atom vollkommen scharf bestimmt, da offenbar hier $\gamma_\sigma = 0$ wird. Die metastabilen Zustände besitzen eine viel geringere Unschärfe als die übrigen angeregten stationären Zustände; von ihnen sind ja keine Dipol- also bestenfalls Quadrupolübergänge möglich, die eine viel kleinere Übergangswahrscheinlichkeit besitzen. Dementsprechend sind bei Quadrupolübergängen Spektrallinien mit einer extrem kleinen natürlichen Halbwertsbreite nur dann zu erwarten, wenn sie durch einen Übergang von einem metastabilen Zustand in einen ebensolchen oder in den Grundzustand entstehen.

C. Die Quantenmechanik.

9. Der ZEEMAN-Effekt der Quadrupollinien nach der Quantenmechanik. Die ältere Quantentheorie vermochte, abgesehen von den Auswahlregeln, keine *exakten* quantitativen Angaben über die Intensitäten der Spektrallinien zu machen. Dazu waren die Aussagen des Korrespondenzprinzips zu unbestimmt. Erst der Quantenmechanik gelang es, dieses Problem erfolgreich zu lösen (RUBINOWICZ [36, 37]) und damit die Übergangswahrscheinlichkeiten exakt zu bestimmen.

Man gelangt in der Wellenmechanik zu den richtigen Intensitäten der Spektrallinien, wenn man vom folgenden Bilde ausgeht (21):

An Stelle des punktförmigen Elektrons der älteren Quantentheorie denken wir uns bei einem bestimmten Übergange $\sigma \rightarrow \sigma_1$ eine kontinuierlich verteilte Ladungswolke, mit der orts- und zeitabhängigen Ladungs- und Stromdichte ϱ und \mathfrak{J} , gegeben durch:

$$\varrho = -e u_\sigma u_{\sigma_1}^*, \quad \mathfrak{J} = -\frac{e\hbar}{4\pi i m_0} (u_\sigma \text{grad } u_{\sigma_1}^* - u_{\sigma_1}^* \text{grad } u_\sigma) \quad (34)$$

* zeigt die Bildung des konjugiert-komplexen Wertes an, u_σ und u_{σ_1} sind dabei die zu den Quantenzuständen σ und σ_1 gehörigen Eigenfunktionen; sie sind zeitlich periodisch:

$$u_\sigma = \psi_\sigma(xyz) e^{2\pi i \frac{E_\sigma}{h} t}, \quad (35)$$

wobei E_σ den Energiewert des stationären Zustandes σ bedeutet¹. Für ein bestimmtes Atomsystem lassen sich die zeitfreien Eigenfunktionen ψ_σ aus einem Eigenwertproblem bestimmen. Wir wollen auf diese Frage nicht weiter eingehen. Bezüglich der formellen und prinzipiellen Seite des Problems sei der Leser auf die Referate von H. THIRRING (Ergebn. exakt. Naturwiss., Bd. 7, S. 384 und O. HALPERN u. H. THIRRING, ebenda Bd. 8, S. 367) verwiesen.

Die Strom- und Ladungsdichte, die dem Übergange $\sigma \rightarrow \sigma_1$ zugeordnet ist, schwingt nach (34) und (35) mit der Frequenz:

$$\nu_{\sigma_1}^\sigma = \frac{E_\sigma - E_{\sigma_1}}{h}$$

in Übereinstimmung mit der BOHRschen Frequenzbedingung.

Nach der klassischen Elektrodynamik erzeugt eine mit der Frequenz ν schwingende Ladungswolke im Raume ein el.m. Wellenfeld von derselben Frequenz und strahlt daher Energie und Impulsmoment aus. Die ausgestrahlte Energie bestimmt sich dabei aus dem Dipol- und Quadrupolmoment der Ladungswolke². Da wir jetzt kontinuierlich ausgedehnte Ladungen haben, so sind die Komponenten des Dipol- und Quadrupolmomentes durch die Integrale:

$$P_x = \int x \varrho d\tau \text{ usw.} \quad Q_{xy} = \int xy \varrho d\tau \text{ usw.} \quad (36)$$

gegeben, wo $d\tau$ das Raumelement bedeutet und die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist. Das zu dem Übergange $\sigma \rightarrow \sigma_1$ gehörige P_x bzw. Q_{xy} bezeichnen wir mit $P_x^{\sigma\sigma_1}$ bzw. $Q_{xy}^{\sigma\sigma_1}$. Die Gesamtheit der

¹ Um die folgenden Überlegungen nicht zu komplizieren, führen wir sie für ein Einelektronenproblem durch. Unsere Endergebnisse gelten aber auch für ein Mehrelektronenproblem.

² Die höheren Momente brauchen wir nicht zu berücksichtigen, da wir annehmen, daß die Dimensionen der Ladungswolke klein gegenüber der Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes sind.

$P_x^{\sigma\sigma_1}$ ebenso wie die der $Q_{xy}^{\sigma\sigma_1}$ läßt sich in eine Matrix anordnen. Die Matrixelemente $P_x^{\sigma\sigma_1}$ bzw. $Q_{xy}^{\sigma\sigma_1}$ bestimmen die Intensität des bei einem Dipol- bzw. Quadrupolübergange ausgestrahlten Lichtes.

Zur Berechnung des el.m. Feldes bei einem Quadrupolübergange haben wir nur in Gl. (16) (Ziffer 2) die $-e(x+iy)^2$ usw. durch die in (36) angegebenen $Q_{(x+iy)^2}$ usw. zu ersetzen (35).

Zunächst besprechen wir vom Standpunkte der Quantenmechanik den ZEEMAN-Effekt der Quadrupollinien (36).

In einem magnetischen Felde werden die Energiewerte E_σ des Atoms aufgespalten. Aus einem Quantenzustande σ mit der inneren Quantenzahl J werden im Magnetfelde $2J+1$ Quantenzustände mit den Energien:

$$E_{\sigma M} = E_\sigma + g o M h; \quad M = -J, -J+1, \dots +J. \quad (37)$$

M ist die magnetische Quantenzahl, $o = \frac{eH}{4\pi m_o c}$ die Larmorfrequenz ($= \Delta\nu$ in Ziffer 2). Der LANDÉsche Aufspaltungsfaktor

$$g = 1 + \frac{1}{2} \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \quad (38)$$

trägt der Tatsache des Elektronenspins Rechnung. Die im ZEEMAN-Effekt auftretenden Frequenzen bestimmen sich dann aus der BOHRschen Frequenzbedingung zu:

$$\nu_{\sigma_1 M_1}^{\sigma M} = \nu_{\sigma_1}^\sigma + o(g_\sigma M - g_{\sigma_1} M_1), \quad (39)$$

wo $\nu_{\sigma_1}^\sigma$ die Frequenz der unverschobenen Linie bedeutet. Für die ZEEMAN-Komponenten einer Dipollinie gilt die Auswahlregel:

$$|\Delta M| \leq 1. \quad (40)$$

Da an Stelle eines Quadrupolüberganges das Atom zwei aufeinanderfolgende Dipolübergänge ausführen kann (vgl. Ziffer 6), so gilt für M bei der Quadrupolstrahlung die Auswahlregel:

$$|\Delta M| \leq 2. \quad (41)$$

Damit ist die Zahl und die Lage der Aufspaltungskomponenten bestimmt. Um die Polarisationen und Intensitäten anzugeben, müssen wir nach (36) die Quadrupolmomente für die einzelnen Übergänge bestimmen. Setzen wir:

$$L_{(x+iy)^2}^{\sigma\sigma_1} = \int \psi_\sigma(x+iy)^2 \psi_{\sigma_1}^* d\tau \text{ usw.}, \quad (42)$$

so wird nach (35) und (36):

$$Q_{(x+iy)^2}^{\sigma\sigma_1} = -e L_{(x+iy)^2}^{\sigma\sigma_1} e^{2\pi i \nu_{\sigma_1}^\sigma t}. \quad (43)$$

Die $L_{(x+iy)^2}$ entsprechen dabei den Koeffizienten der Fourierentwicklung von $(x+iy)^2$ in der klassischen Theorie (analog Gl. 24).

Quantenmechanisch erhält man dann für das dem Quadrupolübergänge $\sigma \rightarrow \sigma_1$ entsprechende el.m. Feld aus (16) und (43):

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} = & -e \frac{2\pi^3 \nu^3}{c^3} \frac{e^{2\pi i \nu \frac{\sigma}{\sigma_1} (t - \frac{r_0}{c})}}{r_0} \left\{ \frac{e^{-2i\varphi}}{2} L_{(x+iy)^2}^{\sigma \sigma_1} \left(\mathbf{j}' \cos \alpha - i \mathbf{k}' \frac{\sin 2\alpha}{2} \right) \right. \\ & + \frac{e^{2i\varphi}}{2} L_{(x-iy)^2}^{\sigma \sigma_1} \left(-\mathbf{j}' \cos \alpha - i \mathbf{k}' \frac{\sin 2\alpha}{2} \right) + e^{-i\varphi} L_{z(x+iy)}^{\sigma \sigma_1} (\mathbf{j}' \sin \alpha + i \mathbf{k}' \cos 2\alpha) \\ & \left. + e^{i\varphi} L_{z(x-iy)}^{\sigma \sigma_1} (-\mathbf{j}' \sin \alpha + i \mathbf{k}' \cos 2\alpha) + i \mathbf{k}' \sin 2\alpha L_{z^2 - \frac{x}{2}(x+iy)(x-iy)}^{\sigma \sigma_1} \right\}. \end{aligned} \quad (44)$$

Ist z die Richtung der magnetischen Kraftlinien, so entsprechen die $L_{(x+iy)^2}$ usw. direkt bestimmten Änderungen der magnetischen Quantenzahl M , so daß für einen bestimmten Übergang $M \rightarrow M_1$ nur je eines der fünf Glieder in (44) von Null verschieden ist. Um dies einzusehen, brauchen wir bloß zu berücksichtigen, daß nach der Quantenmechanik (Matrizenmultiplikation) z. B. :

$$L_{z(x+iy)}^{\sigma \sigma_1} = \sum_{\sigma'} z_{\sigma'}^{\sigma} (x+iy)_{\sigma_1}^{\sigma'}, \quad (45)$$

wo $z_{\sigma'}^{\sigma}$ und $(x+iy)_{\sigma_1}^{\sigma'}$ mit dem Dipolmoment in der nachstehenden Weise zusammenhängen:

$$P_z^{\sigma \sigma'} = -e z_{\sigma'}^{\sigma} e^{2\pi i \nu \frac{\sigma}{\sigma'} t}, \quad P_x^{\sigma \sigma_1} + iP_y^{\sigma \sigma_1} = -e (x+iy)_{\sigma_1}^{\sigma'} e^{2\pi i \nu \frac{\sigma'}{\sigma} t}.$$

$P_z^{\sigma \sigma'}$ entspricht nun einem Dipolübergänge bei dem die magnetische Quantenzahl M ungeändert bleibt, während $P_x^{\sigma \sigma_1} + iP_y^{\sigma \sigma_1}$ zu einem Dipolübergänge $M \rightarrow M-1$ gehört. Soll ein Glied $z_{\sigma'}^{\sigma} (x+iy)_{\sigma_1}^{\sigma'}$ in der Summe (45) nicht verschwinden, so muß σ' dieselbe magnetische Quantenzahl M wie σ besitzen und die magnetische Quantenzahl des Zustandes σ_1 muß gleich $M-1$ sein. Es muß daher $L_{z(x+iy)}$ einem Übergänge $M \rightarrow M-1$ zugeordnet werden. Man sieht dann gleich ein, daß $L_{(x+iy)^2}$, $L_{(x-iy)^2}$ bzw. $L_{z^2 - \frac{x}{2}(x+iy)(x-iy)}$ den Übergängen von M nach $M-2$, $M+2$ bzw. M entsprechen.

Durch die Zuordnung der $L_{z(x+iy)}$ usw. zu den einzelnen Quadrupolübergängen sind schon die Polarisationsverhältnisse der zugehörigen ZEEMAN-Komponenten gegeben. Man kann sie unmittelbar aus (44) ablesen und findet sie in Tabelle 3 übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 3. Polarisation der Aufspaltungskomponenten beim anomalen ZEEMAN-Effekt. Bezeichnungen wie in Tabelle 1.

Übergang	Quereffekt $\alpha = 0$	Polarisation			Längseffekt $\alpha = \frac{\pi}{2}$
		$0 < \alpha < \frac{\pi}{4}$	$\alpha = \frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{4} < \alpha < \frac{\pi}{2}$	
$M \rightarrow M-2$	σ	l. ell.	l. ell.	l. ell.	0
$M \rightarrow M+2$	σ	r. ell.	r. ell.	r. ell.	0
$M \rightarrow M-1$	π	r. ell.	σ	l. ell.	l. z.
$M \rightarrow M+1$	π	l. ell.	σ	r. ell.	r. z.
$M \rightarrow M$	0	π	π	π	0

Wir erhalten hier also die gleichen Polarisationsverhältnisse wie in Tabelle 1. Es ist aber zu berücksichtigen, daß jetzt einer bestimmten Änderung ΔM im allgemeinen mehrere Übergänge und daher auch mehrere ZEEMAN-Komponenten entsprechen, deren Frequenzen durch (39) bestimmt werden. Nur wenn g gleich 1 wird, fallen alle zu einem bestimmten ΔM gehörigen Komponenten zusammen.

Die Intensitäten der einzelnen Komponenten werden durch die Quadrate der Absolutbeträge von $L_{(x+iy)^2}$ usw. bestimmt. Es genügt zur Angabe der relativen Intensitäten sie in ihrer Abhängigkeit von M zu berechnen. Hierzu können zwei Methoden benützt werden. Erstens kann man von (45) ausgehend ein Quadrupolmoment auf eine Summe von Produkten je zweier Dipolmomente zurückführen, deren Abhängigkeit von M bekannt ist (36). Die zweite Methode besteht in der Anwendung der Gruppentheorie, die es ermöglicht, die Quadrupolmomente direkt ohne den Umweg über die Dipolmomente zu berechnen (9, vgl. auch 27). Hier sollen nur die Resultate der Rechnungen angeführt werden.

Wir geben statt der Intensitäten die Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{J_1 M_1}^{J M}$ an, die ja ebenfalls proportional zu den Quadraten der entsprechenden Momente sind. J, M bzw. J_1, M_1 , bedeuten dabei die innere und magnetische Quantenzahl im Anfangs- bzw. Endzustande des Atoms. Die $A_{J_1 M_1}^{J M}$ fassen wir in drei Gruppen zusammen, die Übergängen mit $J \rightarrow J, J \rightarrow J-1$ und $J \rightarrow J-2$ entsprechen.

$$A_{J M}^{J M} = 2(3M^2 - J[J+1])^2 C_J^J \quad (46a)$$

$$A_{J M \mp 1}^{J M} = 3(2M \mp 1)^2 (J \pm M)(J \mp M + 1) C_J^J \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} J \rightarrow J.$$

$$A_{J M \mp 2}^{J M} = 3(J \pm M)(J \pm M - 1)(J \mp M + 1)(J \mp M + 2) C_J^J$$

$$A_{J-1 M}^{J M} = 6M^2 (J^2 - M^2) C_{J-1}^J \quad (46b)$$

$$A_{J-1 M \mp 1}^{J M} = (J \mp 2M + 1)^2 (J \pm M)(J \pm M - 1) C_{J-1}^J \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} J \rightarrow J-1.$$

$$A_{J-1 M \mp 2}^{J M} = (J \pm M)(J \pm M - 1)(J \pm M - 2)(J \mp M + 1) C_{J-1}^J$$

$$A_{J-2 M}^{J M} = 6(J^2 - M^2)([J-1]^2 - M^2) C_{J-2}^J \quad (46c)$$

$$A_{J-2 M \mp 1}^{J M} = 4(J^2 - M^2)(J \pm M - 1)(J \pm M - 2) C_{J-2}^J \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} J \rightarrow J-2.$$

$$A_{J-2 M \mp 2}^{J M} = (J \pm M)(J \pm M - 1)(J \pm M - 2)(J \pm M - 3) C_{J-2}^J$$

Die $C_{J_1}^J$ sind dabei von M unabhängig. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind in den Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes symmetrisch, d. h. es ist formell¹:

$$A_{J_1 M_1}^{J M} = A_{J M}^{J_1 M_1}. \quad (47)$$

¹ Von den beiden Übergängen $JM \rightarrow J_1 M_1$ und $J_1 M_1 \rightarrow JM$ kann immer nur einer spontan verlaufen.

Aus den obigen Formeln lassen sich deshalb unmittelbar die Übergangswahrscheinlichkeiten für $J \rightarrow J+1$ und $J \rightarrow J+2$ ablesen.

Die angeführten Übergangswahrscheinlichkeiten erfüllen ebenso wie in der Dipolstrahlung zwei Summenregeln. Man erhält sie aus Stetigkeitsforderungen für ein gegen Null konvergierendes Magnetfeld:

Es muß erstens das in einer bestimmten Richtung ausgestrahlte Licht im ganzen unpolarisiert sein (Spektroskopische Stabilität). Diese Forderung wird erfüllt wenn:

$$\sum_M A_{M-2}^M = \sum_M A_{M+2}^M = \sum_M A_{M-1}^M = \sum_M A_{M+1}^M = \sum_M \bar{A}_M^M. \quad (48)$$

Die hier unwesentliche innere Quantenzahl J wurde fortgelassen.

Die korrespondenzmäßige Wurzel der zweiten Summenregel liegt in der Tatsache, daß die Gesamtintensität des quadrupolmäßig ausgestrahlten Lichtes „klassisch“ unabhängig von der Orientierung des Atoms gegen die Feldrichtung ist. Ihre Umdeutung ins Quantentheoretische führt zu den Relationen:

$$\begin{aligned} A_{J_1, M-2}^J + A_{J_1, M-1}^J + A_{J_1, M}^J + A_{J_1, M+1}^J + A_{J_1, M+2}^J &= A_{J_1}^J \\ A_{J_1, M-2}^J + A_{J_1, M-1}^J + A_{J_1, M}^J + A_{J_1, M+1}^J + A_{J_1, M+2}^J &= \bar{A}_{J_1}^J, \end{aligned} \quad (49)$$

wo $A_{J_1}^J$ und $\bar{A}_{J_1}^J$ unabhängig von M sein müssen. Die Summe aller Übergangswahrscheinlichkeiten, die sich auf ein bestimmtes M -Niveau als Anfangs- bzw. Endzustand beziehen, ist also von M unabhängig. $A_{J_1}^J$ und $\bar{A}_{J_1}^J$ sind miteinander verknüpft durch die Relation:

$$(2J+1)A_{J_1}^J = (2J_1+1)\bar{A}_{J_1}^J. \quad (50)$$

$A_{J_1}^J$ ist dabei die Übergangswahrscheinlichkeit für die unzerlegte Linie bei Abwesenheit des äußeren Feldes. Man überzeugt sich leicht durch direktes Nachrechnen, daß alle diese Relationen durch die Übergangswahrscheinlichkeiten (46) identisch erfüllt werden. In einfachen Fällen genügen schon diese Summenregeln zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Bemerkenswert ist, daß die LANDÉsche Regel, wonach der Dipolübergang $M=0 \rightarrow M=0$ für $\Delta J=0$ verboten ist, in der Quadrupolstrahlung nicht mehr gültig ist. Dagegen ergibt hier der Übergang $M=0 \rightarrow M=0$ für $\Delta J=\pm 1$ verschwindende Intensität, ist also verboten, ebenso wie die Übergänge $M=\frac{1}{2} \rightarrow M=-\frac{1}{2}$ für $\Delta J=0$.

Die Intensitäten der ZEEEMAN-Komponenten bei einer bestimmten Beobachtungsrichtung α ergeben sich bis auf einen Proportionalitätsfaktor aus den Übergangswahrscheinlichkeiten durch Multiplikation mit den entsprechenden Richtungsfaktoren:

$$\begin{aligned} I_{J_1, M \mp 2}^{JM} &\propto A_{J_1, M \mp 2}^{JM} \left(\cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 2\alpha}{4} \right) \\ I_{J_1, M \mp 1}^{JM} &\propto A_{J_1, M \mp 1}^{JM} (\sin^2 \alpha + \cos^2 2\alpha) \\ I_{J_1, M}^{JM} &\propto A_{J_1, M}^{JM} \frac{3}{2} \sin^2 2\alpha. \end{aligned} \quad (51)$$

Für die σ -Komponenten sind wieder (vgl. Ziffer 4) nur die trigonometrischen Funktionen mit α und für die π -Komponenten die mit 2α beizubehalten. Der konstante Faktor $\frac{5}{16\pi} \frac{\hbar \nu_{\sigma_1}^\sigma}{r_0^2}$ wurde in (51) fortgelassen.

Der normale ZEEMAN-Effekt ist in unseren Formeln als Spezialfall enthalten. Für Singuletterme verschwindet nämlich der resultierende Elektronenspin; es wird $S = 0$ und daher $J = L$. Der Aufspaltungsfaktor g wird gleich 1, also:

$$\nu_{\sigma_1 M_1}^{\sigma M} = \nu_{\sigma_1}^\sigma + \Delta M \cdot o, \quad (52)$$

wo $\Delta M = \pm 2 \pm 1, 0$ ist. Es fallen dann alle Komponenten mit gleichen ΔM zusammen. Die beobachteten Intensitäten werden daher durch die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten der zusammenfallenden Komponenten bestimmt. Nach dem Summensatze (48) ist aber diese Summe für alle M -Übergänge die gleiche. Wir erhalten daher in diesem Falle genau die von der klassischen Theorie gelieferten Polarisations- und Intensitätsverhältnisse der Aufspaltungskomponenten.

Die Theorie des ZEEMAN-Effektes der Quadrupollinien wurde zum erstenmal an der grünen Nordlichtlinie $\lambda = 5577,35 \text{ \AA}$ bestätigt. Diese schon seit langem im Nordlicht- und Nachthimmelspektrum bekannte Linie gelang es zum erstenmal McLENNAN u. SHRUM 1924 (24) im Laboratorium herzustellen und damit zu zeigen, daß sie dem OI zuzuschreiben ist. Die Termanalyse des OI-Spektrums ergab, daß es sich hierbei um den Übergang ${}^1S_0 \rightarrow {}^1D_2$ handelt (vgl. Abb. 4). Der von McLENNAN (23) und von SOMMER (45) beobachtete longitudinale ZEEMAN-Effekt spielte dabei insofern eine entscheidende Rolle, als er zeigte, daß die grüne Nordlichtlinie einen normalen ZEEMAN-Effekt besitzt und daher einem Übergang zwischen zwei Singulettermen zuzuordnen ist. Bei der Deutung des magnetischen Aufspaltungsbildes wurde dabei als selbstverständlich angenommen, daß es sich hierbei um eine Dipolstrahlung handelt. Da aber Dipol- und Quadrupollinien im Längseffekt das gleiche Aufspaltungs- und Polarisationsbild zeigen, ist dieser Schluß auch heute noch bindend. Daß die grüne Nordlichtlinie in der Tat auch unter Laboratoriumsbedingungen durch einen Quadrupolübergang zustande kommt, zeigte die Untersuchung von FRERICHS u. CAMPBELL (13), die aufs beste die Voraussagen der Theorie bestätigte. Sie beobachteten den transversalen ZEEMAN-Effekt dieser Linie und erhielten das in Abb. 3 dargestellte Aufspaltungsbild mit zwei π -Komponenten im einfachen und zwei σ -Komponenten im doppelten Abstände, wobei alle Komponenten von gleicher Intensität waren.

Die schönste Bestätigung der Theorie der Quadrupolstrahlung wurde an den ${}^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2, 5/2}$ -Dubletts der Alkalimetalle Natrium und Kalium durch eine sehr sorgfältige Arbeit von SEGRÉ u. BAKKER (43, 44) erbracht. Natrium zeigte dabei wegen der kleinen Dublettaufspaltung von ${}^2D_{3/2, 5/2}$

nur einen vollkommenen PASCHEN-BACK-Effekt. Dagegen konnte am Kalium der ZEEMAN-Effekt bei einem Felde von 7,500 Gauß sehr gut beobachtet werden. Die Lage der Aufspaltungskomponenten wird dadurch bestimmt, daß für Dubletterme $S = {}^1_2$ also:

$$g = \frac{J + \frac{1}{2}}{L + \frac{1}{2}}$$

wird. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich in diesem Falle schon aus den Summenregeln (48) und (49) angeben und sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4. Aufspaltungen und Übergangswahrscheinlichkeiten für die ZEEMAN-Komponenten der Dublettlinien ${}^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}$ und ${}^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2}$. Die Aufspaltungen sind in Schwingungszahlen (auf 0 als Einheit bezogen) angeführt, daneben in Klammern die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten.

$M =$	$J = 3/2$						$J = 3/2$				
	$5/2$	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$	$-5/2$	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$	
$J = 1/2, M =$	$\begin{matrix} 1/2 \\ -1/2 \end{matrix}$	$\frac{10}{5}(5)$	$\frac{4}{5}(4)$	$-\frac{2}{5}(3)$	$-\frac{8}{5}(2)$	$-\frac{14}{5}(1)$		$\frac{1}{5}(1)$	$-\frac{3}{5}(2)$	$-\frac{7}{5}(3)$	$-\frac{11}{5}(4)$
			$\frac{14}{5}(1)$	$\frac{8}{5}(2)$	$\frac{2}{5}(3)$	$-\frac{4}{5}(4)$	$-\frac{10}{5}(5)$	$\frac{11}{5}(4)$	$\frac{7}{5}(3)$	$\frac{3}{5}(2)$	$-\frac{1}{5}(1)$

Zum Vergleich mit der Erfahrung geben wir in Abb. 5 u. 6 die Photometerkurven aus der Arbeit von SEGRÈ u. BAKKER für das Kaliumdublett:

$$\begin{aligned} 4^2S_{1/2} - 4^2D_{3/2} \quad \lambda &= 4642,27 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ 4^2S_{1/2} - 4^2D_{5/2} \quad \lambda &= 4641,77 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

mit einer Dublettaufspaltung $\Delta\nu = 2,325 \pm 0,015 \text{ cm}^{-1}$ wieder. (Der Term ${}^2D_{3/2, 5/2}$ ist verkehrt.) Abb. 5 gibt die σ - und π -Komponenten bei transversaler Beobachtung, Abb. 6 die σ - und π -Komponenten bei schräger Beobachtung unter 45° . Die theoretisch zu erwartenden Intensitäten sind unter den Aufnahmen graphisch dargestellt.

Die in (46) angegebenen Intensitätsformeln gelten nur für den Grenzfall eines schwachen Magnetfeldes. Wird die, durch das Magnetfeld bewirkte Aufspaltung vergleichbar mit der Multiplettaufspaltung der feldfreien Linien, so werden die Formeln (37) und (46) für die Aufspaltungen und Intensitäten ungültig. Für den Fall von Quadrupolübergängen zwischen Dublettermen sind die Intensitäten der Aufspaltungskomponenten für ein beliebig starkes Magnetfeld von MILIANCZUK (28) berechnet worden. Die Lage der Aufspaltungskomponenten ist dabei durch die VOIGT-SOMMERFELDSche Formel festgelegt. Bezüglich der Intensitäten ist zu bemerken, daß in mittleren Feldern, ähnlich wie bei

der Dipolstrahlung, die J -Auswahlregel $|\Delta J| \leq 2$ durchbrochen wird und eine „magnetische Vervollständigung der Liniengruppen“ durch Kom-

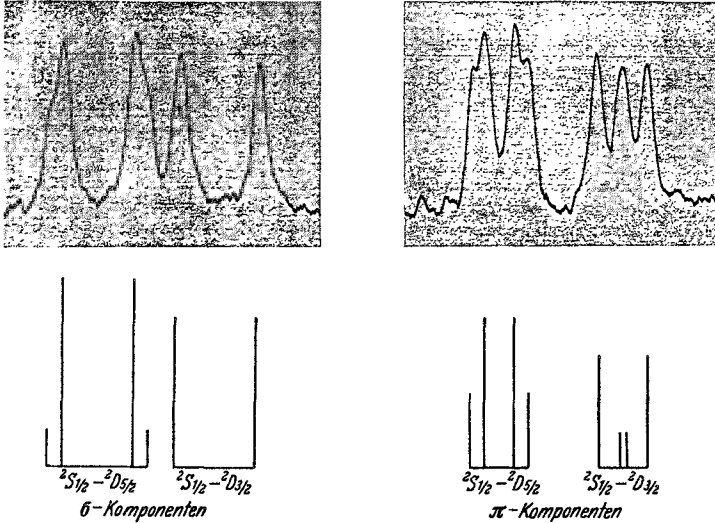


Abb. 5. Quereffekt der Kombination $2S^2D$ (Kalium). Die theoretischen Intensitäten werden durch die Strichlänge wiedergegeben. Die σ -Komponenten entsprechen $M \rightarrow M \pm 2$, die π -Komponenten $M \rightarrow M \pm 1$ -Übergängen. (Nach SEGRÉ u. BAKKER [44].)

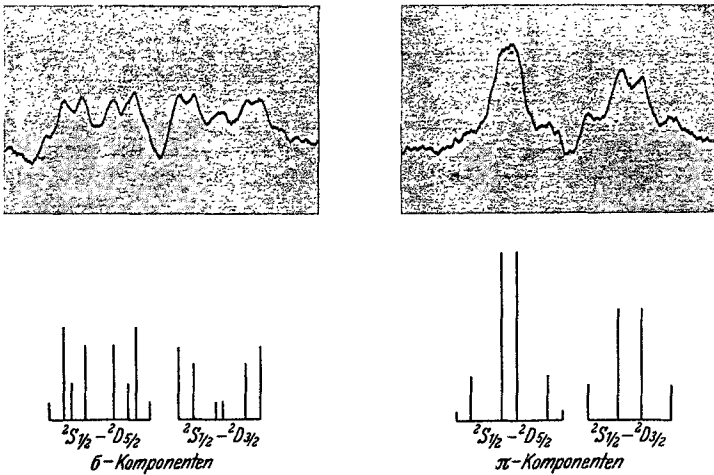


Abb. 6. ZEEMAN-Effekt der Kombination $2S^2D$ (Kalium) bei schräger Beobachtung unter 45° gegen das Magnetfeld. Die stärksten π -Komponenten entsprechen $M \rightarrow M$ -Übergängen. (Nach SEGRÉ u. BAKKER [44].)

ponenten mit $\Delta J = \pm 3$ eintritt. Das Endresultat der Verwandlung ist der normale ZEEMAN-Effekt der Quadrupollinien. Man wird demnach beim vollkommenen PASCHEN-BACK-Effekt der Quadrupollinien trans-

versal ein Quartett mit äußeren σ - und inneren π -Komponenten beobachten. Auch die Intensitätsverhältnisse sind dieselben wie beim normalen ZEEMAN-Effekt, so daß z. B. transversal alle vier Komponenten mit gleicher Intensität erscheinen. Die Beobachtungen von SEGRÈ u. BAKKER an dem nichtaufgelösten Natriumdublett $3^2S_{1/2} - 3^2D_{3/2, 5/2}$, $\lambda = 3427 \text{ \AA}$ bestätigen dies vollständig.

Die Resultate von MILIANCZUK für mittlere Felder lassen sich insbesondere auf die Beobachtung des Verwandlungseffektes beim Kalium

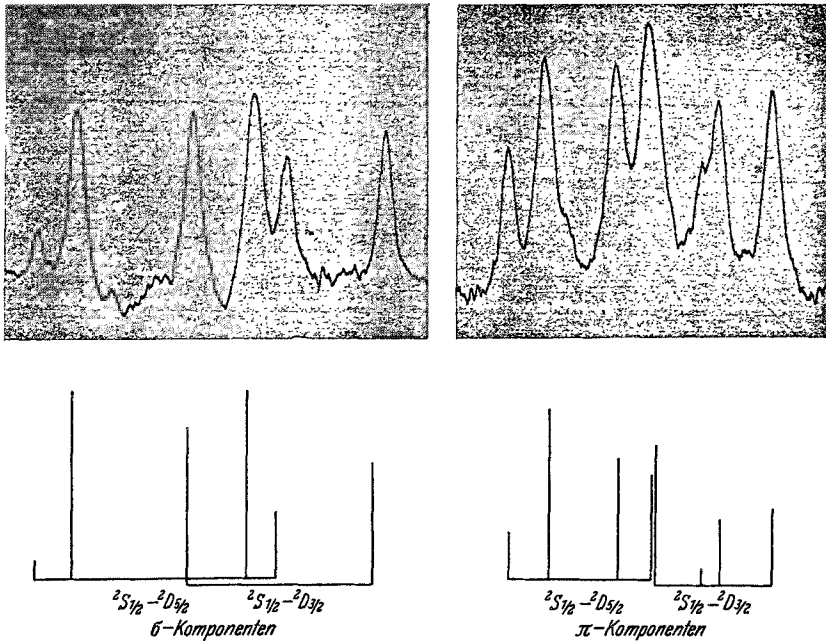


Abb. 7. PASCHEN-BACK-Effekt (bei transversaler Beobachtung) der Kombination $2S^2D$ (Kalium) für $H = 17800 \text{ Gauß}$ ($\frac{0}{J^2} = 0,35$). (Nach SEGRÈ u. BAKKER [44].)

anwenden (vgl. Abb. 7, in der die theoretischen Intensitäten nach MILIANCZUK graphisch dargestellt sind).

Zusammenfassend können wir sagen, daß im ZEEMAN-Effekt die charakteristischen Eigenschaften der Quadrupolstrahlung zutage treten, die in der Richtungsverteilung dieser Strahlung ihren Ausdruck finden. Die π -Komponenten im Quereffekt z. B. sind im Längseffekt zirkular polarisiert, während sie bei der Dipolstrahlung longitudinal überhaupt nicht erscheinen; die σ -Komponenten im Quereffekt treten im Längseffekt nicht auf, während sie bei der Dipolstrahlung zirkular polarisiert sind. Es gibt Linien, die weder im Längs- noch im Quer-, sondern nur im „Schräg“-Effekt auftreten.

Wie wir in Ziffer 13 sehen werden, können zwischen Termen, die sonst nur quadrupolmäßig kombinieren, bei Einwirkung äußerer Felder auch erzwungene Dipolübergänge stattfinden. Der ZEEMAN-Effekt dieser erzwungenen Dipollinien ist dann aber wesentlich verschieden von dem der Quadrupollinien. So müßten z. B. die im Quereffekt erscheinenden σ -Komponenten ($\Delta M = \pm 2$) im Längseffekt zirkular polarisiert sein. Vor allem müßten aber die $M \rightarrow M$ -Komponenten im Quereffekt erscheinen, die bei einer reinen¹ Quadrupolstrahlung nur im Schrägeffekt auftreten (20). Der ZEEMAN-Effekt liefert also eine sichere Handhabe zur Festlegung des Charakters der Strahlung².

10. Normale Quadrupolmultipletts. Die in Ziffer 6 formulierten Auswahlregeln für die Quadrupolstrahlung gestatten bei einem gegebenen Multiplett zu entscheiden, ob dieses beim Fehlen äußerer Störungen der Dipol- oder der Quadrupolstrahlung zuzuschreiben ist. Da die Niveaus eines Terms sich nur durch J unterscheiden, also alle gerade oder alle ungerade sind, so kann ein Multiplett *nur* aus Dipol- oder *nur* aus Quadrupollinien zusammengesetzt sein. Die Anzahl der in einem Multiplett auftretenden Komponenten wird durch die J -Auswahlregel (31) bestimmt. Es handelt sich nun darum, die relativen Intensitäten der Komponenten anzugeben. Geschlossene Formeln sind nur für normale Multipletts (bei RUSSELL-SAUNDERScher Koppelung) bekannt (37). Dann können nur Übergänge auftreten, für die

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$$

ist³. Der Weg zur Errechnung der Intensitäten ist im Prinzip derselbe wie beim ZEEMAN-Effekt. Auch hier führen beide dort angegebenen Methoden zum Ziel. Wir wollen auch hier nur die Resultate der Rechnung wiedergeben. Die nun folgenden Formeln geben die Übergangswahrscheinlichkeiten der Komponenten eines normalen Quadrupolmultipletts an. Die Intensitäten erhält man daraus durch Multiplikation mit dem Gewichtsfaktor $g_J = 2J + 1$ des Anfangszustandes (obere Indizes). Wir geben nur die Formeln für die Fälle $L \rightarrow L-2$, $L \rightarrow L-1$

¹ Tritt zugleich mit der Quadrupolstrahlung eine magnetische Dipolstrahlung (vgl. Ziff. 6, S. 190) auf, so erscheinen im Quereffekt auch die $M \rightarrow M$ -Komponenten und zwar *senkrecht* zur Feldrichtung polarisiert. Der ZEEMAN-Effekt eines magnetischen Dipols wird ja erhalten, wenn man an Stelle von \mathfrak{E} und \mathfrak{H} der elektrischen Dipolstrahlung \mathfrak{H} und $-\mathfrak{E}$ setzt. Es sind daher bei $\Delta M = 0$ -Übergängen σ -Komponenten und bei $\Delta M = \pm 1$ -Übergängen π -Komponenten zu erwarten.

² Mit Hilfe des ZEEMAN-Effektes haben E. SEGRÈ u. C. J. BAKKER (Nature [Lond.], 128, 1076 [1931]) feststellen können, daß z. B. die Hg-Linie $6^3P_2 \rightarrow 7^3P_2$ im Vakuumlichtbogen unter dem Einfluß der Ionenfelder als erzwungene Dipollinie zustande kommt.

³ Wie man aus (54c) entnimmt, sind jedoch die Übergänge $L = 0 \rightarrow L = 0$ verboten (34).

und $L \rightarrow L$ an, woraus schon die Übergangswahrscheinlichkeiten für $L \rightarrow L+2$ und $L \rightarrow L+1$ resultieren, da formell:

$$g_J A_{L_1 J_1}^{L J} = g_{J_1} A_{L J}^{L_1 J_1} \quad (53)$$

ist, wo $A_{L_1 J_1}^{L J}$ die Übergangswahrscheinlichkeit für den Sprung $LJ \rightarrow L_1 J_1$ bedeutet.

Führt man zur Abkürzung die Bezeichnungen:

$$\begin{aligned} P(J) &= (J+L)(J+L+1) - S(S+1) \\ Q(J) &= S(S+1) - (J-L)(J-L+1) \\ R(J) &= J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) \end{aligned}$$

ein, so lauten die Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$\left. \begin{aligned} A_{L-2 J-2}^{L J} &= \frac{P(J-3)P(J-2)P(J-1)P(J)}{(J-1)J(2J-1)(2J+1)} \\ A_{L-2 J-1}^{L J} &= 2 \frac{P(J-2)P(J-1)P(J)Q(J)}{(J-1)J(J+1)(2J+1)} \\ A_{L-2 J}^{L J} &= 6 \frac{P(J-1)P(J)Q(J)Q(J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \\ A_{L-2 J+1}^{L J} &= 2 \frac{P(J)Q(J)Q(J+1)Q(J+2)}{J(J+1)(J+2)(2J+1)} \\ A_{L-2 J+2}^{L J} &= \frac{Q(J)Q(J+1)Q(J+2)Q(J+3)}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)} \end{aligned} \right\} L \rightarrow L-2 \quad (54a)$$

$$\left. \begin{aligned} A_{L-1 J-2}^{L J} &= \frac{P(J-2)P(J-1)P(J)Q(J-1)}{(J-1)J(2J-1)(2J+1)} \\ A_{L-1 J-1}^{L J} &= 2 \frac{P(J-1)P(J)}{(J-1)J(J+1)(2J+1)} [R(J) - (J+1)(L+1)]^2 \\ A_{L-1 J}^{L J} &= 6 \frac{P(J)Q(J)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} [R(J) - (L+1)]^2 \\ A_{L-1 J+1}^{L J} &= 2 \frac{Q(J)Q(J+1)}{J(J+1)(J+2)(2J+1)} [R(J) + J(L+1)]^2 \\ A_{L-1 J+2}^{L J} &= \frac{P(J+1)Q(J)Q(J+1)Q(J+2)}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)} \end{aligned} \right\} L \rightarrow L-1 \quad (54b)$$

$$\left. \begin{aligned} A_{L J-2}^{L J} &= \frac{P(J-1)P(J)Q(J-2)Q(J-1)}{(J-1)J(2J-1)(2J+1)} \\ A_{L J-1}^{L J} &= 2 \frac{P(J)Q(J-1)}{(J-1)J(J+1)(2J+1)} [R(J) - (J+1)]^2 \\ A_{L J}^{L J} &= \frac{2}{3} \frac{[3R(J)(R(J)-1) - 4J(J+1)L(L+1)]^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \\ A_{L J+1}^{L J} &= 2 \frac{P(J+1)Q(J)}{J(J+1)(J+2)(2J+1)} [R(J) + J]^2 \\ A_{L J+2}^{L J} &= \frac{P(J+1)P(J+2)Q(J)Q(J+1)}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)} \end{aligned} \right\} L \rightarrow L \quad (54c)$$

Die angeführten Übergangswahrscheinlichkeiten erfüllen die nachstehenden Summenregeln¹:

$$A_{L_1, J-2}^L + A_{L_1, J-1}^L + A_{L_1, J}^L + A_{L_1, J+1}^L + A_{L_1, J+2}^L = A_{L_1}^L \quad (55)$$

$$g_{J-2} A_{L_1, J}^L + g_{J-1} A_{L_1, J}^L + g_J A_{L_1, J}^L + g_{J+1} A_{L_1, J}^L + g_{J+2} A_{L_1, J}^L = g_J \bar{A}_{L_1}^L,$$

wo die $A_{L_1}^L$ und $\bar{A}_{L_1}^L$ unabhängig von J sind. Diese Summenregeln sind das Analogon zu den entsprechenden Regeln von ORNSTEIN u. BURGER für die Dipolmultipletts. Sie genügen in den einfachsten Fällen schon zur Festlegung der relativen Intensitäten der Multiplett-komponenten. So verhalten sich die Intensitäten verschiedener $S-D_J$ und $S-P_J$ -Übergänge einfach wie die Gewichte $2J+1$ der D_J - bzw. P_J -Zustände.

Aus den Formeln für die Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt sich, daß die Übergänge:

$$J=0 \rightarrow J=0, \quad J=\frac{1}{2} \rightarrow J=\frac{1}{2}, \quad J=1 \rightleftharpoons J=0 \quad (56)$$

verschwindende Intensität besitzen, also verboten sind. Diese Verbote gelten, wie BRINKMAN (9) gezeigt hat, auch allgemein bei beliebiger Koppelung².

Zur experimentellen Prüfung der obigen Intensitätsformeln liegt leider zur Zeit noch sehr wenig Material vor. Von den im Laboratorium bisher gefundenen „verbotenen“ Multipletts sind, wenn wir von den Interkombinationslinien absehen, für die ja die obigen Intensitäts- und Summenregeln nicht gelten, nur die ${}^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2, 5/2}$ -Dubletts der Alkalimetalle als Quadrupolmultipletts identifiziert worden. Die Intensitätsmessungen bestätigen hier die Summenregeln, da alle gefundenen Dubletts das Intensitätsverhältnis $\left(2\frac{5}{2} + 1\right) : \left(2\frac{3}{2} + 1\right) = 3 : 2$ besitzen (32).

Auch die in den galaktischen Nebeln gefundenen Quadrupolmultipletts eignen sich nicht für die Prüfung der Intensitätsformeln, da sie mit Ausnahme des OII-Multipletts $2s^2 2p^3 {}^2D^{\circ} - 2s^2 2p^3 {}^2P^{\circ}$ aus Interkombinationslinien bestehen. Für dieses Letztere ergibt (53) und (54b) die nachstehende Intensitätsverteilung³:

¹ Ebenso wie bei der Dipolstrahlung ist der Sumsatz auch hier eigentlich eine Relation zwischen den Quadraten der entsprechenden *Matrixelemente*, die bei der Dipol- bzw. Quadrupolstrahlung mit ν^3 bzw. ν^5 multipliziert die Übergangswahrscheinlichkeiten liefern. Daher sind bei der Prüfung der Summenregeln in stark aufgespaltenen Quadrupolmultipletts die beobachteten Intensitäten durch ν^6 (analog wie bei der Dipolstrahlung durch ν^4) zu dividieren.

² BRINKMAN (9) beweist auch die nachstehende Verallgemeinerung: Ein unter Aussendung einer 2^n -Polstrahlung ($n = 1, 2, 3$ entspricht der Dipol-, Quadrupol- und Oktupolstrahlung) erfolgender Übergang ist nur dann erlaubt, wenn $J + J' \geq n$ ist.

³ Beim Vergleich der folgenden Angaben mit den Originalarbeiten ist zu beachten, daß früher in einigen Fällen bei den Quadrupolmultipletts die

	${}^2P_{3/2}^{\circ}$	${}^2P_{1/2}^{\circ}$
${}^2D_{3/2}^{\circ}$	7324 (7)	7321 (2)
${}^2D_{3/2}^{\circ}$	7335 (3)	7332 (3)

Die Intensitäten wurden dabei neben die aus dem Termschema berechneten Wellenlängen in Klammern gesetzt. Ein Vergleich unseres Intensitätsschemas mit der Erfahrung ist noch nicht möglich, da das in Rede stehende Multiplett nur in zwei Komponenten durch einen Gitterspektrographen aufgelöst wurde (26). Das ganz analoge NI-Multiplett bei 10407,3 Å, welches im Absorptionsspektrum der Sonne gefunden wurde (46), ist so verwaschen, daß eine Auflösung in Komponenten nicht zu erkennen ist.

Die einzige Prüfungsmöglichkeit bilden die im Spektrum des Sternes η -Carinae von MERRILL (25) entdeckten und später im Spektrum des Sternes A. D. 45677 wiedergefundenen FeII-Multipletts, die durch Übergänge zwischen den tiefen, metastabilen Termen des Eisenions zustande kommen (angeführt in Ziffer 7). Da alle diese Terme gerade sind, können zwischen ihnen *nur* Quadrupolübergänge stattfinden. Gefunden wurden im Sternspektrum fünf Quadrupolmultipletts, von denen jedoch zwei, nämlich a^6D-b^4P und a^6D-b^4F , aus Interkombinationslinien bestehen, also bei der Prüfung der Intensitätsformeln ausscheiden. Auch das Multiplett a^4F-b^4F eignet sich nicht zu diesem Zwecke, da für seine langwelligen oberhalb $\lambda = 4947$ Å liegenden Komponenten die benutzte photographische Platte nicht genug empfindlich war.

Zur Prüfung der Intensitätsformeln bleiben dann die beiden Multipletts a^6D-a^6S und a^4F-a^4G übrig. Für a^6D-a^6S wurde folgendes Intensitätsbild beobachtet:

	$a^6D_{3/2}$	$a^6D_{1/2}$	$a^6D_{5/2}$	$a^6D_{3/2}$	$a^6D_{1/2}$
$a^6S_{5/2}$	4287,40 (10)	4359,34 (?)	4413,79 (5,4)	4452,09 (3,5)	4474,90 (1,6)

Die beobachteten, mit dem bloßen Auge geschätzten Intensitäten sind in Klammern neben den Wellenlängen angeführt. Das Fragezeichen statt der Intensitätsangabe bedeutet, daß die Linie von einer anderen überlagert wird. Nach der Summenregel sind die theoretischen Intensitäten durch 10 : 8 : 6 : 4 : 2 also etwa durch 9 : 7,2 : 5,4 : 3,6 : 1,8 gegeben. Die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist also sehr gut.

Für das zweite Multiplett a^4F-a^4G geben wir in der folgenden Tabelle die aus (54b) berechneten Intensitäten und in Klammern die beobachteten Intensitäten an.

Komponenten mit $\mathcal{L}J = \pm 2$, wenn sie nicht beobachtet werden konnten, als nicht existenzfähig angesehen wurden.

	$a^4 F_{9/2}$	$a^4 F_{7/2}$	$a^4 F_{5/2}$	$a^4 F_{3/2}$
$a^4 G_{11/2}$	279,6 (8,0)	43,0 (1,0)	—	—
$a^4 G_{9/2}$	60,5 (0,6)	155,5 (3,4)	52,8 (?)	—
$a^4 G_{7/2}$	5,4	71,1 (0,9)	99,0 (1,7)	39,5 (0,8)
$a^4 G_{5/2}$	0,1	6,9	55,5 (0,8)	98,7 (?)

Ein Fehlen der Intensitätsangaben bedeutet, daß die betreffende Linie nicht beobachtet wurde. Es fehlen nur die Linien mit kleinsten theoretischen Intensitäten (6,9; 5,4; 0,1) und mit Ausnahme der schwächsten beobachteten Linien ändern sich die berechneten Intensitäten gleichsinnig mit den beobachteten.

11. Interkombinationslinien. Die meisten der bekannten Quadrupollinien sind Interkombinationslinien, d. h. Linien, die Übergängen zwischen Termen mit verschiedener Multiplizität entsprechen. Hierher gehören fast alle von BOWEN indentifizierte Nebellinien (vgl. B. u. G., S. 60, sowie auch 7, wo BOWEN einige Nebellinien als SII-Linien anspricht).

Eine streng gültige Formel zur Berechnung der relativen Intensitäten in einem aus Interkombinationslinien bestehendem Multiplett gibt es nicht. In Spezialfällen kann man oft durch Näherungsrechnungen eine Abschätzung der Intensitäten vornehmen. Für die Interkombinationslinien $2s^2 2p^2 {}^3P_{0,1,2} - 2s^2 2p^2 {}^1D_2$ in *OIII* und *NII* wurden solche Rechnungen von BARTLETT (1) durchgeführt. Ausgehend von der PAULI-DARWINSchen Theorie des Spinelektrons berechnet BARTLETT nach (45) die für die Quadrupolstrahlung maßgebenden Matricelemente. Von den Zwischenzuständen σ' , die in (45) auftreten, werden dabei aber nur gewisse berücksichtigt. Es resultiert dann für ${}^3P_2 - {}^1D_2$ die größte Intensität, während ${}^3P_1 - {}^1D_2$ etwa halb so stark ist. Für die Linie ${}^3P_0 - {}^1D_2$ erhält BARTLETT je nach der Wahl des Zwischenzustandes die Intensität Null bzw. die von ${}^3P_1 - {}^1D_2$. Beobachtet wurden in *OIII* und *NII* nur die beiden ersten Linien ${}^3P_2 - {}^1D_2$ und ${}^3P_1 - {}^1D_2$. Sie sind in *OIII* als Hauptnebellinien N_1 ($\lambda = 5006,84 \text{ \AA}$) und N_2 ($\lambda = 4958,91 \text{ \AA}$) bekannt. In *NII* entsprechen diesen Übergängen die ebenfalls intensiven Nebellinien $\lambda = 6583,6 \text{ \AA}$ und $\lambda = 6548 \text{ \AA}$. Das beobachtete Intensitätsverhältnis $N_1 : N_2$ sowie das der entsprechenden *NII*-Linien ist nach WRIGHT gleich 2:1, nach CAMPBELL u. MOORE gleich 10:3. BARTLETT bezeichnet diese Übereinstimmung insbesondere mit Rücksicht auf das Fehlen der ${}^3P_0 - {}^1D_2$ -Linie, als nicht sehr befriedigend.

Von den analogen *OI*-Linien (vgl. Abb. 4) wurden in den galaktischen Nebeln ebenfalls nur die Linien ${}^3P_{1,2} - {}^1D_2$ gefunden. Nach WRIGHT sind die relativen Intensitäten für ${}^3P_2 - {}^1D_2 : {}^3P_1 - {}^1D_2 = 3:1$ (vgl. B. u. G., S. 22 die Linien $\lambda = 6302 \text{ \AA}$ u. $\lambda = 6364 \text{ \AA}$; sie sind dort mit einem Fragezeichen versehen, da sie erst später (8) identifiziert wurden). Im Laboratorium wurden dagegen alle drei Linien entdeckt;

nach PASCHEN (30), der diese Linien auf älteren Platten HOPFIELDS fand, ist die beobachtete Intensität:

$${}^3P_2 - {}^1D_2 : {}^3P_1 - {}^1D_2 : {}^3P_0 - {}^1D_2 = 5 : 3 : 1$$

(vgl. Abb. 4, wo diese Intensitäten durch verschiedene Strichdicke veranschaulicht werden). Beachtet man, daß die in Rede stehenden roten Sauerstofflinien zu den schwächsten Linien in den galaktischen Nebeln gehören, so wird es verständlich, daß die schwächste Linie ${}^3P_0 - {}^1D_2$ dort nicht mehr festgestellt wurde.

Bezüglich der Übergangsverbote (56), die bei beliebiger Koppelung gelten, ist zu bemerken, daß in dem aus Interkombinationslinien bestehenden Quadrupolmultiplett $a {}^6D - b {}^4P$ in *Fe*II (vgl. Ziffer 10) die Komponente $a {}^6D_{1/2} - b {}^4P_{1/2}$ ($\lambda = 4664,45 \text{ \AA}$) in Übereinstimmung mit dem Verbot $J = \frac{1}{2} \rightarrow J = \frac{1}{2}$ nach MERRILL nicht beobachtet wurde, obwohl sie in das auf den Platten gut exponierte Gebiet fällt.

12. Absolute Intensitäten und Übergangswahrscheinlichkeiten. Um die Frage nach dem Intensitätsabfall innerhalb einer Serie bei wachsender Hauptquantenzahl n zu beantworten, ist es notwendig, die absoluten Intensitäten bzw. die Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen. Bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes ist die Intensität einer Linie durch die Summe der Intensitäten ihrer ZEEEMAN-Komponenten gegeben. Nach den Summenregeln (48, 49) erhält man dann aus (18) und (44) für die Gesamtintensität $E_{\sigma_1}^{\sigma}$ einer Quadrupollinie:

$$E_{\sigma_1}^{\sigma} = \frac{8 \pi^6 \nu_{\sigma_1}^{\sigma 6} e^2}{c^5} \sum_{M, M_1} |L_{z(x+iy)}^{\sigma M, \sigma_1 M_1}|^2, \quad (57)$$

wo die Summe über alle magnetischen Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes zu erstrecken ist. Die Wahrscheinlichkeit des Überganges $\sigma \rightarrow \sigma_1$ ergibt sich daraus zu:

$$A_{\sigma_1}^{\sigma} = \frac{8 \pi^6 \nu_{\sigma_1}^{\sigma 5} e^2}{h c^5 g_{\sigma}} \sum_{M, M_1} |L_{z(x+iy)}^{\sigma M, \sigma_1 M_1}|^2, \quad (58)$$

g_{σ} ist dabei wie in (53) das statistische Gewicht des Zustandes σ . Explizite wurden exakte Werte für die Intensitäten ganzer Quadrupol-spektralserien nur im Falle des Wasserstoffatoms angegeben (34, 3). Sie zeigen, daß für große n die Intensitätsabnahme der Quadrupollinien ebenso wie die der Dipollinien nach dem Gesetz $\frac{1}{n^3}$ erfolgt. Für die ersten Glieder zeigt sich dagegen z. B. in der LYMAN-Serie ein etwas anderes Bild. Die Intensitäten der Quadrupollinien fallen langsamer als die der Dipollinien ab. Setzen wir die Intensität des ersten Gliedes in beiden Fällen gleich 1, so ergibt sich die folgende Intensitätsabnahme:

Serienglied	1	2	3	4
Dipollinien	1	0,32	0,14	0,07
Quadrupollinien	1	0,58	0,33	0,21.

Etwas kompliziertere Verhältnisse treten bei der BALMER-Serie auf, weshalb wir diesen Fall nicht weiter diskutieren wollen.

Die Quadrupolübergänge $1S-3D$ (1 und 3 sind hier nicht die wahren Hauptquantenzahlen, sondern die konventionell normierten Laufzahlen) in den Alkalien wurden von STEVENSON (49) untersucht. Er ersetzte die Wirkung der in den abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen auf das Leuchtelektron durch ein HARTREESches Feld. Auf diese Weise erhielt er Werte für das Intensitätsverhältnis der Quadrupollinien $1S-3D$ zu den Dipollinien $1S-2P$. Umgerechnet in Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt sich für die verschiedenen Alkalimetalle das folgende Bild:

	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>H</i>
$A_{1S}^{3D}/A_{1S}^{2P} =$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Zum Vergleich ist noch der Wert für Wasserstoff in der letzten Reihe angeführt. Die berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten stimmen ziemlich gut mit den aus den Dispersionsmessungen sich ergebenden überein (vgl. Ziffer 14).

Wie wir sehen, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für Quadrupolübergänge etwa 10^{-6} mal kleiner als diejenigen für Dipolübergänge (vgl. Ziffer 4). Befinden sich also N Atome in einem Zustande, von dem aus Dipol- und Quadrupolübergänge nach tieferen Zuständen möglich sind, so wird nur etwa der millionste Teil davon quadrupolmäßig strahlen, während die übrigen Atome Dipollinien aussenden werden. Die Intensität der Quadrupollinien wird demnach in diesem Falle im Verhältnis zu der der Dipollinien sehr klein sein.

Ganz anders werden aber die Verhältnisse, wenn von einem Zustand nur Quadrupolübergänge nach tieferen Termen möglich sind, der Zustand also metastabil ist. Stellen wir uns zunächst vor, daß keine äußeren Störungen die natürliche Lebensdauer der Atome in einem metastabilen Zustande beeinflussen, dann werden alle in diesen Zustand gelangenden Atome Quadrupollinien aussenden. Die Intensität der Quadrupollinien wird dann unabhängig von der Lebensdauer des metastabilen Zustandes sein und nur davon abhängen, wieviele Atome pro Sekunde in diesen metastabilen Zustand gelangen.

In den Nebeln sind nun diese Voraussetzungen fast vollständig realisiert (vgl. B. u. G., S. 73), so daß die Quadrupollinien aus den metastabilen Zuständen voll zur Geltung kommen, ja sogar oft intensiver als die Dipollinien werden. Die metastabilen Zustände liegen nämlich sehr tief und sind daher oft frequentierte Zwischenstationen für die vielen Übergangsmöglichkeiten, die von den oberen angeregten Zuständen nach dem Normalzustande führen.

Im Laboratorium lassen sich so ideale Versuchsbedingungen nicht herstellen. Hier wird ja gegebenenfalls ein großer Teil der in meta-

stabilen Zuständen befindlichen Atome durch Zusammenstöße mit anderen Atomen bzw. mit den Gefäßwänden in andere Zustände übergeführt und nur ein kleiner Bruchteil von ihnen wird spontan eine Quadrupolstrahlung aussenden. Je größer die natürliche Lebensdauer des metastabilen Zustandes sein wird, um so weniger Möglichkeit wird das Atom haben, von diesem Zustande aus spontan zu strahlen. Im Laboratorium und allgemein bei größeren Gasdichten werden demnach die Intensitäten der von metastabilen Zuständen ausgehenden Quadrupollinien von der natürlichen Lebensdauer des Ausgangszustandes abhängen, und zwar werden im allgemeinen die Intensitäten umso geringer sein, je größer die Lebensdauer des Ausgangszustandes ist. Alle Quadrupollinien werden verhältnismäßig schwach sein.

Ein sehr lehrreiches Beispiel geben in dieser Hinsicht die Spektren der neuen Sterne (2, vgl. auch B. u. G., S. 75). In den Novae ändern sich während der Ausbildung der Nebelhülle die Dichten merklich schon im Verlaufe einiger Wochen. Sie sind anfangs bedeutend größer als in den planetarischen und diffusen Nebeln und werden dann immer kleiner. Beobachtungen während dieses Entwicklungsstadiums zeigten nun, daß anfangs nur diejenigen Nebellinien von OIII erscheinen, die in den planetarischen Nebeln schwach sind. Später erscheinen erst die für die planetarischen Nebel so charakteristischen Nebellinien N_1 und N_2 (vgl. Ziffer 11), sind aber noch viel schwächer als in den planetarischen Nebeln. Im letzten Entwicklungsstadium werden die Intensitätsverhältnisse ähnlich denen in den planetarischen Nebeln. So ist nach neueren Messungen PLASKETTS in den planetarischen Nebeln das Intensitätsverhältnis der beiden OIII-Linien ${}^1D_2 - {}^1S_0 : N_2 = 1 : 20$, während im Spektrum des neuen Sternes Nova Germinorum die ${}^1D_2 - {}^1S_0$ -Linie 8 Tage nach ihrem Erscheinen intensiver war als N_2 , so daß für dieses Intensitätsverhältnis die Größenordnung 10 : 1 gefunden wurde. Später wurden die Linien N_1 und N_2 stärker, bis schließlich sich das in Rede stehende Intensitätsverhältnis dem in den planetarischen Nebeln gefundenen näherte. GROTRIAN (14) zog daraus den Schluß, daß der metastabile 1S_0 -Zustand eine wesentlich kürzere Lebensdauer besitzt, als der 1D_2 -Zustand, von dem die beiden Linien N_1 und N_2 ausgehen (vgl. Abb. 11 bei B. u. G., S. 63).

Es wird so verständlich, daß bei den anfangs in den Novae herrschenden größeren Dichten die Linien N_1 und N_2 zunächst überhaupt nicht erscheinen, da die länger lebenden metastabilen 1D_2 -Zustände vernichtet werden, bevor noch ein Übergang stattfinden kann. Vom kürzer lebenden 1S_0 -Zustande sind dagegen noch Übergänge möglich, so daß ${}^1D_2 - {}^1S_0, \lambda = 4363, 1 \text{ \AA}$ auftritt. Bei kleiner werdenden Dichten werden die 1D_2 -Zustände immer seltener durch äußere Störungen vernichtet, es erscheinen N_1 und N_2 und werden immer stärker. Die viel größere Intensität von N_1 und N_2 gegenüber ${}^1D_2 - {}^1S_0$ in den planetarischen

Nebeln ist hingegen darauf zurückzuführen, daß der Ausgangszustand 1D_2 für N_1 und N_2 tiefer liegt als der für ${}^1D_2 - {}^1S_0$, so daß den 1D_2 -Zustand mehr Atome erreichen als den 1S_0 -Zustand. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch in dem analogen NII-Spektrum. Die viel längere Lebensdauer des 1D_2 -Zustandes als die von 1S_0 wird auch theoretisch verständlich, wenn man bedenkt, daß von 1D_2 aus nur Interkombinationslinien möglich sind, die bei fast RUSSELL-SAUNDERScher Koppelung geringere Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen als Quadrupolübergänge zwischen Termen von derselben Multiplizität.

Analog sind die Verhältnisse im OI-Spektrum (vgl. Abb. 4). In den planetarischen Nebeln werden wir für die roten Sauerstofflinien ${}^3P - {}^1D$ eine viel größere Intensität als für die grüne Nordlichtlinie ${}^1D_2 - {}^1S_0$ erwarten. Da diese roten Sauerstofflinien in den Nebeln nur sehr schwach sind, so besitzt die grüne Nordlichtlinie dort keine beobachtbare Intensität. Dafür erscheint sie aber mit großer Intensität im Nordlicht- und Nachthimmelspektrum. Da jedoch in den oberen Atmosphärenschichten, in denen das Nordlicht zustande kommt, größere Dichten als in den Nebeln herrschen, so werden wir hier umgekehrt für die vom länger lebenden 1D_2 -Zustand ausgehenden roten Sauerstofflinien eine viel geringere Intensität als für die grüne Nordlichtlinie erwarten. Angaben, nach denen diese roten Sauerstofflinien am Nachthimmel beobachtet wurden (47), sind in letzter Zeit in Zweifel gesetzt worden (15). Doch ist die Diskussion darüber zur Zeit noch nicht abgeschlossen (48).

Während im optischen Gebiet die Wahrscheinlichkeit für einen Quadrupolübergang etwa 10^{-6} mal kleiner als die für einen Dipolübergang ist, ändert sich dieses Verhältnis nach PAULI (1) im RÖNTGEN-Gebiet zugunsten der Quadrupolstrahlung. Das Intensitätsverhältnis des vom Quadrupol zu dem vom Dipol ausgestrahlten Lichte ist ja nach Ziffer 4 im wesentlichen durch $\left(\frac{2\pi\nu}{c} \cdot a\right)^2$ bestimmt, wenn a den Radius der Elektronenbahn und ν die Frequenz des ausgestrahlten Lichtes bedeutet. Für ein einen Z -fach geladenen Kern umlaufendes Elektron ist:

$$\nu = Z^2 R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (R = \text{RYDBERG-Konstante})$$

während die halbgroße Achse a der Elektronenbahn im Endzustande durch

$$a = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

gegeben wird, wo $a_0 = 0,5 \cdot 10^{-8}$ cm den Radius des ersten BOHRschen Kreises bedeutet. Es wird also, wenn man in ganz grober Näherung statt der Röntgenfrequenzen die zugehörigen Seriegrenzen $\nu = Z^2 \frac{R}{n^2}$ setzt:

$$\left(\frac{2\pi\nu}{c} a \right)^2 = \left(\frac{2\pi R a_0}{c} \right)^2 \cdot Z^2 = \left(\frac{a}{2} \right)^2 Z^2 \sim 10^{-3} Z^2,$$

wo a die SOMMERFELDSche Feinstrukturkonstante ist. Mit wachsendem Z steigt also $\left(\frac{2\pi\nu}{c}a\right)^2$ wie Z^2 an.

Experimentell sind im RÖNTGEN-Gebiet eine Reihe von verbotenen Übergängen gefunden worden (19); nach SEGRÈ (43a) sind sie durchwegs als Quadrupolübergänge zu deuten, da die durch Störungen (äußere elektrische Felder und magnetisches Kernmoment) erzwungenen Linien hier eine viel geringere Intensität besitzen müßten als die beobachteten.

Die gleiche Größenordnung ergibt sich auch für das Verhältnis der Intensitäten einer magnetischen und elektrischen Dipolstrahlung, wenn man die Amplitude des magnetischen Momentes in der Größenordnung des BOHRschen Magnetons voraussetzt.

13. Erzwungene Dipolstrahlung. Die in Ziffer 6 besprochenen Auswahlregeln für die Dipol- und Quadrupolstrahlung sind nur dann streng gültig, wenn die strahlenden Atome keinen äußeren, störenden Einflüssen ausgesetzt sind. Beim Vorhandensein solcher Störungen können die sonst nur für die Quadrupolstrahlung erlaubten Übergänge auch unter Aussendung einer Dipolstrahlung verlaufen. Als solche störende Einflüsse kommen in erster Linie äußere elektrische Felder in Betracht. Die Frage nach dem Einfluß dieser Felder auf die Strahlung ist wichtig, weil wir im Laboratorium fast immer mit mehr oder minder starken interatomaren elektrischen Feldern zu tun haben.

Nach PAULI (29) betrachten wir die Einwirkung eines konstanten elektrischen Feldes auf ein Atom als Grenzfall eines periodischen Wechselfeldes von der Frequenz Null. Die KRAMERS-HEISENBERGSche Dispersionsformel liefert dann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der neueren Quantenmechanik für das Dipolmoment \mathfrak{P} des erzwungenen Überganges $\sigma \rightarrow \sigma_1$:

$$\mathfrak{P}_{\sigma_1}^{\sigma} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{\sigma'} \left\{ \frac{a_{\sigma'}^{\sigma'} (\mathfrak{E} a_{\sigma_1}^{\sigma'})}{\nu_{\sigma'}^{\sigma'}} + \frac{a_{\sigma'}^{\sigma_1} (\mathfrak{E} a_{\sigma}^{\sigma'})}{\nu_{\sigma'}^{\sigma}} \right\} e^{2\pi i \nu_{\sigma_1}^{\sigma} t}, \quad (59)$$

wo $a_{\sigma}^{\sigma'}$ die Amplitude des Dipolmomentes beim ungestörten Übergang $\sigma' \rightarrow \sigma$ bedeutet. \mathfrak{E} ist die elektrische Feldstärke des äußeren Feldes. Die Intensität des beim erzwungenen Dipolübergang $\sigma \rightarrow \sigma_1$ ausgestrahlten Lichtes ist nach der Theorie der Dipolstrahlung durch:

$$E_{\sigma_1}^{\sigma} = \frac{(2\pi\nu_{\sigma_1}^{\sigma})^4}{3c^3} |\mathfrak{P}_{\sigma_1}^{\sigma}|^2 \quad (60)$$

gegeben, während die Intensität für den spontanen Quadrupolübergang $\sigma \rightarrow \sigma_1$ durch (57) bestimmt ist. Aus (59) liest man leicht ab, daß auch hier bei den *erzwungenen* Dipolübergängen dieselben Auswahlregeln wie bei der Quadrupolstrahlung bestehen¹. Es gilt nun zu untersuchen, in

¹ Im allgemeinen werden jedoch die Zusatzverbote der Ziffer 10 bei den erzwungenen Dipolübergängen nicht mehr gelten. Ihre Durchbrechung deutet somit auf erzwungene Übergänge hin.

welchen Fällen die erzwungene Dipolstrahlung einen merklichen Beitrag zu einem dipolmäßig verbotenen aber quadrupolmäßig erlaubten Übergang liefert.

Die Nenner $\nu_{\sigma_1}^{\sigma'}$ und $\nu_{\sigma}^{\sigma'}$ in (59) bewirken, daß schon bei relativ kleinen Feldstärken \mathfrak{E} die erzwungene Dipolstrahlung eine beobachtbare Intensität gewinnt, falls einer der Zwischenzustände σ' mit dem sowohl σ wie σ_x dipolmäßig kombinieren, nahe bei σ (bzw. σ_x) liegt. Dann wird $\nu_{\sigma}^{\sigma'}$ (bzw. $\nu_{\sigma_1}^{\sigma'}$) klein, also \mathfrak{B} merklich werden. Zur Abschätzung genügt es in diesem Falle nur diesen einen Zwischenzustand σ' zu berücksichtigen, so daß das Summenzeichen entfällt.

Die Forderung daß $\nu_{\sigma}^{\sigma'}$ klein ist, bedingt, daß unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes zunächst die höheren Serienglieder einer verbotenen Spektralserie erscheinen werden. Betrachtet man etwa die $S-D$ -Serie eines Alkalimetalls, so kommen als Zwischenzustände nur die Glieder der P -Termfolge in Betracht. Da die Termwerte von S, P, D für die höheren Gliednummern sich immer weniger voneinander unterscheiden, so wird sich tatsächlich für hohe Gliednummern n ein sehr kleines $\nu_{\sigma}^{\sigma'}$ finden lassen. Trotzdem kann aber das \mathfrak{B} nicht unbegrenzt wachsen, da mit wachsendem n die Amplituden $\alpha_{\sigma}^{\sigma'}$ schnell, wohl schneller als $\nu_{\sigma}^{\sigma'}$ verschwinden werden. Im allgemeinen wird man also in einer unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes entstehenden Serie mit wachsender Gliednummer zunächst ein Ansteigen und dann eine Abnahme der Intensität zu erwarten haben¹. Diesen Sachverhalt bestätigen die Versuche von KUHN (22), wenn auch hier der Intensitätsabfall in der unter dem Einfluß eines angelegten elektrischen Feldes erscheinenden verbotenen Serie ($S-D$ -Serie des Kaliums) sicherlich noch durch andere Einflüsse bedingt wird. Der obige Tatbestand legt die Vermutung nahe, daß in den Fällen, wo *nur* die Anfangsglieder einer verbotenen Serie beobachtet werden, diese Linien im allgemeinen durch eine spontane Quadrupolstrahlung zustande kommen.

Die Relation (59) kann auch zum Beweise dienen, daß unter gegebenen Versuchsbedingungen eine beobachtete verbotene Linie unbedingt der Quadrupolstrahlung zuzuschreiben ist. So konnten HUFF u. HOUSTON (18) zeigen, daß eine erzwungene Dipolstrahlung im Falle der grünen Nordlichtlinie (${}^1D_2 \rightarrow {}^1S_0$ in OI) so starke elektrische Felder erfordern würde, wie sie auch nicht annähernd bei den Versuchsbedingungen unter denen diese Linie gefunden wurde, vorhanden waren.

Bei erzwungenen Dipollinien, die durch interatomare Felder verursacht werden, ist zu erwarten, daß diese Linien im Verhältnis zu

¹ Diese letztere kann unter Umständen, wie z. B. in der von H. BARTELS (Z. Physik 73, 203 [1932]) beobachteten (durch Ionenfelder erzwungenen) $2P^{\circ} - mP^{\circ}$ -Serie des Na , langsamer erfolgen als in den „erlaubten“ Serien (vgl. auch 41).

den erlaubten Dipollinien bei größer werdenden Dichten an Intensität gewinnen.

Für die durch äußere Felder erzwungenen Multipletts gelten nicht mehr die Summenregeln (55). Für einige Spezialfälle sind die Intensitäten erzwungener Dipolmultipletts von SAMBURSKY (40) berechnet worden, wobei sich teilweise erhebliche Unterschiede gegenüber den der Quadrupolstrahlung entsprechenden Intensitäten ergaben. Die vorgenommenen Messungen zeigten z. B., daß das Silberdublett 2^2P-3^2P ebenso wie das Kupferdublett 2^2P-2^2F einer erzwungenen Dipolstrahlung zuzuschreiben sind. Es muß jedoch betont werden, daß Linien, die unter gewissen Bedingungen als erzwungene Dipollinien auftreten, unter anderen Umständen sehr wohl unter Emission einer Quadrupolstrahlung entstehen können. Es muß daher bei der Klassifizierung des Strahlungscharakters einer Linie in jedem Einzelfalle auf die Bedingungen, unter denen diese Linie auftritt, geachtet werden. Eine endgültige Entscheidung bringt in jedem Einzelfalle der ZEEMAN-Effekt (vgl. Ziffer 9).

14. Dispersionsformel, f-Summensatz. Die KRAMERS-HEISENBERGSche Dispersionsformel läßt sich auch so verallgemeinern, daß sie in der Umgebung von Quadrupollinien gültig bleibt (BLATON [5]). Dazu muß die Phasenänderung des Lichtes innerhalb des streuenden Atoms berücksichtigt werden.

Ist z die Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichtes und y die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors E der Lichtwelle, so zeigen wellenoptische Überlegungen (4), daß der Brechungsindex n bei Mitberücksichtigung der Quadrupolstrahlung und der magnetischen Dipolstrahlung durch:

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi N}{E}(P_z + B_{yz}) \quad (61)$$

bestimmt wird, wo $P_z = \sum_k e_k z_k$ die z -Komponente des Dipolmomentes bedeutet und

$$B_{yz} = \frac{1}{c} \sum_k e_k y_k z_k \quad (62)$$

sowohl das Quadrupolmoment als auch das magnetische Dipolmoment zusammenfaßt. N ist die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit. Schwingt B_{yz} periodisch mit der Frequenz ν des einfallenden Lichtes, so ergibt sich:

$$B_{yz} = \frac{i\pi\nu}{c} Q_{yz} + m_x, \quad (63)$$

wo $Q_{yz} = \sum_k e_k y_k z_k$ eine Komponente des Quadrupolmomentes (14) und $m_x = \frac{1}{2c} \sum_k e_k (y_k \dot{z}_k - z_k \dot{y}_k)$ die x -Komponente des magnetischen Dipolmomentes bedeutet, das von der Umlaufbewegung der Elektronen

herrührt. Wir wollen diese magnetische Dipolstrahlung hier nicht weiter berücksichtigen, da, wie eine nähere Untersuchung zeigt, der von m_x herrührende Beitrag zu $n^2 - 1$ frequenzunabhängig ist (5).

Auf Grund der Quantenmechanik¹, berechnet sich Q_{yz} für ein im Quantenzustande σ befindliches Atom nach:

$$Q_{yz}^\sigma = \sum_k e_k \int u_\sigma y_k z_k u_\sigma^* d\tau, \quad (64)$$

wo u_σ die Eigenfunktion des durch die Lichtwelle gestörten Zustandes σ bedeutet. Bestimmt man u_σ nach der Störungsrechnung, so ergibt sich B_{yz}^σ aus (64) und (63) zu:

$$B_{yz}^\sigma = \nu^2 n \frac{c^3}{8\pi^4} \left\{ \sum_{\substack{\sigma_1 \\ \nu_{\sigma_1}^\sigma > 0}} \frac{g_{\sigma_1} A_{\sigma_1}^\sigma}{g_\sigma \nu_{\sigma_1}^{\sigma_1^2} \nu_{\sigma_1}^{\sigma_1^2} - \nu^2} - \sum_{\substack{\sigma_1 \\ \nu_{\sigma_1}^\sigma > 0}} \frac{A_{\sigma_1}^\sigma}{\nu_{\sigma_1}^{\sigma_1^2} \nu_{\sigma_1}^{\sigma_1^2} - \nu^2} \right\} E, \quad (65)$$

wobei die Summen nur über jene σ_1 zu erstrecken sind, die mit dem Ausgangszustande σ quadrupolmäßig kombinieren. $A_{\sigma_1}^\sigma$ bedeutet nach (57) die Wahrscheinlichkeit für den Quadrupolübergang $\sigma \rightarrow \sigma_1$. Die zweite Summe enthält die negativen Absorptionsglieder und verschwindet nur dann nicht, wenn σ ein angeregter (eventuell metastabiler) Zustand ist, von dem aus spontane Quadrupolübergänge nach tieferen Zuständen möglich sind.

(65) zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem in (61) auftretenden Dipolmoment, welches sich bekanntlich quantenmechanisch zu:

$$P_z^\sigma = \frac{c^3}{32\pi^4} \left\{ \sum_{\substack{\sigma_2 \\ \nu_{\sigma_2}^\sigma > 0}} \frac{g_{\sigma_2} A_{\sigma_2}^\sigma}{g_\sigma \nu_{\sigma_2}^{\sigma_2^2} \nu_{\sigma_2}^{\sigma_2^2} - \nu^2} - \sum_{\substack{\sigma_2 \\ \nu_{\sigma_2}^\sigma > 0}} \frac{A_{\sigma_2}^\sigma}{\nu_{\sigma_2}^{\sigma_2^2} \nu_{\sigma_2}^{\sigma_2^2} - \nu^2} \right\} E \quad (66)$$

bestimmt, wobei die Summen jetzt nur über jene σ_2 -Zustände zu erstrecken sind, die mit σ dipolmäßig kombinieren.

Charakteristisch für B_{yz}^σ ist das Auftreten von ν^2 vor dem Summenzeichen, ebenso wie die lineare Abhängigkeit vom Brechungsindex n , der somit auch auf der rechten Seite von (61) auftritt. Da aber n im Gültigkeitsbereich unserer Formel sehr wenig von 1 verschieden ist, so können wir auf der rechten Seite von (61) $n = 1$ setzen.

Im Falle anomaler Dispersion in der Umgebung einer Quadrupollinie $\nu_{\sigma_1}^\sigma$ erhält man aus (65) und (61) bei Fortlassung aller Dipolglieder und aller Quadrupolglieder bis auf jenes, das $\nu_{\sigma_1}^\sigma$ enthält, in erster Näherung:

$$n - 1 = \frac{c^3 N g_{\sigma_1} A_{\sigma_1}^\sigma}{4\pi^3 g_\sigma \nu_{\sigma_1}^{\sigma_1^2} \nu_{\sigma_1}^{\sigma_1^2} - \nu^2}. \quad (67)$$

¹ Eine aus der klassischen Theorie folgende Dispersionsformel wurde von E. SEGRÈ (42) angegeben.

Dabei wurde im Zähler von (65) ν durch $\nu_{\sigma}^{\sigma_1}$ ersetzt, da ja im Falle anomaler Dispersion beide nur sehr wenig voneinander verschieden sind. In der Umgebung der Dipollinie $\nu_{\sigma}^{\sigma_2}$ ergibt sich:

$$n - 1 = \frac{c^3 N}{16\pi^3} \frac{g_{\sigma_2}}{g_{\sigma}} \frac{A_{\sigma}^{\sigma_2}}{\nu_{\sigma}^{\sigma_2^2}} \frac{1}{\nu_{\sigma}^{\sigma_2^2} - \nu^2}. \quad (68)$$

Die beiden Formeln (67) und (68) sind gleich gebaut, unterscheiden sich aber durch den Faktor $1/4$, welcher bewirkt, daß $n-1$ in der Umgebung der Quadrupollinie $\nu_{\sigma}^{\sigma_1}$ viermal so groß wird, als wenn diese Linie eine Dipollinie mit derselben Übergangswahrscheinlichkeit wäre.

Messungen liegen bisher nur für die 1^2S-3^2D -Übergänge der Alkalimetalle vor. Sie wurden von PROKOFJEW (32) ausgeführt, der daraus auch die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten A_{1S}^{3D}/A_{1S}^{2P} (vgl. Ziffer 12) ermittelte. Da die von PROKOFJEW angegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten unter der Annahme einer Dipolstrahlung berechnet wurden, müssen sie, wenn wir sie einer Quadrupolstrahlung zuschreiben, noch durch vier dividiert werden. Sie lauten dann:

	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>
A_{1S}^{3D}/A_{1S}^{2P} {	beobachtet: $1,1 \cdot 10^{-6}$,	$1,5 \cdot 10^{-6}$,	$2,7 \cdot 10^{-6}$,	$0,6 \cdot 10^{-6}$
}	berechnet: $3,5 \cdot 10^{-6}$,	$2,5 \cdot 10^{-6}$,	$2,9 \cdot 10^{-6}$	—

Die theoretisch berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten für: *Na*, *K*, und *Rb* aus Ziffer 12 sind hier nochmals angeführt. Die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten ist als ziemlich gut anzusehen, da ja die theoretischen Werte unter sehr vereinfachenden Annahmen berechnet wurden. Die experimentellen Werte sind bei *K*, *Rb* und *Cs* bis auf 5—10% genau, bei *Na* allerdings ungenauer.

Für die Quadrupolstrahlung gilt ein dem f -Summensatz ganz analoger Satz, der sich ebenso wie dieser aus den Vertauschungsrelationen der Quantenmechanik ableiten läßt. Es gilt:

$$\frac{c^5 m_0}{4\pi^4 e^2} \left\{ \sum_{\substack{\sigma_1 \\ \nu_{\sigma}^{\sigma_1} > 0}} \frac{g_{\sigma_1}}{g_{\sigma}} \frac{A_{\sigma}^{\sigma_1}}{\nu_{\sigma}^{\sigma_1^4}} - \sum_{\substack{\sigma_1 \\ \nu_{\sigma}^{\sigma_1} > 0}} \frac{A_{\sigma}^{\sigma_1}}{\nu_{\sigma}^{\sigma_1^4}} \right\} = \frac{1}{3} (r^2)_{\sigma}^{\sigma}, \quad (69)$$

wobei ebenso wie in (65) σ_1 sich auf alle mit σ quadrupolmäßig kombinierenden Zustände bezieht und

$$(r^2)_{\sigma}^{\sigma} = \int \psi_{\sigma} r^2 \psi_{\sigma}^* d\tau$$

eine für den Zustand σ charakteristische Größe ist. Für ein Einlektronenproblem mit Z -fachgeladenem Kern ($Z = 1$ Wasserstoff, $Z = 2$ einfach ionisiertes Helium usw.) gilt (15a):

$$(r^2)_{\sigma}^{\sigma} = \frac{a_0^2 n^2}{2Z^2} \{5n^2 + 1 - 3l(l+1)\},$$

wo $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2} \approx 0,5 \cdot 10^{-8}$ cm den „Radius“ des ersten BOHRschen Kreises, n die Hauptquantenzahl und l die azimutale Quantenzahl bedeutet.

Gleichung (69) bildet das vollständige Analogon zum f -Summensatz in der Dipolstrahlung. Charakteristisch ist, daß auf der rechten Seite von (69) nicht wie in der Dipolstrahlung r , sondern die dem Quadrate der Atomdimensionen im Zustande σ proportionale Größe $\frac{1}{3}(r^2)_\sigma$, steht.

Die glänzende Entdeckung BOWENS, wonach gewisse Nebellinien „verbotenen“ spontanen Übergängen entsprechen, begleitete ein kleiner Mißklang. Da zunächst angenommen wurde, daß es sich um eine Dipolstrahlung handelt (6), so mußte man daraus die Folgerung ziehen, daß die Auswahlregeln (LAPORTESche Regel und die Auswahlregel für J), die für die Dipolstrahlung exakte Gültigkeit beanspruchen, doch nicht streng erfüllt sind. Die Erklärung dieser Linien durch die Quadrupolstrahlung zeigte, daß diese Lücke in der Quantenmechanik nicht besteht.

Literaturverzeichnis.

1. BARTLETT, J. H. jr.: *Physic. Rev.* **34**, 1247 (1929).
2. BECKER, F.: *Z. Physik* **60**, 298 (1930).
3. BLATON, J.: *Ebenda* **61**, 263 (1930).
4. — *Ebenda* **69**, 835 (1931).
5. — *Ebenda* **74**, 418 (1932).
6. BOWEN, I. S.: *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* **14**, 30 (1928).
7. — *Nature (Lond.)* **123**, 450 (1929).
8. — *Physic. Rev.* **36**, 600 (1930).
9. BRINKMAN, H. C.: *Dissertation Utrecht* 1932.
10. DATTA, S.: *Proc. roy. Soc. Lond.* **101**, 539 (1922).
11. FRANCK, J. u. P. JORDAN: *Handbuch d. Physik* **23**, 702 (1926).
12. FRERICHS, R.: *Physic. Rev.* **36**, 398 (1930).
13. FRERICHS, R. u. I. S. CAMPBELL: *Ebenda* **36**, 151 (1930); **36**, 1460 (1930).
14. GROTRIAN, W.: *Z. Physik* **60**, 302 (1930).
15. — *Naturwiss.* **20**, 85, 182, 331 (1932).
- 15a. GUTH, E.: *Z. Physik* **58**, 368 (1929).
16. HERZFELD, K. F.: *Physic. Rev.* **37**, 253, 1673 (1931).
17. HOPFIELD, J. J.: *Ebenda* **37**, 160 (1931).
18. HUFF, L. D. u. W. V. HOUSTON: *Ebenda* **36**, 842 (1930).
19. IDEI, S.: *Nature (Lond.)* **123**, 643 (1929); *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.* **19**, 559 (1930).
20. ITTMAN, G. P. u. H. C. BRINKMAN: *Naturwiss.* **19**, 292 (1931).
21. KLEIN, O.: *Z. Physik* **41**, 407 (1927).
22. KUHN, H.: *Ebenda* **61**, 805 (1930).
23. McLENNAN, J. C.: *Proc. Roy. Soc. Lond.* **120**, 327 (1928).
McLENNAN, J. C., McLEOD, J. H. u. R. RUEDY: *Philosophic. Mag.* **6**, 558 (1928).
24. McLENNAN, J. C. u. G. M. SHRUM: *Proc. roy. Soc. Lond.* **106**, 138 (1924); **108**, 501 (1925).
25. MERRILL, P. W.: *Astrophys. J.* **67**, 391, 405 (1928).
26. — *Ebenda* **74**, 188 (1931).

27. MILIANCZUK, B.: Z. Physik 74, 810 (1932).
28. — Ebenda 74, 825 (1932).
29. PAULI, W. jr.: Math.-physik. Mitt. d. dän. Ges. Wiss. 7, Nr. 3 (1925)
Handbuch d. Physik 23, 96, 247.
30. PASCHEN, F.: Naturwiss. 18, 752 (1930); Z. Physik 65, 1 (1930).
31. PLACINTEANU, I. I.: Z. Physik 39, 276 (1926).
32. PROKOFJEW, W.: Ebenda 57, 387 (1929).
33. RUBINOWICZ, A.: SOMMERFELD-Festschrift 1928, S. 123.
34. — Physik. Z. 29, 817 (1928).
35. — Z. Physik 54, 267 (1929).
36. — Naturwiss. 18, 227 (1930); Z. Physik 61, 338 (1930).
37. — Z. Physik 65, 662 (1930).
38. RUSSELL, H. N.: Astrophys. J. 64, 194 (1926).
39. RUSSELL, H. N., SHENSTONE, A. G. u. L. A. TURNER: Physic. Rev. 33,
900 (1929).
40. SAMBURSKY, S.: Z. Physik 68, 774 (1931).
41. — Ebenda 76, 132 (1932).
- 41a. — Ebenda 76, 266 (1932).
42. SEGRÈ, E.: Nuovo Cim. 8, Nr. 2, S. 3 (1931).
43. — Z. Physik 66, 827 (1930); Nature (Lond.) 126, 882 (1930).
- 43a. — Lincei Rend. (6) 14, 501 (1931).
44. SEGRÈ, E. u. C. J. BAKKER: Naturwiss. 19, 738 (1931); Z. Physik 72,
724 (1931).
45. SOMMER, L. A.: Z. Physik 51, 451 (1928).
46. — Ebenda 58, 573 (1929).
47. — Naturwiss. 18, 752 (1930).
48. — Ebenda 20, 330 (1932).
49. STEVENSON, A. F.: Proc. roy. Soc. Lond. 128, 591 (1930).
50. WIGNER, E.: Z. Physik 45, 601 (1927). — WEYL, H.: Gruppentheorie
und Quantenmechanik. Leipzig 1928, S. 181.

Supraleitfähigkeit.

Von **W. MEISSNER**, Berlin-Charlottenburg.

Mit 20 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Grundtatsachen	219
2. Supraleitende Metalle, Legierungen und Verbindungen	221
3. Empirische Gesetzmäßigkeiten über Sprungpunkt und Form der Sprungkurve	234
4. Versuche über den Einfluß eines Magnetfeldes und einer Deformation	237
5. Versuche über das Wesen der Supraleitfähigkeit	242
6. Schlußfolgerungen bezüglich des Wesens der Supraleitfähigkeit und Ansätze zu einer Theorie der Supraleitfähigkeit	251

I. Grundtatsachen.

Die Supraleitfähigkeit wurde 1911 von KAMERLINGH ONNES an Quecksilber entdeckt (93), und zwar stellte er fest, daß bei etwa $4,2^{\circ}$ abs. der Widerstand des Quecksilbers innerhalb weniger hundertstel Grad von einem durchaus meßbaren Betrag auf einen unmeßbar kleinen Wert herabsank.

Nach unserer heutigen Anschauung ist es zwar wahrscheinlich, daß alle vollkommen reinen und vollkommen spannungsfreien, in Form von Einkristallen vorliegenden Metalle, sofern sie nicht schon vorher supraleitend werden, am absoluten Nullpunkt den Widerstand Null haben. Dieser Wert wird aber nicht plötzlich wie bei einem Supraleiter erreicht, sondern ganz allmählich. Abb. 1 zeigt z. B. den Widerstand verschiedener Goldsorten. Man sieht, daß der Widerstand des Goldeinkristalls in den tiefsten Temperaturen nur noch einen Wert von etwa $3 \cdot 10^{-4} R_0$ (R_0 = Widerstand bei 0° C, R = Widerstand bei der Meßtemperatur) hat. Bei einer kürzlich (81) von mir untersuchten Bleiprobe betrug der „Restwiderstand“ (temperaturunabhängiger Widerstand in tiefsten Temperaturen) sogar nur $1,5 \cdot 10^{-4} R_0$. Man kann nicht annehmen, daß die besten untersuchten Proben schon in jeder Beziehung ideal waren, sondern hat durchaus den Eindruck, daß man die Größe des Restwiderstandes bei Aufwendung noch größerer Sorgfalt noch weiter herabdrücken kann, und daß er dementsprechend im idealen Grenzfall den Wert Null hat. Es scheint mir vorläufig nicht notwendig, mit DE HAAS (6) anzunehmen, daß ein vollkommen reiner und vollkommen spannungsfreier Metallkristall aus besonderen physikali-

schen Gründen beim absoluten Nullpunkt noch einen Restwiderstand besitzt. Ein solcher Grund könnte z. B. in einer Mosaikstruktur des idealen Kristalls liegen, wie sie neuerdings A. GOETZ nach Messungen über die Suszeptibilität für wahrscheinlich hält.

Aber das Auftreten eines verschwindend kleinen Widerstandes am absoluten Nullpunkt ist etwas ganz anderes als die Erscheinung der Supraleitfähigkeit: Erstens tritt die Supraleitfähigkeit nicht nur in einem idealen Grenzfall auf und zweitens verschwindet bei ihrem Eintritt der Widerstand innerhalb eines mehr oder weniger kleinen Temperaturintervalles oberhalb des absoluten Nullpunktes ziemlich rasch, so daß der Charakter der gewöhnlichen Temperatur-Widerstandskurve völlig verändert wird. Abb. 2 zeigt dies beispielsweise nach Beobachtungen von KAMERLINGH ONNES an Quecksilber. Man sieht aus ihr weiter,

daß die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit von der

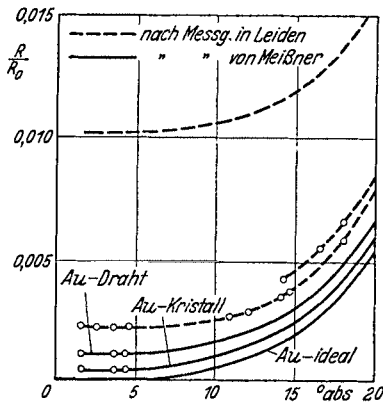


Abb. 1. Widerstand verschiedener Goldsorten.

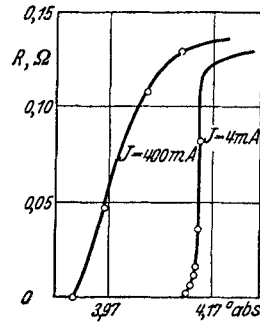


Abb. 2. Sprungkurve für Quecksilber.

Strombelastung abhängig ist. Mißt man im Übergangsbereich den Widerstand als Quotienten aus der angelegten Spannung und der Stromstärke, so findet man bei derselben Temperatur und verschiedenen Strombelastungen nicht denselben Wert des Widerstandes. In dem Gebiet, in dem die Supraleitfähigkeit eintritt, versagt also das OHMSche Gesetz. Wie später noch ausführlicher gezeigt werden wird, verschwindet beim Eintritt der Supraleitfähigkeit nicht nur der Restwiderstand, sondern auch der temperaturabhängige, dem idealen Metall zuzuschreibende Widerstand. Selbst ein sehr großer Restwiderstand, wie wir ihn bei Mischkristallen finden, z. B. ein Restwiderstand von $0,7 R_0$ verschwindet beim Eintritt der Supraleitfähigkeit. Im Zustand der Supraleitfähigkeit ist der Widerstand unmeßbar klein. Nach Versuchen von KAMERLINGH ONNES (98) ist er bei 4° abs. bei Blei kleiner als $10^{-12} R_0$.

2. Supraleitende Metalle, Legierungen und Verbindungen.

In Leiden wurde Supraleitfähigkeit von KAMERLINGH ONNES außer an Quecksilber (93, 121), an Zinn und Blei (96, 104, 121), von KAMERLINGH ONNES und TUYN an Thallium (104, 121) und Indium (119, 121), von DE HAAS und VOOGD an Gallium (31, 34) entdeckt. In Charlottenburg wurde von MEISSNER Supraleitfähigkeit an Tantal (74, 78), an Titan (77, 80, 84), an Thorium (78), von MEISSNER u. FRANZ an Niobium (79, 82) festgestellt. Niobium mit dem Sprungpunkt von etwa $8,4^{\circ}$ abs. ist unter den bisher gefundenen supraleitenden reinen Metallen dasjenige mit dem höchsten, Gallium (supraleitend bei $1,1^{\circ}$ abs.) dasjenige mit dem niedrigsten Sprungpunkt. Die übrigen reinen Metalle sind, soweit erhältlich, in Charlottenburg von MEISSNER u. VOIGT (91) bis herunter zu etwa $1,2^{\circ}$ abs., zum großen Teil schon früher auch in Leiden von ONNES und Mitarbeitern auf Supraleitfähigkeit hin untersucht worden. Bei einigen fanden sich bei den tiefsten Temperaturen Andeutungen für das Einsetzen eines rascheren Widerstandsabfalles, so z. B. bei Rubidium. Andere Gründe, auf die weiter unten eingegangen ist, sprechen dafür, daß Molybdän in noch tieferen Temperaturen supraleitend wird. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß noch mehr reine Metalle supraleitend werden, wenn man die Temperatur genügend erniedrigt. In Tabelle 1 sind die bisher aufgefundenen Supraleiter sowie ihre Sprungpunkte im periodischen System der Elemente eingetragen. Diejenigen, bei denen vielleicht Supraleitfähigkeit zu erwarten ist, sind mit einem Fragezeichen versehen. Das Kristallsystem ist von maßgebendem Einfluß. Während gewöhnliches Zinn (Gitterform tetragonal) schon bei $3,7^{\circ}$ abs. supraleitend ist, wird graues Zinn (Gitterform: Diamantgitter) nach Messungen von DE HAAS, SIZOO u. VOOGD (28) bis herunter zu $2,5^{\circ}$ abs. nicht supraleitend.

Die Form der Sprungkurve ist bei Metallen nicht nur von der Strombelastung (Abb. 2) abhängig, sondern auch von dem Reinheitsgrad und dem Kristallzustand. Nach Messungen von DE HAAS u. VOOGD (39) ist die Sprungkurve für Zinneinkristalle nahezu unstetig. DE HAAS u. VOOGD sind der Meinung, daß bei einem idealen und völlig reinen supraleitfähigen Metallkristall das Verschwinden des Widerstandes wirklich vollkommen unstetig ist, also innerhalb eines unmeßbar kleinen Temperaturbereiches erfolgt, sofern man den Strom genügend klein wählt. Bei nicht völlig reinem Material erhält man einen etwas größeren Temperaturbereich für das Übergangsgebiet zur Supraleitfähigkeit, ebenso bei nicht genügend kleiner Strombelastung. Ob es hinsichtlich der Breite des Übergangsgebietes auch bei regulär kristallisierenden Substanzen einen Unterschied macht, ob man einen Einkristall oder polykristallines Material hat, bedarf noch der näheren Untersuchung. Nach den er-

wählten Messungen von DE HAAS u. VOOGD ist sogar die Höhe des Sprungpunktes bei dem nichtregulär kristallisierenden Zinn unabhängig von der Richtung des Stromes zu den Kristallachsen. Betont werden mag ferner, daß man genau dieselbe Sprungkurve bekommt, ob man vom nichtsupraleitenden zum supraleitenden Zustand übergeht oder umgekehrt. Dies zeigen z. B. genaue Messungen über die Sprungkurve von Zinn, die MEISSNER ausführte (70).

Die ersten Feststellungen bezüglich der Supraleitfähigkeit von Legierungen waren folgende: KAMERLINGH ONNES (96) fand, daß Zinn-

Tabelle I. Periodisches System mit unterstrichenen Supraleitern, Anordnung der äußeren Elektronen

Periode usw.	Gruppe																			
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa												
1	1 H																			
2	3 Li kub. 8		4 Be hex. 12		5 B ?		6 C hex. 3(4) kub. 4													
Schale	K L	K L	K L	K L	K L	K L														
Fr. At.	2 1	2 2	2 2, 1	2 2, 1	2 2, 2															
3	11 Na kub. 8		12 Mg hex. 12		13 Al kub. 12		14 Si kub. 4													
Schale	L M	L M	L M	L M	L M															
Fr. At.	8 1	8 2	8 2, 1	8 2, 1	8 2, 2															
Metall	8 (1)	8 (2)?	8 2(1)?	8 2(1)?																
4	19 K kub. 8		20 Ca kub. 12		21 Sc ?		22 Ti 1,77° hex. 12		23 V kub. 8		24 Cr kub. 8		25 Mn kub./tetr. 12		26 Fe kub. 8		27 Co hex. 12		28 Ni kub. 12	
Schale	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N	M N
Fr. At.	8 1	8 2	8, 1 2	8, 2 2	8, 3 2	8, 5 1	8, 5 2	8, 6 2	8, 7 2	8, 8 2	8, 8 2	8, 8 2	8, 8 2	8, 8 2	8, 8 2	8, 8 2	8, 8 2	8, 8 2	8, 8 2	8, 8 2
Metall	8 (1)	8 (2)	8 (3)	8 (4)	8 (5)	8, 1 (5)	8, 2 (5)?	8, 4 (4)	8, 5 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?	8, 6 (4)?
5	37 Rb kub. 8		38 Sr kub. 12		39 Y ?		40 Zr kub. 8		41 Nb 8,4° kub. 8		42 Mo 1°? kub. 8		43 Ma		44 Ru hex. 12		45 Rh kub. 12		46 Pd kub. 12	
Schale	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O	N O
Fr. At.	8 1	8 2	8, 1 2	8, 2 2	8, 4 1	8, 5 1	8, 6 1	8, 7 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1	8, 8 1
Metall	8 (1)	8 (2)	8 (3)	8 (4)	8 (5)	8, 1 (5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	55 Cs kub. 8		56 Ba kub. 8		57—71 seltene Erden		72 Hf hex. 12		73 Ta 4,38° kub. 8		74 W kub. 8		75 Re hex. 12		76 Os hex. 12		77 Ir kub. 12		78 Pt kub. 12	
Schale	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P	N O P
Fr. At.	18 8 1	18 8 2	19-32 8 2	8, 2 2	8, 3 2	8, 4 2	8, 5 2	8, 6 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2	8, 7 2
Metall	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	87 —		88 Ra		89 Ac		90 Th 1,43° kub. 12		81 Pa		92 U									
Schale			P Q		P Q		P Q		P Q		P Q									
Fr. At.			8 2		8, 1 2		8, 3 1		8, 4 1		8, 5 1									
Metall	—		—		—		—		—		—									

amalgan bei einer etwas höheren Temperatur supraleitend wird als Quecksilber, und daß auch Legierungen zwischen Quecksilber und Gold, sowie zwischen Quecksilber und Cadmium supraleitend werden. Im Laufe der Zeit sind dann in Leiden und Toronto eine ganze Zahl von Legierungen auf Supraleitfähigkeit hin untersucht worden. Die Supraleiter, die dabei gefunden wurden, sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die in Klammern zugefügten Zahlen beziehen sich wieder auf das Literaturverzeichnis. Ein *L* bedeutet, daß die Messungen in Leiden, ein *T*, daß sie in Toronto angestellt wurden. Ein *E* zeigt an, daß eine eutek-

ren Sprungpunkten in ° abs., kristallographischen Daten, freien Atom und Metallzustand.

Gruppe							
Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
							2 He
				7 N	8 O	9 F	10 Ne
				K L 2 2,3	K L 2 2,4	K L 2 2,5	K L 2 2,6
				15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
				L M 8 2,3	L M 8 2,4	L M 8 2,5	L M 8 2,6
9 Cu ib. 12	30 Zn hex. 6 (12)	31 Ga 1,1° tetr. 1 (6)	32 Ge kub. 4	33 As rhombd. 3 (6)	34 Se hex. 2 (6)	35 Br	36 Kr
N 1 (1)	M N 18 2 18 1 (1)	M N 18 2,1 18 2 (1)	M N 18 2,2	M N 18 2,3	M N 18 2,4	M N 18 2,5	M N 18 2,6
7 Ag ib. 12	48 Cd hex. 6 (12)	49 In 3,37° tetr. 4 (12)	50 Sn 3,69° tetr. 6	51 Sb rhombd. 3 (6)	52 Te hex. 2 (6)	53 J rhombd. 1	54 X
O 1 (1)	N O 18 2 18 1 (1)	N O 18 2,1 18 2 (1)	N O 18 2,2 18 2 (2)	N O 18 2,3	N O 18 2,4	N O 18 2,5	N O 18 2,6
9 Au ib. 12	80 Hg 4,12° hex. 6	81 Tl 2,38° hex. 12 kub. 12	82 Pb 7,26° kub. 12	83 Bi rhombd. 3 (6)	84 Po	85 —	86 Em
P 1 (1)	O P 18 2 18 1 (1)	O P 18 2,1 18 2 (1)	O P 18 2,2 18 2 (2)	O P 18 2,3	O P 18 2,4		O P 18 2,6

Tabelle 2. Sprungpunkte von zweikomponentigen Legierungen in °abs. nach Messg. in Leiden (L) und Toronto (T)

2. Komponente	1. Komponente			
	Pb	Sn	Tl	Au
P	7,26 L E 7,8 T (56)	3,71	2,37	—
As	E 8,4 T (56)	E 4,1 T (56)		
Sb	E 6,6 T (55)	Sb ₂ Sn ₃ 3,8 L (1)	Sb ₂ Tl ₇ 5,2 T (56)	
Bi	E 8,8 T (55)	E 3,8 L (21)	Bi ₅ Tl ₃ 6,4 T (55)	Au ₂ Bi ₁ 8L (18,20 u. 26)
Zn		E 3,65 L (21)		
Cd		E 3,61 L (21)		
Hg			E 2,54 (21) Hg ₅ Tl ₂ 3,82 L (24)	
Tl	PbTl ₂ 4,05 L (24)			
Ag	E 7,2 T (56)		E 2,67 L (24)	
Au	E 7,0 T (56)		E 1,92 L (21)	
Ca	7,0 T (56)			
Li	7,2 T (56)			

tische Legierung verwendet wurde. Wo es sich um eine intermetallische Verbindung handelt, ist die Formel derselben eingetragen. Besonders interessant ist, daß sich unter den Legierungen auch eine solche befindet, an deren beiden Komponenten Supraleitfähigkeit bisher nicht festgestellt wurde, nämlich die Gold-Wismutlegierung. Nach den letzten Untersuchungen von DE HAAS u. JURRIANSE (26) handelte es sich dabei um die Verbindung Au₂Bi. Ob Gold oder Wismut dabei als Supraleiter aufzufassen ist, nur mit einem so tiefliegenden Sprungpunkt, daß er noch nicht festgestellt werden konnte, ist nunmehr fraglich. Aus Tabelle 2 ist ferner folgendes zu ersehen: Die Sprungpunkte der Legierungen zwischen Wismut und den angegebenen Supraleitern liegen wesentlich höher als die Sprungpunkte der Supraleiter selbst. Wismut hat also die Eigenschaft, die Sprungpunkte hinauf zu setzen. Ähnlich wie Wismut scheint in einzelnen Fällen, nämlich dann, wenn eine intermetallische Verbindung vorliegt, auch Antimon sich zu verhalten. Auch Arsen bewirkt in zwei Fällen, Phosphor und Silber in einem Fall, eine Erhöhung des Sprungpunktes. Dagegen weisen die Legierungen mit Cadmium, Zink, Calcium und Lithium als zweite Komponente einen Sprungpunkt auf, der niedriger liegt als der der supraleitenden Komponente. An Legierungen mit Kupfer wurde Supraleitfähigkeit bisher überhaupt nicht beobachtet bis herunter zu Temperaturen von 2,25 bzw. 1,31° abs. Außer den in Tabelle 2 aufgeführten zweikomponentigen Legierungen wurden in Toronto von McLENNAN, ALLEN u. WILHELM noch folgende mehrkomponentigen Legierungen untersucht: Die ROSESche Legierung Bi₂SnPb (Sprungpunkt bei 8,5° abs.) (55), die WOODSche Legierung (Sprungpunkt bei 8,2° abs.) (55), eine Legierung aus Blei-Wismut-Antimon (Sprungpunkt bei 8,9 abs.) (56), eine Legierung aus Blei-Arsen-Wismut (Sprungpunkt bei 9,0° abs.) (56) und eine Legierung aus Blei-Wismut-Antimon-Arsen (Sprungpunkt bei 9,0° abs.) (56).

Um die Abhängigkeit des Sprungpunktes binärer Legierungen von der Konzentration genauer festzustellen, sind in Charlottenburg von MEISSNER, FRANZ u. WESTERHOFF systematische Untersuchungen ganzer Legierungsreihen durchgeführt worden. Untersucht wurden zunächst (86, 87) Legierungsreihen zwischen zwei Supraleitern, und zwar die folgenden: Die Legierungsreihe Indium-Blei, die eine lückenlose Mischkristallreihe bildet; die Legierungsreihe Blei-Quecksilber, bei der nach der Seite des Quecksilbers zu ein eutektisches Gebiet vorhanden ist; die Legierungsreihe Zinn-Thallium, bei der nach der Seite des Zinns zu ein eutektisches Gebiet mit einem ausgezeichneten eutektischen Punkt besteht; die Legierungsreihe Indium-Thallium, die bei mittleren Konzentrationen ein eutektisches Gebiet, nach beiden Seiten zu aber Mischkristallgebiete besitzt; die Legierungsreihe Blei-Thallium, bei der ebenfalls ein eutektisches Gebiet in der Mitte existiert. Ferner wurde (87) die Legierungsreihe Blei-Wismut wegen der Ausnahmestellung des Wismuts untersucht. Bei allen Legierungsreihen wurden auch die spezifischen Widerstände oder die Werte von R/R_0 bei 77° , 20° und eventuell bei $4,2^\circ$ abs. aufgenommen, um einen Anhaltspunkt für die Grenzen des eutektischen Gebietes in tiefen Temperaturen zu erhalten. Die Ergebnisse hinsichtlich der Höhe des Sprungpunktes sind in den Abb. 3—10 dargestellt. Teilweise ist aus denselben auch Anfang, Mitte und Ende des Sprungintervalles zu ersehen. Unter der Mitte ist dabei diejenige Temperatur zu verstehen, bei der der Widerstand auf den halben Betrag abgesunken ist. Die wichtigsten Feststellungen, die diese Untersuchungen, insbesondere an Hand der Abb. 3—10, zulassen, sind die folgenden:

Die Sprungpunkte einer Legierungsreihe mit völliger Mischbarkeit der beiden Komponenten (Abb. 3) liegen sämtlich zwischen den Sprungpunkten der beiden Komponenten auf einer glatt verlaufenden Kurve. In der Nähe der reinen Komponente bewirkt der Zusatz eines anderen Metalles nur eine kleine Änderung der Sprungtemperatur. Letzteres entspricht der Tatsache, daß wenig verunreinigte Metalle allgemein nahezu denselben Sprungpunkt haben wie vollkommen reine Metalle.

Hat man eine Legierungsreihe mit nur einseitiger Mischbarkeit der beiden Komponenten (Abb. 4 und 5), so ändert sich die Höhe des Sprungpunktes in dem Mischkristallgebiet allmählich entsprechend der Konzentration bis zu der dem Grenzmischkristall entsprechenden Konzentration. In dem anschließenden eutektischen Gebiet bleibt die Höhe des Sprungpunktes zunächst ungefähr ebenso hoch wie diejenige des Grenzmischkristalls, solange dieser Grenzmischkristall eine durchgehende Phase für die Strombahn bildet. Bei der Konzentration, wo dies nicht mehr zutrifft, findet ein Übergang der Sprungtemperatur zu derjenigen statt, die am anderen Ende des eutektischen Gebietes vorhanden ist, bei einer Legierung mit einseitig liegendem eutektischem Gebiet also bis zum Sprungpunkt der zweiten reinen Komponente.

Liegt das eutektische Gebiet in der Mitte (Abb. 6), so gilt für die beiden, dasselbe einschließenden Mischkristallgebiete, Entsprechendes wie bei einer Legierung mit nur einseitiger Mischbarkeit.

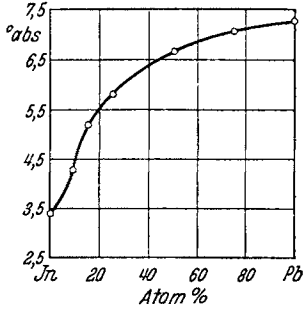


Abb. 3. Sprungpunkte der Indium-Bleilegierungen.

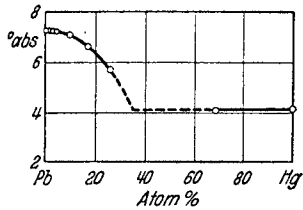


Abb. 4. Sprungpunkte der Blei-Quecksilberlegierungen.

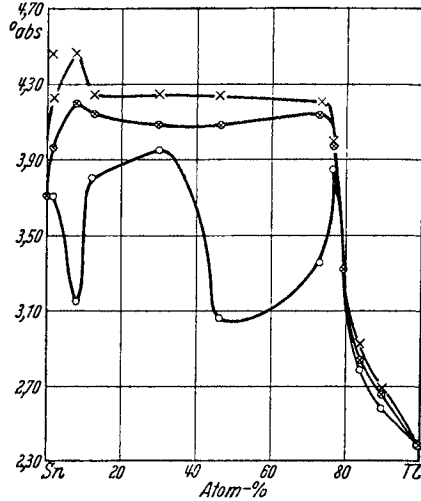


Abb. 5. Sprungpunkte der Zinn-Thalliumlegierungen.
 × Beginn des Sprunges. ⊗ Mitte des Sprunges.
 ○ Ende des Sprunges.

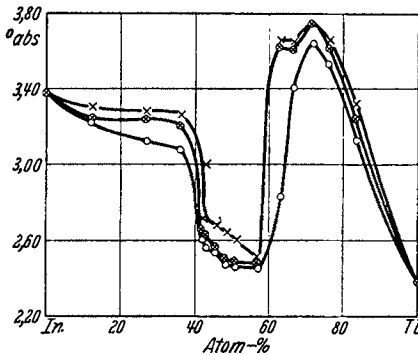


Abb. 6. Sprungpunkte der Indium-Thalliumlegierungen.
 × Beginn des Sprunges. ⊗ Mitte des Sprunges. ○ Ende des Sprunges.

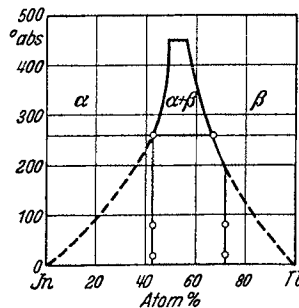


Abb. 7. Grenzen des eutektischen Gebietes in Abhängigkeit von der Temperatur.

Während aber, wie schon gesagt, bei den Legierungen mit völliger Mischbarkeit die Sprungpunkte zwischen denen der beiden Komponenten liegen, braucht dies bei nicht völliger Mischbarkeit keineswegs mehr der

Fall zu sein. Die Legierungsreihen Zinn-Thallium, Indium-Thallium und Blei-Wismut sind Beispiele dafür, daß man vielmehr bei diesen Legierungen für die Grenzmischkristalle Sprungpunkte erhalten kann, die erheblich höher sind als diejenigen der beiden reinen Komponenten. Bei der Höhe der Sprungpunkte dieser Grenzmischkristalle spielen auch Unterkühlungseffekte eine gewisse Rolle, ohne daß die hohen Sprungpunkte darauf allein zurückzuführen sein dürften. Mit tiefer werdender Temperatur erweitern sich nämlich die Grenzen des eutektischen Gebietes in dem Sinne, wie das in Abb. 7 für die Indium-Thalliumlegierungsreihe dargestellt ist. In tiefen Temperaturen stellen sich die Grenzen, die dem stabilen Gleichgewicht entsprechen, nicht mehr ein wegen der geringeren Beweglichkeit der Atome. Man erhält dann je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit kleine oder größere Unterkühlungen. Ruft man eine solche Unterkühlung künstlich hervor,

so erhält man eine Erhöhung des Restwiderstandes und des Sprungpunktes, wie Abb. 8 zeigt.

Die Legierungsreihe Blei-Thallium ist wegen der verschiedenen Kristallformen, die in derselben vorkommen, interessant. Aus Abb. 9 ersieht man, daß man bei Blei-Thallium, obwohl ein eutektisches Gebiet existiert, bei keiner Konzentration einen Sprungpunkt erhält, der höher als der des Bleies ist.

Ob eine Erhöhung des Sprungpunktes stattfindet, hängt einerseits mit der Lage des eutektischen Gebietes zusammen. Liegt dieses nahe an dem Metall mit niedrigem Sprungpunkt, so ist die

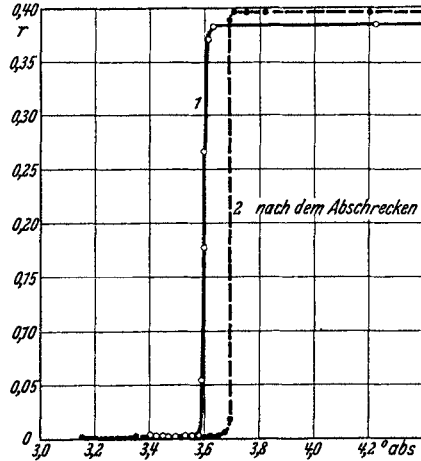


Abb. 8. Einfluß der Unterkühlung auf die Sprungkurve des Grenzmischkristalls Indium-Thallium mit 66,6 Atom% Thallium.

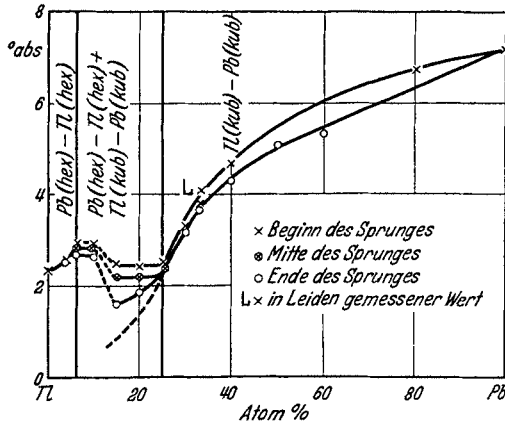


Abb. 9. Sprungpunkte der Blei-Thalliumlegierungen.

Erhöhung über den Sprungpunkt des 2. Metalls nicht möglich. Entsprechend Abb. 9 gibt es andererseits Mischkristalle, in denen Thallium in kubischer Gitterform in kubischem Blei vorhanden ist. Durch Verlängerung der Sprungpunktskurve für diese Mischkristalle, wie sie in Abb. 9 punktiert angedeutet ist, kommt man offenbar zum Sprungpunkt, den kubisches Thallium hätte, sofern es in tiefen Temperaturen und nicht erst oberhalb 231°C stabil wäre. Er läge danach erheblich tiefer als der Sprungpunkt des hexagonalen Thalliums, eventuell unerreicher tief. Auf die Gründe, die diese Betrachtungsweise rechtfertigen, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Bei der Legierungsreihe Blei-Wismut existieren zwei eutektische Gebiete, wie aus Abb. 10 ersichtlich ist. Das eine, etwa von 20 bis

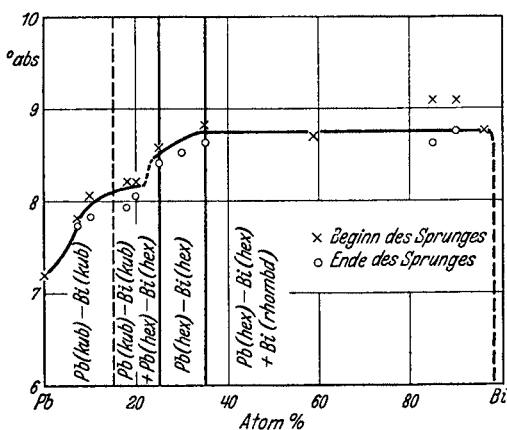


Abb. 10. Sprungpunkte der Blei-Wismutlegierungen.

25 Atom% Wismut reichende, enthält neben dem Mischkristall Wismut (kubisch) in Blei (kubisch) den Mischkristall Wismut (hexagonal) in Blei (hexagonal). Das zweite, von 35 bis nahezu 100 Atom% reichende eutektische Gebiet enthält den Grenz-mischkristall Wismut (hexagonal) in Blei (hexagonal) neben rhomboedrischem Wismut oder einem Grenz-mischkristall von sehr wenig Blei in rhomboedrischem Wismut.

Schließlich werde noch auf Messungen von MEISSNER, FRANZ u. WESTERHOFF (86) an dem System Molybdän-Kohlenstoff eingegangen. Molybdän bildet mit Kohlenstoff nach Untersuchungen von SCHENCK und Mitarbeitern¹ in gewissen Temperaturbereichen Verbindungen, insbesondere ist die Verbindung Mo_2C darstellbar. Die von MEISSNER und Mitarbeitern untersuchten Molybdän-Kohlenstofflegierungen waren jedoch in dem benutzten Temperaturgebiet zum großen Teil Mischkristalle. Die Sprungpunkte, die für die verschiedenen Legierungen gefunden wurden, dürften jedenfalls zum großen Teil Mischkristallen Molybdän-Kohlenstoff zuzuschreiben sein; sie sind in Abb. 11 dargestellt. Man hat hier einen ähnlichen Fall wie bei der oben erwähnten Gold-Wismutlegierung, nämlich daß Supraleitfähigkeit vorliegt bei einer

¹ SCHENCK, R., KURZEN, F. u. H. WESSELKOCK: Z. anorg. u. allg. Chem. 203, 181 (1931).

Legierung, an deren Komponenten selbst Supraleitfähigkeit noch nicht festgestellt wurde. Da man es hier aber nicht mit einer Verbindung, sondern mit Mischkristallen zu tun hat, dürfte es erlaubt sein, die Kurve der Sprungpunkte bis zum reinen Molybdän hin zu verlängern. Danach müßte (Abb. 11) das reine Molybdän bei etwa 1° abs. supraleitend werden. Aus Abb. 11 ist ferner zu ersehen, daß die Sprungpunkte in der Nähe von 50 Atom% Molybdän sehr stark in die Höhe gehen. Das Gebiet zwischen 50 und 60 Atom% Kohlenstoff ist aber noch nicht erforscht, so daß es fraglich ist, ob man dazwischen noch höhere Sprungpunkte erhält oder nicht. Eine Extrapolation auf den Sprungpunkt des reinen Kohlenstoffes ist nicht möglich, da Legierungen mit höherem Kohlenstoffgehalt als 63 Atom% nicht hergestellt wurden.

Es liegt nahe, die eben erörterte Methode der extrapolatorischen Bestimmung des Sprungpunktes von reinen Substanzen durch Untersuchung von Mischkristallen auch bei anderen Metallen anzuwenden. MEISSNER, FRANZ u. WESTERHOFF haben dementsprechend (die Messungen sind noch nicht publiziert) eine größere Zahl von Mischkristallen, insbesondere Grenzmischkristallen, zwischen Supraleitern und solchen Metallen, an denen bisher Supraleitfähigkeit nicht festgestellt wurde, auf ihren Sprungpunkt hin untersucht. Es handelt sich um die folgenden Mischkristalle: 9,8 Atom% Zinn in Antimon, 1 bzw. 2,7 Atom%

Blei in Cadmium, 5,7 bzw. 4 Atom% Thallium in Silber, 2 Atom% Blei in Magnesium, 6 Atom% Thallium in Magnesium, 5,6 Atom% Zinn in Kupfer, 8 Atom% Quecksilber in Kupfer, 5 Atom% Zinn in Eisen, 6,8 Atom% Zinn in Nickel, 8,2 Atom% Zinn in Silber und 19,4 Atom% Quecksilber in Cadmium. Leider wurde in dem erreichten Temperaturgebiet bis herunter zu $1,26^{\circ}$ abs. keiner dieser Mischkristalle supraleitend, so daß ein Schluß auf die Supraleitfähigkeit der Metalle Antimon, Cadmium, Silber, Magnesium, Kupfer, Eisen und Nickel aus diesen Versuchen nicht gezogen werden konnte. Wegen des geringen Löslichkeitsgrades des Supraleiters in diesen Metallen ist die Sprungpunkterhöhung offenbar so gering, daß die Sprungpunkte in tieferen Temperaturen als den erreichten liegen.

Im vorhergehenden wurden nicht nur Mischkristalle und eutektische Legierungen, sondern teilweise auch intermetallische supraleitende Verbindungen besprochen. Die systematische Untersuchung der inter-

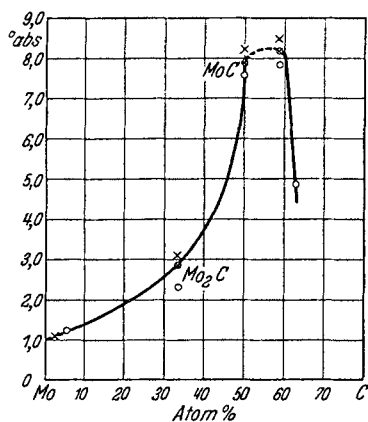


Abb. 11. Sprungpunkte des Systems Molybdän-Kohlenstoff. X Beginn, X Mitte, O Ende des Sprunges.

metallischen Verbindungen zwischen gut leitenden Metallen auf Supraleitfähigkeit hin ist noch nicht abgeschlossen. Dagegen liegen umfangreiche Untersuchungen von MEISSNER, FRANZ u. WESTERHOFF über Sulfide, Carbide, Nitride, Oxyde, Boride, Silicide, Arsenide, Selenide und Telluride vor.

Das interessanteste und wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen besteht wohl darin, daß auch Verbindungen zwischen einem Metall und einem völligen Nichtleiter, wie Sulfide, Nitride, Oxyde, Boride supraleitend werden können, und zwar auch in solchen Fällen, in denen an dem Metall selbst bis zu den tiefsten erreichten Temperaturen keine Supraleitfähigkeit festgestellt wurde. Das erste derartige Beispiel war CuS (76), das bei $1,6^\circ$ abs. supraleitend wird. Unter den anderen untersuchten Sulfiden fanden sich allerdings keine weiteren Supraleiter. Nach Messungen in Charlottenburg, die noch nicht publiziert sind, werden PbS und Bi_2S_3 bis herunter zu $1,3^\circ$ abs. nicht supraleitend, nach Messungen in Toronto (57) gilt dasselbe für Ag_2S , Bi_2S_3 , FeS in Temperaturen bis herunter zu $1,9^\circ$ abs. MCLENNAN, ALLEN u. WILHELM (56) stellten allerdings an einer Bleisulfidprobe Supraleitfähigkeit fest; doch ergaben die Charlottenburger Messungen, daß nur Bleisulfid mit etwas überschüssigem Blei supraleitend wird, dagegen wirklich reines Bleisulfid selber nicht. Die untersuchten Sulfide, insbesondere das Kupfersulfid und Bleisulfid, verhalten sich auch hinsichtlich ihres Widerstandsabfalles durchaus wie ein reines Metall. Der Abfall zur Supraleitfähigkeit erfolgt beim Kupfersulfid innerhalb weniger hundertstel Grad wie bei einem reinen Metall.

Die in Charlottenburg untersuchten Nitride (83, 85), die in Tabelle 3 zusammengestellt sind, sind ebenfalls zweifellos keine Mischkristalle,

Tabelle 3. Untersuchung von Nitriden auf Supraleitfähigkeit.

Substanz	Sprungintervall ° abs.	Sprungpunkt des Metalls ° abs.	Kristallsystem		Gitterkonstanten in 10^{-8} cm		R/R ₀ vor dem Sprung bzw. Restwider- stand	Nr. des Literaturverz.
			der Verbin- dung	des Metalls	der Verbin- dung	des Metalls		
ScN	—	—	$NaCl$	—	4,44	—	0,82	83
TiN	4,2—2,6	—	Type	—	—	a c c:a	0,9	—
TiN	1,6—1,2	1,77	„	hexagonal	4,40	2,97 4,72 1,59	0,4	83
TiN	5,7—5,4	—	„	„	4,40	2,97 4,72 1,59	0,10	—
Kristalldraht } VN	1,2	1,77	„	„	4,40	2,97 4,72 1,59	0,004	85
	3,2—1,3	—	„	körper- zentriert kubisch	4,40	—	—	—
ZrN	7,8—3,2	—	„	hexagonal	4,28	3,04	0,7	83
ZrN	—	—	„	„	4,63	3,23 5,14 1,59	0,85	83
Kristalldraht } ZrN	9,45	—	„	„	4,63	3,23 5,14 1,59	0,035	85
$ZrN-TiN$	5,3—3,0	—	„	—	—	—	0,74	83

sondern Verbindungen, wie röntgenographische Aufnahmen an ihnen von BECKER u. EBERT¹ gezeigt haben. Sie rührten von FRIEDERICH (Osram-Gesellschaft) her. Der Reinheitsgrad der Nitride war, wie Analysen von FRIEDERICH und röntgenographische Aufnahmen von NODDACK zeigten, teilweise noch nicht sehr groß. Dementsprechend war auch der Restwiderstand vor dem Sprung zur Supraleitfähigkeit und das Sprungintervall teilweise noch verhältnismäßig groß.

Unter den in Charlottenburg untersuchten Oxyden (83 und unveröffentlichte Messungen) waren zwei Supraleiter, nämlich SnO und NbO . Doch ist bei ihnen nicht ganz sicher, ob die Supraleitfähigkeit nicht durch eine Beimengung an reinem Zinn bzw. reinem Niobium vorgetäuscht wurde. Die untersuchten Oxyde, die bis herunter zu $1,3^\circ$ abs.

Tabelle 4. Untersuchung von Carbiden auf Supraleitfähigkeit.

Substanz	Sprungintervall	Sprungpunkt des Metalls	Kristallsystem		Gitterkonstanten in 10^{-8} cm			R/R ₀ vor dem Sprung bzw. Restwiderstand	Nr. des Literaturverz.
	$^\circ$ abs.	$^\circ$ abs.	der Verbindung	des Metalls	der Verbindung	des Metalls			
RuC	—	—	—	hexagonal	—	a 2,69, c 4,28, c/a 1,59	0,370	59	
Fe_3C	—	—	rhombisch	körperzentriert-kubisch	a 4,52 b 5,08 c 6,73	2,861	0,350	85	
VC	—	?	NaCl -Typ	körperzentriert-kubisch	4,30	3,04	0,69	83	
TiC	1,1?	1,77	„	hexagonal	4,60	a 2,97, b 4,72, c/a 1,59	0,59	83	
TiC	?	1,77	„	„	4,60	2,97, 4,72, 1,59	0,044	85	
Kristalldraht WC	4,2—2,5	—	hexagonal	körperzentriert-kubisch	a 2,901 c 2,830 c:a 0,975	3,157	0,38	83	
W_2C	3,5—2,05	—	—	„	—	3,157	0,085	59	
MoC	7,8—7,6	—	hexagonal?	„	—	3,138	0,76	83	
Mo_2C	3,2—2,4	—	hexagonal?	„	—	3,138	0,37	83	
TaC	9,5—9,3	4,4	NaCl -Typ	„	4,49	3,27	0,35	83	
TaC	9,5—7,6	4,4	„	„	4,49	3,27	0,96	85	
Kristalldraht NbC	10,5—10,1	8,4	„	„	4,40	a 3,31, c c/a	0,61	83	
HfC	—	—	—	hexagonal	—	3,32, 5,46, 1,64	0,22	85	
Kristalldraht ZrC	4,07—3,35	—	—	—	—	a c c/a	0,17	—	
Kristalldraht	—2,27	—	NaCl -Typ	„	4,76	3,23, 5,14, 1,59	0,001	85	

¹ BECKER, K. u. F. EBERT: Z. Physik 31, 268 (1925).

nicht supraleitend wurden, waren: WO_2 , Mo_2O_5 , CdO , Tl_2O_3 , Pb_2O , PbO_2 , Sn_2O_3 . Nach Messungen in Toronto (57) wird bis herunter zu $1,9^{\circ}$ abs. auch CuO nicht supraleitend.

Bei den in Charlottenburg untersuchten Carbiden (83, 85) (Tabelle 4), Siliciden (85) (Tabelle 5) und Boriden (85) (Tabelle 6) hat man es zum mindesten in vielen Fällen sicherlich nicht mit Verbindungen, sondern mit Mischkristallen zu tun, wie weiter oben schon für den Fall des Molybdäncarbids angegeben wurde. In einzelnen Fällen aber ergab die röntgenographische Untersuchung von BECKER u. EBERT¹ und von

Tabelle 5. Untersuchung von Siliciden auf Supraleitfähigkeit.

Substanz	Sprungintervall $^{\circ}$ abs.	Sprungpunkt des Metalls $^{\circ}$ abs.	R/R_0 vor dem Sprung bzw. Restwiderstand bei $1,30^{\circ}$ abs.	Nr. des Literaturverz.
<i>TaSi</i>	4,38—4,25	4,40	0,0799	85 } noch nicht } veröffentlicht
<i>Cu₃Si</i>	—	—	0,65	
<i>MoSi₂</i>	—	—	0,304	
<i>Ni—Si</i>	—	—	—	
mit 17 Atom% <i>Si</i>	—	—	0,135	85
<i>Fe—Si</i>	—	—	—	
mit 28 Atom% <i>Si</i>	—	—	0,421	85

WESTGREN u. PHRAGMÉN² einwandfrei eine regelmäßige Anordnung, und bei ihnen wurde auch teilweise (je nach der Herstellungsart) ein sehr kleiner Restwiderstand und ein kleines Sprungintervall festgestellt.

MCLENNAN, ALLEN u. WILHELM (59) fanden, daß W_2C bei $2,05^{\circ}$ abs. supraleitend wird, RuC dagegen bis herunter zu $1,9^{\circ}$ abs. nicht.

Tabelle 6. Untersuchung von Boriden auf Supraleitfähigkeit.

Substanz	Sprungintervall $^{\circ}$ abs.	Sprungpunkt des Metalls $^{\circ}$ abs.	R/R_0 vor dem Sprung bzw. Restwiderstand bei $1,26^{\circ}$ abs.	Nr. des Literaturverz.
<i>ZrB</i>	3,8—2,82	—	0,035 ₄	85
<i>HfB</i>	—	—	0,081	85
<i>TiB</i>	—	1,77	0,272	85

Die röntgenographische Bestimmung der Atomabstände bei den Nitriden, Carbiden usw. ergibt noch das interessante Resultat, daß nicht nur die Gitterkonstante der Verbindung im allgemeinen größer ist als die des reinen Metalls, sondern auch der kleinste Abstand, den zwei Metallatome in den beiden Fällen haben. Dies ist wichtig für die Vorstellungen über das Zustandekommen der Supraleitfähigkeit.

¹ BECKER, K. u. F. EBERT: Z. Physik 31, 268 (1925).

² WESTGREN, W. u. W. PHRAGMÉN, Z. anorg. u. allg. Chem. 156, 27 (1925).

In einzelnen Fällen wurde bei den Verbindungen nicht ein einmaliger Sprung, sondern eine sprunghafte Widerstandsänderung bei zwei verschiedenen Temperaturen festgestellt. Ein Beispiel hierfür bildet Titanitrid (83) (Abb. 12). Dieser doppelte Sprung kommt vielleicht dadurch zustande, daß das Titanitrid nicht eine durchgehende Phase in dem untersuchten Stäbchen bildete, sondern daß das Titanitrid umgeben war von Titan, welches in einem Temperaturbereich von etwa $1,8$ bis $1,3^{\circ}$ abs. supraleitend wird, entsprechend dem zweiten Sprungintervall

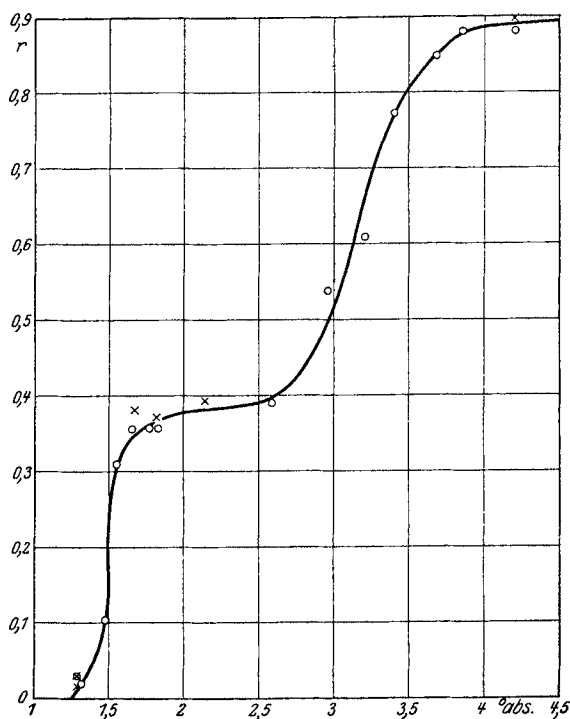


Abb. 12. Sprungkurve von Titanitrid. oo Beobachtungspunkte bei sinkender Temperatur. xxx Beobachtungspunkte bei steigender Temperatur.

der einen untersuchten Titanitridprobe. In anderen Fällen war der Restwiderstand der die früher supraleitend werdende Phase umgebenden Phase so klein (z. B. bei Zirkoncarbide), daß nach dem ersten Sprung nur noch ein sehr kleiner, erst bei tiefer Temperatur verschwindender Restwiderstand übrig blieb.

In Charlottenburg wurden auch (eine Veröffentlichung liegt noch nicht vor) die Selenide $PbSe$, $CuSe$ und Bi_2Se_3 sowie die Telluride $CuTe$ und Bi_2Te_3 , die Arsenide Cu_3As , $MoAs_2$, $NiAs$, Fe_2As und die Arsenlegierungen $Ag-As$, $Sb-As$ bis herunter zu $1,3^{\circ}$ abs. untersucht. Jedoch wurden unter diesen keine Supraleiter gefunden.

3. Empirische Gesetzmäßigkeiten über Sprungpunkt und Form der Sprungkurve.

Dem in Nr. 2 zusammengestellten Tatsachenmaterial kann man zusammenfassend folgendes über den Sprungpunkt und die Form der Sprungkurve der Supraleiter entnehmen:

Die Supraleitfähigkeit ist keine reine Atomeigenschaft. Dementsprechend besteht keine Parallelität zwischen Atomnummer und Supraleitfähigkeit sowie keine einfache Beziehung zwischen Atomvolumen und Supraleitfähigkeit. Es besteht auch keine direkte Parallelität zwischen der sonst für den elektrischen Widerstand maßgebenden Größe der charakteristischen Temperatur und der Höhe des Sprungpunktes wie die Zusammenstellung (Tabelle 7) ergibt. Irgendwie mitbestimmend

Tabelle 7. Sprungpunkt und charakteristische Temperatur bei reinen Metallen.

Supraleiter	Sprungtemperatur in ° abs.	Charakteristische Temperatur	Supraleiter	Sprungtemperatur in ° abs.	Charakteristische Temperatur
<i>Nb</i>	8,4	—	<i>Jn</i>	3,37	198
<i>Pb</i>	7,26	92	<i>Tl</i>	2,38	140
<i>Ta</i>	4,38	228	<i>Ti</i>	1,77	342
<i>Hg</i>	4,12	37	<i>Th</i>	1,43	168
<i>Sn</i>	3,69	210	<i>Ga</i>	1,1	—

wird aber natürlich die charakteristische Temperatur auch bei der Supraleitfähigkeit sein. Bei Legierungen und Verbindungen sind die charakteristischen Temperaturen und eine etwaige Abhängigkeit des Sprungpunktes von ihnen noch nicht untersucht. Für die Supraleitfähigkeit von Bedeutung ist das Kristallsystem, in welchem der Supraleiter kristallisiert. Ein und dasselbe Metall kann je nach der Kristallform, in welcher es auftritt, supraleitend werden oder nicht oder zum mindesten bei sehr verschiedenen Temperaturen supraleitend werden. Es ist aber nicht von ausschlaggebender Bedeutung, ob die untersuchte Substanz ein Einkristall oder polykristallines Material ist.

Die Frage, ob nur eine bestimmte Reihe von Metallen, und welche, supraleitend werden, muß offen bleiben, bis die bis jetzt nicht supraleitenden Metalle bis herunter zu erheblich tieferen Temperaturen als r° abs. untersucht sind. Die Betrachtung der Lage der supraleitenden reinen Metalle im periodischen System erweckt allerdings bis jetzt den Anschein, als ob gewisse Stellen des periodischen Systems bevorzugt sind. Hierauf wird in Nr. 6 noch näher eingegangen. Eine Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der Höhe des Sprungpunktes innerhalb dieser Gebiete ist aber nicht ersichtlich.

Mischkristalle zwischen zwei Supraleitern werden supraleitend, und zwar bewirkt die Zufügung eines Supraleiters mit höherem Sprungpunkt

eine Erhöhung, die Zufügung eines solchen mit niedrigerem Sprungpunkt eine Erniedrigung des Sprungpunktes der ursprünglich reinen Komponente. Eine Ausnahme hiervon bildet die Legierungsreihe Blei-Wismut; doch kann diese Ausnahme vielleicht so erklärt werden, daß Wismut in der Legierung kubisch vorkommt, und daß kubisches Wismut, wenn es für sich herstellbar wäre, einen höheren Sprungpunkt hätte als Blei. Die Sprungpunkte einer Mischkristallreihe mit vollständiger Löslichkeit der beiden Komponenten liegen immer zwischen den Sprungpunkten der beiden Komponenten. Bei Legierungsreihen mit einem eutektischen Gebiet kann der Sprungpunkt eines Grenzmischkristalls erheblich höher liegen als derjenige der beiden reinen Komponenten. Im eutektischen Gebiet ist im wesentlichen die Höhe des Sprungpunktes desjenigen Grenzmischkristalls maßgebend, der die durchgehende Phase für die Strombahn bildet.

Ausgesprochene Verbindungen zwischen zwei Metallen oder zwischen einem Metall und einem Nichtleiter, die insbesondere dadurch charakterisiert sind, daß der Restwiderstand in tiefen Temperaturen ähnlich klein wird wie bei reinen Metallen, verhalten sich, sofern sie supraleitend werden, ganz ähnlich wie reine Metalle. Betrachtet man das periodische System (Tabelle 1), so ist auffällig, daß Kohlenstoff, Bor und Silicium in derselben Gruppe liegen wie die Übergangsmetalle, mit denen sie Verbindungen mit teilweise hochliegendem Sprungpunkt bilden. — Für Mischkristalle zwischen Verbindungen und anderen Metallen gilt ganz Ähnliches wie für Mischkristalle zwischen zwei reinen Metallen.

Die Breite des Sprungintervalles, d. h. die Größe des Temperaturintervalles, innerhalb dessen der Übergang zur Supraleitfähigkeit erfolgt,

Tabelle 8. Sprungintervalle bei Mischkristallen.

Mischkristallreihe	Gelöstes Metall in Atom%	Sprungintervall in	
		mm Hg	° abs.
<i>Sn</i> in <i>Tl</i>	0	7	0,06
	10	18	0,10
	16	51	0,23
	20,5	18?	0,07?
	23,3	74	0,13
<i>Tl</i> in <i>In</i>	0	6	0,02
	12,3	25	0,07
	27	55	0,17
	36	59	0,18
	42	17	0,10
<i>In</i> in <i>Tl</i>	0	7	0,06
	16,5	68	0,20
	24	65	0,13
	28	74	0,13
<i>Pb</i> in <i>In</i>	0	6	0,02
	8,9	176	0,25

ist, einen sehr kleinen Belastungsstrom vorausgesetzt, wesentlich von dem Reinheitsgrad des Metalls oder der Verbindung abhängig. Bei einem sehr reinen Metall oder einer sehr reinen Verbindung (z. B. CuS) erfolgt der Übergang zur Supraleitfähigkeit nahezu un stetig, insbesondere wenn die geprüfte Substanz Einkristallform hat. Bei Mischkristallen aber ist die Breite des Sprungintervalles von der Konzentration der zweiten Komponente abhängig. Mit zunehmender Konzentration steigt die Breite des Sprungintervalles bis zu einem Maximum, um bei Annäherung an die zweite reine Komponente oder an den Grenzmischkristall wieder kleiner zu werden. Tabelle 8 zeigt dies an einigen Beispielen. Wie dies zustande kommt, kann man sich etwa folgendermaßen vorstellen: In den Mischkristallen sind, wenn auch in statistischer Verteilung, Konzentrationen eines gewissen um die mittlere Konzentration liegenden Bereiches vorhanden. Ist die Konzentration klein, hat man es also fast

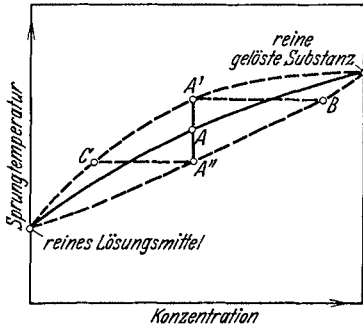


Abb. 13. Schema der Sprungintervalle einer Mischkristallreihe.

mit dem reinen Lösungsmittel zu tun, so wird der vorhandene Konzentrationsbereich an sich schon nicht sehr groß sein. Ähnlich liegt die Sache an der anderen Grenze, wo die reine gelöste Substanz oder der Grenzmischkristall vorhanden ist, dessen Konzentration ebenfalls kaum überschritten werden kann. In den mittleren Gebieten dagegen kann das Konzentrationsgebiet entsprechend der statistischen Verteilung nach beiden Seiten zu sich in vollem Maße ausbilden, und vielleicht ist es so, daß völlige Supraleitfähigkeit erst eintreten kann, wenn der Zustand der Grenzen des Konzentrationsbereiches die Supraleitfähigkeit ermöglicht. Prinzipiell müssen sich allerdings diese Grenzen sehr weit erstrecken. Praktisch wird aber vielleicht eine geringe Konzentration nicht mehr störend sein, da die schon supraleitenden Konzentrationsbereiche schon eine durchgehende Strombahn bilden können. Abb. 13 veranschaulicht diese Vorstellung für den Fall einer Mischkristallreihe mit völliger Mischbarkeit. Die ausgezogene Kurve gibt die mittlere Sprungtemperatur an, die beiden punktierten Kurven den Beginn und das Ende des Sprungintervalls. Beim Punkte A' besteht z. B. ein Sprungintervall von der Größe $A'A''$. Zieht man vom Punkte A' eine Isotherme bis zum Schnittpunkt B mit der punktierten Kurve der unteren Grenze der Sprungpunkte, so kommt man zu der Konzentration, die bei der zur Isothermen $A'B$ gehörigen Temperatur supraleitend wird. Zieht man dagegen durch A'' eine Isotherme bis zum Schnittpunkt C mit der punktierten Kurve des Beginns der Sprünge, so kommt man zu der

so wird der vorhandene Konzentrationsbereich an sich schon nicht sehr groß sein. Ähnlich liegt die Sache an der anderen Grenze, wo die reine gelöste Substanz oder der Grenzmischkristall vorhanden ist, dessen Konzentration ebenfalls kaum überschritten werden kann. In den mittleren Gebieten dagegen kann das Konzentrationsgebiet entsprechend der statistischen Verteilung nach beiden Seiten zu sich in vollem Maße ausbilden, und vielleicht ist es so, daß völlige

Konzentration, die bei der zur Isothermen $C A''$ gehörigen Temperatur supraleitend wird. Es würden also zu der dem Punkte A entsprechenden mittleren Konzentration im wesentlichen Konzentrationen zwischen C und B gehören.

4. Versuche über den Einfluß eines Magnetfeldes und einer Deformation.

Wie schon in Nr. 1 betont wurde, hängt die Höhe des Sprungpunktes und besonders die Form der Übergangskurve (vgl. Abb. 2) von der Belastungsstromstärke ab. Diese Erscheinung beruht nicht, wie KAMERLINGH ONNES anfänglich mit in Betracht zog (94), auf einem kleinen Restwiderstand und einer durch ihn hervorgerufenen Erwärmung des Supraleiters. Eingehende Untersuchungen (115, 120) zeigten, daß, wie zuerst SILSBEE (107, 108) vermutet hatte, der Einfluß der Stromstärke auf den Übergang zur Supraleitfähigkeit allein durch das von dem Strom erzeugte Magnetfeld zustande kommt: Ein äußeres Magnetfeld, das an der Oberfläche des Supraleiters ebenso stark ist wie das durch den Strom beim Verschwinden der Supraleitfähigkeit erzeugte Magnetfeld hat dieselbe Wirkung wie der Strom selbst. Ist die Supraleitfähigkeit durch einen starken Strom oder durch ein äußeres Magnetfeld vernichtet, so kann man sie wieder herstellen, indem man die Temperatur weiter erniedrigt. Die Äquivalenz des Einflusses von Strom und Magnetfeld wurde in Leiden von TUYN u. KAMERLINGH ONNES (120) auch noch in folgender Weise demonstriert: Man denke sich in der Achse eines supraleitenden Hohlzylinders aus Zinn einen Kupferdraht. Wird die Supraleitfähigkeit in dem Zinn durch Erhöhung der Stromstärke vernichtet, so kann man sie wieder herstellen, indem man durch den Kupferdraht einen Strom in solcher Richtung hindurchschickt, daß das durch den eigenen Strom des Supraleiters entstehende Magnetfeld verkleinert wird.

Die gesamten Untersuchungen über den Einfluß des Magnetfeldes, die in Leiden von KAMERLINGH ONNES, DE HAAS, TUYN, SIZOO u. VOOGD durchgeführt wurden (29, 30, 33, 35, 36, 37, 38, 40, 98, 99, 100, 110, 111, 115, 116, 120), ergaben im einzelnen folgendes: Der Schwellenwert des Magnetfeldes (das Magnetfeld, das die Supraleitfähigkeit vernichtet), wächst mit sinkender Temperatur stark an. Die Größenordnung des erforderlichen Feldes ist dieselbe, ob man ein parallel zum Strom oder senkrecht zum Strom gerichtetes Feld wählt. Die Art, wie das Feld die Supraleitfähigkeit beeinflußt, aber ist wesentlich von der Richtung des Feldes abhängig. Abb. 14 zeigt beispielsweise nach DE HAAS u. VOOGD (36) den Einfluß eines longitudinalen (parallel zum Strom gerichteten) Feldes H auf die Supraleitfähigkeit eines Zinneinkristalles. Steigert man bei konstanter Temperatur das Magnetfeld, so verschwindet bei einer

ganz bestimmten Feldstärke (103 Gauß bei 2,92° abs.) die Supraleitfähigkeit. Der normale Wert des Restwiderstandes tritt aber erst allmählich bei einer etwas höheren Feldstärke (104 Gauß) auf. Erniedrigt man bei konstanter Temperatur die Feldstärke, so erfolgt der Übergang zur Supraleitfähigkeit nicht auf derselben Kurve, auf der das Verschwinden vor sich ging.

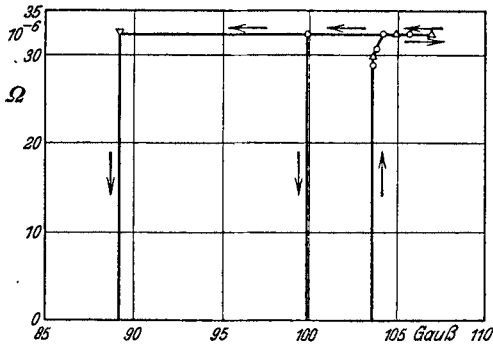


Abb. 14. Einfluß eines longitudinalen Feldes auf die Supraleitfähigkeit eines Zinnekristalls bei 2,92° abs.

Vielmehr tritt ein plötzlicher Sprung bei einer Feldstärke auf, die immer unterhalb derjenigen liegt, bei der beim Erhöhen des Feldes die Supraleitfähigkeit verschwindet. Sie hat aber nicht wie die letztere immer denselben Wert, sondern scheint von Zufälligkeiten abhängig zu sein. Wesentlich anders sind die Erscheinungen, die ein transversales (senkrecht zum Strom gerichtetes) Feld hervorruft, wie aus Abb. 15 ersichtlich ist. Das Verschwinden der Supraleitfähigkeit beim Erhöhen des Magnetfeldes erfolgt in diesem Falle ganz allmählich (zwischen 68 und 102 Gauß). Beim Erniedrigen der Feldstärke dagegen erfolgt das Verschwinden des Hauptteils des Widerstandes ganz plötzlich, und zwar immer bei nahezu derselben Feldstärke (95 Gauß). Es bleibt

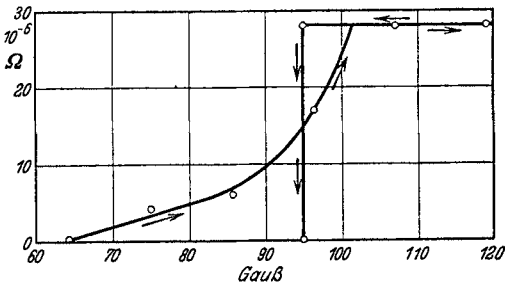


Abb. 15. Einfluß eines transversalen Feldes auf die Supraleitfähigkeit eines Zinnekristalls bei 2,89° abs.

aber dann noch ein sehr kleiner Widerstand übrig, der erst ganz allmählich verschwindet, und Null wird erst etwa bei derselben Feldstärke, bei der auch beim Steigern des Magnetfeldes die Supraleitfähigkeit zu verschwinden beginnt. Ob die Erscheinungen auch von der Richtung der Kristallachsen zum Strom und zum Magnetfeld abhängig sind, bedarf noch genauerer Prüfung. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen scheint dies aber nicht der Fall zu sein. Jedoch erfolgt das Einsetzen und das Verschwinden des Widerstandes bei polykristallinem Material im allgemeinen nicht so plötzlich wie bei Einkristallen. Die Übergangskurven verlaufen innerhalb eines gewissen Feldstärkenbereiches. In allen Fällen aber, die bisher untersucht wurden, z. B. bei Blei, Thallium,

Indium, Quecksilber, ist die Übergangskurve beim Steigern des Magnetfeldes eine andere wie beim Schwächen des Magnetfeldes. Es treten immer „Hysteresisschleifen“ auf, wie die Leidener Physiker in Analogie zu den magnetischen Hysteresisschleifen diese doppelten Übergangskurven nannten. Bei polykristallinem Material ist allerdings die Breite der Hysteresisschleife beträchtlich kleiner als bei Einkristallen, so daß das Auftreten der Hysteresisschleife anfänglich ganz übersehen wurde.

Bisweilen, insbesondere bei Quecksilber (Abb. 16) sind von SIZOO, DE HAAS u. KAMERLINGH ONNES (40) stufenförmige Übergangskurven gefunden worden. Hierbei könnte man vermuten, daß verschieden gelagerte Kristallite bei verschiedenen Feldstärken den Widerstandsprung erleiden, daß sich also in diesem Fall doch ein Einfluß der Kristallrichtung bemerkbar macht.

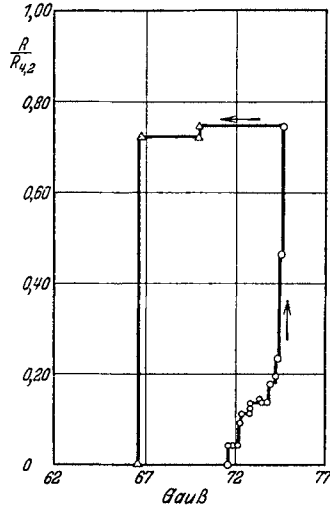


Abb. 16. Hysteresisschleifen für Quecksilber bei 3,8° abs.

Wie der Schwellenwert des Magnetfeldes H , der die Supraleitfähigkeit zum Verschwinden bringt, von der Temperatur abhängig ist, zeigt Abb. 17 nach DE HAAS u. VOOGD (36) wieder für Zinnekristalle. Als Schwellenwert ist dabei bei einem longitudinalen Magnetfeld die Feldstärke ver-

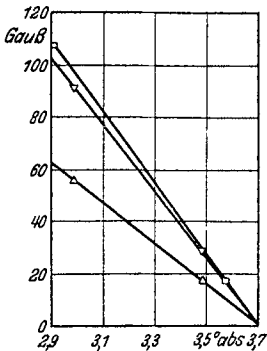


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit des Schwellenwertes des Magnetfeldes für einen Zinnekristall.

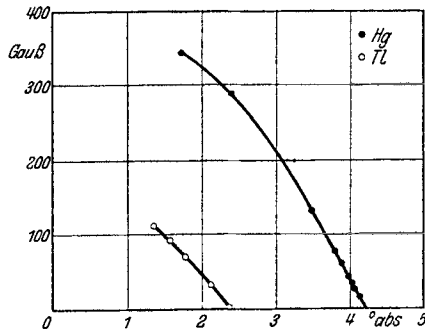


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit des Schwellenwertes eines longitudinalen Magnetfeldes für Quecksilber und Thallium.

standen, bei der die Supraleitfähigkeit plötzlich zu verschwinden beginnt. Für das transversale Magnetfeld sind sowohl die Feldstärken, bei denen das Verschwinden der Supraleitfähigkeit stattfindet, wie die Feldstärken,

Tabelle 9. Schwellenwerte des Magnetfeldes bei Legierungen.

Legierung Nr. des Literaturverzeichnisses	Temperatur in ° abs.	Schwellenwert $H^{1/2}$ in Gauß	Sprungtemperatur ohne Feld in ° abs.
Bi_5Tl_3 (33)	4,23	4 080	6,4
	4,04	4 360	
	3,87	4 680	
	3,59	5 150	
	3,35	5 560	
$Sn-Bi$ (E) (33)	3,59	95	3,8
	3,48	130	
$Sn-Cd$ (E) (33)	3,48	17,5	3,61
	3,35	36	
	1,85	266	
Sb_2Sn_3 (35)	3,79	69	4,00
	3,69	101	
	3,58	134	
$Au-Bi$ (E) (38)	1,54	95	1,80
	1,25	147	
$Pb-Hg$ (38) mit 15,3 Atom% Hg	4,23	6 800	~ 6,75
	2,93	10 300	
$Pb-Tl$ mit 40 Atom% Tl (38) $PbTl_2$ mit 66,6 Atom% Tl (35)	4,23	3 050	~ 5,8
	2,93	5 000	
	4,05	42	4,05
	3,97	132	
	3,90	242	
$Pb-Bi$ mit 7 Atom% Bi " 10 " Bi " 20 " Bi (35) " 35 " Bi (38) (E) (35)	3,06	~ 5 350	7,7
	3,06	~ 7 400	7,95
	4,24	~ 9 400	8,15
	3,06	~ 12 000	
	4,22	18 450	8,7
	3,36	22 050	
	2,94	23 450	
	2,43	24 300	
	1,93	25 700	
	1,88	26 250	
	4,24	16 000	
3,35	22 000	8,7	
2,61	24 600		
1,91	26 700		

bei denen der ganze Restwiderstand erreicht wird, eingetragen (Punkte \triangle und ∇). Man sieht, daß in allen drei Fällen die Schwellenwerte der Feldstärken bei Zinnekristallen zur absoluten Temperatur in linearer Beziehung stehen. Wie die gezeichneten Kurven bei der normalen Sprungtemperatur (sehr kleines äußeres Magnetfeld; sehr kleine Stromstärke) verlaufen, bedarf allerdings noch genauerer Untersuchung. Prak-

tisch ist es jedenfalls so, daß innerhalb gewisser Grenzen der verwendeten Stromstärke oder des äußeren angelegten Feldes eine Änderung der Sprungtemperatur nicht feststellbar ist, wonach anzunehmen wäre, daß die Kurven von Abb. 17 für $H = 0$ nahezu parallel zur Feldachse verlaufen. Der lineare Charakter der Beziehung zwischen Schwellenwert und Temperatur ist auch nicht bei allen Substanzen vorhanden. Abb. 18 gibt z. B. die Temperaturabhängigkeit des Schwellenwertes nach DE HAAS u. VOOGD (37) für Quecksilber und Thallium wieder.

Bei allen bisher auf den Schwellenwert hin untersuchten reinen Metallen ist die Neigung der Kurven für den Schwellenwert in Abhängigkeit von der Temperatur gegen die Temperaturachse ungefähr dieselbe, so daß man z. B. bei 1° abs. bei allen Metallen dieselbe Größenordnung des Schwellenwertes hat. Da diese Größenordnung nur einige hundert Gauß beträgt, ist es unmöglich, mit Hilfe von supraleitenden reinen Metallen starke Magnetfelder ohne Auftreten von JOULEscher Wärme zu erzeugen.

Günstiger sind in dieser Beziehung die Legierungen, wie Untersuchungen von DE HAAS u. VOOGD (33, 35, 38) gezeigt haben. Tabelle 9 gibt eine Zusammenstellung der Schwellenwerte der untersuchten Legierungen. $H_{1/2}$ bedeutet die Feldstärke, durch welche die Hälfte des normalen Widerstandes hervorgerufen wird. Der höchste Schwellenwert wurde danach bei einer Blei-Wismutlegierung mit 35 Atom% Wismutgehalt festgestellt. Mit Hilfe einer solchen Legierung kann man bei 3° abs. schon Magnetfelder von etwa 23 000 Gauß ohne Auftreten von JOULEscher Wärme erzeugen. Dieser günstige Effekt beruht einerseits darauf, daß der normale Sprungpunkt ohne Magnetfeld bei dieser Blei-Wismutlegierung verhältnismäßig hoch, nämlich bei $8,7^{\circ}$ abs. liegt; andererseits ist die Neigung der Schwellenwert-Temperaturkurve zur Temperaturachse im Verhältnis zu der bei reinen Metallen sehr groß. Stellt man diese Kurve in der Form

$$H = a(T_s - T)$$

dar, wobei H der Schwellenwert bei der Temperatur T , T_s der normale Sprungpunkt ohne Magnetfeld und a eine Konstante ist, so erhält man z. B. für Zinn etwa $a = 20$, für die Blei-Wismutlegierung mit 35 Atom% Bi aber etwa $a = 4000$.

Einen Einfluß auf die Höhe des Sprungpunktes hat nicht nur ein Magnetfeld, sondern auch eine mechanische Beanspruchung des Materials. Nach Versuchen von SIZOO, DE HAAS u. KAMERLINGH ONNES (110, 111, 113) erhöht eine elastische Dehnung in Richtung des Stromes den Sprungpunkt ein wenig, wobei gleichzeitig der Restwiderstand etwas zunimmt. Eine allseitige Kompression dagegen erniedrigt den Sprungpunkt etwas. Es handelt sich hierbei allerdings nur um geringe Beträge. Z. B. erniedrigt ein allseitiger Druck von 300 kg/cm^2 den Sprungpunkt von

Zinn nur um etwa $\frac{1}{1000}^{\circ}$. Mit diesem Einfluß der elastischen Dehnung hängt vielleicht die Erhöhung des Sprungpunktes zusammen, die MEISSNER, FRANZ u. WESTERHOFF (86) bei einer Indium-Thalliumlegierung durch Unterkühlung des Mischkristalls erzielen konnten, bei der auch starke innere Spannungen des Materials auftreten werden.

Natürlich kann man die Effekte eines Magnetfeldes und einer elastischen Dehnung kombinieren und erhält dann besonders komplizierte Verhältnisse (111), worauf hier aber nicht näher eingegangen werde.

5. Versuche über das Wesen der Supraleitfähigkeit.

Gewisse Anhaltspunkte über das Wesen der Supraleitfähigkeit bieten ja schon die in den vorhergehenden Abschnitten besprochenen experimentellen Ergebnisse. Es sind aber im Laufe der Jahre auch eine ganze Reihe von besonderen Versuchen angestellt worden, die das Ziel hatten, die Natur der Supraleitfähigkeit aufzuklären. Es handelt sich dabei vor allem um die Frage, ob der supraleitende Strom nur eine Abart des gewöhnlichen elektrischen Stromes ist oder ob es sich um ein ganz anderes Phänomen handelt. In dieser Beziehung war zunächst die Frage aufzuwerfen, ob die Supraleitfähigkeit ein Volumeneffekt oder ein Oberflächeneffekt ist. Daß es sich unter Umständen um einen Vorgang in der Grenzschicht zwischen Leiter und Isolator handeln könnte, ist auch nach den modernen wellenmechanischen Anschauungen durchaus denkbar. Um diese Frage zu entscheiden, wurden von MEISSNER (74) Versuche angestellt, die sich an Versuche von KAMERLINGH ONNES (96) anschließen. Der Versuch von KAMERLINGH ONNES bestand in folgendem: Eine Stahlkapillare war mit Quecksilber gefüllt. Durch die Enden der Stahlkapillare wurde der Strom zugeführt und in das Quecksilber tauchten Platindrähte zur Potentialmessung. Es zeigte sich, daß in den meisten Fällen die Supraleitfähigkeit des Quecksilberfadens ebenso eintrat, wie wenn er in Glas eingeschmolzen war. In einigen Fällen trat aber nicht Supraleitfähigkeit ein, was KAMERLINGH ONNES darauf schob, daß der Quecksilberfaden an einer Stelle unterbrochen war. Da nun aber Quecksilber Stahl nicht benetzt, so war bei diesen Versuchen immerhin die Möglichkeit vorhanden, daß eine Gashaut zwischen Stahl und Quecksilber geblieben war. KAMERLINGH ONNES hatte seine Versuche auch aus einem anderen Grunde, auf den gleich noch einzugehen ist, angestellt, nicht um zu zeigen, daß es sich um keinen Oberflächeneffekt handelt. Bei den Versuchen von MEISSNER war ein Zinnfaden in einem Neusilberrohrchen, das bis zu $1,2^{\circ}$ abs. herunter nicht supraleitend wird, eingeschlossen, und es war dabei dafür gesorgt, daß eine oberflächliche Legierung zwischen dem Neusilber und dem Zinn stattfand. Das Zinn wurde in dem Neusilberrohrchen supraleitend, gleich viel, ob die Potentialdrähte am Zinn und die Stromdrähte am Neusilber oder umgekehrt

angebracht waren. Analoge Versuche¹ mit Tantaldraht in einer Zinnumhüllung und mit Blei in einer Zinnumhüllung hatten ein entsprechendes Ergebnis: In beiden Fällen trat Supraleitfähigkeit schon am höher gelegenen Sprungpunkt der beiden Substanzen ein, obgleich der Supraleiter mit höherem Sprungpunkt im Innern des Supraleiters mit niedrigerem Sprungpunkt lag. Der beobachtete Sprungpunkt lag in den besprochenen Fällen allerdings ein wenig niedriger als der des reinen Zinns usw., was aber zwanglos auf die oberflächliche Legierung zurückzuführen ist. Man überzeugte sich auch ausdrücklich davon durch Aufschneiden des Neusilberröhrchens usw., daß wirklich eine innige Verbindung zwischen dem Zinn und dem Neusilber usw. stattgefunden hatte. Danach dürfte es einwandfrei bewiesen sein, daß der supraleitende Strom nicht in einer Grenzschicht zwischen Supraleiter und Isolator fließt, daß es sich also um keinen ausgesprochenen Oberflächeneffekt handelt. Damit ist natürlich keineswegs gesagt, daß der supraleitende Strom gleichmäßig über den ganzen Querschnitt verteilt ist. Bei dem angestellten Versuch könnte er sehr wohl dicht an der Oberfläche des Metalles fließen, ähnlich wie es bei schnellen Wechselströmen wegen des Skinneffektes der Fall ist.

Der Zweck, den KAMERLINGH ONNES im Gegensatz zu MEISSNER mit seinen Versuchen verfolgte, war folgender: Er wollte feststellen, ob die den supraleitenden Strom tragenden Elektronen aus einem Supraleiter in einen Nichtsupraleiter übertreten können. In letzterem Falle wäre zu erwarten, daß in zwei parallel geschalteten, miteinander verbundenen Metallen, von denen das eine supraleitend ist, das andere nicht, immer ein Widerstand vorhanden ist, da die Elektronen in dem Nichtsupraleiter ja nicht widerstandslos weiterlaufen würden. Da die Versuche mit der Stahlkapillare aus den besprochenen Gründen nicht eindeutig waren, verwandte KAMERLINGH ONNES noch ein Konstantanband, das er mit einer dünnen Schicht von Zinn bedeckte. Auch hier trat völlige Supraleitfähigkeit des Zinns ein. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit dem Ergebnis der besprochenen Versuche von MEISSNER. Man kann also aus den Versuchen von KAMERLINGH ONNES und denen von MEISSNER weiter den Schluß ziehen, daß die den supraleitenden Strom tragenden Elektronen nicht aus dem Supraleiter in ein mit ihm innig verbundenes Metall treten können.

Versuche von KAMERLINGH ONNES und TUYN (99, 118) zeigten aber noch weiter, daß der supraleitende Strom aus der Bahn, die er einmal aus irgendeinem Grunde in dem Supraleiter eingenommen hat, solange derselbe supraleitend ist, nicht wieder entfernt werden kann. Der Versuch bestand in folgendem (Abb. 19): In flüssigem Helium befand sich

¹ MEISSNER, W.: Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt. Z. Instrumentenkde 49, 166 (1929).

ein Bleiring und innerhalb desselben, konzentrisch zu ihm, eine Hohlkugel aus Blei. Dieselbe war an einem Faden aufgehängt, der zu einem Glasstab mit einem Spiegel und einer Torsionsfeder mit Torsionskopf führte. In dem Bleiring und der Hohlkugel aus Blei, die sich in flüssigem Helium befanden, wurde auf folgende Weise ein supraleitender Strom erzeugt: Mit Hilfe eines Elektromagneten wurde ein äußeres magnetisches Feld hergestellt, dessen Richtung senkrecht zur Ebene des Bleirings war. Das Feld war zunächst so stark, daß die Supraleitfähigkeit des Bleies vernichtet wurde. Bei dem Ausschalten des Feldes und Unterschreiten des Schwellenwertes entsteht in dem Bleiring und in der Hohlkugel aus Blei sodann ein supraleitender Strom, der dauernd bestehen bleibt, solange die Supraleitfähigkeit des Bleies vorhanden ist. Nach der Herstellung der Dauerströme wurde die innere Bleikugel mit Hilfe der Torsionsfeder um einen gewissen Winkel gedreht und nunmehr mit Hilfe des am Gehänge befindlichen Spiegels mit Fernrohr und Skala beobachtet, ob ein Zurückgehen des anfänglichen Ausschlages stattfindet. Nach einer anfänglichen kleinen Änderung blieb der Ausschlag innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler konstant, solange Bleiring und Bleihohlkugel von flüssigem Helium umgeben, solange sie also supraleitend waren. Die anfängliche Änderung hängt damit zusammen, daß der Widerstand beim Sinken des Magnetfeldes am Schwellenwert nicht plötzlich und in Ring und Hohlkugel nicht gleichzeitig verschwindet (118, 68). Die Beobachtung wurde 6 Stunden lang durchgeführt. Erst nach dem Verdampfen des flüssigen Heliums änderte sich der Ausschlag beträchtlich. Dies zeigt, daß dauernd zwischen Bleiring und Hohlkugel aus Blei, also zwischen den beiden in ihnen induzierten Strömen, eine erhebliche Kraftwirkung vorhanden war. Diese Kraftwirkung wäre unmöglich, wenn die Strombahnen im Innern der Bleihohlkugel verschiebbar wären. Der Versuch zeigte also eindeutig, daß der supraleitende Strom im wesentlichen an die Bahn, die er einmal eingenommen hat, gebunden bleibt, solange er überhaupt fließt. H. A. LORENTZ (69) leitete aus diesen Versuchen auch theoretisch ab, daß der supraleitende Strom nicht von freien Elektronen getragen sein könnte, sondern daß eine von KAMERLINGH ONNES (96, 98, 99), DE HAAS (15, 16) und EIN-

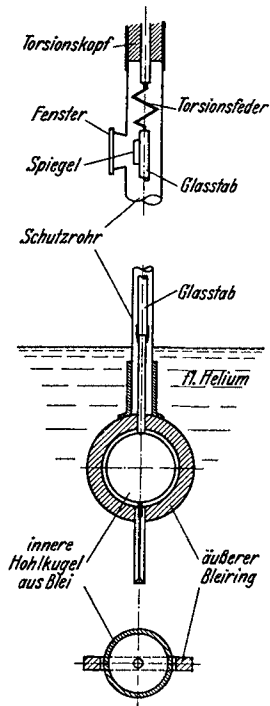


Abb. 19. Unverschiebbarkeit des Stromes in supraleitender Kugelschale.

stein (100) und EINSTEIN (101) abgeleitet wurde, daß der supraleitende Strom nicht von freien Elektronen getragen sein könnte, sondern daß eine von KAMERLINGH ONNES (96, 98, 99), DE HAAS (15, 16) und EIN-

STEIN (8) entwickelte Hypothese zutreffend sein müßte, nach der die den supraleitenden Strom tragenden Elektronen in Quantenbahnen von Atom zu Atom übergehen. Allerdings waren diese Betrachtungen von KAMERLINGH ONNES, DE HAAS und EINSTEIN rein qualitativ. Rechnungen von KRETSCHMANN (50, 51) führten umgekehrt zu dem Resultat, daß in einem Supraleiter auch ein Strom von freien Elektronen nicht merklich verschiebbar sein müßte. Da aber sowohl die Rechnungen von H. A. LORENTZ wie die von KRETSCHMANN noch auf klassischer Grundlage durchgeführt sind, von KRETSCHMANN allerdings unter Hinzunahme quantenmäßiger Deutung, kann man wohl die Schlüsse von H. A. LORENTZ und von KRETSCHMANN nicht mehr als bindend ansehen.

Als Tatsache bleibt aber jedenfalls bestehen, daß der supraleitende Strom im Supraleiter durch magnetische Kräfte nicht merklich verschiebbar ist. Damit in Übereinstimmung ist, daß in Supraleitern kein Halleffekt auftritt (103).

Durch einen den beschriebenen Versuchen ganz analogen, bei dem nur statt der inneren Hohlkugel aus Blei ein zweiter Bleiring verwandt wurde, hatte KAMERLINGH ONNES schon früher gezeigt (98), daß der Restwiderstand im Blei bei 4,2° abs. kleiner als 10^{-12} von dem bei Zimmertemperatur ist. Die Versuche ergaben ja eine untere Grenze für die Relaxationszeit. Bei Berücksichtigung der Selbstinduktion des Stromkreises konnte man die obere Grenze des Widerstandes aus den Versuchen berechnen. Der Wert von $10^{-12} R_0$ ist aber eben nur eine obere Grenze. Ob doch noch ein Restwiderstand nachweisbar ist in einem Supraleiter, können erst weitere Versuche, vielleicht Messungen über den Temperaturanstieg in einem adiabatisch abgeschlossenen, vom Strom durchflossenen Supraleiter ergeben. Doch dürften solche Messungen vorläufig nicht von besonderer Wichtigkeit sein, da ein Widerstand, der kleiner als $10^{-12} R_0$ ist, nicht nur praktisch, sondern auch für jede theoretische Betrachtung wohl zu vernachlässigen ist. Man kann es vorläufig so ansehen, daß der Widerstand im supraleitenden Zustand wirklich Null ist. Übrigens trifft dies auch für den Widerstand dicht unterhalb des Sprungpunktes zu: Messungen von MEISSNER (88), bei denen der Widerstand allerdings nur in der gewöhnlichen Weise mit Hilfe eines Kompensationsapparates bestimmt wurde, zeigten, daß der Widerstand von Blei dicht unterhalb des Sprungpunktes jedenfalls kleiner als $10^{-9} R_0$ ist.

Aus dem vorstehenden geht schon hervor, daß beim Eintritt der Supraleitfähigkeit nicht nur, wie KAPITZA (44, 45) vermutete, der Restwiderstand sondern auch der temperaturabhängige Widerstand verschwindet. Denn der temperaturabhängige Widerstand muß für Blei mit Rücksicht auf seine niedrige charakteristische Temperatur, falls es nicht supraleitend würde, bei 7° und auch noch bei 4,2° abs. einen durchaus meßbaren Betrag haben, wie auch GRÜNEISEN betonte (14). 7° abs.

ist für Blei dasselbe wie 27° abs. für Kupfer. Es ist aber auch möglich, direkt die Größe des temperaturabhängigen Widerstandes, den Blei unterhalb des Sprungpunktes hätte, falls es nicht supraleitend würde, zu bestimmen, wie MEISSNER (81) zeigte. Er untersuchte den Widerstand von Blei unterhalb des Sprungpunktes in Abhängigkeit von dem Magnetfeld. Extrapoliert man die so erhaltenen Isothermen auf die Feldstärke 0, so erhält man offenbar den Wert des Widerstandes, der ohne Magnetfeld und ohne den Eintritt der Supraleitfähigkeit bei der betreffenden Temperatur beim Feld 0 vorhanden wäre. Diese so gefundenen Widerstandswerte liegen auf einer Kurve, die sich den normalen Widerstandswerten für Temperaturen oberhalb des Sprungpunktes durchaus anschließt. Extrapoliert man die so erhaltene Temperaturwiderstandskurve bis zur absoluten Temperatur $T = 0$, so erhält man den Restwiderstand des untersuchten Bleies, wie er bei $T = 0$ ohne den Eintritt der Supraleitfähigkeit vorhanden wäre. Das untersuchte, außerordentlich reine Blei hatte hiernach nur einen Restwiderstand von $1,5 \cdot 10^{-4} R_0$, während der temperaturabhängige Widerstand dicht unterhalb des Sprungpunktes (nach Abzug des Restwiderstandes) $6,0 \cdot 10^{-4} R_0$ war, also viermal so groß wie der Restwiderstand. Nach all diesem kann es keinem Zweifel unterliegen, daß beim Eintritt der Supraleitfähigkeit nicht nur der Restwiderstand, sondern auch der temperaturabhängige Widerstand des idealen Metalls sprunghaft verschwindet.

Stellt man sich auf den Standpunkt, daß der supraleitende Strom von Elektronen getragen wird, die in Quantenbahnen von Atom zu Atom übergehen, so läßt sich, wie KRETSCHMANN (50) zeigte, eine obere Grenze für die Größe des supraleitenden Stromes angeben, die er auf jeden Fall mindestens haben muß, sofern die Umlaufgeschwindigkeit der Elektronen im festen Körper ungefähr dieselbe wie beim freien Metallatom ist. Ein einzelner Stromfaden, der von derartigen in Quantenbahnen verlaufenden Elektronen gebildet wird, muß dann, wie KRETSCHMANN zeigte, mindestens 0,3 Milliampere Strom mit sich führen, und zwar gilt dies offenbar auch dann, wenn der Strom nicht parallel zur Drahtachse oder dergleichen, sondern zickzackförmig im Draht verläuft. Noch kleinere Ströme sind nur in dem Fall möglich, daß der Strom diskontinuierlich fließt, d. h. abreißt, wieder ansetzt am Supraleiter usw. In einem gewöhnlichen Galvanometer kann man das nicht merken, da die Stromstöße zu schnell aufeinander folgen. MEISSNER u. ADELBERGER (71) haben aber versucht, mit Hilfe von Elektronenröhrenverstärkern solche Diskontinuitäten aus Spannungsänderungen am Supraleiter aufzudecken. Bei diesen Messungen führten von den Enden des Supraleiters Drähte zu einem Verstärker, mit dem ein Detektorkreis mit hochempfindlichem Kugelpanzergalvanometer gekoppelt war. Die Anordnung wurde so variiert, daß sowohl langsame wie außerordentlich schnelle Schwingungen oder Stromstöße hätten nachgewiesen werden können.

Der Ausschlag des Panzergalvanometers änderte sich aber nicht, ob gar keiner, ein sehr kleiner oder ein größerer Strom durch den Supraleiter floß. Dieser Versuch zeigt also, daß die supraleitenden Elektronen, falls sie in Quantenbahnen sich bewegen, in ihnen jedenfalls viel kleinere Geschwindigkeiten haben als beim freien Atom, so daß von normalen Quantenbahnen keine Rede mehr sein kann.

In Übereinstimmung hiermit ist das Ergebnis von Versuchen, die HOLM u. MEISSNER (41, 42) über den Kontaktwiderstand zwischen Supraleitern anstellten. Wäre ein supraleitender Kontakt zwischen zwei verschiedenen Supraleitern möglich, so würde dies, wie EINSTEIN (8) betonte, eine wesentliche Schwierigkeit für die Vorstellung bedeuten, daß der supraleitende Strom von Elektronen gebildet wird, die in Quantenbahnen verlaufen. Nun hatte KAMERLINGH ONNES (97) schon gezeigt, daß man einen supraleitenden Stromschlüssel aus Bleikontakten herstellen kann. Es war hierbei aber nicht sicher, ob nicht doch eine Verschweißung der beiden Kontaktstücke stattgefunden hat; ferner war nicht untersucht worden, ob der Kontakt die charakteristischen Eigenschaften eines Supraleiters wirklich besitzt. Auch über Kontakte zwischen zwei verschiedenen Supraleitern sind in Leiden von TUYN (118) Versuche angestellt worden: Es wurden Dauerströme hergestellt in einem Ring, der aus Stücken von Blei und Zinn zusammengesetzt war. Doch ist dieser Versuch in zweierlei Hinsicht auch nach Ansicht TUYNS nicht bindend. Einerseits waren die Blei-Zinnstücke miteinander verschmolzen, und wie weiter oben dargelegt wurde, werden ja Legierungen zwischen Blei und Zinn ohne weiteres supraleitend. Andererseits könnte der Dauerstrom auch dadurch zustande kommen, daß in den einzelnen Teilen des Ringes geschlossene Ströme vorhanden sind. Auch in einem aufgeschnittenen Ring wurden Dauerströme konstatiert. Die Versuche von HOLM u. MEISSNER nun wurden mit Kontakten angestellt, die während der Messung gegeneinander verschiebbar waren, so daß eine Verschweißung, die zufolge „Fritterung“ auch bei verhältnismäßig kleinen Strömen durchaus möglich ist, sicher nicht vorlag. Ferner wurde die Supraleitfähigkeit der Kontakte in Bezug auf ihre Abhängigkeit von Strombelastung usw. untersucht. Es ergab sich, daß nicht nur Kontakte zwischen gleichen Supraleitern, sondern auch solche zwischen verschiedenen Supraleitern supraleitend werden und alle Eigenschaften eines Supraleiters haben. Beim Eintritt der Supraleitfähigkeit verschwindet nicht nur der Ausbreitungswiderstand in den beiden Kontaktmetallen, sondern auch der Übergangswiderstand, der erheblich größer ist als der Ausbreitungswiderstand und vermutlich durch eine sehr dünne Gashaut oder dergleichen, nicht durch Oxyd, gebildet wird. Der Sprung zur Supraleitfähigkeit erfolgt bei der Temperatur, bei der das Kontaktmetall mit niedrigerem Sprungpunkt supraleitend wird. Die Abhängigkeit von Strombelastung und Magnetfeld ist genau so wie bei einem gewöhnlichen

Supraleiter vorhanden. Es darf danach als feststehend angesehen werden, daß auch Kontakte zwischen zwei verschiedenen Supraleitern ohne Verschmelzung wirklich supraleitend werden, trotz einer vorhandenen Übergangsschicht, die allerdings vielleicht als ein Mischkristall zwischen einer Gasphase und dem reinen Metall anzusehen ist. Aber auch diese Versuche sprechen jedenfalls dagegen, daß die supraleitenden Elektronen in normalen Quantenbahnen von einem Atom zum anderen Atom übergehen.

Andererseits scheinen es auch nicht freie Elektronen im gewöhnlichen Sinne zu sein, die den supraleitenden Strom tragen. Versuche von McLENNAN, McLEOD u. WILHELM (63) zeigten schon, daß schnelle Elektronen (β -Strahlen) durch supraleitende Bleifolien nicht hindurchgehen. Dies war nun auch kaum zu erwarten, da derartig schnelle Elektronen nach ihrem Eintritt im Innern jedenfalls Geschwindigkeiten haben, die sehr viel größer als die der Leitungselektronen sind. Diese schnellen Elektronen werden sich daher ganz anders verhalten als die Elektronen, die den supraleitenden Strom tragen. Aber MEISSNER u. STEINER (90) stellten Versuche mit sehr langsamen Elektronen an, die auf eine supraleitende Zinnfolie fielen, und zwar konnte ihre Geschwindigkeit bis auf Null herabgesetzt werden. Allerdings haben diese Elektronen nach ihrem Eintritt ins Innere immer noch mindestens Geschwindigkeiten, die der Austrittsarbeit der Elektronen, wie sie aus der Glühemission erschlossen wird, plus dem inneren Gitterpotential entspricht, und eine derartige Geschwindigkeit haben nach den modernen Elektronentheorien nach SOMMERFELD, BLOCH und NORDHEIM auch bei Berücksichtigung des Einflusses der Metallatome im Innern des Metalls nur sehr wenige von den vorhandenen Leitungselektronen. MEISSNER u. STEINER konnten aber jedenfalls einwandfrei zeigen, daß Elektronen mit Geschwindigkeiten dieser Größenordnung die supraleitende Zinnfolie nicht durchsetzen, und es ist danach immerhin unwahrscheinlich, daß die den supraleitenden Strom tragenden Elektronen sich ganz ähnlich bewegen wie die freien Elektronen, die nach den modernen Elektronentheorien für den gewöhnlichen Strom verantwortlich gemacht werden.

Über die für die Natur des supraleitenden Stromes sehr wesentliche Frage der Verteilung des Stroms über den Querschnitt liegen so gut wie gar keine Versuche vor. In Nr. 3 wurde schon erwähnt, daß die Form der Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit genau dieselbe ist, ob man vom nichtsupraleitenden Zustand zum supraleitenden durch Temperaturerniedrigung übergeht oder umgekehrt, auch wenn man inzwischen den Strom unterbrochen hat. Dies zeigt offenbar, daß die Stromverteilung in beiden Fällen dieselbe ist und daß, wenn überhaupt ein meßbarer Widerstand vorhanden ist, der Strom sich wie bei einem gewöhnlichen Gleichstrom über den Querschnitt verteilt, auch wenn man vom Zustand der Supraleitfähigkeit ausgeht. Dies besagt aber noch nicht, daß auch

im *supraleitenden* Zustand dieselbe Verteilung vorhanden ist, selbst wenn man vom nichtsupraleitenden Zustand ausgeht. Eins muß aber auf jeden Fall erfüllt sein: Bei einer Änderung der Stromverteilung muß die vorhandene magnetische Energie des supraleitenden Stromes unverändert bleiben, wenn man von Ausstrahlung absieht, da keine andere Möglichkeit zur Vernichtung dieser Energie vorhanden ist. Dieser Satz wird sehr drastisch erläutert durch Versuche von Sizoo über die Stromverteilung in parallel geschalteten Supraleitern (110). Dieselben waren folgendermaßen angestellt (Abb. 20): Im flüssigen Helium waren zwei Rechtecke aus Zinndraht (in Wirklichkeit genau gleich groß) von 0,24 bzw. 0,49 mm Durchmesser parallel zueinander geschaltet, jedoch derart, daß sie entgegengesetzt vom Strom durchflossen wurden. Aus dem flüssigen Helium führten zwei Stromzuführungen heraus; die in Abb. 20 gezeichnete Magnetnadel zeigte das insgesamt entstehende magnetische Feld an, das der Differenz der beiden Ströme in den beiden Rechtecken proportional ist. Folgendes tritt nun ein:

1. Oberhalb des Sprungpunktes gibt die Magnetnadel, wie es sein muß, einen Ausschlag, der dem Unterschied der parallel und entgegengesetzt fließenden Ströme entspricht.

2. Wird die Temperatur unter den Sprungpunkt erniedrigt, so ändert sich der Nadelausschlag, also die Stromverteilung in den beiden parallel geschalteten Drähten nicht.

3. Wird nunmehr der Strom außen unterbrochen, so ändert sich der Ausschlag der Nadel wiederum nicht. Der Strom muß jetzt aber in den beiden Rechtecken im gleichen Sinne fließen, also in einem von ihnen umkehren. Er muß gleich $\frac{1}{2}(I_1 - I_2)$ sein, wenn I_1 und I_2 die Ströme in den beiden Rechtecken vor der Stromunterbrechung waren.

4. Schaltet man den Strom erst unterhalb der Sprungtemperatur ein, so erhält die Nadel überhaupt keinen Ausschlag.

5. Erhöht man sodann die Temperatur über den Sprungpunkt, so bekommt die Nadel den normalerweise zu erwartenden Ausschlag.

All dies erklärt sich im wesentlichen zwanglos daraus, daß bei supraleitenden Strömen die Energie des einmal vorhandenen magnetischen Feldes bestehen bleiben muß. Beim 4. Versuch kommt hinzu, daß das geringste entstehende Feld den einen Strom schwächt, den entgegengesetzt gerichteten verstärkt, so daß automatisch diejenige Stromverteilung, bei der das resultierende Feld Null ist, hergestellt wird.

Versuche von McLennan, Burton, Pitt u. Wilhelm (52, 53, 60), sowie von Silsbee, Skott, Cook u. Brickwedde (109) zeigen ferner, daß die Supraleitfähigkeit bei Wechselströmen bis zu einer Frequenz von über 1000000 Hertz erhalten bleibt. Es scheint dabei eine geringe Erniedrigung des Sprungpunktes stattzufinden, deren Gründe noch nicht völlig geklärt sind.

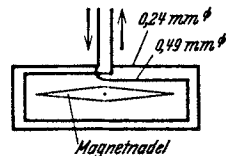


Abb. 20. Stromverteilung in parallel geschalteten Zinndrähten.

Für die Natur der Supraleitfähigkeit ist weiter äußerst wesentlich die Frage, ob andere physikalische Eigenschaften beim Übergang zur Supraleitfähigkeit ebenfalls einen Sprung erleiden. Nach allen bisher vorliegenden Untersuchungen trifft dies bei keiner physikalischen Eigenschaft zu, was die Supraleitfähigkeit besonders rätselhaft erscheinen läßt. Untersucht wurden von DE HAAS u. KINOSHITA der Torsionsmodul (27), von KAMERLINGH ONNES u. KEESOM die Gitterkonstante (99, 48), von KAMERLINGH ONNES u. HOLST (102), sowie von DE HAAS u. BREMMER (25) die Wärmeleitfähigkeit, von MCLENNAN, ALLEN u. WILHELM (58) die Wärmeausdehnung und die Magnetostriktion, von KEESOM u. VAN DEN ENDE (47) sowie von MENDELSON u. SIMON (92) die spezifische Wärme, von MEISSNER u. STEINER (90) die Austrittsarbeit der Elektronen, von MCLENNAN, HUNTER u. MCLEOD (62) die photoelektrische Emission, von BORELIUS, KEESOM, JOHANSSON und LINDE (1a) Thermokraft und THOMSON-Effekt. Man sieht hieraus, wie tief ins Wesen des Metalls man eindringen muß, um der Natur der Supraleitfähigkeit auf die Spur zu kommen.

Ein wesentlicher *positiver* Anhalt, den diese aufgeführten Versuche über andere physikalische Eigenschaften am Sprungpunkt bieten, scheint folgender zu sein: Nach den erwähnten Versuchen von DE HAAS u. BREMMER (25) erleidet die Wärmeleitfähigkeit am Sprungpunkt zwar keinen Sprung, doch zeigt sich folgendes: Durch ein Magnetfeld wird unterhalb der Sprungtemperatur die Wärmeleitfähigkeit bei kleinen Feldstärken zunächst nicht beeinflußt. Steigert man aber das äußere Magnetfeld so weit (immer unterhalb der Sprungtemperatur), daß die Supraleitfähigkeit verschwindet, so steigt die Wärmeleitfähigkeit beträchtlich an, während sie oberhalb der Sprungtemperatur durch ein Magnetfeld ein wenig erniedrigt wird. Am Sprungpunkt ist der Einfluß des Magnetfeldes verschwindend klein; er wächst mit sinkender Temperatur. Auf diese Feststellung, die offenbar sehr bedeutungsvoll ist, wird im nächsten Abschnitt noch zurückzukommen sein.

Ferner ist es nach den Versuchen von BORELIUS, KEESOM, JOHANSSON und LINDE (1a) wahrscheinlich, daß Thermokraft und Thomsoneffekt in Blei oberhalb des Sprungpunktes ziemlich rasch, wenn auch nicht sprunghaft, auf null abfallen. Daß die Thermokraft in Supraleitern null ist, hatte schon früher MEISSNER (73) festgestellt.

In Charlottenburg sind Versuche in Vorbereitung, um die Intensitätsverteilung der Linien von Röntgenogrammen für Supraleiter sowie den kontinuierlichen Untergrund oberhalb und unterhalb des Sprungpunktes zu untersuchen. Man hofft so feststellen zu können, ob die Verteilung der Elektronen im Metall sich bei der Sprungtemperatur ändert.

6. Schlußfolgerungen bezüglich des Wesens der Supraleitfähigkeit und Ansätze zu einer Theorie derselben.

Fragt man sich ganz allgemein, auf welche Weise die Supraleitfähigkeit vom elektronentheoretischen Standpunkt aus zustande kommen kann, so liegen offenbar zwei Möglichkeiten vor:

1. Der supraleitende Strom wird von denselben Elektronen getragen, die oberhalb der Sprungtemperatur den gewöhnlichen Leitungsstrom bewerkstelligen, oder von einem Teil derselben. Bei Eintritt der Supraleitfähigkeit wird die Strömung dieser gewöhnlichen Leitungselektronen eine derartige, daß der Zuwachs an kinetischer Energie, die sie durch ein äußeres elektrisches Feld erhalten würden, nicht mehr an die Atome abgegeben werden kann, so daß zwischen den Enden des Supraleiters die Potentialdifferenz 0 herrscht. Die Strömung muß außerdem derart werden, daß der supraleitende Strom im Metall nicht verschiebbar ist. Darüber, wie die Energieabgabe an das Atom im einzelnen erfolgt, ob dabei ein Austausch der Leitungselektronen mit den an das Atom, das Molekül oder den Kristall gebundenen Elektronen erfolgt oder nicht, braucht dabei noch nichts festgelegt zu werden. Ein solcher Austausch kann auch noch im supraleitenden Zustand in Betracht gezogen werden. Wesentlich ist nur, daß im supraleitenden Zustand keine Energieabgabe von den beweglichen Elektronen an das Atomgitter möglich ist.

2. Bei Eintritt der Supraleitfähigkeit werden neue Elektronen wirksam, die etwa von den Atomresten bzw. dem ganzen Kristall neu abgegeben werden und die widerstandslose und unverschiebbare Strömung bewirken.

Durch diesen supraleitenden Strom wird der gewöhnliche, oberhalb des Sprungpunktes wirksame Leitungsstrom kurzgeschlossen, so daß er für die Elektrizitätsleitung bedeutungslos wird.

Diese zweite Möglichkeit entspricht etwa der Anschauung, zu der GRÜNEISEN durch das Gesetz der isothermen Geraden geführt wurde (13).

In beiden Fällen dürfen die in Mischkristallen vorhandenen Fremdatome, die für den gewöhnlichen Leitungsstrom auch beim absoluten Nullpunkt einen Widerstand bewirken, den Supraleitstrom prinzipiell nicht unmöglich machen. Für die Erörterung dieses letzten Punktes genügt es offenbar, das Metall in seinem Zustand am absoluten Nullpunkt zu betrachten.

Für die erste Auffassung liegt wohl eine große Schwierigkeit darin, daß der thermische Widerstand sich am Sprungpunkt nicht ändert. Wenn die gewöhnlichen Leitungselektronen unterhalb des Sprungpunktes keine kinetische Energie auf das Kristallgitter mehr übertragen können, so können sie ja auch offenbar die Wärme von Punkten höherer Temperatur zu solchen niedrigerer Temperatur nicht transportieren. Nach allem, was wir wissen, kann es aber keinem Zweifel unterliegen, daß zum min-

desten bei den guten metallischen Leitern der Wärmetransport in der Hauptsache von denselben Elektronen bewirkt wird, die den Elektrizitätstransport bewerkstelligen. Es wäre also entgegen dem experimentellen Befund am Sprungpunkt ein Sprung der Wärmeleitfähigkeit zu erwarten. Nach den beschriebenen Versuchen von DE HAAS u. BREMMER steigt der thermische Widerstand allerdings unterhalb des Sprungpunktes wieder allmählich beträchtlich an, aber eben ohne daß ein Sprung erfolgt. Der allmähliche starke Anstieg kann sehr wohl auf Verunreinigungen beruhen, worüber noch weitere Versuche Aufschluß geben müssen. Er setzt auch schon etwas oberhalb der Sprungtemperatur ein. Um also der Schwierigkeit betreffs der Wärmeleitfähigkeit zu entgegenen, müßte man bei der ersten in Betracht gezogenen Möglichkeit annehmen, daß nur ein sehr kleiner Teil der gewöhnlichen Leitungselektronen am Sprungpunkt supraleitend wird.

Bei der zweiten aufgeführten Möglichkeit besteht die besprochene Schwierigkeit nicht, da die gewöhnlichen Leitungselektronen auch ohne Elektrizitätstransport Wärme übertragen. Es entsteht aber die Frage, warum die am Sprungpunkt in Wirksamkeit tretenden Elektronen sich anders verhalten als die oberhalb des Sprungpunktes die Elektrizitätsleitung bewerkstelligenden Elektronen. Eine Möglichkeit, dies zu erklären, ist vielleicht die folgende: Die neu in Tätigkeit tretenden Elektronen (Supraleitelektronen) sind nicht im selben Sinne als freie aufzufassen wie die gewöhnlichen Leitungselektronen, sondern es handelt sich bei ihnen um Elektronen, die noch dem Kristallgitter zuzuordnen sind, sich aber am Sprungpunkt gewissermaßen im labilen Gleichgewicht befinden, so daß sie durch die geringste äußere elektrische Kraft von einem Atom zum anderen Atom transportiert werden können. Um dem Einwand von KRETSCHMANN Rechnung zu tragen, muß dabei angenommen werden, daß sie ohne äußere elektrische Kraft unterhalb des Sprungpunktes im Metall nahezu ruhen, also vielleicht ein Elektronengitter bilden, wie es besonders von F. A. LINDEMANN u. HABER in Betracht gezogen wurde. Oberhalb des Sprungpunktes können die Supraleitelektronen Quantenbahnen im Kristallgitter ausführen. Seltensam bleibt dabei, daß der labile Zustand unterhalb des Sprungpunktes bis zum absoluten Nullpunkt hin bestehen bleibt, denn z. B. beim Blei sind die Wärmeschwingungen ja beim Sprungpunkt noch keineswegs abgeklungen. Es finden unterhalb des letzteren noch merkliche Änderungen der Atomelongation, der Gitterkonstante usw. statt. Ferner muß erklärt werden, warum die Supraleitelektronen, falls sie strömen, durch ein Magnetfeld nicht aus ihrer Bahn abgelenkt werden können. Besonders schwierig erscheint zunächst das Verständnis der Supraleitfähigkeit von Mischkristallen.

Für die zweite Anschauung spricht aber vielleicht folgendes: Betrachtet man die Tabelle 1, so sieht man, daß unter den bisher

aufgefundenen Supraleitern kein Element ist, bei dem im freien Atomzustand außer einem Valenzelektron, welches ja die gewöhnliche elektrische Leitung zu übernehmen hätte, nur eine voll ausgefüllte Elektronenschale an der Oberfläche des Atoms vorhanden ist. Bei derartigen Elementen wäre es zum mindesten schwierig, sich vorzustellen, daß am Sprungpunkt noch weitere Elektronen für die elektrische Leitung wirksam werden sollten. Man kann zwar zunächst einwenden, daß unsere Kenntnis über die Elektronenanordnung sich nur auf die freien Atome, nicht die Atome im Verband des festen Körpers bezieht. Doch haben insbesondere die Untersuchungen von HUME-ROTHERY¹ in dieser Beziehung schon erheblich weiter geführt, nämlich folgendes gezeigt: Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem Abstand d der im festen Körper einander nächstliegenden Atome, der Hauptquantenzahl n der äußersten, voll ausgefüllten Elektronenschale des freien Atoms und der Grenzfrequenz ν , die der Entfernung eines Elektrons aus der äußersten, voll ausgefüllten Schale des freien Atoms entspricht.

Ist R die Rydbergkonstante und z die Atomnummer, so ist einerseits

$$\nu/R = (bz)^y,$$

andererseits

$$d/n = 1/(az)^x.$$

Geht man nun mit z in einer, z. B. der 3. Periode von der Ia -Gruppe aus, so ist zunächst für die ersten Gruppen $y = 2x$. Wird eine äußerste Achterschale weiter aufgefüllt, so ändert sich der Wert von y . Der Wert von x aber ändert sich bei einem anderen Wert von z , offenbar ein Zeichen, daß im festen Körper das Auffüllen der Achterschale bei einem anderen z -Wert beginnt, als beim freien Atom, und die Achterschale ist danach maßgebend für die gesetzmäßige Änderung der Größe von d . Wächst z in der ursprünglichen Achterschale mit fortlaufendem z um je 1, so gibt es auch im Metall von gewissen z -Werten an Stellen, wo wieder $y = 2x$ ist (mit anderen Werten von y als in den ersten Gruppen), so daß hier wohl der Aufbau der Schale beim Metall derselbe ist wie beim freien Atom. Diese Zusammenhänge zwischen ν und d hat HUME-ROTHERY für die a -Gruppen der 3. und 4. Periode aufgefunden. Ferner ist in den ersten Gruppen der ersten Periode $x = 1$, in denen der 2. Periode $x = 2$ usw. bis $x = 4$. Beim Fortschreiten in den Gruppen ist x bis zur 6. Gruppe nahezu gleich $1/3$. Auch in den b -Gruppen gilt dies annähernd. Diese Zusammenhänge sind empirisch noch nicht restlos erforscht, und ihre theoretische Erklärung ist dunkel; aber die aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen zweifellos Schlüsse auf die Elektronenanordnung im festen Zustand zu. In Tabelle 1 sind die so erhaltenen Zahlen für die in der K -, L -, M -Schale vorhandenen Elektronen unter

¹ HUME-ROTHERY: The metallic state, Oxford 1931. *Philosophic. Mag.* 9, 65 (1930); 11, 649 (1931).

die für das freie Atom nach HUND¹ geltenden eingetragen, so gut dies möglich ist. Wo die Unsicherheit sehr groß ist, ist ein Fragezeichen hinzugefügt. In Tabelle 1 sind ferner beim Kristallsystem die Koordinationszahlen angegeben, die besagen, wieviel der ein Atom umgebenden Atome den kleinsten gleichen Abstand haben; eine zweite in Klammern zugefügte Zahl bedeutet die Zahl der in etwas größerer, aber untereinander gleicher Entfernung vorhandenen Atome.

Aus Tabelle 1 ist nun ersichtlich, daß bei allen Supraleitern mehr als ein Valenzelektron vorhanden ist, daß also bei ihm mehr als ein Elektron außerhalb der äußersten gut ausgebildeten Elektronenschale sich befinden. HUME-ROTHERY nimmt an, daß in den *a*-Gruppen all diese Valenzelektronen frei sind. Doch ist diese Annahme wohl nicht nötig; es genügt, daß diese Valenzelektronen nicht mehr den einzelnen Atomen angehören, und daß sie nicht mehr für die Größe *d* wesentlich sind. Sie können z. B. auch zum Teil auf Bahnen, die mehreren Atomen gemeinsam angehören, umlaufen. In den *b*-Gruppen gehören die nicht eingeklammerten Valenzelektronen wahrscheinlich zum einzelnen Atom. Besonders interessant ist, daß *Nb*, dessen freies Atom in der äußersten Schale nur 1 Valenzelektron hat, im Metall deren 5 besitzt und besonders leicht supraleitend wird. Bei *Mo* dagegen scheint die Zahl der Elektronen in der letzten Schale nicht stärker als bei *Nb* zu steigen, so daß die Zahl der Valenzelektronen von *Nb* zu *Mo* im Metall nicht zunimmt; das dürfte von Einfluß auf die Höhe des Sprungpunktes von *Mo* sein. Vielleicht liegt bei *Th* eine ähnliche Änderung der Elektronen-anordnung beim Übergang in den festen Zustand wie bei *Nb* vor.

Das nähere Studium der Elektronenanordnungen im Metall ergibt also zum mindesten, wenn die Ergebnisse auch noch sehr lückenhaft sind, bis jetzt keinen Widerspruch mit der Annahme 2. Dieses Studium dürfte unerlässlich sein, wenn man Gesetze für die Höhe der Sprungpunkte aufstellen will.

Auch die starke Zunahme der Wärmeleitfähigkeit, die ein Magnetfeld nach DE HAAS und BREMMER (25) unterhalb des Sprungpunktes hervorruft, scheint mir für die zweite der in Betracht gezogenen Möglichkeiten zu sprechen: Wird die Supraleitfähigkeit der Supraleitelektronen vernichtet, so müssen sie zum Wärmetransport beitragen. Bei der ersten Möglichkeit könnte der Unterschied wegen der geringen Zahl der supraleitenden Elektronen nur sehr gering sein.

Es bleibt abzuwarten, ob die Untersuchungen in noch tieferen Temperaturen die zweite Möglichkeit für das Auftreten der Supraleitfähigkeit bestätigen oder nicht. Z. B. fanden MEISSNER u. VOIGT (91) bei Rubidium in den tiefsten erreichten Temperaturen einen deutlichen Ansatz

¹ HUND, F.: Linienspektren und periodisches System. Berlin: Julius Springer 1927.

zum Widerstandsabfall. Sollten die weiteren Untersuchungen tatsächlich ergeben, daß Rubidium supraleitfähig ist, und daß die Supraleitfähigkeit nicht auf Beimengungen beruht, so würde dies offenbar (Tab. I) eine Schwierigkeit für die dargelegte Vorstellung über die Neigung der verschiedenen Elemente zur Supraleitfähigkeit und die Möglichkeit des Auftretens von neuen „Supraleitelektronen“ am Sprungpunkt bilden. Dafür, ob solche neuen Supraleitelektronen auftreten oder nicht, können ferner die in Angriff genommenen Versuche über Intensitätsänderung der Röntgenlinien am Sprungpunkt von wesentlicher Bedeutung werden.

Im Zusammenhang mit dem Studium über die Elektronenanordnung im festen Körper stehen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Valenz und Konstitution des festen Körpers, wie sie FRIEDERICH¹ anstellte.

Zweifellos ist, daß das Problem der Supraleitfähigkeit mit dem magnetischen Verhalten der Metalle eng verknüpft ist. In dieser Beziehung ist die Hypothese von GERLACH (II) zu erwähnen, nach welcher der Sprungpunkt mit dem ferromagnetischen Curiepunkt identisch sein soll, eine Hypothese, die einer Durcharbeitung und einer Prüfung allerdings noch zu unterziehen ist.

Eine Schwierigkeit für die GERLACHSche Idee dürfte es sein, daß am Sprungpunkt nicht der geringste Sprung des Energieinhalts festzustellen ist, während doch am Curiepunkt eine merkliche Wärmetönung zu erwarten sein sollte.

KIKOIN u. LASAREW (49) gaben ferner eine Zusammenstellung, nach welcher der Koeffizient R des HALL-Effektes und besonders die Größe $R\sigma$ (σ = elektrische Leitfähigkeit) für Supraleiter wesentlich kleiner ist als für Nichtsupraleiter. Hierbei sind allerdings die R - und σ -Werte bei Zimmertemperatur zugrunde gelegt, während zum mindesten korrespondierende Temperaturen gewählt werden müßten. Ferner hängt der Wert der Betrachtung von KIKOIN u. LASAREW natürlich völlig davon ab, ob nicht doch noch viel mehr Supraleiter in noch tieferen Temperaturen aufgefunden werden.

Der geringe HALL-Effekt der Supraleiter deutet auf eine geringe Verschiebbarkeit der Leitungselektronen hin. Im supraleitenden Zustand ist diese und der HALL-Effekt ja Null (103).

Von SIZOO (110) wurde ferner darauf hingewiesen, daß die Sprungpunkte der ersten Leidener Supraleiter dieselbe Reihenfolge wie ihre magnetischen Suszeptibilitäten haben. Doch mußte hierbei leider wieder die Suszeptibilität bei Zimmertemperatur zugrunde gelegt werden. Zieht man außerdem alle jetzt bekannten Supraleiter in Betracht und berechnet für sie die Suszeptibilität/Mol., so sieht man, daß keinerlei Paralleli-

¹FRIEDERICH, E.: Techn.-wissensch. Abh. a. d. Osram-Konzern I, 335 (1930). Fortschr. chem. Phys. u. phys. Chem. 18, 713 (1926). Z. Physik 31, 813 (1925).— FRIEDERICH, E. u. L. SITTIG: Z. anorg. u. allg. Chem. 145, 251 (1925).

tät zwischen der Reihenfolge der Sprungpunkte und der Reihenfolge der Suszeptibilitäten mehr vorhanden ist, so daß also die Bemerkung SIZOOS nicht mehr aufrecht zu erhalten ist.

Eine andere Einordnung der Supraleiter hat EPSTEIN (10) versucht. Er berechnete für die Supraleiter Blei, Quecksilber, Zinn, Indium und Thallium, sowie für eine Reihe anderer Elemente die Größe $\frac{\alpha v^{2/3}}{\kappa}$ (α = Ausdehnungskoeffizient, κ = Kompressibilität, v = Atomvolumen). Als Temperatur wählte er dabei statt eines Bruchteiles der korrespondierenden Temperatur die Hälfte der Schmelzpunkttemperatur. Dieser Quotient hat nach EPSTEIN für die Supraleiter Werte, die sich nur bis zu 8% von ihrem Mittelwert unterscheiden, während die Werte für die anderen in Betracht gezogenen Metalle (*Cd* ausgenommen) erheblich kleiner oder größer sind. CLUSIUS (3) zeigte, daß auch der Wert für den neu aufgefundenen Supraleiter *Ga* völlig herausfällt. Für *Nb*, *Th*, *Ti* fehlen die Daten zur Prüfung der EPSTEINschen Beziehung. EPSTEIN versucht auch, sich eine Vorstellung von dem Zustandekommen der Supraleitfähigkeit zu machen, durch die er die Anschauungen von KAMERLINGH ONNES, DE HAAS usw. bekräftigen und weiterentwickeln will. Er kommt schließlich zu dem Ergebnis, daß die aus Näherungsformeln von EINSTEIN und AITERTHUM für alle Metalle folgende Beziehung $\frac{\alpha}{\kappa} v = \text{constans}$ für die Supraleiter wegen ihrer besonderen Eigenschaften durch die obige empirische Beziehung $\frac{\alpha}{\kappa} v^{2/3} = \text{constans}$ zu ersetzen ist¹.

Nach allem Dargelegten kann es nicht wundernehmen, daß eine wirkliche Theorie der Supraleitfähigkeit auf große Schwierigkeiten stößt, da sie eben offenbar ein sehr tiefes Eingehen auf das Wesen des metallischen Zustandes erfordert. Deshalb soll auch davon abgesehen werden, die ältere Theorie der Supraleitfähigkeit von THOMSON (114) sowie die interessante Theorie von KRETSCHMANN (50) zu besprechen². Die *nach* diesen Arbeiten auf wellenmechanischer Grundlage unter Benutzung der FERMI-DIRACschen Statistik im Anschluß an SOMMERFELD aufgestellten neuen Elektronentheorien der Metalle von BLOCH, NORDHEIM, PEIERLS vermochten die Supraleitfähigkeit, wie die Verfasser selbst betonten, nicht zu erfassen. Man muß wohl auch sagen, daß eine

¹ In dem Referat des Verf. in den Physik. Ber. kommt dieser Punkt der EPSTEINschen Arbeit nicht richtig zum Ausdruck.

² *Anmerkung bei der Korrektur:* Nach der Drucklegung des vorliegenden Berichtes erschien eine neue Elektronentheorie des elektrischen Widerstandes und der Supraleitfähigkeit von KRETSCHMANN (Ann. d. Phys. [5], 13, 564 [1932]). Sie hat in ihren Grundannahmen gewisse Anklänge an die fast gleichzeitig erschienene, weiter unten behandelte Arbeit von SCHACHENMEIER, unterscheidet sich aber in der Art der Durchführung völlig von der letzteren.

Theorie der Supraleitfähigkeit vielleicht nicht mit Hilfe der Quantenmechanik, sondern erst mit Hilfe der *Quantenelektrodynamik* möglich ist, die ja aber noch nicht weitgehend durchgebildet ist.

Ansätze zu einer Theorie der Supraleitfähigkeit (Verfasser bezeichnet seine Arbeit selbst als Vorstudien) sind aber kürzlich von SCHACHENMEIER (106) gegeben worden. Er legt den speziellen Fall zugrunde, daß das Atom im Metall außerhalb der äußersten vollen Elektronenschale ein auf größere Entfernung gehobenes „Serielektron“ und außerdem ein bewegliches Leitungselektron besitzt. Die Zahl der Leitungselektronen ist demnach also gleich der Zahl der Gitterionen wie in der SOMMERFELDschen Theorie. Der Atomrest hat die effektive Ladung ze , wenn e die Elementarladung ist, da das Serielektron auf größere Entfernung gehoben ist. Unter diesen Annahmen berechnet er wellenmechanisch die Austauschwirkungen zwischen Leitungs- und Serielektronen. Er macht im Laufe der Rechnung ferner die etwa der ersten EINSTEINschen Theorie der spezifischen Wärme entsprechende vereinfachende Annahme, daß im Kristallgitter außer langsamen Wärmeschwingungen nur eine Schwingungszahl ν_m möglich ist. Die Austauschfrequenz zwischen Leitungs- und Serielektronen ist abhängig von der Amplitude dieser Schwingungen mit der Frequenz ν_m , diese Amplitude von der Temperatur T . Bei der Temperatur, wo die Austauschfrequenz gleich ν_m wird, setzt zufolge Resonanzwirkung der Widerstand ein. Unterhalb dieser Sprungtemperatur wird der Widerstand verschwindend klein trotz Austausches von Leitungs- und Serielektronen. Für die Sprungtemperatur T_s erhält SCHACHENMEIER schließlich einen Ausdruck, der in erster Näherung sich in der Form

$$T = A \Theta^{7/4} m^{1/4} a^{-1/2}$$

schreiben läßt, wenn Θ die charakteristische Temperatur, m die Atommasse, a die Gitterkonstante und A eine Konstante bedeutet, die nicht willkürlich, sondern aus fundamentalen Konstanten berechenbar ist. Für Blei findet SCHACHENMEIER so $T_s = 1,4^\circ$ abs. statt des beobachteten Wertes $7,3^\circ$ abs.

Es bleibt abzuwarten, ob die Theorie nach weiterem Ausbau den Verlauf des Widerstandes oberhalb des Sprungpunktes, den Zusammenhang mit der Wärmeleitung, die Unverschiebbarkeit des Supraleitstromes usw. wird erklären können.

Schließlich ist noch eine ebenfalls kürzlich erschienene Notiz von ELSASSER (9) zu erwähnen, der die Supraleitfähigkeit auf Grund der DIRACschen Theorie des Elektrons mit einer durch die Relativitätstheorie bedingten Korrektur in Zusammenhang bringt.

Meinem Mitarbeiter, Herrn H. FRANZ, danke ich vielmals für die Hilfe bei der Ausarbeitung der Tabellen, insbesondere der Tabelle 1 und beim Lesen der Korrektur.

Literaturverzeichnis¹.

1. VAN AUBEL, E., DE HAAS, W. J. u. J. VOOGD: Supraleitfähigkeit von Sb_2Sn_3 und Bi_3Tl_3 , Widerstand von Cu_3Sn , Ag_3Sn und $SbSn$. Comm. Leiden 1928, Nr 193c.
- 1a. BORELIUS, G., KEESOM, W. H., JOHANSSON, C. H., und LINDE, I. O.: Thermokraft und THOMSON-Effekt in Pb scheinen oberhalb des Sprungpunktes rasch auf null abzufallen. Proc. Amsterdam 34, 1365 (1931); Comm. Leiden 1932, Nr. 217c.
2. CHOUBINE, S.: Theorie der Supraleitfähigkeit. C. r. Acad. Sci. Paris 192, 1021 (1931).
3. CLUSIUS, K.: Bericht über Supraleitfähigkeit. Z. Elektrochem. 38, 312 (1932).
4. CROMMELIN, C. A.: Vortrag über Supraleitfähigkeit. Physik. Z. 21, 274, 300, 331 (1920).
5. — Bericht über Supraleitfähigkeit. Chem. Weekblad, Deel 18 (1921).
6. — Zusammenfassung der Leidener Untersuchungen über Supraleitfähigkeit. Festschrift für KAMERLINGH ONNES. Leiden 1922, S. 401.
7. Bericht auf dem 5. internat. Kältkongreß über die Untersuchungen von KAMERLINGH ONNES. Comm. Leiden Suppl. 1928, Nr 63.
8. EINSTEIN, A.: Wesen der Supraleitfähigkeit. Gedenkbuch für KAMERLINGH ONNES. Leiden 1922, S. 429.
9. ELSASSER, W.: Erklärung der Supraleitfähigkeit mit Hilfe der DIRACschen Theorie des Elektrons. Z. Physik 75, 129 (1932).
10. EPSTEIN, Z. S.: Wesen der Supraleitfähigkeit. Ebenda 62, 401; 63, 640 (1930).
11. GERLACH, E.: Curiepunkt und Supraleitfähigkeit. Metallwirtschaft 10, 1006 (1930).
12. GRÜNEISEN, E.: Artikel über met. Leitfähigkeit. Handbuch d. Physik 13, 22 (1928).
13. — Erklärung des Gesetzes von WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ und des Gesetzes der isothermen Geraden. Z. Physik 51, 652 (1928).
14. — KAPITZAS Hypothese. Widerstand von Pb . Leipziger Vorträge 1930, S. 46.
15. DE HAAS, W. J.: Wesen der Supraleitfähigkeit. Proc. Amsterdam 22, 1110 (1914).
16. — Wesen der Supraleitfähigkeit. J. Physique et Radium (6), 9, 265 (1928).
17. — Neue Supraleiter und Theorie der Supraleitfähigkeit. Nature (Lond.) 123, 130 (1929).
18. — Referat über supraleitende Metalle. Metallwirtschaft 9, 149 (1930).
19. — u. P. M. VAN ALPHEN: Widerstand von Graphit, Thorium, Titan, Titan-Zirkon zwischen $20,4^0$ und $1,1^0$ abs. Supraleitfähigkeit von Thorium und Titan. Comm. Leiden 1931, Nr 212e.
20. — VAN AUBEL, E. u. J. VOOGD: Supraleitfähigkeit des Eutektikums $AuBi$. Ebenda Nr 197a (1929).
21. — — — Supraleitfähigkeit der Legierungen $SnBi$, $SnZn$, $SnCd$, $TlCd$, $TlAu$, $PbAg$, $PbCd$, $PbSb$, $PbBi$. Ebenda 1929, Nr 197b.

¹ Der Text hinter den Namen der Verfasser gibt meist nicht den Titel sondern den für den Bericht wesentlichen Inhalt der Arbeit wieder.

22. DE HAAS, W. J., VAN AUBEL, E. u. J. VOOGD: Supraleitfähigkeit der Legierungen $AuBi$ mit 90—20% Bi ; Widerstandsabfall bei den Legierungen mit 99,5 und 97,5% Bi . Ebenda 1929, Nr 197c.
23. — — — Supraleitfähigkeit von $AuPb_2$, Sb_2Tl_7 ; Widerstand von Cu_4Sn . Ebenda 1929, Nr 197d.
24. — — — Sprungpunkte von Hg_5Tl_2 , $PbTl_2$, $AgTl$ -Legierung. Ebenda 1930, Nr 208a.
25. — u. H. BREMMER: Wärmeleitfähigkeit von Blei und Zinn bis herab zu 2^0 abs.; Einfluß eines magnetischen Feldes. Ebenda 1931, Nr 214d.
26. — u. F. JURRIANSE: Supraleitfähigkeit der $AuBi$ -Legierung beruht auf der Verbindung Au_2Bi . Naturwiss. 19, Nr 33, 706 (1931).
27. — u. M. KINOSHITA: Torsionsmodul von Sn und Hg ober- und unterhalb des Sprungpunktes zur Supraleitfähigkeit. Comm. Leiden 1927, Nr 187b.
28. — SIZOO, G. J. u. J. VOOGD: Graues Zinn nicht supraleitend. Ebenda 1927, Nr 187d.
29. — TUYN, W., SIZOO, G. J. u. J. VOOGD: Bericht über Untersuchungen betreffs Supraleitfähigkeit 1924—1928. Ebenda Suppl. 1928, Nr 66d. Rapports et Commun. V. Congrès int. du froid, Rome 1928. I. Comm.
30. — u. J. VOOGD: Hysteresiserscheinungen durch Magnetfeld bei supral. Sn , Pb , In und Tl . Ebenda 1928, Nr 191d.
31. — — Supraleitfähigkeit von Ga . Ebenda 1928, Nr 193b.
32. — — Hafnium und Zirkon in tiefen Temperaturen. Ebenda 1928, Nr 194c.
33. — — Sprungpunkt von Ei_5Tl_3 ; Einfluß von Magnetfeld auf Supraleitfähigkeit von Bi_3Tl_3 , $SnBi$, $SnCd$. Ebenda 1929, Nr 199c.
34. — — Sprungpunkt von Ga . Ebenda 1929, Nr 199d.
35. — — Magnetischer Schwellenwert für Supraleitfähigkeit bei $PbTl_2$, Sb_2Sn_3 , $PbBi$, $PbSnBi$, $PbSnBiCd$ -Legierungen. Ebenda 1930, Nr 208b.
36. — — Magnetischer Schwellenwert für Zinneinkristalle; Hysteresisschleife; Unterschied bei longitudinalem und transversalem Feld; Temperaturabhängigkeit des Schwellenwertes. Ebenda 1931, Nr 212c.
37. — — Widerstand von Indium, Thallium und Gallium; Temperaturabhängigkeit des Schwellenwertes für Tl und Hg . Ebenda 1931, Nr 212d.
38. — — Magnetischer Schwellenwert für $PbBi$ 35%, $PbTl$ 40%, $PbHg$ 15%, $AuBi$ -Eutektikum. Ebenda 1931, Nr 214b.
39. — — Diskontinuierlicher Übergang zur Supraleitfähigkeit für Zinneinkristalle; Sprungtemperatur unabhängig von Stromrichtung. Ebenda 1931, Nr 214c.
40. — SIZOO, G. J. u. H. KAMERLINGH ONNES: Hysteresiserscheinungen bei durch Magnetfeld bei supral. Hg . Ebenda 1925 und 1926, Nr 180d.
41. HOLM, R. u. W. MEISSNER: Supraleitende Kontakte $PbPb$, $SnSn$, $PbSn$. Z. Physik 74, 715 (1932).
42. — — Fließdruck in tiefen Temperaturen. Ebenda 74, 736 (1932).
43. KAPITZA, P.: Einfluß von Magnetfeld bei Metallen. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 123, 292, 342 (1929).
44. — Supraleitfähigkeit und Restwiderstand. Nature (Lond.) 123, 870 (1929).
45. — Einfluß von Magnetfeld auf den Widerstand von Au ; Wesen der Supraleitfähigkeit. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 126, 683 (1930).
46. KEESOM, W. H.: Nachruf auf KAMERLINGH ONNES. Entdeckung der Supraleitfähigkeit. Comm. Leiden Suppl. 1926, Nr 57.

47. KEESOM, W. H. u. J. N. VAN DEN ENDE: Bei Blei keine Anomalie der spezifischen Wärme am Sprungpunkt. Ebenda 1930, Nr 20 3d; 1931, Nr 21 3c.
48. — u. H. KAMERLINGH ONNES: Kristallzustand oberhalb und unterhalb des Sprungpunktes zur Supraleitfähigkeit. Ebenda 1924, Nr 174b.
49. KIKOIN, J. u. B. LASAREW: HALL-Konstante und Supraleitfähigkeit. Nature (Lond.) 129, 57 (1932).
50. KRETSCHMANN, E.: Theorie der Supraleitfähigkeit und der Dauerströme. Ann. Physik (4) 74, 405, 448 (1924); 80, 109 (1926); 86, 914 (1928).
51. — Bericht über Elektronentheorien. Physik. Z. 28, 565 (1927).
52. McLENNAN, J. C.: Supraleitfähigkeit und Hochfrequenzströme; Supraleitfähigkeit und Polarisierungseffekt. Nature (Lond.) 1931, August 29.
53. — Supraleitfähigkeit bei Hochfrequenz festgestellt. Trans. roy. Soc. Canada 25 III, 191 (1931).
54. — ALLEN, J. F. u. J. O. WILHELM: Supraleitfähigkeit von Ruthenium. Ebenda 23 III, 283 (1929).
55. — — — Supraleitfähigkeit von $BiPb$, $PbSb$, Bi_5Tl_3 , ROSES Metall (Bi_2SnPb), NEWTONS Metall (Bi 50, Sn 19, Pb 31%), WOODS Metall (Sn 12,5, Pb 25, Bi 50, Cd 12,5%). Ebenda 24 III (1930).
56. — — — Supraleitfähigkeit von Sb_2Tl_7 , $PbAs$, $PbAsBi$, $PbBiSb$, $PbBiSbAs$, PbP , $PbAu$, $PbAg$, $PbCa$, $PbLi$, $SnAs$, PbS , Widerstand von $PbCu$. Ebenda 24 III (1930).
57. — — — Zahlreiche, nicht supraleit. Legierungen und Verbindungen. Philosophic. Mag. 10, 500 (1930).
58. — — — Kein Sprung der thermischen und magnetischen Dilatation am Sprungpunkt zur Supraleitfähigkeit. Trans. roy. Soc. Canada 25 III (1931).
59. — — — Ruthenium und Rutheniumcarbid nicht supraleitend bei 1,96° abs.; W_2C supraleitend bei 2,05° abs. Ebenda 25 III (1931).
60. — BURTON, A. C., PITT, A. u. J. O. WILHELM: Supraleitfähigkeit bei Hochfrequenz nicht festgestellt. Philosophic. Mag. 12, 707 (1931).
61. — HOWLETT, L. E. u. J. O. WILHELM: Supraleitfähigkeit von Na_2Pb_5 , Ta , Widerstand von Mo , U , Hf , Zr , W , Mg , Nb , Ti , Mischmetall aus seltenen Erdmetallen, $SbCd$ -Eutektikum bis herunter zu 2,4° abs. Trans. roy. Soc. Canada 23 III, 287 (1929).
62. — HUNTER, R. G. u. J. H. McLEOD: Photoelektrischer Effekt an Blei und Quecksilber in Temperaturen bis unter den Bleisprungpunkt; kein Sprung der photoelektrischen Emission an demselben. Ebenda 24 III (1930).
63. — McLEOD, H. u. J. O. WILHELM: Zerstreuung und Absorption schneller Elektronen durch Blei unterhalb und oberhalb des Sprungpunktes. Ebenda 23 III, 269 (1929).
64. — u. C. D. NIVEN: Messungen über Widerstand von Pb , Cd , In , Be , Cr , Rb , Tl in tiefen Temperaturen. Philosophic. Mag. 4, 386 (1927).
65. — — u. J. O. WILHELM: Einfluß von Cd -Gehalt auf Supraleitfähigkeit von Pb . Ebenda 6, 678 (1928).
66. — — — Widerstand von As und Sb . Ebenda 6, 666 (1928).
67. — — — Widerstand von Cs , Cr , Co . Ebenda 6, 672 (1928).
68. LIPPMANN, G.: Induktion von Dauerströmen in Supraleitern. C. r. Acad. Sci. Paris 168, 73 (1919).
69. LORENTZ, H. A.: Strom in Kugelschale in Magnetfeld. Comm. Leiden Suppl. 1924, Nr 5 ob.

70. MEISSNER, W.: Konstantan, Blei, Zinn, Einkristalle aus Gold zwischen $273,2^{\circ}$ und $1,6^{\circ}$ abs. *Physik. Z.* **26**, 689 (1925).
71. — Einkristalle und Drähte aus *Au, Zn, Cd*, Drähte aus *Pt, Ni, Fe, Ag* zwischen $273,2^{\circ}$ und $1,3^{\circ}$ abs. *Z. Physik* **38**, 647 (1926).
72. — *Au, Zn, Cd, Pt, Ni, Fe, Ag* in tiefen Temperaturen. *Physik. Z.* **27**, 725 (1926).
73. — Reine Metalle in tiefen Temperaturen. Thermokraft in Supraleitern. *Z. Kälte-Ind.* **34**, 197 (1927).
74. — *Cu, Al, Fe, Be, Co, Mo, Rh, Pt, W, Li, Sb*, Neusilber, Kohle in tiefen Temperaturen. Versuche über *Sn* in Neusilberdrähten und über untere Grenze des supraleitenden Stromes. Supraleitfähigkeit von Tantal. *Physik. Z.* **29**, 897 (1928).
75. — Supraleitfähigkeit von *Th*. *Naturwiss.* **17**, 390 (1929).
76. — Supraleitfähigkeit von *CuS*. *Z. Physik* **58**, 570 (1929).
77. — Supraleitfähigkeit von *Ti*. *Ebenda* **60**, 181 (1930).
78. — Supraleitfähigkeit von *Ta* und *Th*. *Ebenda* **61**, 191 (1930).
79. — Supraleitfähigkeit von Niobium und von Carbiden und Nitriden. *Z. Kälte-Ind.* **37**, 174 (1930).
80. — Stand der Forschung über die Supraleitfähigkeit. *Metallwirtschaft* **10**, Nr 15 u. 16, 289—295, 310—313 (1931).
81. — Widerstand von Blei im Magnetfeld. Restwiderstand des Bleies. Hypothese von KAPITZA. GRÜNEISENS Widerstandsformel. *Ann. Physik* (5) **13**, 641 (1932).
82. — u. H. FRANZ: Supraleitfähigkeit von *Nb*. *Z. Physik* **63**, 558 (1930).
83. — — Supraleitfähigkeit von Carbiden und Nitriden, Widerstand von Oxyden. *Naturwiss.* **18**, 418 (1930). *Z. Physik* **65**, 30 (1930).
84. — — u. H. WESTERHOFF: Widerstand von Barium, Indium, Thallium, Graphit und Titan in tiefen Temperaturen. *Ann. Physik* (5) **13**, 555 (1932).
85. — — — Supraleitfähigkeit von Carbiden, Nitriden, Boriden und Siliciden. *Z. Physik* **75**, 521 (1932).
86. — — — Untersuchung der Legierungsreihen *InPb, PbHg, SnTi, InTi, MoC* auf Supraleitfähigkeit. *Ann. Physik* (5) **13**, 505 (1932).
87. — — — Untersuchung der Legierungsreihen *PbTi, PbBi* auf Supraleitfähigkeit. *Ebenda* (5) **13**, 967 (1932).
88. — u. H. SCHEFFERS: Einfluß vom Magnetfeld bei *Au* in tiefen Temperaturen. KAPITZAS Hypothese betreffs Supraleitfähigkeit. *Physik. Z.* **30**, 827 (1929); **31**, 574 (1930).
89. — — — Einfluß vom Magnetfeld auf Leitfähigkeit. *Naturwiss.* **18**, 110 (1929).
90. — u. K. STEINER: Langsame Elektronen durchsetzen eine supraleitende Zinnfolie nicht. *Z. Physik* **76**, 201 (1932).
91. — u. B. VOIGT: Widerstand der meisten Metalle in tiefen Temperaturen; θ -Werte derselben. *Ann. Physik* (5) **7**, 761, 892 (1930).
92. MENDELSON, K. u. F. SIMON: Am *Pb*-Sprungpunkt keine anomale Änderung des Energiegehaltes um mehr als 3% der spez. Wärme oder $1/1000$ RT. *Z. physik. Chem.* (B) **16**, 72 (1932).
93. KAMERLINGH ONNES, H.: Supraleitfähigkeit von *Hg*. *Comm. Leiden* **1911**, Nr 122 b, 124 c; **1913**, Nr 133 a, 133 c.
94. — Supraleitfähigkeit von *Hg*, Grund für Einfluß der Stromstärke, Feld-einfluß. Nobelvortrag. *Ebenda Suppl.* **1913**, Nr 35.
95. Bericht über Supraleitung auf 3. internat. Kältekongreß. *Ebenda Suppl.* **1913**, Nr 34 b.

96. KAMERLING ONNES, H.: Stromeinfluß bei *Hg*. Versuche mit *Hg* in Stahlröhrchen und Konstantan mit *Sn*-Belag. Wesen der Supraleitfähigkeit. Supraleitfähigkeit von *Hg Au*, *Hg Cd*, *Hg Sn*-Legierungen und von *Sn* und *Pb*. Ebenda 1913, Nr. 133 a bis 133 d.
97. — Supraleitender Stromschlüssel aus *Pb*. Ebenda 1914, Nr 141 b.
98. — Grenze für den Restwiderstand im supraleitenden Blei; Natur der supraleitenden Ströme. Rep. u. Comm. 4. internat. Kältetekongreß, London 1924.
99. — Dauerströme in Supral.; Unverschiebbarkeit des Stromes in supraleitender Kugelschale; Äquivalenz von Schwellenwert des Feldes und von Temperatur; keine Gitteränderung am Sprungpunkt; Einfluß elastischer Dehnung; Klasse der Supraleiter; Atome der Supraleiter; Wesen der Supraleitung. Comm. Leiden Suppl. 1924, Nr 50 a.
100. — Versuche über Supraleitfähigkeit. Wesen der Supraleitfähigkeit. Rapp. et Discuss. IV. Conseil Solvay. Paris: Gauthier-Villars. 1927, S. 251.
101. — u. J. CLAY: Wismut. Comm. Leiden 1907, Nr 99 c.
102. — u. G. HOLST: *Hg*, *Sn*, *Cd*, *Cu*, *Fe* bis -272° . Spez. Wärme u. Wärmeleitfähigkeit d. Quecksilbers b. Sprungpunkt. Ebenda 1914, Nr 142 a u. 142 c.
103. — u. K. HOF: Kein HALL-Effekt in supraleitendem Zinn und Blei. Ebenda 1914, Nr 142 b.
104. — u. W. TUYN: Supraleitfähigkeit von Thallium. Sprungpunkt von *Pb* und Uran-*Pb*. Ebenda 1922, Nr 160 a u. b.
105. — Zusammenstellung über Widerstand der Metalle in tiefen Temperaturen. Ebenda Supp. 1926, Nr 58.
106. SCHACHENMEIER, R.: Wellenmechanische Theorie der Supraleitung. Z. Physik 74, 503 (1932).
107. SILSBEE, F. B.: Beziehung zwischen Schwellenwert von Strom und Magnetfeld bei Supraleitfähigkeit. J. Washington Acad. Sci. 6, 597 (1916); Sci. Pap. Bur. Stand. 14, Nr 307, S. 305 (1917).
108. — Theorie der Versuche von TUYN u. KAMERLINGH ONNES über die SILSBEEsche Hypothese. Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A. 13, 516 (1927); Sci. Pap. Bur. Stand. 1927, Nr. 556.
109. — SCOTT, R. B., COOK, J. W. u. BRICKWEDDE, F. G.: Supraleitfähigkeit bei Hochfrequenzströmen bis $1,4 \cdot 10^6$ Hertz festgestellt. Phys. Rev. (2) 39, 379 (1932).
110. SIZOO, G. J., Einfluß von Dehnung und allseitigem Druck auf Supraleitfähigkeit und magnetischen Schwellenwert bei Zinn und Indium. Hysteresis des magnetischen Schwellenwertes bei Zinn und Quecksilber; Supraleitfähigkeit von dünnen Schichten. Stromverteilung in parallelen *Sn*-Drähten. Diss. Leiden 1926.
111. — DE HAAS, W. J. u. H. KAMERLINGH ONNES: Magnetfeld und elastische Deformation bei supral. *In*; Hysteresiserscheinungen. Comm. Leiden 1926, Nr 180 c.
112. — u. H. KAMERLINGH ONNES: Supraleitende dünne Schichten. Ebenda 1925, Nr 180 a.
113. — — Einfluß elastischer Deformation auf die Supraleitfähigkeit von *Sn* und *In*. Ebenda 1925, Nr 180 b.
114. THOMSON, J. J.: Theorie der Supraleitfähigkeit bei festem Elektronengitter. Dauer des Zusammenstoßes annähernd gleich der einer Atomschwingung. Philosophic. Mag. (6) 44, 657 (1922).

115. TUNN, W.: Widerstand der Metalle und Legierungen bei der Temperatur des flüssigen Heliums; Schwellenwert des Magnetfeldes und der Stromstärke. Diss. Leiden 1924.
116. — Einfluß von Magnetfeld auf Supraleitfähigkeit von *Tl*. Comm. Leiden 1928, Nr 191 b.
117. Widerstand von *Cd, Cu, Au, In, Pb, Pt, Tl, Sn, Zn* in tiefen Temperaturen. Ebenda 1929, Nr 196 b.
118. — Versuche über Dauerströme in Supraleitern, in Leitern, die aus *Pb* und *Sn* zusammengesetzt sind, und in Bleikörnern. Ebenda 1929, Nr 198.
119. — u. H. KAMERLINGH ONNES: Supraleitfähigkeit von Indium. Ebenda 1923, Nr 167 a.
120. — — Magnetischer Schwellenwert bei Indium, Zinn und Blei; Schwellenwert des Stromes bei Zinn u. Blei. Supraleitender Zinnzylinder unter dem Einfluß des Magnetfeldes eines koaxialen Stromes. Ebenda 1925, Nr 174 a.
121. — — Zusammenstell. üb. *Hg, Sn, Pb*, u. Uran-*Pb, Tl, In, Cd, Zn, Ga, Ge, Pt, Au, Cu, Fe, Ag, Ni, Bi, K, Na, Li, PbSn*-Legierungen. Ebenda 1926, Nr 181.

Elektronentheorie der Metalle.

Von R. PEIERLS, Zürich.

Mit 10 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
Einleitung		265
I. Kinematik der Leitungselektronen		265
1. Modell, Näherungsannahmen		265
2. Allgemeine Sätze über periodische Potentialfelder		267
3. Schwach gebundene Elektronen		269
4. Stark gebundene Elektronen		271
5. Allgemeiner Fall		273
6. Experimentelle Verifikation der Grundlagen		275
7. Viele Elektronen. Isolator und Leiter		275
II. Thermisches Gleichgewicht		277
8. FERMI-Verteilung		277
9. Spezifische Wärme		280
10. Magnetisches Verhalten		281
11. Kontaktpotential		284
12. Glühelctronenemission (RICHARDSON-Effekt)		286
13. Optisches Verhalten		288
14. Photoeffekt		291
15. „Kalte“ Elektronenemission		293
III. Strömungsvorgänge — Hohe Temperaturen		294
16. Stoßzahl		294
17. Elektrische Leitfähigkeit		301
18. Thermische Leitfähigkeit		303
19. THOMSON-Effekt		305
20. PELTIER-Effekt. Thermokraft		305
21. HALL-Effekt. Magnetische Widerstandsänderung		306
IV. Strömungsvorgänge — Tiefe Temperaturen		310
22. Stoßzahl		310
23. Elektrische Leitfähigkeit		312
24. Thermische Leitfähigkeit		314
25. Magnetische Widerstandsänderung		315
V. Verallgemeinerungen der Theorie		315
26. Restwiderstand. Legierungen		315
27. Halbleiter		317
VI. Schlußbemerkungen		320
Literaturverzeichnis		320

Einleitung.

Im folgenden soll versucht werden, die bisherigen Resultate der Elektronentheorie der Metalle von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus darzustellen. Hierbei soll weniger Wert auf Vollständigkeit und historische Korrektheit gelegt werden, als vielmehr darauf, die Berechtigung und Tragweite der verschiedenen Näherungshypothesen, sowie den Geltungsbereich der Resultate möglichst klar herauszustellen. Auf eine kritische Diskussion einzelner Arbeiten wird daher fast gänzlich verzichtet werden. Ebenso macht das am Schluß gegebene Literaturverzeichnis keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Bei der entscheidenden Rolle, die die Quantenmechanik seit den Arbeiten von PAULI (45) und SOMMERFELD (55) in der Metalltheorie spielt, müssen natürlich bei der Darstellung quantenmechanische Hilfsmittel und Methoden herangezogen werden, es wurde jedoch versucht, in den Voraussetzungen nicht über den Rahmen des Ergebnisartikels von HALPERN (28) hinauszugehen. Ferner wurde versucht, die Schlußsätze und ihren Geltungsbereich auch formal herauszuarbeiten, um dem Nichttheoretiker das Überspringen mathematischer Ableitungen zu ermöglichen.

I. Kinematik der Leitungselektronen.

1. Modell. Näherungsannahmen. Das hervorragendste Kennzeichen der Metalle ist ihre hohe Leitfähigkeit. Es ist seit langem bekannt, daß diese Leitfähigkeit dadurch zustande kommt, daß im Innern des Metalls bewegliche Elektronen existieren, die Elektrizität transportieren können. Diese Auffassung wird von einer großen Zahl von experimentellen Tatsachen gestützt (HALL-Effekt, thermische und „kalte“ Elektronenemission, negativer Ausfall aller Experimente, die einen Massentransport nachweisen sollten usw.). Über die Art, wie sich diese Elektronen bewegen, gab es jedoch in der klassischen Theorie eine Reihe von verschiedenen Vermutungen: Die Elektronen sollten z. B. entweder ganz frei sein und sich wie die Moleküle eines Gases bewegen; oder aber an die Atome gebunden sein, und nur hier und da von Atom zu Atom springen können.

Alle diese Vermutungen ließen sich nicht mit der Erfahrung in Einklang bringen, erst die Quantenmechanik konnte die Widersprüche aufklären. Sie zeigte gleichzeitig, daß alle diese klassischen Theorien etwas Wahres enthielten. Der Unterschied zwischen „freien“ und „gebundenen“ Elektronen, der in der klassischen Theorie wichtig ist, und für den es entscheidend ist, ob die Energie des Elektrons zum Überfliegen der Potentialschwellen zwischen den Atomen ausreicht oder nicht, wird in der Quantenmechanik stark verwischt. Bekanntlich kann sich nämlich ein Elektron auch dann von Atom zu Atom bewegen, wenn seine

Energie niedriger ist als die Potentialschwelle (vgl. die ausführlichen Diskussionen dieser Erscheinung in [28], S. 432 und [31], S. 133). Andererseits macht sich auch dann, wenn seine Energie höher ist als die Schwelle, die Existenz dieser Schwelle, wie wir sehen werden, in charakteristischer Weise bemerkbar.

Es sind aber auch in der Quantenmechanik nicht alle Elektronen fähig, an der Leitung teilzunehmen. Der Grund hierfür ist aber nicht, daß die übrigen mechanisch verhindert sind, von Atom zu Atom überzugehen, sondern daß durch das PAULI-Prinzip ihre Bewegung derartig gekoppelt ist, daß, wenn eines von links nach rechts läuft, ein anderes notwendig von rechts nach links laufen muß. Die Begriffe „Rumpfelektronen“ und „Leitungselektronen“ werden daher in der quantenmechanischen Behandlung eine neue Interpretation erhalten.

Streng genommen hätte man das dynamische Problem des Gesamtsystems zu behandeln, das aus den Atomkernen und sämtlichen Elektronen besteht. Man kann aber die folgenden Vereinfachungen vornehmen: Erstens kann man diejenigen Elektronen, die in inneren abgeschlossenen Schalen sitzen, als fest an den Kern gebunden betrachten, und nur ihre abschirmende Wirkung dadurch in Rechnung setzen, daß man sich den Kern mit einer geeigneten Ladungswolke umgeben denkt. Diese Annahme, die völlig analog dazu ist, wie man etwa in der Theorie der Alkaliatome die Bewegung des äußersten Elektrons in einem geeigneten Feld als Einkörperproblem behandelt, ist sicher sehr weitgehend zulässig und kann höchstens geringe quantitative Ungenauigkeiten bedingen.

Zweitens kann man in erster Näherung die Atomkerne als unendlich schwer und daher unbeweglich betrachten, d. h. nur die Bewegung der Leitungselektronen in einem gegebenen Potentialfeld untersuchen, das durch die in ihrer Ruhelage festgehaltenen Ionen erzeugt wird. Diese Näherung ist zur Betrachtung aller Erscheinungen des thermischen Gleichgewichts ausreichend, nur für die im 3. und 4. Kapitel zu behandelnden Strömungserscheinungen spielen gerade die geringen Bewegungen der Atomkerne eine wesentliche Rolle.

Die dritte Vereinfachung, die wir machen werden, ist die Ersetzung des nN -Körperproblems (N Zahl der Atome, n Zahl der äußeren Elektronen pro Atom) durch ein Einkörperproblem, d. h. Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Diese Vernachlässigung ist der bedenklichste Punkt in den Grundlagen der Theorie, sie konnte aber bisher noch nicht vermieden werden, weil ohne sie die mathematischen Schwierigkeiten unüberwindlich groß werden. Es sprechen allerdings Argumente dafür, daß sie mindestens bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit gerechtfertigt ist. Es ist aber möglich, daß die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen in anderen Fällen noch eine merkliche Korrektur bedingen würde.

Genauer gesagt, wird die Wechselwirkung der Elektronen nicht völlig vernachlässigt, da die Ionen allein, ohne Leitungselektronen, eine im Raummittel positive Ladungsverteilung verursachen, und daher das von ihnen allein erzeugte Potential stark divergiert. Man muß also noch die mittlere von den Leitungselektronen herrührende Ladung hinzufügen, und erhält dann ein elektrisch neutrales Gebilde und ein periodisch veränderliches Potential U . Untersucht man nun die Bewegung eines Elektrons in diesem Potentialfeld, so ist seiner Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen auf diese Weise schon grob schematisch Rechnung getragen.

2. Allgemeine Sätze über periodische Potentialfelder. Wir haben also die Bewegung eines Elektrons in einem periodischen Potentialfeld U zu untersuchen. Um die statistischen Gewichte der Zustände richtig zu bekommen, muß man zunächst von einem endlichen Metallstück, z. B. von einem N Atome enthaltenden Würfel mit der Kantenlänge L ausgehen. Dabei genügt es aber, wenn man, statt den Rand des Würfels explizit zu berücksichtigen, fordert, daß die Eigenfunktion des Elektrons in der Richtung jeder Würfelkante eine Periodizität mit der Periode L haben soll. Dann sind nämlich die Eigenfunktionen schon im ganzen Raum bestimmt, wenn sie in dem Würfel gegeben sind, und die statistischen Gewichte ergeben sich richtig.

Die genaue Form der Potentialfunktion U ist, wie aus ihrer Definition im vorigen Paragraphen hervorgeht, nicht leicht zu ermitteln; sie ist sogar nicht völlig eindeutig, weil man eine Willkür darin hat, wie man die mittlere Ladungsverteilung der Leitungselektronen ansetzen will. Man kann zwar diese Willkür leicht durch spezialisierende Vorschriften beheben, aber diejenigen Resultate, die von der Form von U unabhängig sind, werden viel weitergehende Gültigkeit besitzen, als diejenigen, die man auf Grund von so speziellen Vorschriften gewinnt. Hierzu kommt, daß selbst bei Kenntnis des Potentialverlaufs die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung nur in numerischer Form möglich ist, und man praktisch daher immer gezwungen ist, U durch weitere Vernachlässigungen zu vereinfachen. Eine Reihe von Arbeiten (35), (39) beschäftigt sich mit dem Studium solcher vereinfachter Potentialfelder. Es ist jedoch einfacher, von Anfang an nur diejenigen Eigenschaften der Lösungen zu benutzen, die von der speziellen Form von U unabhängig sind, und die sich durch Interpolation zwischen behandelbaren Grenzfällen leicht gewinnen lassen.

Nach WITMER u. ROSENFELD (63) und BLOCH (9) kann man die Periodizität des Potentials, d. h. die Tatsache, daß U ungeändert bleibt, wenn man das Gitter längs einer Gitterachse um einen Atomabstand d verschiebt, verwenden, um eine wichtige Eigenschaft der Eigenfunktionen abzuleiten. Durch eine derartige Verschiebung des Koordinatensystems bleiben nämlich alle physikalischen Bedingungen ungeändert;

die durch diese Verschiebung entstehende Eigenfunktion muß also ebenfalls zu einem stationären Zustand gehören, und zwar mit derselben Energie wie die ursprüngliche. Da es aber zu einem gegebenen Eigenwert im allgemeinen nur eine Eigenfunktion gibt, so muß die neue Eigenfunktion mit der alten im wesentlichen, d. h. bis auf einen konstanten Faktor identisch sein. Wegen der Normierung muß dieser Faktor den Betrag 1 haben. Bei einer Verschiebung des Koordinatensystems in Richtung einer Gitterachse um einen Atomabstand d multipliziert sich also die Eigenfunktion mit

$$e^{ikd},$$

wo k eine reelle Größe ist, die wegen der oben erwähnten Periodizitätsbedingung (Randbedingungen) nur die Werte

$$k = \frac{2\pi}{L} \cdot \kappa \quad (1)$$

mit ganzzahligem κ annehmen kann. Überdies ändert sich e^{ikd} nicht, wenn man zu k ein ganzes Vielfaches von $\frac{2\pi}{d}$ addiert, man darf also annehmen, daß k z. B. im Intervall von $-\pi/d$ bis $+\pi/d$ liegt.

Haben die Gitterachsen die Richtungen x, y, z^1 , so können wir die Eigenfunktion auf Grund der eben bewiesenen Eigenschaft in der Form schreiben:

$$\psi = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} u(\mathfrak{r}); \quad \mathfrak{k} = (k_x, k_y, k_z); \quad \mathfrak{r} = (x, y, z), \quad (2)$$

wobei $u(x, y, z)$ nun eine periodische Funktion von x, y, z sein muß, d. h. beim Verschieben einer Koordinate um d ungeändert bleibt.

Die Eigenfunktionen sind also Wellen, die die Gitterperiodizität haben, im übrigen mehr oder weniger kompliziert aussehen können, deren Amplitude aber noch entsprechend einer größeren Wellenbewegung moduliert ist.

Erinnern wir uns daran, daß die Eigenfunktionen freier Elektronen ebene Wellen sind, deren Wellenvektor bis auf den Faktor \hbar ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \cdot$ PLANCKSche Konstante) mit dem Impuls identisch ist, so sehen wir, daß der „Wellenvektor“ hier eine dem Impuls analoge Rolle spielt, mit dem wichtigen Unterschied, daß der Impuls einen unbeschränkten Wertevorrat besitzt, während die Komponenten von \mathfrak{k} nach ihrer Definition (2) nur in einem Intervall von der Größe $2\pi/d$ variieren.

Dafür ist aber in unserem Fall ein Zustand durch die Angabe des „Wellenvektors“ \mathfrak{k} noch nicht eindeutig bestimmt, vielmehr gibt es bei festem \mathfrak{k} noch eine unendliche Reihe von Zuständen, die sich nur durch die Gestalt der Funktion u unterscheiden. Auf Grund von Stetigkeitsbetrachtungen läßt sich leicht zeigen, daß sich die Zustände in solche Gruppen einteilen lassen, daß \mathfrak{k} in jeder Gruppe alle nach (1) möglichen

¹ Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf einfach kubische Gitter, vgl. hierüber die Bemerkung auf S. 274.

Werte je einmal durchläuft (ihre Anzahl ist übrigens gleich der Anzahl N der Atome) und daß Energie und Eigenfunktionen innerhalb jeder Gruppe stetige Funktionen von \mathfrak{k} sind. Da die Energiewerte innerhalb jeder Gruppe einen bestimmten Energiebereich fast stetig ausfüllen, so werden wir auch von einem „Band“ von Zuständen reden.

Die nächste kinematische Frage ist nun die folgende: Wie hängt innerhalb einer Gruppe die Energie des Elektrons von seinem „Wellenvektor“ \mathfrak{k} ab, und wie liegen die Energiebereiche der einzelnen Bänder zueinander? Die quantitative Beantwortung dieser Frage hängt natürlich von dem genauen Verlauf von U ab, durch Studium von zwei Grenzfällen können wir jedoch schon eine Reihe von interessanten qualitativen Aussagen gewinnen.

3. Schwach gebundene Elektronen. Dazu gehen wir zunächst von dem Grenzfall aus, wo die Funktion U fast konstant ist, so daß wir die Abweichung $U_x = U - U_0$ des Potentials von seinem Raummittelwert U_0 als klein behandeln können. Ist zunächst U *völlig konstant*, d. h. $U = U_0$, so ist die Lösung des kinematischen Problems sehr einfach. Die Elektronen sind in diesem Falle völlig frei; um ihren Zustand zu beschreiben, muß man daher ihren Impuls angeben, dessen Komponenten wegen der Randbedingungen nur die Werte

$$p_x p_y p_z = \frac{h}{L} \cdot (\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3) \quad (3)$$

annehmen können, wo $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ ganze Zahlen sind, deren Wertevorrat hier aber von $-\infty$ bis $+\infty$ reicht.

Zu diesem Zustand gehört die Eigenfunktion

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y + p_z z)} \quad (4)$$

und die Energie

$$E = U_0 + \frac{1}{2m} p^2 = U_0 + \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (5)$$

(m bezeichnet die Elektronenmasse).

Wir gehen nun einen Schritt weiter und berücksichtigen den Einfluß des periodischen Potentials $U_x = U - U_0$ als Störung. Dabei zeigt sich aber, daß U_x keineswegs für alle Zustände eine kleine Störung ist.

Gehen wir nämlich von einer bestimmten Eigenfunktion (4) aus, so kann unter Umständen das Potential U_x eine Ablenkung des Elektrons in eine andere Richtung verursachen. Eine solche Streuung erfolgt jedoch nicht für jede beliebige Welle (4), denn genau wie im optischen Fall können nur solche Streuwellen entstehen, für die die an den einzelnen Atomen gestreuten Teilwellen gerade phasengleich sind, d. h. für die die LAUESCHEN Interferenzbedingungen erfüllt sind. Diese Bedingungen lassen sich in unseren Bezeichnungen so formulieren: Eine Welle (4) wird vom Gitter stark gestreut, wenn sich andere Zustände angeben

lassen, die die gleiche Energie, d. h. den gleichen Betrag des Impulsvektors p haben, und deren Impulskomponenten sich von den zum Ausgangszustand gehörigen nur um ganze Vielfache von $\frac{2\pi}{d}$ unterscheiden. (Zu den beiden Zuständen gehört dann nach der Definition (2) derselbe Vektor \mathfrak{k} .) Für diejenigen Zustände, die dieser Bedingung genügen, und für die benachbarten, macht das Potential U_x auch dann viel aus, wenn es klein ist.

Aus den Eigenfunktionen, die gerade die kritischen Werte des Impulses haben, entstehen durch die Störung stehende Wellen (anschaulich kann man sagen: die Welle kann nicht mehr vorwärts laufen, weil sie ständig im Gitter durch LAUE-Reflexion zurückgeworfen wird) und die Geschwindigkeit der Wellen mit benachbarten Werten von p wird stark vermindert.

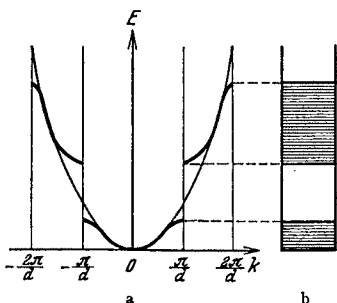


Abb. 1. Energiewerte schwach gebundener Elektronen, eindimensional.

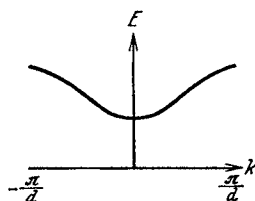


Abb. 2. Energie als Funktion des „Wellenvektors“ k .

Man kann ferner zeigen (47), daß aus den zwei ebenen Wellen, die durch LAUE-Reflexion ineinander übergehen können, durch die Wirkung des Gitters zwei neue stationäre Zustände gebildet werden, die beide stehenden Wellen entsprechen, deren Energie sich aber um einen endlichen Betrag von der Größenordnung der Störungsenergie U_x unterscheidet.

Wir erhalten also folgendes Bild: Geht man von den Zuständen (4) freier Elektronen aus, für die die Energie eine stetige Funktion (5) des Impulses ist, und schaltet ein schwaches periodisches Potential U_x ein, so bekommt die Energie dadurch Unstetigkeitsstellen überall dort, wo die LAUESCHEN Reflexionsbedingungen erfüllt sind.

Dieser Vorgang ist für den eindimensionalen Fall in Abb. 1a schematisch dargestellt.

Durch Diskussion dieser Interferenzbedingungen kann man zeigen, (13), (14), (15), daß diese Unstetigkeitsstellen die Elektronenzustände gerade in Gruppen von je N zerlegen, und zwar so, daß in jeder Gruppe die Komponenten des Vektors p/\hbar , bis auf ganze Vielfache von $2\pi/d$

betrachtet, gerade alle Werte zwischen $-\pi/d$ und π/d je einmal annehmen. Diese Gruppeneinteilung ist also gerade dieselbe, die wir im vorigen Abschnitt postuliert haben, und innerhalb jeder Gruppe ist ξ bis auf additive Vielfache von $\frac{2\pi}{d}$ identisch mit dem Wellenvektor desjenigen Zustandes freier Elektronen, in den das Elektron bei langsamem Ausschalten des periodischen Feldes U_x übergehen würde. Wir sehen ferner, daß innerhalb jeder Gruppe die Energie als Funktion von ξ einen Verlauf zeigt, wie er durch Abb. 2 angedeutet wird. Schon bei beliebig kleinem U gilt hierbei, daß die Energiekurve (bzw. bei drei Dimensionen Energiefläche) wie gezeichnet, an den Sprungstellen $k_x = \pm \frac{\pi}{d}$ usw. horizontal verläuft, und daß sich die Eigenfunktionen, die zum linken Rand der Abb. gehören, an die am rechten Rand völlig stetig anschließen. Die Gruppe hat also keinen ausgezeichneten „Rand“.

Ferner sehen wir, daß der höchste Energiewert der einen Gruppe mit dem tiefsten der nächsten Gruppe nicht zusammenfällt, sondern daß die zu den Gruppen gehörigen Energiebänder sich um eine Stufe unterscheiden, die um so höher ist, je größer U_x . Im Eindimensionalen würde dies bedeuten, daß das Termspektrum im Sinne der Abb. 1b in Gebiete zerfällt, die dicht mit möglichen Energiewerten ausgefüllt sind, und getrennt sind durch solche Gebiete, die gar keine Eigenwerte enthalten. Im Dreidimensionalen kann aber eine Überlappung der verschiedenen Bänder stattfinden, so daß es keine Lücken zwischen den möglichen Energiewerten gibt. Dagegen treten solche Lücken immer dann auf, wenn man die Richtung des Vektors ξ vorgibt. Anschaulich: *Bei gegebener Bewegungsrichtung kann die Energie des Elektrons nicht jeden beliebigen Wert annehmen.*

Die energetische Breite des untersten Bandes wird im Grenzfall ganz freier Elektronen $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{d}\right)^2$; die der höheren Bänder wird entsprechend größer, andererseits werden die Bänder durch die Wirkung des Gitterpotentials schmaler, wie man aus Abb. 1a leicht sieht. Je nach der Stärke des Gitterpotentials und nach der Art des Bandes, für das man sich interessiert, wird man also für die Bandbreite Werte etwa zwischen 0,1 und einigen Volt zu erwarten haben. Wir werden diese Abschätzung später empirisch bestätigen können (Abschnitt 10.)

4. Stark gebundene Elektronen. Wir wollen nun den entgegengesetzten Grenzfall sehr stark gebundener Elektronen untersuchen (9). In der Nähe der Atomkerne unterliegen die Elektronen starker Anziehung und wenn die hierdurch entstehenden „Potentialtöpfe“ hinreichend tief sind, so werden sich die Elektronen vorzugsweise in ihnen aufhalten, und sich in jedem von ihnen so bewegen, als ob die übrigen Ionen gar nicht existierten. Wir können dann zur Bestimmung der Eigenfunktionen von den Eigenfunktionen $\varphi_s(t)$ für die Bewegung eines Elektrons im Atom

im s -ten Zustand ausgehen. Befindet sich das Elektron am m -ten Ion, so wird diese Eigenfunktion:

$$\varphi_{sm}(\mathbf{r}) = \varphi_s(x - m_1 d, y - m_2, z - m_3 d). \quad (6)$$

m kann hier einen beliebigen Gitterpunkt bezeichnen, d. h. m_1, m_2, m_3 sind beliebige ganze Zahlen. Zu allen diesen Eigenfunktionen mit verschiedenen m gehört aber die gleiche Energie, sie sind miteinander entartet, und wenn ein Störungspotential hinzukommt, wird diese Entartung im allgemeinen aufgehoben. Man muß zur Berechnung dieser Aufspaltung die „richtigen“ Linearkombinationen aus den Funktionen (6) suchen, die sich nur wenig von den Eigenfunktionen der gestörten Gleichung unterscheiden (vgl. [28], Abschnitt 42). In unserem Falle besteht die Störung aus der Wirkung der übrigen Ionen auf das betrachtete Elektron, da (6) ja nur die Bewegung unter dem Einfluß des jeweils nächsten Ions beschreibt. Wegen der Gittersymmetrie kann man leicht beweisen (9), daß die richtigen Linearkombinationen die folgenden sind:

$$\psi_{s\mathbf{f}} = \sum_{\mathbf{m}} e^{i(\mathbf{f}\mathbf{m})d} \varphi_{sm}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Gleichung (7) läßt sich übrigens auch aus unseren Überlegungen des Abschnittes 2 ableiten. Der Vektor \mathbf{f} hat dieselbe Bedeutung und insbesondere auch denselben Wertevorrat wie dort. Wir erhalten also hier für jedes s , (d. h. für jeden Zustand des Einzelatoms) N Zustände, die sich durch verschiedene Werte von \mathbf{f} unterscheiden. Wählen wir in (6) für φ_s der Reihe nach alle Atomeigenfunktionen, — für das kontinuierliche Atomspektrum versagt allerdings diese Näherung — so erhalten wir eine Reihe von Bändern. Die energetische Lage jedes Bandes entspricht ungefähr dem betreffenden Termwert des Atoms, unterscheidet sich von diesem aber durch eine Verschiebung, die von dem Feld der Nachbarionen herrührt und als ein Starkeffekt gedeutet werden kann; außerdem entsteht durch dieselbe Wechselwirkung aus dem einen Energiewert des Einzelatoms ein Band von endlicher Breite, da zu verschiedenen \mathbf{f} in (7) verschiedene Energiewerte gehören. Die Energie hängt also, anschaulich gesprochen, von der Geschwindigkeit ab, mit der das Elektron von Atom zu Atom springt. Die Abhängigkeit der Energie von \mathbf{f} wird hierbei wieder vom Typus der Abb. 2. Insbesondere kann man diese Abhängigkeit z. B. für den Fall berechnen, daß nur die unmittelbar benachbarten Ionen eine Rolle spielen. In diesem Falle wird nach BLOCH (9):

$$E = \text{const} + \beta[\mathbf{1} - \cos k_x d + \mathbf{1} - \cos k_y d + \mathbf{1} - \cos k_z d]. \quad (8)$$

Hierin ist β eine Konstante, die den Einfluß der Nachbarionen beschreibt, und deren Größe im wesentlichen durch die Größe der Eigenfunktion (6) am Orte des Nachbaratoms bedingt wird. β/\hbar heißt bisweilen Übergangsfrequenz, weil es die reziproke Zeit angibt, die ein aus den Funktionen

(7) aufgebautes Wellenpaket braucht, um über mehrere Atome zu zerfließen, wenn es zu Anfang auf ein Atom konzentriert war.

5. **Allgemeiner Fall.** Wir finden also auch in diesem Grenzfall dieselben Verhältnisse vor, wie im vorhergehenden Abschnitt, und man kann leicht den Zwischenfall qualitativ übersehen:

Je stärker man die Bindung macht, um so breiter werden die Stufen zwischen den einzelnen Bändern, und um so schmaler die Bänder selbst, bis sich schließlich bei ganz fest gebundenen Elektronen jedes Band auf einen einzigen Energiewert zusammenzieht, so daß das Spektrum schließlich in das diskrete Atomspektrum übergeht.

Allgemein haben wir somit die folgenden Kenntnisse über die Bewegung von Elektronen in einem periodischen Potentialfeld gewonnen, die wir von jetzt ab dauernd benutzen werden:

a) Die Zustände der Elektronen zerfallen in Gruppen von je N , so daß die zu jeder Gruppe gehörigen Energiewerte ein bestimmtes Gebiet (Band) praktisch kontinuierlich ausfüllen.

b) Innerhalb jeder Gruppe kann man die Zustände ordnen, indem man jedem einen Wellenvektor zuordnet, dessen zulässige Werte durch (1) gegeben sind, und der nach (2) für die Periodizitätseigenschaft der Eigenfunktion (Wellenlänge der „Modulation“) charakteristisch ist. Jede Komponente von \mathfrak{k} ist nur bis auf additive ganze Vielfache von $\frac{2\pi}{d}$ definiert, und kann z. B. so bestimmt werden, daß sie zwischen $-\frac{\pi}{d}$ und $+\frac{\pi}{d}$ liegt.

c) Die zugehörigen Energiebereiche oder „Bänder“ schließen sich nicht stetig aneinander an, ihre Ränder sind durch Stufen voneinander getrennt. Trotzdem kann es vorkommen, daß sich verschiedene Bänder überlappen. Die Breite der Bänder ist um so geringer, je fester die Elektronen gebunden sind; bei fast freien Elektronen wird sie von der Größenordnung einiger Volt.

d) Innerhalb jeder Gruppe ist die Energie eine Funktion des Vektors \mathfrak{k} , die, wenn man z. B. zwei Komponenten festhält, als Funktion der dritten ein Bild ähnlich Abb. 2 ergibt. Dabei kann die Kurve auch umgekehrt liegen, d. h. $\mathfrak{k} = 0$ muß nicht immer ein Minimum, sondern kann auch ein Maximum der Energie sein¹. Es ist übrigens zu betonen, daß die nach (5) und (8) naheliegende Vermutung, die Energie sei immer

¹ Nach HUND (32) gibt es sogar auch Fälle, in denen das Minimum der Energie weder bei $\mathfrak{k} = 0$ noch bei $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{d}$, sondern bei irgendwelchen Zwischenwerten liegt. Man kann sich davon überzeugen, daß auch diese Komplikation unsere Schlußformeln nicht erheblich beeinflussen, sondern höchstens die Zahlfaktoren etwas abändern kann.

eine Summe von Funktionen der einzelnen Komponenten von \mathbf{k} , im allgemeinen nicht zutrifft¹.

Wir sehen insbesondere, daß immer, — also auch wenn die Energie des Elektrons kleiner ist als die Schwelle zwischen zwei „Potentialtöpfen“ — die Bewegung des Elektrons nicht auf ein Atom beschränkt ist, sondern die Eigenfunktion und daher auch die Wahrscheinlichkeit, das Elektron anzutreffen, im ganzen Metall gleichmäßig von Null verschieden ist. Anders ausgedrückt, wird eine Wellenfunktion, bei der das Elektron auf einen kleinen Bereich beschränkt ist, nicht stationär sein, das Elektron wird fortlaufen. Die Geschwindigkeit, mit der es das tun kann, ist für die Leitfähigkeit von großer Bedeutung.

Bauen wir uns aus den stationären Zuständen ein „Wellenpaket“ in der Weise auf, daß es einerseits auf einen Bereich beschränkt ist, der klein gegen L ist, und andererseits die Werte von \mathbf{k} für alle einzelnen Zustände, die wir benutzen, sich nur wenig unterscheiden. Dann läßt sich die Geschwindigkeit, mit der sich ein solches Wellenpaket fortbewegt, einfach berechnen, sobald man den Zusammenhang zwischen „Wellenvektor“ \mathbf{k} und Frequenz E/\hbar kennt. Bekanntlich² hat nämlich die Gruppengeschwindigkeit eines solchen Pakets die Komponenten:

$$v_r = \frac{\partial \omega}{\partial k_r} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_r} \quad r = x, y, z. \quad (9)$$

Der Mittelwert der Geschwindigkeit über alle in dem Paket vorkommenden Zustände muß also den Wert (9) haben. Da dies unabhängig von der Form des Paketes gelten soll, so folgt: *Der Erwartungswert (Zeitmittelwert der klassischen Theorie) der Geschwindigkeit in jedem stationären Zustand ist durch die Formel (9) gegeben.* In jedem stationären Zustand läuft also das Elektron mit im Mittel konstanter Geschwindigkeit.

Der mittlere Elektrizitätstransport wird dann

$$e v_r = \frac{e}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_r} \quad (10)$$

(e = Elektronenladung).

¹ Wir haben bisher stillschweigend vorausgesetzt, daß es sich um ein einfach kubisches Gitter handelt. Man kann sich an dieser Stelle leicht überlegen, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn man diese Voraussetzung fallen läßt. Hat das Gitter eine Basiszelle, die aus b Atomen besteht, so spaltet jede Gruppe von N Zuständen noch in b Zweige auf, deren jeder sich so verhält wie die oben untersuchten Gruppen. — Hat das Gitter ferner keine kubische Symmetrie, so ist die Bedingung (1) dahin abzuändern, daß die Komponenten von \mathbf{k} nach dem durch die Gitterachsen bestimmten affinen Koordinatensystem ganzzahlige Werte haben. Jede dieser Komponenten ist bis auf ganze Vielfache von $2\pi/d$ bestimmt, wenn d die Gitterkonstante für die betreffende Achse ist.

² Vgl. z. B. LAMB: Hydrodynamics. 3. Aufl. Cambridge Univ. Press 1906, 361.

6. Experimentelle Verifikation der Grundlagen. Obwohl die Resultate des vorigen Abschnittes strenge Folgerungen der Theorie sind, ist es doch an dieser Stelle nützlich, sich zu überlegen, daß diese Resultate fast unmittelbar durch das Experiment verifiziert werden.

Erstens läßt sich nämlich die LAUESche Reflexion der Elektronenwellen im Kristallgitter (d. h. die Beugung von Elektronen an Metallen) direkt durch von außen hineingeschossene Elektronen prüfen. Eine große Reihe von experimentellen Arbeiten (77) lieferte eine direkte Bestätigung der theoretischen Formeln (5—7), (39).

Die Tatsache, daß die möglichen Energieniveaus im Innern eines Kristalls durch Lücken unterbrochen sind, geht direkt aus zwei Tatsachen hervor: Aus der Existenz von Spektralgebieten, in denen gewisse Metalle optisch durchlässig werden (Transmissionsband des Silbers, vgl. [52]), was bei einem ununterbrochenen kontinuierlichen Termspektrum nicht möglich wäre; und ferner die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten fester Körper, die eben davon herrührt, daß das Elektron, das die Röntgenstrahlen absorbiert, nicht einen beliebigen Energiebetrag aufnehmen kann, sondern nur einen solchen, daß es gerade in ein vorhandenes Band gelangt. Insbesondere durch die Arbeiten (66) und (67) wurde gezeigt, daß diese Feinstruktur den theoretischen Erwartungen (37) entspricht.

7. Viele Elektronen. Isolator und Leiter. Handelt es sich nicht nur um ein Elektron, sondern um viele, so macht sich dies auch dann, wenn die Wechselwirkung der Elektronen miteinander vernachlässigt wird, durch das PAULI-Prinzip bemerkbar, wonach sich in einem bestimmten stationären Zustand höchstens zwei Elektronen befinden können, und auch das nur dann, wenn sie sich durch die Richtung ihres Eigenimpulsmomentes (Spin) unterscheiden. In jedem Band von N stationären Zuständen ist also nur für $2N$ Elektronen Platz.

Suchen wir uns zunächst diejenige Verteilung der Elektronen auf, die das Minimum der Gesamtenergie ergibt, so haben wir offenbar den energetisch tiefsten Zustand mit zwei Elektronen zu besetzen, dann den nächst höheren usw. bis alle Elektronen untergebracht sind.

Wir finden nun ganz andere Verhältnisse, je nachdem hierbei gerade der oberste Rand eines Bandes erreicht wird, oder das letzte Band, das wir zu füllen begonnen hatten, noch freie Plätze aufweist. Im ersten Fall haben die Elektronen keine Bewegungsfreiheit innerhalb des Bandes, sie können höchstens ihre Plätze tauschen, was aber wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen kein physikalisch wahrnehmbarer Vorgang wäre. Um eine Änderung im Zustand der Elektronen hervorzurufen, muß man mindestens ein Elektron in ein anderes Band bringen, wozu aber eine endliche Energie gehört.

Diese Energie nimmt ein Elektron jedoch z. B. in einem schwachen elektrischen Feld oder in einem schwachen Temperaturgradienten nicht

auf. Ein schwaches Feld kann also an einem solchen Kristall überhaupt keine Änderung hervorrufen, es gibt keine elektrische und keine thermische Leitfähigkeit, *es handelt sich gar nicht um ein Metall.*

Im zweiten Fall dagegen genügt eine beliebig kleine Energie, um eines der Elektronen aus dem höchsten besetzten Zustand auf einen benachbarten Zustand innerhalb desselben Bandes zu bringen, hierbei entsteht im allgemeinen ein elektrischer Strom, da der von jedem Elektron herrührende Strom (i_0) von ξ d. h. von der Lage des Elektrons innerhalb des Bandes abhängt. Ebenso entsteht dabei auch im allgemeinen ein Energiestrom. In diesem Fall liegt also elektrische und thermische Leitfähigkeit vor¹, *es handelt sich um ein Metall.*

Wir sehen, daß im allgemeinen der Unterschied zwischen Isolator und Metall nicht darin besteht, daß die Elektronen im Metall weniger stark gebunden sind, sondern daß sie im Isolator keine Bewegungsfreiheit haben, so daß die Zahl der nach rechts laufenden Elektronen immer gleich der der nach links laufenden ist. (Über die Rolle von Halbleitern in diesem Bilde vgl. Abschnitt 27.)

Für die Frage, ob es sich in einem konkreten Fall um ein Metall oder einen Isolator handelt, ist die früher erwähnte Überlappung der Bänder von großer Bedeutung. Kämen keine solchen Überlappungen vor, so müßten z. B. Körper mit zwei äußeren Elektronen pro Atom immer Isolatoren sein, da $2N$ Elektronen gerade ein Band ausfüllen. Bei energetischen Überdeckungen der Bänder können sich aber die Elektronen noch auf mehrere Bänder verteilen, so daß in jedem Band noch Platz bleibt.

Andererseits spielt auch die Gitterstruktur eine Rolle, da im Fall einer mehratomigen Basis die Bänder noch aufspalten (Fußnote auf S. 274) und daher kleinere Bänder entstehen, die schon mit weniger als $2N$ Elektronen abgeschlossen sein können.

Trotzdem fällt es bei Betrachtung des periodischen Systems auf, daß Isolatoren und Halbleiter vorzugsweise gerade Ordnungszahlen haben, was wohl auf den erwähnten Umstand zurückzuführen ist.

Wir können jetzt nachträglich die Rechtfertigung dafür erbringen, daß wir zu Anfang eine willkürliche Anzahl von Elektronen als „Rumpfelektronen“ betrachteten und als fest an die Ionen gebunden annahmen, und nur für den Rest der Elektronen die Bewegung untersuchten. Die

¹ Ist die Wechselwirkung zwischen Nachbaratomen sehr schwach, so kann auch in diesem Falle die Leitfähigkeit so klein werden, daß man praktisch von einem Nichtleiter spricht. Der Grund hierfür kann entweder darin liegen, daß in einem Salz die Atome mit nicht abgeschlossenen Schalen sehr weit voneinander entfernt sitzen, oder daß die nicht abgeschlossenen Schalen im Inneren des Atoms sitzen (seltene Erden). Diese festen Körper sind im allgemeinen durch einen Paramagnetismus charakterisiert, der dem Gesetz von CURIE folgt.

Resultate werden nämlich, wie wir jetzt sehen, unabhängig von dieser Annahme, denn wenn wir noch weitere Elektronen mit zu den „äußeren“ gezählt hätten, so wären sie in die untersten Bänder aufgenommen worden, und hätten diese vollständig gefüllt. Sie spielen also für Fragen der Leitfähigkeit keine Rolle.

Wir wollen im folgenden als „Leitungselektronen“ nur solche bezeichnen, die sich in nicht vollbesetzten Bändern befinden, und daher überhaupt für die Leitfähigkeit in Frage kommen.

II. Thermisches Gleichgewicht.

8. **FERMI-Verteilung.** Wir haben bisher immer nur diejenige Konfiguration der Elektronen betrachtet, die die kleinste Gesamtenergie liefert, die sich also bei der Temperatur 0 einstellen würde. Um zu überlegen, wie sich die Elektronen bei einer endlichen Temperatur auf die verschiedenen im vorigen Kapitel diskutierten Zustände verteilen, müssen wir uns die Elektronen mit einem „Wärmebad“ in Verbindung gesetzt denken. (Wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, spielt in Wirklichkeit die thermische Bewegung der Ionen die Rolle des Wärmebades.) Als Wärmebad bezeichnen wir im Sinne der statistischen Mechanik ein zweites System B , das auf das erste (A) in der folgenden Weise wirkt: Befindet sich das System A in einem Zustand a , so kann es durch die Wechselwirkung mit B in verschiedene andere Zustände übergehen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es in einer Zeit dt z. B. nach a' übergeht, wenn es zu Anfang in a war, sei $w dt$. Dem umgekehrten Vorgang soll die Wahrscheinlichkeit $w' dt$ entsprechen. Ist nun das System B ein Wärmebad von der Temperatur T , so soll

$$w' = w e^{\frac{E' - E}{kT}} \quad (\text{II})$$

sein, worin E, E' , die Energiewerte der Zustände a, a' und k die BOLZMANNsche Konstante bezeichnet. In unserem Fall kann das System A jedes der Metallelektronen sein.

Es sei $n(\xi s)$ — wo ξ der im vorigen Kapitel eingeführte „Wellenvektor“, s die Nummer des Bandes — die mittlere Zahl der Elektronen im Zustande ξ, s . Die Mittelung kann man sich hierbei entweder als zeitliche Mittelung über ein kleines Intervall oder als Mittelung über viele Zustände mit benachbartem ξ vorstellen, beides führt auf dasselbe Resultat. Dann ändert sich diese Zahl im Laufe der Zeit wegen der Übergänge von ξ, s in andere Zustände und umgekehrt. Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Überganges ist dann gegeben durch die mittlere Zahl der Elektronen im Anfangszustand mal der mittleren Zahl der freien Plätze im Endzustand, multipliziert mit der in (II) auftretenden Wahrscheinlichkeit w für *ein* Elektron. Betrachten wir zunächst nur die Elektronen mit gegebener Spinrichtung, von denen nur eines in

jedem stationären Zustand Platz hat, so wird die Zahl der von $\bar{k}s$ nach $\bar{k}'s'$ in der Zeit dt übergehenden Elektronen:

$$w \cdot n(\bar{k}s)[1 - n(\bar{k}'s')]dt \quad (12a)$$

und die Häufigkeit des umgekehrten Überganges:

$$w' \cdot n(\bar{k}'s')[1 - n(\bar{k}s)]dt. \quad (12b)$$

Infolge der Wechselwirkung mit dem Wärmebad wird also die Zahl der Elektronen in einem Zustand so lange wachsen, die im anderen solange abnehmen, bis die Häufigkeiten (12a) und (12b) gleich geworden sind, und die Übergänge einander kompensieren. Für den Gleichgewichtszustand gilt also wegen (11):

$$\frac{n(\bar{k}s)}{1 - n(\bar{k}s)} \cdot e^{\frac{E(\bar{k}s)}{kT}} = \frac{n(\bar{k}'s')}{1 - n(\bar{k}'s')} \cdot e^{\frac{E(\bar{k}'s')}{kT}}. \quad (13)$$

Diese Relation soll für alle Paare von Zuständen $\bar{k}s$ und $\bar{k}'s'$ gelten, für die die Wahrscheinlichkeit w nicht verschwindet. Wenn also die Zustände nicht gerade in solche Gruppen zerfallen, daß w immer verschwindet, wenn die beiden Zustände verschiedenen Gruppen angehören, d. h. wenn nicht trotz der Wechselwirkung mit dem Wärmebad noch Integrale der Bewegungsgleichungen bestehen bleiben, so kann offenbar (13) nur dann allgemein gelten, wenn

$$\frac{n(\bar{k}s)}{1 - n(\bar{k}s)} e^{\frac{E(\bar{k}s)}{kT}}$$

für alle Zustände denselben Wert hat. Hieraus folgt leicht die Grundformel der FERMI'schen Statistik (17)

$$n(\bar{k}s) = f[E(\bar{k},s)]; \quad f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_0}{kT}}}, \quad (14)$$

in der E_0 eine von E unabhängige, dagegen im allgemeinen temperaturabhängige Konstante ist, die so bestimmt werden muß, daß die Gesamtzahl aller Elektronen

$$nN = 2 \sum n(\bar{k},s) \quad (15)$$

(Faktor 2 wegen der beiden möglichen Orientierungen des Spins) den richtigen Wert bekommt.

Zu summieren ist hierbei über alle möglichen Bewegungszustände in den in Betracht gezogenen Bändern.

Die „FERMI'sche Funktion“ $f(E)$ ist in Abb. 3 dargestellt. Sie ist 1, wenn $E_0 - E \gg kT$ und 0, wenn $E - E_0 \gg kT$. Für tiefe Temperaturen nähert sich also f — wie dies nach den Überlegungen des vorigen Kapitels evident ist — der in Abb. 3 punktiert eingezeichneten Treppenfunktion f_0 . Wenn wir statt mit f mit f_0 rechnen, so stellen wir damit den Einfluß derjenigen Elektronen falsch dar, für die $|E - E_0| \lesssim kT$.

Diese Vernachlässigung ist erlaubt, wenn die Zahl dieser Elektronen klein ist sowohl gegen die Zahl der im „leitenden Band“ vorhandenen Elektronen, als auch gegen die Zahl der dort noch freien Plätze. Bezeichnen E_n und E_m den tiefsten und höchsten Energiewert des betreffenden Bandes, so erfüllen die Elektronen ein Energiegebiet der Größe $E_o - E_n$, noch frei ist dagegen das Gebiet $E_m - E_o$. Man darf also mit f_o rechnen, wenn diese beiden Gebiete groß gegen kT sind, d. h. wenn $T \ll T_e$, worin

$$T_e \text{ der kleinere der Werte } \frac{E_o - E_n}{k} \text{ und } \frac{E_m - E_o}{k}. \quad (16)$$

T_e heißt die Entartungstemperatur.

Abgesehen von Ausnahmefällen, in denen das leitende Band fast besetzt oder fast unbesetzt ist, und die wir im 27. Abschnitt behandeln werden, ist sowohl $E_o - E_n$ als $E_m - E_o$ von der Größenordnung der Bandbreite $E_m - E_n$. Nach Abschnitt 3 liegt diese aber zwischen 0,1 V und einigen Volt und daher wird T_e von der Größenordnung 10^3 bis 10^4 Grad. Für alle gewöhnlichen Temperaturen bleibt also $T \ll T_e$ und f fast identisch mit f_o .

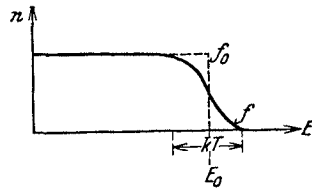


Abb. 3. FERMI-Verteilung.

Diesen Sachverhalt benutzen wir, um Integrale vom folgenden Typus zu berechnen, die wir im folgenden dauernd benötigen werden:

$$\int_{E_n}^{E_m} \varphi(E) \frac{df}{dE} dE, \quad (17)$$

worin $\varphi(E)$ eine bis auf gewisse Stetigkeitseigenschaften beliebige Funktion der Energie ist. $\frac{df}{dE}$ ist, solange $T \ll T_e$, nur in der Umgebung des Punktes E_o von Null verschieden, man kann also φ in der Umgebung dieses Punktes in eine TAYLOR-Reihe zerlegen, von der wir die ersten drei Glieder benutzen:

$$\varphi(E) = \varphi(E_o) + (E - E_o) \left(\frac{d\varphi}{dE} \right)_{E_o} + \frac{1}{2} (E - E_o)^2 \left(\frac{d^2\varphi}{dE^2} \right)_{E_o}.$$

Dementsprechend wird das Integral (17)

$$\varphi(E_o) \int \frac{df}{dE} dE + \left(\frac{d\varphi}{dE} \right)_{E_o} \int (E - E_o) \frac{df}{dE} dE + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varphi}{dE^2} \right)_{E_o} \int (E - E_o)^2 \frac{df}{dE} dE,$$

worin alle Integrationen von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt werden können, da $\frac{df}{dE}$ in einiger Entfernung von der Stelle E_o sehr rasch verschwindet. Das erste Integral wird $f(\infty) - f(0) = -1$, das zweite verschwindet, weil der Integrand ungerade ist, das dritte wurde von SOMMERFELD (55) berechnet und liefert den Wert $-\frac{(\pi k T)^2}{3}$, so daß (17) übergeht in:

$$\int_{E_n}^{E_m} \varphi(E) \frac{df}{dE} dE = -\varphi(E_0) - \frac{(\pi k T)^2}{6} \cdot \left(\frac{d^2 \varphi}{dE^2} \right)_{E_0}. \quad (18)$$

Für viele Zwecke wird uns das erste Glied von (18), das der Funktion f_0 entspricht, genügen. Wir bezeichnen es als die „erste Näherung“ des Integrals (17).

9. Spezifische Wärme. Die im vorigen Abschnitt besprochene Entartung, d. h. die Tatsache, daß die Verteilungsfunktion für $T \ll T_e$ fast in ihrem ganzen Verlauf temperaturunabhängig wird, äußert sich auch darin, daß die Energie der Verteilung (14) fast unabhängig von der Temperatur, und daher die spezifische Wärme der Elektronen sehr klein wird.

Die Gesamtenergie der Elektronen wird:

$$\bar{E} = 2 \sum E(\mathfrak{f}s) n(\mathfrak{f}s).$$

Bezeichnen wir die Gesamtzahl derjenigen nach (1) zulässigen \mathfrak{f} -Werte, für die die zugehörige Energie kleiner als E ist, mit $Z(E)$, so wird hieraus:

$$\bar{E} = 2 \int E \cdot f(E) \cdot dZ(E) = 2 \cdot \int \frac{dZ}{dE} \cdot E \cdot f(E) dE.$$

Bilden wir $\frac{d\bar{E}}{dT}$ und berücksichtigen, daß

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial E} \cdot \left(\frac{E - E_0}{T} + \frac{dE_0}{dT} \right),$$

so wird dies:

$$\frac{d\bar{E}}{dT} = -\frac{2}{T} \cdot \int \frac{df}{dE} (E - E_0) \cdot E \cdot \frac{dZ}{dE} dE - 2 \frac{dE_0}{dT} \cdot \int \frac{df}{dE} \cdot E \cdot \frac{dZ}{dE} \cdot dE.$$

Formen wir die auftretenden Integrale unter Benutzung von (18) um, und beachten, daß $\frac{dE_0}{dT}$ klein ist, so daß wir uns im zweiten Term auf die „erste Näherung“ beschränken können, so folgt:

$$\frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{2}{T} \cdot \left[\frac{d}{dE} \left(E \frac{dZ}{dE} \right) \right]_{E_0} \cdot \frac{\pi^2 (kT)^2}{3} + 2 E_0 \left(\frac{dZ}{dE} \right)_{E_0} \frac{dE_0}{dT}. \quad (19)$$

Den Wert von $\frac{dE_0}{dT}$ für tiefe Temperaturen entnehmen wir aus der Bedingung

$$0 = \frac{d(nN)}{dT} = 2 \frac{d}{dT} \int n dZ,$$

die durch eine analoge Umformung übergeht in:

$$0 = \frac{2}{T} \cdot \left(\frac{d^2 Z}{dE^2} \right)_{E_0} \cdot \frac{\pi^2 (kT)^2}{3} + 2 \left(\frac{dZ}{dE} \right)_{E_0} \cdot \frac{dE_0}{dT}.$$

Schließlich wird also die spezifische Wärme der Elektronen:

$$\frac{d\bar{E}}{dT} = \left(\frac{dZ}{dE} \right)_{E_0} kT \cdot \frac{2\pi^2}{3} \cdot k. \quad (20)$$

Da $kT \cdot \left(\frac{dZ}{dE}\right)_{E_0}$ gleich der Zahl derjenigen Elektronen ist, deren Energie sich von E_0 um weniger als kT unterscheidet, und daher um etwa T/T_e kleiner ist als die Zahl nN aller Elektronen, so erhalten wir für die Größenordnung von (20):

$$\frac{d\bar{E}}{dT} \propto nN \cdot k \cdot \frac{T}{T_e}.$$

Dieser Ausdruck ist zu klein, um bei gewöhnlichen Temperaturen nachweisbar zu sein. Bei tiefen Temperaturen verschwindet er jedoch langsamer als die spezifische Wärme des Kristallgitters (die proportional zu T^3 ist), und sollte daher bei sehr tiefen Temperaturen beobachtbar werden. Bisher ist aber der experimentelle Nachweis dieser Elektronenwärme noch nicht gelungen.

10. Magnetisches Verhalten. Eine wichtige Anwendung der Theorie betrifft das Verhalten der Metalle im magnetischen Feld. Wir müssen hier zwei Effekte unterscheiden: Die Wirkung des Magnetfeldes auf die Bahn und auf das Eigenmoment (Spin) des Elektrons.

Die Wirkung auf den Spin hat bekanntlich zur Folge, daß das Spinmoment des Elektrons zwei stationäre Orientierungen annehmen kann, so daß die Komponente des magnetischen Moments in der Feldrichtung entweder $+\mu$ oder $-\mu$ ist. ($\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$ ist das BOHRSCHE MAGNETON). Wir wollen der Kürze halber sagen, der Spin sei parallel bzw. antiparallel zum Feld orientiert. Dann gilt (14) wieder für die Verteilung der Elektronen, wobei nur unter E jetzt die Gesamtenergie, einschließlich der magnetischen Energie $\pm \mu H$ zu verstehen ist. Wollen wir also mit E wie früher nur die Bahnenergie bezeichnen, so müssen wir schreiben:

$$n_+(\bar{\epsilon}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_0 - \mu H}{kT}}}; \quad n_-(\bar{\epsilon}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_0 + \mu H}{kT}}},$$

wobei n_+ bzw. n_- die Zahl der parallel bzw. antiparallel orientierten Elektronen in einem bestimmten Bewegungszustand bezeichnet. Mit den Bezeichnungen des vorigen Abschnittes ist also die Gesamtzahl der parallel bzw. antiparallel orientierten Elektronen, solange die „erste Näherung“ von (18) erlaubt ist, d. h. solange $T \ll T_e$:

$$N_+ = \int_{E_u}^{E_m} n_+ \frac{dZ}{dE} dE = Z(E_0 + \mu H); \quad N_- = Z(E_0 - \mu H). \quad (21)$$

Hieraus ergibt sich der Überschuß der parallel orientierten:

$$N_+ - N_- = Z(E_0 + \mu H) - Z(E_0 - \mu H) = 2\mu H \left(\frac{dZ}{dE}\right)_{E_0}$$

und daher das magnetische Moment:

$$M = 2\mu^2 H \cdot \left(\frac{dZ}{dE}\right)_{E_0},$$

mithin die paramagnetische Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{M}{H} = 2\mu^2 \left(\frac{dZ}{dE} \right)_{E_0}. \quad (22)$$

(22) gilt für $T \ll T_e$, d. h. für solche Temperaturen, für die die Elektronenverteilung noch völlig entartet ist. Für diese Temperaturen ist die Suszeptibilität demnach unabhängig von der Temperatur.

(22) gilt ferner für solche Felder, bei denen es erlaubt ist, die Differenz durch den Differentialquotienten zu ersetzen, d. h. bei denen das Moment M noch klein gegen das Sättigungsmoment $\mu n N$ ist.

Zur Abschätzung der Größenordnung bemerken wir, daß $Z(E_m) - Z(E_u) = N$ ist, (Zahl der Zustände in einem Band) und daß daher $\frac{dZ}{dE}$ von der Größenordnung $\frac{N}{E_m - E_u}$ wird, falls das Band nicht gerade fast voll oder fast leer ist. Benutzen wir gemäß der früheren Abschätzung einen Wert der Bandbreite von etwa τV , so bekommen wir für die molare Suszeptibilität etwa $3 \cdot 10^{-5}$ el. magn. Einh. in Übereinstimmung mit der empirischen Größenordnung für paramagnetische Metalle.

Wenn man jedoch dieses Resultat im einzelnen mit den experimentellen Werten vergleichen will, so muß man erstens berücksichtigen, daß die Annahme $\frac{dZ}{dE} \sim \frac{N}{E_m - E_u}$ nur eine grobe Näherung darstellt, und bei fast freien oder fast besetztem Band ganz versagen wird. Zweitens beobachtet man experimentell immer die Differenz aus dem Paramagnetismus und dem später zu besprechenden Diamagnetismus. Hierdurch wird im allgemeinen, solange der Paramagnetismus überwiegt, die Größenordnung nicht gestört, die Differenz kann aber zufällig sehr klein werden. Beide Umstände wirken in der Richtung, daß die theoretische Suszeptibilität zu groß wird. Berechnen wir umgekehrt mit Hilfe dieser Näherungsformel die Bandbreite $E_m - E_u$ aus den experimentellen Suszeptibilitäten, so wird sie ebenfalls zu groß. In entgegengesetzter Richtung wirkt der Umstand, daß im Falle von mehreren nicht völlig gefüllten Bändern jedes einen Paramagnetismus der berechneten Größenordnung liefert. Mit diesen Vorbehalten ist die folgende Tabelle zu betrachten, in der die Bandbreite aus der Formel $E_m - E_u \sim \frac{2\mu^2 N}{\chi}$ abgeschätzt wurde (Zahlwerte von χ aus [73]):

Metall:	<i>Al</i>	<i>Cs</i>	<i>Ca</i>	<i>Cr</i>	<i>Ir</i>	<i>K</i>	<i>Li</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>Pd</i>
Bandbreite in V :	3,7	2,1	1,4	0,36	2,4	3,1	1,7	4,4	0,12	1,0	0,11
Metall:	<i>Pt</i>	<i>Rh</i>	<i>Rb</i>	<i>Ru</i>	<i>Sr</i>	<i>Th</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>W</i>	<i>Sn</i>	<i>Zr</i>
Bandbreite in V :	0,11	0,28	3,4	0,66	2,0	1,3	1,0	0,49	1,3	25,4	7,0

Die außerordentlich hohen Werte bei *Sn* und *Zr* sind wahrscheinlich durch den Diamagnetismus vorgetäuscht. Im ganzen liefert aber diese Zusammenstellung eine gute Rechtfertigung dafür, daß wir mit einer Bandbreite zwischen 0,1 und einigen Volt und daher mit einer Entartungs-

temperatur zwischen 10^3 und 10^4 Grad rechnen. Insbesondere unsere Schlüsse über die Entartung bei gewöhnlichen Temperaturen und über die spezifische Wärme erhalten so erst ihre eigentliche Rechtfertigung.

Das Magnetfeld wirkt aber nicht nur auf den Spin der Elektronen, sondern auch auf ihre Bahnbewegung. Es ist bekannt, daß dieser Einfluß bei Gasen ebenfalls einen Paramagnetismus bedingen kann, wenn das ganze Atom im stationären Zustand ein Bahnmoment hat, das sich dann in die Feldrichtung einstellen kann. Im Metall wird dies jedoch wegen der Wechselwirkung der Atome nicht mehr der Fall sein; wenn selbst die Atome ein Bahnmoment haben, so wird dieses nicht frei drehbar sein, sondern relativ zu den Gitterachsen fest orientiert. (Eine Ausnahme bilden die seltenen Erden, bei denen sich die nicht abgeschlossenen Schalen im Innern des Atoms befinden, und für die daher die Wechselwirkung mit dem Nachbaratom besonders schwach ist. Sie liegen aber wegen ihrer schlechten Leitfähigkeit außerhalb des Rahmens unserer Betrachtungen.)

Außerdem lenkt aber das Magnetfeld durch die LORENTZ-Kraft die Elektronen ständig in ihrer Bahn ab, und dies hat in einem Atom eine Präzession der Elektronen um die Feldrichtung zur Folge, die bekanntlich für den Diamagnetismus von Gasen verantwortlich ist. In unserem Falle liegen die Verhältnisse für Ionen, d. h. für die abgeschlossenen Schalen, die bei Fortnehmen der Leitungselektronen übrig bleiben, genau wie für Edelgase, und wir werden daher von diesen Ionen einen Diamagnetismus von derselben Größenordnung wie von entsprechenden Atomen erwarten. Insbesondere wird auch dieser Diamagnetismus temperaturunabhängig und von der mittleren Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ pro Gramm.

Bei dieser Überlegung sind aber noch die Leitungselektronen außer acht gelassen, die infolge der Ablenkung durch die LORENTZ-Kraft in komplizierter Weise gestört werden und ebenfalls einen Beitrag zur Suszeptibilität liefern können. In der klassischen Theorie verschwindet dieser Beitrag (wie überhaupt jeder Diamagnetismus). LANDAU (38) hat jedoch nachgewiesen, daß in der Quantentheorie auch freie Elektronen einen Diamagnetismus besitzen, der gerade $\frac{1}{3}$ des Paramagnetismus kompensiert. Es ist aber natürlich unzulässig, dieses Resultat auf wirkliche Metalle anzuwenden, denn der von der Bahn herrührende Diamagnetismus wird für Elektronen in einem Kristallgitter sicher wesentlich von dem für freie Elektronen verschieden sein, im Gegensatz zum Paramagnetismus, bei dem das Potential nur in der Form von $\frac{dZ}{dE}$ zum Ausdruck kommt, und der daher weniger empfindlich gegen die Form des Potentials ist. Eine theoretische Untersuchung des Diamagnetismus von Elektronen im periodischen Feld steht noch aus. Sie hätte u. a. die anomalen Effekte der Wismutgruppe zu erklären (70).

Für das magnetische Verhalten der Metalle kann die in unseren Voraussetzungen vernachlässigte Wechselwirkung der Elektronen untereinander von entscheidender Bedeutung sein. Bei gewissen Metallen führt sie zu dem ferromagnetischen Verhalten. Es ist möglich, dieses Verhalten qualitativ zu verstehen, wenn man vereinfachende Annahmen macht, die gröber sind als unsere bisherigen Überlegungen, dafür aber die Elektronenwechselwirkung zu berücksichtigen gestatten. Wir müssen es uns aber hier versagen, auf diese Theorien und ihren Zusammenhang mit den hier benutzten Methoden einzugehen.

11. Kontaktpotential. Bisher haben wir das Nullniveau der Energie, auf das wir unsere Werte bezogen, noch unbestimmt gelassen, da wir uns nur für Energiedifferenzen interessierten. Für die in den folgenden Abschnitten zu behandelnden Fragen ist es jedoch wichtig, Energiewerte von Elektronen im Innern eines Metalls mit denen von freien Elektronen oder von Elektronen in einem anderen Metall vergleichen zu können. Zu diesem Zweck ist es also wichtig, eine unserer Konstanten, z. B. E_n absolut zu kennen, wenn man das Potential außerhalb des Metalles Null setzt. Dieser Wert wird beeinflußt:

1. Durch den Verlauf des Potentials im Innern des Metalls. Eine Veränderung des Potentialverlaufs würde die Lage der Bänder verändern.

2. Durch das Verhalten des Potentials an der Oberfläche, d. h. durch Anomalien der Gitterstruktur an der Oberfläche sowie durch eventuelle an der Oberfläche auftretende Ladungsschichten (Elektronenanhäufung oder -verarmung) und durch Doppelschichten; schließlich durch eventuell adsorbierte Gasschichten.

3. Durch die Bildkraft, d. h. durch die Tatsache, daß beim Herausziehen eines Elektrons aus dem Metall die übrigen Elektronen sich in der Nähe der Oberfläche so anzuordnen versuchen, daß sie das von diesem hervorgerufene Feld im Innern kompensieren (51a). Eine vollständige Kompensation wird hier jedoch nur möglich sein, wenn das Elektron sich schon in einem Abstand von der Oberfläche befindet, der groß gegen d ist. Der Verlauf der Bildkraft in dem interessantesten Gebiet nahe der Oberfläche ist also unbekannt.

Von diesen drei Effekten ist der zweite am schwersten einer theoretischen Untersuchung zugänglich. Man hat daher häufig versucht, orientierende Abschätzungen zu erhalten, indem man die Oberfläche durch primitive Annahmen schematisierte; z. B. kann man annehmen, daß das Potential U dadurch erzeugt wird, daß man an jedem Gitterpunkt die Ladungsverteilung eines einzelnen isolierten Atoms ansetzt, und das Gitter an einer bestimmten Gitterebene abgebrochen denkt, ohne es zu deformieren, und ohne die Ladungsverteilung der Grenzatome zu ändern (7).

Unter dieser Annahme und unter Vernachlässigung der Bildkraft kann man E_n in dem in Abschnitt 4 untersuchten Grenzfall stark gebundener Elektronen leicht abschätzen; bis auf die dort erwähnte Verschiebung, die von der Größenordnung der Bandbreite wird, ist E_n gleich der Ionisierungsenergie des einzelnen Atoms. Anscheinend ist dies die praktisch brauchbarste Abschätzung, die man bisher geben kann.

Im entgegengesetzten Fall fast freier Elektronen ist die Abschätzung viel schwerer. Man findet in der Literatur häufig die Angabe, daß E_n mit dem Raummittelwert des Potentials U übereinstimmt. Das ist aber unrichtig, weil nach Abschnitt 3 für fast freie Elektronen der Raummittelwert U_0 des Potentials mit dem unteren Rande des *untersten* Bandes zusammenfällt. Das unterste Band kann aber nicht die Leitungselektronen enthalten, denn bei der allmählichen Besetzung der Niveaus mit Elektronen sind die untersten Bänder für die inneren Elektronen des Atoms (die wir mit zum Rumpf gerechnet haben) zu reservieren¹. Zwischen U_0 und E_0 besteht also auch für fast freie Elektronen, und auch bei Vernachlässigung der Einflüsse 2 und 3 *kein Zusammenhang*. Die Berechnung von E_n aus theoretischen Daten ist ein bisher ungelöstes Problem.

Das gleiche gilt von der Besprechung der absoluten Größe von E_0 , da man die Differenz $E_0 - E_n$, wie wir früher sahen, einigermaßen abschätzen kann. Diese Energie E_0 hat nun einen sehr einfachen physikalischen Sinn: sie ist nämlich für $T = 0$ die Energiedifferenz zwischen den energiereichsten Elektronen im Metall und einem Elektron, das sich ohne kinetische Energie außerhalb des Metalls befindet. E_0 ist also die minimale Energie, die man braucht, um ein Elektron aus dem Metall herauszureißen.

Wir haben nun zunächst eine einfache Möglichkeit zur Prüfung, zwar nicht des Wertes von E_0 selbst, aber seiner Differenzen für verschiedene Metalle.

Bringen wir nämlich zwei Metalle A und B an einer Stelle zur Berührung (Abb. 4), so werden die Werte von E_0 in beiden Metallen zunächst verschieden sein. Der E_0 -Wert von

A sei der höhere. Dann können also die schnellsten Elektronen aus A nach B übergehen, denn sie kommen dabei auf Energieniveaus, die im Innern von B noch nicht

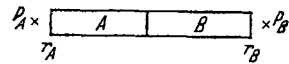


Abb. 4. Kontaktpotential.

besetzt sind. Umgekehrt können aber keine Elektronen von B nach A übergehen, weil sie alle Energien haben, die kleiner sind als E_0^B , also erst recht kleiner als E_0^A . Die ihnen zukommenden Plätze in A sind also schon besetzt. B wird daher gegenüber A negativ aufgeladen werden,

¹ Das heißt aber nicht etwa, daß U_0 die Austrittsarbeit für K -Elektronen bedeutet, denn für diese ist natürlich die Annahme schwacher Bindung niemals zulässig.

bis die sich ausbildende Potentialdifferenz ein weiteres Überströmen von Elektronen verhindert. Das ist dann der Fall, wenn die Konstanten E_0 , für beide Metalle einander gleich geworden sind. Denn nur dann gilt Gleichung (14) für das aus beiden Metallen bestehende System als Ganzes, nur dann herrscht also vollständiges thermisches Gleichgewicht. Betrachtet man nun den Rand r_A , so wird die Ladungsverteilung an der Oberfläche nicht durch die am anderen Ende stattfindende Berührung beeinflußt werden, der Potentialunterschied zwischen dem Punkte P_A und den schnellsten in A vorhandenen Elektronen wird also nach wie vor den Wert E_0^A haben. Das gleiche gilt für P_B . Andererseits sind jetzt die Energieniveaus der schnellsten Elektronen wie wir sahen, in A und B einander gleich geworden. Zwischen den Punkten P_A und P_B herrscht also eine Potentialdifferenz der Größe $E_0^A - E_0^B$, (Kontaktpotential) die der Messung zugänglich ist.

12. Glühelctronenemission (RICHARDSON-Effekt). Die Energie E_0 spielt ferner bei jeder Art von Elektronenemission eine wichtige Rolle, z. B. bei der thermischen Emission (RICHARDSON-Effekt). Es können nämlich aus dem Metall nur solche Elektronen austreten, deren Energie größer als 0 ist. Für alle Temperaturen, für die noch $kT \ll |E_0|$, — d. h. praktisch für alle Temperaturen — ist für diese Elektronen das zweite Glied im Nenner von (14) gegenüber dem ersten zu vernachlässigen und die Zahl der Elektronen in jedem solchen Zustand wird daher:

$$n = 2 \cdot e^{-\frac{E-E_0}{kT}}. \quad (14a)$$

Es genügt aber nicht, zu wissen, wieviel Elektronen energetisch die Möglichkeit haben, das Metall zu verlassen, sondern man muß noch wissen, wie viele von ihnen pro Zeiteinheit wirklich herauskommen. Unter den Elektronen mit ausreichender Energie sind das nur diejenigen, die erstens in der betrachteten Zeit auf die Oberfläche treffen, und zweitens dort nicht wieder ins Innere reflektiert, sondern nach außen durchgelassen werden. Von den $2n(E) \frac{dZ}{dE}$ Elektronen mit der Energie E wird ein bestimmter Bruchteil P pro Zeiteinheit auf ein bestimmtes Oberflächenstück von der Größe 1 treffen. Von diesen werden noch einige reflektiert, so daß nur ein weiterer Bruchteil D , also $2D \cdot P \cdot n \cdot \frac{dZ}{dE}$ das Metall verlassen. Die Gesamtemission wird nun durch das Integral dieses Ausdruckes über alle positiven Werte von E gegeben, wobei aber wegen des raschen Abfalles der Funktion (14a) nur die kleinstmöglichen Werte von E eine Rolle spielen. Wir können alle anderen Faktoren in der Nähe des tiefsten vorkommenden Energiewertes nach Potenzen von E entwickeln. Dieser Wert wird im allgemeinen $E = 0$ sein, sofern nämlich $E = 0$ nicht gerade in eine Lücke zwischen zwei Bändern fällt (d. h. wenn nicht gerade Elektronen, die mit Geschwindigkeiten sehr nahe an

Null von außen auf das Metall treffen, LAUE-Reflexionen erleiden würden). Diese Möglichkeit wollen wir als Ausnahmefall zunächst ausschließen.

Dann sind also P und $\frac{dZ}{dE}$ für $E = 0$ von Null verschieden. Wir können sie bei der Integration als konstant betrachten. Dagegen wird sich D in der Nähe von $E = 0$ im allgemeinen wie eine Potenz verhalten. Denken wir nämlich etwa, um die Verhältnisse zu präzisieren, an fast freie Elektronen und an eine völlig „glatte“ Oberfläche, so daß also das Potential in der Nähe der Oberfläche nur von der Koordinate senkrecht zur Oberfläche abhängt. Dann können nach der klassischen Mechanik nur diejenigen Elektronen die Potentialstufe übersteigen, für die allein die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche schon ausreichende kinetische Energie liefert, um die Schwelle zu überschreiten. In diesem Fall wird die Durchlässigkeit D in der Nähe von $E = 0$ proportional zu E . In der Quantenmechanik gilt dieses Resultat nur, wenn die Potentialstufe flach genug ist, d. h. wenn der Potentialanstieg auf einer Strecke erfolgt, die groß gegen die Wellenlänge der Elektronen ist. Liegt aber der ganze Potentialanstieg innerhalb einer Wellenlänge, so besteht selbst für senkrecht auftreffende Elektronen mit ausreichender Energie eine merkliche Wahrscheinlichkeit, reflektiert zu werden. In diesem Fall wird die Durchlässigkeit der Schwelle proportional $E^{3/2}$. In Wirklichkeit ist jedoch die Ausdehnung der Potentialstufe von der Größenordnung des Atomabstands, d. h. von derselben Größenordnung wie die Wellenlänge selbst. Außerdem ist die Idealisierung ganz freier Elektronen und einer glatten Oberfläche sicher zu grob, so daß wir die Durchlässigkeit D in der Form

$$D = (E/E_1)^m$$

mit unbestimmtem Exponenten m ansetzen müssen.

Die Energie E_1 , d. h. diejenige Energie, die die Elektronen haben müssen, damit die Durchlässigkeit 1 wird, ist von der Größenordnung des unteren Randes desjenigen Bandes, zu dem $E = 0$ gehört. Sie kann daher, aber muß nicht, mit dem früher auftretenden unteren Rand E_u des leitenden Bandes identisch sein. Nunmehr wird die Gesamtemission:

$$\begin{aligned} 2 \int_0^\infty n \cdot W \cdot D \cdot \frac{dZ}{dE} \cdot dE &= 2 \left(W \frac{dZ}{dE} \right)_0 e^{-\frac{|E_0|}{kT}} \int_0^\infty \left(\frac{E}{E_1} \right)^m \cdot e^{\frac{E}{kT}} dE \\ &= 2 \left(W \frac{dZ}{dE} \right)_0 \cdot e^{-\frac{|E_0|}{kT}} \frac{(kT)^{m+1}}{E_1^m} \cdot \Gamma(m). \end{aligned} \quad (23)$$

Zu einer sehr groben Abschätzung der Größenordnung bemerken wir, daß $\left(W \frac{dZ}{dE} \right)_{E=0}$ von der Größenordnung $\frac{N}{V} \frac{1}{E_1} \cdot v$ sein wird (N/V Zahl der Atome pro Volumeneinheit, v mittlere Geschwindigkeit eines Elektrons mit

der Energie ϕ). Setzen wir für E_x die früher berechnete Bandbreite ein, und für v die Geschwindigkeit eines freien Elektrons mit der kinetischen Energie E_x , so wird die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit austretenden Elektronen:

$$\propto 10^{31} \cdot \Gamma(m) \left(\frac{T}{T_x} \right)^{m+1} e^{-\frac{|E_0|}{kT}}; \quad T_x = \frac{E_x}{k} \propto 10^4 \text{ } ^\circ. \quad (23^t)$$

Der hierin noch unbestimmte Exponent m ist möglicherweise empirisch bestimmbar, die Genauigkeit der vorhandenen Experimente reicht hierzu aber nicht aus, da eine sehr genaue Kenntnis des Exponentialfaktors notwendig wäre. Dieser Faktor ist das Charakteristischste für den Effekt und ist experimentell gut bestätigt (73). Die Konstante E_0 hat die gleiche Bedeutung wie im vorigen Abschnitt. *Das Kontaktpotential zwischen zwei Metallen ist also im allgemeinen gleich der Differenz der zugehörigen thermischen Austrittsarbeiten.*

Die Energieverteilung der austretenden Elektronen ist nach (14a) im wesentlichen eine MAXWELL-Verteilung; die Faktoren P und D können sie jedoch noch erheblich verzerren.

„Im allgemeinen“ — mußten wir oben deshalb sagen, weil noch der erwähnte Ausnahmefall möglich ist, in dem der Energiewert $E = 0$ gerade zwischen zwei Bänder fällt. In diesem Fall ist die kleinste Energie, mit der die Elektronen austreten können, größer als Null. Von außen wäre dies also daran zu erkennen, daß die Elektronen alle mit einer bestimmten Minimalenergie austreten. (Es ist freilich zu beachten, daß diese Energie durch unelastische Stöße an der Metalloberfläche verloren gehen kann.) Für die Intensität der Emission hat dies zur Folge, daß erstens im Exponenten von (23) eine Energie auftritt, die größer als $|E_0|$ ist, so daß also in diesem Fall die Beziehung zwischen Kontaktpotential und RICHARDSON-Arbeit zerstört wird. Außerdem kommt hinzu, daß wir uns nun am unteren Rand eines Bandes befinden, so daß nun zwar D als konstant behandelt werden kann, dagegen nicht mehr P und $\frac{dZ}{dE}$. Der Exponent m kann also in solchen Fällen einen anderen Wert haben als bei gewöhnlichen Metallen.

13. Optisches Verhalten. Ein weiteres Problem der Metallphysik ist die Wirkung von Licht auf Metalle. Wir nehmen an, daß eine ebene Lichtwelle¹ mit dem Vektorpotential

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_0 \cdot e^{i(\mathfrak{R}r) - i\omega t} \quad (24)$$

auf das Metall wirkt, und fragen zunächst, unter welchen Umständen das Metall diese Strahlung absorbieren kann. Hierbei können jedoch die bisher noch nicht studierten Zusammenstöße der Elektronen mit den ther-

¹ Eigentlich sollte wegen der Absorption eine gedämpfte Welle angesetzt werden. Vgl. hierüber S. 291.

mischen Gitterschwingungen eine Rolle spielen. Das ist bei hinreichend kleinen Frequenzen sicher der Fall, denn wenn die Lichtschwingung so langsam erfolgt, daß sich in einer Zeit, die klein gegen $\frac{1}{\omega}$ ist, schon das Gleichgewicht herstellt, so wirkt die elektrische Feldstärke genau so, als ob sie zeitlich konstant wäre, im Metall fließt der Strom σE und die Leitfähigkeit σ hat denselben Wert wie für konstante Felder. Man kann hier also die optischen Eigenschaften nach den phänomenologischen Gleichungen der klassischen Elektrodynamik berechnen.

Ist umgekehrt die Frequenz so groß, daß im Laufe einer Periode nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit eine Ablenkung des Elektrons durch die Gitterschwingungen zustandekommt, d. h. ist ω groß gegen die Stoßwahrscheinlichkeit, die nach Ausweis der experimentellen Leitfähigkeit die Größenordnung 10^{13} sec^{-1} hat, so darf man in erster Näherung von den Zusammenstößen absehen. Wir wollen im folgenden annehmen, daß es sich um diesen Grenzfall handelt, da der entgegengesetzte für eine Elektronentheorie kein Interesse bietet.

Dann wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron aus einem Anfangszustand $\mathfrak{k} s$ in einen anderen Zustand $\mathfrak{k}' s'$ übergeht, nach einer allgemeinen Regel der Quantenmechanik (siehe z. B. [28], Gl. [229])

$$\frac{1}{\hbar^2} \cdot \left| \int_0^t V_{\mathfrak{k}s, \mathfrak{k}'s'} e^{\frac{i}{\hbar} (E(\mathfrak{k}'s') - E(\mathfrak{k}s))t} dt \right|^2, \quad (25)$$

worin $V_{\mathfrak{k}s, \mathfrak{k}'s'}$ das Matrixelement der Störungsenergie ist, also in unserem Fall die Form hat:

$$V_{\mathfrak{k}s, \mathfrak{k}'s'} = -i\hbar \frac{e}{mc} \cdot \int \psi_{\mathfrak{k}'s'}^* \mathfrak{A} \text{grad} \psi_{\mathfrak{k}s} d\tau$$

($\psi_{\mathfrak{k}s}$ sind die Eigenfunktionen ohne Licht, die wir im ersten Kapitel untersuchten). Durch Ausführung der Integration sieht man leicht, daß (25) nur dann für lange Zeiten anwächst, wenn Resonanz besteht, d. h. wenn

$$E(\mathfrak{k}s) - E(\mathfrak{k}'s') + \hbar\omega = 0 \quad (27)$$

und daß daher die Wahrscheinlichkeit, pro Zeiteinheit, daß der Übergang stattfindet, die Form annimmt:

$$\frac{2\pi}{\hbar} \cdot |V_{\mathfrak{k}s, \mathfrak{k}'s'}|^2 \cdot \delta(E(\mathfrak{k}'s') - E(\mathfrak{k}s) - \hbar\omega), \quad (28)$$

worin $\delta(x)$ eine Funktion ist, die nur in der unmittelbaren Umgebung des Punktes $x = 0$ von Null verschieden ist, und dort so groß wird, daß

$$\int \delta(x) dx = 1. \quad (29)$$

Wegen der Ortsabhängigkeit von \mathfrak{A} und von ψ (vgl. Gl. [2]) folgt ferner, daß der Integrand von (26) sich beim Verschieben des Koordinatensystems längs der x -Achse um d mit

$$e^{id(k'_x - k_x - K_x)}$$

multipliziert. Das Volumenintegral (26) kann daher nur von Null verschieden sein, wenn dieser Faktor 1 ist, d. h. wenn

$$k'_x - k_x - K_x = 0, \pm \frac{2\pi}{d}, \dots \quad (30a)$$

Entsprechend gilt natürlich auch

$$k'_y - k_y - K_y = 0, \pm \frac{2\pi}{d}, \dots \quad (30b)$$

$$k'_z - k_z - K_z = 0, \pm \frac{2\pi}{d}, \dots \quad (30c)$$

Für alle Übergänge, die die Auswahlregel (30) nicht erfüllen, verschwindet die Übergangswahrscheinlichkeit.

Anschaulich läßt sich diese Regel so formulieren:

Es können nur solche Übergänge stattfinden, bei denen sich an allen Gitterpunkten die Phase von Anfangs- und Endzustand gerade um die Phase der Lichtwelle unterscheiden.

Für viele Zwecke kann man übrigens K in (30) vernachlässigen, weil im optischen Gebiet $\lambda \gg d$, also $K \ll \frac{2\pi}{d}$ und daher fast immer $K \ll k$ ist.

Welche Übergänge lassen die Bedingungen (26) und (30) zu? Um dies zu untersuchen, zeichnen wir (Abb. 5) die Energie als Funktion

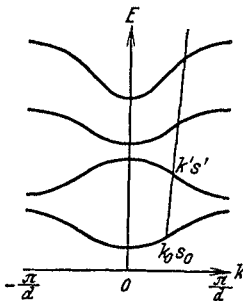


Abb. 5. Auswahlregel für Lichtabsorption.

von k für alle möglichen Werte von s auf. Durch die Beziehungen (27) und (28) wird dann eine Gerade durch den Punkt $k, E(k)$ definiert, die durch den Parameter K beschrieben wird; wir können diese Überlegung in einer Dimension anstellen, wenn wir die Einfallsrichtung des Lichtes, d. h. die Richtung von \mathfrak{R} als gegeben betrachten.

Jeder Schnittpunkt der Geraden mit einer der Energiekurven liefert dann eine Lösung der Gleichungen (27), (30) und damit einen möglichen Übergang. Wir entnehmen der Abbildung unmittelbar: Für *jeden* Anfangszustand des Elektrons gibt es in *jedem* höhergelegenen Bande *einen* Zustand, in den es durch Lichtabsorption übergehen kann. Jedes Elektron besitzt also ein diskretes Absorptionsspektrum. Nur die Tatsache, daß diese Absorptionsfrequenzen vom Anfangszustand abhängen (weil die verschiedenen Energiekurven in Abb. 5 einander nicht parallel sind) und daß sich die Elektronen wegen der FERMI-Statistik in verschiedenen Anfangszuständen befinden, sorgt dafür, daß das Metall ein kontinuierliches Absorptionsspektrum aufweist.

Daß in dem Gebiet sichtbaren und ultravioletten Lichtes die Folgerungen dieser Vorstellung auf Resultate bezüglich Dispersion und Absorption des Lichtes führen, die mit den Experimenten qualitativ im Einklang sind, wurde von KRONIG (34) gezeigt.

Man sieht ferner aus Abb. 5 unmittelbar, daß kein Übergang *innerhalb* eines Bandes möglich ist. Dies hat denselben Grund wie die bekannte Tatsache, daß wegen Energie- und Impulssatz freie Elektronen Strahlung nicht absorbieren, sondern nur streuen können.

Hieraus folgt, daß in diesem Bilde keine Übergänge möglich sind, sobald die Frequenz ω eine bestimmte Grenze unterschreitet, denn dann reicht $\hbar\omega$ für keines der Elektronen aus, um es in den ihm nach Abb. 5 zukommenden Platz des nächst höheren Bandes zu befördern. Wir würden also eine Absorptionskante erwarten. Daß diese bei den meisten Metallen nicht auftritt, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß die vernachlässigten Zusammenstöße eine endliche Lebensdauer jedes angeregten Zustandes bedingen, und daher die Absorptionslinien jedes Elektrons verbreitern. Bei Frequenzen, die in der Gegend der theoretischen Absorptionskante liegen, spielt dann diese Verbreiterung schon eine so große Rolle, daß man einen kontinuierlichen Übergang zu dem Gebiet der zu Anfang erwähnten phänomenologisch beschreibbaren Absorption für sehr kleine Frequenzen bekommt.

Immerhin wäre nach dieser Vorstellung wohl zu erwarten, daß bei tiefen Temperaturen, bei denen die Lebensdauer der Elektronenzustände gegenüber Stößen immer größer wird, eine derartige Absorptionskante im Sichtbaren bis nahen Ultrarot auftreten sollte. Experimentell wurde ein solches Verhalten bisher im allgemeinen nicht gefunden. Möglicherweise ist hierfür die Vernachlässigung der Dämpfung verantwortlich (vgl. S. 288, Fußnote).

Für gewöhnliche Temperaturen wurde dieses Frequenzgebiet, in dem die Stöße schon eine Rolle spielen, kürzlich von KRONIG theoretisch untersucht (36) und ebenfalls qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt.

14. Photoeffekt. Es kann vorkommen, daß die durch das Licht in einen höheren Zustand beförderten Elektronen das Metall verlassen. Für jedes Elektron wird hierfür eine endliche Wahrscheinlichkeit bestehen, sobald seine Energie zum Verlassen des Metalls ausreicht, d. h. sobald es in einen Zustand mit $E > 0$ übergegangen ist. Hierzu ist eine gewisse Minimalenergie, und folglich eine gewisse Minimalfrequenz ω des Lichtes notwendig, die wir die „rote Grenze des Volumphotoeffekts“ nennen wollen. Sie ist im allgemeinen größer als $|E_0|$, d. h. größer als die Energie, die nötig ist, um die energiereichsten Elektronen aus dem Metall loszureißen. Denn wegen der Auswahlregel (28) können die energiereichsten Elektronen nur in bestimmte Zustände aus jedem Band übergehen, und diese werden im allgemeinen nicht gerade die Energie 0 haben. Um andererseits energieärmere Elektronen auf ein positives Niveau zu bringen, braucht man entsprechend mehr Energie. Die Verhältnisse werden durch Abb. 6 a—c erläutert, in der für verschiedene energetische Lagen der Bänder die Austrittsarbeit $|E_0|$, die Minimal-

energie des Volumphotoeffekts $\hbar\omega_V$, und die im vorigen Abschnitt erwähnte „theoretische“ Absorptionskante $\hbar\omega_A$ eingezeichnet sind. Man erkennt, daß die relative Lage dieser drei Größen je nach Lage und Form der Bänder verschieden sein kann, abgesehen von den trivialen Ungleichungen

$$\hbar\omega_V > |E_0| \quad \hbar\omega_V > \hbar\omega_A.$$

Außer dem geschilderten Volumenphotoeffekt gibt es nun aber noch zwei weitere Ursachen für das Auftreten von Photoelektronen. Die Auswahlregel (30) kann nämlich aus zwei Gründen durchbrochen werden.

Erstens bildet das elektrische Feld nicht streng eine ebene Welle, wie dies bei der Ableitung von (30) vorausgesetzt worden war, sondern eine wegen der Absorption im Metall stark gedämpfte Welle. Berücksichtigt man diesen Umstand bei der Berechnung des Matrixelements

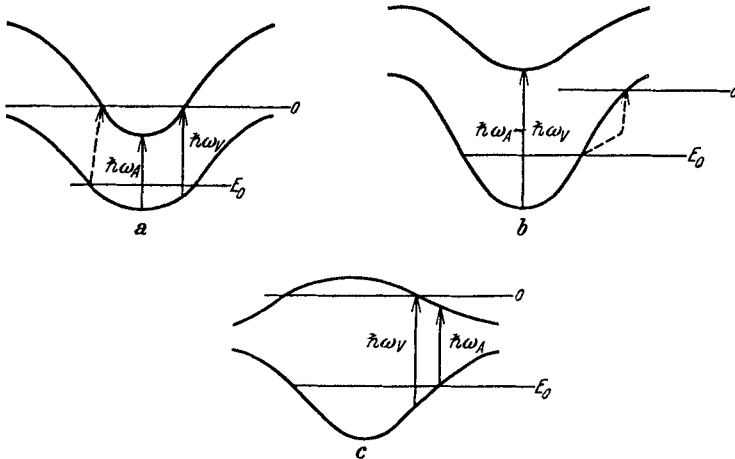


Abb. 6. Erklärung im Text.

(26), so ergibt sich, daß dieses zwar noch immer ein starkes Maximum für die Prozesse hat, bei denen (30) gilt, aber auch für alle anderen nicht streng verschwindet. Insbesondere können nun auch Übergänge innerhalb eines Bandes stattfinden und die energiereichsten Elektronen können auch direkt in Zustände mit $E \sim 0$ übergehen (falls solche existieren). Es können also die in Abb. 6 punktiert angedeuteten Übergänge stattfinden, für die gerade die Energie $|E_0|$ aufzuwenden ist.

Fällt, gemäß dem in Abschnitt 12 erwähnten Ausnahmefall, $E = 0$ gerade in ein verbotenes Gebiet, so können die Elektronen immerhin in den tiefsten existierenden Zustand mit $E > 0$ übergehen. In beiden Fällen ist also die aufzuwendende Minimalenergie gerade gleich der RICHARDSON-Arbeit.

Zweitens müssen wir berücksichtigen, daß die Eigenfunktionen der Elektronen nur im Innern des Metalls die periodische Form (2) haben,

an der Oberfläche jedoch wegen der Oberflächenkräfte einen — im allgemein exponentiell verlaufenden — „Schwanz“ aufweisen. Dieser Umstand hat ebenfalls zur Folge, daß das Integral (26) in der Nähe der Oberfläche auch dann einen von Null verschiedenen Beitrag liefert, wenn die Auswahlregel (30) nicht erfüllt ist. Dieser Beitrag ist zwar, auf den ganzen Kristall bezogen, klein, da es aber beim Photoeffekt ohnehin nur auf die Nähe der Oberfläche ankommt, spielt er hier ebenfalls eine erhebliche Rolle. Die infolge dieses Oberflächenphotoeffekts möglichen Übergänge sind offenbar dieselben, wie die oben für den Dämpfungseffekt angegebenen; es gilt also allgemein:

Die rote Grenze des Photoeffekts $\nu \left(= \frac{\omega}{2\pi} \right)$ steht mit der RICHARDSON-Arbeit in der Beziehung:

$$h\nu = E_R. \quad (31)$$

Die Intensität des Photoeffekts als Funktion der Frequenz und Polarisation des Lichts sowie der Temperatur in dem Frequenzgebiet, in dem der Volumeneffekt noch keine Rolle spielt, wurde für den Dämpfungseffekt von WENTZEL (60), für den Oberflächeneffekt von FRÖHLICH (26), sowie von TAMM u. SCHUBIN (59) berechnet. Beide Effekte zeigen ein Verhalten, das dem beobachteten selektiven Photoeffekt der Alkalien sehr ähnlich ist. Welcher von ihnen quantitativ die ausschlaggebende Rolle spielt, ist daher noch nicht entschieden.

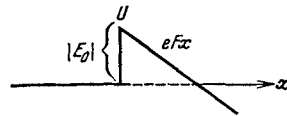


Abb. 7. Kalte Emission.

Der für die empirische Bestimmung der roten Grenze wichtige Verlauf der Intensität in der Nähe der Grenze hängt insbesondere von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der ein Elektron, das bereits positive Energie hat, aus dem Metall herauskommt, ohne an der Grenze zurückgehalten zu werden. Für ihn spielen also alle die Umstände eine Rolle, die wir beim RICHARDSON-Effekt diskutiert haben. Diese Frage wurde insbesondere von FOWLER (19) studiert. Der Einfluß der Dämpfungs- und Oberflächeneffekte auf die optische Absorption und Dispersion, der auch in dem Frequenzgebiet zweifellos vorhanden ist, in dem noch kein Photoeffekt stattfindet, wurde bisher noch nicht theoretisch untersucht.

15. Kalte Elektronenemission. Es ist jedoch nicht immer nötig, einem Elektron die Energie $|E_0|$ zuzuführen, um es aus dem Metall herauszubefördern. Legt man nämlich ein starkes elektrisches Feld F an das Metall, so wird der Potentialverlauf in der Nähe der Oberfläche etwa der Abb. 7 entsprechen. An der Oberfläche selbst ist zwar das Potential noch immer höher als die Energie E_0 der energiereichsten Elektronen, aber schon in einigem Abstand von der Oberfläche wird es wieder kleiner als E_0 , so daß es nur ein begrenztes Gebiet gibt, in das Elektronen mit der Energie E_0 nach der klassischen Mechanik nicht gelangen können. In der Quantenmechanik besteht aber in einem solchen Fall die Möglich-

keit, die Elektronen nach einer gewissen Zeit jenseits der „Potentialschwelle“ vorzufinden, wobei sich nur der raumzeitliche Verlauf ihres Durchgangs durch die Schwelle jeder experimentellen Kontrolle prinzipiell entzieht.

Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Durchgangs nimmt sehr rasch mit wachsender Höhe und Breite der Schwelle ab, und zwar wird diese Abhängigkeit durch einen Faktor

$$e^{-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int \sqrt{U-E} dx}$$

in der Übergangswahrscheinlichkeit zum Ausdruck gebracht (vgl. z. B. die Diskussion bei HOUTERMANS [31]). Hierin bedeutet E die Energie des Elektrons, U die potentielle Energie und das Integral ist über das Gebiet zu erstrecken, in dem die Wurzel reell, d. h. $E < U$ ist. In unserem Fall wird hieraus (vgl. Abb. 7)

$$e^{-\frac{3}{2} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{|E_0|^{3/2}}{F}} \quad (32)$$

Die Durchgangswahrscheinlichkeit enthält als empfindlichsten Faktor den Ausdruck (32). Eine genaue Durchrechnung des Potentialverlaufs von Abb. 7 unter Zugrundelegung von freien Elektronen für das Metallinnere liefert für den pro Flächeneinheit austretenden Strom (18)

$$I = 6,2 \cdot 10^{-6} \frac{(E_0 - E_u)^{1/2}}{|E_u|^{1/2} |E_0|^{1/2}} F^2 \cdot e^{-2,2 \cdot 10^8 \frac{|E_0|^{3/2}}{F}}.$$

Hierin sind die Energien in Volt, die Feldstärke in Volt/cm gemessen. Diese Formel stimmt bezüglich der Feldabhängigkeit und der Größenordnung des Stromes gut mit Versuchen von MILLIKAN u. a. (75), (76). Eine exakte Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da erstens die Annahme der freien Elektronen im Innern und zweitens der schematische Ansatz des Potentialverlaufs an der Oberfläche zu grob sind und überdies die wirksame Feldstärke größer sein kann als die gemessene, wenn die Oberfläche Unregelmäßigkeiten zeigt (Spitzenwirkung).

III. Strömungsvorgänge. — Hohe Temperaturen.

16. Stoßzahl. Während es für die bisher behandelten Gleichgewichtsprobleme gleichgültig ist, auf welche Weise das thermische Gleichgewicht hergestellt wird, ist es für nichtstatische Vorgänge von entscheidender Bedeutung, welche Kräfte das Gleichgewicht zu erhalten bestrebt sind. Die wesentlichste Ursache hierfür ist die thermische Bewegung der Gitteratome.

Es ist für das folgende bequem, diese Bewegung nach harmonischen Eigenschwingungen zu zerlegen. Jede dieser Eigenschwingungen besteht bekanntlich (12) in einer wellenähnlichen Bewegung der Atome, die man

durch die Phasendifferenz je zweier in der x , y , und z -Richtung benachbarter Atome, durch ihre Frequenz und durch die Schwingungsrichtung der Atome (Polarisation der Welle) beschreiben kann. Die Phasendifferenzen bestimmen einen Wellenvektor \mathbf{f} , dessen Komponenten denselben Wertevorrat (π) haben, wie die des Wellenvektors \mathbf{k} der Elektronenwellen:

$$-\frac{\pi}{d} \leq f_x f_y f_z \leq +\frac{\pi}{d}, \quad \frac{L f}{2\pi} = \text{ganzzahlig.}$$

Zu jedem solchen Wellenvektor gibt es drei Hauptschwingungsrichtungen, die wir mit $j = 1, 2, 3$ numerieren wollen. Im Grenzfall unendlich langer Wellen (akustische Schwingungen) sind $j = 1, 2$ transversale, $j = 3$ eine longitudinale Schwingung. Die Frequenz $\omega(\mathbf{f}, j)$ ist eine Funktion von j und \mathbf{f} . Bei konstantem \mathbf{f} ist sie für kleine f proportional $|\mathbf{f}|$, der maximal mögliche Wert ω_0 , den sie erreichen kann, und der im allgemeinen für $f_x = f_y = f_z = \frac{\pi}{d}$ erreicht wird, steht mit der charakteristischen Temperatur Θ des Kristalles in der Beziehung

$$\hbar \omega_0 = k \Theta. \quad (33)$$

Die Elongation u_m des m -ten Atoms (d. h. des Atoms mit den Koordinaten $m_1 d, m_2 d, m_3 d$) hat also dann, nach Eigenschwingungen zerlegt, die Form:

$$u_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{f}, j} a_{\mathbf{f}, j} \mathfrak{A}_{\mathbf{f}, j} e^{i d(\mathbf{f} m) - i \omega_{\mathbf{f}, j} t}, \quad (34)$$

worin aus formalen Gründen j auch negative Werte durchläuft und

$$a_{\mathbf{f}, j} = a_{-\mathbf{f}, -j}^*; \quad \omega_{\mathbf{f}, j} = -\omega_{-\mathbf{f}, -j}; \quad \mathfrak{A}_{\mathbf{f}, j} = \mathfrak{A}_{-\mathbf{f}, -j} \quad (35)$$

definiert wurde. $\mathfrak{A}_{\mathbf{f}, j}$ ist ein Einheitsvektor, der die Schwingungsrichtung bestimmt, $a_{\mathbf{f}, j}$ ist die Amplitude der betreffenden Eigenschwingung.

In der Quantentheorie unterliegt die Intensität jeder einzelnen Eigenschwingung der Quantenbedingung des harmonischen Oszillators.

$$E_{\mathbf{f}, j} = \left(N_{\mathbf{f}, j} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{f}, j} \quad (36)$$

mit der ganzzahligen Quantenzahl $N_{\mathbf{f}, j}$ ($E_{\mathbf{f}, j}$ ist die im gesamten Kristall von dieser Eigenschwingung herrührende Energie). Der Schwingungszustand des gesamten Gitters wird also durch die Angabe der Quantenzahlen sämtlicher Schwingungen beschrieben.

Die Wechselwirkungsenergie dieses Systems mit den Elektronen läßt sich nun nach Potenzen der Elongationen entwickeln. Dabei sind die ersten auftretenden Glieder die linearen (weil die Elektronenzustände, von denen wir nach Kapitel 1 ausgehen, ja gerade die strengen Lösungen für $u = 0$ sind) und es genügt auch, sich auf diese zu beschränken, weil die Elongationen bei nicht zu hohen Temperaturen immer klein gegen d sind.

Wegen (34) ist daher die Wechselwirkungsenergie auch eine lineare Funktion der Amplituden $a_{\mathfrak{f}j}$. Andererseits hat jede von diesen als Amplitude einer harmonischen Schwingung nur solche Matrixelemente, bei denen sich die zugehörige Quantenzahl $N_{\mathfrak{f}j}$ um ± 1 ändert und alle übrigen $N_{\mathfrak{f}j'}$ ungeändert bleiben. Dasselbe gilt auch von jeder Linearkombination der Amplituden und es folgt: *Bei jedem Wechselwirkungsprozeß zwischen Gitterschwingungen und Elektronen nimmt eine der Quantenzahlen $N_{\mathfrak{f}j}$ um 1 zu oder ab, d. h. es wird ein Quant einer elastischen Schwingung erzeugt oder absorbiert.*

Ein solcher Prozeß sieht also so aus, daß ein Elektron aus dem Zustand $\mathfrak{f}s$ in den Zustand $\mathfrak{f}'s'$ übergeht und ein Quant $\mathfrak{f}j$ absorbiert. Es genügt, sich auf Absorptionsprozesse zu beschränken, wenn man j auch negative Werte durchlaufen läßt, weil dann wegen (35) und mit der Definition

$$N_{-\mathfrak{f}-j} = -1 - N_{\mathfrak{f}j} \quad (37)$$

die Prozesse mit Erzeugung eines Quants mit enthalten sind.

Dieser Übergang geht aber natürlich nur dann vor sich, wenn die Energie des „Schallquantes“ gerade die Energieänderung des Elektrons kompensiert, d. h. wenn

$$E(\mathfrak{f}'s') = E(\mathfrak{f}s) + \hbar\omega_{\mathfrak{f}j}. \quad (38)$$

Ferner stellt die Wirkung des Schallquants auf das Elektron wegen (34) ein periodisches Kraftfeld vor, genau wie z. B. die Wirkung einer Lichtwelle und es gilt daher wörtlich die im Abschnitt 14 angestellte Überlegung, nach der ein derartiger Übergang nur zwischen solchen Zuständen möglich ist, für die die Phasendifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand an jedem Gitterpunkt gerade gleich der Phase der elastischen Welle ist. Es sind also nur solche Wechselwirkungsprozesse möglich, für die die zu (30) analoge Bedingung

$$\left. \begin{aligned} k'_x - k_x - f_x &= 0, \pm \frac{2\pi}{d} \\ k'_y - k_y - f_y &= 0, \pm \frac{2\pi}{d} \\ k'_z - k_z - f_z &= 0, \pm \frac{2\pi}{d} \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

erfüllt ist.

Die möglichen Übergangsprozesse werden demnach für feste Richtung von \mathfrak{f} und festes j durch die Schnittpunkte der zu Abb. 5 analogen Abb. 8 gegeben. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Lichtabsorption ist aber die Kurve $E = \hbar\omega(\mathfrak{f}j)$ fast überall flacher als die Kurve $E = E(\mathfrak{f})$ (die Schallgeschwindigkeit ist kleiner als die Geschwindigkeit der Elektronen) und man erhält vor allem solche Schnittpunkte, bei denen s ungeändert bleibt, bei denen also das Elektron innerhalb desselben Bandes bleibt. Man kann sich noch überlegen, daß

diejenigen Prozesse, bei denen sich s ändert, selbst wenn sie möglich sind, bei hohen Temperaturen nur eine geringe Änderung in dem Werte der Leitfähigkeit und bei tiefen Temperaturen keine Änderung hervorrufen. Wir beschränken uns daher im folgenden auf solche Übergänge, für die Anfangs- und Endzustand des Elektrons im selben Band liegen, und unterdrücken den Index s .

Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses wird nach (12a) proportional zu

$$W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j} N_{\mathfrak{f}j} n(\mathfrak{f}) [1 - n(\mathfrak{f}')] \delta(E(\mathfrak{f}') - E(\mathfrak{f}) - h\omega_{\mathfrak{f}j}). \quad (40)$$

$W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j}$ ist hierbei ein noch abzuschätzender Koeffizient. \mathfrak{f}' ist wegen (39) bereits durch \mathfrak{f} und \mathfrak{f} bestimmt. Das Auftreten von $N_{\mathfrak{f}j}$ als Faktor rührt davon her, daß das zur Absorption gehörige Matrixelement der Amplitude einer harmonischen Schwingung proportional der Wurzel aus der Quantenzahl ist, und läßt sich anschaulich so interpretieren, daß die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Quants proportional der Anzahl der vorhandenen Quanten ist. Übrigens folgt aus (40) wegen (35) und (37) automatisch für den inversen Prozeß die Häufigkeit

$$W_{\mathfrak{f}'\mathfrak{f}j} N_{-\mathfrak{f}-j} n(\mathfrak{f}') [1 - n(\mathfrak{f})] = W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j} (N_{\mathfrak{f}j} + 1) \cdot n(\mathfrak{f}') [1 - n(\mathfrak{f})], \quad (40')$$

wodurch die allgemein notwendige Gültigkeit von (11) garantiert wird, falls das Gitter sich im thermischen Gleichgewicht befindet, d. h. wenn man für die $N_{\mathfrak{f}j}$ ihre statistischen Mittelwerte einsetzt.

Zur Abschätzung des Häufigkeitskoeffizienten $W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j}$ bemerken wir folgendes: Nach der allgemeinen Formel der Störungstheorie (vgl. Formel [26]) ist er bis auf einen Faktor $1/\hbar$ gleich dem Quadrat des Matrixelementes der Wechselwirkungsenergie. Wir müssen also diejenige Störungsenergie abschätzen, die auf die Elektronen wirkt, wenn man *einer* Eigenschwingung gerade die Amplitude gibt, die zu *einem* Quant gehört. Würde man *allen* Eigenschwingungen die Amplitude d geben, d. h. alle Atome im Mittel um d verschieben, so würde die Störungsenergie offenbar von der Größenordnung atomarer Energien. Die mittlere Amplitude einer harmonischen Schwingung ist aber $\sqrt{\frac{N_{\mathfrak{f}j}}{M\omega}}$, infolgedessen müßten alle Quantenzahlen zur Erzielung so großer Amplituden $\frac{M\omega}{\hbar} d^2$ werden (M ist hierin die Masse eines Atoms). Ein Vergleich mit (40) zeigt daher, daß im Mittel

$$W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j} \sim \frac{U^2}{NM\omega_{\mathfrak{f}j}d^2}, \quad (41)$$

worin U eine Energie von der Größenordnung atomarer Energien.

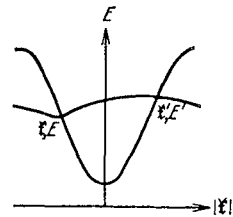


Abb. 8. Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen.

Ferner beachten wir, daß W für kleine \bar{f} verschwindet. Der Grund hierfür ist, daß zu unendlich kleinen \bar{f} unendlich lange Wellen gehören, bei denen große Bereiche des Kristalls als Ganzes schwingen. Eine Bewegung des Kristalls als Ganzes hat aber keine Wirkung auf die Bewegungsenergie des Elektrons. Aus Stetigkeitsgründen folgt dann, daß das Matrixelement für kleine \bar{f} proportional $|\bar{f}|$ wird, und daher wird, wenn man noch (41) beachtet, für Zusammenstöße mit langwelligen (akustischen) Quanten, für die die Wellenlänge groß gegen d ist:

$$W_{\bar{f}j} \propto \frac{U^2}{NM\omega_{\bar{f}j}d^2} \cdot \left(\frac{fd}{\pi}\right)^2 \cdot \gamma_j. \quad (41')$$

Hierin ist γ_j ein von der Richtung von \bar{f} und von \bar{f} abhängiger Koeffizient der Größenordnung 1.

Nach (40) wird die zeitliche Änderung der Zahl der Elektronen im Zustand \bar{f} infolge der Stöße:

$$\dot{n}(\bar{f}) = \sum_{\bar{f}'} W_{\bar{f}\bar{f}'} \{ (N_{\bar{f}'} + 1) n(\bar{f}') [1 - n(\bar{f})] - N_{\bar{f}'} n(\bar{f}') [1 - n(\bar{f}')] \} \delta(E' - E - \hbar\omega) \quad (42a)$$

und die zeitliche Änderung der Anzahl der Schallquanten in der Eigenschwingung $\bar{f}j$:

$$\dot{N}_{\bar{f}j} = \sum_{\bar{f}'} W_{\bar{f}\bar{f}'} \{ (N_{\bar{f}'} + 1) n(\bar{f}') [1 - n(\bar{f})] - N_{\bar{f}'} n(\bar{f}') [1 - n(\bar{f}')] \} \delta(E' - E - \hbar\omega). \quad (42b)$$

In (42a) genügt es, sich auf ein Band zu beschränken, wenn man, wie wir es tun wollen, die Übergänge von Band zu Band fortläßt. In (42b) dagegen ist eigentlich über alle Bänder zu summieren, falls es mehrere „leitende“, d. h. nur teilweise besetzte Bänder gibt.

Man sieht leicht, daß wegen (38) der folgende Zustand stationär ist:

$$n = f(E); \quad N = N_0(\bar{f}j) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\bar{f}j}}{kT}} - 1}, \quad (43)$$

f ist hierbei die durch (14) definierte FERMIsche Funktion. Es ist aber wichtig, daß die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Gitterschwingungen das Gleichgewicht auch wirklich herstellen kann, d. h. daß (43), von trivialen Lösungen abgesehen, das einzige Funktionenpaar ist, für das die Ausdrücke (42a, b) verschwinden.

Die Untersuchung dieser Frage wird dadurch kompliziert, daß die Auswahlregel (39) in gewissen Fällen zur Folge haben kann, daß die Größe $J = \sum k \times n(\bar{f}) + \sum \bar{f}_i \times N_{\bar{f}j}$ für beliebige Anfangswerte von n und N zeitlich konstant bleibt, was natürlich mit sich bringen würde, daß außer (43) noch unendliche viele andere Verteilungen mit verschiedenen Werten von J stationär wären. In der Tat gilt dieser Erhaltungssatz für J dann, wenn keine Prozesse stattfinden, bei denen die rechte Seite von (39) von Null verschieden ist. Eine genauere Untersuchung dieser Möglich-

keit (47), (48), (51) hat folgendes ergeben: Ist das leitende Band fast leer, so kann es wirklich vorkommen, daß näherungsweise ein Erhaltungssatz für J gilt; ist es fast ganz voll, so gilt ein Erhaltungssatz für eine analog gebildete, aber von J verschiedene Größe J' . Die Verletzungen dieses Erhaltungssatzes werden dann für tiefe Temperaturen exponentiell seltener. Sind also *alle* leitenden Bänder fast leer, oder alle fast voll, so reichen die hier betrachteten Prozesse nicht aus, um das Gleichgewicht hinreichend rasch herzustellen. Die Berücksichtigung der gegenseitigen Störung der Gitterschwingungen infolge ihrer Anharmonizität hilft zwar bei der Herstellung des Gleichgewichtszustandes, stellt diesen aber viel langsamer her, als es nach Ausweis der elektrischen Leitfähigkeit empirisch der Fall ist. Man würde nämlich theoretisch in diesem Fall einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit proportional T^{-3} erwarten. Da ein solches Verhalten experimentell nie gefunden wurde¹, müssen wir annehmen, daß derartige Verhältnisse in wirklichen Metallen nicht auftreten, und daß (43) im wesentlichen die einzige stationäre Verteilung ist. Hierzu ist z. B. ausreichend, daß ein Band eine mittlere Besetzungszahl aufweist, oder daß ein Band fast voll und ein anderes fast leer ist.

Eine kleine Abweichung von dieser Verteilung, die durch äußere Störungen des Gleichgewichts erzeugt wird, schreiben wir bequem — ohne Einschränkung der Allgemeinheit — in der Form:

$$\left. \begin{aligned} n(\bar{\epsilon}) &= f(E) - \varphi(\bar{\epsilon}) \frac{\partial f}{\partial E} = f(E) + \frac{1}{kT} \varphi(\bar{\epsilon}) \cdot \frac{1}{(e^\epsilon + 1)(e^{-\epsilon} + 1)} \\ N(\bar{\epsilon}j) &= N_o(\bar{\epsilon}j) - \Phi(\bar{\epsilon}j) \frac{\partial N_o}{\partial \bar{\hbar}\omega} = N_o + \frac{1}{kT} \Phi(\bar{\epsilon}j) \frac{1}{(e^\eta - 1)(e^{-\eta} - 1)}. \end{aligned} \right\} (44)$$

Hierin sind ϵ und η Abkürzungen für $\frac{E - E_o}{kT}$ bzw. $\frac{\bar{\hbar}\omega}{kT}$. Setzt man (44) in (42) ein und beschränkt sich wieder auf die Glieder erster Ordnung in φ und Φ , so folgt

$$\dot{n}(\bar{\epsilon}) = \sum_{\bar{\epsilon}j} \frac{1}{kT} \frac{W_{\bar{\epsilon}j}}{(e^\epsilon + 1)(e^{-\epsilon} + 1)(e^\eta - 1)} \{ \varphi(\bar{\epsilon}') - \varphi(\bar{\epsilon}) - \Phi(\bar{\epsilon}j) \} \delta(E' - E - \bar{\hbar}\omega) \quad (45a)$$

$$\dot{N}_{\bar{\epsilon}j} = \sum_{\bar{\epsilon}} \frac{1}{kT} \frac{W_{\bar{\epsilon}j}}{(e^\epsilon + 1)(e^{-\epsilon} + 1)(e^\eta - 1)} \{ \varphi(\bar{\epsilon}') - \varphi(\bar{\epsilon}) - \Phi(\bar{\epsilon}j) \} \delta(E' - E - \bar{\hbar}\omega) \quad (45b)$$

worin $\epsilon' = \frac{E' - E_o}{kT}$ bedeutet und $\bar{\epsilon}'$ wieder aus (39) zu bestimmen ist.

Wir werden es im folgenden mit äußeren Einflüssen zu tun haben, die nur auf die Elektronen, aber nicht auf die Gitterschwingungen wirken. Infolgedessen gibt (45b) bereits die vollständige zeitliche Ände-

¹ Die naheliegende Vermutung, daß dieses Verhalten etwas mit der Supraleitung zu tun hat (vgl. z. B. 52), trifft nicht zu, da es nicht möglich ist, unter irgendwie plausiblen Annahmen über die Stoßwahrscheinlichkeiten den steilen Anstieg der Leitfähigkeit am Sprungpunkt zu erklären.

zung von $N_{\mathfrak{f}j}$ und muß im stationären Fall verschwinden. Daraus folgt leicht mit der Bezeichnung

$$U(\mathfrak{f}j) = \sum_{\mathfrak{f}} \frac{W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j}}{(e^{\varepsilon''} + 1)(e^{-\varepsilon''} + 1)} \delta(E''' - E'' - \hbar\omega) \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}(\mathfrak{f}) = & \sum_{\mathfrak{f}j} \frac{1}{\hbar T} \frac{W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j}}{(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon'} + 1)(e^{\eta} - 1)} \left\{ \varphi(\mathfrak{f}') - \varphi(\mathfrak{f}) \right. \\ & \left. - \frac{1}{U_{\mathfrak{f}j}} \sum_{\mathfrak{f}''} \frac{W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j} [\varphi(\mathfrak{f}'') - \varphi(\mathfrak{f}''')] }{(e^{\varepsilon''} + 1)(e^{-\varepsilon''} + 1)} \delta(E''' - E'' - \hbar\omega) \right\} \delta(E' - E - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (47)$$

Wir wollen die Rechnungen zunächst für den Spezialfall durchführen, daß die Temperatur groß gegen Θ ist, so daß wegen (33) $\hbar\omega$ gegenüber $\hbar T$ vernachlässigbar klein wird. In diesem Spezialfall wird aus (47):

$$\begin{aligned} \dot{n}(\mathfrak{f}) = & \frac{\partial f}{\partial E} \cdot W \varphi \equiv \frac{\partial f}{\partial E} \cdot \frac{T}{\Theta} \cdot \sum_{\mathfrak{f}j} \frac{\omega_{\mathfrak{f}j}}{\omega_0} \cdot W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j} \left\{ \varphi(\mathfrak{f}') - \varphi(\mathfrak{f}) \right. \\ & \left. - \frac{1}{U_{\mathfrak{f}j}^0} \sum_{\mathfrak{f}''} W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j} [\varphi(\mathfrak{f}'') - \varphi(\mathfrak{f}'')] \delta(E''' - E'' - \hbar\omega) \right\} \delta(E' - E - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (48)$$

$$\text{mit } U_{\mathfrak{f}j}^0 = \sum_{\mathfrak{f}''} W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j} \delta(E''' - E'' - \hbar\omega),$$

wobei der Operator W eben durch diese Gleichung definiert wird. Wie aus (48) ersichtlich, ist

$$W = \frac{T}{\Theta} \cdot D, \quad (48')$$

wo D ein temperaturunabhängiger Operator ist.

Wir können also so rechnen, als ob die Elektronen nur elastische Stöße erfahren würden. Trotz dieser Vereinfachung ist aber die Gleichung (48) noch sehr kompliziert, weil sowohl $E(\mathfrak{f})$ als $\omega(\mathfrak{f}j)$ und folglich auch $W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j}$ anisotrope Funktionen mit komplizierter Winkelabhängigkeit sind. Für viele Zwecke ist es aber ausreichend, so zu rechnen, als ob (48) isotrop wäre, d. h. als ob die Kristallachsen keine ausgezeichneten Richtungen wären. Dann läßt sich aus Symmetriebetrachtungen der folgende Satz beweisen: Hat die Funktion φ speziell die Form

$$v_x(\mathfrak{f}) c(E), \quad (49)$$

worin v_x eine Komponente der Geschwindigkeit (9) und c nur von der Energie, aber nicht von der Bewegungsrichtung abhängt, so nimmt der Operator W die Form an:

$$W \cdot v_x c(E) = W(E) \cdot v_x \cdot c(E), \quad (50)$$

worin $W(E)$ wiederum eine Funktion der Energie, von der Größenordnung $\frac{T}{\Theta}$ mal der Summe der in (48) auftretenden Koeffizienten $W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}j}$ wird. W ist demgemäß von der Größenordnung (41), multipliziert mit der Zahl der \mathfrak{f} -Werte, für die der Ausdruck $(E' - E - \hbar\omega)$ kleiner als dE

ist, dividiert durch dE . Da für alle N möglichen Werte \mathfrak{f} -Werte dieser Ausdruck um $E_m - E_n$ variiert, so wird dies ungefähr $\frac{N}{E_m - E_n}$, d. h.

$$W(E) \approx \frac{TU^2}{\Theta M \omega_{\mathfrak{f}} d^2} \cdot \frac{1}{E_m - E_n} \approx \frac{T}{\Theta} \frac{U}{M \omega_{\mathfrak{f}} d^2}. \quad (50')$$

Insbesondere ist also nach (48') $W(E)$ proportional zur Temperatur.

$W(E)$ spielt nach (50) dieselbe Rolle, die die Stoßwahrscheinlichkeit in der klassischen Theorie spielte. Die Analogie von Gleichung (50) mit der Stoßgleichung der klassischen Theorie ist der Grund, warum die Resultate dieses Kapitels sehr ähnlich zu den klassischen werden. Sie unterscheiden sich von diesen nur durch die FERMI-Funktion, die an Stelle der BOLTZMANNschen steht und durch die abgeänderten Annahmen über $Z(E)$.

17. Elektrische Leitfähigkeit. Wir betrachten nun die Wirkung eines elektrischen Feldes F in der x -Richtung auf die Elektronen. Welche Übergänge das Feld hervorruft, kann man durch einen Kunstgriff sehr einfach feststellen. Erstens kann man die Übergänge von einem Band zum anderen vernachlässigen. Man kann nämlich leicht zeigen, daß dazu das Feld dem Elektron eine Energie von der Größenordnung des Abstandes zweier Bänder mitteilen muß, und daß die Wahrscheinlichkeit hierfür nur dann merklich wird, wenn das Feld von der Größenordnung atomarer Felder wird.

Betrachten wir nun ein Wellenpaket, das aus Zuständen eines Bandes aufgebaut ist, und dessen Schwerpunkt sich mit der Gruppengeschwindigkeit v bewegt. Im elektrischen Feld verliert dann das Paket pro Zeit dt an potentieller Energie:

$$- eFv_x dt \quad (51)$$

und diesen Betrag muß es an Bewegungsenergie gewinnen. Nach Ablauf einer Zeit dt wird also das Paket aus Zuständen mit benachbartem \mathfrak{f} bestehen, so daß die *Energie ohne Feld* um den Betrag (51) zugenommen hat. Andererseits kann man zeigen, daß k_y und k_z ungeändert bleiben müssen, und es folgt schließlich wegen (9):

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{\partial E}{\partial k_x} \cdot \frac{dk_x}{dt} = \hbar v_x \cdot \frac{dk_x}{dt} = eF \cdot v_x, \\ \text{also } \frac{dk_x}{dt} &= \frac{1}{\hbar} eF. \end{aligned} \quad (52)$$

(52) gilt zunächst nur für den Mittelwert von k_x über das Wellenpaket, da es aber von der Form des Paketes unabhängig ist, so muß es allgemein für jeden einzelnen der (ohne Feld) stationären Zustände gelten, aus denen das Paket aufgebaut ist.

Aus (52) folgt für die Beschleunigung des Elektrons:

$$\dot{v}_x = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{eF}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}. \quad (53)$$

Ein Blick auf Abb. 2 lehrt aber, daß $\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}$ am unteren Rande jedes Bandes positiv, am oberen negativ ist; *Elektronen, die sich am oberen Rande eines Bandes befinden, werden also entgegen der Feldrichtung beschleunigt.*

Ist daher ein Band völlig besetzt, so kompensiert sich die Wirkung des Stromes auf die verschiedenen Elektronen und insgesamt ruft das Feld keinen Strom hervor, wie wir das schon früher (Abschnitt 7) aus allgemeinen Gründen geschlossen hatten. Ist ein Band fast besetzt, so ist es für viele Zwecke bequemer anzugeben, welche Zustände noch frei sind, statt, welche besetzt sind. Da der Gesamtstrom Null ist, wenn das Band ganz besetzt ist, so fließt, wenn ein bestimmter Zustand frei ist, der umgekehrte Strom, als wenn nur dieser Zustand besetzt wäre. Durch genauere Überlegungen (29) kann man diese Aussagen verschärfen:

Ein Band, in dem sich nur wenige Elektronen befinden, verhält sich in jeder Beziehung genau so, wie ein Band, in dem nur für wenige Elektronen noch Platz ist, mit dem Unterschied, daß den freien Plätzen eine umgekehrte — also positive — Ladung zuzuschreiben ist. Da jedoch die Leitfähigkeit unabhängig vom Vorzeichen der Ladung ist, wird sich dieser Unterschied zunächst in der Leitfähigkeit noch nicht bemerkbar machen.

Zur quantitativen Berechnung bemerken wir, daß die Änderung der Zahl der Elektronen in einem bestimmten Zustand infolge des elektrischen Feldes und der Gitterschwingungen bis auf höhere Glieder in F nach (48) und (52) die Form hat:

$$\dot{n}(\mathfrak{k}) = \frac{\partial f}{\partial E} \cdot W \varphi(\mathfrak{k}) - \frac{eF}{\hbar} \frac{\partial n}{\partial k_x} = \frac{\partial f}{\partial E} W \varphi(\mathfrak{k}) - eF \cdot v_x \frac{\partial f}{\partial E}. \quad (54)$$

Wegen (48') wird dies:

$$\frac{T}{\Theta} \frac{\partial f}{\partial E} D \varphi - eF v_x \frac{\partial f}{\partial E}. \quad (54')$$

Dieser Ausdruck muß bei Stationarität verschwinden, und aus dieser Bedingung ist φ zu bestimmen. Durch Multiplikation von (54') mit T/Θ erkennt man, daß φ und daher auch der elektrische Strom nur von dem Verhältnis F/T abhängen. Infolgedessen ist *die elektrische Leitfähigkeit umgekehrt proportional der absoluten Temperatur.*

Wir berechnen nun die Leitfähigkeit speziell für den annähernd isotropen Fall, in dem wir mit dem Ansatz (49) wegen (50) statt (54) schreiben können:

$$0 = \dot{n}(\mathfrak{k}) = W(E) \cdot \frac{\partial f}{\partial E} \cdot c(E) - eF \frac{\partial f}{\partial E}. \quad (54'')$$

Der Ansatz (49) liefert also wirklich eine Lösung unserer Gleichung. Setzen wir dieses Resultat für $c(E)$ nun in (49) und (44) ein, und berechnen den zu dieser Verteilung gehörigen elektrischen Strom I_x ,

$$I_x = 2e \int v_x \cdot n dZ = -2e \int v_x^2 \cdot \frac{\partial f}{\partial E} \cdot c dZ = -\frac{2e}{3} \cdot \int v^2 \cdot \frac{\partial f}{\partial E} \cdot c \cdot \frac{dZ}{dE} \cdot dE, \quad (55)$$

wobei wir T/T_e vernachlässigen, d. h. uns auf die „erste Näherung“ des Integrals (18) beschränken, so folgt für die Leitfähigkeit I/F ¹:

$$\sigma = \frac{2}{3} e^2 \frac{1}{W(E_0)} \cdot \left(\frac{dZ}{dE} \right)_{E_0} v^2(E_0). \quad (56)$$

Setzen wir in diese Formel die angegebene Größenordnung von W ein (U etwa 2 Volt) und schätzen die in (56) auftretenden Größen in derselben Weise wie früher ab, so erhalten wir z. B. für die Leitfähigkeit von Gold bei Zimmertemperatur $3 \cdot 10^5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der experimentelle Wert ist $7 \cdot 10^5$. Diese Übereinstimmung der Größenordnung ist natürlich ebenso wie unsere Aussage über die Temperaturabhängigkeit unabhängig von der speziellen Annahme der Isotropie.

Bei dieser Berechnung der Leitfähigkeit haben wir höhere Glieder in F vernachlässigt, uns also auf solche Feldstärken beschränkt, bei denen das OHMSche Gesetz gilt. Das wird solange der Fall sein, wie die Änderung der Elektronenverteilung n klein ist gegenüber n selbst. Zu einer Abweichung vom OHMSchen Gesetz wird es nicht erforderlich sein, daß sich n im ganzen Bande um seine eigene Größenordnung ändert, sondern nur, daß dies in der Umgebung von $E = E_0$ der Fall ist, wo $\frac{df}{dE} = 0$ und wo daher Gleichung (54) nicht von selbst erfüllt ist. Man sieht leicht, daß hierzu erforderlich ist, daß $c(E_0) v \sim kT$. Die Stromstärken, bei denen wir eine Abweichung vom OHMSchen Gesetz zu erwarten haben, liegen also in der Größenordnung

$$I \propto e \cdot \left(v \frac{dZ}{dE} \right)_{E_0} \cdot kT, \quad (57)$$

entsprechen also dem Strom, der entstehen würde, wenn alle im Bereich $|E - E_0| < kT$ befindlichen Elektronen mit ihrer mittleren Geschwindigkeit in einer Richtung laufen würden. Solche Stromstärken wurden bisher nicht erreicht.

18. Thermische Leitfähigkeit. Wir setzen voraus, daß außer einem elektrischen Feld noch ein schwacher Temperaturgradient besteht:

$$\frac{dT}{dx} = \alpha. \quad (58)$$

Wenn sich die Elektronen mit der Geschwindigkeit v bewegen, so wird offenbar die Zahl der Elektronen, die sich in einem bestimmten Bewegungszustand zur Zeit 0 an der Stelle x befinden, gleich der Zahl der-

¹ Hier und im folgenden ist zu beachten, daß im Falle mehrerer leitender Bänder jedes Band einen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert. Man kann dem ungefähr Rechnung tragen, indem man eine Reihe von Ausdrücken (56) addiert, doch ist dies nicht ganz streng, weil in (46) über alle Bänder zu summieren ist, und daher (47) nicht in Strenge in einzelne Gleichungen für jedes Band allein zerfällt.

jenigen, die sich zur Zeit $-t$ an der Stelle $x - v_x t$ befanden. Die hiervon herrührende zeitliche Änderung der Verteilung wird:

$$\frac{dn(\mathfrak{f})}{dt} = v_x \cdot \frac{\partial n(\mathfrak{f})}{\partial x}.$$

Unter Vernachlässigung von Größen höherer Ordnung in α können wir hier statt n die Gleichgewichtsverteilung f einsetzen:

$$\frac{dn(\mathfrak{f})}{dt} = v_x \cdot \frac{\partial f}{\partial x} = v_x \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dx} = -\alpha \cdot v_x \cdot \frac{df}{dE} \cdot \left(\frac{E - E_0}{T} + \frac{dE_0}{dT} \right).$$

Dieser Ausdruck ist als weiteres Glied in die Stationaritätsgleichung (54) einzusetzen. Außerdem wäre eigentlich in derselben Weise die Wirkung des Temperaturgradienten auf die Gitterschwingungen zu berücksichtigen; man kann aber zeigen, daß die hiervon herrührenden Effekte vernachlässigbar klein sind.

Machen wir wieder die Annahme der Isotropie, so zeigt sich, daß auch hier der Ansatz (49) zum Ziel führt, und wir erhalten leicht:

$$c(E) = \frac{1}{W} \left\{ eF - \alpha \left(\frac{E - E_0}{T} + \frac{dE_0}{dT} \right) \right\}. \quad (59)$$

Wir müssen nun den zu dieser Verteilung gehörigen elektrischen Strom I , sowie den Energiestrom

$$S = 2 \int E v_x \cdot n dZ = -\frac{2}{3} \cdot \int \frac{dZ}{dE} E \cdot v^2 c(E) \cdot \frac{df}{dE} \cdot dE$$

berechnen. Bei der Auswertung der hierzu erforderlichen Integrale zeigt sich aber, daß das zu α proportionale Glied in (59) weder einen Beitrag zu I noch zu S ergibt, falls man sich auf die „erste Näherung“ des Integrals (18) beschränkt. Wir müssen also die zweite Näherung mitnehmen und erhalten:

$$I = \sigma F + \frac{2}{3} e^2 F \frac{(\pi k T)^2}{6} \left[\frac{d^2}{dE^2} \left(\frac{v^2}{W} \frac{dZ}{dE} \right) \right]_{E_0} - \frac{2}{3} e \alpha \cdot \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \cdot \frac{dZ}{dE} \left[\frac{d}{dE} \left(\frac{v^2}{W} \right) \right]_{E_0} \quad (60)$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{E_0}{e} \sigma F + \frac{2}{3} e F \frac{(\pi k T)^2}{6} \left[\frac{d^2}{dE^2} \left(E \frac{v^2}{W} \frac{dZ}{dE} \right) \right]_{E_0} - \frac{2}{3} \alpha \cdot \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \frac{dZ}{dE} \cdot \left[\frac{d}{dE} \left(E \frac{v^2}{W} \right) \right]_{E_0} \\ &= \frac{E_0}{e} I + \frac{2}{3} \frac{(\pi k T)^2}{3} e F \left[\frac{d}{dE} \left(\frac{v^2}{W} \frac{dZ}{dE} \right) \right]_{E_0} - \frac{2}{3} \alpha \cdot \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \cdot \frac{dZ}{dE} \left[\frac{d}{dE} \left(\frac{v^2}{W} \right) \right]_{E_0} \quad (61) \end{aligned}$$

Für das Problem der Wärmeleitung ist $I=0$, und folglich wird die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = S/a$ bis auf höhere Glieder in T/T_e :

$$\lambda = \frac{2\pi^2 k^2 T}{3} \left(\frac{v^2}{3} \frac{1}{W} \frac{dZ}{dE} \right)_{E_0}. \quad (62)$$

Durch Vergleich von (62) mit (56):

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e^2}. \quad (63)$$

Gleichung (63), die unter dem Namen WIEDEMANN-FRANZSESches Gesetz bekannt ist, gilt, wie wir sehen, streng, sobald man isotrop rechnen darf,

und wird um so genauer erfüllt sein, je geringer die Anisotropie ist¹. Bei wirklichen Metallen sollte man kleine Abweichungen im numerischen Faktor und kleine Variationen dieses Faktors von Metall zu Metall erwarten, insbesondere bei nichtregulären Metallen, die stark anisotrop sind.

Die Tatsache, daß die Wärmeleitfähigkeit unabhängig von der Temperatur ist und ungefähr die durch (63) bestimmte Größe hat, folgt wiederum in aller Strenge, ohne Annahme von Isotropie.

19. THOMSON-Effekt. Wir berechnen ferner den THOMSON-Koeffizienten, d. h. die Erhöhung der pro Zeiteinheit in einem von konstantem Strom durchflossenen Leiter erzeugten Wärmemenge durch die Anwesenheit des Temperaturgefälles α . Da die erzeugte Wärme $IF - \frac{\partial S}{\partial x}$ ist, und F nach (60) die Größe hat:

$$F = \frac{I}{\sigma} + \alpha \frac{e^2}{\sigma} \cdot \frac{2\pi^2 k^2 T}{3} \cdot \left[\frac{dZ}{dE} \cdot \frac{d}{dE} \left(\frac{v^2}{3W} \right) \right]_{E_0}, \quad (64)$$

so wird der zum Temperaturgefälle proportionale Anteil von $IF - \frac{\partial S}{\partial x}$:

$$\alpha I \cdot \left\{ \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{d}{dE} \log \left(\frac{v^2}{W} \right) \right]_{E_0} - \frac{d}{dT} \left[\frac{(\pi k T)^2}{3e} \frac{d}{dE} \log \left(\frac{v^2}{W} \frac{dZ}{dE} \right) \right]_{E_0} + \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{d}{dE} \log \frac{dZ}{dE} \right]_{E_0} \right\},$$

wobei die Werte von σ aus (56) und von $\frac{dE_0}{dT}$ aus (19a) benutzt wurden.

Also wird der THOMSON-Koeffizient:

$$\mu = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \frac{d}{dT} \left[T \frac{d}{dE} \log \left(\frac{v^2}{W} \frac{dZ}{dE} \right) \right]_{E_0}. \quad (65)$$

Da die Ladung in den THOMSON-Koeffizienten linear eingeht, so werden wir erwarten, daß in dem früher diskutierten Fall fast besetzter Bänder ein anderes Vorzeichen resultiert als im Fall fast freier Bänder. Doch läßt sich ein allgemeiner derartiger Zusammenhang nicht angeben, da zwar allgemein $\frac{d}{dE} v^2$ am unteren Rande jedes Bandes positiv, am oberen negativ ist, über die Abhängigkeit der „Stoßwahrscheinlichkeit“ W von der Energie allgemeine Angaben jedoch nicht gemacht werden können.

20. PELTIER-Effekt. Thermokraft. Wir betrachten ferner die Berührungsstelle zweier Leiter, die sich auf der gleichen konstanten Temperatur befinden, und bilden die Differenz der Energieströme in beiden Leitern, die gleich der an der Berührungsstelle pro Zeiteinheit erzeugten Wärmemenge (PELTIER-Effekt) ist. In der ersten Näherung erhalten wir wegen $\alpha = 0$

$$S_1 - S_2 = 0.$$

Es müssen nämlich die in (60) auftretenden Energien E_0 für beide Leiter von demselben Niveau aus gezählt werden, und nach den im Abschnitt 11

¹ Als Kriterium hierfür darf man aber nicht etwa die Anisotropie der Leitfähigkeit verwenden, denn diese ist in regulären Kristallen und solange das OHMSche Gesetz gilt, schon aus Symmetriegründen immer isotrop.

gemachten Bemerkungen stellt sich das Kontaktpotential zwischen den Leitern gerade so ein, daß die Werte von E_0 einander gleich werden. Wir müssen daher bis zur zweiten Näherung gehen:

$$\begin{aligned} S &= I \cdot \frac{E_0}{e} + 2eF \cdot \frac{(\pi k T)^2}{3} \cdot \left[\frac{d}{dE} \left(\frac{v^2}{3W} \cdot \frac{dZ}{dE} \right) \right]_{E_0} \\ &= I \left\{ \frac{E_0}{e} + \frac{(\pi k T)^2}{3e} \cdot \left[\frac{d}{dE} \log \frac{v^2}{W} \frac{dZ}{dE} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Der PELTIER-Koeffizient ist also gleich der Differenz der Werte von

$$\Pi = \frac{(\pi k T)^2}{3e} \cdot \left[\frac{d}{dE} \log \left(\frac{v^2}{W} \frac{dZ}{dE} \right) \right]_{E_0} \quad (66)$$

für die beiden Metalle.

Die Proportionalität des PELTIER-Effekts mit T^2 , sowie die des THOMSON-Effekts mit T stimmt gut mit dem Experiment überein (1).

Die Thermokraft hängt mit diesen beiden Effekten bekanntlich (1) thermodynamisch durch die folgende Relation zusammen:

$$V = \Pi_1(T_a) - \Pi_1(T_b) + \Pi_2(T_b) - \Pi_2(T_a) + \int_{T_b}^{T_a} [\mu_1(T) - \mu_2(T)] dT, \quad (67)$$

wenn T_a und T_b die Temperaturen der beiden Lötstellen und $\mu_1, \mu_2, \Pi_1, \Pi_2$ die THOMSON- und PELTIER-Koeffizienten der beiden Metalle sind. Wegen (65) und (66) wird V proportional zu $T_a^2 - T_b^2$. Über die Größe der angegebenen Effekte können wir keine Aussagen machen, da uns die wesentlich eingehende Abhängigkeit der „Stoßwahrscheinlichkeit“ W von der Energie unbekannt ist.

21. HALL-Effekt. Magnetische Widerstandsänderung. Wir betrachten weiter die Wirkung eines magnetischen Feldes in der z -Richtung auf die Elektronenverteilung. Haben wir ein Wellenpaket, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, so wirkt darauf im magnetischen Feld die mittlere Kraft:

$$K_x = \frac{eH}{c} v_y, \quad K_y = -\frac{eH}{c} v_x, \quad K_z = 0.$$

In Analogie zur Wirkung einer elektrischen Kraft, die durch (52) beschrieben wird, werden wir daher erwarten, daß

$$\frac{d}{dt} k_x = \frac{1}{\hbar} \frac{eH}{c} v_y; \quad \frac{d}{dt} k_y = -\frac{1}{\hbar} \frac{eH}{c} v_x \quad \frac{dk_z}{dt} = 0. \quad (68)$$

Eine strengere Untersuchung, deren Gedankengang in (50) angedeutet und in (32a) ausführlich wiedergegeben ist, zeigt in der Tat, daß (68) berechtigt ist, sofern man die Effekte von der Quantelung der Bewegung im Magnetfeld vernachlässigt, die sich im Endresultat durch Korrekturen der Größenordnung $\frac{\mu H}{\hbar T}$ bemerkbar machen würden. Die folgenden Resultate enthalten also Fehler von dieser Ordnung. Der Fall starker

Magnetfelder bei tiefen Temperaturen, in dem diese Effekte groß würden, ist bisher weder theoretisch noch experimentell untersucht. Die zitierte Untersuchung zeigt auch, mit welchem Recht man im Magnetfeld noch von den Bezeichnungen k_x, k_y, k_z Gebrauch machen kann, obwohl ihre Definition durch die Periodizität der Eigenfunktion (2) dort unzulässig wird.

Mit Berücksichtigung von (68) lautet die Stationaritätsbedingung für den Fall eines Magnetfeldes in der z -Richtung und eines elektrischen Feldes in der x - y -Ebene:

$$0 = \dot{n}(\bar{\mathbf{k}}) = \frac{df}{dE} \left[W(\rho - \frac{eH}{\hbar c} \left(v_x \frac{\partial \rho}{\partial k_y} - v_y \frac{\partial \rho}{\partial k_x} \right)) - e \frac{df}{dE} \cdot (F_x v_x + F_y v_y) \right], \quad (69)$$

weil der Operator

$$v_x \frac{\partial}{\partial k_y} - v_y \frac{\partial}{\partial k_x}$$

angewandt auf eine Funktion, die nur von der Energie abhängt, Null ergibt.

Wir führen nun wieder unsere Annahme der Isotropie ein, und nehmen ferner zur weiteren Vereinfachung an, daß wir es entweder mit einem fast leeren oder mit einem fast besetzten Band zu tun haben, d. h. daß E_0 in der Nähe eines Randes liegt. Ist dies der Rand, für den $\bar{\mathbf{k}} = 0$, so folgt aus der Isotropie, daß E nur eine Funktion von $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ ist. In der Nähe des anderen Randes, für den $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{d}$ können wir einen Vektor $\bar{\mathbf{k}}$ durch die Beziehung

$$e^{i\bar{k}_r d} = -e^{ik_r d} = e^{i(k_r d + \pi)} \quad r = x, y, z \quad (70)$$

definieren. Man kann zeigen, daß (69) auch gilt, wenn man $\bar{\mathbf{k}}$ durch $\bar{\mathbf{k}}$ ersetzt, weil sich $\bar{\mathbf{k}}$ und $\bar{\mathbf{k}}$ in jedem kleinen Gebiet nur durch eine additive Konstante unterscheiden. In der Nähe dieses Randes hängt dann E nur von $\bar{\mathbf{k}}$ ab. Wir nehmen der Definiertheit halber den ersten Fall an und setzen $\frac{\partial E}{\partial(k^2)} = E'$. Gehen wir nun mit dem zu (49) analogen Ansatz

$$\rho = v_x c_1(E) + v_y c_2(E) \quad (71)$$

in (69) ein, so erhalten wir durch eine leichte Umrechnung, mit Benutzung von (9) und (50):

$$W(E)(c_1 v_x + c_2 v_y) - \frac{eH}{2\hbar c} E' \cdot (c_2 v_x - c_1 v_y) - e(F_x v_x + F_y v_y) = 0. \quad (72)$$

Der Ansatz (71) ist also ausreichend und wir erhalten:

$$W(E)c_1 - \frac{eH}{2\hbar c} E' c_2 = eF_x \quad (73a)$$

$$\frac{eH}{2\hbar c} E' c_1 + W(E)c_2 = eF_y. \quad (74b)$$

Experimentell untersucht man gewöhnlich den Fall, wo die Richtung des Stromes gegeben ist; sie sei die x -Richtung. Dann hat man F_y so zu bestimmen, daß $I_y = 0$. Das ist sicher der Fall, wenn $c_2 \equiv 0$. Es zeigt sich nun, daß das Gleichungssystem (73) mit $c_2 = 0$ lösbar ist, sofern man höhere Glieder in T/T_e vernachlässigt. Man erhält nämlich die Gleichungen:

$$Wc_x = eF_x \quad (74a)$$

$$\frac{eH}{2\hbar c} E' c_x = eF_y, \quad (74b)$$

die einander proportional sind, solange man W/E' in dem Energiegebiet, in dem $\frac{df}{dE} \neq 0$ ist, als konstant behandeln kann. Die erste dieser Gleichungen ist identisch mit (54''). Bei den gemachten Annahmen übt also das Magnetfeld keinen Einfluß auf die Leitung in der x -Richtung aus. *Die Widerstandsänderung im magnetischen Feld verschwindet.*

Ferner bestimmt sich aus der zweiten Gleichung F_y zu

$$F_y = \frac{H}{2\hbar c} E' c_x = \frac{eH}{2\hbar c} \left(\frac{E'}{W} \right)_{E_0} F_x. \quad (75)$$

Das Vorzeichen des HALL-Effekts hängt also von dem Vorzeichen von E' ab. Am unteren Rande eines Bandes nimmt E mit wachsendem k^2 zu, E' ist also positiv, am oberen Rande ist dagegen E' negativ. Im letzteren Fall erhalten wir also einen HALL-Effekt, wie ihn *wenige positiv geladene* Elektronen erzeugen würden. Dieses Resultat war nach unserer allgemeinen Bemerkung zu erwarten, nach der sich wenige freie Plätze in einem Band so benehmen wie wenige umgekehrt geladene Elektronen.

Drücken wir in (75) F_x mit Hilfe der Leitfähigkeit (56) durch I_x aus, so finden wir:

$$\begin{aligned} F_y &= RHI_x; \quad \frac{1}{R} = \frac{2}{3} ec\hbar^2 \cdot \left(\frac{v^2}{E'} \frac{dZ}{dE} \right)_{E_0} = \frac{2}{3} ec \cdot \left(\frac{dE}{d(k^2)} k^2 \frac{dZ}{dE} \right)_{E_0} \\ &= \frac{2}{3} ec \cdot \left(k^2 \frac{dZ}{d(k^2)} \right)_{E_0}. \end{aligned}$$

Berücksichtigen wir noch, daß $Z(k)$, d. h. die Anzahl der nach (1) zulässigen Vektoren mit $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \leq k^2$ proportional k^3 ist, so wird $\frac{2}{3} k^2 \frac{dZ}{dk^2} = Z(k) - Z(0)$. Dieser Ausdruck ist aber gleich Z , wenn sich Z -Elektronen in einem Band befinden ($Z \ll 2N$) und gleich $-Z^*$, wenn dort noch Z^* -freie Plätze sind, und $Z^* \ll 2N$. In den beiden Grenzfällen eines fast freien oder fast besetzten Bandes wird daher die HALL-Konstante:

$$R = \frac{1}{Zec} \text{ bzw. } R = -\frac{1}{Z^*ec}. \quad (76)$$

Hieraus sieht man leicht, daß allgemein der HALL-Effekt als Funktion der Zahl der Elektronen im Band den in Abb. 9 angegebenen Verlauf hat.

Wiederum ist Größenordnung und Temperaturunabhängigkeit des HALL-Effekts unabhängig von der Annahme der Isotropie. Man ist daher allgemein berechtigt, $1/Rec$ als Abschätzung der Zahl der im leitenden Band vorhandenen Elektronen bzw. freien Plätze, zu verwenden, solange der HALL-Effekt nicht anomal klein ist, d. h. solange man sich nicht im mittleren Gebiet der Abb. 9 befindet.

Es ist nützlich, zu bemerken, daß bei Vorhandensein mehrerer leitender Bänder die HALL-Konstante den Wert

$$R = \frac{\sum_s \sigma_s R_s}{\sum_s \sigma_s}$$

bekommt, wo σ_s , R_s die Leitfähigkeiten bzw. HALL-Konstanten der einzelnen Bänder sind. In diesem Falle ist also R nur dann ein Maß für die Zahl aller Leitungselektronen oder freien Plätze, wenn die „Elektronenbeweglichkeiten“ $\sigma_s R_s$ in allen Bändern fast gleiche Werte und vor allem gleiches Vorzeichen haben.

Die Tatsache der strengen Proportionalität mit H sowie das Verschwinden der magnetischen Widerstandsänderung hängt mit unseren vereinfachenden Annahmen zusammen. Es würde zunächst naheliegen, auch hier die Endlichkeit von T/T_e zu berücksichtigen, d. h. die Tatsache, daß $\frac{dI}{dE}$ noch in einer gewissen Umgebung von $E = E_0$ von Null verschieden ist. Dann wird (74) unlösbar und wir haben nun (73) mit von Null verschiedenem c_z zu lösen (55), (21), (22), (57). Diese Rechnung ist jedoch nicht konsequent, denn wenn man die zu Anfang gemachte Annahme der Isotropie nicht macht, so bekommt man bereits in „erster Näherung“ eine Widerstandsänderung. Ihre strenge Berechnung scheidet an der mathematischen Komplikation; man sieht jedoch aus (69), daß sie von der folgenden Art ist: Für kleine H läßt sich die Lösung von (69) nach Potenzen von H entwickeln. Der Entwicklungsparameter wird dabei das Verhältnis des zweiten zum ersten Gliede auf der linken Seite von (69), d. h. H/H_k , wo¹

$$H_k \sim \frac{W\hbar c}{e} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \sim \frac{1}{R\sigma}. \quad (77)$$

Aus Symmetriegründen verschwinden bei der Berechnung von I_x alle ungeraden Potenzen von H , und bei der Berechnung von F_y alle geraden. Man erhält also:

¹ Anschaulich bedeutet also H_k die Feldstärke, bei der die LARMOR-Periode mit der Stoßzeit vergleichbar wird.

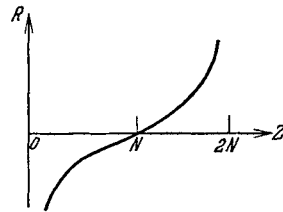


Abb. 9. HALL-Effekt als Funktion der Zahl der Elektronen im Band.

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \kappa_1 \left(\frac{H}{H_k} \right)^2 + \dots \right) \quad (78)$$

$$F_x = I_y H \cdot R_0 \left(1 + \kappa_2 \left(\frac{H}{H_k} \right)^2 + \dots \right).$$

Hierin sind κ_1 und κ_2 numerische Konstanten von der Größenordnung 1, die um so kleiner sind, je kleiner die Anisotropie des Kristalls ist, und die noch von der Richtung von Strom und Magnetfeld zu den Kristallachsen abhängen können. Diese Formel gilt, solange das zweite Glied in (69) eine kleine Störung ist, d. h. solange

$$H \ll H_k.$$

Im entgegengesetzten Grenzfall kann man das erste Glied als Störung behandeln. Die genauere Diskussion der Gleichung (69) zeigt dann (50), daß in diesem Grenzfall die Leitfähigkeit wieder feldunabhängig wird, und sich nur durch einen Faktor von der Größenordnung 1 von der Leitfähigkeit für $H = 0$ unterscheidet. Dieser Faktor ist natürlich gleichfalls noch richtungsabhängig. Bei bestimmter Richtung des Feldes hat also die Leitfähigkeit eine Feldabhängigkeit nach Abb. 10. Die Abweichung vom quadratischen Gesetz ist experimentell bestätigt (72), die Sättigung wurde aber bisher nicht beobachtet, weil man in dem hier behandelten Temperaturgebiet ($T \ll 0$) noch keine Messungen in Magnetfeldern gemacht hat, die wesentlich über H_k hinausgingen. (Die Messungen an dem in jeder Beziehung magnetisch anomalen Bi [71], [78] darf man, obwohl sie derartige Erscheinungen zeigen, nicht zum Vergleich heranziehen, da für sie ein anderer Mechanismus maßgebend sein dürfte, der mit dem anomalen Diamagnetismus von Bi in Zusammenhang steht.)

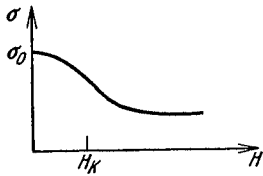


Abb. 10. Änderung der Leitfähigkeit im Magnetfeld.

IV. Strömungserscheinungen. — Tiefe Temperaturen.

22. Stoßzahl. Sinkt die Temperatur soweit, daß T mit Θ vergleichbar wird, so hat das zur Folge, daß es unerlaubt wird, Gleichung (47) durch (48) zu ersetzen, weil wir $\eta = \frac{\hbar\omega}{kT}$ nicht mehr für alle Schwingungen als klein ansehen können.

Wir müssen also mit der strengen Gleichung (47) operieren, die wir in der symbolischen Form

$$\dot{n} = \omega \varphi \quad (79)$$

mit

$$\omega \varphi = \frac{1}{kT} \sum_{\mathfrak{f}, \mathfrak{f}'} \frac{W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'}}{(e^{\epsilon} + 1)(e^{-\epsilon'} + 1)(e^{\eta} - 1)} \cdot \{\varphi(\mathfrak{f}') - \varphi(\mathfrak{f})\} \delta(E' - E - \hbar\omega) \quad (80)$$

schreiben¹. Im Falle eines Temperaturgradienten α und elektrischen Feldes F gilt dann:

$$\omega\varphi = eF \cdot v_x \frac{df}{dE} - \alpha \cdot v_x \cdot \frac{df}{dE} \left(\frac{E - E_0}{T} + \frac{dE_0}{dT} \right). \quad (81)$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von (48) vor allem dadurch, daß in der Summe über \mathfrak{f}, j nur noch Schwingungen vorkommen, für die

$$\hbar \omega_{\mathfrak{f}j} \lesssim kT. \quad (82)$$

Für positive j , ($\omega_{\mathfrak{f}j} > 0$) ist dies evident, denn wenn (82) nicht gilt, wird der Faktor $\frac{1}{e^{\eta} - 1}$ sehr klein. Ist aber $j < 0$, so wird wegen (38) $\varepsilon' < \varepsilon$.

Der Ausdruck $\frac{1}{(e^{-\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon'} + 1)}$ wird nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn $\varepsilon - \varepsilon' \lesssim 1$, was aber wegen (38) wieder auf (82) führt.

Physikalisch bedeutet dies, daß bei tiefen Temperaturen keine kurzwelligeren Quanten mehr absorbiert werden können, weil sie im thermischen Gleichgewicht in zu geringer Zahl vorhanden sind (Einfrieren der Schwingungen), und daß sie nicht erzeugt werden können, weil die Elektronen keine großen Energiebeträge mehr abgeben können, da sie sich schon fast in der Konfiguration tiefster — nach dem PAULI-Prinzip möglicher — Energie befinden.

Weiter unterscheidet sich (79), wenn nicht $T \gg \Theta$, noch dadurch von (48), daß man die Energieänderung beim Stoß nicht mehr vernachlässigen darf, so daß die Gleichungen nicht mehr in einzelne zerfallen, die nur einen Energiewert enthalten, sondern alle miteinander zusammenhängen.

Die Lösung dieses Gleichungssystems wird dann im allgemeinen ohne die explizite Kenntnis der eingehenden Funktionen $E(\mathfrak{f})$, $\omega(\mathfrak{f}j)$ usw. unmöglich. Die Verhältnisse werden erst wieder bei sehr tiefen Temperaturen übersichtlich, bei denen $T \ll \Theta$. In diesem Fall kann gerade aus dem erwähnten Umstand, daß nur die langwelligen Schwingungen eine Rolle spielen, ein Näherungsverfahren konstruieren.

Wir können hier nämlich die Anzahl der Quanten, mit denen das Elektron überhaupt noch zusammenstoßen kann, folgendermaßen feststellen: Für den Zusammenstoß kommen nur diejenigen Werte von \mathfrak{f}, j in Frage, die der Bedingung (38) genügen. Bei festem \mathfrak{f} liegen sie auf einer bestimmten Fläche durch den Punkt $\mathfrak{f} = 0$. Andererseits spielen aber, wie wir sahen, nur noch diejenigen Schwingungen eine Rolle, für die (82) gilt, d. h. für die \mathfrak{f} innerhalb einer Kugel um $\mathfrak{f} = 0$ liegt, deren Radius proportional T ist. Die Anzahl der Quanten, die überhaupt stoßen können, ist also proportional dem Flächeninhalt der Schnitt-

¹ Wir lassen zur Vereinfachung das letzte Glied von (47) fort, womit wir nicht behaupten wollen, daß es klein sei, sondern weil es sich ebenso behandeln läßt wie das erste, und nichts Neues liefert.

figur zwischen der Fläche (38) und der Kugel (82), d. h. proportional T^2 . Andererseits ist aber die Wahrscheinlichkeit $W_{\mathfrak{f}j}$ für jeden einzelnen derartigen Stoß nach (41') proportional $\frac{\mathfrak{f}^2}{\omega_{\mathfrak{f}j}} \sim |\mathfrak{f}|$. Da die vorkommenden Werte von \mathfrak{f} nach (82) proportional zu T kleiner werden, so geht also auch diese Wahrscheinlichkeit proportional mit T . Insgesamt finden wir daher, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein in einem Anfangszustand befindliches Elektron in einer bestimmten Zeit einen Zusammenstoß erfährt, proportional T^3 ist.

24. Elektrische Leitfähigkeit. Bei oberflächlicher Betrachtung würde man hieraus den Schluß ziehen, daß die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen proportional zu T^{-3} wird. Dieser Schluß ist aber unrichtig, weil bei tiefen Temperaturen, wie wir sahen, die Wellenzahl der wirksamen Schwingungen immer kleiner wird. Wegen (39) bedeutet dies, daß diese Schwingungen die Elektronen mehr und mehr nur in benachbarte Zustände befördern. (Übergänge, in denen auf der rechten Seite von (39) $\pm \frac{2\pi}{d}$ steht, sind für kleine \mathfrak{f} ebenfalls als Übergänge zu benachbarten Zuständen zu betrachten, da ja die Komponenten von \mathfrak{f} nur bis auf ganze Vielfache von $\frac{2\pi}{d}$ willkürfrei definiert werden können.) Stöße, die die Elektronen nur wenig ablenken, stören aber die elektrische Leitfähigkeit entsprechend wenig. Maßgebend für den Widerstand wird daher nicht die Zahl der Stöße pro Zeiteinheit sein, sondern diese Zahl, multipliziert mit dem mittleren Quadrat der Ablenkung pro Stoß. (die mittlere Ablenkung selbst verschwindet natürlich). Wir vermuten daher, daß die Leitfähigkeit proportional T^{-5} wird.

Diese Vermutung läßt sich bestätigen (II), (5I). Wir benutzen hierzu den Umstand, daß \mathfrak{f} und \mathfrak{f}' in (80) benachbarte Zustände sind. Wäre $\varphi(\mathfrak{f})$ auch für tiefe Temperaturen eine langsam veränderliche Funktion, so könnten wir die Differenz $\varphi(\mathfrak{f}') - \varphi(\mathfrak{f})$ durch den Differentialquotienten ersetzen. Man sieht durch Einsetzen, daß die Gleichung (81) mit einem solchen Ansatz unerfüllbar wird; φ ist also mindestens in einer Richtung schnell veränderlich. Auf einer Fläche $E = \text{const}$ wird aber φ langsam variieren, weil die rechte Seite von (81) langsam von der Richtung abhängt, φ ist also eine rasch veränderliche Funktion der Energie, d. h. ändert sich auf einem Energiegebiet von der Größe kT schon um seine eigene Größenordnung. Infolgedessen kann man näherungsweise die Differenz $\varphi(\mathfrak{f}') - \varphi(\mathfrak{f})$ ersetzen durch $\varphi(\mathfrak{f}^*) - \varphi(\mathfrak{f})$, wo \mathfrak{f}^* ein Zustand ist, der dieselbe Energie wie \mathfrak{f}' hat, jedoch dieselbe Richtung des Geschwindigkeitsvektors \mathfrak{v} wie \mathfrak{f} . Macht man diese Vernachlässigung, so geht (80) über in

$$\omega^0 \varphi = \frac{1}{kT} \sum_{\mathfrak{f}j} \frac{W_{\mathfrak{f}j}}{(e^{\epsilon + \mathfrak{r}})(e^{-\epsilon' + \mathfrak{r}})(e^{\eta - \mathfrak{r}})} \cdot [\varphi(\mathfrak{f}^*) - \varphi(\mathfrak{f})] \delta(E' - E - \hbar\omega). \quad (80')$$

Diese Gleichung zerfällt in eine Reihe von unabhängigen Gleichungen, deren jede nur Werte von φ an Stellen mit gleicher Richtung von \mathbf{v} enthält.

Der durch (80') definierte Operator ist nun nach unserer Überlegung proportional T^3 . Er allein liefert aber noch keine Lösung der Gleichung (82). Denn wenn man in (82) \mathcal{W}° statt \mathcal{W} einsetzt, so existiert keine endliche Lösung mehr. Es hat nämlich die zugehörige homogene Gleichung

$$\mathcal{W}^\circ \varphi = 0 \quad (83)$$

nicht triviale Lösungen. Denn (80') bedeutet ja, daß die verschiedenen Richtungen „nichts voneinander wissen“, und dann wird auch eine solche Verteilung stationär sein, in der zu jeder Richtung ein anderer Wert von E_0 gehört.

Die Existenz dieser Lösungen besagt: Auch ohne äußeres Feld gibt es stationäre Geschwindigkeitsverteilungen, die nicht mit dem Gleichgewicht identisch sind. Unter ihnen gibt es, wie man zeigen kann, auch solche, die einen von Null verschiedenen elektrischen Strom liefern. Wenn aber ein endlicher Strom ohne Feld stationär sein kann, so ist die Leitfähigkeit unendlich. In der Näherung (80') *verschwindet also der Widerstand.*

Der Widerstand wird also erst durch die in (80') vernachlässigten Terme bedingt, die die Differenz $\varphi(\mathfrak{f}') - \varphi(\mathfrak{f}^*)$ enthalten. Hiernach leuchtet es unmittelbar ein, daß der Widerstand um so kleiner ist, je kleiner diese Terme sind; man kann zeigen, daß der Widerstand direkt einem gewissen Mittelwert über diese Terme proportional ist. Jeder dieser Terme enthält aber die Differenz $\varphi(\mathfrak{f}') - \varphi(\mathfrak{f}^*)$, die man wegen der langsamen Veränderlichkeit von φ auf der Energiefläche nach TAYLOR entwickeln kann. Man bekommt hierbei Glieder proportional $\mathfrak{f}' - \mathfrak{f}^*$, $(\mathfrak{f}' - \mathfrak{f}^*)^2$ usw., d. h. proportional mit \mathfrak{f} , \mathfrak{f}^2 usw. Bei der Mittelung über die Richtungen von \mathfrak{f} fällt hierbei der zu \mathfrak{f} proportionale Term fort. Es bleibt also ein Ausdruck, der noch einen Faktor $\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2$ mehr enthält als der Mittelwert von (80'). Da dieser aber, wie wir sahen, proportional T^3 war, so wird demnach *der Widerstand proportional T^5 .*

Der Proportionalitätsfaktor läßt sich zunächst sehr roh durch eine Dimensionsbetrachtung abschätzen und man findet den folgenden Zusammenhang der Leitfähigkeit bei tiefen mit der bei hohen Temperaturen. Ist

$$\begin{aligned} \text{für } T \gg \Theta \quad \sigma &= a \left(\frac{\Theta}{T}\right), \\ \text{so wird für } T \ll \Theta \quad \sigma &= a \cdot \left(\kappa \frac{\Theta}{T}\right)^5, \end{aligned}$$

worin κ ein dimensionsloser Zahlfaktor ist. Diesen Faktor berechnet BLOCH (11) für den Spezialfall völliger Isotropie zu etwa 0,29 (wegen der hohen Potenz spielt dieser Faktor jedoch für das Resultat eine große

Rolle). Man darf wohl von hier aus auf den anisotropen Fall schließen, daß κ immer ein kleiner Faktor von ungefähr dieser Größe ist, dagegen sollte man Abweichungen von dem genauen Zahlwert, sowie Unterschiede zwischen verschiedenen Metallen erwarten. Die von GRÜNEISEN aufgestellte empirische Formel (69), wonach die Leitfähigkeit eine universelle Funktion von (T/Θ) sein soll, kann daher nur näherungsweise Bedeutung haben (vgl. hierzu [74]).

24. Thermische Leitfähigkeit. Anders liegen die Verhältnisse bei der Wärmeleitfähigkeit. Wir wollen uns zunächst wieder auf den isotropen Fall beschränken. Dann liefert, im Gegensatz zu der elektrischen Leitfähigkeit, Gleichung (83) bereits einen endlichen Wert des Wärmeleitvermögens. Der Grund hierfür ist der folgende: Es gibt zwar nach (80') stationäre Lösungen auch ohne elektrisches Feld oder Temperaturgradienten. Da aber bei einer Messung der Wärmeleitfähigkeit die experimentellen Bedingungen notwendig von solcher Art sind, daß kein elektrischer Strom fließen kann, so haben wir nur diejenigen Lösungen zuzulassen, zu denen der elektrische Strom Null gehört. Es würde also mit der Näherung (80') nur dann eine unendliche Wärmeleitfähigkeit herauskommen, wenn es Lösungen von (83) gäbe, zu denen zwar ein Energiestrom, aber kein elektrischer Strom gehört. Das ist aber nicht der Fall, sondern es zeigt sich, daß für die Lösungen von (83) der Energiestrom proportional dem elektrischen Strom ist. Die Existenz der Lösungen der homogenen Gleichung stört also nicht bei der Berechnung der Wärmeleitung. — Mathematisch drückt sich dies so aus, daß die rechte Seite von (81) schon automatisch auf den Lösungen der homogenen Gleichung orthogonal ist, wenn man F so bestimmt, daß kein Strom fließt.

Physikalisch heißt dies, daß in diesem Falle die Stöße *nur* für die Herstellung des Gleichgewichts für die *Verteilung der Elektronen mit gegebener Richtung unter sich* sorgen müssen, während die notwendige Richtungsänderung der Elektronen schon durch das dem Temperaturgradienten entgegenwirkende elektrische Feld bewirkt wird.

Die in (80') vernachlässigten Terme können also für die Wärmeleitfähigkeit wirklich fortgelassen werden, und der Wärmewiderstand wird proportional dem Operator ω^0 . Bei der Berechnung der Wirkung der rechten Seite hebt sich genau wie bei hohen Temperaturen die „erste Näherung“ fort, weil in dieser Näherung $\frac{df}{dE}$ überall verschwindet, wo nicht $E = E_0$, und folglich $(E - E_0) \frac{df}{dE} \equiv 0$. Infolgedessen wird die rechte Seite von (81) proportional zu T und daher die Funktion φ und mit ihr auch der *Wärmestrom proportional* T^{-2} .

Durch die Anisotropie werden diese Verhältnisse allerdings noch kompliziert, weil im anisotropen Fall für die erwähnten Lösungen der

homogenen Gleichung keine *strenge* Proportionalität zwischen elektrischem und Wärmestrom mehr besteht. Im anisotropen Fall lassen sich also Lösungen mit $I = 0$, aber $S \neq 0$ angeben. Der Wärmestrom wird aber für diese Lösungen sehr klein, er verschwindet, wenn man f_0 statt f einsetzt, und die hiervon herrührende Störung nimmt gleichfalls mit abnehmender Temperatur ab. Wie man überlegen kann, führt dies dazu, daß *auch im anisotropen Fall die Wärmeleitfähigkeit proportional T^{-2} wird.*

Wie genau dieses Gesetz durch die Experimente bestätigt wird, ist noch nicht entschieden (vgl. hierüber [69]).

25. Magnetische Widerstandsänderung. Über die übrigen Effekte liegt für tiefe Temperaturen bisher nur eine theoretische Untersuchung der magnetischen Widerstandsänderung bei tiefen Temperaturen vor (50). Gegenüber der einfachen qualitativen Überlegung des Abschnitts 21 liegen die Verhältnisse hier insofern komplizierter, als, wie wir sahen, bei tiefen Temperaturen der Operator W aus zwei Teilen besteht, deren Größenordnungen sich um einen Faktor $(T/\Theta)^2$ unterscheiden. Je nach der Größenordnung der Wirkung des Magnetfeldes gegenüber diesen beiden wird man also verschiedene Verhältnisse antreffen. Es gibt dementsprechend zwei kritische Feldstärken, von denen die eine, H_1 , wie früher durch die Gleichung (77) definiert ist, während die zweite ungefähr um einen Faktor $(\Theta/T)^2$ größer, d. h. nur mit T^3 proportional ist.

In der zitierten Arbeit wird gezeigt, daß die Änderung der Leitfähigkeit

$$\text{für } H \ll H_1 \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = D_1 \frac{H^2}{H_1 H_2}$$

$$\text{für } H_1 \ll H \ll H_2 \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = D_2 \frac{H^2}{H_1 H_2}$$

$$\text{für } H \gg H_1 \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = D_3$$

wird, wo D_1, D_2, D_3 temperaturunabhängige, dagegen im allgemeinen richtungsabhängige Zahlfaktoren sind.

Für den HALL-Effekt, die thermoelektrischen und thermomagnetischen Erscheinungen liegt eine konsequente theoretische Behandlung für das Gebiet tiefer Temperaturen noch nicht vor. Die starke Veränderlichkeit der thermoelektrischen Effekte mit der Temperatur (65) läßt darauf schließen, daß hier besonders komplizierte Umstände eine Rolle spielen.

V. Verallgemeinerungen der Theorie.

26. Restwiderstand. Legierungen. Die bisherige Diskussion bezog sich auf ein „ideales“ Metall, d. h. ein Metall, in dem der periodische Aufbau des Kristallgitters durch keinerlei Unregelmäßigkeit gestört wird.

In wirklichen Metallen gibt es aber eine Reihe von Ursachen für solche Störungen. Die wichtigsten sind: Verzerrungen des Kristallgitters und innere Spannungen infolge der Wachstumsbedingungen der Kristalle; Einlagerungen von Fremdatomen.

Jede solche Unregelmäßigkeitsstelle stört die regelmäßige Bewegung der Elektronen und gibt daher Anlaß zu Richtungsänderungen der Elektronen. Diese Streuung der Elektronen an den Störstellen kann als elastisch betrachtet werden, weil die Störstellen im Gitter unbeweglich sind.

Wir haben also in den Stationaritätsgleichungen noch weitere Stoßprozesse hinzuzufügen, deren Wahrscheinlichkeit als rein geometrisch durch die Unregelmäßigkeit des Gitters bedingt, von der Temperatur unabhängig ist. Für hohe Temperaturen führt dies einfach zu einem additiven Glied in dem Ausdruck $W(E)$, d. h. zu einem additiven Zusatzwiderstand. In diesem Umstand finden zwei bekannte empirische Tatsachen ihre Erklärung, nämlich erstens, daß der Widerstand um so kleiner wird, je reiner das Material ist, und zweitens finden wir so eine Erklärung der MATTHIESSENSchen Regel (NORDHEIM [40], [44]), nach der die Differenz der Widerstände verschiedener Exemplare desselben Metalles unabhängig von der Temperatur ist.

Ebensogroß wird der Zusatzwiderstand bei ganz tiefen Temperaturen sein, wo der „ideale“ Widerstand schon ganz verschwunden ist. Denn dann handelt es sich wiederum elastische Stöße, wie bei hohen Temperaturen, und die Art der Lösung der Gleichungen ist dieselbe. Im Zwischengebiet läßt sich dagegen eine strenge Temperaturkonstanz des Zusatzwiderstandes nicht beweisen. Er wird zwar sehr angenähert konstant sein, denn seine Größenordnung ändert sich nicht und überdies hat er für hohe und tiefe Temperaturen denselben Wert. Wenn man jedoch mit großer Genauigkeit aus dem gemessenen Widerstand realer Metalle durch Subtraktion des Restwiderstandes, d. h. des Widerstandes für $T = 0$, auf den idealen Widerstand schließen will, so kann die Variation des Zusatzwiderstandes kleine Fehler bedingen.

Was für den elektrischen Widerstand gesagt wurde, gilt mutatis mutandis auch für den thermischen. Der wesentliche Unterschied ist der, daß der thermische Zusatzwiderstand proportional $1/T$ wird, weil aus (62) zu ersehen ist, daß eine temperaturabhängige Stoßwahrscheinlichkeit W einen zu $1/T$ proportionalen thermischen Widerstand bedingt.

Bei hohen Temperaturen gilt das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz (63) für beliebiges $W(E)$, insbesondere wegen der Additivität der Widerstände auch für elektrischen und thermischen *Zusatzwiderstand*. Ebenso gilt es für tiefe Temperaturen, wo der ideale gegenüber dem Zusatzwiderstand verschwindet; im Zwischengebiet gilt es mit eben der Genauigkeit, mit der man den elektrischen Zusatzwiderstand als temperaturunabhängig ansehen kann. Es gilt dann die Regel, daß die Differenzen

der elektrischen und thermischen Widerstände zweier Exemplare desselben Metalles dem WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz genügen müssen. Dieses Gesetz der „isothermen Geraden“ wurde von GRÜNEISEN u. GOENS (68) empirisch gefunden.

Rührt insbesondere der Zusatzwiderstand von einer unregelmäßigen Einstreuung von Atomen einer anderen Substanz her, so wird die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes mit einem dieser Atome proportional zu ihrer Anzahl, der Zusatzwiderstand wird also bei kleinen Konzentrationen proportional der Konzentration c . Wächst c , so wächst der Zusatzwiderstand langsamer, weil es immer häufiger vorkommt, daß mehrere Fremdatome benachbart sitzen, so daß sie als Ganzes streuen. Ihre Wirkung ist dann kleiner als die Wirkung zweier getrennter Atome. Schließlich gewinnen die Atome der zweiten Sorte die Überhand und das Gitter kann als ein Gitter aus diesen beschrieben werden, in denen die ursprünglichen Atome Störungen sind. Bei weiterem Wachsen der Konzentration fällt der Widerstand wieder ab und erreicht bei $c = 1$ natürlich den „idealen“ Wert des zweiten Metalles. Auf die Temperatur Null extrapoliert wird also der Widerstand einer derartigen Legierung mit unbeschränkter Löslichkeit der Komponenten ineinander eine Funktion von c sein, die für $c = 0$ und $c = 1$ verschwindet, und in der Nähe dieser beiden Punkte linear verläuft. NORDHEIM hat die Interpolationsformel

$$\frac{1}{\sigma} = \text{const} \cdot c(1 - c)$$

für den Widerstand im ganzen Gebiet vorgeschlagen, die empirisch eine gute Näherung darstellt, theoretisch jedoch nicht begründet werden kann.

Sind die Komponenten einer Legierung nicht unbeschränkt löslich, d. h. erhält man in gewissen Konzentrationsbereichen Eutektika oder feste Verbindungen, so komplizieren sich die Kurven in einer Weise, die man qualitativ auf Grund analoger Betrachtungen verstehen kann.

Bei allen Überlegungen dieses Abschnittes ist der Ausdruck „Extrapolation auf $T = 0$ “ nicht wörtlich zu nehmen, weil bei vielen Legierungen in sehr tiefen Temperaturen Supraleitung auftritt, so daß auch der Zusatzwiderstand verschwindet. Im Falle supraleitender Legierungen gelten die obigen Betrachtungen für diejenigen Grenzwerte, die man durch stetige Extrapolation der *oberhalb* des Sprungpunkts geltenden Kurven auf $T = 0$ erhält. Die hierdurch bedingte Unbestimmtheit ist praktisch gewöhnlich klein.

27. Halbleiter. Eine weitere Möglichkeit, die wir bisher außer acht gelassen haben, besteht in folgendem: Betrachten wir ein Material, das nach unseren allgemeinen Überlegungen in Abschnitt 7 ein Isolator ist. In der Konfiguration kleinster Energie soll also ein gewisses Band s_1 noch völlig besetzt und das energetisch nächst höhere s_2 dagegen schon

völlig leer sein. Die Energiestufe zwischen dem oberen Rand $E_m^{(1)}$ von s_1 und dem unteren Rand $E_u^{(2)}$ von s_2 bezeichnen wir mit Δ . Erhöhen wir nun die Temperatur so weit, daß kT mit Δ vergleichbar wird, so wird nach (14) ein gewisser Bruchteil der Elektronen in das Band s_2 übergehen. Diese Elektronen sind jetzt also beweglich, und ebenso entsteht in s_1 wegen der freigewordenen Plätze eine gewisse Bewegungsfreiheit. Die Substanz wird also leitend werden. Im allgemeinen spielt dieser Effekt in Isolatoren eine geringe Rolle, weil die Energiestufen Δ beträchtlich sind, und die Leitfähigkeit bei allen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt noch klein bleibt. Wird aber zufällig die Stufe Δ klein, so kann schon bei gewöhnlichen Temperaturen eine beträchtliche Leitfähigkeit entstehen. Solche Substanzen bezeichnet man als Halbleiter. Die Zahl der Elektronen im oberen Niveau wird wegen der FERMI-Verteilung (14)

$$2 \int_{E_u^{(2)}}^{E_m^{(2)}} \frac{dZ}{dE} \cdot e^{-\frac{E_0 - E}{kT}} dE = e^{-\frac{E_0 - E_u^{(2)}}{kT}} J_2; \quad J_2 = 2 \int_0^{E_m^{(2)} - E_u^{(2)}} \frac{dZ(E_u^{(2)} + \epsilon)}{d\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon,$$

wobei man auch bis ∞ integrieren darf.

Die Zahl der freien Plätze im Band s_1 wird:

$$e^{-\frac{E_u^{(1)} - E_0}{kT}} \cdot J_1; \quad J_1 = -2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{dZ(E_m^{(1)} - \epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon.$$

Diese beiden Zahlen sollen einander gleich sein, weil die Gesamtzahl der vorhandenen Elektronen unabhängig von der Temperatur ist. Hieraus folgt:

$$E_0 = \frac{1}{2} (E_m^{(1)} + E_u^{(2)} + kT \log \frac{J_1}{J_2}).$$

Die Verschiedenheit der beiden Integrale rührt aber nur von der Verschiedenheit des Verlaufs von $\frac{dZ}{dE}$ her, sie unterscheiden sich daher nur um einen Faktor, und das logarithmische Glied kann im allgemeinen vernachlässigt werden. Dann wird

$$E_0 = \frac{1}{2} (E_u^{(2)} + E_m^{(1)}).$$

Die Zahl der Elektronen im oberen Band wird also

$$J_2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{E_u^{(2)} - E_m^{(1)}}{kT}} = J_2 \cdot e^{-\frac{A}{2kT}}, \quad (84)$$

wobei das Integral nur einer Potenz von T proportional ist und die Temperaturabhängigkeit in der Hauptsache durch den zweiten Faktor bedingt wird. Die Temperaturabhängigkeit der Elektronenzahl ist an der Temperaturabhängigkeit des HALL-Effekts unmittelbar zu prüfen.

Die Leitfähigkeit hat wegen der Temperaturabhängigkeit der Stoßwahrscheinlichkeit einen komplizierteren Verlauf; in tiefen Temperaturen wird ihre Temperaturabhängigkeit im wesentlichen durch (84) gegeben, bei hohen Temperaturen, bei denen der Exponentialfaktor schon in die Größenordnung von 1 kommt, überwiegt die Zunahme der Stoßzahl mit der Temperatur und die Leitfähigkeit nimmt wieder ab.

Die Berechnung der Leitfähigkeit und die übrigen Leitungseffekte für Halbleiter unterscheidet sich von den früheren Berechnungen dadurch, daß die Zahl der Elektronen im oberen und der freien Plätze im unteren Band klein sind. Man hat es dann mit einem nicht entarteten Elektronengas zu tun, für das die FERMI-Verteilung mit der klassischen Statistik (BOLTZMANN-Verteilung) identisch wird. Bei konstanter Temperatur gelten also hier die Formeln der klassischen Elektronentheorie, in denen nur die Elektronenzahl nicht als konstant anzusehen ist, sondern durch (84) bestimmt wird.

Selbst in einem Isolator mit großem Δ kann aber eine Leitfähigkeit auftreten, wenn er Verunreinigungen enthält, die so eingelagert werden, daß ihre Elektronenniveaus zwischen die Bänder des Isolators fallen. Bezeichnet dann Δ' die Energiestufe von dem obersten besetzten Niveau der Störatome zum ersten freien Band der Grundsubstanz, so können mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-\frac{\Delta'}{kT}}$ Prozesse passieren, die Elektronen aus den Störatomen in das Band s_2 befördern, wo sie nun leiten können, während sie in dem zu den Störatomen gehörigen Niveau wegen des großen Abstands dieser Atome voneinander keinen Beitrag zur Leitfähigkeit geben. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer solchen Substanz hängt wesentlich davon ab, ob die betreffenden Niveaus der Störatome ganz oder nur teilweise besetzt sind. Denkt man z. B. an eingelagerte Alkaliatome, so sind die Niveaus wegen der Spinartung sicher nur halb besetzt. In diesem Fall erhält man eine Temperaturabhängigkeit

$$\sim e^{-\frac{\Delta'}{kT}},$$

weil, wie man leicht einsieht, in diesem Falle E_0 fast genau mit dem Elektronenniveau des Störatoms zusammenfällt. Ist dagegen das betreffende Atomniveau völlig besetzt (ein wenig wahrscheinlicher Fall), so erhält man wie oben Proportionalität mit

$$e^{-\frac{\Delta'}{2kT}}.$$

Analoge Betrachtungen gelten, wenn ein nicht völlig besetztes Niveau des Störatoms um einen geringen Betrag *über* das letzte Band besetzte zu liegen kommt. Bei wachsender Temperatur kann dieses Niveau dann Elektronen aufnehmen und auf diese Weise freie Plätze schaffen, die eine Leitfähigkeit bewirken. Experimentell kann man diese Möglichkeit von der früheren am Vorzeichen des HALL-Effekts unterscheiden, weil das

zuletzt erwähnte Verhalten offenbar einen positiven (anormalen) HALL-Effekt zur Folge hat.

Wir müssen uns leider mit diesen kurzen Andeutungen über das interessante Gebiet der Halbleiter begnügen. (Vgl. 61, 62.)

VI. Schlußbemerkungen.

Überblickt man den gegenwärtigen Stand der Metalltheorie, so gewinnt man den Eindruck, daß ihre Aufgabe, das typische Verhalten der Metalle aus ihren molekularen Eigenschaften zu erklären, und die existierenden quantitativen Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, zum größten Teil — mit gleich zu erwähnenden Ausnahmen — gelöst ist. Ungelöst ist dagegen das Problem, etwa die Materialkonstanten aller Metalle aus wenigen molekularen Daten zu berechnen. Nach Ansicht des Verfassers ist dies aber weder eine interessante Aufgabe der Theorie (die Konstanten sind weit einfacher auf empirischem Wege zu gewinnen), noch bei den komplizierten Verhältnissen des Metallinnern praktisch durchführbar.

Die Theorie bedarf jedoch, wie wir im einzelnen sahen, noch einer Weiterführung in verschiedenen Richtungen. Insbesondere fehlt eine Untersuchung der Rolle, die die Wechselwirkung der Elektronen spielt. Es ist zu hoffen, daß eine derartige Untersuchung unter anderem die Ursache der Supraleitung klarstellen würde. Die Unmöglichkeit, die Supraleitung zu erklären, bildet wohl den stärksten Mangel der vorliegenden Theorie. — Weiter fehlt ein Ausbau der Theorie für die Berücksichtigung der Dämpfung und der Oberflächenerscheinungen bei dem optischen Verhalten der Metalle, für die Untersuchung des Diamagnetismus bei gebundenen Elektronen, der galvanomagnetischen Effekte in Feldern von der Größenordnung $\frac{kT}{\mu}$, und der thermoelektrischen Effekte bei tiefen Temperaturen. Auch für die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit (BRIDGMAN-Effekt) fehlt eine befriedigende Theorie.

Literaturverzeichnis.

(Ohne Anspruch auf Vollständigkeit.)

A. Klassische Elektronentheorie.

1. BAEDEKER, K.: Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig: Vieweg 1911.
2. BOHR, N.: Diss. Kopenhagen 1911.
3. GANS, R.: Ann. Physik 20, 293 (1906).
4. LORENTZ, H. A.: Theory of Electrons. Leipzig und Berlin: Teubner 1909.

B. Bei der Abfassung des Artikels zugrunde gelegte Originalarbeiten.

5. BETHE, H.: Naturwiss. 15, 787 (1927).
6. — Ebenda 16, 333 (1928).

7. BETHE, H.: Ann. Physik (4) 87, 55 (1928).
8. — Nature (Lond.) 127, 336 (1931).
9. BLOCH, F.: Z. Physik 52, 555 (1928).
10. — Ebenda 53, 216 (1929).
11. — Ebenda 59, 208 (1930).
12. BORN, M. u. TH. v. KÁRMÁN: Physik. Z. 13, 297 (1912).
13. BRILLOUIN, L.: C. r. Acad. Sci. Paris 191, 292 (1930).
14. — J. Physique et Radium 1, 377 (1930).
15. — Quantenstatistik. Berlin: Julius Springer 1931.
16. ECKART, C.: Z. Physik 47, 38 (1928).
17. FERMI, E.: Ebenda 36, 902 (1926).
18. FOWLER, R. H. u. L. NORDHEIM: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 119, 173 (1928).
19. FOWLER, R. H.: Physic. Rev. 38, 45 (1931).
20. FRANK, N. H.: Naturwiss. 18, 751 (1930).
21. — Z. Physik 60, 682 (1930).
22. — Ebenda 64, 650 (1930).
23. FRENKEL, J.: Ebenda 47, 819 (1928).
24. Ebenda 49, 31 (1928).
25. FRENKEL, J. u. N. MIROLUBOW: Ebenda 49, 885 (1928).
26. FRÖHLICH, H.: Ann. Physik (5) 7, 103 (1930).
27. GRUNER, P.: Helvet. physic. Acta.
28. HALPERN, O. u. H. THIRRING: Erg. exakt. Naturwiss. 8, 367 (1929).
29. HEISENBERG, W.: Ann. Physik. (5), 10, 888 (1931).
30. HOUSTON, W. V.: Z. Physik 48, 449 (1928).
31. HOUTERMANS, F.: Erg. exakt. Naturwiss. 9, 123 (1930).
32. HUND, F.: Z. Physik 74, 1 (1932).
- 32a. KRANS, R. L.: Diss. Leiden 1931.
33. KRETSCHMANN, E.: Ebenda 48, 739 (1928).
34. DE KRONIG, R. L.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 124, 409 (1929).
35. DE KRONIG, R. L. u. W. G. PENNEY: Ebenda 130, 499 (1930).
36. DE KRONIG, R. L.: Ebenda 133, 255 (1931).
37. — Z. Physik 70, 317 (1931).
38. LANDAU, L.: Ebenda 64, 629 (1930).
39. MORSE, P. M.: Physic. Rev. (2) 35, 1310 (1930).
40. NORDHEIM, L.: Naturwiss. 16, 1042 (1928).
41. — Proc. roy. Soc. Lond. (A) 119, 698 (1928).
42. — Ebenda 121, 626 (1928).
43. — Physik. Z. 30, 177 (1929).
44. — Ann. Physik (5) 9, 607 (1931).
45. PAULI, W.: Z. Physik 41, 81 (1927).
46. PEIERLS, R.: Ebenda 53, 255 (1929).
47. — Ann. Physik (5) 4, 121 (1930).
48. — Ebenda 5, 244 (1930).
49. — Leipziger Vorträge 1930, S. 75.
50. — Ann. Physik (5) 10, 97 (1931).
51. — Ebenda 12, 154 (1932).
- 51a. SCHOTTKY, W.: Physik. Z. 15, 872 (1914).
52. SCHUBIN, S.: C. r. Acad. Sci. Paris 192, 1020 (1931).
53. — Z. Physik 73, 273 (1931).
54. SLATER, J. C.: Physic. Rev. 35, 509 (1930).
55. SOMMERFELD, A.: Z. Physik 47, 1 (1928).
56. — Helvet. physic. Acta 2, 509 (1930).
57. SOMMERFELD, A. u. N. H. FRANK: Rev. mod. Physics 3, 1 (1931).

58. STERN, T. E.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 126, 570 (1930).
59. TAMM, IG. u. S. SCHUBIN: Z. Physik 68, 97 (1931).
60. WENTZEL, G.: Probleme der modernen Physik (Sommerfeld-Festschrift) S. 97. Leipzig: Hirzel 1928.
61. WILSON, A. H.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 133, 458 (1931).
62. — Ebenda 124, 277 (1931).
63. WITMER, E. E. u. L. ROSENFELD: Z. Physik 48, 530 (1928).

C. Experimentelles Material.

64. BORELIUS, G.: Z. Physik 54, 806 (1929).
65. BORELIUS, G., KEESOM, W. H., JOHANSSON, C. H. u. O. LINDE: Proc. Amsterd. Acad. 33, 17 (1930).
66. COSTER, D. u. J. VELDKAMP: Z. Physik 80, 306 (1931).
67. — — Ebenda 74, 191 (1932).
68. GRÜNEISEN, E. u. E. GOENS: Z. Physik 44, 615 (1927).
69. GRÜNEISEN, E.: Leipziger Vorträge 1930, S. 46.
70. DE HAAS, W. J.: Nature (Lond.) 127, 335 (1931).
71. KAPITZA, P.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 115, 658 (1927).
72. — Ebenda 123, 292 (1929).
73. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physik.-chem. Tabellen. 5. Aufl. Berlin: Julius Springer 1923, sowie Erg.-Bd. I und II.
74. MEISSNER, W. u. E. VOIGT: Ann. Physik (5) 7, 761 (1930).
75. MILLIKAN, R. A. u. C. EYRING: Physic. Rev. 27, 51 (1926).
76. MILLIKAN, R. A. u. LAURITSEN: Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A. 14, 45 (1928).
77. RUPP, E.: Erg. exakt. Naturwiss. 9, 79 (1930).
78. SCHUBNIKOW, E. u. W. J. DE HAAS: Proc. Amsterd. Acad. 33, 433 (1930).

Der Magnetismus der metallischen Elemente¹.

Von ECKHART VOGT, Marburg/Lahn.

Mit 6 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
Einleitung		323
I. Gruppe I des periodischen Systems (Annäherung an den „idealen Metallzustand“)		325
II. B-Untergruppen (Übergang zu homöopolarer Bindung)		332
III. Übergangsreihen (Die un abgeschlossenen <i>d</i> -Schalen im Metallgitter)		339
IV. Metalle der seltenen Erden (Freie Zwischenschalenmomente)		346
Literaturverzeichnis		350

Einleitung.

Der Magnetismus ist ein Erscheinungsgebiet, das bis in die neueste Zeit so gut wie nichts beigetragen hat zu den Vorstellungen, die wir uns vom Aufbau der Metalle und vom Wesen des metallischen Zustandes machen. Die Gründe dafür sind leicht zu erkennen. In den meisten physikalischen Eigenschaften, und gerade in den sinnfälligsten, zeigen die Metalle ein sehr einheitliches Verhalten; so war es möglich, daß man die Metalle längst vor den Zeiten moderner Naturwissenschaft von den übrigen Erscheinungsformen der Materie unterscheiden lernte. — Für den Magnetismus gilt das Gegenteil. Alle Typen magnetischen Verhaltens, die wir überhaupt kennen, finden wir auch bei den Metallen. So können wir also höchstens für die Unterscheidung der einzelnen Metallarten vom Magnetismus her Aufschlüsse erwarten, nicht aber für ihre allgemeine Charakterisierung.

Die theoretische Behandlung des metallischen Zustandes nimmt im wesentlichen von drei Seiten her ihren Ausgang:

1. Das wichtigste Kennzeichen der Metalle ist die freie Beweglichkeit, die die äußersten („Valenz“-)Elektronen der Atome im Metallgitter erlangen. Hierauf baut die *Elektronengasttheorie* der Metalle auf. Unter Zuhilfenahme der quantentheoretisch zu fordernden FERMI-Statistik und der Wellenmechanik erlebte diese Theorie in den letzten 5 Jahren eine

¹ Der Bericht entstand aus Teil I der Marburger Habilitationsschrift 1931. Teil II vgl. Lit.-Verz. (58).

entscheidende Entwicklung (vgl. z. B. 13, 21, 23a). Sie gerät bezeichnenderweise in Schwierigkeiten bei der Bestimmung der individuellen Zahlenwerte elektrischer Größen; denn diese sind durch die Besonderheiten der verschiedenen Metallatome bedingt, die in diese Theorie zunächst nur in mehr oder weniger groben Näherungen eingeführt werden können.

2. Für die Charakterisierung der metallischen Bindungsart gegenüber anderen Typen von Gitterkräften konnten empirisch aus der röntgenographischen Erforschung der *Gitterstrukturen* (8) im Zusammenhang mit den Regelmäßigkeiten des periodischen Systems und anderen Eigenschaften der Metalle wichtige Aufschlüsse gewonnen werden (BRADLEY, BERNAL, HUME-ROTHERY u. a.).

3. Um die Besonderheiten der Einzelmetalle theoretisch erfassen zu können, wird man den Anschluß an die bis in alle Feinheiten ausgebaute *Quantentheorie der freien Atome* suchen müssen. Was aus den Elektronenzuständen freier Atome bei ihrem Zusammentritt zum Kristallgitter, speziell zum Metall, wird, das zu verfolgen, liegen erst wenige, vorläufig noch recht allgemein gehaltene Ansätze vor (z. B. SLATER, HUND); sie benutzen die Verfahren, die bei der quantenmechanischen Behandlung der Molekülbildung aus freien Atomen im Anschluß an HEITLER und LONDON vielfach erprobt sind. —

Die Quantentheorie des Atombaus hat ihre weitaus wichtigste Erfahrungsgrundlage in der Spektroskopie. Dieses feinste Instrument der Atomforschung versagt für die feste kristallisierte Materie bis auf wenige Ausnahmen (Salze der seltenen Erden und einzelner Schwermetalle), für die Metalle vollkommen. Bedenkt man nun, wie viel wir über die Quantenzustände der freien Atome auch aus ihrem magnetischen Verhalten erfahren (STERN-GERLACH-Versuch; Magnetismus von Ionen in Kristallgitter und Lösung; vgl. [29; 11a]), so wird man sich fragen, ob nicht auch bei den Metallen, wo uns spektroskopische Erfahrung ganz verschlossen ist, gerade der Magnetismus in gewissem Maße einspringen und uns einige Aufschlüsse über die Quantenzustände der Atome im Kristallgitter geben kann.

Unter diesem Gesichtspunkt soll im folgenden ein Überblick über das magnetische Verhalten der metallischen Elemente gegeben werden. Dabei sollen auch die Übergänge der metallischen Bindung zu anderen Bindungsarten im Gitter einbezogen werden, soweit sie sich magnetisch äußern. Besondere Bedeutung gewinnt so das magnetische Verhalten von Metallegierungen im Hinblick auf die mit der Legierungsbildung verbundenen Zustandsänderungen der Metallatome; auch hierzu sollen einzelne Beispiele besprochen werden.

I. Gruppe 1 des periodischen Systems (Annäherung an den idealen Metallzustand).

Die atomtheoretische Deutung des Metallmagnetismus fand lange Zeit ein kaum zu überwindendes Hindernis in einem besonders häufig bei Metallen vorkommenden Typ magnetischen Verhaltens, der sich der Deutung durch die vorhandenen Theorien völlig entzog: einem Paramagnetismus, der gar nicht oder nur sehr wenig von der Temperatur abhängt. — Paramagnetismus beruht ja nach der klassischen LANGEVIN'schen Theorie auf einer Einrichtung von Atomen oder Molekülen, die ein magnetisches Eigenmoment haben in die Richtung des äußeren Magnetfeldes. Stets wird diese Einrichtung gestört durch die Wärmebewegung; sie muß daher mit sinkender Temperatur zunehmen, und die Anwendung der klassischen Statistik ergibt für die Massensuszeptibilität χ das CURIE'sche Gesetz ($\chi \cdot T = C$) oder nach der Weiterführung der Theorie durch P. WEISS mindestens das WEISS'sche Gesetz ($\chi(T - \Theta) = C$). Eine paramagnetische Suszeptibilität ohne Temperaturabhängigkeit bleibt für diese Theorien unverständlich. Temperaturunabhängig ist für sie allein der Diamagnetismus, der einfach den nach der klassischen Elektrodynamik zu berechnenden elektromagnetischen Induktionseffekt darstellt, den das Einschalten des äußeren Magnetfeldes auf die Elektronenbahnen in Atomen und Molekülen ausübt; dieser Effekt wird natürlich von der Wärmebewegung nicht berührt.

Es war also ein entscheidender Schritt, als PAULI (23) für den charakteristischsten Bestandteil der Metalle, die *Leitungselektronen*, gerade diesen bis dahin unverständlichen Typ magnetischen Verhaltens berechnete, eine *temperaturunabhängige paramagnetische Suszeptibilität*. Er gewann dies Resultat, indem er in die Elektronengasttheorie die Forderungen der Quantentheorie einfügte (vgl. Einleitung 1). Der Metallkristall ist aufzufassen als ein Riesenmolekül, in dem die Valenzelektronen allen Atomrümpfen gemeinsam sind. Die Elektronen haben vermöge ihres Dralls (COMPTON [7], UHLENBECK u. GOUDSMIT [34]) ein magnetisches Eigenmoment, das infolge der Richtungsquantelung nur zweier Orientierungen fähig ist: parallel und antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld. Wie im Atom, so muß auch für diese Metallelektronen das PAULI-Prinzip gelten; d. h. sie müssen sich sämtlich in verschiedenen Zuständen (Zellen des gequantelten Phasenraumes) befinden. Durch ein Magnetfeld können also nur diejenigen antiparallel orientierten Elektronen zum Umspringen in die Feldrichtung gebracht werden, die mit dem Energiegewinn durch das äußere Feld H ($\Delta \varepsilon = \mu_0 H$) gerade in noch unbesetzte Zellen gelangen. Ihre Zahl und damit die Magnetisierungsintensität ist, wie die auf dem PAULI-Prinzip aufgebaute FERMI-statistik angibt, proportional dem Feld und in erster Näherung unabhängig von der Temperatur.

Diesem Paramagnetismus der Leitungselektronen überlagert sich eine diamagnetische Polarisation, die von der Krümmung der geradlinigen Elektronenbahnen im Gitter durch das Magnetfeld herrührt (LANDAU [20]; TELLER [33]); zahlenmäßig ergibt sich gerade ein Drittel des PAULISCHEN Elektronenparamagnetismus.

Außer dem Magnetismus der Leitungselektronen enthält die am Metall gemessene Suszeptibilität noch den von den *positiven Atomionen* herrührenden Anteil. Daß man experimentell die Einzelbeiträge zur Suszeptibilität nicht trennen kann, stellt eine große Unsicherheit für die theoretische Auswertung der magnetischen Messungen dar. Liegt wirklich der „ideale Metallzustand“, wie ihn die Elektronengasttheorie annimmt, vor, so müßten sich die Suszeptibilitäten des freibeweglichen Elektronengases und der Metallionen in den Gitterpunkten rein additiv überlagern, genau so wie etwa in einer Salzlösung — entsprechend der „WIEDEMANNschen Regel“ — die Suszeptibilität sich additiv aus den Beträgen für Lösungsmittel, Kation und Anion zusammensetzt. Für den Beitrag der Metallionen kann man einigermaßen bestimmte Erwartungen haben bei den Elementen am Anfang der kleinen und großen Perioden des Systems, insbesondere den Alkali- und Erdalkalimetallen. Die höherwertigen Elemente haben teils wechselnde Valenzstufe, teils niedrige Anregungsniveaus ihrer Ionen (Lichtabsorption im Sichtbaren), so daß aus beiden Gründen von vornherein unsicher ist, in welchem Ionisations- und Anregungszustand sie in das Metallgitter eingehen.

Die diamagnetische Suszeptibilität der *edelgasähnlichen Alkali- und Erdalkalitionen* ist an *wässrigen Lösungen* ihrer Halogenide gemessen; dabei ergab sich, daß die Suszeptibilität der Ionen nur wenig durch Wechselwirkung miteinander und mit Wasser beeinflusst sein kann (IKENMEYER [49]). Man wird daher ohne großen Fehler dieselben Werte auch für die Metallionen im Gitter ansetzen können (BITTER [4]; VOGT [35]).

Ein anderer Weg (ROSENFELD [24]) zur Berechnung der diamagnetischen Wirksamkeit der Atomrümpfe im Metallgitter ist zwar ein Umweg, geht aber von wirklich am festen Metall gewonnenen Daten aus: Das bei der Elektronenbeugung an Metallgittern wirksame „Gitterpotential“ E_0 des Metalls ist nach BETHE (3) — kugelsymmetrische Elektronenkonfiguration der Atomionen und gleichmäßige Verteilung der Leitungselektronen im Metallvolumen vorausgesetzt — ein Maß für das „Trägheitsmoment“ Θ der Elektronenverteilung in Bezug auf den Kern:

$$E_0 = \frac{2\pi}{3} N\Theta \quad (N: \text{Atomzahl im ccm}), \quad (1)$$

worin:

$$\Theta = \int_0^{\infty} \rho(r) r^4 dr$$

[$\varrho(r)$ ist die wellenmechanische Ladungsdichte in Abhängigkeit vom Kernabstand].

Für das BOHRsche Atom mit diskreten Elektronenbahnen ist:

$$\Theta = \Sigma e r^2 \quad (\text{Zeitmittel über alle Elektronenbahnen}).$$

Durch diese Größe ist nun aber auch die diamagnetische Suszeptibilität eines Atoms ohne magnetisches Eigenmoment gegeben:

$$\kappa_{\text{dia}} = \frac{e}{6 m c^2} N \Sigma e r^2, \quad (2)$$

wie die Anwendung der klassischen Elektronentheorie des Diamagnetismus auf das BOHRsche Atom ergibt (PAULI [22]).

Zahlenmäßig folgt:

$$\kappa_{\text{dia}} = E_0 \cdot 0,156 \cdot 10^{-6} \quad (E_0 \text{ in Volt}). \quad (3)$$

Um nun zur *Berechnung der Metallsuszeptibilität* die algebraische Addition der Ionen- und Elektronensuszeptibilität auszuführen, muß man diese Teilbeträge auf das gleiche Volumen im Metall beziehen. Als solches empfiehlt sich das Atomvolumen, um so für den Vergleich verschiedener Elemente miteinander zu einer rationellen Größe zu gelangen: der „*Atomsuszeptibilität*“ (χ_A). Die physikalische Bedeutung dieser Größe ist: das magnetische Moment eines Grammatoms im Feld 1 Gauß; sie berechnet sich als: Volumensuszeptibilität (κ) \times Atomvolumen (V_A) oder Massensuszeptibilität (χ) \times Atomgewicht (A).

Dementsprechend ergibt sich die Elektronensuszeptibilität (nach PAULI-LANDAU) bezogen auf 1 Grammatom des Metalls („ χ_E “) folgendermaßen: In PAULIS Endformel (23, S. 101) $\kappa = N^{1/3} \cdot 2,21 \cdot 10^{-14}$ kann man für N (Zahl der Leitungselektronen pro ccm) setzen:

$$N = \frac{n N_L}{V_A} \quad (n = \text{Wertigkeit des Atoms, } N_L = 6,06 \cdot 10^{23}).$$

Unter Verminderung des Betrages auf zwei Drittel, um dem Elektronen-Diamagnetismus (LANDAU) Rechnung zu tragen, ergibt sich:

$$\chi_E = n^{1/3} \cdot V_A^{2/3} \cdot 1,25 \cdot 10^{-6}. \quad (4)$$

Auf χ_E hat also seltsamerweise das Atomvolumen einen stärkeren Einfluß ($V_A^{2/3}$) als die pro Atom abgegebene Elektronenzahl ($n^{1/3}$). Daher ist χ_E bei den zweiwertigen Erdalkalimetallen kleiner als bei den benachbarten einwertigen Alkalimetallen.

Abb. 1—3 zeigen die Ergebnisse dieser Berechnung der Metallsuszeptibilität auf Grund des Modells eines „idealen Metalls“ für die 1. Gruppe des periodischen Systems und den Vergleich mit der Erfahrung. Leider zeigten bei den *Alkalimetallen* die gemessenen Werte noch beträchtliche Unsicherheiten, die freilich kaum Meßfehler sein können, sondern auf bisher unaufgeklärte Unterschiede in der Beschaffenheit des

Versuchsmaterials hindeuten (4). (Über magnetische Meßmethoden vgl. z. B. [29a, 30]!)

Der gefährlichste Feind bei para- und diamagnetischen Messungen sind *ferromagnetische Verunreinigungen*, die gerade bei Metallen oft schwer zu vermeiden sind; vor allem bei schwerflüchtigen Metallen wird man kaum je Material gewinnen können, das vollständig eisenfrei ist. Da die Massensuszeptibilitäten der Metalle vielfach $< 10^{-6}$ sind, würde ein Fehler von 10% im Feld von 10000 Gauß bereits durch einen Eisengehalt von $1:10^6$ bedingt sein können. Zum Glück hat man ein einfaches Mittel, das Vorhandensein ferromagnetischer Verunreinigung zu erkennen und rechnerisch auszuschalten (HONDA [46]): die Messung der Feldstärkenabhängigkeit von χ in möglichst starken Feldern. Eine der Feldstärke proportionale Magnetisierung zeigt ja nur der Dia- und Paramagnetismus, während die ferromagnetische Verunreinigung bereits in mäßigen Feldern den konstanten Sättigungswert erreicht. Die dem reinen Dia- bzw. Paramagnetismus zukommende Suszeptibilität χ_{∞} ergibt sich demnach aus den bei Feldstärken H gemessenen Werten χ_H einfach aus:

$$\chi_H = \chi_{\infty} + \frac{\sigma^1}{H} \quad (\sigma: \text{„Ferromagnetisierung“ pro } g \text{ Grundmaterial}). \quad (5)$$

Nur auf diesem Wege kann man zu zuverlässigen Werten für die Metalle gelangen. Im Falle der leichtflüchtigen Alkalimetalle sollte freilich eine Befreiung von Eisen durch Destillation leicht möglich sein, so daß die schlechte Übereinstimmung hier wohl andere Gründe haben muß.

In der Reihe der Alkalimetalle wird die Fehlergrenze bei Betrachtung der Atomsuszeptibilität (Abb. 1) stark verzerrt (proportional dem Atomgewicht). Daher ist in Abb. 2 auch noch die Massensuszeptibilität gezeigt, die in dieser Hinsicht ein richtigeres Bild gibt. Man sieht hier, daß der Wert für Lithium noch am mangelhaftesten ermittelt ist.

Aus den beiden Abbildungen sieht man klar, daß die Suszeptibilität der Alkalimetalle zwar beträchtlich stärker paramagnetisch ist, als die Berechnung mit Hilfe der Ionenwerte aus den gelösten Salzen ergibt, daß aber der Gang der berechneten Werte sich auch in den gemessenen anzudeuten scheint, wenigstens sofern es erlaubt ist, über die verschiedenen Beobachtungen einfach zu mitteln. Die Abweichung zwischen Experiment und Berechnung nimmt dann gleichmäßig mit der Ordnungszahl zu für χ_A , — ab für χ .

Diese Abweichung der Messungen in paramagnetischer Richtung läßt sich vielleicht deuten durch die Verfeinerung, die BLOCH (5) an PAULIS Theorie angebracht hat. Berücksichtigt man, daß die Leitungselektronen

¹ Dieser Ansatz ist zu modifizieren für diejenigen Meßmethoden, bei denen der Probekörper sich nicht vollständig in Gebieten hoher Feldstärke befindet, sondern — wie etwa bei der „Zylinder-Wägungsmethode“ (GOUY) — mit einem Ende außerhalb des Magnetfeldes reicht (58).

nicht völlig kräftefrei im Gitter sich bewegen, sondern in einem mit dem Abstand der Gitterpunkte periodischen Kraftfeld, so ergibt sich ein stärkerer Paramagnetismus. In anderer Sprache könnte man etwa sagen: Die Metallatome sind im Gitter nicht vollständig ionisiert, sondern ein geringer Teil der Valenzelektronen hat im Zeitmittel eine Bindungsbeziehung zu einem bestimmten Atom; der Metallcharakter ist verschlechtert. Daß dies einen paramagnetischen Effekt bedingt, leuchtet ein, da die isolierten neutralen Alkaliatome paramagnetisch sind (STERN-GERLACH-Versuch!).

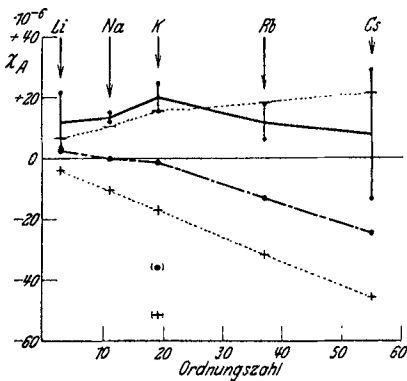


Abb. 1. Alkalimetalle. Atomsuszeptibilität.

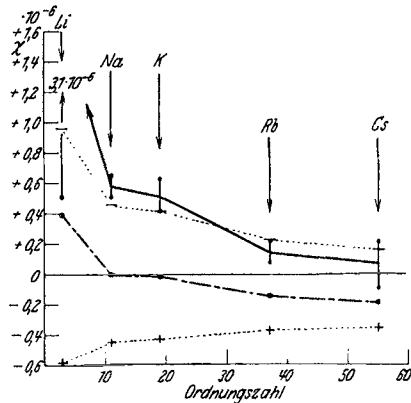


Abb. 2. Alkalimetalle. Massensuszeptibilität.

Bezeichnung Abb. 1—3:
 — ····· — Elektronen (PAULI-LANDAU)
 + ····· + Ionen (Lösung)
 (+) ····· (+) Ionen (Gitterpotential)
 ⊙ — · — ⊙ Metall berechnet (Elektronen + Ionen)
 [—] Metall gemessen.

In Abb. 3 sind weiterhin angegeben die drei *Edelmetalle der ersten Systemgruppe*. Die Berechnung mit Hilfe der gemessenen Suszeptibilität des gelösten Metallions ist hier nur für das Silber möglich, da Kupfer und Gold keine einwertigen Ionen in Lösung bilden. Die Suszeptibilität des Silberions¹, kombiniert mit der PAULISchen Elektronensuszeptibilität, liefert hier einen überraschend gut mit der Messung am Metall übereinstimmenden Wert. Die Abweichung in paramagnetischer Richtung wie bei den Alkalimetallen fehlt bei Silber; das Ergebnis spricht also für „vollkommene Ionisation“ im Gitter, für den „idealen Metallzustand“.

Für Cu, Ag, Au sind weiterhin angegeben die Resultate der ROSENFELDSchen Berechnungsweise aus dem Gitterpotential. Größenordnungs-

¹ Aus Messungen, die Herr FAHLENBRACH-Marburg mit einer Steighöhenanordnung (Ann. Physik (5) 13, 265 [1932]) zu diesem Zweck an Silbernitratlösungen ausführte.

mäßig ist die Übereinstimmung mit den Messungen hier recht gut, doch kommen die Unterschiede der drei Metalle bei dieser Berechnung nicht genügend zum Ausdruck.

Die Zunahme des Diamagnetismus mit steigender Ordnungszahl ist auch bei den Alkalimetallen (Abb. 1) zu erkennen, (nur wird sie bei den drei leichteren Alkalimetallen offenbar übertönt von der Zunahme des Elektronenparamagnetismus). Diese Erscheinung tritt auch in anderen Gruppen des periodischen Systems auf. Am regelmäßigsten ist die Änderung von χ_A mit der Ordnungszahl bei den edelgasähnlichen Metallionen (Abb. 1; Tab. 4 S. 340), auch bei den Halogenionen und den Edelgasen selbst; sie ergab sich linear mit der gleichen Neigung in den drei Gruppen von Ionen (49; 19). Diese regelmäßige Zunahme des Diamagnetismus der kugelsymmetrischen Elektronenkonfigurationen ist bedingt durch die Vergrößerung der Elektronenzahl nach Formel (2) S. 327; genaue Proportionalität zur Ordnungszahl würde danach bedeuten, daß das

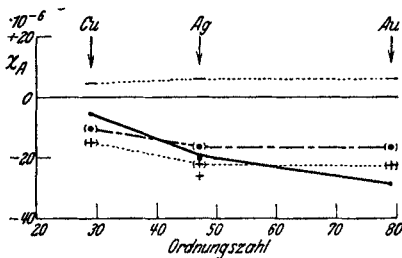


Abb. 3. Edelmetalle. Atomsuszeptibilität.

mittlere Kernabstandsquadrat der gesamten Elektronenwolke sich in der betreffenden Gruppe von Atomen nicht ändert. Wo ein solcher Gang auftritt, kann man schließen, daß im übrigen das magnetische Verhalten der der Gruppe angehörenden Elemente sich gleich, daß die Elemente sich also auch im gleichen Atomzustand befinden. — In der Reihe *Cu*, *Ag*, *Au* ändert sich χ_A vielleicht von *Ag* zu *Au* weniger, als man erwarten könnte; das hängt vermutlich damit zusammen, daß Gold und Silber auffälligerweise fast genau die gleiche Gitterkonstante haben, — trotz dem verschiedenen Atomgewicht also gleichen Atomdurchmesser, was bei anderen Elementen innerhalb einer Gruppe nicht der Fall ist.

Wir dürfen also wohl ohne Bedenken schließen, daß, wie bei *Silber*, so auch bei *Kupfer* und *Gold* der „ideale Metallzustand“ weitgehend angenähert ist, die Metalle also aus einwertigen diamagnetischen Ionen und einem FERMI-Gas von einem Leitungselektron pro Atom bestehen. Wenn dieser Befund auch für *Silber* nicht überrascht, so war er doch für *Gold* und *Kupfer* keineswegs von vornherein vorauszusehen, da in chemischen Verbindungen das *Cu* vorwiegend zweiwertig, das *Au* meist dreiwertig auftritt. Cu^{++} und Au^{+++} haben unabgeschlossene Elektronenkonfiguration, demgemäß Lichtabsorption im Sichtbaren und ein paramagnetisches Moment. Im Metallgitter müßten sie sich durch beträchtlichen Paramagnetismus bemerkbar machen.

Wir gewinnen hier also aus dem magnetischen Verhalten des Metalls eine Antwort auf die *Frage nach dem Ionisationszustand der Metallatome im Gitter*, eine Frage, zu deren Beantwortung noch kaum sichere Ansatzpunkte vorhanden sind.

Das Naheliegendste wäre, aus dem *elektrischen Leitvermögen* der Metalle auf die Zahl der pro Atom abgespaltenen Leitungselektronen (n) zu schließen. Aber dieser Zusammenhang ist verwickelter, als man vielleicht denken könnte; mit n wächst ja die positive Ladung der Atomrümpfe und damit wachsen auch die Kräfte, die die freie Beweglichkeit der Leitungselektronen hindern. So kommt es, daß nach den Formeln der neuen Elektronentheorie die Metalleitfähigkeit sinkt mit wachsendem n , ein zunächst vielleicht überraschendes Ergebnis. Dem entspricht nun vollkommen der experimentelle Befund. Tabelle 1 zeigt den starken

Tabelle 1. Atomleitfähigkeit¹ der Elemente.
($\Omega^{-1} \cdot 10^{-4}$)

I		II		Gruppe III		V—VII		VIII		
<i>Li</i>	18	<i>Be</i>	(3)	<i>Al</i>	53	<i>As</i>	(9)	<i>Fe</i>	14	
<i>Na</i>	120	<i>Mg</i>	47			<i>Sb</i>	13	<i>Co</i>	(14)	
<i>K</i>	170	<i>Ca</i>	(39)			<i>Bi</i>	9	<i>Ni</i>	19	
<i>Rb</i>	(160)	<i>Sr</i>	(36)			<i>Ta</i>		16	<i>Ru</i>	(11)
<i>Cs</i>	(150)					<i>Cr</i>	(40)	<i>Rh</i>	36	
						<i>Mo</i>	(33)	<i>Pd</i>	21	
						<i>W</i>	36	<i>Os</i>	21	
<i>Cu</i>	110	<i>Zn</i>	45	<i>Ga</i>	(9)	<i>Mn</i>	(33)	<i>Ir</i>	41	
<i>Ag</i>	180	<i>Cd</i>	53	<i>In</i>	(70)			<i>Pt</i>	25	
<i>Au</i>	170	<i>Hg</i>	34	<i>Tl</i>	(40)					

Abfall der atomaren Leitfähigkeit beim Übergang von den einwertigen zu höherwertigen Metallen. Entspricht der „ideale Metallzustand“ völlig freier Beweglichkeit der Leitungselektronen, so ist also offensichtlich die *Zunahme der Wertigkeit* der Metallatome mit einer starken „*Verschlechterung des Metallcharakters*“ verbunden; nach BLOCH würde gleichzeitig der Paramagnetismus des Metalls wachsen.

Auch aus dem oben erwähnten *Gitterpotential* kann man im Rahmen der neuen Elektronengasttheorie in Verbindung mit der licht- bzw. glüh-elektrisch gemessenen *Austrittsarbeit* auf die Zahl der Leitungselektronen pro Atom schließen (ROSENFELD u. WITMER [25]). Für *Cu*, *Ag* und *Au* ergibt sich so $n = 2$ (26), im Widerspruch zu unserem oben gezogenen Schluß. Doch ist auf diesem Wege wegen mancher, vor allem theoretischer Unsicherheiten kaum mehr als die Größenordnung zu erwarten.

¹ Für eine rationale Definition der „Atomleitfähigkeit“ muß man die Leitfähigkeit beziehen: auf Grammatome (BENEDICKS), auf korrespondierende Temperaturen (GRÜNEISEN) und auf gleiche Form: einen Würfel enthaltend das Atomvolumen (SIMON) (27). Die angegebenen Zahlen — aus (27) — dürften z. T. überholt sein.

Erwähnt sei hier ferner, daß SLATER (28) auf dem in der Einleitung unter 3 skizzierten Wege ebenfalls zu Schlüssen auf die Zahl n gelangt. Er baut seine Theorie genau auf den entgegengesetzten Standpunkt, wie PAULI und BLOCH: Nicht das FERMI-Gas der Elektronen bei vollkommener Ionisation, sondern die *Wechselwirkung* einer großen Anzahl *freier Atome* bei Änderung des gegenseitigen Abstandes wird berechnet. Dabei ergibt sich — scheinbar in krassem Widerspruch zu dem vorigen —, daß nur wenige Prozent der Atome ihre Valenzelektronen abspalten. Dieser Widerspruch ist jedoch wohl nicht unlösbar. Z. B. würde für den Magnetismus SLATERS Modell nicht etwa den Paramagnetismus der freien Alkaliatome ergeben; die homöopolare Bindung führt vielmehr zur Kompensation benachbarter Spinnmomente ebenso wie im Wasserstoffmolekül. Für das elektrische Verhalten des Metalls ist SLATERS Aussage über die Zahl abgespaltener Elektronen wohl nichts anderes als die Aussage der neuen Elektronengastheorie, daß der Leitungsvorgang nur von einem kleinen Teil aller Leitungselektronen besorgt wird, nämlich von dem in den höchsten Quantenzellen im Abfall der FERMI-Verteilungskurve befindlichen (z. B. 21).

Die letzten Überlegungen führen auf die engen Beziehungen zwischen metallischer und homöopolarer Bindung im Kristallgitter, ja sie scheinen anzudeuten, daß diese beiden Bindungsarten überhaupt nicht voneinander verschieden sind. Diese Zusammenhänge werden besonders deutlich, wenn man im periodischen System die an *Cu*, *Ag*, *Au* sich anschließenden Elemente der sogenannten *B*-Untergruppen verfolgt.

II. B-Untergruppen (Übergang zu homöopolarer Bindung).

Es wäre verfrüht, den für die einwertigen Metalle ausgeführten Versuch der theoretischen Berechnung der Metallsuszeptibilität schon auf alle anderen Metalle auszudehnen. Mit steigender Wertigkeit wächst, wie schon erwähnt, die Unsicherheit, welche Wertigkeitsstufe die Metallionen im Gitter haben; außerdem nehmen mit wachsender Ionenladung die elektrostatischen Bindungskräfte zwischen Elektronen und Ionen zu, was vermutlich unvollständige Ionisation und damit Verschlechterung des Metallcharakters bedingt (vgl. Tabelle 1). Wir müssen uns daher weiterhin mit einem summarischen Überblick begnügen, bei dem wir nur die verschiedenen charakteristischen Typen magnetischen Verhaltens von Metallen hervorheben wollen.

Recht einheitlich ist das Verhalten der mit *Cu*, *Ag*, *Au* beginnenden Reihen der „*B*-Untergruppen“, — d. h. also derjenigen Elemente, deren Atom innerhalb der Valenzelektronen eine mit 18 Elektronen vollbesetzte Schale $(ns)^2 (np)^6 (nd)^{10}$ besitzt; die außerhalb davon befindlichen Valenzelektronen füllen im freien Atom die $(n+1)s$ - und $(n+1)p$ -

Antimon, zu denen nach dem Gittertyp noch das *Arsen* hinzugehört, hat EHRENFEST (10) eine sehr anschauliche Deutung vorgeschlagen: Wollte man nach Gleichung (2), S. 327, aus dem Diamagnetismus auf den Atomdurchmesser schließen, so erhielte man unter extrem günstigen Annahmen z. B. für Bi mehr als das Doppelte des Atomabstands im Gitter. Der abnorm hohe Diamagnetismus soll daher nach EHRENFEST „geliefert werden durch Elektronenbahnen, die — im Kristallgitter fest orientiert — *mehr als ein Atom* umfassen“. Für diese Deutung spricht auch, daß die diamagnetische Suszeptibilität von Bi und Sb mit steigender Temperatur abnimmt und beim Schmelzen einen plötzlichen Sprung auf weniger als den zehnten Teil erfährt (46; 56; 59); die flüssigen Metalle besitzen also ganz normale Werte. Das elektrische Leitvermögen dagegen nimmt bei diesen Metallen abnormerweise beim Schmelzen zu; die im Gitter mehrere Kerne umkreisenden Elektronen würden in der Schmelze anscheinend zu Leitungselektronen.

Genau die gleichen Änderungen von Suszeptibilität und Leitvermögen beim Schmelzpunkt zeigt nun auch das *Gallium*, dessen χ_A in Tabelle 2 auch deutlich aus den Werten seiner Nachbarerlemente herausfällt, wenn es auch nicht die hohen Beträge von Bi und Sb erreicht. EHRENFEST vermutet daher auch hier die gleichen Bahnen um mehrere Atome im Gitter, und es ist interessant, daß auch Gallium ein Schichtengitter besitzt, wenn auch von komplizierterer Art als Bi und Sb oder Graphit; vgl. (8) sowie eine neue Strukturanalyse: (20a).

Ob EHRENFESTS Vorstellung in die modernere quantenmechanische Gittertheorie eingebaut werden kann, bleibt abzuwarten. Übrigens glaubt LANDAU (20), daß auch der von ihm quantenmechanisch berechnete Diamagnetismus der Leitungselektronen (vgl. S. 326) durch Gittereinflüsse so modifiziert werden kann, daß er den PAULISCHEN Paramagnetismus übersteigt und unter Umständen so abnorme Beträge annimmt, wie die Metalle der V. Gruppe zeigen. Hiernach würden die Elektronen offenbar durch das Magnetfeld auf bestimmte mehrere Atome umfassende Bahnen gezwungen.

Für eine bestimmtere Theorie dieses Diamagnetismus werden vermutlich auch verschiedene sehr merkwürdige experimentelle Befunde von Bedeutung sein, die in letzter Zeit an Wismut gemacht wurden:

DE HAAS u. VAN ALPHEN (45) fanden, daß die Suszeptibilität von Bi bei sehr tiefen Temperaturen eine sehr merkwürdige Feldabhängigkeit zeigt. Die Magnetisierung (σ) wächst nicht ständig proportional mit dem Feld (Abb. 4), sondern zwischen 5 und 7,5 und zwischen 10 und 15 k -Gauß wird die Zunahme plötzlich schwächer, oder es erfolgt sogar Abnahme (!) der Magnetisierung mit wachsendem Feld. Der Effekt ist außerordentlich stark von der Kristallrichtung abhängig (Abb. 5); er steht offenbar in Zusammenhang mit entsprechenden Unregelmäßig-

keiten im Verlaufe der Widerstandsänderung in einem longitudinalen Magnetfeld (Abb. 4). — Im Hinblick auf diese seltsamen Befunde ist es besonders wichtig, daß KAPITZA (50) bei höheren Temperaturen (-196° und $+18^{\circ}$ C) bis zu 300 *k*-Gauß strenge Proportionalität zwischen Magnetisierung und Feldstärke feststellte.

Der Diamagnetismus von *Sb* und *Bi* ist außerordentlich empfindlich gegen Fremdmetallzusatz, der, soweit er gelöst wird, schon in kleinster Konzentration den Diamagnetismus stark herabsetzt (ENDÔ [39]). Messungen an Einkristallen (GOETZ u. FOCKE [42]) zeigten nun, daß dieser Effekt außerordentlich stark von der Kristallrichtung und von der Temperatur abhängt; nur parallel zur Hauptachse erfolgt die Schwächung des Diamagnetismus, so daß durch die Zusätze die magnetische Anisotropie des *Bi* außerordentlich vergrößert wird, und zwar nimmt mit

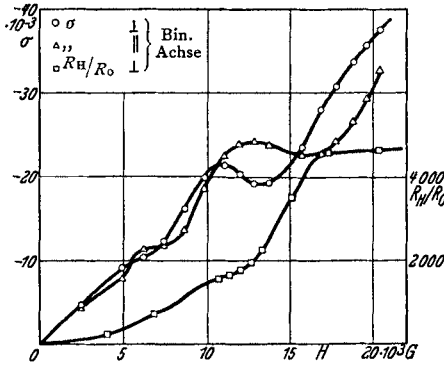


Abb. 4.

Magnetisierung σ u. longitud. magnet. Widerstandsänderung R_H/R_0 eines *Bi*-kristalls bei $14,2^{\circ}$ K. (aus DE HAAS u. VAN ALPHEN Commun. Leiden Nr. 212, 1931).

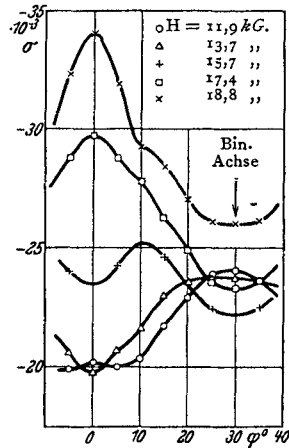


Abb. 5.

sinkender Temperatur der Effekt stark zu. Das geht nun sogar so weit, daß ein *Bi*-Kristall mit 3 Atomprozent *Sn* unter 0° C parallel zur Hauptachse paramagnetisch wurde, während er senkrecht dazu diamagnetisch blieb, — der Kristall zeigte „Metamagnetismus“.

Nach einstweilen noch nicht näher aufgeklärten Befunden (GOETZ, HASSLER, HERGENRÖTHER u. a. [43]) sollen *Bi*-Kristalle in ihren Eigenschaften (insbesondere Thermoelektrizität) dadurch beeinflußt werden, daß man sie in einem starken Magnetfeld kristallisieren läßt. Röntgenographisch konnte bei Anwendung von Präzisionsmethoden kein Unterschied zwischen innerhalb und außerhalb eines Magnetfeldes gewachsenen Kristallen gefunden werden.

Auch bei *Legierungen* kommt ein Diamagnetismus vor, der viel zu stark ist, um nur von den Elektronenbahnen der Atome herrühren zu

können; in den binären Systemen von Cu , Ag und Au mit mehrwertigen Elementen wie Zn , Al , Sn zeigen ihn (39) stets besonders ausgeprägt die sogenannten γ -Phasen, deren kompliziertes kubisches Gitter stets durch ein ganz bestimmtes Konzentrationsverhältnis der Atome zu den Valenzelektronen (13:21) bedingt ist, unabhängig von der Wertigkeit der Partner (vgl. z. B. [8]). Diese Phasen zeigen schlechten Metallcharakter, sie sind sehr brüchig und spröde und recht schlechte Leiter. In diesen Fällen ist es besonders deutlich, daß der hohe Diamagnetismus kein Atom-, sondern ein Kristallstrukturphänomen ist. Die Gitter der reinen Komponenten besitzen den gewöhnlichen schwachen Diamagnetismus oder sogar Paramagnetismus.

Die erwähnten Eigenschaften der γ -Phasen lassen vermuten, daß diese Gitter weniger metallischer als vielmehr homöopolarer Natur sind; so kommt BERNAL (1) dazu, abnorm großen Diamagnetismus geradezu als Hinweis auf *homöopolare Bindung* zu bewerten. Auch die von EHRENFEST vermuteten Elektronenbahnen um mehr als einen Kern sind ja nichts anderes als eine besondere Art homöopolarer Bindung, bei der das Elektron nicht einem Einzelatom, aber auch nicht der Atomgesamtheit des metallischen Riesenmoleküls zugehört. Daß lokalisierte homöopolare Valenzen, „Elektronenpaarungen“, zwischen benachbarten Atomen gerade bei den Elementgittern der B -Untergruppen eine entscheidende Rolle spielen, zeigen wunderbar anschaulich ihre Gitterstrukturen (BRADLEY, BERNAL, HUME-RUTHERY). Geht man von den Edelgasen im periodischen System rückwärts, so nimmt die Koordinationszahl im Gitter K (Zahl der nächsten gleich weit entfernten Nachbarn jedes Atoms) schrittweise zu; sie ist jedesmal gleich der Zahl der Lücken in der abgeschlossenen Achterschale. Durch die Elektronenpaarungen mit den Nachbaratomen wird also die Achterschale jedes Atoms gerade aufgefüllt. Diese Entwicklung ist zu Ende in der IV. Gruppe, wo die Zahl der Lücken die Zahl der Valenzelektronen erreicht. Es gilt die Beziehung:

$$K = 8 - n \leq n \quad (n: \text{Valenzzahl}). \quad (6)$$

In der III. Gruppe reichen die Valenzelektronen nicht mehr aus, um auf diese Weise Achterschalen herzustellen. Jetzt wird eine andere Tendenz wirksam: die *Tendenz zu möglichst hoher Koordinationszahl*, dem besonderen Kennzeichen der hochsymmetrischen *metallischen Strukturen*. Die Valenzelektronen werden nicht mehr paarweise zwischen zwei bestimmte, sondern zwischen zahlreiche Atome aufgeteilt, sie werden „freie“ Metallelektronen. Auch schon in der IV. und V. Gruppe macht sich die Tendenz zu hoher Koordinationszahl gegenüber der lokalisierten „Kovalenz“ bemerkbar, und zwar äußert sie sich mit steigendem Atomgewicht in wachsendem Maße, indem der Unterschied in den Abständen jedes Atoms zu den nächsten und zweitnächsten

Nachbarn immer geringer wird (BERNAL). Andererseits werden die typischen Metallstrukturen dichtester Packung in der II. und III. Gruppe noch nicht vollkommen erreicht, sondern erst bei den einwertigen Schwermetallen; diese Tatsache (zusammen mit anderen Eigenschaften dieser Metalle, wie der verhältnismäßig große Atomabstand, der niedrige Schmelzpunkt) veranlaßt HUME RUTHERY zu der Vermutung, daß in der II. und III. Gruppe die Valenzelektronen nur unvollständig abgespalten werden, daß sie vielmehr in beträchtlichem Maße in der abgeschlossenen s^2 -Zelle von Einzelatomen verbleiben. Auch diese Konfiguration der Elektronen könnte dann ebenso wie die Elektronenpaarung zwischen zwei Nachbarn Ursache eines Diamagnetismus werden, der bei diesen Elementen in keinem Fall vom Paramagnetismus der Leitungselektronen kompensiert wird.

Die betrachteten Erscheinungen deuten bereits an, daß homöopolare und metallische Bindung nicht so scharf voneinander zu trennen sind, wie zunächst vielfach angenommen wurde. Das äußert sich schon darin, daß die für homöopolare Bindung besonders charakteristische Diamantstruktur nicht auf Isolatoren beschränkt ist, sondern mit wachsendem Atomgewicht zunehmend metallischen Charakter annimmt. (Vielleicht beruht auch die Abnahme von $|\chi_A|$ beim Übergang von *Diamant* zu *Silizium* (Tabelle 2) auf dem beginnenden Metallcharakter infolge des Auftretens von Elektronen-Paramagnetismus, der die normale Zunahme des Atomdiamagnetismus übertönt.) Die quantenmechanischen Ansätze von SLATER (28) führen sogar dazu, die Anteile der beiden Arten von Bindungsenergie zu berechnen, die gleichzeitig im Gitter wirksam sein sollen: der homöopolaren Spinvalenzen zwischen je zwei benachbarten Atomen und der ungerichteten COULOMBSchen Anziehung bei Annäherung der Atome und Durchdringung ihrer Elektronenschalen. Durchgeführt ist diese Berechnung vorerst nur für die Alkalimetalle, doch versucht BERNAL (2) eine Abschätzung dieses Kräfteverhältnisses auch für die anderen Klassen von Metallen, um so, zunächst qualitativ, die Verschiedenheiten ihres empirischen Verhaltens verständlich zu machen.

Noch ein etwas anderes Aussehen gewinnen diese Verhältnisse bei HUND (17). Hier wird untersucht, unter welchen Bedingungen gleiche Atome zu einem isolierenden oder zu einem metallischen Gitter zusammentreten. Als Bedingung für den Nichtleiter (z. B. Diamant) ergibt sich: Zahl der Gitternachbarn $K =$ Zahl der Valenzelektronen $n =$ Zahl der Zustandsmöglichkeiten dieser Elektronen (Entartungsgrad) bei getrennten Atomen. In diesem Fall besetzen nämlich die Valenzelektronen des Gitters die kontinuierliche Folge von Zuständen, die durch Aufspaltung des Grundzustandes der isolierten Atome bei der Gitterbildung entsteht, *vollständig*; höhere Zustände folgen erst in einem endlichen Energieabstand. Erstreckt sich das Zustandskontinuum dagegen ohne Lücke über den mit Elektronen besetzten Bereich hinaus,

ist also die Anregungsenergie des Elektrons beliebig klein, so ist das Gitter ein metallischer Leiter. Das kann demnach auch dann der Fall sein, wenn die Valenzelektronen ausreichen zur Besetzung lokalisierter Valenzstellen zwischen den nächsten Gitternachbarn (z. B. in den metallisch leitenden Diamantgittern von Si , Ge , Sn).

HUND gelangt daher zur Unterscheidung folgender Gitterarten (Bindungstypen), wobei jedoch Übergangsfälle vorkommen:

1. Valenzgitter (die sowohl Isolatoren wie metallische Leiter sein können; Diamanttyp).

2. Schwer flüchtige Atomgitter ohne lokalisierte Valenzen (stets metallische Leiter; hohe Koordinationszahl).

3. Heteropolare Ionengitter (Isolatoren).

Zu diesen schwerflüchtigen Gittern kommen noch:

4. Leicht flüchtige Atomgitter (durch VAN DER WAALSSsche Kräfte zusammengehalten; Isolatoren).

Außer diesen Gittern mit gleichartigen Bindungskräften gibt es Gitter, in denen gleichzeitig verschiedene der 4 Bindungstypen wirksam sind, z. B. die Molekelgitter ($K=1$), Fadengitter ($K=2$) und Valenzschichtengitter ($K=3$), wie sie unter Befolgung der Regel (6) S. 337 die B-Elemente der VII., VI. und V. Gruppe des Systems bilden.

Die oben aufgeworfene Frage nach der Zahl der pro Atom abgespaltenen Leitungselektronen verliert hier ihren Sinn, da im Rahmen dieser Anschauungen die im allgemeinen zwar an bestimmten Valenzstellen festgelegten Bindungselektronen selbst metallische Beweglichkeit erlangen können.

III. Übergangsreihen

(Die unabgeschlossenen d -Schalen im Metallgitter).

Die an die Alkalimetalle anschließenden Elemente der „Übergangsreihen“ haben im Gegensatz zu den eben besprochenen Elementen innerhalb der Valenzelektronen eine abgeschlossene Achterschale $(ns)^2 (np)^6$. Außerhalb dieser Schale werden beim freien Atom zunächst die beiden $(n+1)s$ -Zellen aufgefüllt (I. und II. Gruppe); von der III. Gruppe an konkurrieren jedoch mit den $(n+1)s$ - die nd -Zellen, während die $(n+1)p$ -Zellen freibleiben. Die unvollständige Besetzung der d -Schale bedingt bekanntlich den Paramagnetismus und die Farbe der Ionen dieser Metalle.

Im festen Zustand zeigten sich diese Elemente *sämtlich paramagnetisch* (bzw. *ferromagnetisch*) bis auf zwei *Ausnahmen*: *Cäsium* ist nahezu unmagnetisch, ob seine Suszeptibilität schwach positiv oder negativ ist, steht noch offen; bei *Strontium* fand OWEN (56) Diamagnetismus, freilich nur durch Extrapolation wegen Eisenverunreinigung. Dieser aus der Reihe der übrigen Erdalkalimetalle herausfallende Befund erscheint jedoch noch sehr fraglich, (wenn auch OWENS Wert für Sr recht gut mit

dem für das ideale Metallmodell berechneten Wert übereinstimmt; vgl. Tabelle 3). Für das von OWEN ebenfalls diamagnetisch befundene Zirkon ergaben nämlich neue Messungen¹ an zuverlässigerem Material einwandfrei Paramagnetismus. OWEN hatte in diesem Fall vermutlich eine diamagnetische Al-Zr-Legierung in Händen.

Um einen Überblick über den Magnetismus der Übergangselemente zu ermöglichen, sind in Tabelle 3 die Suszeptibilitäten bei Zimmer-

Tabelle 3. Atomsuszeptibilität $\times 10^6$ Übergangsreihen².

Na + 12 + 15	Mg + 6 + 13	Al + 16							
K + 16 + 25	Ca + 44	Sc ?	Ti + 59	V + 77 + 123	Cr + 150	Mn + 490 + 580	Fe	Co	Ni
							Ferromagnetisch		
Rb + 6 + 18	Sr - 8 - 21	Y ?	Zr + 91	Nb + 120 + 154	Mo + 54 + 88	Ma ?	Ru ↗ + 43 + 44	Rh ↗ + 111 + 112	Pd ↘ + 555 + 589
Cs - 12 + 29	Ba + 44 + 124	La ?	Seltene Erd- metalle	Ta + 147 + 168	W + 41 + 61	Re ?	Os ↗ + 9,2 + 9,9	Ir ↗ + 24,9 + 25,7	Pt ↘ + 156 + 201
	Ra ?	Ac ?	Th + 19	Pa ?	U ↘ + 620				

temperatur angegeben. Wegen der Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus erscheint diese spezielle Temperaturwahl durchaus willkürlich. Doch sind die durch die Temperatur bedingten Suszeptibilitätsänderungen bei diesen Metallen, soweit sie überhaupt vorhanden sind, nicht beträchtlich; durchgängig sind sie viel geringer, als dem CURIESchen Gesetz $\chi T = C$ entspricht. Zu einem Größenvergleich, auf den es uns nur ankommt, reicht daher die eine Angabe völlig aus; auch diese ist, wie die Tabelle zeigt, in vielen Fällen noch unsicher genug. Durch Pfeile ist in der Tabelle angegeben, ob der Paramagnetismus mit steigender Temperatur sinkt oder steigt. Wo diese Angabe fehlt, ist keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit vorhanden.

Da sämtliche Übergangsmetalle die hochsymmetrischen, spezifisch metallischen Kristallstrukturen haben (8), kommt eine Anisotropie des Magnetismus bei ihnen wohl nicht in Frage.

Die Zusammenstellung in Tabelle 3 läßt nun im ganzen folgendes erkennen: In der ersten großen Periode, der „Eisenreihe“, nimmt der Paramagnetismus ständig zu, bis er bei Chrom und Mangan, die in Legierungen

¹ KLEMM, W. u. E. VOGT (noch unveröffentlicht).

² Vgl. Anmerkung 1 S. 333. Für Zr s. Anmerkung 1.

bereits ferromagnetisch sein können, übergeht zum Ferromagnetismus der drei Eisenmetalle. Die zweite Periode, die „Palladiumreihe“, zeigt im allgemeinen viel schwächeren Magnetismus. Ferromagnetismus wird bei den Endgliedern der Reihe nicht mehr erreicht. Die dritte Periode, die „Platinreihe“, beginnt in der ersten Hälfte (*Ba* und *Ta*) mit besonders starkem Paramagnetismus, während am Ende der Reihe (*Os*, *Ir*, *Pt*) der Paramagnetismus gegenüber der Palladium- und Eisenreihe weiter gesunken ist. Sehr charakteristisch ist am Ende der Perioden das Ansteigen in den beiden Reihen der Platinmetalle: *Ru*, *Rh*, *Pd* und *Os*, *Ir*, *Pt*. Wir haben also — vor allem am Ende der Perioden — ein verhältnismäßig klares, einheitliches Bild.

Für den Paramagnetismus der Übergangsmetalle gibt es von vornherein zwei *Erklärungsmöglichkeiten*: den *Paramagnetismus un abgeschlossener Ionen* und den *PAULISchen Elektronenparamagnetismus*. Diese beiden Typen sollte man eigentlich leicht unterscheiden können, einerseits durch die Temperaturabhängigkeit oder -unabhängigkeit, andererseits durch den Betrag der sich bei PAULI ja als sehr klein gegenüber dem von den Salzen her bekannten Ionenparamagnetismus ergibt. — Damit kommt man jedoch hier in Verlegenheit. Wir finden bei diesen Metallen sehr hohe paramagnetische Suszeptibilitäten, die die nach PAULI berechnete um 1—2 Zehnerpotenzen übertreffen, ohne Temperaturabhängigkeit. Man müßte also schon die oben erwähnte BLOCHSche Berücksichtigung des Potentialverlaufs im Gitter (5) für diese hohen Beträge verantwortlich machen.

Bei den *Erdalkalimetallen* und dem *Aluminium*, deren Ionen edelgasähnlich und daher diamagnetisch sind, ist dies die nächstliegende Erklärung. Wie Tabelle 4 zeigt, führt für *Mg* und *Sr* sogar die Berechnung nach dem „idealen Metallmodell“ zu befriedigender Übereinstimmung mit OWENS Messungen (Tabelle 3). *Ca* und *Ba* dagegen zeigen weit stärkeren Paramagnetismus. Für *Al* ergibt die Berechnung mit Hilfe des Gitterpotentials ebenfalls eine stark diamagnetische Abweichung gegenüber der Messung.

Tabelle 4.
Berechnete Atomsuszeptibilität. Erdalkalimetalle, Aluminium.

	χ_J	χ_E PAULI-LANDAU	χ_A berechnet
	Lösung (49)		
<i>Mg</i>	- 4,5	+ 9,3	+ 4,8
<i>Ca</i>	- 11,0	+ 14,2	+ 3,2
<i>Sr</i>	- 25,4	+ 16,2	- 9,0
<i>Ba</i>	- 39,9	+ 17,9	- 22,0
	Gitterpotential (26)		
<i>Al</i>	- 26,5	+ 8,3	- 18,2

Von den an die Erdalkalimetalle anschließenden *eigentlichen Übergangselementen* wird man erwarten, daß sie auch im Metallgitter unabgeschlossene Ionen haben und daß davon — mindestens zum Teil — ihr Paramagnetismus herrührt. Das ist wohl sicher der Fall bei den beiden Endgliedern ihrer Reihen *Palladium* und *Platin*. Diese Metalle befolgen nämlich — allerdings mit unverkennbaren Abweichungen — im großen ganzen doch das WEISSsche Gesetz $\chi(T - \Theta) = C$; und die aus der CURIE-Konstante C in der üblichen Weise berechneten Ionenmomente haben Werte (*Pd*: etwa 8, *Pt*: 8—13 WEISS-Magnetonen), die wenigstens größenordnungsmäßig nach der Quantentheorie für freie Ionen verständlich erscheinen, und zwar am besten für die einwertigen Pd^+ und Pt^+ .

Die Abweichungen vom WEISSschen Gesetz (41, 44, 55) werden einerseits durch den (temperaturunabhängigen) Atomdiamagnetismus bedingt, der allgemein, also auch bei Ionen mit Eigenmoment, vorhanden ist; andererseits treten bei tiefen Temperaturen stärkere, ihrer Natur nach noch nicht aufgeklärte Abweichungen auf, wie sie auch bei paramagnetischen Salzen recht häufig sind, der sogenannte „kryomagnetische Effekt“. Besonders komplizierte Verhältnisse erbrachte eine neue Untersuchung von Platin (38).

Aber auch abgesehen hiervon sei betont, daß für das physikalische Verständnis dieses Paramagnetismus die beträchtlichen negativen Θ -Werte („CURIE-Temperaturen“) einen einstweilen noch sehr dunklen Punkt bedeuten. In der WEISSschen Theorie (36) ist Θ ein Maß für das innere Molekularfeld, unter dessen Wirkung die immer wieder durch die Wärmebewegung gestörte Orientierung der Elementarmagnete erfolgt; dies Molekularfeld wäre bei negativem Θ dem äußeren Feld entgegengerichtet. Θ ist nun bei *Pd*: etwa -250° ; bei *Pt* -1000 bis -3500° . Es sieht eigentlich so aus, als sei dies bereits ein Übergang zu dem temperaturunabhängigen Paramagnetismus, den die Mehrzahl der Übergangsmetalle zeigt und für den $\Theta = -\infty$ würde (wie aus der üblichen graphischen Darstellung von $1/\chi$ gegen T hervorgeht). Hierfür versagt die WEISSsche Theorie natürlich vollständig. Damit erhebt sich die Frage, ob man nicht von einer Theorie des temperaturunabhängigen Paramagnetismus her die physikalische Bedeutung stark negativer Θ -Werte und vielleicht auch manche Abweichungen vom WEISSschen Gesetz wird aufklären können¹.

Bei den *vor Pd und Pt* und *vor Fe stehenden Übergangsmetallen* kommt außer dem temperaturunabhängigen sogar ein mit steigender Temperatur wachsender Paramagnetismus vor. In beiden Fällen ist eine Bestimmung der Ionenmomente nach dem LANGEVIN-WEISSschen Ansatz nicht möglich, doch scheint es zunächst wenig befriedigend, bei diesen Metallen

¹ *Anmerkung bei der Korr.*: Über neuere Deutungsmöglichkeiten einer Temperaturabhängigkeit nach dem WEISSschen Gesetz vgl. GORTER (11b).

allein den PAULI-BLOCHSchen Elektronenmagnetismus anzunehmen. Es müßten ja dann im Metallgitter auch sämtliche Elektronen der in den Ionen teilweise besetzten d -Schale abgespalten sein, so daß edelgasähnliche Ionen mit sehr hohen Ladungen zurückbleiben, was wenig wahrscheinlich erscheint.

Die Frage nach der Ionenladung und der Zahl der Leitungselektronen ist bei diesen Metallen besonders schwer zu beantworten. HUME-ROTHERY (13, 15) glaubt solche Schlüsse ziehen zu können aus gewissen regelmäßigen Beziehungen der Atomabstände im Gitter zur Ordnungszahl im Vergleich mit ähnlichen Beziehungen zwischen der Ordnungszahl und der Lage gewisser Elektronenniveaus im freien Atom. Seine Ergebnisse besagen, daß im Metallgitter die d -Schale tatsächlich zwar stärker von Elektronen entblößt ist, als im freien Atom, jedoch (von Cr bzw. Mo an) nicht vollkommen leer bleibt. Doch bedürften diese rein empirisch gefundenen Zusammenhänge wohl noch der theoretischen Fundierung.

Vielleicht ist aber die Frage nach der Zahl der pro Atom abgespaltenen Elektronen gerade bei den Übergangsmetallen gar nicht eindeutig zu beantworten. Wenn überhaupt ein Teil der d -Elektronen zu Metall-elektronen wird, die bei diesen Strukturen hoher Koordinationszahl sicherlich einer großen Anzahl von Atomen gemeinsam sind, so wird eine klare Unterscheidung zwischen den in der d -Schale der Ionen zurückgebliebenen und den abgespaltenen Elektronen kaum möglich sein. Durch die beim Zusammentritt der Atome zum Gitter auftretende Wechselwirkungsenergie wird dann offenbar die d -Schale der Atome überhaupt gesprengt und man muß die daraus entstehenden Elektronenzustände dem Gesamtsystem des Gitters zuordnen (vgl. HUND [17]).

So ist es dann auch nicht verwunderlich, wenn das magnetische Verhalten keine Schlüsse auf bestimmte Ionenmomente erlaubt. Zur theoretischen Behandlung des Magnetismus dieser Metalle erscheint also doch BLOCHS Ausgangspunkt der gegebene: Die Gesamtheit der Valenzelektronen im Potentialfeld der Atomionen zu betrachten. Doch ist in diesen Fällen hoher Ionenladung die Änderung an PAULIS Ansatz für ein freibewegliches Elektronengas sehr beträchtlich. Dem entsprechen die hohen Suszeptibilitäten, die bei diesen Metallen vorkommen.

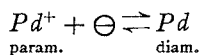
Daß gerade die letzten Glieder der Reihen, Pd und Pt , nach ihrem magnetischen Verhalten anscheinend einigermaßen definierte Ionen im Gitter haben, erscheint sehr einleuchtend. Nimmt man einwertige Ionen bei ihnen an, so ist deren d -Schale schon voll besetzt bis auf eine einzige Lücke, und jedes Atom hat ein Elektron zum Gas der Leitungselektronen beige-steuert.

Auch bei der Legierungsbildung der Übergangsmetalle macht sich in den letzten Gruppen der drei Reihen eine starke *Tendenz* bemerkbar, *im metallischen Zustande die d -Schale nach Möglichkeit aufzufüllen*. Bei

Palladium haben magnetische Messungen (VOGT [58]) gezeigt, daß in Mischkristallen mit *Au* und *Pt* die *d*-Schale des Pd^+ -Ions vervollständigt wird, wobei das *ungeladene diamagnetische Pd-Atom* entsteht. Ein entsprechender Vorgang ist die Bildung des diamagnetischen PdH^+ -Ions bei der Wasserstoffbeladung des Palladiums. In diesen Fällen wird eine Änderung der Quantenzustände der Metallatome im Gitter unmittelbar an starken Änderungen des Magnetismus erkennbar.

Derselbe Vorgang scheint auch bei Legierungen der *Eisenmetalle* mit Metallen aus den *B*-Untergruppen einzutreten. Es wurde (S. 336) bereits angedeutet, daß in den binären Legierungssystemen zwischen *Cu*, *Ag*, *Au* und zahlreichen anderen Metallen („Metalle II. Art“ [8]) Phasen von ganz bestimmtem Gittertyp bei solchen Zusammensetzungen auftreten, bei denen die Gesamtzahl der von beiden Legierungspartnern beigesteuerten Valenzelektronen zur Atomzahl in einem ganz bestimmten Verhältnis steht; es ist 2:3 für die β -Phase (kubisch raumzentriert), 21:13 für die γ -Phase (kubische Grundzelle von 52 Atomen), 7:4 für die ϵ -Phase (hexagonal). In diese „HUME-ROTHERYSche Regel“ (13) ordnen sich nun seltsamerweise an Stelle von *Cu*, *Ag*, *Au* auch die Eisenmetalle *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* ein, wenn man ihnen die *Valenzelektronenzahl* o zuschreibt (ECKMANN [9]; DEHLINGER [8]). Auch hier wie in den Mischkristallen des *Pd* binden offenbar die Atome der Übergangselemente ihre Valenzelektronen und füllen nach Möglichkeit ihre *d*-Schale auf, wenn ein Legierungspartner die für den Zusammenhalt des Gitters erforderlichen Metallelektronen zur Verfügung stellt.

In den *Pd-Au*-Mischkristallen müssen wir ein Gleichgewicht:



annehmen, das mit steigender *Au*-Konzentration sich nach rechts verschiebt. Hier sind also nicht alle Atome im Metallgitter im gleichen Zustand („Elektronenisomerie“ nach SWINNE [32]). Nähere Überlegungen (58) machen es wahrscheinlich, daß das nicht nur in den Mischkristallen, sondern schon im reinen *Pd*-Metall der Fall ist. Auch bei ferromagnetischen Metallen nimmt WOLF (37) an, daß zwei verschiedene Quantenzustände der Atome sich in einem bestimmten Gleichgewichtsverhältnis im Gitter befinden.

In solchen Fällen ist nun zu erwarten, daß auch die *Temperatur* einen Einfluß auf die *Lage des Gleichgewichts* zwischen den verschiedenen Atomzuständen haben kann. Damit taucht nun ein ganz neuer Anlaß für magnetische Änderungen mit der Temperatur auf. In der LANGEVIN-WEISSschen Theorie rührt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität allein von dem von der Wärmeenergie abhängigen Grad der Richtungsstörung ab und die Berechnung der Ionenmomente hat als wesentliche Voraussetzung, daß die Elementarmagnete und ihre Konzentration

selbst nicht beeinflußt werden durch die Temperatur. Gleichgewichtsverschiebungen mit der Temperatur machen also die WEISSsche Berechnungsweise völlig illusorisch.

Gerade der für die WEISSsche Theorie unverständliche Typ eines mit der Temperatur wachsenden Paramagnetismus, wie ihn z. B. *Rh* und in schwächerem Maße *Ru*, *Os* und *Ir* zeigen, deutet auf solche Gleichgewichtsverschiebung. Das wird besonders deutlich an KLEMMs Untersuchungen (51) über den *Übergang von metallischen zu Ionengittern*. In der Reihe *CuS*, *CuO*, *CuBr₂*, *CuCl₂*, *CuSO₄* erfolgt dieser Übergang vom Metall zum heteropolaren Salz ganz allmählich. Bei den Zwischengliedern, vor allem *CuO* und *CuBr₂*, verstärkt nun offenbar Temperaturerhöhung den salzartigen gegenüber dem in tiefen Temperaturen vorherrschenden metallischen Charakter. Das bedingt wegen des starken Ionenmagnetismus einen mit der Temperatur zunehmenden Paramagnetismus.

Es bleibt noch die auffälligste Erscheinung des Metallmagnetismus zu besprechen: der *Ferromagnetismus*. Dabei müssen wir uns in den Grenzen dieses Berichtes lediglich auf die Einordnung dieses aus dem Rahmen der übrigen Typen magnetischen Verhaltens scheinbar so gänzlich herausfallenden Phänomens beschränken.

Schon die *Weissche Theorie* (36) erkannte den Ferromagnetismus als einen Sonderfall von Paramagnetismus, der dadurch bedingt ist, daß die Gleichrichtung der Elementarmagnete in ferromagnetischen Stoffen ein außerordentlich starkes Molekularfeld hervorruft. So entsteht auch ohne ein äußeres Magnetfeld die „spontane Magnetisierung“, die erst durch beträchtliche Wärmeenergie bei der „CURIE-Temperatur“ Θ zerstört wird. Oberhalb dieser Temperatur zeigt die Substanz gewöhnlichen Paramagnetismus, der dem WEISSschen Gesetz $\chi(T - \Theta) = C$ gehorcht. Die vollkommene Gleichrichtung der Elementarmagnete bei der ferromagnetischen Sättigung in tiefen Temperaturen ermöglicht nun ebenfalls eine Bestimmung der wirksamen magnetischen Momente, wie die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus. So erweist sich in der Tat der Ferromagnetismus als von magnetischen Momenten derselben Größenordnung bedingt wie der Paramagnetismus. Eine genaue Übereinstimmung der Magnetonenzahlen, die ein- und derselbe Stoff im ferro- und paramagnetischen Zustandsgebiet zeigt, herrscht freilich nicht, ist nach der quantentheoretischen Behandlung des Problems auch nicht zu erwarten (37).

Rätselhaft blieb nur immer wieder die physikalische Natur des von WEISS hypothetisch eingeführten Molekularfeldes. Hier greift nun die moderne Quantenmechanik erfolgreich ein. HEISENBERG (12) hat gezeigt, daß die *quantenmechanische Wechselwirkung* zwischen den Metall-elektronen die Rolle des Molekularfeldes übernehmen kann. Wir sahen ja schon zu Anfang (S. 325), daß für die Elektronen des metallischen Riesen-

moleküls das PAULI-Prinzip gelten muß, das den Elektronenspins nur zwei Orientierungen zueinander erlaubt: parallel oder antiparallel. Während nun im allgemeinen für die frei beweglichen Leitungselektronen die antiparallele Orientierung die stabile ist, deren äußerst geringfügige Störung durch ein äußeres Magnetfeld zum Elektronenparamagnetismus führt, zeigt HEISENBERG, wie unter besonderen Umständen für eine gewisse Gruppe von Elektronen eine Parallelstellung bei tiefen Temperaturen stabil sein kann, was eine spontane Magnetisierung der Substanz bedeutet. Es ist die (noch keineswegs vollständig gelöste) Aufgabe der Theorie, im einzelnen die besonderen Bedingungen dafür zu berechnen; es sind ganz bestimmte Bedingungen der *Gitterstruktur* einerseits — Ferromagnetismus ist durchaus ein Kristallphänomen —, andererseits Bedingungen der *Elektronenkonfiguration der beteiligten Atome*.

Dieser zweite Punkt enthält die — uns hier besonders interessierende — Frage, warum unter der großen Zahl von Atomen nur *Fe*, *Co*, *Ni* und in Legierungen auch *Mn* und *Cr* Ferromagnetismus veranlassen können.

SWINNE (32) versucht, diese Frage zu beantworten. Die ferromagnetische Wechselwirkung soll nach ihm an die „gebundenen Außenelektronen“ geknüpft sein, d. h. an diejenigen Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen, die über die chemisch beobachtbare Maximalvalenz des Elements hinaus vorhanden sind. Dabei hat die Maximalvalenz (nach LONDON) auch einen quantentheoretisch scharf definierten Sinn: Termmultiplizität -1 . In der Eisenreihe nimmt sie von 1 (bei *K*) bis 7 (bei *Mn*) zu, um weiterhin wieder ebenso abzunehmen: *Fe* 6; *Co* 5; *Ni* 4; *Cu* 3. Da die Zahl der Außenelektronen nach *Mn* weiter steigt (*Fe* 8; *Co* 9; *Ni* 10), erhalten diese drei Elemente Außenelektronen, die keine Valenzbetätigung eingehen können und die nun nach SWINNE'S Vorstellung auch im Metallgitter nicht als Leitungselektronen abgegeben werden können. Diese mithin an die Atomrümpfe „gebundenen Außenelektronen“ sollen allein zur ferromagnetischen Wechselwirkung befähigt sein; und die Sonderstellung von *Fe*, *Co*, *Ni* wäre damit in der Tat erklärt. — Daß die quantenmechanische Wechselwirkung bei den homologen Elementen der Palladium- und Platinreihe nicht auftritt, begründet SWINNE durch eine Analogie: Bei der spektroskopischen Termanalyse der freien Atome hat sich herausgestellt, daß beim Übergang von leichteren zu schwereren Atomen innerhalb einer Gruppe die Koppelung zwischen den Spinvektoren verschiedener Elektronen abnimmt zugunsten der Koppelung zwischen Spin- und Bahnmoment eines Elektrons (16). Ebenso soll im Gitter die ferromagnetische Koppelung zwischen den Elektronenspins verschiedener Atome abnehmen.

Auf Grund quantenmechanischer Rechnungen behandelt SLATER (28) dasselbe Problem. Auch er kommt zu dem Schluß, daß die Elektronen der unvollständigen *d*-Schale die ferromagnetisch wirksamen sind. SLATER

berechnet die Wechselwirkung einer Anzahl von Atomen bei Änderung ihres Kernabstandes; danach sind bei kleinem Kernabstand, wenn die Schalen der in Wechselwirkung tretenden Elektronen sich berühren, stets die antiparallelen diamagnetischen Zustände am stabilsten. Für die Stabilität einer Parallelorientierung ist ein gewisser Abstand der Elektronenschalen Vorbedingung. Das ist im Gitter nur erfüllt für die Elektronen von inneren Schalen. Die Berechnung des Durchmessers der unabgeschlossenen d -Schale in der Reihe Sc bis Ni ergibt mit wachsender Kernladung ständige Abnahme, und unter Berücksichtigung der Gitterkonstanten folgt eine entsprechende Abstandsvergrößerung der d -Schalen von Nachbaratomen. Auch dieser Gesichtspunkt läßt bei den Endgliedern der Reihe die Vorbedingungen für Ferromagnetismus am günstigsten erscheinen.

SWINNE und SLATER erwähnen, daß auch das zweiwertige Cu im Gitter Ferromagnetismus veranlassen könnte; danach wäre möglicherweise am Ferromagnetismus der HEUSLERSchen Legierungen nicht nur das Mn , sondern auch das Cu maßgebend beteiligt.

IV. Metalle der seltenen Erden (Freie Zwischenschalen-Momente).

In den Tabellen 2 und 3 fehlt noch eine dritte Klasse von Metallen, die *Metalle der seltenen Erden*, die sich von den beiden besprochenen Klassen durch eine besondere Atomstruktur unterscheiden. Innerhalb der drei Valenzelektronen: $(5d)(6s)^2$ folgt zunächst eine abgeschlossene Achterschale: $(5s)^2(5p)^6$, erst dann die unvollständige $4f$ -Schale, die in der Reihe Cer bis Cassiopeium sich schrittweise mit 14 Elektronen auffüllt. Diese unabgeschlossene Schale bedingt das charakteristische optische und magnetische Verhalten der *einzelnen* seltenen Erden, während ihre geringe chemische Unterscheidbarkeit durch die unveränderliche Außenkonfiguration $(5s)^2(5p)^6(5d)(6s)^2$ verursacht ist. Von den Ionen der Übergangsreihen unterscheiden sich die seltenen Erden durch die diskret linienhafte Lichtabsorption und dadurch, daß ihre magnetischen Momente durch die von HUND (16) für freie Atome mit *normalen* Koppelungsverhältnissen der Drall- und Bahnimpulse gegebene Theorie zu berechnen sind. Die magnetischen Momente von Ionen der Übergangselemente entsprechen anderen Koppelungsverhältnissen und deuten an, daß die Bahnimpulse der magnetisch wirksamen Elektronen mit der Umgebung in Wechselwirkung treten. STONER (31) erklärt diese Verschiedenheit überzeugend aus den Unterschieden im Atombau. Bei den Übergangselementen sind paramagnetisch wirksam die Elektronen der höchsten Hauptquantenzahl, d. h. die „Valenzelektronen“, die hetero- oder homöopolare Bindungen bedingen; es ist leicht verständlich, daß diese Elektronen auch bei den Ionen im Salz oder in Lösung Wechselwirkungen

nach außen erfahren und daher magnetisch nicht „frei“ sich betätigen können. (Vgl. [11a; 29].) Bei den seltenen Erden dagegen ist die magnetisch wirksame Elektronengruppe ($4f$) gleichsam abgeschirmt durch eine abgeschlossene Schale von höherer Hauptquantenzahl [$(5s)^2 (5p)^6$]; erst dann folgen die Valenzelektronen. Genauer hat FERMI (11) durch Berechnung der $4f$ -Eigenfunktionen dieser Atome mittels einer statistischen Methode dargetan, inwieweit die $4f$ -Elektronen wirklich „innere“ sind. Ebenso wenig wie sie das chemische Verhalten mitbestimmen, können die $4f$ -Elektronen also in ihrem magnetischen Verhalten durch Wechselwirkung von außen gestört werden. Die magnetischen Momente der un abgeschlossenen $4f$ -Schale unterliegen also in

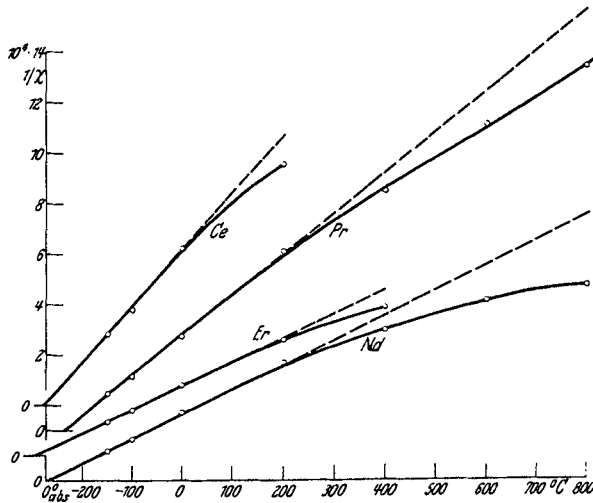


Abb. 6. Reziproke Massenssuszeptibilität von Cer, Praseodym, Neodym, Erbium.

Lösung und im Kristall völlig frei den konkurrierenden Einflüssen eines äußeren Magnetfeldes und der richtungstörenden Wärmebewegung; sie sind anscheinend *frei drehbar* gegen die Elektronengruppen höherer Hauptquantenzahl.

Es ist nun sehr interessant, daß sich offenbar dasselbe im magnetischen Verhalten der Elemente im metallischen Zustand äußert (VOGT [35]). Bekannt sind nur Messungen von OWEN (56) an vier Metallen: *Cer*, *Praseodym*, *Neodym* und *Erbium*. OWEN fiel bereits auf, daß es die einzigen Elemente sind, die einigermaßen gut das CURIESCHE Gesetz befolgen. Trägt man nun diese Messungen¹, wie üblich, in ein $1/\chi$ - T -Diagramm (Abb. 6), so ergibt sich bei tiefen Temperaturen gute Linea-

¹ Tabelle 5 der OWENSCHEN Arbeit enthält offenbar einen Druckfehler: für *Ce* bei 0° $\chi \cdot 10^6 = 12,0$ fällt vollkommen heraus; aus der Zahl der folgenden Spalte 4398 errechnet sich rückwärts $\chi \cdot 10^6 = 16,1$, das für unsere Abb. 6 verwandt wurde.

rität; die Θ -Werte sind bei *Ce* und *Nd* unmerklich, bei *Pr*: $+30^\circ$, bei *Er*: -20° . Bei höheren Temperaturen weichen alle vier Elemente vom CURIE-WEISSschen Gesetz ab; der Paramagnetismus bleibt stärker als diesem Gesetz entspricht. Die Abweichung läßt sich übrigens nicht darstellen als eine konstante temperaturunabhängige Zusatzsuszeptibilität, sie nimmt mit der Temperatur stark zu. Berechnet man aus der Neigung der geradlinigen Kurventeile nach WEISS die Magnetonzahlen, so ergeben sich die Werte in Tabelle 5, Spalte 2. Sie stimmen bemerkenswert gut mit den an Salzen der seltenen Erden gemessenen bzw. nach der HUNDSchen Theorie zu erwartenden Zahlen überein. Auffälligerweise entsprechen sie aber nicht bei allen vier Metallen dem dreiwertigen Ion, der in Verbindungen stark bevorzugten Valenzstufe; dies ist vielmehr nur bei Cer und Neodym der Fall. Das Praseodymion im Metall ist offenbar vierwertig; im metallischen Erbium scheint das sonst unbekannte einwertige Ion vorzuliegen, dessen Moment nach der HUNDSchen Theorie mit dem Yb^{3+} -Ion übereinstimmen muß.

Tabelle 5. Zahl WEISSscher Magnetonen.

Element	Metall (OWEN)	Ion	Messung		Theorie von HUND ³
			Salz ¹	Lösung ²	
<i>Ce</i>	11,0	<u>Ce^{3+}</u>	11,4	10,45	12,6
<i>Pr</i>	13,5	<u>Pr^{4+}</u>	13,8	—	
		Pr^{3+}	17,3; 17,8	16,95	17,8
<i>Nd</i>	17,0	<u>Nd^{3+}</u>	17,5; 18,0	17,13	18,0
<i>Er</i>	18,9	Er^{3+}	46,7; 47,0	47,42	48
		Er^{2+}	unbekannt		37
		Tu^{3+}	37,5; 35,6	—	
		<u>Er^{+}</u>	unbekannt		22,4
<u>Yb^{3+}</u>	22,5; 21,8	22,36			

Die zahlenmäßige Übereinstimmung mit den Ionenmomenten zeigt offenbar, daß die $4f$ -Schale der seltenen Erden auch im Metallgitter unverändert erhalten bleibt. Daß aber die einzelnen Elemente im metallischen Zustand sich durch die Zahl ihrer Valenzelektronen unterscheiden, und vor allem, daß das Erbium im Metallgitter eine sonst unbekannte Valenzzahl zu besitzen scheint, ist höchst unerwartet.

Dieser merkwürdige Befund findet jedoch eine überraschende Erklärung in der neuerdings von KLEMM (18) durchgeführten Systematik der seltenen Erden; diese beruht auf dem Vorkommen von Verbindungen

¹ MEYER, ST.: Physik. Z. 26, I, 478 (1925). — CABRERA, B.: C. r. Acad. Sci. Paris 180, 668 (1925).

² DECKER, H.: Ann. Physik. 79, 324 (1926).

³ HUND, F.: (16) Tabelle 78, S. 179. Die dort angegebenen BOHRschen Magnetonzahlen sind mit dem Faktor 4,97 auf WEISSsche umgerechnet.

anomaler Valenzstufe (zwei- und vierwertig), wobei ganz bestimmte Elektronenkonfigurationen der Ionen bevorzugt werden, analog dem Edelgastyp für Halogen- und Alkaliionen. Nächst den „meistbegünstigten“ edelgasähnlichen La^{3+} , Gd^{3+} - und Cp^{3+} -Konfigurationen (mit 0, 7 und 14 $4f$ -Elektronen)¹ werden von den Nachbarn auch noch angestrebt der Ce^{3+} - und Yb^{3+} -Typ (mit 1 und 13 $4f$ -Elektronen), die wir gerade im metallischen Praseodym und Erbium finden. Das Nd^{3+} -Ion bleibt im Metall dreiwertig; es müßte, um den Ce^{3+} -Typ zu erreichen, noch zwei weitere Elektronen abgeben und fünffach positiv werden, was wohl unwahrscheinlicher ist, als daß das Er^{3+} -Ion zur Bildung einer Yb^{3+} -Konfiguration zwei Elektronen wieder aufnimmt.

Ganz zwingend ist der Schluß vom Magnetismus auf die Wertigkeit des Ions übrigens nicht; es besteht prinzipiell die Möglichkeit, daß auch die dreiwertigen Ionen eine andere Elektronenkonfiguration und damit ein anderes magnetisches Moment annehmen, als in ihrem tiefsten Zustand nach der Theorie von HUND („Elektronenisomerie“ [32]).

Bei tiefen Temperaturen ließ das magnetische Verhalten des Metalls deswegen rein die Wirksamkeit des Ions erkennen, weil ihr gegenüber jeder andere dia- oder paramagnetische Effekt verschwindet. Die Abweichungen der Kurven (Abb. 6) von den Geraden bei höheren Temperaturen zeigen noch weitere paramagnetische Wirkungen an, offenbar von den Valenzelektronen herrührend. Sie überschreiten jedenfalls den PAULI-Magnetismus des Elektronengases vielfach. (Dieser bliebe selbst für die niedrigsten χ -Messungen der vier Metalle bei hohen Temperaturen nur in der Größenordnung von 1%.) Sie lassen also wiederum nach BLOCH auf stärkere Bindung der Valenzelektronen schließen, wobei die starke Zunahme des Effektes mit der Temperatur auffällt.

Bei den Metallen der seltenen Erden ermöglicht also das magnetische Verhalten mit sehr großer Wahrscheinlichkeit ganz bestimmte Aussagen über den Quantenzustand der Atome im Metallgitter, freilich nur über den Zustand und die Besetzungszahl der inneren $4f$ -Schale. Damit ergibt sich aber gleichzeitig die Zahl der metallischen Bindungselektronen pro Atom, über deren Zustand im einzelnen sich hier einstweilen noch ebenso wenig genaueres aus dem Magnetismus entnehmen läßt, wie bei den Übergangsmetallen.

¹ Daß auch das Gd^{3+} -Ion mit 7 $4f$ -Elektronen eine „edelgasähnliche“ Vorzugsstellung einnimmt, ist bei KLEMM näher begründet.

Literaturverzeichnis.

Allgemeineres über Metalle und Magnetismus.

1. BERNAL, J. D.: *Trans. Faraday Soc.* **25**, 367 (1929).
2. — *Metallwirtschaft* **9**, 983 (1930).
3. BETHE, H.: *Ann. Physik* (4) **87**, 109 (1928).
4. BITTER, F.: *Physic. Rev.* **36**, 978 (1930).
5. BLOCH, F.: *Z. Physik* **53**, 216 (1929).
6. BRADLEY, A. J.: *Philosophic. Mag.* **48**, 477 (1924).
7. COMPTON, A. H.: *J. Franklin Inst.* **192**, 145 (1921).
8. DEHLINGER, U.: *Röntgenforschung in der Metallkunde. Erg. exakt. Naturwiss.* **10**, 325 (1931); *Z. Elektrochem.* **38**, 148 (1932).
9. ECKMANN, W.: *Z. physik. Chem. (B)* **12**, 57 (1931).
10. EHRENFEST, P.: *Z. Physik* **58**, 719 (1929).
11. FERMI, E.: *Leipziger Vorträge 1928*, S. 95.
- 11a. GORTER, C. J.: *Paramagnetische Eigenschaften von Salzen. Arch. Musée Teyler* (3) **7**, 183, (1932).
- 11b. — *Physikal. Ztschr.* **33**, 546 (1932).
12. HEISENBERG, W.: *Z. Physik* **49**, 619 (1928).
13. HUME-ROTHERY, W.: *The Metallic State. Oxford* 1931.
14. — *J. Inst. Metals* **35**, 295 (1926).
15. — *Philosophic. Mag.* **9**, 65; **10**, 217 (1930); **11**, 649 (1931).
16. HUND, F.: *Linienpektren und periodisches System der Elemente. Berlin* 1927.
17. — *Z. Physik* **74**, 1 (1932).
18. KLEMM, W.: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **187**, 29 (1930); *Z. angew. Chem.* **44**, 250 (1931).
19. KULENKAMPPF, H.: *Ann. Physik* (5) **1**, 192 (1929).
20. LANDAU, L.: *Z. Physik* **64**, 629 (1930).
- 20a. LAVES, F.: *Naturwiss.* **20**, 472 (1932).
21. NORDHEIM, L.: *Ann. Physik* (5) **9**, 607, 641 (1931).
22. PAULI, W. jr.: *Z. Physik* **2**, 201 (1920).
23. — *Ebenda* **41**, 81 (1927).
- 23a. PEIERLS, R.: *Elektronentheorie der Metalle. Dieser Band*, S. 264.
24. ROSENFELD, L.: *Naturwiss.* **17**, 49 (1929).
25. ROSENFELD, L. u. WITMER: *Z. Physik* **49**, 534 (1928).
26. RUPP, E.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **9**, 79 (1930).
27. SIMON, F.: *Z. physik. Chem.* **109**, 136 (1924).
28. SLATER, J. C.: *Physic. Rev.* **35**, 509; **36**, 57 (1930).
29. SOMMERFELD, A.: *Atombau und Spektrallinien. 8. Kap., § 8. Zur Theorie des Magneton.* 5. Aufl. **1** (1931).
- 29a. STEINHAUS, W.: *Hdb. d. Physiol.* **XV. S. 147; XVI. S. 679** (1927).
30. STONER, E. C.: *Magnetism and Atomic Structure. London* 1926.
31. — *Philosophic. Mag.* **8**, 250 (1929).
32. SWINNE, R.: *Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern* **7**, 85 (1929).
33. TELLER, E.: *Z. Physik* **67**, 311 (1931).
34. UHLENBECK, G. E. u. S. GOUDSMIT: *Naturwiss.* **13**, 953 (1925).
35. VOGT, E.: *Z. Elektrochem.* **37**, 460 (1931).
36. WEISS, P. u. G. FOËX: *Le magnétisme. Paris* 1926.
37. WOLF, A.: *Z. Physik* **70**, 519 (1931).

Magnetische Experimentalarbeiten.

38. COLLET, P. u. G. FOËX: *Pt.* J. Physique et Radium (7) 2, 290 (1931).
39. ENDÔ, H.: Binäre Legierungen. Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) 14, 479 (1925); 16, 201 (1927).
40. FOCKE, A. B.: *Bi*-Kristalle. Physic. Rev. 36, 319 (1930).
41. FOËX, G.: *Pd, Pt.* Ann. Physique (9) 16, 174 (1921).
42. GOETZ, A. u. A. B. FOCKE: *Bi* mit Zusatz von *Sn* und *Pb*. Physic. Rev. 38, 1569 (1931).
43. GOETZ, A. u. M. F. HASSLER: Ebenda 36, 1752 (1930). — GOETZ, A. u. R. G. HERGENRÖTHER: *Bi*-Kristalle im Magnetfeld gezüchtet. Ebenda 40, 137 (1932).
44. GUTHRIE, A. N. u. L. T. BOURLAND: *Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.* Ebenda 37, 303 (1931).
45. DE HAAS, W. J. u. P. M. VAN ALPHEN: *Bi* bis 14° K. Commun. Leiden 212, 3 (1931).
46. HONDA, K.: Zahlreiche Elemente. Ann. Physik 32, 1027 (1910).
47. HONDA, K. u. Y. SHIMIZU: *Cu, Ag, Au, Pb, Al, Pt, Rh, Pd, Mo, Ba*: Verformungseinfluß. Sc. Rep. Tôhoku, Imp. Univ. 20, 460 (1931).
48. HONDA, K. u. T. SONÉ: Graphit. Ebenda 2, 25 (1913).
49. IKENMEYER, K.: Alkali- und Erdalkalihalogenide gelöst. Ann. Physik (5) 1, 169 (1929).
50. KAPITZA, P.: *Bi* bis $3 \cdot 10^5$ Gauß. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 131, 243 (1931).
51. KLEMM, W. u. W. SCHÜTH: *Cu*-Verbindungen. Z. anorg. u. allg. Chem. 203, 104 (1931).
52. LANE, C. T.: *Na, K, Rb, Cs.* Philosophic. Mag. (7) 8, 354 (1929); Physic. Rev. 35, 977 (1930).
53. MCLENNAN, RUEDY, R. u. E. COHEN: *Na, K, Rb, Cs.* Proc. roy. Soc. Lond. (A) 116, 468 (1927). — *Zn-, Cd*-Kristalle. Ebenda 121, 9 (1928).
54. MONTGOMERY, C. G.: *Cu*-Kristalle. Physic. Rev. 36, 498 (1930).
55. ONNES, KAMERLINGH u. E. OSTERHUIS: *Pd.* Comm. Leiden 139, 58 (1914).
56. OWEN, M.: Zahlreiche Elemente. Ann. Physik (4) 37, 657 (1912).
57. SUCKSMITH, W.: *Na, K, Rb, Cs.* Philosophic. Mag. (7) 2, 21 (1926).
58. VOGT, E.: Binäre Systeme: *Au—Cu, Au—Ag, Pd—Au, Pd—Pt.* Ann. Physik (5) 14, 1 (1932).
59. WEBSTER, W. L.: *Bi*, Sprung beim Schmelzpunkt. Proc. Roy. Soc. A. 133, 162 (1931).

Kristallstruktur der Silikate¹.

Von E. SCHIEBOLD, Leipzig.

Mit 33 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Erster Teil.	Seite
I. Einleitung		354
II. Koordinationspolyeder, Grenzquotienten und PAULINGSches Prinzip		356
III. Silikate mit isolierten $[SiO_4]$ -Tetraedergruppen (Inseltetraedergitter)		367
a) Allgemeine struktur-chemische Betrachtungen		367
b) Orthosilikate mit hexagonaler bzw. pseudohexagonaler Packung		370
1. Phenacitgruppe. 2. Olivingruppe.		
c) Pseudohexagonale Einlagerungsstrukturen		372
1. Humitgruppe.		
d) Kubische bzw. pseudokubische Packungen		372
1. Cyanit. 2. Titanit. 3. Granatgruppe. 4. Zirkongruppe.		
5. Eulytin.		
e) Pseudokubische Einlagerungsstrukturen		376
1. Staurolith.		
f) Gemischt pseudokubische bzw. pseudohexagonale Einlagerungsstrukturen		377
1. Topas.		
g) Tetragonale bzw. pseudotetragonale Strukturen		378
1. Sillimanit. 2. Andalusit.		
h) Tetragonale bzw. pseudotetragonale Einlagerungsstrukturen .		379
1. Vesuvian.		
IV. Silikate mit begrenzter Zahl verbundener $[SiO_4]$ -Tetraeder . . .		381
a) Typus $[Si_2O_7]^{-6}$. 1. Thortveitit		381
b) Typus $[Si_3O_9]^{-6}$. 1. Benitoit		381
c) Typus $[Si_6O_{18}]^{-12}$. 1. Beryll		383
V. Silikate mit ketten- und bandförmig verknüpften $[SiO_4]$ -Tetraedern		383
a) Pyroxen (Augit)		383
1. Reihe der monoklinen Pyroxene. 2. Reihe der rhombischen Pyroxene. 3. Reihe der triklinen Pyroxene.		
b) Amphibol (Hornblende)		387
1. Reihe der monoklinen Amphibole.		
a) Tonerde- und alkalifreie bzw. arme Amphibole		
β) Tonerde- bzw. Fe_2O_3 -reiche und alkaliarmer Amphibole		
γ) Tonerde- bzw. Fe_2O_3 -reiche und alkalireiche Amphibole		
2. Reihe der rhombischen Amphibole.		
3. Reihe der triklinen Amphibole.		

¹ Mitt. a. d. Inst. f. Min. u. Petr. d. Univ. Leipzig, N. F. Nr. 324.

VI. Silikate mit netzartig verknüpften $[SiO_4]$ -Tetraedern (Schichtengitter)	399
a) Reihe der pseudohexagonalen Schichtengitter	399
1. Beziehungen zu den Ketten- und Bandgittern.	399
2. Allgemeines über die Struktur der Glimmer bzw. ähnlichen Mineralien	401
3. Talk- und Pyrophyllitreihe	405
4. Gruppe der eigentlichen Glimmer	405
5. Gruppe der Sprödglimmer (Chloritoide)	407
6. Gruppe der Chlorite	408
7. Kaolinreihe	411
8. Serpentinreihe	412
b) Reihe der tetragonalen bzw. pseudotetragonalen Schichtengitter	417
1. Apophyllit	417
2. Melilithgruppe	419
VII. Schlußbemerkung zum ersten Teil.	421
Tabellen I—III nebst Erläuterungen.	422
Literaturverzeichnis zum ersten Teil	430

Zweiter Teil¹.

VIII. Silikate mit drei dimensional verknüpften Tetraedergruppen (Räumliche Tetraederverbände)	
a) Allgemeines	
b) Hexagonale bzw. pseudohexagonale Tetraederverbände	
a) mit geschlossenen Sechseringen: 1. Tridymit. 2. Nephelin. 3. Kaliophililit. 4. Cancrinit- und Davyngruppe. 5. Beryll und Cordierit	
β) mit offenen Sechseringen: 1. α - und β -Quarz	
c) Tetragonale bzw. pseudotetragonale Tetraederverbände	
a) mit geschlossenen Viererlingen: 1. Skapolithgruppe. 2. Feldspatgruppe. 3. Danburit	
β) mit offenen Viererlingen: 1. Natrolith. 2. Scolecit und Edingtonit	
d) Kubische bzw. pseudokubische Tetraederverbände	
a) Netzwerke mit geschlossenen Hohlräumen: 1. Sodalithgruppe. 2. Helvingruppe	
β) Netzwerke mit offenen Hohlräumen: 1. Cristobalit und 2. Carnegieit. 3. Analcim	
IX. Tabellarische Übersicht über die bisher bekannten Silikatstrukturen nebst Erläuterungen	
X. Tabelle unvollständig bekannter Strukturen	
XI. Allgemeine Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften bei Silikaten	
a) Mechanische Eigenschaften: 1. Härte und Festigkeit. 2. Spaltbarkeit	
b) Morphologische Eigenschaften	c) Optische Eigenschaften
d) Thermische Eigenschaften	e) Folgerungen
Tabelle IV. Nachträge zum 1. Teil	
XII. Schlußbemerkung. Literaturverzeichnis zum 2. Teil	

¹ Der Bericht über die Kristallstruktur der Silikate überschreitet den mit dem Verfasser vereinbarten Umfang so weit, daß ein großer Teil davon (hier als zweiter Teil bezeichnet) für den nächstjährigen Band der Ergebnisse zurückgestellt werden muß. Der Herausgeber.

Erster Teil.

I. Einleitung.

Es wurde schon frühzeitig erkannt, daß diejenige Gruppe von Mineralien, die als die Salze der verschiedenen Kieselsäuren angesehen werden können, die sogenannten Silikate, weitaus das größte und interessanteste Arbeitsgebiet der gesamten Mineralogie darstellen. Begründet ist dies wohl hauptsächlich darin, daß einmal rein zahlenmäßig die meisten Mineralien dieser Gruppe angehören, und daß andererseits diese Mineralien die Hauptgesteinsgemengteile desjenigen Teiles der Erdrinde darstellen, der direkt von uns erschlossen werden kann. Sie bilden den Hauptteil der Eruptiv- und Sedimentgesteine und der kristallinen Schiefer, von denen allein die erstgenannten 95% der festen Erdrinde einnehmen (6).

Während die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, vor allen Dingen durch den Ausbau der Stereochemie, außerordentliche Erfolge errungen und zu durchaus unbestrittenen Ergebnissen geführt hat, ist die Chemie der Siliziumverbindungen noch weit von diesem Ziel entfernt. Gilt dies schon von den Schmelzen und Lösungen und den Vorstellungen der in Silikatschmelzflüssen enthaltenen Moleküle, so war die Frage der Konstitution der festen kristallisierten Silikate bis vor kurzem noch völlig ungeklärt (7).

Die Schwierigkeit einer klaren Erkenntnis liegt vor allen Dingen darin begründet, daß hier die Methoden versagen welche sonst in der anorganischen Chemie zu günstigen Resultaten geführt haben, und in noch höherem Maße die Methoden der organischen Chemie. Es ist nicht möglich, in den Silikaten örtlich lokalisierte Reaktionen vorzunehmen, die für bestimmte chemische Gruppen charakteristisch sind, vielmehr tritt eine radikale Zerstörung der Verbindung ein, wenn das Si angegriffen wird. Wie wir noch sehen werden, hängt dies eng mit der Tatsache zusammen, daß der Charakter der chemischen Bindung bei den Silikaten ein anderer ist als bei den Molekülgittern der organischen Verbindungen (32). Eine Reihe von Gründen sprechen dafür, daß die Silikate und Alumosilikate im allgemeinen typische Ionengitter sind. Die Silizium-Sauerstoff-Raumgebilde wirken nach außen hin wie komplexe Anionen, die durch die Metall-Kationen abgesättigt werden. In erster Näherung kann man sie als aus Si^{+4} und O^{-2} -Ionen aufgebaut denken, es ist aber auch eine valenzartige Verknüpfung möglich. (V. M. GOLDSCHMIDT [15e].) Zum mindesten besteht ein Übergang von rein polarer zu unpolarer Bindung; was man auch daraus schließen kann, daß nach röntgenographischen Versuchen von W. L. BRAGG dem Si und O in der $[SiO_4]$ -Gruppe bei vielen Silikaten weder $10 + 10$ Elektronen, entsprechend dem vollständig ionisierten Zustand, noch $14 + 8$ Elektronen, entsprechend dem nicht ionisierten

Zustand zukommen, sondern dem Si durchschnittlich 12,47 Elektronen, dem O 8,95 Elektronen (17b)¹. Mit dieser Auffassung steht auch die Tatsache im Zusammenhang, daß die gerade bei organischen Verbindungen besonders zahlreichen beobachteten Isomeriefälle und polymorphen Modifikationen bei Silikaten nur selten beobachtet werden.

Es ist somit nicht zugänglich, aus den Vorstellungen über die Molekularkonstitution von Silikatschmelzen Schlüsse auf die Konstitution im festen kristallisierten Zustand zu ziehen, ebensowenig wie durch den chemischen Abbau von festen Silikaten (z. B. durch Behandlung mit Gasen, Säuren und verdünnten Lösungen) eindeutige Aussagen über die vorhandenen „Moleküle“ gemacht werden können (G. TSCHERMAK, 5). Die Schwierigkeit der Konstitutionsbestimmung von Silikaten wird noch dadurch vermehrt, daß sie in vielen Fällen feste Lösungen nicht nur mit analog konstituierten Silikaten bilden, sondern auch Oxyde wie Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , FeO (bzw. Hydroxyde) aufnehmen, so daß die stöchiometrische Zusammensetzung bei komplizierten Silikaten in vielen Fällen noch recht unklar ist. Daneben können auch mechanische Gemenge und häufig Additionsprodukte auftreten, und es ist in vielen Fällen nicht einmal klar, ob es sich um submikroskopische Verwachsungen oder um echte Mischkristallbildung handelt. Gerade in neuester Zeit ist diese Frage durch die wichtigen Arbeiten von J. JAKOB (24, 25) über die Konstitution der Glimmer wieder aufgerollt worden, nachdem sie ja bereits viel früher von MALLARD aufgeworfen wurde.

Erst die Röntgenuntersuchung ermöglichte eine befriedigende Aufklärung der Konstitution der wichtigsten Silikate im kristallisierten Zustand. Der hierbei einzuschlagende Weg ist schon wiederholt in allen Einzelheiten in der Literatur beschrieben worden (23), so daß er hier nur in groben Zügen angeführt zu werden braucht. Infolge der niedrigen Symmetrie, die bei weitaus den meisten Silikaten vorherrscht, führt die Pulvermethode nur in den wenigsten Fällen zum Ziel. Weitaus sicherer und in den meisten Fällen ausreichend sind dagegen die Methoden, wie sie von BRAGG (27) einerseits und SCHIEBOLD (28), POLANYI (29) und WEISSENBERG (30) andererseits angegeben wurden. Der Vorzug der BRAGGSchen Methode ist dabei der, daß man außer den auftretenden Netzebenen gleichzeitig durch die absoluten Intensitätsmessungen wertvolle quantitative Aufschlüsse über die Lage der Atome bzw. der Ionen im Kristallgitter erhält. Die Drehkristallmethode dagegen gestattet nur relative Intensitätsmessungen. Sie hat aber den Vorteil, daß man mit sehr wenigen Aufnahmen eine große Statistik und sichere Indizierung der vorhandenen Netzebenen erhält. Durch photometrische Messungen mittels geeigneter Vergleichssubstanzen (Kalkspat, Steinsalz usw.) lassen

¹ Nach TAYLOR spricht auch die Lage der ultraroten Eigenfrequenzen der BX_4 -Gruppe für eine semi-polare Bindung (26).

sich auch hier die relativ gefundenen Intensitäten auf ein absolutes System beziehen.

Eine vom Verf. angegebene Methode (23) der vollständigen Strukturbestimmung von Silikaten sei im folgenden kurz beschrieben. Man bestimmt zunächst nach der Schwenkmethode durch Vergleichsaufnahmen mit geeigneten Vergleichssubstanzen (Kalkspat, Gips usw.) die Gitterkonstanten, wobei eine Genauigkeit von $1-2/\infty$ mit Leichtigkeit zu erreichen ist. Schichtlinienaufnahmen um die Achsen $[100]$, $[010]$ und $[001]$ liefern dann eine Bestätigung der Identitätsperioden in Richtung dieser Achsen. Die Ermittlung der Identitätsperioden aus Schichtlinienaufnahmen um die Achsen $[110]$, $[101]$, $[011]$ und $[111]$ führen zur eindeutigen Bestimmung der Translationsgruppe. Die Raumgruppe ergibt sich dann ohne weiteres aus den mit Hilfe des reziproken Gitters indizierten Schwenkaufnahmen. Größere Schwierigkeiten verursacht bei den Silikaten schon die Bestimmung der Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle, da hierzu eine genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung erforderlich ist. Letztere ist aber namentlich bei den komplizierten Silikaten mit großer Vorsicht zu betrachten, da die chemischen Analysen der komplexen Silikate infolge der dabei auftretenden Schwierigkeiten immer noch mit Fehlern behaftet sind und die bisherige Deutung prinzipielle Mängel aufweist. Aber auch hier sind besonders in letzter Zeit durch die Arbeiten von JAKOB (24, 25), KUNITZ (31), MACHATSCHKI (32) und anderen wesentliche Fortschritte gezeitigt worden. Aus den Intensitäten der Interferenzen lassen sich dann unter Zuhilfenahme gewisser Grundvorstellungen über die Größe, die Wirkungsbereiche und die gegenseitige Beeinflussung der Gitterbausteine, wie sie von BRAGG (17), V. M. GOLDSCHMIDT (15), P. NIGGLI (13/14) und anderen entwickelt worden sind, die Lage derselben im Gitter bestimmen. Der Weg hierzu ist allerdings noch recht mühevoll und mit zahlreichen Rechnungen verbunden, wird aber andererseits durch die Anwendung der allgemeinen Erkenntnisse über die Gitterbausteine und ihre gegenseitigen Wechselwirkungen, andererseits durch die ständige Verbesserung der Röntgenmethodik (FOURIER-Analyse usw.) wesentlich erleichtert.

II. Koordinationspolyeder, Grenzquotienten und PAULINGSches Prinzip.

V. M. GOLDSCHMIDT (15a) hat als fundamentales Gesetz aufgestellt, daß die Kristallstruktur abhängig ist von der Größe, Gestalt und Polarisierbarkeit der Kristallbausteine. Aus der angenäherten Konstanz der Atom- und Ionenradien und der Kugelsymmetrie der stabilen Edelgaskonfigurationen der Ionen läßt sich folgern, daß sich die Ionen mit möglichst zahlreichen ungleichnamigen Ionen umgeben und so auch in Kristallen Koordinationspolyeder bilden. Nach PAULING läßt sich dies auch theoretisch verständlich machen, insofern als bei der Entwicklung des Gitterpotentials auf einen Gitterpunkt, z. B. ein Kation, die ersten Glieder, welche von den benachbarten Anionen herrühren, die Hauptrolle spielen. Bereits durch diese Ionen wird die Ladung des Zentralions weitgehend kompensiert. Der Ansammlung von Ionen um ein Zentralion wird aber dadurch eine Grenze gesetzt, daß bei genügend großer Anzahl

der umgebenden Ionen, z. B. der Anionen, welche ein Kation umgeben, die Abstoßungskräfte zwischen diesen zu groß werden, wodurch auch der Abstand Kation—Anion wächst. Geschieht dies über ein gewisses Maß hinaus, so wird das Koordinationspolyeder instabil. Dafür sind gewisse Grenzquotienten maßgebend, worauf besonders von MAGNUS (33), V. M. GOLDSCHMIDT, F. HUND (34) u. L. PAULING (35/36) hingewiesen wurde.

Diese Komplexbildung steht prinzipiell im Einklang mit dem von A. WERNER in die anorganische Chemie eingeführten Begriff der Koordinationsverbindungen (komplexe Verbindungen) (37). Es lassen sich aber die WERNERSCHEN Vorstellungen nicht unmittelbar auf die Konstitution der entsprechenden Atomanordnungen im festen, kristallisierten Zustand übertragen. Im letzteren ist ja durch die kondensierte Aneinanderlagerung der Atome bzw. der Ionen eine viel größere Möglichkeit zu Wechselwirkungen gegeben, die ihrerseits wieder zu grundlegenden Umwandlungen führen können (20).

In der Tat haben die bisherigen Konstitutionsforschungen ergeben, daß in den Kristallen der Silikate im Gegensatz zu den Kohlenstoffverbindungen keine abgeschlossenen Moleküle auftreten, sondern daß sie Koordinationsgitter sind¹, insofern als reguläre Baugruppen (Anionen) von O^{-2} , $(OH)^{-1}$, F^{-1} -Ionen existieren, welche die Metallionen (Kationen) umgeben und mit ihnen oft räumlich eng verknüpft sind. Durch die bekannten Untersuchungen von BRAGG (17) und besonders V. M. GOLDSCHMIDT (15) ist festgestellt, daß diese negativen Ionen in Kristallgittern den größten Durchmesser haben (etwa 2,7 Å). Ihr Anteil am Kristallvolumen ist somit außerordentlich groß.

Die einfachsten Gruppen von Anionen, welche bei der räumlichen koordinativen Umgebung der Kationen auftreten, sind die der Tetraederanordnung und die Oktaederanordnung. Diese treten in der Regel in einfachen Verbindungen auf (13/14) und sind auch in den Silikaten sehr häufig.

Ist das Zentralion relativ klein gegenüber den O^{-2} -Ionen, so wird die Gestalt der Gruppe $[RO_4]$ im wesentlichen durch die Abstoßung zwischen benachbarten O^{-2} -Ionen bedingt. Die Form der Gruppe ist genau tetraedrisch oder nur wenig verzerrt, die Kante des Tetraeders ist im Mittel 2,5—2,7 Å (TAYLOR). Dies finden wir besonders bei den Ionen, wie Si^{+4} , Ge^{+4} , Be^{+2} , S^{+6} , Se^{+6} , Mn^{+7} , Cl^{+7} , Cr^{+6} , P^{+5} , As^{+5} , V^{+5} und häufig auch bei Al^{+3} , Zn^{+2} , welche eine Übergangsstellung einnehmen, und B^{+3} (GOLDSCHMIDT).

Die Ionen Fe^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+1} , Ga^{+3} , Cr^{+3} , Ti^{+4} , Nb^{+5} , Ta^{+5} sind größer und bringen sowohl eine Aufwei-

¹ Auf die Anwesenheit von Ionen in Silikatgittern weist sowohl die Additivität der Brechungsindizes und der spezifischen Wärme, wie besonders die elektrolytische Leitfähigkeit und Ionenwanderung hin (5).

tung, wie eine Verzerrung der umgebenden O^{-2} -Ionen mit sich, so daß eine oktaedrische Umgebung bevorzugt wird, doch ist auch hier der Abstand benachbarter O^{-2} -Ionen ziemlich konstant und etwas größer als $2,7 \text{ \AA}$ (17b).

Bei den Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle wie Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , $(NH_4)^+$ und Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} usw. sowie der seltenen Erden, welche mit dem O^{-2} -Ion vergleichbare Größen haben, ist die Anordnung der O^{-2} -Ionen um das Zentralatom nicht mehr allein durch die Abstoßungskraft von $O^{-2}-O^{-2}$ bestimmt, sondern wesentlich von den Kräften zwischen Anion und Kation abhängig. Dadurch folgt eine mehr unregelmäßige Umgebung und stärkere Verzerrung der Koordinationspolyeder (36). Oft treten auch bei so großen Ionen höhere Koordinationszahlen, z. B. 5, 7, 8, 9 und 12 auf, wie aus den später zu erörternden Strukturen ersichtlich ist. Unter Umständen kann auch eine beträchtliche Polarisierung der Anionen auftreten, die zu unsymmetrischer Umgebung führt. (Ketten- und Schichtengitter) (vgl. 20).

Die Isomorphie läßt sich in anschaulicher Weise so auffassen, daß ein Ersatz von Atomen (bzw. Ionen) im Kristallgitter mit annähernd gleicher Größe und ähnlichem Kraftfeld eintritt, wobei die positiven und negativen Valenzen im Gleichgewicht stehen. Die Valenzbilanz des Kristallgebäudes beim Ersatz von Ionen ungleicher Ladung kann auf verschiedene Weise gewahrt bleiben, was an Hand der PAULINGschen Regeln (36) verständlich wird. (Beispiele s. u.) Damit wird in ungezwungener Weise erklärt, daß sich die kleinen Ionen, wie Si^{+4} , Al^{+3} , Be^{+2} , Li^{+1} , Ge^{+4} , Ga^{+3} , Fe^{+3} in Silikaten weitgehend ersetzen können, obgleich ihre Wertigkeit ganz verschieden ist (15).

Die isomorphe koordinative Vertretung des Si^{+4} durch Al^{+3} ist lange bekannt und seit 1919 von JAKOB (38) und NIGGLI (39) besonders betont worden. MACHATSCHKI hat 1928 gezeigt, daß es auch für Be^{+2} gilt (40). Der Ersatz von Si^{+4} durch Ge^{+4} und Ga^{+3} ist, wie besonders V. M. GOLDSCHMIDT in ausführlichen Untersuchungen dargelegt hat, von (41, 42) größter geochemischer Bedeutung, im Hinblick auf das Vorkommen dieser seltenen Elemente.

Ebenso tritt ein Ersatz der größeren Ionen ein, wenn ihre Dimensionen vergleichbar sind, so z. B. von Mg^{+2} , durch Fe^{+2} , Ca^{+2} im Augit und den Hornblenden oder von Na^+ , Ca^{+2} durch K^+ , Cs^+ , Ba^{+2} , Sr^{+2} z. B. in den Feldspäten, Nephelinen usw. (32, 43). Auch wird es an Hand der Ionen-durchmesser verständlich, daß das Ion O^{-2} durch Hydroxyllion $(OH)^{-1}$ oder F^{-1} -Ion ersetzt werden kann, wie es besonders schön in der Topasstruktur und Glimmerstruktur zu sehen ist.

Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß die Ionenradien keine physikalisch exakt definierten Größen sind, sondern wesentlich von der Wechselwirkung der Nachbarionen, sowie von physikalisch-chemischen Zustandsgrößen (Temperatur, Druck usw.) abhängen. Die Bevorzugung

gewisser Koordinationszahlen ist nur bei relativ einfach gebauten Strukturen und bei kleinen hochgeladenen Ionen die Regel. Je niedriger die Ionenladung ist, um so mehr wird die scheinbare Größe des Ions durch das umgebende Kraftfeld beeinflusst und damit rückwirkend auch die Art der Umgebung. So können z. B. die „großen“ Ionen (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}) in Zwölferkoordination besonders dann leicht auftreten, wo sie als Hohlraumfüllung zur Neutralisierung eines in sich verknüpften Anionengerüsts, z. B. im Feldspat, Nephelin, Analcim und Zeolithen dienen. Der Abstand $\overset{I}{M}-O$ bzw. $\overset{II}{M}-O$ kann dann bis auf mehr als 3 Å steigen. Andererseits ist es auch nicht gleichgültig, welche Kationen als Partner an den Bindungen mit gemeinsamen Anionen teilnehmen. Bei tetraedrischer Verknüpfung mit Atomen, wie Si^{+4} mit nicht mehr rein polarer Bindung, an Sauerstoff wirkt die teilweise Abschirmung der Elektronenwolke der O^{-2} -Ionen auf die Bindung an das vikariierende Metallion zurück, welches dann ebenfalls nicht rein koordinativ gebunden wird. So werden unter solchen Umständen Metallionen in Viererkoordination eingebaut (Al^{+3} , Fe^{+3} , Ti^{+4} , Mg^{+2}), die in reinen Koordinationsgittern eine höhere Koordinationszahl (5,6) bevorzugen¹. Besonders hinzuweisen ist noch darauf, daß die Bevorzugung tetraedrischer Baunetze um Si und Al -Ionen im wesentlichen nur bei gleichzeitiger Anwesenheit der abstands großen Kationen niedriger Ladung (Alkali- und Kalkalkalitionen) beobachtet wird (P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER, 14b). Dies läßt sich dadurch verstehen, daß in solchen Gittern die Si^{+4} -Ionen einen einseitigen polarisierenden Einfluß ausüben, daß die reinen Koordinationskräfte dieser Ionen stark zurücktreten.

Die in Silikaten auftretenden Baugruppen [SiO_4], [BeO_4], [AlO_4], [AlO_6], [MgO_6] usw. von tetraedrischer oder oktaedrischer Form werden nun in der Weise miteinander verknüpft, daß O -Atome einer Gruppe, gleichzeitig einer anderen Baugruppe angehören. Dies ist eine wichtige Eigenschaft der allgemeinen Koordinationsstruktur. In den Silikaten sind insbesondere die kleinen Ionen, welche als Zentren der Gruppen ohne Verzerrung eintreten, so häufig und die großen Ionen, wie Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Fe^{+2} , relativ selten, so daß die regelmäßigen Baugruppen durchaus vorherrschen. Daß trotzdem in der Regel die Silikatstrukturen niedrig symmetrisch sind, beruht wohl auf der komplexen Zusammensetzung. Das Bestreben der einzelnen Ionen, sich möglichst regelmäßig mit O^{-2} -Ionen zu umgeben, aber zum Teil mit verschiedenen Koordinationszahlen, muß zu einer Kompromißstruktur führen. Für diese Auf-

¹ Z. B. hat erst vor kurzem F. BARTH gezeigt, daß das Ti^{+4} , allerdings nur bei höheren Temperaturen und im geringeren Umfange in Pyroxenen das Si^{+4} ersetzen muß, obgleich dies bei einer rein mechanischen Anwendung der Koordinationsregeln und Ionenradien zunächst nicht der Fall sein sollte (44).

fassung spricht besonders die Tatsache, daß die meisten Silikate eine mehr oder minder ausgeprägte Annäherung ihrer Winkel- und Dimensionen an hexagonale oder kubische Werte aufweisen, also eine „Pseudosymmetrie“ besitzen, die schon MALLARD gefunden hat. In ausführlicher Weise ist P. NIGGLI in seinem Lehrbuch der Mineralogie darauf eingegangen (5). Als Beispiel sei auf die weiter unten behandelten Feldspatminerale hingewiesen (43).

Versucht man nun auf Grund der strukturellen Ergebnisse eine Systematik zu entwickeln, so ist es natürlich naheliegend, von der gegenseitigen Anordnung der SiO_4 -Tetraeder auszugehen (MACHATSCHKI, 32).

Als allgemeiner Grundzug der Silikatstrukturen zeigt sich, daß die positiven Ionen (Kationen) im Gitter immer soweit als möglich voneinander entfernt liegen, und zwar ist dies um so ausgeprägter der Fall, je höher ihre Ladung ist. Der kleinste Abstand zweier Si^{+4} -Ionen im Quarz und vielen anderen Strukturen mit Tetraedernetzwerken (siehe unten!) beträgt z. B. 3,05 Å. Daraus folgt aber wiederum, daß zwei $[SiO_4]$ -Tetraeder keine Kante oder gar Fläche gemeinsam haben können, sondern wie beim Quarz nur mit den Ecken aneinander stoßen können (35). Die negativen Ionen liegen zwischen den positiven Ionen, und zwar so, daß die elektrische Stabilität immer gewahrt wird.

Geht man von derjenigen Gruppe von Silikaten aus, in der die benachbarten $[SiO_4]$ -Tetraeder keine O-Atome gemeinsam haben, wie dies z. B. beim Olivin, Monticellit und anderen der Fall ist, so erhält man die erste Hauptgruppe von Silikaten. Die Bindung der isolierten Tetraeder geschieht hier durch die Ionen in Sechserkoordination (z. B. Mg^{+2} , Fe^{+2} , Ca^{+2} usw.) und es entstehen wegen der Abwechslung von Tetraedern und Oktaedern meistens dichteste Packungen der O-Atome (17b). Teile solcher Gitter können dabei als reine Koordinationsmoleküle im WERNERSCHEN Sinne aufgefaßt werden, wie dies auch von JACOB, WAHL, VERNADSKI und anderen auf Grund des chemischen Befundes angenommen wird. Diesen Typus findet man bei den typischen Orthosilikaten mit dem Verhältnis Silizium : Sauerstoff $\leq 1:4$.

Der nächste Schritt zu einer Verknüpfung der $[SiO_4]$ -Tetraeder untereinander ist die Bildung einer begrenzten Anzahl unter sich durch $Si-O-Si$ -Bindungen gekoppelter Tetraedergruppen. Solche Gruppen können in Kristallen wegen der vorhandenen dreifach-periodischen räumlichen Anordnung geometrisch nur so gebildet werden, daß sie einer der 32 Kombinationen von Symmetrieelementen ohne Zusatztranslationen (Drehungsachsen, Spiegelebenen, Drehspiegelachsen und Symmetriezentrum) entsprechen. Als einfachste Gebilde dieser Art sind die Tetraederringe anzusehen, welche z. B. durch Drehung eines Tetraeders um eine außerhalb liegende 2-, 3-, 4- und 6zählige Achse erzeugt werden, wenn man die gleichwertigen Tetraederecken verknüpft. Sie haben die Zusammensetzung $[Si_2O_7]^{-6}$, $[Si_3O_9]^{-8}$, $[Si_4O_{12}]^{-10}$, $[Si_6O_{18}]^{-12}$ und ent-

sprechen in gewisser Weise den einfachsten zyklischen Verbindungen der organischen Chemie (vgl. Abb. 1). Solche Ringe treten im Thortveitit $Sc_2[Si_2O_7]$, Benitoit $BaTi[Si_3O_9]$, Beryll $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ auf, wie bei der Diskussion der einzelnen Strukturen später erläutert wird. Das Mengenverhältnis $Si:O$ liegt in diesem Falle zwischen den Grenzen 2:7 bis 1:3.

Es sind auch Übergangsgebilde von den isolierten Ringen zu netzartig verkoppelten Ringen denkbar, entsprechend den aromatischen Verbindungen der Benzolchemie.

Schließlich können auch räumlich isolierte komplexe Tetraederbaugruppen entstehen, welche die Symmetrie einer der 32 Kristallklassen besitzen.

Die O^{-2} -Ionen in einem solchen Ring sind in verschiedener Weise gebunden. Diejenigen, welche den inneren Ecken entsprechen, sind an je 2 Si^{+4} -Ionen gebunden und daher valenzmäßig abgesättigt. Rechnen wir die Valenz wie bei L. PAULING¹ (36) elektrostatisch, so würde jede Bindung $Si-O$ im Tetraeder der el. Valenz $s = 4/4 = 1$ entsprechen. Die außenstehenden O^{-2} -Ionen sind dagegen nur mit der Hälfte ($2/4$) ihrer Elektrovalenz durch Si beansprucht und daher zur Bindung anderer Ionen befähigt. Treten in den Ring niedrigerwertige Ionen in Viererkoordination, z. B. Al^{+3} oder Mg^{+2} , ein, so sind auch die inneren O^{-2} -Ionen nicht völlig abgesättigt und können weitere Metallionen binden.

Treten Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen auf, so resultieren durch Verknüpfung an Tetraederecken Baugruppen, die nicht mehr eine endliche Zahl von Atomen umfassen, sondern mit 1-, 2- und 3dimensionaler Periodizität ins Unendliche gehen.

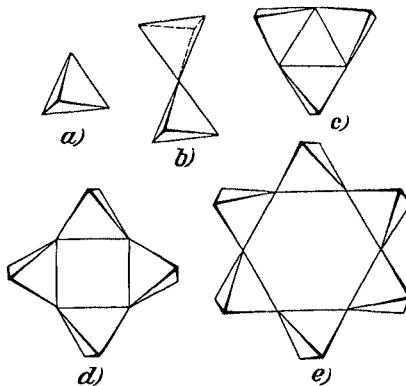


Abb. 1. Gekoppelte Silizium-Sauerstoff-Tetraedergruppen. a) $[SiO_4]^{-4}$. b) $[Si_2O_7]^{-6}$. c) $[Si_3O_9]^{-8}$. d) $[Si_4O_{12}]^{-10}$. e) $[Si_5O_{18}]^{-12}$. (Die nach oben gehenden Tetraederecken sind verdickt gezeichnet. Si -Atome sind im Schwerpunkt der Tetraeder zu denken, O -Atome an den Ecken.)

¹ L. PAULING definiert die elektrostatische Valenz folgendermaßen: Ist ze die Ladung eines Kations und n seine Koordinationszahl, dann wird als Festigkeit der elektrostatischen Valenzbindung, die vom Zentrum nach jeder Ecke des Koordinationspolyeders gerichtet ist, der Quotient $s = z/n$ bezeichnet. Sein elektrostatisches Valenzprinzip besagt, daß in einer stabilen Koordinationsstruktur die Ladung eines jeden Anions danach strebt, die Summe der elektrostatischen Valenzbindungen aller Kationen an deren Koordinationspolyedern es beteiligt ist, zu neutralisieren. Ist $(-\zeta e)$ die Ladung des Anions, so gilt danach $\zeta = \sum_i z_i/n_i = \sum_i s_i$. (Beispiele siehe unten!)

Nach obigen Voraussetzungen dürfen die $[SiO_4]$ -Tetraeder nur Sauerstoffecken gemeinsam haben. Soll eine eindimensional unendliche Verknüpfung (Kette) entstehen, so müssen mindestens zwei Ecken jedes Tetraeders zur Kette gehören; zwei weitere stehen dann zur räumlichen Verknüpfung der Ketten zur Verfügung. Die Zusammensetzung einer solchen Tetraederkette pro Einheitslänge entspricht der Formel $[SiO_3]^{-2}$, da ja nur 3 O-Atome zu *einem* Si-Zentrum zählen. Die regelmäÙigste Verteilung wird resultieren, wenn die Kettenrichtung eine Schraubachse oder zur Gleitrichtung einer Gleitspiegelebene parallel ist (Abb. 2). An Stelle des Si^{+4} kann wieder ein Ion in Viererkoordination bezüglich Sauerstoff treten, am häufigsten Al^{+3} , Fe^{+3} usw. Derartige Ketten sind charakteristisch für die typischen Metasilikate, wie sie durch die Minerale der Pyroxenreihe dargestellt werden (Diopsid, Augit usw.).

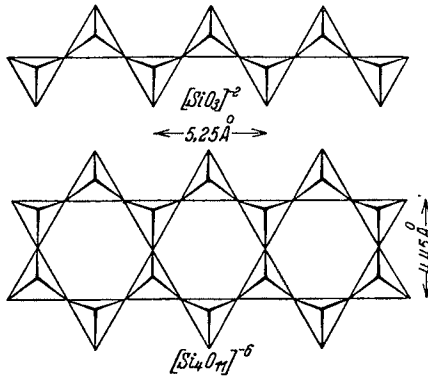


Abb. 2. Silizium-Sauerstoff-Tetraeder-Kette und -Band.

Infolge der mehr hauptvalenzartigen Bindung $Si-O-Si$ in der Kette (vgl. S. 384) nehmen diese Kristalle oft eine bezeichnende stengelige und faserige Form an; die Faserachse verläuft parallel zur Kettenrichtung (vgl. Abb. 19).

Die Ketten lassen sich zu je zweien oder mehreren untereinander durch „Hauptvalenzbindungen“ verknüpfen, indem die Sauerstoffatome an den freien Ecken einer Kette auch an die Si -Zentren der anderen

Kette gebunden werden. Dieser Vorgang stellt eine Art Kondensation vor, da bei jeder Reaktionsstufe eine Abspaltung von O^{-2} -Ionen erfolgt. So entsteht aus zwei Ketten $[Si_2O_6]$ eine Doppelkette $[Si_4O_{11}]$, eine vierfache Kette $[Si_8O_{21}]$ usw. allgemein ein „Band“, und schließlich als Endstadium des Prozesses ein „Netz“ $[Si_{2n}O_{3n}]$ aus Tetraedern in zweidimensionaler Verknüpfung¹. Die Bänder $[Si_4O_{11}]$ sind von WARREN (85) in den Amphibolen aufgefunden worden, es ist aber, wie unten weiter ausgeführt wird, nicht unwahrscheinlich, daß auch höher kondensierte Gebilde und Übergänge zum zweidimensionalen Netz existieren (vgl. Abb. 3).

Wenn je drei Sauerstoffatome jedes $[SiO_4]$ -Tetraeders mit den benachbarten Tetraedern durch Hauptvalenzbindungen verknüpft werden, so wird das Atomverhältnis einer derartigen Struktur der Formel

¹ Natürlich bezieht sich die in [] angegebene Zusammensetzung immer auf die gleiche Einheitslänge parallel zur Kette bzw. zum Band.

$[Si_2O_5]^{-2}$ entsprechen. Es gehört ja zu jedem Si -Atom nur mehr ein O -Atom (nämlich die freie Ecke des Tetraeders) ganz an, die anderen 3 O -Atome je zur Hälfte. Der einfachste Weg der geometrischen Verknüpfung von Tetraedern in diesem Atomverhältnis führt zu hexagonalen Netzen, wie in Abb. 3a gezeichnet. Die freien Ecken können dabei sämtlich nach einer Seite oder in benachbarten Tetraedern abwechselnd nach oben oder unten gerichtet sein oder auch ein anderes Verteilungsgesetz befolgen. Es wird später gezeigt werden, daß solche $[Si_2O_5]$ -Tetraedernetze (Blättchen, sheets) charakteristische Bauelemente der pseudohexagonalen blätterigen und vollkommen spaltbaren Mineralien der Talk-, Glimmer-, Chlorit- und Kaolingruppe bilden.

Außer diesem zweidimensional-hexagonalen Netzwerk von Tetraedern existiert auch ein zweidimensional-tetragonales Netz mit abwechselnden Vierer- und Achterrings, wie es in Abb. 3b gezeichnet und von NARAY-SZABÓ u. TAYLOR im Apophyllit aufgefunden wurde (45).

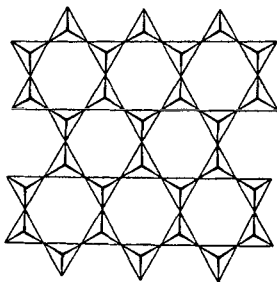


Abb. 3 a. Hexagonales Netz.

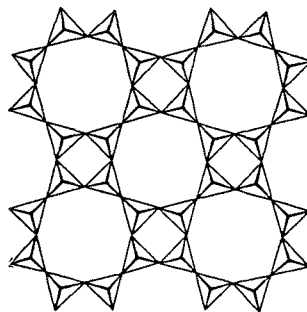


Abb. 3 b. Tetragonales Netz.

Abb. 3. Silizium-Sauerstoff-Tetraedernetze.

Daneben lassen sich nach F. LAVES (46) auch isolierte $[Si_2O_5]$ -Tetraederbaugruppen (Inseln), eindimensional-unendliche Ketten und dreidimensional-unendliche Netzwerke der Zusammensetzung $[Si_2O_5]$ konstruieren, die aber bisher noch nicht röntgenographisch nachgewiesen wurden.

Denkt man sich in einem zweidimensionalen Tetraedernetz die freien Ecken der Tetraeder abwechselnd nach oben und unten gerichtet und legt ein zweites solches Netz darüber, so daß die freien beiderseitigen Tetraederspitzen zur Berührung kommen, so entsteht ein räumliches Netzwerk mit der Zusammensetzung $2[Si_4O_{10}] - 4O = [Si_8O_{16}]$ bzw. $[SiO_2]_n$, da man ja diese Operation an den außenstehenden Ecken beliebig fortsetzen kann.

In diesem Falle ist jede Ecke eines Tetraeders mit je einer anderen valenzmäßig verknüpft, so daß jedes O -Atom nur zur Hälfte zu einem Si -Atom gehört entsprechend dem Atomverhältnis 1 : 2. Ist das Aus-

gangsnetz ein hexagonales, so entstehen hexagonal bzw. kubische Raumnetze (gitterhafte Tetraederverbände), wie sie in den hexagonalen bzw. trigonalen bzw. kubischen Strukturen von α -Quarz (W. H. BRAGG u.

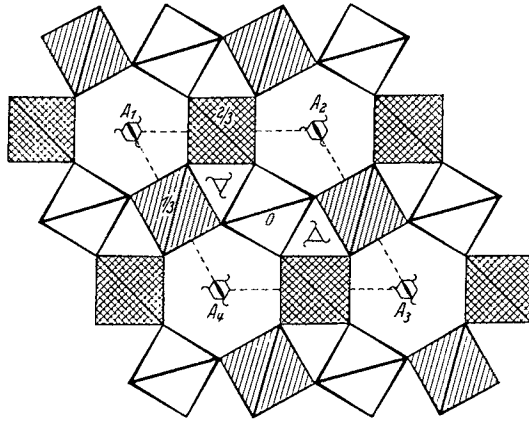


Abb. 4. Projektion der Struktur von α -Quarz (SiO_2) auf die Basisfläche. (Die Höhlen der Tetraederschwerpunkte (Si -Atome) sind durch die Brüche $0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ in Teilen der c -Achse angegeben.)

GIBBS, [47]) (Abb. 4), α -Tridymit (R. E. GIBBS [49]), α -Cristobalit (SiO_2) (R. W. G. WYCKOFF [48], Abb. 5) und α -Carnegieit (F. BARTH u. POSSNJAK [50], Abb. 5) aufgefunden wurden. Treten an Stelle von

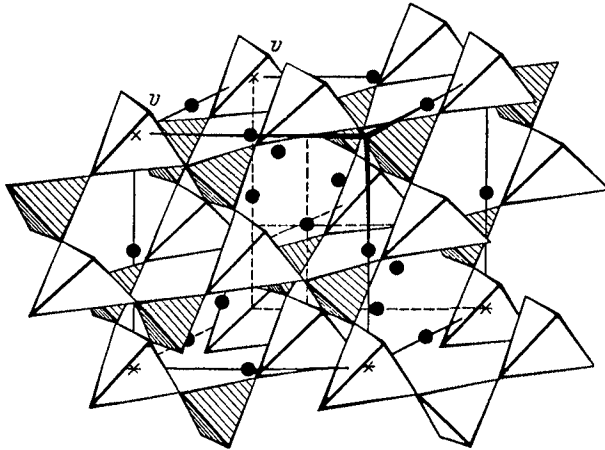


Abb. 5. Räumliches Bild der Struktur von α -Cristobalit und von α -Carnegieit. (Das Tetraeder an der vorderen Ecke ist zur Einsicht ins Innere fortgelassen. Die Kreise bedeuten Na^+ -Ionen im Carnegieit.)

Si^{+4} -Ionen dreiwertige oder niedrigerwertige Ionen in Viererkoordination in das Netzwerk ein, so sind die O^{-2} -Ionen an den $Si-O-Si$ -Brücken nicht mehr valenzmäßig abgesättigt. Ist z. B. ein Teil des Si^{+4} — durch

Al^{+3} — ersetzt, so sind die O^{-2} -Ionen, welche eine Brücke $Al—O—Si$ bilden, nur mit $(1 + \frac{3}{4})$ Elektrovalenz beansprucht, haben also noch die Möglichkeit, Metallionen anzulagern (MACHATSCHKI, [32]). Die verketteten Tetraeder bilden dann sozusagen ein dreidimensional-unendliches Anionengerüst, in welches die Kationen nach Maßgabe der Ladung und Ionengröße eingelagert werden.

Solche hexagonalen räumlichen Netzwerke bilden die Grundlage z. B. der Nephelin- (43 u. 43a) und Carnegieitstruktur ($NaAlSiO_4$) (50), tetragonale aus abwechselnden Vierer- und Achterrungen aufgebaute, bzw. pseudotetragonale Netzwerke sind im Feldspat (43 u. 43b), Skapolith (44b), Danburit (49a) und anderen vertreten, kubische Netzwerke aus abwechselnden Vierer- und Sechseringen in den Kristallstrukturen der Sodalithgruppe (50a) und der synthetischen Ultramarine (50b); komplizierter aufgebaute Netzwerke sind in den Zeolithen, z. B. Analcim (53a), Natrolith (54a) und anderen, vorhanden (vgl. Abb. 4 und 5).

Der dreidimensionale Verband ist nicht notwendig die einzige geometrisch mögliche Verknüpfung der Tetraeder im Atomverhältnis 1 : 2, es lassen sich, wie LAVES (46) gezeigt hat, auch ketten- und netzartige Anordnungen auffinden. Diese Bauzusammenhänge stellen dann gleichsam Übergangstypen vom Netz zum Gitter dar, indem einmal das dreidimensionale Netzwerk in Scharen von säulen- bzw. schlauchartigen Tetraederbauzusammenhängen, das andere Mal in parallel aufeinanderfolgende Schichtenpakete zerlegt erscheint, in analoger Weise, wie sich ein einfaches Raumgitter entweder aus Parallelscharen von Gittergeraden oder von Gitterebenen konstruieren läßt.

Wir können diese Ergebnisse der Kristallchemie der Silikate in der folgenden Tabelle kurz veranschaulichen.

Diese Einteilung der $[SiO_4]$ -Komplexe nach Bauzusammenhängen 0-, 1-, 2- und 3dimensionaler Ordnung ergibt nach W. L. BRAGG (17c) und V. M. GOLDSCHMIDT (15e) und F. MACHATSCHKI (32) die Möglichkeit einer Einteilung der Silikate auf kristallstruktureller Grundlage. Praktisch ist diese Systematik zuerst von NARAY-SZABÓ (51) durchgeführt worden und hat ergeben, daß eine solche Gruppierung sehr gut geeignet ist, die beobachteten Eigenschaften der Silikate zu erklären. Die Berechtigung zu einer derartigen Bevorzugung der Silizium-Sauerstoffzusammenhänge in Koordinationsstrukturen der Silikate ist wohl darin zu suchen, daß die $Si—O$ -Bindung nicht rein koordinativ ist, sondern mehr zum unpolaren Typ hinneigt, wie sowohl die hohe Bildungswärme von Quarz (vgl. 9) als die direkte Zählung der Elektronen im Gitter nach der Fourieranalyse und der kleine Abstand $Si—O = 1,54—1,60 \text{ \AA}$ (vgl. $C—C = 1,5 \text{ \AA}$ [22]) ergibt s. o. (17b). Auch die große Zerreißfestigkeit der Fasern mit kettenförmigen Bauzusammenhängen, die derjenigen von gutem Stahl und von organischen Fasern (Zellulose) nahekommmt und die typischen Spaltungsformen stehen damit im besten Einklang.

Tabelle a. Der Bau von Silicium-Sauerstoffkomplexen als Funktion des Mengenverhältnisses $Si:O$.Nach V. M. GOLDSCHMIDT (15*e*).

Mengen- verhältnis $Si:O$	Art und Form des Anions	Ladung des Anions	Ladung per $\times Si$	Beispiele	
				Formel	Mineral
1:4	$[SiO_4]$ Tetraeder	-4	-4	Mg_2SiO_4	Forsterit
2:7	$[Si_2O_7]$ Doppel- Tetraeder	-6	-3	$Sc_2Si_2O_7$	Thortveitit
1:3	$[Si_3O_9]$ Ring	-6	-2	$BaTiSi_3O_9$	Benitoit
1:3	$[Si_6O_{18}]$ Ring	-12	-2	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Beryll
1:3	$[SiO_3]_n$ Kette	-2n	-2	$CaMg(SiO_3)_2$	Diopsid
4:11	$[Si_4O_{11}]_n$ Band	-6n	-1,5	$Ca_2Mg_4(Si_4O_{11})_2Mg(OH)_2$	Tremolit
2:5	$[Si_2O_5]_n$ Blatt	-2n	-1	$Mg_2(Si_2O_5)_2Mg(OH)_2$	Talk, pseudohexagonal
2:5	$[Si_2O_5]_n$ Blatt	-2n	-1	$KF \cdot Ca_4(Si_2O_5)_4 \cdot 8H_2O$	Apophyllit tetragonal
1:2	$[SiO_2]_n$ Raumnetz	0	0	SiO_2	Quarz

Auch durch das Eintreten von Al^{+3} -Ionen in das Tetraedergewebe bis zu dem Verhältnis, welches unter natürlichen Bedingungen stabil ist ($Si:Al \geq 1:1$) wird die mehr kovalente Statur der Bindung nicht wesentlich geändert. Dies geht unter anderem auch daraus hervor, daß der Abstand $Al-O$ bei Eintreten von Al^{+3} in Tetraederkoordination relativ stark abnimmt (von 1,90 Å bei Sechserkoordination auf etwa 1,70 Å), wenn die O^{-2} -Atome gleichzeitig noch an Si -Atome gebunden sind. Dies macht es verständlich, daß auch in den Alumosilikaten die $[Al, SiO_4]^-$ -Tetraederzusammenhänge eine so große Rolle spielen, besonders da die in die Netzwerke eingelagerten großen, stark elektropositiven Alkaliionen bzw. Ca^{+2} -Ionen koordinativ gebunden sind und häufig nur die Rolle eines Füllmaterials zur elektrostatischen Stabilisierung des Anionengerüstes übernehmen, wie z. B. in den Zeolithen.

In dem Maße, wie mehr elektropositive und daher nicht valenzmäßig gebundene Metallionen als isomorpher Ersatz von Si -Atomen in die Tetraedernetzwerke eintreten, verlieren diese ihre selbständige Bedeutung im Strukturgerüst. Die Einteilung solcher Silikate müßte daher besser nach allgemein koordinativen Gesichtspunkten durchgeführt werden, wie sie in letzter Zeit besonders NIGGLI und BRANDENBERGER ausführlich diskutiert haben (14*a*).

III. Silikate mit isolierten $[SiO_4]$ -Tetraedergruppen.

(Verhältnis $Si : O \leq 1 : 4$.)

a) Allgemeine struktur-chemische Betrachtungen.

Eine Einteilung dieser Silikate kann nach der Art der Verknüpfung der $[SiO_4]$ -Tetraeder durch zwischengelagerte Kationen ein-, zwei-, drei- und vierwertiger Metalle erfolgen. Diese Metallionen können nämlich ihrerseits mit den verschiedenen Koordinationszahlen an die freien Sauerstoffatome der $[SiO_4]$ -Tetraeder gebunden sein, wodurch eine Anzahl unterschiedlicher Kristallstrukturtypen entstehen. Die Zahl der Koordinationspolyeder, die bei bestimmten Koordinationszahlen gemeinsame Sauerstoffionen mit den $[SiO_4]$ -Tetraedern oder miteinander besitzen, sowie die Verknüpfung im einzelnen läßt sich mit Hilfe der PAULINGSchen Elektrovalenzregeln leicht übersehen.

Betrachten wir z. B. ein Silikat der Zusammensetzung $M_x Si_y O_z$, in welchem M ein zweiwertiges Metallion mit der Koordinationszahl 6 gegenüber Sauerstoff ist. Ein O^{-2} -Ion (O_I), welches die Ecke eines $[SiO_4]$ -Tetraeders bildet, wird elektrovalenzmäßig abgesättigt, wenn es außer an 1 Si^{+4} -Ion noch an 3 M -Ionen gebunden ist ($2 = 1 \cdot 4/4 + 3 \cdot 2/6$). Gäbe es noch O^{-2} -Ionen (O_{II}), die nicht an Si -, sondern nur an M -Ionen gebunden sind, so müßten sie gleichzeitig sechs $[MO_6]$ -Koordinationspolyedern (Oktaeder) angehören. Das würde aber erfordern, daß die Oktaeder nicht nur Ecken, sondern viele Kanten gemeinsam haben, was erfahrungsgemäß keine stabile Anordnung in Silikaten ergibt (vgl. L. PAULING [36]). Wir schließen daraus, daß alle O^{-2} -Ionen an Si -Ionen gebunden sind, d. h. das Verhältnis $O : Si$ muß $\leq 4 : 1$ sein. Setzen wir voraus, daß die $[SiO_4]$ -Tetraeder keine O^{-2} -Ionen gemeinsam haben, so muß das Verhältnis $Si : O$ gerade $1 : 4$ sein, was der Zusammensetzung $M_2 [SiO_4]$ (M z. B. $Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}$) eines Orthosilikates vom Olivintypus entspricht.

Sind daneben noch z' einwertige Ionen (F, OH) vorhanden, so können diese bereits durch 3 M -Ionen in Sechserkoordination abgesättigt werden. Ist x_1 die Zahl der M -Ionen, die an O_I , x_2 die Zahl der M -Ionen, die an (OH, F) gebunden sind, so gilt nach der Valenzregel für

$$O_I: 2x_1 + 4y = 2z = 8y, \quad (OH, F): 2x_2 = z'$$

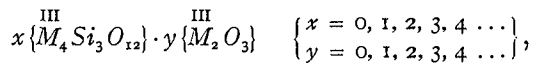
Daraus resultiert die chemische Zusammensetzung (mit $x_1 = 2y$; $z = 4y$, $z' = 2x_2 = 2n$)

$$y M_2 [SiO_4] \cdot n M(OH, F)_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} y = 0, 1, 2, 3 \dots \\ n = 0, 1, 2, 3 \dots \end{array} \right\} \text{ ganze Zahl,}$$

was den Mineralien der Humit-Chondroditgruppe entspricht. Wir werden unten sehen, in welcher speziellen Weise diese Einlagerung der $M(OH, F)_2$ -Baugruppen im Gitter erfolgt.

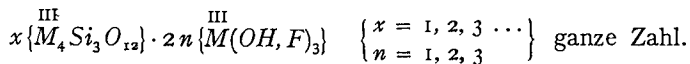
In einem Silikat mit der Zusammensetzung $M_x Si_y O_z$, in welchem M ein dreiwertiges Metallion in Sechserkoordination gegenüber Sauerstoff ist, erfordert das elektrostatische Valenzprinzip, daß die O^{-2} -Ionen (O_I), welche an je 1 Si-Ion gebunden sind, außerdem noch je 2 M -Ionen angehören ($2 = 1 \cdot \frac{4}{4} + 2 \cdot \frac{3}{6}$). Kommen daneben keine O -Ionen vor, die nicht an Si gebunden sind, so entspricht die chemische Zusammensetzung der Formel $M_4[SiO_4]_3$, was z. B. mit $M = Bi^{+3}$ dem Eulytin ($Bi_4 Si_3 O_{12}$) entspricht. Nach der Strukturbestimmung sind im kubischen Elementarkörper vier Moleküle vorhanden, so daß die Formel als ($Bi_{16} Si_{12} O_{48}$) geschrieben werden kann (vgl. S. 375).

Sind dagegen noch O^{-2} -Ionen vorhanden, die nicht an Si^{+4} -Ionen gebunden sind, so müssen sie gleichzeitig je vier $[AlO_6]$ -Koordinationsoktaedern angehören. Dann ergibt sich eine Reihe von Gliedern der Zusammensetzung



deren Grenzkomponenten das oben genannte Silikat $\{M_4 Si_3 O_{12}\}$ und $\{M_2 O_3\}$ sind. Im Falle $M = Al^{+3}$ wären es eine Reihe von Silikaten mit eingelagerten $[M_2 O_3]$ -Gruppen, die sich vom hypothetischen Silikat $\{Al_4 Si_3 O_{12}\}$ zum Korund $\{Al_2 O_3\}$ erstreckt. Das erste Glied der Reihe ($x = 1, y = 1$) entspricht der Zusammensetzung nach dem Disthen ($Al_6 Si_3 O_{15}$ bzw. $Al_2 Si O_5$) (vgl. unten S. 372). Das zweite Glied ($x = 1, y = 2$) hat die Zusammensetzung $[Al_4 Si_3 O_{12}] \cdot 2 Al_2 O_3$ bzw. $Al_8 Si_3 O_{18}$, die gewöhnlich dem Dumortierit zugeschrieben wird (I). Dadurch findet möglicherweise auch die Beobachtung, daß Disthen als Umwandlungshülle um Korundkristalle öfter vorkommt, eine Erklärung (I).

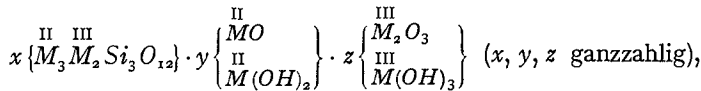
Sind an Stelle der O_I^{-2} -Ionen einwertige Ionen (OH, F) vorhanden, so werden diese bereits durch 2 M -Ionen in Sechserkoordination abgesättigt. Es wird jetzt $t_2 = 6$ gemäß der Formel $Si_3 M_6 O_{12} (OH, F)_6$ oder vereinfacht $M_2 (OH, F)_2 [SiO_4]$. Mit $M = Al$ entspricht dies dem Topas $\{Al_2 (OH, F)_2 SiO_4\}$. Allgemeiner erhalten wir Glieder einer Reihe



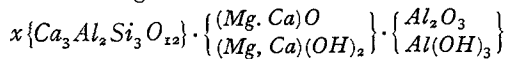
Ist $M = Al$, so erhalten wir einen Übergang von Topastyp ($n = 1$) zum Hydrargillit ($Al(OH)_3$). Damit könnte die häufig beobachtete pseudomorphe Umwandlung des Topases in eine „Steinmarkähnliche Substanz“

zusammenhängen (1). Möglicherweise gehört auch der Zunyit in diese Reihe. Legt man die von GROTH angegebene Zusammensetzung zugrunde¹, so ergibt sich als neue Formel: $[Al_4Si_3O_{12}] \cdot 4[Al(OH, F, Cl)_3]$, welche dem Glied $x = 1, n = 4$ entspricht.

Der einfachste Fall, in welchem neben Si-Atomen gleichzeitig zwei- und dreiwertige Metallionen vorhanden sind, ist vom chemischen Typus $M_x M_y Si_z O_t$. Wir verstehen unter M z. B. ein Kation mit der Koordinationszahl 6, unter \bar{M} ein Kation mit der Koordinationszahl 8 gegenüber Sauerstoff und setzen voraus, daß nur eine Sorte von O^{-2} -Ionen vorhanden ist. Diese müssen dann gleichzeitig je einem $[SiO_4]$ -Tetraeder, einem $[MO_6]$ -Oktaeder und zwei $[MO_8]$ -Koordinationspolyedern als gemeinsame Ecke angehören, damit das elektrostatische Valenzprinzip erfüllt ist ($1 \cdot 4/4 + 1 \cdot 3/4 + 2 \cdot 2/8 = 2$). Dies führt zu den chemischen Formeln $M M_2 [Si_2 O_8]$ und $M_2 M_3 [Si_3 O_{12}]$; erstere entspricht dem Anorthit, letztere dem Granat. Tatsächlich ist die Struktur koordinativ in dieser Weise aufgebaut, wie weiter unten erörtert wird. Sind noch O^{-2} -Ionen bzw. (OH, F) -Ionen vorhanden, die nicht an Si-Atome gebunden sind, sondern teils an \bar{M} , teils an M oder an beide Metallionen, so entstehen basische Silikate mit der Zusammensetzung

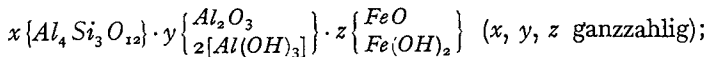


deren Struktur in engem Zusammenhang mit der Granatstruktur bzw. der Spinellstruktur steht. Zu dieser Reihe gehört wohl der Vesuvian, der in dieser Formulierung als



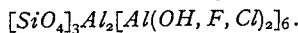
mit $x = 6, y = 2, z = 0$ zu schreiben wäre (vgl. S. 379) ferner (84).

Nehmen wir schließlich noch den Fall, daß die Sauerstoffionen zweierlei Sorten bilden, von denen die einen nur an Si- und die dreiwertigen Metallionen (je zwei in Sechserkoordination) gebunden sind wie z. B. im Cyanit, die anderen (zum Teil auch OH, F) nur an die zwei- und dreiwertigen Metallionen, so ergeben sich basische Silikate der Zusammensetzung z. B. mit $M = Al, \bar{M} = Fe$



mit $x = 1, y = 1, z = 0$ ergibt sich der Cyanit, die anderen Grenzfälle sind $Al_2 O_3$ bzw. $Al(OH)_3$ und FeO bzw. $Fe(OH)_2$. Ein Glied dieser Reihe

¹ GROTH schreibt die Formel in Analogie zum Dumortierit



stellt der Staurolith dar (entsprechend etwa $x = 1, y = 1, z = 1$). Damit steht die Tatsache im Einklang, daß bisher keine Formel der großen Variation der Analysenergebnisse gerecht werden konnte¹ (vgl. 4, 5).

In ähnlicher Weise gelangen wir zu anderen Typen von Orthosilikaten und ihren basischen Reihen, wie z. B. Zirkon ($ZrSiO_4$) und zum Titanit ($CaOTi \cdot SiO_4$), worauf hier nicht weiter eingegangen werden kann (vgl. L. PAULING, 36).

Wenn Metallionen mit der Koordinationszahl 4 (in tetraedrischer Umgebung) die isolierten $[SiO_4]$ -Baugruppen verknüpfen, entsteht eine gewisse Schwierigkeit der Zuordnung dieser Gittertypen, da sich die Tetraeder zu höheren Einheiten zusammenfügen lassen entsprechend der Bildung an Ketten-, Netz- und räumlichen Netzgittern. Wie bereits oben bemerkt, ist dies besonders bei den Alumosilikaten der Fall, weshalb sowohl von MACHATSCHKI (32), wie von W. L. BRAGG (17c) hier kein Unterschied in der Bewertung der $[AlO_4]$ - und $[SiO_4]$ -Tetraeder im Gitterverband gemacht wird. Dies ist auch im Hinblick auf den weitgehenden isomorphen Ersatz von Si^{+4} - durch Al^{+3} -Ionen berechtigt. Wenn dagegen Ionen wie B^{+3} , Be^{+2} , Zn^{+2} , Mg^{+2} , Li^+ usw. in Tetraederumgebung zwischen die $[SiO_4]$ -Tetraeder gelagert sind, so werden sich in dem Maße Unterschiede ergeben, wie der elektropositive Charakter des Kations mehr hervortritt.

b) Orthosilikate mit hexagonaler bzw. pseudohexagonaler Packung.

Die Orthosilikate von diesem Typus haben verschiedene Strukturen, je nach der Koordinationszahl des zweiwertigen Metalls. Ist diese z. B. gleich 4, so erhalten wir die Gitter vom Phenacittyp, die Koordinationszahl 6 ergibt dagegen Strukturen vom Olivintypus.

1. Phenacitgruppe. (K.Z. 4,4.)

Nach den Untersuchungen von ZACHARIASEN (55) sind die Kristalle von Phenacit (Be_2SiO_4), Willemit (Zn_2SiO_4) isomorph untereinander, wie mit den Salzen Li_2BeF_4 , Li_2WO_4 , Li_2MoO_4 . C. GOTTFRIED (56) zeigte, daß auch Troostit ($Zn, Mn)_2SiO_4$ und Dioptas (H_2CuSiO_4) ähnliche Gitterdimensionen aufweisen, was speziell für Phenacit und Dioptas von GOSSNER (57) bestätigt wurde.

Die Dimensionen und Winkel der rhomboedrischen Elementarzelle sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Struktur wurde von W. L. BRAGG (58) sowie W. L. BRAGG u. W. H. ZACHARIASEN (59) auf Grund von absoluten Intensitätsmessungen bestimmt. Eine Projektion des rhomboedrischen Elementarkörpers parallel zur trigonalen Achse stellt die Abb. 6

¹ Nach HÖRNER (52) entspricht die Zusammensetzung der Formel $Al_9Fe_2HSi_4O_{24}$, nach GROTH (53) $Al_5Si_2FeO_{13}H$, während NARAY-SZABÓ (54) aus seiner Strukturbestimmung die „ideale Formel“ $Al_4Si_2O_{12}FeH_2$ herleitet.

dar¹. Die *Si*- und *Be*-Atome sind tetraedrisch von *O*-Atomen umgeben, so daß alle Tetraeder gemeinsame Sauerstoffecken haben. Jedes *O*-Atom ist an *ein Si*- und an *zwei Be*-Atome gebunden, und befindet sich fast genau im Zentrum eines gleichseitigen Dreiecks mit *SiBeBe* an den Ecken.

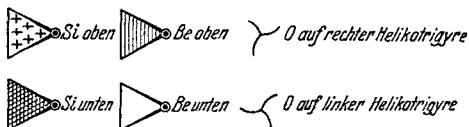
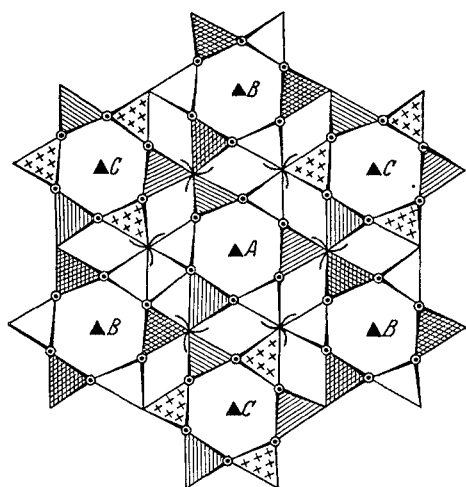


Abb. 6. Phenacit (nach BRAGG und ZACHARIASEN). Projektion der Struktur $\parallel c = 8,16 \text{ \AA}$. *Si*- und *Be*-Atom tetraedrisch von *O* umgeben, eine Tetraederkante liegt jeweils horizontal, die andere vertikal. Translation parallel zu den dreizähligen Schraubenachsen $2,72 \text{ \AA}$.

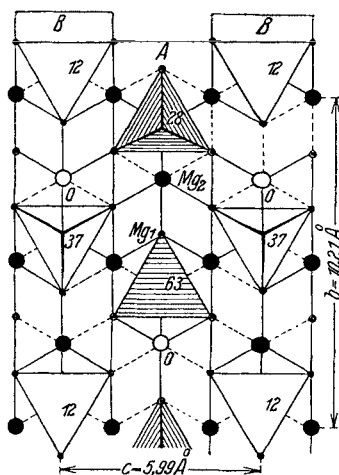


Abb. 7. Olivin (nach BRAGG u. BROWN). Projektion der Basisgruppe $\parallel a = 4,75 \text{ \AA}$. Die Struktur setzt sich aus Teilblöcken (*A*, *B*) $\parallel (001)$ zusammen, in denen die Tetraeder abwechselnd nach oben und unten gerichtet sind. Die Zahlen bedeuten die Höhe der *Si*-Schwerpunkte, wenn $a = 100$ gesetzt wird.

○ *Mg* in $0a$ ● *Mg* in $\frac{1}{2}a$
 Die horizontalen Sauerstoffecken der leeren Tetraeder liegen in der Höhe $\frac{3}{4}a$, die der schraffierten Tetraeder in $\frac{1}{4}a$, die Spitzen in $\frac{1}{4}a$ bzw. $\frac{3}{4}a$.

2. Olivingruppe. (K.Z.6,6.)

Die Mineralien der Olivingruppe $Y_2[SiO_4]$ kristallisieren sämtlich rhombisch-pseudohexagonal. Charakteristisch für ihre Gitterstruktur (60) ist die Sechserkoordination der zweiwertigen Metalle ($Y = Mg, Fe, Ca$,

¹ Die Abbildungen wurden größtenteils neu gezeichnet. Die Darstellung weicht von den übrigen in der Literatur dadurch ab, daß systematisch die $[SiO_4]$ - bzw. $[AlO_4]$ -Tetraeder usw. als Hauptbaugruppen in den Abbildungen durch starke Umrißlinien hervorgehoben sind und wo nötig schraffiert wurden um Höhenunterschiede deutlicher zu machen. In komplizierteren Fällen wurden die Höhen der Tetraederschwerpunkte als Bruchteile der in die Projektionsrichtung fallenden Identitätsperiode eingetragen. Die Tetraeder sind zur Erzielung eines räumlichen Eindruckes undurchsichtig gedacht, die Ecken stellen O^{2-} -Ionen dar, in manchen Fällen auch OH^- oder F^- -Ionen, wie besonders angegeben.

seltener Mn, Zn, Ni), welche auf einer pseudohexagonalen dichtesten Kugelpackung der O -Atome beruht (Abb. 7). Die beiden Metallatome (Y_1 und Y_2) nehmen strukturell verschiedene Lagen im Gitter ein, die eine Hälfte liegt in Symmetriezentren (Eigensymmetrie C_2), die andere Hälfte in den Spiegelebenen (Symmetrie C_2)^{1, 2}. (Vgl. 62.)

c) Pseudohexagonale Einlagerungsstrukturen.

Humitgruppe. (K.Z. 6,6.)

Alle bekannten Glieder dieser basischen Reihe (vgl. Tabelle 1) bauen sich in der Hauptsache aus einer angenähert hexagonal dichtesten Sauerstoffpackung auf, wie im Olivin, sie unterscheiden sich aber dadurch, daß zwischen die „Olivinteilgitter“ Schichten von $Mg(F, OH)_2$ gesetzmäßig eingelagert sind, wobei die F - und (OH) -Atome an je drei Mg -Atome gebunden sind (vgl. S. 367). Je nach der Art des Einbaues der Brucit-schichten [$Mg(OH)_2$] entstehen rhombische oder monokline Gitter. Nach TAYLOR u. WEST (63) lassen sich die Glieder der Chondroitreihe durch die allgemeine Formel $Mg(F, OH)_2 \cdot n(Mg_2SiO_4)$ als Molekülverbindungen darstellen (Vgl. S. 367.)

d) Kubische bzw. pseudokubische Packungen.

1. Cyanit $\{AlOAl[SiO_4]\}$. (K.Z. 6,6.)

Als wesentlicher Vertreter dieses Typus ist der Cyanit (Disthen) bekannt. Die Modifikationen von Al_2SiO_5 sind in charakteristischer Weise verschieden und von besonderem Interesse wegen der Art der Koordination der Al^{+3} -Ionen. Davon sind in jedem Gittertyp zwei verschiedene Sorten vorhanden. Die eine Hälfte der Al -Ionen ist oktaedrisch von O -Ionen

¹ Als „Summenformel“ für Olivin gibt F. MACHATSCHKI an $Y_2Z(O, OH, F)_4$; diese Schreibweise trägt der Möglichkeit eines von verschiedenen Autoren (B. GOSSNER) beobachteten Wassergehalts (als Hydroxyl) Rechnung. Die Summe der dem negativen Anionengerüst (O^{-2} , OH^{-} , F^{-}) äquivalenten positiven Bestandteile wird dabei nach dem Ionenradius (R) geordnet angegeben und zwar bedeutet:

Z = Kationen mit $R \sim 0,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$,
besonders Si^{+4} , ferner As^{+5} , V^{+5} , Be^{+2} , auch etwas Al^{+3} .

Y = Kationen mit $R \sim 0,75 \pm 0,15 \text{ \AA}$,
besonders Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Ti^{+4} , Mn^{+2} , Zr^{+4} , Ta^{+3} , auch Li^{+} , Cr^{+3} , V^{+3} .

X = Kationen mit $R \sim 1,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$,
besonders Na^{+} , Ca^{+2} , Y - Ce -Erden; Th , U ; auch Mn .

W = Kationen mit $R \sim 1,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$, besonders K^{+} und Ba^{+2} .

Es muß dabei natürlich stets die Summe der negativen Ladungen des (O , OH , F)-Anionenkomplexes gleich der Summe aller positiven Ladungen der Kationen sein, wobei innerhalb eines räumlichen Gitterverbandes eine viel größere Anzahl von Ausgleichsmöglichkeiten besteht als im Bereiche eines Moleküls oder Elementarkörpers (20).

² Nach TAYLOR hat auch die Komponente Ni_2SiO_4 eine Struktur vom Olivintyp (61).

umgeben, so daß in allen drei Modifikationen Ketten von $[AlO_6]$ -Oktaedern parallel zur c -Achse mit gemeinsamen horizontalen Kanten vorhanden sind, wobei die Länge der c -Kante fast gleich bleibt. Die anderen Al -Ionen besitzen im Cyanit, Andalusit und Sillimanit bzw. die Koordinationszahlen 6, 5 und 4.

Sillimanit und Andalusit haben nur mehr tetragonale bzw. pseudotetragonale Symmetrie der Anordnung, sie können auch als Ketten bzw. Netzstrukturen aufgefaßt werden und sollen später besprochen werden (S. 378 und 379).

Beim Cyanit ist die Elementarzelle triklin mit den Achsen $a_0 = 7,09 \text{ \AA}$; $b_0 = 7,72 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,56 \text{ \AA}$ und den Winkeln $\alpha = 90^{\circ}05'$ $\beta = 101^{\circ}02' = 105^{\circ}44\frac{1}{2}'$. (64, 65, 66.)

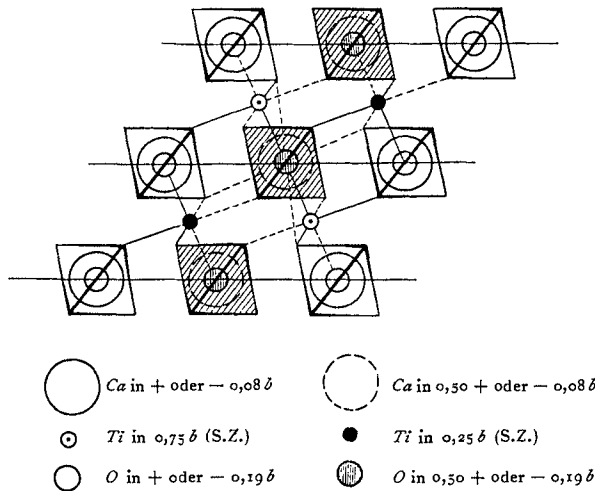


Abb. 8. Titanit (nach ZACHARIASEN). Projektion der Basisgruppe $\parallel \delta = 8,70 \text{ \AA}$. Die $[SiO_4]$ -Tetraeder liegen mit einer Kante horizontal, Schwerpunkte auf Digyren in der Höhe + oder - 0,32 δ (leer) und 0,50 + oder - 0,32 δ (schraffiert).

Wie bereits oben bemerkt, bilden die O -Ionen zwei Sorten, die einen sind an je $1Si^{+4} + 2Al^{+3}$ -Ionen gebunden, die anderen nur an $4Al^{+3}$ -Ionen, so daß die in Abb. 12 dargestellte Struktur und die obige Schreibweise der Formel resultiert. Parallel zur Ebene (100) lassen sich die aus $[Al_2O_3]$ -Baugruppen bestehenden Schichten, die in das Alumosilikatgitter eingebaut sind, erkennen. (Damit steht die vollkommene Spaltbarkeit und die Translation $\parallel \{100\}$ und $\{001\}$ im besten Einklang.)

2. Titanit $\{CaOTiSiO_4\}$. (K.Z. 6,7.)

Zu diesen pseudokubischen Strukturen mit relativ dichter Packung ist auch der Titanit zu rechnen. v. FEDOROW u. P. NIGGLI (vgl. 5) haben gezeigt, daß die morphologischen Eigenschaften am besten in hypo-

kubischer Deutung zum Ausdruck kommen. Die Struktur des Titanit wurde von ZACHARIASEN festgestellt (67). Sie ist in der Abb. 8, bezogen auf den gewöhnlichen monoklinen Elementarkörper (Aufstellung von DES-CLOIZEAUX), gezeichnet als Projektion $\parallel [010]$. Die Ti -Atome sind von je sechs O -Atomen angenähert oktaedrisch umgeben, die Ca -Atome dagegen von sieben O -Atomen in der Weise, wie in Abb. 8 angedeutet. Die O -Atome sind zum Teil an je 1 Si^{+4} -, 1 Ti^{+4} - und an 1 Ca^{+2} -Ion, zum Teil nur an Ca^{+2} - und Ti^{+4} -Ionen gebunden.

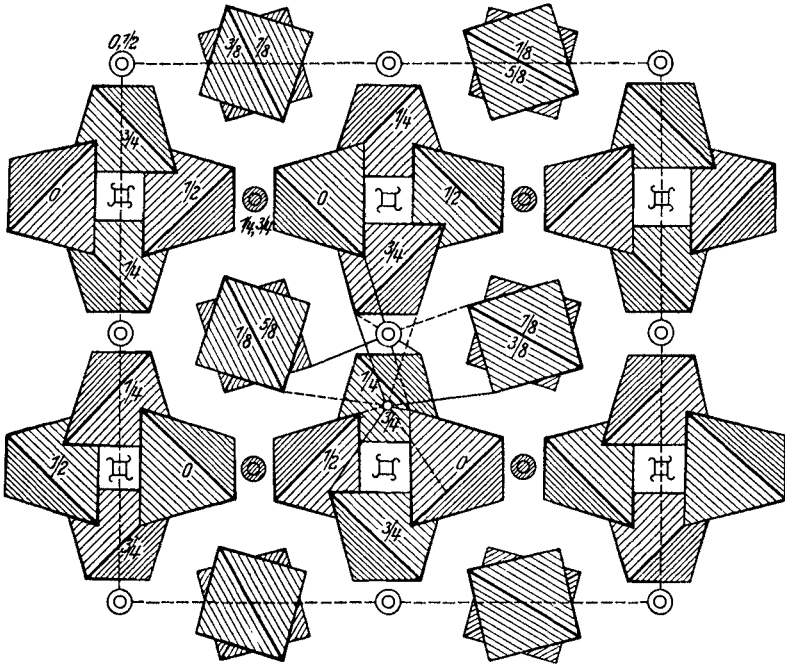


Abb. 9. Granat (nach MENZER). Projektion der Basisgruppe $\parallel c = 11,5 \text{ \AA}$. Die $[SiO_4]$ -Tetraederschwerpunkte haben die Punktlage 24 mit den Koordinaten $\{0 \frac{1}{4} \frac{3}{8}\}$ (Höhen in Bruchteilen von c angegeben). Die Ca -Atome haben die Lage 24 mit den Koordinaten $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$ und liegen jeweils um $c/2$ über bzw. unter den Si -Atomen. Die 16 Al -Atome liegen in den Symmetriezentren \odot (Höhe 0 und $\frac{1}{2}$) und \odot (Höhe $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$). Jedes Al -Atom ist von 6 O -Atomen oktaedrisch umgeben, die Ca -Atome von 4 + 4 O -Atomen in zwei sich durchdringenden Bisphenoiden (für das Ca -Atom in Höhe $\frac{3}{4}$ gezeichnet).

3. Granatgruppe. (K.Z. 6,8.)

Jedes O -Atom ist bei Achterkoordination der Ca -Atome an 1 Si -, 1 Al - und 2 Ca -Atome gebunden, bei Viererkoordination dagegen nur an je 1 Ca -Atom, entsprechend der Valenzsumme $(1e + \frac{1}{2}e + \frac{1}{2}e)$ (G. MENZER 68). In der Abb. 9 wurde versucht, eine Anschauung von der Gitterstruktur des Granats durch Projektion der Elementarzelle parallel zur Würfelkante zu geben. Die $[SiO_4]$ -Tetraeder sind undurchsichtig gedacht,

diejenigen mit dem Schwerpunkt in der Höhe 0 sollen zu oberst liegen. Die 24 Ca -Atome sind jeweils um $c/2 = \pm 5,75 \text{ \AA}$ oberhalb bzw. unterhalb der Si -Tetraederschwerpunkte zu denken und in der Abbildung bis auf eins fortgelassen. Ferner sind die Bindungsverhältnisse je eines Al^{+3} -, Ca^{+2} - und O^{-2} -Ions angegeben¹.

Die Glieder der Granatgruppe werden nach F. MACHATSCHKI (140) durch die Summenformel $X_3Y_2Z_3O_{12}$ dargestellt, wo X, Y, Z die obige Bedeutung haben. Die wichtigsten Komponenten der Reihe sind in der Tabelle 1 verzeichnet.

4. Zirkongruppe. $ZrSiO_4$ (Zirkon). (K.Z. 8,8.)

Die Struktur des Zirkons wurde im Prinzip zuerst von L. VEGARD (70) bestimmt (Raumgruppe D_{4h}^{19}). Spätere Untersuchungen von W. BINKS (71) und O. HASSEL (72) und am eingehendsten von R. W. G. WYCKOFF u. S. B. HENDRICKS (73) bestätigten das Ergebnis von VEGARD. Die Si -Atome sind nahezu tetraedrisch von vier O -Atomen im Abstand $1,62 \text{ \AA}$ umgeben, wie Abb. 10 zeigt. Die Zr -Atome erhalten je acht nahe gleichweit entfernte O -Nachbarn, die sich in zwei tetragonal deformierte Tetraeder ($Zr-O = 2,05 \text{ \AA}$ und $2,41 \text{ \AA}$) anordnen. Eine prinzipiell ähnliche Struktur weist Xenotim (YPO_4) auf (74).

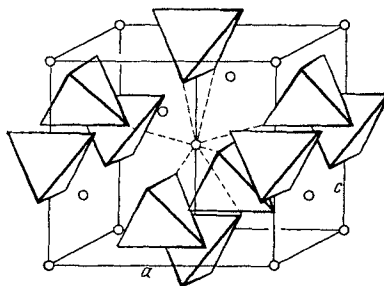


Abb. 10. Zirkon, Perspektivische Ansicht des Elementarkörpers.
O = Zirkon-Atome $[SiO_4]$ -Tetraeder stark gezeichnet.

5. Eulytin ($Bi_4Si_3O_{12}$). (K.Z. 9,9.)

Die Kristallstruktur der kubischen Modifikation von $Bi_4Si_3O_{12}$ ist von G. MENZER (75) bestimmt worden. In der kubischen Elementarzelle mit $a = 10,272 \pm 0,004 \text{ \AA}$ befinden sich vier Moleküle. Die Raumgruppe ist mit großer Wahrscheinlichkeit Td^6 (eventuell T^5). Die Wismutionen besetzen eine 16zählige Punktlage (m, m, m) mit $m = 0,083 \pm 0,005$, die Si -Ionen die 12zählige Lage $(0 \frac{1}{4} \frac{3}{8})$, die 48 O -Atome eine allgemeine Punktlage. Eine Projektion der Basisgruppe auf die Würfel­fläche gibt Abb. 11. Die eingeschriebenen Zahlen in den $[SiO_4]$ -Tetraedern geben die Höhe der Si -Schwerpunkte über der Zeichenebene an. Alle $[SiO_4]$ -Tetraeder sind voneinander getrennt und werden durch die Bi -Koordinations-

¹ Beim Ersatz von Ca^{+2} durch kleinere Ionen (Fe, Mn, Mg) tritt vermutlich Viererkoordination auf (69).

polyeder (mit $n = 9$) zusammengehalten¹. Jedes O^{2-} -Ion ist an 3 Bi^{+3} -Ionen gebunden, die ein genähert gleichseitiges Dreieck bilden, das O -Ion liegt aber außerhalb dieser Ebene nahe im Schwerpunkt eines aus den 3 Bi^{+3} -Ionen und 1 Si^{+4} -Ion gebildeten „Tetraeders“, wie in Abb. 11 angedeutet.

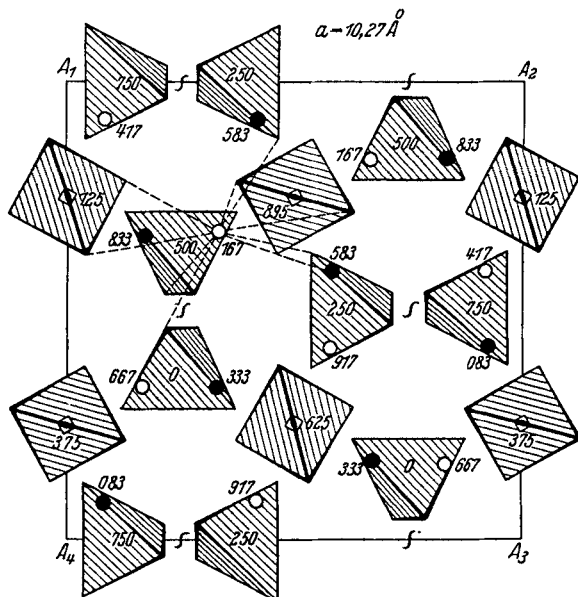


Abb. 11. *Enlytin* (nach MENZER). Projektion der Basisgruppe || $c = 10,27 \text{ \AA}$. $[SiO_4]$ -Tetraeder schraffiert, Höhe der Si -Schwerpunkte in Tausendteilen der a -Kante. Wismutatome kleine leere und volle Kreise. für ein Atom in der Höhe 167 sind die Bindungsverhältnisse an O angegeben.

e) Pseudokubische Einlagerungsstrukturen. Staurolith.

Von besonderem Interesse war das Studium der Parallelverwachsungen von Cyanit mit Staurolith, das besonders von E. SCHIEBOLD u. G. M. CARDOSO durchgeführt wurde und sehr interessante Beziehungen zwischen beiden Strukturen ergab (76). Die (100)-Ebene von Cyanit und die (010)-Ebene von Staurolith sind miteinander regelmäßig verwachsen, wobei die $b_o = (7,72 \text{ \AA})$ - und $c_o = (5,56 \text{ \AA})$ -Achse von Cyanit, die einen Winkel von $90^{\circ}05\frac{1}{2}'$ miteinander bilden, fast identisch sind mit der $a_o = (7,82 \text{ \AA})$ - und $c_o = (5,63 \text{ \AA})$ -Achse vom Staurolith. Die (100)-Ebene von Cyanit und die (010)-Ebene von Staurolith entsprechen dann der (110)-Ebene der kubischen dichtesten Sauerstoffpackung. Die Staurolithstruktur, die von NARAY-SZABÓ (77) sowie von E. SCHIEBOLD u.

¹ Nach MENZER sind die Bi^{+3} -Ionen von 6 O -Ionen im mittleren Abstand $Bi-O \approx 2,6 \text{ \AA}$ umgeben. Es sind aber noch 3 O -Ionen in nicht viel größerem Abstand (etwa $2,9-3 \text{ \AA}$) in der Nähe, wodurch die Gruppe $[BiO_9]$ entsteht.

M. CARDOSO (66) bestimmt wurde, läßt sich als eine feinbauliche gittermäßige Parallelverwachsung von $Fe(OH)_2$ mit $2Al_2SiO_5$ auffassen, entsprechend der auf S. 369 abgeleiteten Formel der Staurolithreihe (Abb. 12).

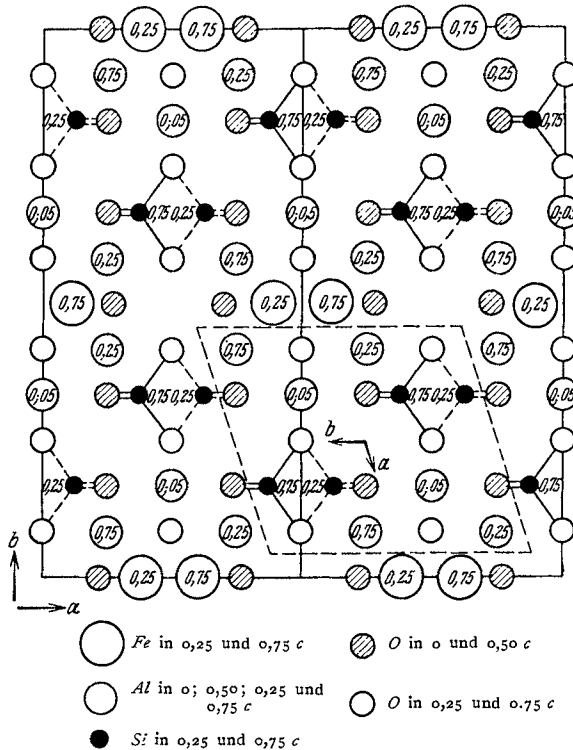


Abb. 12. *Staurolith* (nach NÁRAY-SZABÓ). Projektion der Basisgruppe $\parallel c = 5,63 \text{ \AA}$ nach W. L. BRAGG. Es sind zwei Zellen nebeneinander gezeichnet, um die Elementarzelle von Cyanit, welche in der Struktur enthalten ist, abzuleiten (gestrichelte Linien). (Schichten der Zusammensetzung Al_2SiO_5 und $Fe(OH)_2$ wechseln $\parallel \{100\}$ [Horizontalrichtung] miteinander ab.

f) Gemischt pseudokubische bzw. pseudohexagonale Einlagerungsstrukturen.

Topas. (K.Z. 6,6.)

Wie auf S. 367 bemerkt wurde, gehört hierzu vor allem der Topas $\{Al_2(OH,F)_2[SiO_4]\}$. Seine Struktur stellt einen interessanten Übergangstyp von der hexagonal-dichtesten Packung (Olivin) zur kubisch-dichtesten Packung (Cyanit) dar (ALSTON u. WEST, 78, L. PAULING, 79). Dies rührt davon her, daß in das Cyanitgitter Schichten $\parallel (001)$ eingelagert sind, die der Zusammensetzung AlF_3 bzw. $Al(OH)_3$ entsprechen. Jedes Al^{+3} -Ion ist von 4 O^{-2} -Ionen und 2 F, OH -Ionen oktaedrisch umgeben; die O^{-2} -Ionen sind an je 1 Si^{+4} - + 2 Al^{+3} -Ionen, die OH^-, F^- -Ionen nur an je 2 Al^{+3} -Ionen gebunden (vgl. S. 368) (Abb. 13). Mit die-

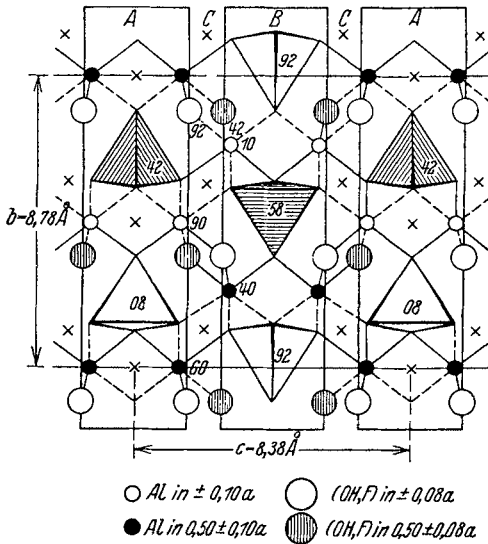


Abb. 13. *Topas* (nach ALSTON-WEST und PAULING). Projektion der Basisgruppe $\parallel a = 4,64 \text{ \AA}$. Zusammensetzung der Struktur aus Teilblöcken $\parallel (001)$ mit $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern (A, B) und zwischengeschalteten $[\text{Al}(\text{OH}, \text{F})]_2$ -Lamellen (C). Tetraederschwerpunkte (Si) in $\pm 0,08a$ (leere Tetraeder) und $0,50 \pm 0,08a$ (schraffierte Tetraeder).

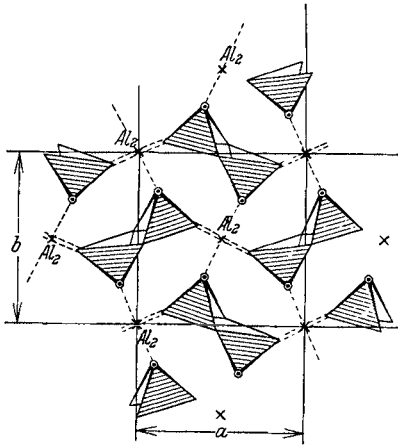


Abb. 14. *Sillimanit* (nach TAYLOR). Projektion der Basisgruppe $\parallel c = 5,74 \text{ \AA}$. Die $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder bilden Doppelketten $\parallel c$ (Brückensauerstoffatome durch \odot bezeichnet, Höhe 0 und $0,50c$). Die \times bedeuten je zwei im Abstand $c/2$ übereinanderliegende Al-Atome, die an die freien Tetraederecken (Höhe $0,25c$ und $0,75c$) oktaedrisch gebunden sind.

sem Schichtenbau steht die vollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$ im Einklang.

Die Topasreihe steht im entsprechenden Verhältnis zum Cyanit, wie die Humitreihe zum Olivin, die erste endet im Hydrargillit $[\text{Al}(\text{OH}, \text{F})_3]$, die zweite im Brucit $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$.

g) Tetragonale bzw. pseudotetragonale Strukturen.

1. Sillimanit.

$\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$. (K.Z. 4,6.)

Im *Sillimanit* (80) ist die Hälfte der Al-Atome tetraedrisch von O umgeben (Abstand Al—O = $1,7 \text{ \AA}$). Die Struktur läßt sich aus diesem Grunde auch so beschreiben, daß Doppelketten von $[\text{SiO}_4]$ — $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern parallel zur c-Achse den Kristall durchziehen, ähnlich wie in Pyroxen (s. u.), wobei die $[\text{AlO}_6]$ -Oktaeder die seitliche Verbindung übernehmen (vgl. Abb. 14). Damit steht auch die beobachtete faserige Ausbildung der Kristalle im Einklang. *Sillimanit* stellt ein Beispiel dar für einen kettenförmigen Aufbau der Zusammensetzung $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, in dem die Hälfte der Si-Atome durch Al-Atome ersetzt ist, was der obigen Schreibweise entspricht. Man sollte ihn daher eigentlich zu den Ketten- bzw. Bandstrukturtypen stellen (vgl. S. 383).

Die Diagramme von Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) zeigen große Ähnlichkeit mit denen von *Sillimanit* ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Nach WYCKOFF (81) enthalten entspre-

chende Zellen beider Silikate bzw. $Al_9Si_3O_{19\frac{1}{2}}$ und $Al_8Si_4O_{20}$. TAYLOR (82) zeigte, daß die Struktur von Mullit derjenigen von Sillimanit im Prinzip ähnlich ist, volle Klarheit konnte aber noch nicht erzielt werden.

2. Andalusit. $Al_4[Al_4Si_4O_{20}]$. (K.Z. 5,6.)

Die Struktur von *Andalusit* (83) bildet eine interessante Zwischenstellung zwischen dem Bau von Cyanit und Sillimanit insofern, als die Hälfte der *Al*-Atome von fünf benachbarten *O*-Atomen im mittleren Abstand $< 1,9 \text{ \AA}$ umgeben sind (vgl. Abb. 15). Der Anblick der Abbildung lehrt, daß die $[SiO_4]$ - und $[AlO_5]$ -Gruppen zu einem räumlichen Netzwerk der Zusammensetzung $Al_4[Al_4Si_4O_{20}]$ verknüpft sind, so daß eine komplexe Struktur entsteht. Diese Schreibweise legt es nahe, auch an strukturelle Zusammenhänge mit den Glimmern (z. B. Pyrophyllit $Al_4(OH)_4[Si_8O_{20}]$) zu denken, zumal in der Natur solche Umwandlungen (Glimmerhäute) außerordentlich oft beobachtet werden.

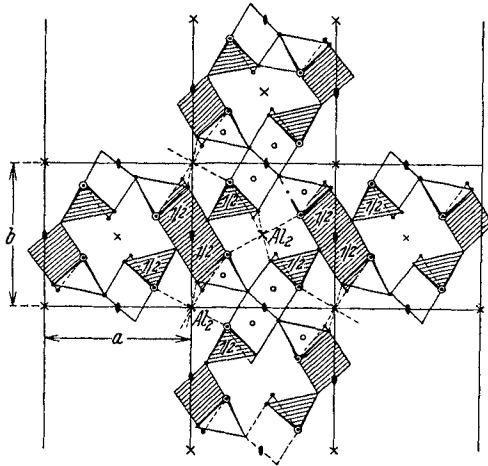
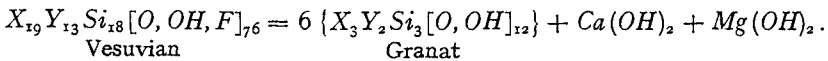


Abb. 15. *Andalusit* (nach TAYLOR). Projektion der Struktur $\parallel c = 5,55 \text{ \AA}$. Es sind 5 Elementarkörper gezeichnet, um die Verknüpfung der $[SiO_4]$ -Tetraeder und $[AlO_5]$ - bzw. $[AlO_6]$ -Polyeder zu veranschaulichen. Bezeichnung von *Al* wie in Abb. 14.

h) Tetragonale bzw. pseudotetragonale Einlagerungsstrukturen.

Vesuvian.

Im engen Zusammenhang mit der Granatstruktur steht der Gitterbau von Vesuvian $\{Ca_{10}Al_4(Mg, Fe)_2[Si_9O_{34}](OH)_4\}$, worauf zuerst MACHATSCHKI hingewiesen hat (84). Er leitet aus einer größeren Zahl von Analysen eine Summenformel für Vesuvian ab $(X_{19}Y_{13}Si_{18}(O, OH, F)_{76})$ mit $X = Ca$ (im wesentlichen, daneben Na, K , eventuell Mn ; Y vorwiegend Al , daneben Fe, Fe, Mg, Mn, Ti). In Verfolgung eines Gedankens von TSCHERMAK wurde von MACHATSCHKI diese Summenformel mit derjenigen der Granate (siehe oben) $X_3Y_2Z_3[O, OH]_{12}$ in Verbindung gebracht, durch die Zerlegung



Diese Schreibweise entspricht auch der auf S. 369 angegebenen Herleitung der Vesuvianformel als basisches Glied der Granatreihe.

Die Vermutung von MACHATSCHKI, daß in der Atomanordnung von Vesuvian und Granat eine nahe Verwandtschaft besteht, wurde durch neuere Untersuchungen von WARREN u. MODELL bestätigt (85) (vgl. Abb. 16).

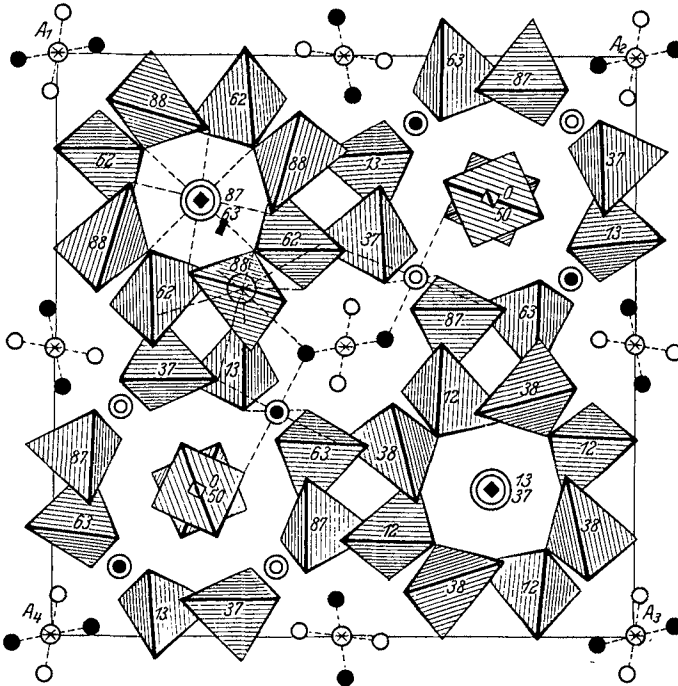


Abb. 16. *Vesuvian* (nach WARREN u. MODELL). Projektion der tetragonalen Basisgruppe $\parallel c = 11,83 \text{ \AA}$. Der rechte obere und linke untere Quadrant entspricht der Granatstruktur (nach Drehung um 45°), in den beiden anderen Quadranten liegen die $[Si_2O_7]$ -Gruppen um die tetragonalen Achsen herum.

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| ⊙ Al in $0,12$ und $0,62 c$ | ⊗ Mg, Fe in 0 und $0,50 c$ |
| ⊙ Al in $0,38$ und $0,88 c$ | ⊙ Ca in $0,13; 0,37; 0,63; 0,87 c$ |
| ○ (OH) in $+$ oder $-0,16 c$ | |
| ● (OH) in $0,50 +$ oder $-0,16 c$ | |

Über jedem Si-Tetraederschwerpunkt liegt noch ein Ca-Atom im Abstand $\pm 1/2 c$.

Vesuvian stellt einen Übergangstypus von den isolierten $[SiO_4]$ -Baugruppen zum Typ mit $[Si_2O_7]$ -Gruppen dar, der im folgenden besprochen wird¹.

¹ Nach F. MACHATSCHKI (86) ist die von WARREN u. MODELL angegebene Struktur als „Idealstruktur“ zu bezeichnen, welche in der Praxis aus Gründen der Valenzverteilung usw. nur selten verwirklicht wird, während in der Regel ein statistischer Ersatz von $4 Ca$ durch $2 Ca + 2 (Mg, Fe)$ stattfindet.

IV. Silikate mit begrenzter Zahl verbundener [SiO₄]-Tetraeder.

a) Typus [Si₂O₇]⁻⁶. Thortveitit (Sc, Y)₂Si₂O₇.

W. L. BRAGG rechnet zu diesem Typ mit selbständigen [Si₂O₇]-Gruppen den Thortveitit, Danburit, Melilith und andere. Nach der speziellen Struktur und den chemischen Verhältnissen erscheint es zweckmäßiger, die letztgenannten Typen zu den Netz- bzw. Gitterfachwerkstrukturen zu rechnen, so daß hier einstweilen nur der Thortveitit besprochen werden soll.

Thortveitit, (Sc, Y)₂Si₂O₇, besitzt nach den Untersuchungen von W. ZACHARIASEN (87) ein monoklines Gitter mit den Dimensionen $a = 6,56 \text{ \AA}$, $b = 8,58 \text{ \AA}$, $c = 4,74 \text{ \AA}$; $\beta = 103^{\circ}08'$ (Raumgruppe C_{2h}^3). Je zwei [SiO₄]-Tetraeder bilden eine [Si₂O₇]-Gruppe (vgl. Abb. 1), jedes Sc⁺³ bzw. Y⁺³-Ion ist von 6 O⁻² umgeben. Die O⁻²-Ionen sind einesteils an 2 Si-gebunden, andernteils an 1 Si + 2 Sc-Atome.

Hemimorphit (H₂Zn₂SiO₅), rhombisch-pyramidal ist wegen seines ausgesprochen pyroelektrischen Verhaltens ein ausgezeichnetes Beispiel für eine polare Kristallstruktur. Nach T. ITO u. J. WEST (88) liegt die Raumgruppe C_{2v}^{20} zugrunde. Die Struktur enthält [Si₂O₇]-Gruppen, deren Spitzen stets nach derselben Seite gerichtet sind. Die Zn-Atome sind ebenfalls tetraedrisch umgeben, je 4 dieser Tetraeder bilden einen Ring, ähnlich wie die [SiO₄]-Tetraeder in Abb. 1, dessen innere Ecken von (OH)-Ionen nahe an den Ecken eines Quadrats gebildet werden; die freien Ecken sind O⁻²-Ionen. Jedes O⁻²-Ion, außer denen, welche die Brücken der [Si₂O₇]-Gruppen bilden, ist an 2 Zn⁺²-Ionen und 1 Si⁺⁴-Ion gefunden. In das Tetraedergerüst sind noch 2 H₂O-Moleküle eingelagert, so daß die Formel nach der Struktur Zn₄(OH)₂[Si₂O₇] · H₂O zu schreiben ist.

b) Typus [Si₃O₉]⁻⁶. Benitoit. (BaTiSi₃O₉).

Benitoit. (BaTiSi₃O₉.)

Dieses Mineral ist vom kristallographischen Standpunkt aus von besonderem Interesse, da es der einzige bisher bekannte Vertreter der ditrigonal-bipyramidalen Symmetrieklasse (D_{3h}) ist. Diese Symmetrie wurde an LAUE-Diagrammen von F. RINNE (89) nachgeprüft. Von B. GOSSNER u. F. MUSSGUG wurden die Dimensionen der Elementarzelle $a = 6,55 \text{ \AA}$; $c = 4,86 \text{ \AA}$; Raumgruppe D_{3h}^1 gefunden (90). J. J. P. VALETON (91) zeigte später, daß die wahre Länge der c -Kante doppelt so groß ist, was von W. H. ZACHARIASEN (92) bestätigt wurde. Als Raumgruppe fand letzterer D_{3h}^2 . Die Projektion der Struktur parallel zur c -Achse ist in Abb. 17 dargestellt. Es befinden sich 2 Ba in den Lagen $2e\{\frac{2}{3}\frac{1}{3}O, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}\}$, 2 Ti in den Lagen $2c\{\frac{1}{3}\frac{2}{3}O, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}\}$, die 6 Si_I und 6 O_I liegen in den horizontalen Spiegelebenen in $6k\{uv\frac{1}{4}\}$, die 12 O_{II} in

allgemeiner Lage. Jedes Si ist von $2O_I + 2O_{II}$ in Form eines nahe regulären Tetraeders ($Si-O_I = 1,65 \text{ \AA}$; $Si-O_{II} = 1,59 \text{ \AA}$) umgeben, diese

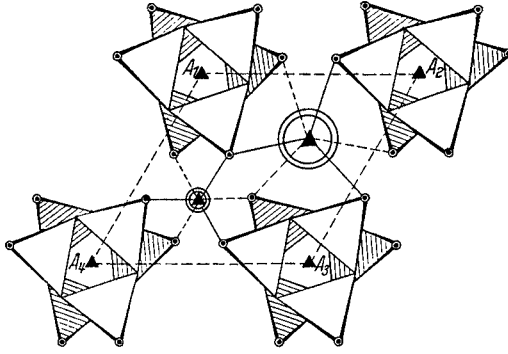


Abb. 17. *Benitoit* (nach ZACHARIASEN). Projektion der Basisgruppe $\parallel c = 9,71 \text{ \AA}$. Die $[SiO_4]$ -Tetraeder bilden Ringe um die Triglyren mit der Zusammensetzung $[Si_3O_9]$. Si -Schwerpunkte der leeren Tetraeder in $\frac{1}{4}c$, der schraffierten Tetraeder in $\frac{3}{4}c$. Große Doppelkreise stellen Ba -Atome in o und $\frac{1}{2}c$, kleinere Doppelkreise Ti -Atome in o und $\frac{1}{2}c$ dar. Die \odot sind Sauerstoffatome an den freien Tetraederecken.

Tetraeder bilden Ringe $[Si_3O_9]$ um die Triglyren. Die Ti -Atome und Ba -Atome sind von je 6 O -Atomen angenähert oktaedrisch im Abstand

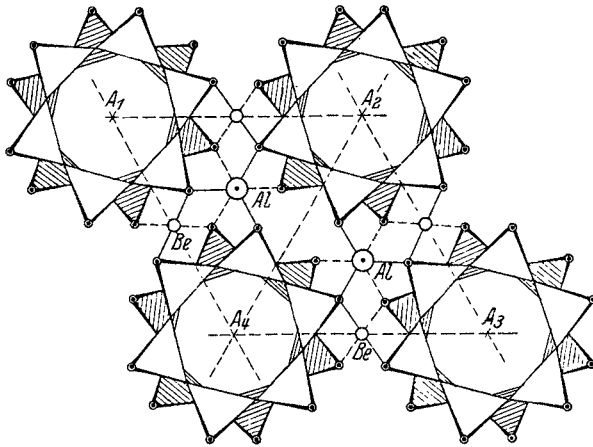


Abb. 18. *Beryll* (nach BRAGG und WEST). Projektion der Basisgruppe $\parallel c = 9,17 \text{ \AA}$. Die $[SiO_4]$ -Tetraeder bilden Ringe um die Hexaglyren mit der Zusammensetzung $[Si_6O_{18}]$. Kleine Kreise stellen Be -Atome, große Kreise Al -Atome dar.

$Ti-O = 1,96 \text{ \AA}$ bzw. $Ba-O = 2,74 \text{ \AA}$ umgeben. Die O_I sind an je 2 Si gebunden, die O_{II} an je 1 $Si^{+4} + 1 Ti^{+4} + 1 Ba^{+2}$ -Ionen, so daß die PAULINGschen Valenzregeln erfüllt sind.

c) Typus $[Si_6O_{18}]^{-12}$ (Beryll $(Be_3Al_2[Si_6O_{18}])$).

Nach W. L. BRAGG u. J. WEST (93) kommt dem Beryll die in Abb. 18 in der Projektion $\parallel c$ gezeichnete Struktur zu. Die Ringe $[Si_6O_{18}]$ (vgl. Abb. 1) sind so verkoppelt, daß die Be -Ionen nahe tetraedrisch, die Al -Ionen nahe oktaedrisch von O^{-2} -Ionen umgeben sind. Die Struktur kann auch als räumliches Netzwerk von $[SiO_4]$ - und $[BeO_4]$ -Tetraedern betrachtet werden, worauf später eingegangen wird.

V. Silikate mit ketten- und bandförmig verknüpften $[SiO_4]$ -Tetraedern.

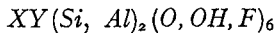
Strukturen mit $Si-O$ -Ketten liegen in den *Pyroxenen* und *Amphibolen* vor. Erstere lassen sich auf pseudotetragonale, letztere auf pseudohexagonale Gitter beziehen. Jede Gruppe ist wiederum in eine trikline, monokline und rhombische Reihe aufspaltbar.

a) Pyroxen (Augit).

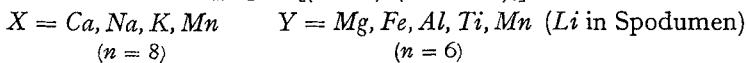
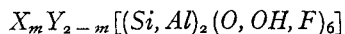
1. Monokline Reihe.

Die Glieder dieser Reihen waren schon früher Gegenstand röntgenographischer Untersuchungen (WYCKOFF u. MERWIN, 94, W. WASHINGTON, 95, GOSSNER u. MUSSGUG, 96). Die vollständige Strukturbestimmung wurde zuerst beim Diopsid $[CaMg(SiO_3)_2]$ von W. L. BRAGG u. B. WARREN (97) durchgeführt. Neuerdings haben B. E. WARREN u. J. BISCOE in einer ausführlichen Untersuchung (98) dargelegt, daß die monoklinen Augite, deren charakteristische Glieder als Diopsid, Augit, Klino-Enstatit, Akmit, Jadit und Spodumen gelten können, prinzipiell den gleichen Strukturtypus, nämlich die Diopsidstruktur aufweisen (vgl. Tabelle 2).

Nach MACHATSCHKI (99) kann die chemische Zusammensetzung der monoklinen Pyroxene durch die allgemeine Summenformel



ausgedrückt werden, worin X (Ca^{+2}, Na^+, K^+), Y ($Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3}$) darstellt (vgl. S. 372 Anm. 1). Aus der röntgenographischen Analyse der Strukturen der oben genannten Pyroxene folgt eher, daß zwei Komponenten mit etwas verändertem Strukturschema existieren. Im ersten Typ XYZ_2O_6 (Diopsid, Hedenbergit, Augit, Akmit, Jadeit) sind X und Y Kationen mit Achter- bzw. Sechserumgebung, im zweiten Typ YYZ_2O_6 treten nur Kationen mit Sechserkoordination auf (Klinoenstatit, Spodumen). Da nach den Analysen indessen auch eine große Zahl von Zwischengliedern vorhanden sind, so ist es zweckmäßiger, alle Glieder in eine Summenformel zusammenzufassen



und $0 \leq m \leq 1$, mit Bevorzugung der ganzzahligen Werte. Das Si kann zum Teil durch Al in Viererkoordination ersetzt werden.

a) Grundtypus $XY[Si_2O_6]$. (K.Z. 6,8.) Als Beispiel sei die Struktur von *Diopsid* ($CaMgSi_2O_6$) näher erläutert (vgl. Tabelle 2). Eine Projektion der Struktur auf die (010)-Ebene stellt Abb. 19 dar. Die $[SiO_4]$ -

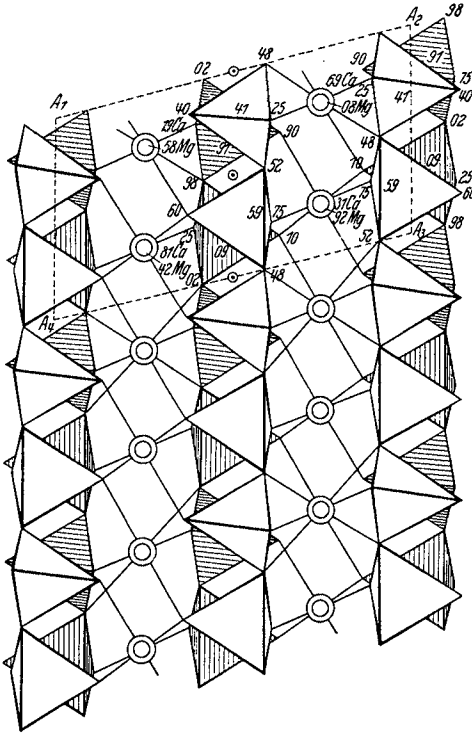


Abb. 19. *Diopsid* (nach BRAGG und WARREN). Proj. der Struktur $\parallel b$ -Achse = 8,89 Å. Ein Elementarkörper ist durch $A_1 A_2 A_3 A_4$ begrenzt. Höhen der Atome in Hundertteilen von b . Die $[SiO_4]$ -Tetraeder sind zu Ketten $\parallel c$ verbunden, leere und schraffierte Tetraeder liegen im Abstand $b/2$ untereinander. Mg - und Ca -Atome auf Digyren $\parallel b$.

Tetraeder bilden hauptvalenzartig verknüpfte endlose Ketten parallel zur c -Achse mit der Periode $c = 5,24$ Å. Da die Elementarzelle (001)-zentriert ist, geht jedes Tetraeder mit dem Schwerpunkt in der Höhe 0 in ein translatorisch identisches in der Höhe $\pm \frac{1}{2}b$ über, welches in der Abb. 19 schraffiert gezeichnet ist. Der Abstand je zweier übereinander gezeichneter Tetraeder beträgt $\frac{1}{2}b = 4,45$ Å. Die koordinative Verknüpfung der einzelnen Ketten geschieht durch Ca^{+2} - und Mg^{+2} -Ionen, die auf den zweizähligen Drehungsachsen liegen. Jedes Ca^{+2} -Ion ist von acht benachbarten O -Atomen im mittleren Abstand $Ca-O = 2,40$ Å umgeben, jedes Mg^{+2} -Ion von 6 O -Atomen im mittleren Abstand $Mg-O = 2,10$ Å.

Die physikalischen Verhältnisse stehen mit dieser Struktur in ausgezeichnetem Einklang. Da die Bindung $Si-O-Si$ wegen ihrer mehr unpolaren Natur (vgl. S. 362) viel fester ist als die Bindung der niedriger geladenen Metallionen Ca^{+2} bzw. Mg^{+2} , so wird eine Trennung parallel zu den Ketten viel eher vor sich gehen als ein Zerreißen der Ketten. Tatsächlich weisen die Augite eine vollkommene Spaltbarkeit $\parallel \{110\}$ auf und man überzeugt sich leicht an Hand der Projektion parallel zur c -Achse (Abb. 20), daß der bekannte Spaltwinkel (93°) entsteht, wenn die Trennung zwischen den Ketten etwa in der Richtung $H_1 H_2 H_3 H_4$ verläuft.

β) Grundtypus $YY[Si_2O_6]$. (K.Z. 6,6.) Die Struktur von *Spodumen* und *Klinoenstatit* ist im Prinzip ähnlich, die *c*-Achse von Spodumen ist gleich derjenigen im Diopsid, so daß die Länge der Kette und die *z*-Koordinaten der Atome praktisch ungeändert bleiben. Der Ersatz von $Ca^{+2} + Mg^{+2}$ durch das kleinere $Li^{+1} + Al^{+3}$ macht sich einerseits in

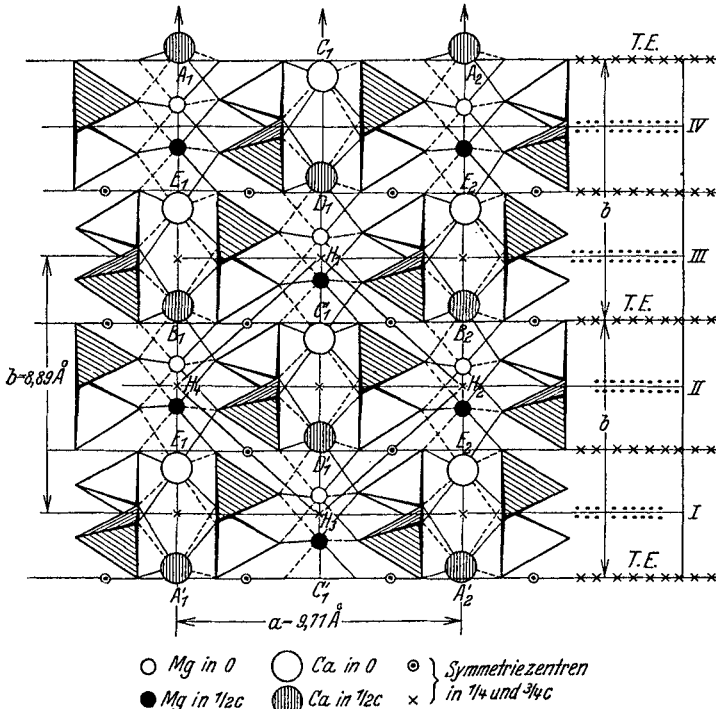


Abb. 20. *Diopsid*. Proj. der Struktur $\parallel c = 5,24 \text{ \AA}$. Die Ketten sind hier in der Kettenrichtung gesehen. Oberliegende Tetraeder sind schraffiert (Si-Schwerpunkte in o und $o,50c$). Zwei Elementarkörper $A_1A_2B_2B_1$ bzw. $A_1A_2'B_2B_1$ gezeichnet.

einer Verkürzung der Gitterdimensionen parallel *a* und *b*, andererseits in einer gewissen Verdrehung der Ketten bemerkbar, wodurch beide Metallionen zwar angenähert dieselbe Lage wie *Ca* und *Mg*, aber die Koordinationszahl 6 gegenüber Sauerstoff erhalten. Abstand $Li-O = 2,26 \text{ \AA}$; $Al-O = 2,07 \text{ \AA}$ (im Mittel). Im *Klinoenstatit* wird das Ca^{+2} durch Mg^{+2} in oktaedrischer Umgebung ersetzt (98).

2. Reihe der rhombischen Pyroxene.

Die rhombischen Pyroxene (z. B. Bronzit, Hypersthen), die Mischkristalle von *Enstatit* ($MgSiO_3$) mit *Fayalit* ($FeSiO_3$) darstellen, be-

sitzen nach B. E. WARREN u. D. J. MODELL (100) ebenfalls Strukturen, die aus parallel gelagerten $[SiO_4]$ -Ketten aufgebaut sind. Die Länge der c -Achse und b -Achse ist ganz ähnlich wie im Diopsid, wogegen die a -Achse verdoppelt ist (vgl. B. GOSSNER u. F. MUSSGNUG, 101). Die Projektion parallel zur c -Achse ist beidemal die gleiche (vgl. Abb. 20 und 21). Die Raumgruppe C_{2h}^6 von Diopsid ist eine Untergruppe derjenigen von Enstatit (V_h^{15}).

Man erhält die Enstatitstruktur aus der Diopsidstruktur durch Gleitspiegelung des Elementarkörpers $A_1A_2A_3A_4$ an einer (100)-Ebene (durch A_1A_4 bzw. A_2A_3) mit der Komponente $b/2$ (Abb. 19). Aus dem E.K. $E_1E_2E'_1E'_2$ der Abb. 20 entsteht entsprechend durch Gleitspiegelung z. B. an der Ebene durch E_2B_2 der E.K. des Enstatits $B_1B'_1E'_1E_1$ (Abb. 21).

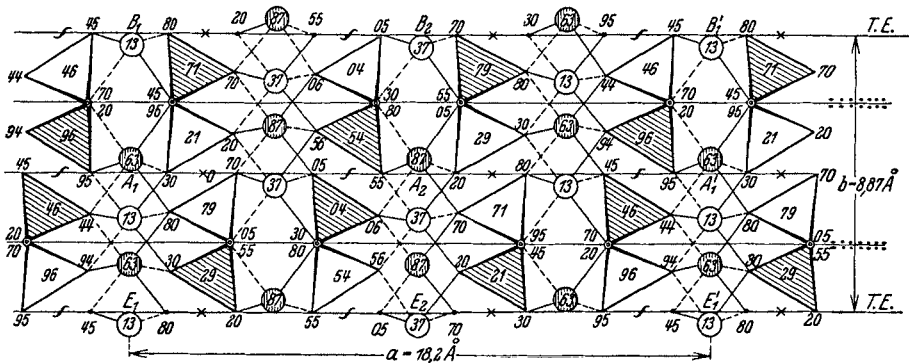


Abb. 21. Enstatit (nach WARREN und Modell). Projektion der Basisgruppe $\parallel c = 5,20 \text{ \AA}$. Elementarzelle $B_1B'_1E'_1E_1$. Bezeichnung wie in Abb. 20.

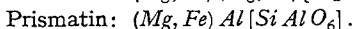
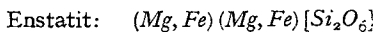
(\times = Symmetriezentren, \sphericalangle = digonale Schraubenachsen.)

Die beobachtete gestreckte Form der Enstatitkristalle parallel zur c -Achse und die Spaltbarkeit bzw. Teilbarkeit nach $\{210\}$, $\{100\}$ und $\{010\}$, das sind alles Flächen der Zone der c -Achse, lassen sich mit der Kettenstruktur der $[SiO_4]$ -Tetraeder in Einklang bringen. Von den zwei Mg -Atomen im Enstatit entspricht Mg_1 direkt dem Mg im Diopsid, während Mg_2 nahezu die Lage einnimmt, die vorher Ca besaß. Dabei ist eine kleine Verzerrung eingetreten, indem das Mg_2^{+2} -Ion oktaedrisch von sechs O^{+2} -Ionen umgeben wird an Stelle der acht, welche das Ca^{+2} im Diopsid umgaben. Der mittlere Abstand $Si-O$ beträgt $1,58 \text{ \AA}$; $Mg_1-O = 2,14 \text{ \AA}$; $Mg_2-O = 2,23 \text{ \AA}$.

Zu den rhombischen Pyroxenen haben hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, langsäulenförmigen Gestalt und ziemlich vollkommenen Spaltbarkeit nach dem Prisma $\{110\}$ mit dem Spaltwinkel von etwa 81° die Mineralien der Prismatingruppe eine gewisse Beziehung (vgl. I, S. 431). Dem Prismatin wird die Formel $MgAl_2SiO_6$ zugeschrieben, wobei ein erheblicher Teil des Mg^{+2} durch Fe^{+2} ersetzt ist und auch ein Gehalt an Alkali ($0,79\% K_2O$, $2,04\% Na_2O$) auftritt.

Ersetzen wir im Enstatitgitter die Hälfte der Si^{+4} -Atome in den $[Si_2O_6]$ -Ketten durch Al^{+3} , so wird die Überschuldung der Anionen kompensiert

durch teilweisen Ersatz der Mg^{+2} -Ionen in Sechserkoordination durch Al^{+3} -Ionen, entsprechend der Schreibweise



Die Alkalien könnten in den Stellen liegen, die das Ca im Diopsid einnimmt (vgl. 102).

3. Reihe der triklinen Pyroxene.

Wollastonit ($CaSiO_3$) und Pektolith ($HNaCa_2Si_3O_9$), die in der Regel zur Gruppe der monoklinen Pyroxene gerechnet werden, lassen nach der Röntgenuntersuchung keine nahen Beziehungen zu dieser Gruppe erkennen (102, 98). Die Größenverhältnisse der Elementarzellen weichen stark von denen der Pyroxene ab, wie die Tabelle 2 zeigt, ferner ergibt sich aus Schwenkdiagrammen um die b -Achse eindeutig, daß die wahre Symmetrie von Wollastonit und Pektolith triklin ist, wenn auch eine ausgesprochene monokline Pseudosymmetrie auftritt. Die neuen Achsen von Pektolith lassen interessante kristallographische Beziehung zum ebenfalls triklinen Schizolith [$HNa(Ca, Mn)_2Si_3O_9$] erkennen.

Die Struktur der eigentlichen triklinen Pyroxene, zu denen gewöhnlich Rhodonit ($MnSiO_3$), Bustamit (Mn, Ca) SiO_3 , Fowlerit (Mn, Fe, Ca, Zn) SiO_3 und andere gerechnet werden, ist noch nicht bekannt (vgl. 103).

b) Amphibol (Hornblende).

Reihe der monoklinen Amphibole.

1. Beziehungen zum Pyroxen.

Die Struktur der monoklinen Amphibole steht in engen Beziehungen zur Struktur der monoklinen Pyroxene, was in den kristallographischen, optischen und physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck kommt (5). Als Grundtypus für die monoklinen Amphibole kann der *Tremolit* gelten, der durch eine gute Spaltbarkeit parallel (110) mit dem Spaltwinkel von 124° ausgezeichnet und in seiner chemischen Zusammensetzung relativ einfach ist (siehe unten). Vergleicht man die Dimensionen der Elementarzelle von Tremolit und Diopsid (siehe Tabelle 2 u. 3), so erkennt man, daß a , c und $\sphericalangle\beta$ nahe gleich sind, während die Kante b bei Tremolit gerade doppelt so groß ist als die entsprechende Kante bei Diopsid¹ (104). Der Elementarkörper des letzteren, bezogen auf die gewöhnlichen kristallographischen Achsen ist (001)-zentriert (Raumgruppe C_{2h}^6), wogegen die Tremolitzelle innen zentriert ist (Raumgruppe C_{2h}^3). Nach den Ergebnissen der Strukturuntersuchung von WARREN ist die Diopsidstruktur als Teilstruktur in der Basisgruppe des Tremolit enthalten, wie die Abb. 20 u. 22 zeigen, die Projektionen in Richtung der c -Achsen darstellen.

Der durch die Ecken $A_1A_2B_2B_1$ begrenzte Elementarkörper des Diopsids ist fast unverändert in der mit gleichen Buchstaben bezeichneten halben

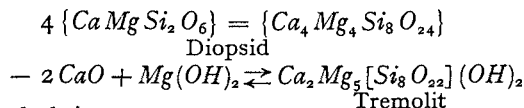
¹ Auf die geometrischen Beziehungen zwischen Hornblende und Augit hat bereits G. ROSE aufmerksam gemacht (vgl. 1, S. 1042 u. 1186).

Elementarzelle von Tremolit vorhanden. Die andere Hälfte der Tremolitbasisgruppe kann durch eine Spiegelung des Komplexes $A_1A_2B_2B_1$ an einer durch B_1B_2 oder A_1A_2 gelegten (010)-Ebene erhalten werden. Der „Zwillingskomplex“ hat dann gerade eine doppelt so lange b -Achse als die einfache Diopsidbasisgruppe, sie entspricht der Symmetrie der Raumgruppe C_2^3h , wie in der Abb. 22 angedeutet ist. Dabei ist noch die Entfernung der bei B_1, C_1, B_2 befindlichen Ca -Atome notwendig.

Man kann sich die Tremolitzelle aus der Diopsidstruktur auch dadurch hergeleitet denken, daß in der Abb. 20 der obere Teil ($A_1A_2B_1B_2$) der Diopsidzelle gegenüber dem festgehaltenen unteren Teil ($A'_1A'_2B_1B_2$) längs einer Ebene (010) (B_1B_2 oder A_1A_2 bzw. $A'_1A'_2$ in der Abb. 20) um den Betrag $\left(\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c\right)$ als Ganzes verschoben wird. Die in der Nähe der „Translations ebene“ (T.E.) liegenden je zwei Ca -Atome zusammen mit zwei durch den Zusammenbau der $[SiO_3]$ -Ketten entbehrlichen O -Atomen werden beseitigt und dafür eine $Mg(OH)_2$ - bzw. $Fe(OH)_2$ -Gruppe an den Stellen C'_1, A_1 usw. ins Gitter eingebaut. Mit dieser Vorstellung, die ursprünglich von WARREN (105) stammt, könnte die mikroskopisch häufig beobachtete randliche Umwandlung der Pyroxene in faserige Hornblende (Uralitisierung, Strahlsteinbildung) unter dem Einfluß wässriger Lösungen oder Dämpfe bei nicht zu hohen Temperaturen und umgekehrt der Zerfall von Hornblende in ein Gemenge von Augit und Erz (randliche Korrosion) beim Entweichen der flüchtigen Komponente zusammenhängen (3, 5). Für eine orientierte Umwandlung spricht auch die vorkommende Parallelverwachsung von Augit mit Hornblende ($c \parallel c', (010) \parallel (010)'$), welche auf einer nahen Übereinstimmung der Gitter beruht und durch den beschriebenen Umwandlungsmechanismus am einfachsten erklärt wird (vgl. P. NIGGLI, 5).

Der Übergang von Diopsid bzw. Pyroxen in Tremolit bzw. Amphibol stellt feinbaulich eine Art Kondensation dar, indem sich die vorher getrennten $[Si_2O_6]$ -Ketten durch Verknüpfung ihrer freien Tetraederecken unter $Si-O-Si$ -Bindung zu Doppelketten (Bändern) zusammenfügen. Je zwei Ketten eines Bandes stehen spiegelbildlich zueinander, die bindenden O -Atome liegen in den Spiegelebenen (vgl. Abb. 22) in den Abständen $\frac{1}{2}c$ übereinander. Die chemische Zusammensetzung eines solchen „Bandes“ entspricht pro Einheitslänge der Formel $[Si_4O_{11}]^{-6}$. Diese bandförmigen „Anionen“ $[Si_4O_{11}]^{-6}$ werden seitlich, ähnlich wie im Augit, durch Mg^{+2} - und Ca^{+2} -Ionen an den freien Tetraederecken (O^{-2} -Ionen) koordinativ verknüpft, so daß jedes Mg^{+2} -Ion von 6 O^{-2} -Ionen (an den einander zugekehrten Spitzen der Tetraeder), jedes Ca^{+2} -Ion dagegen von 8 O^{-2} -Ionen (in den Basisflächen der Tetraeder) umgeben ist. Diese Verknüpfung ist in der Abb. 22 und den folgenden durch Bindestriche angegeben.

Den beschriebenen Vorgang der Kondensation kann man durch die Schreibweise



zum Ausdruck bringen.

Die O^{2-} -Ionen der verschiedenen Sorten im Tremolitgitter sind in etwas verschiedener Weise an die Si^{4+} -, Ca^{+2} - und Mg^{+2} -Ionen gebunden, wobei die PAULINGSchen Regeln nur angenähert erfüllt sind. Dies ist so zu verstehen, daß eine Anzahl von O^{2-} -Ionen noch durch $(OH)^-$ oder F^- ersetzt werden kann, um den Ladungsausgleich im einzelnen zu bewirken. Sehr schön geht aber aus der Abb. 22 hervor, daß es O -Atome gibt, die im Gitter nur an je drei Mg^{+2} -Ionen gebunden sind, so daß WARREN mit Recht annimmt, daß sie an dieser Stelle durch Hydroxyl- oder F -Ionen ersetzt sind, was der obigen Formel entspricht.

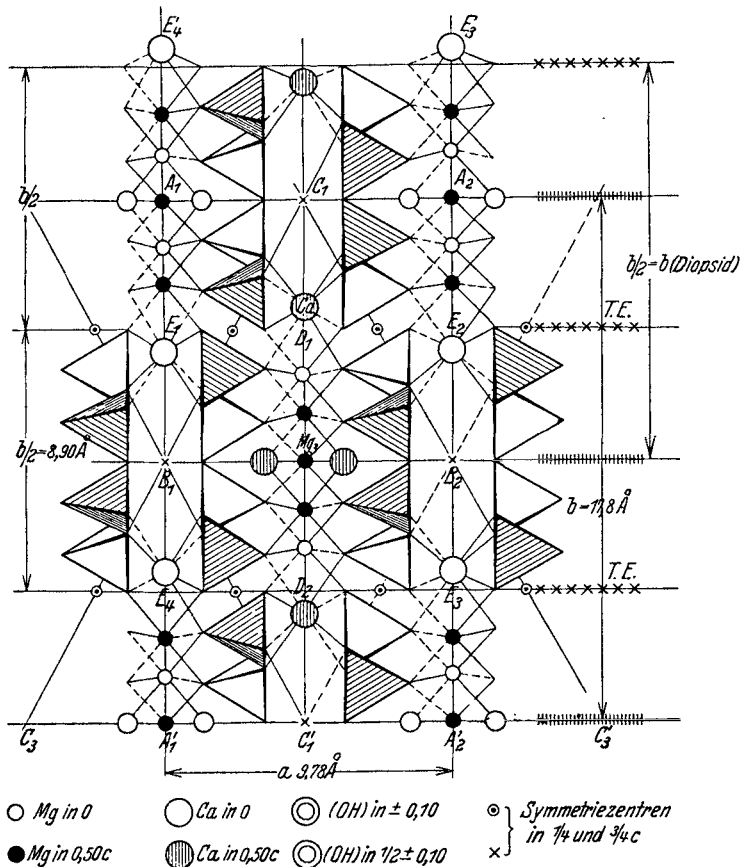


Abb. 22. Tremolit (nach WARREN). Projektion der Basisgruppe $\parallel c = 5,26 \text{ \AA}$.
 Elementarzelle $A_1 A_2 A'_2 A'_1$. Bezeichnung wie in Abb. 20.
 (|||||| Spiegelebenen, $\times \times \times$ Gleitspiegelebenen.)

Mit dieser Struktur steht die meist faserige Ausbildung der Amphibole, sowie die parallel zur c -Achse, das ist die Richtung der hauptvalenzmäßig verketteten Bänder nach dem Prisma $\{110\}$ verlaufende Spaltbarkeit in bestem Einklang. Ähnlich wie im Diopsid geht die Spaltung danach so vor sich, daß keine Kettenbindungen zerrissen

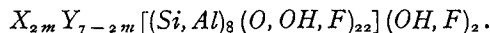
werden, sondern nur die koordinativen Bindungen der Ketten an die Metallionen in Sechser- und Achterumgebung. In der Abb. 22 ist angedeutet, wie eine Spaltbarkeit treppenförmig in der Richtung durch die Punkte $C_1 D_1 E_2 B_2 E_3 D_3 C_3$ usw. verlaufen kann, wobei nur die $Ca-O$ -Bindungen durchschnitten werden. Die mittlere Richtung der stufenförmigen Spaltfläche entspricht genau der Spaltform $\parallel \{110\}$, z. B. durch $C_1 C_3$ bzw. $C_1 C'_3$ in der Abb. 22.

Die weiteren Untersuchungen haben ergeben, daß die übrigen bekannten Glieder der monoklinen Amphibolreihe, insbesondere Aktinolith, basaltische Hornblende, Kupferit, Grünerit prinzipiell die gleiche Struktur wie Tremolit aufweisen (106, 107).

Bereits PENFIELD (108) hat mit Hilfe seiner genauen Analysen der Aktinolithreihe gezeigt, daß den Hornblenden nicht die einfache Metasilikatformel, wie den Augiten, zukommt¹, sondern daß sie komplexe hydroxylhaltige Verbindungen darstellen. Als erster hat neben P. NIGGLI (5) W. KUNITZ (109) auf Grund sehr exakter und umfassender analytischer sowie kristallographisch-optischer Untersuchungen Formeln für die Amphibole aufgestellt, die vollkommen mit den später aus der Struktur abgeleiteten Komponenten (z. B. $H_2 Mg_7 Si_8 O_{24}$ und anderen) übereinstimmen¹.

Später hat WARREN (105) an Hand seiner Strukturbestimmung gezeigt, daß die häufig angenommene Formel $(CaMg_3[SiO_3]_4)$, welche auch von MACHATSCHKI 1929 seiner allgemeinen Summenformel zugrunde gelegt wurde $(XY_3(Si, Al)_4(O, OH, F)_{12}; (X = Ca^{+2}, Na^+, K^+, Mn^{+2}), (Y = Mg^{+2}, Fe^{+2}, Al^{+3}, Mn^{+3}))$, nicht mit der gefundenen Struktur in Übereinstimmung zu bringen ist. Die richtige Formel ergibt sich vielmehr daraus (z. B. für Tremolit) zu $Ca_2 Mg_5 [Si_8 O_{22}](OH)_2$, was auch vollkommen mit den neueren Analysen übereinstimmt¹.

a) Tonerde- und alkalifreie bzw. -arme Amphibole. In Analogie zu der Summenformel der Pyroxene (S. 383), welche von WARREN aufgestellt wurde, könnte man eine Summenformel für die alkali- und tonerdefreien bzw. -armen Amphibole schreiben²:



Darin ist im wesentlichen $X = Ca^{+2}$ ein Ion in Achterkoordination, $Y = Mg^{+2}, Fe^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Mn^{+2}$ usw. ein Ion in Sechserkoordination. Durch die Schreibweise soll zum Ausdruck gebracht werden, daß ein Teil des Si^{+4} durch Al^{+3} ersetzt werden kann (siehe unten). Dabei ist m auf die Werte $0 \leq m \leq 1$ beschränkt, weil wegen der Symmetrie der Raumgruppe C_{2h}^3 nur je zwei X - oder Y -Ionen gleichzeitig

¹ F. MACHATSCHKI hat neuerdings auf Grund der Untersuchungen von WARREN die allgemeine Summenformel der Amphibole verdoppelt und schreibt: $X_{2-3} Y_5 (Si, Al)_8 (O, OH, F)_{24}$ (99).

² B. E. WARREN (110) schreibt die Formel in diesem Fall $(Mg, Fe, Ca \dots)_7 (Si, Al)_8 O_{22} (OH, F)_2$.

ersetzt werden, und im Gitter nicht mehr als zwei Ionen pro Elementarzelle in Achterkoordination eintreten können. Der Parameter m strebt nach dem Analysenbefund anscheinend ganzzahlige Werte an, ähnlich wie in der Reihe der Pyroxene, die Endglieder sind aber nicht in reinem Zustande beobachtet.

I. $m = 0$. Formel: $Y_7[Si_8O_{22}](OH, F)_2$ mit $Y = Mg^{+2}, Fe^{+2}$ vorwiegend. Cummingtonitkristalle der Grüneritreihe².

Endglieder: $Mg_7[Si_8O_{22}](OH, F)_2$ „Anthophyllit“, Kupferit
 $Fe_7[Si_8O_{22}](OH, F)_2$ wesentlich Grünerit.

Nach W. KUNITZ¹ ändern sich in dieser kontinuierlichen Mischungsreihe die Werte von Dichte, Brechungsindizes ($n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$) vollkommen stetig und eindeutig im Sinne einer Erhöhung mit wachsendem Fe -Gehalt.

II. $m = 1$. Formel: $X_2Y_5[Si_8O_{22}](OH, F)_2$, mit $Y = Mg^{+2}, Fe^{+2}$; $X =$ vorwiegend Ca^{+2} , in der Reihe Tremolit—(Grammatit)—Aktinolith—eisenreicher Aktinolith.

Endglieder: $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH, F)_2$ wesentlich im Tremolit
 $Ca_2Fe_5[Si_8O_{22}](OH, F)_2$ nicht im reinen Zustand bekannt.

Das diesen Formeln zugrunde liegende Verhältnis $CaO : MgO = 2 : 5$ entspricht sehr gut den analytischen Ergebnissen. Auch hier scheint eine kontinuierliche Mischungsreihe zu existieren, wenigstens weisen die vergleichenden, optisch-chemischen Untersuchungen von W. KUNITZ stark darauf hin.

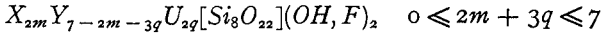
Die Frage einer isomorphen Mischbarkeit der beiden Typen I („Anthophyllit“) und II (Strahlstein) ist in der Literatur mehrfach behandelt worden (WINCHELL, III, KUNITZ, 109). Letzterer kommt nach der Art der Verwachsung zum Schluß, daß eine beträchtliche Mischungslücke existieren muß. Dies stimmt auch gut zu dem Strukturmodell, insofern als der Ersatz von Mg^{+2} in Sechserkoordination durch das viel größere Ca^{+2} in Achterkoordination erhebliche Verzerrungen im Gitter bewirkt, die einer isomorphen Vertretung in größerem Umfange entgegenstehen.

β) Tonerde- bzw. Fe_2O_3 -reiche alkalifreie bzw. -arme Amphibole. Wenn dreiwertige Ionen, wie Al^{+3}, Fe^{+3} in das Amphibolgitter eintreten, so können sie entweder in Sechserkoordination die Stellen von $Y(Mg^{+2}, Fe^{+2})$ besetzen oder in Viererkoordination an Stelle von Si -Ionen in die bandförmigen Anionen $[Si_4O_{11}]^{-6}$ eintreten, was durch die Schreibweise $[(Si, Al)_4O_{11}]$ zum Ausdruck gebracht werden soll.

Im ersten Falle sind bei Vorhandensein von Ca^{+2} -Ionen die PAULINGschen Regeln bei der Substitution nur dann erfüllt, wenn maximal 2 Al^{+3} -Ionen an Stelle von 3 Mg^{+2} -Ionen eintreten, also eine der Lagen

¹ W. KUNITZ (109) weist hier auf die weitgehende Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung mit der Anthophyllitreihe hin.

Mg_1, Mg_2, Mg_3 (Abb. 22) unbesetzt bleibt¹. Es können dann auch Komponenten der Formel $Ca_2Al_2Mg_2[Si_8O_{22}](OH, F)_2$ oder allgemeiner vom Typ:

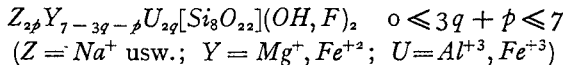


aufzutreten, wo X ein zweiwertiges Kation in Achterumgebung, Y ein solches in Sechserumgebung und U ein dreiwertiges Kation in Sechserumgebung ist. Als mögliche Komponenten ergeben sich hieraus die Glieder:

- Ia) $m = 0, q = 0$ Typ: $Y_7[Si_8O_{22}](OH, F)_2$;
 Ib) $m = 0, q = 1$ „ : $U_2Y_4[Si_8O_{22}](OH, F)_2$;
 Ic) $m = 0, q = 2$ „ : $U_4Y_1[Si_8O_{22}](OH, F)_2$,
 z. B. $(Al, Fe)_4Mg[Si_8O_{22}](OH, F)_2$;
 IIa) $m = 1, q = 0$ Typ: $X_2Y_5[Si_8O_{22}](OH, F)_2$;
 IIb) $m = 1, q = 1$ „ : $U_2X_2Y_2[Si_8O_{22}](OH, F)_2$,
 z. B. $Ca_2Al_2Mg_2[Si_8O_{22}](OH, F)_2$.

Die Glieder vom Typ Ia entsprechen wieder den Mischkristallen der Grünerit-Cumingtonitreihe, die Glieder vom Typ IIa den Kristallen der Tremolit-Aktinolithreihe. Die übrigen Komponenten sind vorläufig hypothetische Strukturtypen. Da sie aus den Analysen bisher noch nicht abgeleitet wurden, scheinen sie keine so große Stabilität zu haben wie die übrigen Glieder oder die alkalireichen Komponenten (siehe unten).

Wenn neben dem Eintritt von Al^{+3} -Ionen an Stelle von Mg^{+2} gleichzeitig auch ein Ersatz der Ca^{+2} -Ionen durch Alkaliionen (meist Na^+) stattfindet, was anscheinend besonders häufig vorkommt, so gilt die oben gemachte Einschränkung nicht mehr und es können je 2 Al^{+3} - an Stelle von 2 Mg^{+2} , Fe^{+2} -Ionen treten, so daß Mg_5^{+2} in $Al_2^{+3}Mg_3^{+2}$ bzw. $Al_2^{+3}Fe_3^{+2}$ übergeht. Wir erhalten auf diese Weise tonerde- und eisenreiche Hornblenden, und zwar stellt $Na_2Mg_3Al_2[Si_8O_{22}](OH)_2$ die Komponente Glaukophan, $Na_2Fe_3Fe_2[Si_8O_{22}](OH)_2$ das Riebeckitmolekül dar. Allgemeiner lassen sich die Glieder dieser Reihe in der Form



schreiben. Die Grenzfälle mit $p = 0, q = 0, 1, 2$ ergeben wieder die Typen Ia, Ib, Ic der alkali- und tonerdefreien Amphibole, während durch die Parameter $p = 1, q = 0, 1, 2$ folgende Komponenten entstehen:

- IIIa) $p = 1, q = 0$ Typ: $Z_2Y_6[Si_8O_{22}](OH)_2$,
 z. B. $Na_2(Mg, Fe)_6[Si_8O_{22}](OH)_2$;
 IIIb) $p = 1, q = 1$ Typ: $Z_2U_2Y_3[Si_8O_{22}](OH)_2$,
 z. B. $Na_2(Al, Fe)_2(Mg, Fe)_3[Si_8O_{22}](OH)_2$;
 IIIc) $p = 1, q = 2$ Typ: $Z_2U_4[Si_8O_{22}](OH)_2$,
 z. B. $Na_2(Al, Fe)_4[Si_8O_{22}](OH)_2$.

¹ Ähnlich wie im Muskowit- und Biotittyp nach L. PAULING.

Die Mischkristalle vom Typ IIIb entsprechen der wohlbekannten Reihe Glaukophan (Al, Mg)—Crossit—Riebeckit (Fe, Fe). Die Mischungsverhältnisse liegen hier nach dem Analysenbefund weit komplizierter als in den bisher betrachteten Reihen, entsprechend dem Umstand, daß sowohl die Substitutionen $Mg^{+2} \rightarrow Fe^{+2}$ als $Al^{+3} \rightarrow Fe^{+3}$ nebeneinander stattfinden können. Das System ist kein binäres, sondern ein quaternäres mit den Komponenten: $Na_2Al_2Mg_3[Si_8O_{22}](OH)_2$, $Na_2Fe_2Mg_3[Si_8O_{22}](OH)_2$, $Na_2Al_2Fe_3[Si_8O_{22}](OH)_2$ und $Na_2Fe_2Fe_3[Si_8O_{22}](OH)_2$. Es ist daher auch nicht verwunderlich, wenn bei der bisher üblichen zweidimensionalen Darstellung die optischen Verhältnisse einen komplizierten Verlauf haben (vgl. W. KUNITZ, 109).

Die Moleküle der Reihe IIIa gemischt mit dem Typ IIIb scheinen in der tonerdearmen Alkali amphibole der Reihe Imerinit—Arfvedsonit vorhanden zu sein, in der sich Mg^{+2} und Fe^{+2} isomorph vertreten.

Die Fälle mit $p > 1$, z. B. $Z_4Y_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ sind nicht realisierbar, weil im Gitter nur Platz für höchstens $2 + 1$ Alkaliionen ist (siehe unten).

γ) Reihe der tonereichen Alkali amphibole. Diese Amphibole sind hauptsächlich in den Eruptivgesteinen verbreitet (gemeine Hornblende, basalt. Hornblende usw.); während die vorher besprochenen Typen charakteristisch für metamorphe Gesteine (kristalline Schiefer) sind. Die beiden genetisch verschiedenen Reihen unterscheiden sich auch morphologisch und optisch etwas voneinander (109), was durch ihre etwas abweichende Struktur bedingt ist.

Wir hatten bereits oben bemerkt, daß die dreiwertigen (Al^{+3} - oder Fe^{+3} -) Ionen außer an Stelle von $Y = Mg^{+2}, Fe^{+2}$ usw. in Sechserkoordination auch in die $[Si_4O_{11}]$ -Doppelketten selbst an Stelle von Si^{+4} -Ionen isomorph in Viererkoordination eingebaut werden können. Ein weitgehender Eingriff in die Hauptvalenzketten ist im wesentlichen an höhere Bildungstemperaturen gebunden, wie ja überhaupt der isomorphe Ersatz von Al^{+3} bzw. Fe^{+3} an Stelle von Si^{+4} von der Temperatur abhängig ist (14, 109)¹. Bei gewöhnlicher Temperatur treten daher schon teilweise Entmischungsercheinungen in den tonereichen Amphibolen auf (vgl. 109). Aus diesem Grunde kann auch nicht von vornherein gesagt werden, wieviele Si -Atome in der Kette bzw. Band maximal durch Al^{+3} - oder Fe^{+3} -Ionen ersetzt werden können, aus den Analysen scheint sich als obere Grenze das Verhältnis $Al : Si = 1 : 3$ ($Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 6$)

¹ Die Substitution ist anscheinend bei um so niedrigerer Temperatur noch möglich, je weiter die Assoziation der $[SiO_4]$ -Tetraeder zu Ketten, Bändern, Netzen, Gittern fortgeschritten ist. Umgekehrt treten bei gleicher Temperatur in Ketten- und Bandstrukturen c. p. schon Entmischungsercheinungen auf, die bei den Glimmer- und Feldspatmineralien (Netze und Gitter) noch nicht beobachtet werden.

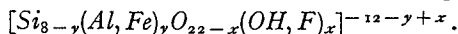
zu ergeben, entsprechend der Zusammensetzung des sogenannten Syn-
tagmatitmoleküls (5).

Dies wird verständlich, wenn wir berücksichtigen, daß sich bei Ersatz eines einzelnen Si^{+4} -Ions in dem Band durch ein Al^{+3} -Ion die Ladung der Anionenbänder um eins erhöht. Wegen der Beschränkung der verfügbaren Gitterplätze, welche mit Kationen außerhalb der Bänder in koordinativer Bindung an O -Ionen besetzt werden können, würden die sehr stark aufgeladenen Anionenbänder $[Si_3Al_3O_{22}]^{-12}$, $[Si_4Al_4O_{22}]^{-14}$ usw. nur dann elektrisch neutralisiert werden, wenn an Stelle der zweiwertigen Kationen (Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} usw.) höher geladene positive Ionen (Al^{+3} , Fe^{+3} , Ti^{+4} und andere) eingeführt werden. Solche Kationen bevorzugen wegen ihres zusammengeschrumpften Radius aber wieder Lagen mit kleinerer Koordinationszahl gegenüber Sauerstoff, so daß ein nennenswerter Betrag an so hoch geladenen Kationen kaum in das Gitter eintreten wird.

Es ist aber denkbar, daß gleichzeitig ein Teil der O^{-2} -Ionen in den Doppelketten durch einwertige OH' - bzw. F' -Ionen ersetzt wird, welche die Ladung der Anionenbänder entsprechend herabsetzen¹.

Mit dem Eintritt der niedrigerwertigen Ionen in die Bänder sind die O -Ionen, welche jetzt Brücken $Si-O-Al$ usw. bilden, nicht vollkommen mehr abgesättigt und können noch weitere Ionen koordinativ binden. Wie bereits WARREN vermerkt hat, kann ein Einbau z. B. von Alkaliionen außer an den Stellen, die vom Ca^{+2} besetzt sind, auch in den Lagen erfolgen, wo die Doppelketten einander die Basis zukehren und relativ große Hohlräume bilden (z. B. bei $B_1 B_2 C_1 C'_1$, Abb. 22). Die Alkaliionen wären in diesen Lagen von je 12 O^{-2} -Ionen umgeben im mittleren Abstände von ca. 3 Å, wie es bisher auch im Feldspat (112), Glimmer (113), Nephelin (114) und Carnegieit (50) gefunden wurde.

Als mögliche Anionen können nach der Formel unter Berücksichtigung des Gesagten die Typen: $[Si_8O_{22}]^{-12}$, $[Si_7AlO_{22}]^{-13}$, $[Si_6Al_2O_{22}]^{-14}$ allgemein $[Si_{8-y}Al_yO_{22}]$ abgeleitet werden, bzw. bei Eintritt von Hydroxyl oder Fluor in die Ketten auch Anionen der Formel: $[Si_7AlO_{20}(OH, F)_2]$, $[Si_7AlO_{21}(OH, F)]$ bzw. $[Si_6Al_2O_{18}(OH, F)_4]$ bis $[Si_6Al_2O_{21}(OH, F)]$. Allgemein können beide Typen durch die Formel ausgedrückt werden:

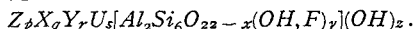


Dabei ist $0 \leq x \leq 4$, $0 \leq y \leq 2$ ². Außerdem können noch maximal 2 (OH, F) -Gruppen an die Kationen in Sechserkoordination gebunden pro Formelgewicht vorhanden sein, wie oben (S. 392).

¹ Eine solche Substitution ist wahrscheinlich auch im *Li*-Glaukophan (Holmquistit) anzunehmen.

² Nur die zwölf freien Tetraederecken der Doppelketten können nach den PAULINGSchen Regeln durch einwertige Anionen ersetzt werden. Da aber bisher noch nie beobachtet wurde, daß Hydroxyl direkt an Si^{+4} -Ionen gebunden ist (17), so sind nur an den freien Tetraederecken, deren Zentren Al^{+3} bzw. Fe^{+3} -Ionen sind, die O^{-2} durch Hydroxyl bzw. Fluor zu ersetzen. Je nach der Lage der Al -Ionen in den Ketten (nämlich am Rande oder im inneren) schwankt die Zahl der vikariierenden $(OH)'$ bzw. F -Ionen zwischen 1—4, wenn $y \leq 2$.

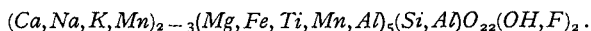
Berücksichtigen wir der Einfachheit halber nur den Fall, daß eine gerade Zahl von Si^{+4} -Ionen gleichzeitig substituiert werden¹, so erhalten wir als mögliche Strukturtypen



Darin stellt Z ein Ion (Alkaliion) in Zwölferkoordination, X ein Ion in Achterkoordination (Ca^{+2} usw.), Y ein zweiwertiges Ion und U ein dreiwertiges Ion in Sechserkoordination dar. Mit Rücksicht auf die möglichen Punktlagen in der Basisgruppe gelten für die Zahlen p, q, r, s, x, y, z die Beschränkungen $0 \leq p + q \leq 3$; $0 \leq r + s \leq 5$; $0 \leq x \leq 4$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq z \leq 2$. Aus der Elektroneutralität folgt ferner die Bedingung

$$14 + y - 2x + z = p + 2q + 2r + 3s.$$

Da alle sechs unabhängigen Parameter innerhalb gewisser Grenzen variiert werden können, erhalten wir bereits eine sehr komplexe chemische Mannigfaltigkeit der Typen und Mischkristalle, was vollkommen mit der Erfahrung übereinstimmt. Damit ist noch nichts über die chemische Stabilität der verschiedenen Typen ausgesagt, es scheint vielmehr so, daß gewisse Komponenten besonders häufig auftreten. WARREN schreibt hier die Formel:



Eine spezielle Komponente stellt z. B. das bekannte Syntagmatitmolekül ($H_2Ca_2Mg_4Al_2Si_6O_{22}$) bzw. in unserer Schreibweise $[Si_6Al_2O_{20}(OH)_2]Ca_2Mg_4$ dar. (Hier ist in der allgemeinen Formel $p = 0$, $X = Ca^{+2}$ mit $q = 2$, $Y = Mg^{+2}$ bzw. Fe^{+2} mit $r = 4$, $s = 0$, $x = 2$, $z = 0$ zu setzen.) Man kann nach W. KUNITZ „eine überaus große Zahl“ von (grünen) Hornblenden als Mischungen dieser Komponente mit dem Tremolitmolekül ($Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$) deuten (109). Es scheint dabei eine lückenlose Mischbarkeit zu existieren. Die basaltischen Hornblenden können dementsprechend als Mischglieder der eisenreichen Komponenten (Barkevikit) $\{[Si_6Al_2O_{20}(OH)_2]Ca_2(Fe, Mg)_4\}$ aufgefaßt werden. Syntagmatitische Hornblenden²).

Die Pargasite, die hauptsächlich an kontaktmetamorphe Kalke gebunden sind, zeichnen sich durch hohen Fluorgehalt aus (5), sie können angenähert als Mischkristalle einer fluorhaltigen Syntagmatitkomponente $[Si_6Al_2O_{20}(F, OH)_2]Ca_2(Mg, Fe)_4$ mit der Aktinolithkomponente gedeutet werden (109).

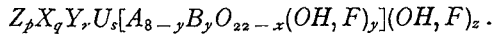
Auch zwischen den kalk- und tonerde- bzw. eisenreichen Hornblenden vom Typus des Barkevikits und den mehr sauren und alkalischen Arfvedsonittypen (vgl. S. 393) liegt eine stetige Mischbarkeit vor, wie die Reihe Barkevikit—Hastingsit—Kataphorit—Arfvedsonit und die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften beweist (109). Nach W. KUNITZ kann dieses Verhalten auch so gedeutet werden, daß ein gleichzeitiger Ersatz von $(CaAl)$ durch $(NaSi)$ erfolgt, ähnlich wie in den Feldspaten

¹ Man muß dabei annehmen, daß durch die Substitution einer geraden Zahl von Si -Ionen pro Zelle die Raumgruppensymmetrie nur noch einer Untergruppe von C_{2h}^3 entspricht, bei der Substitution einer ungeraden Zahl von Ionen überhaupt nur C_1 sein kann, wenn der Ersatz nicht rein statistisch erfolgt.

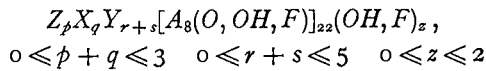
² Diese Amphibole zeichnen sich durch einen relativ hohen Titangehalt aus. Das Ti^{+4} tritt zum Teil an Stelle des Si^{+4} in die Anionenbänder ein (44).

(109). Diese Auffassung deckt sich mit den Erörterungen, die oben über die isomorphe Vertretbarkeit des Si -Ions gemacht wurden.

Summenformel der Amphibole. Man kann schließlich alle getrennt diskutierten Fälle von Typen und Mischkristallen in eine allgemeine Formel zusammenfassen, die aus der auf S. 395 abgeleiteten hervorgeht.



Darin haben $Z, X, Y, U, p, q, r, s, y, x, z$ dieselbe Bedeutung wie oben, ferner stellt A ein vierwertiges Ion in Viererkoordination (wesentlich Si^{+4} , auch Ti^{+4} usw.), B ein dreiwertiges Ion ($Al^{+3}, Fe^{+3}, Ti^{+3}$ usw.) in Viererkoordination dar. Dabei gelten wieder die obigen Beschränkungen, insbesondere die Bedingung (S. 395). In vereinfachter Schreibweise erhält man die allgemeine Summenformel



Z = Cation in Zwölferkoordination, X = Cation in Achterkoordination, Y = Cation in Sechserkoordination, A = Cation in Viererkoordination, die aber nichts über die Grenzen der isomorphen Vertretbarkeit aussagt im Gegensatz zur obigen Formel.

2. Reihe der rhombischen Amphibole.

Die Struktur der rhombischen Amphibole, deren wichtigster Vertreter der Anthophyllit ist, steht nach den Untersuchungen von WARREN u. MODELL (115) in engsten Beziehungen zur Struktur der monoklinen Amphibole. Ein Vergleich der Achsenlängen des Elementarkörpers mit denen von Enstatit ergibt, daß die b -Achse beim Anthophyllit gerade verdoppelt ist, wogegen die a - und c -Achse nahezu gleich sind. Die Interferenzen vom Typ $\{h0l\}$ entsprechen sich bei Enstatit und Anthophyllit weitgehend, so daß die Projektionen der beiden Strukturen auf die (010)-Ebene praktisch identisch sein müssen. Es lag nahe anzunehmen, daß die Anthophyllitstruktur aus dem Enstatit in ähnlicher Weise abgeleitet werden kann wie die Tremolitstruktur aus der Diopsidstruktur, so daß das Gitter von Enstatit als Teilgitter im Anthophyllitgitter enthalten ist. Damit steht in Übereinstimmung, daß die Raumgruppe von Anthophyllit (V_h^{16}) die Raumgruppe von Tremolit ($C_2^3 h$) als Untergruppe besitzt, die Raumgruppe von Enstatit (V_h^{15}) dagegen die Raumgruppe von Diopsid ($C_2^6 h$). Im ersten Falle sind Spiegelebenen vorhanden, im zweiten Fall nur Gleitspiegelebenen. Aus der Projektion der Enstatitstruktur auf die Ebene (001) erkennt man, daß Spiegelebenen in die Enstatitstruktur nur parallel (010) in den Lagen durch die Punkte E_x, E'_x bzw. B_x, B'_x oder A_x, A'_x eingeführt werden können, ohne daß der prinzipielle Aufbau der $[SiO_4]$ -Ketten verloren geht. Wenn wir also die Elementarzelle des Enstatits ($B_x B'_x E_x E'_x$) (Abb. 21) an der Ebene durch $B_x B'_x$ spiegeln, so erhalten wir den Ele-

mentarkörper des Anthophyllits (Abb. 23) und die Symmetrie entspricht gerade der Raumgruppe V_h^{16} .

In ganz ähnlicher Weise, wie die Tremolitstruktur aus der Diopsidstruktur durch Translation um $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ längs einer Ebene (010) hergeleitet werden kann, kann auch die Anthophyllitstruktur aus der Enstatitstruktur entstehen, wenn man je zwei Zellen längs der Ebenen E_1E_2 oder B_1B_2 ($T. E.$ in der Abb. 22) um den Betrag $\frac{a}{4} + \frac{c}{2}$ verschiebt und

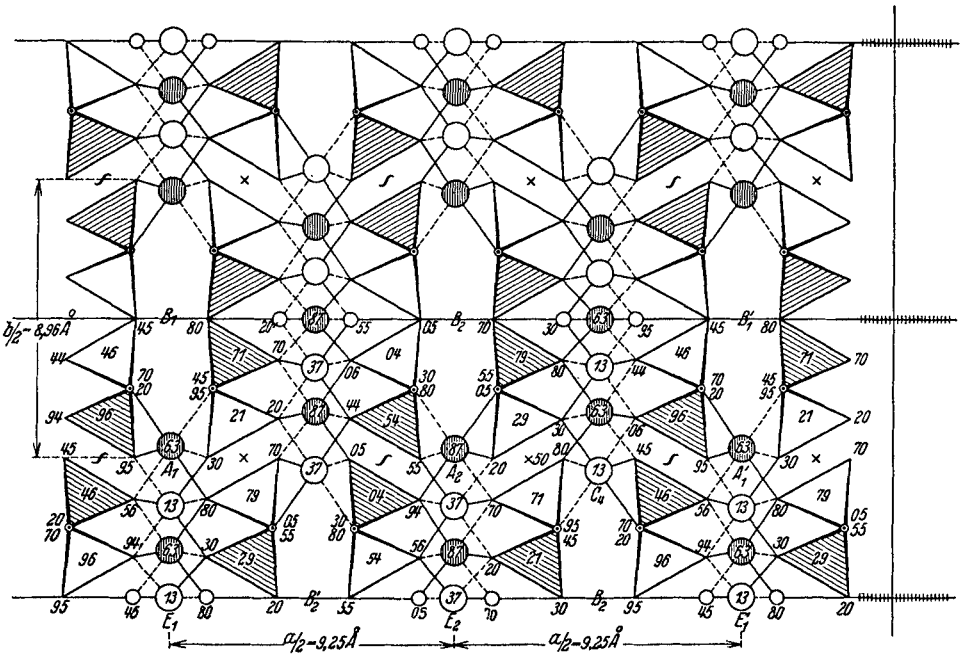
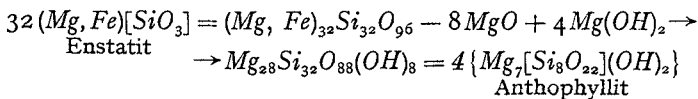


Abb. 23. *Anthophyllit* (nach WARSEN u. MODELL). Projektion der Basisgruppe $\parallel c = 5,27$. Die großen Kreise stellen Mg^{+2} -Ionen, die kleinen Kreise $(OH)^-$ -Ionen dar. Bezeichnung wie in Abb. 20.

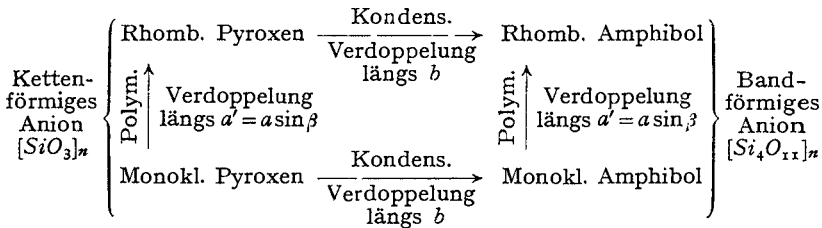
dann aneinandergeheftet denkt. Dabei vereinigen sich die Einzelketten \parallel zur c -Achse wieder zu Bändern (Doppelketten) von der Zusammensetzung $[Si_4O_{11}]$ unter Austritt von 8 O-Atomen pro Elementarzelle, da jetzt die 16 freien Tetraederecken in den Translationsebenen zu je zweien verkettet werden. Gleichzeitig fallen die in der Nähe der Translationsebenen liegenden 8 Mg -Atome fort. An ihre Stelle treten in die Spiegelebenen 4 $Mg(OH)_4$ -Gruppen ein (z. B. bei E_1, E_2). Dieser geschilderte Übergang läßt sich chemisch durch die Schreibweise



darstellen. Dem Anthophyllit kommt daher nicht die früher angenommene Zusammensetzung nach der Formel $(Mg, Fe)SiO_3$ zu, sondern die echte Amphibolformel $(Mg, Fe)_7[Si_8O_{22}](OH)_2$, entsprechend dem Kupfferitmolekül, was auch mit den Ergebnissen der chemischen Analyse viel besser übereinstimmt¹.

In der Struktur sind die bandförmigen Anionen $[Si_4O_{11}]$ durch Mg^{+2} -Ionen verknüpft, so daß die Mg -Ionen (Mg_1, Mg_2, Mg_3) von 6 O -Ionen in angenähert oktaedrischer Anordnung umgeben werden. Die Mg_4 -Ionen sind ebenfalls oktaedrisch von 4 O^{2-} und 2 (OH) , F -Ionen umgeben. Die O^{2-} -Ionen sind in etwas verschiedener Weise an je 1 Si^{+4} - und 2 oder 3 Mg^{+2} -Ionen gebunden, wie aus der Abb. 23 ersichtlich ist, so daß die Ladungssumme nur angenähert $2e$ ist. (1,7—2,3.) Die (OH) -Ionen sind an 3 Mg gebunden, so daß ihre totale Elektrovalenzsumme genau $3 \times \frac{2}{6} = 1e$ ist².

Zusammenfassend können die Beziehungen zwischen den monoklinen und rhombischen Pyroxenen und Amphibolen durch das Schema



In der Abb. 24 sind diese Beziehungen schematisch dargestellt. $A_1A_2A_3A_4A_5A_6A_7A_8$ ist die Elementarzelle des monoklinen Pyroxen mit $A_1A_2 = a$, $A_1A_4 = c$, $A_1A_5 = b$, $\sphericalangle A_4A_1A_2 = \beta$. Wenn diese Zelle durch eine Gleit-
spiegelebene $\parallel (100)$, etwa $A_2A_3A_7A_6$ mit der Gleitkomponente $b/2$ in die Zelle $A'_1A_2A_3A'_4A'_5A_6A_7A'_8$ übergeht, so resultiert die Enstatitzelle mit $a' = 2a \sin \beta = 18,20 \text{ \AA}$ (Rhomb. Pyroxen). Wird dagegen der Elementarkörper an einer Ebene $\parallel (010)$ etwa $A_5A_6A_7A_8$ gespiegelt, so entsteht die Zelle des monoklinen Amphibols ($A_1A_2A_3A_4A_9A_{10}A_{11}A_{12}$). Aus dieser kann die Zelle des rhombischen Amphibols ($A_1A'_1A'_4A_4A_9A'_9A'_{12}A_{12}$) wieder durch Gleitspiegelung an der Ebene ($A_2A_3A_{10}A_{11}$) erzeugt werden bzw. durch Spiegelung der Zelle des rhombischen Pyroxens an der Ebene $A_5A'_5A'_8A_8$ oder schließlich auch durch Kombination von Spiegelung und Gleitspiegelung aus der Zelle des monoklinen Pyroxens.

Diese geometrischen Zusammenhänge schließen die Möglichkeit der gegenseitigen Parallelverwachsung (c -Achsen parallel, $\{001\}$ von Am-

¹ Diese Formel wurde bereits früher von W. KUNITZ auf Grund sorgfältiger analytischer Untersuchungen aufgestellt (109).

² Interessant ist die Tatsache, daß sie nicht in der durch die drei ein-
genähert gleichseitiges Dreieck bildenden Mg -Ionen gelegten Ebene sich befinden, sondern etwas aus der Ebene herausgerückt, gemäß dem Dipolcharakter von (OH) . Die Anordnung entspricht einer Schichtenstruktur wie im $Mg(OH)_2$.

phibol $\parallel \{101\}$ von Pyroxen) und Umwandlung dieser Mineralien ein, worauf bereits hingewiesen wurde. Die genetischen Beziehungen und die Leichtigkeit der Umwandlungen beruhen offenbar darauf, daß ganze (in sich relativ starre) Gitterteile dabei erhalten bleiben und daß nur die gegenüber den Hauptvalenzketten schwächeren Koordinationsbindungen aufgelöst werden.

3. Reihe der triklinen Amphibole.

Die Struktur der triklinen Amphibole ist bisher noch nicht bekannt. Messungen der Gitterkonstanten von GOSSNER (107) zeigen, daß der Elementarkörper von Änigmatit und Cossyrit ein Mehrfaches der primitiven Zelle der monoklinen Amphibole beträgt, ohne daß deutliche Beziehungen festgestellt werden konnten.

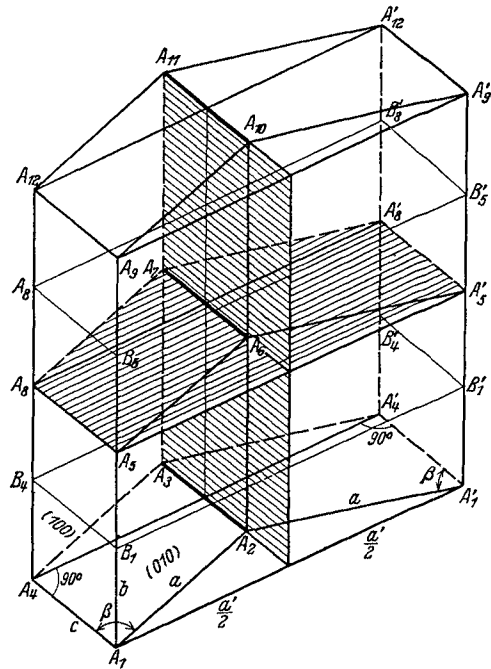


Abb. 24. Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen den Elementarkörpern der monoklinen und rhombischen Pyroxene und Amphibole. (Erklärung im Text.)

VI. Silikate mit netzartig verknüpften $[SiO_4]$ -Tetraedern. (Schichtengitter.)

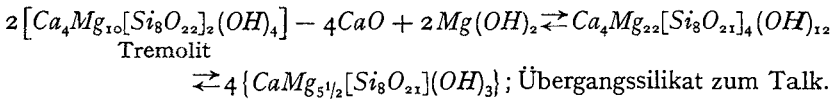
Hierbei sind geometrisch zwei Grundtypen zu unterscheiden: die hexagonalen bzw. pseudo-hexagonalen Netze und die tetragonalen bzw. pseudotetragonalen Netze. Erstere sind charakteristisch für die glimmer-ähnlichen Silikate, letztere für alkali- bzw. kalkreiche Mineralien vom Typus des Melilith und Apophyllit.

a) Reihe der pseudo-hexagonalen Schichtengitter.

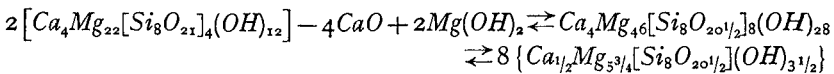
i. Beziehungen zu den Ketten- und Bandgittern.

Eine weitere Stufe der Kondensation der $[SiO_3]$ -Bänder bis zu Netzen kann ganz analog angenommen werden, wie die Kondensation der $[SiO_3]$ -Ketten zu $[Si_4O_{11}]$ -Bändern beim Übergang von Pyroxen in Amphibol. Man denke sich in der Abb. 22, welche die Projektion des Tremolitgitters \parallel zur c -Achse darstellt, den Gitterblock $E_1E_2E_3E_4$, wel-

cher der halben Basiszelle entspricht, festgehalten und die andere Hälfte $E_1E_2E_3E_4$ demgegenüber längs einer Fläche (oro) (Translationsfläche $T.E.$, Abb. 22) um den Betrag $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ verschoben, so entsteht eine Struktur, in welcher die Bänder $[Si_8O_{22}]$ zu Doppelbändern mit der Zusammensetzung $[Si_8O_{2x}]$ kondensiert sind. Die Kantenlänge des neuen Elementarkörpers beträgt $2b$ (b = Kante der Tremolitzelle), die beiden anderen Kanten bleiben gleich. In dem neuen Elementarkörper (Raumgruppe C_{2h}^3) sind vier Moleküle der Zusammensetzung $CaMg_{5/2}[Si_8O_{2x}](OH)_3$ enthalten. Der Vorgang der Kondensation läßt sich schematisch schreiben



Der nächste Schritt der Kondensation, den man sich wieder durch Translation um $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ an den Klinogleitpiegelebenen des neuen Elementarkörpers erfolgt denken kann, ergibt die Gleichung



usw. Denkt man sich diesen Kondensationsprozeß unendlich lange fortgesetzt, so strebt schließlich die chemische Zusammensetzung der Formel $\{Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4\}$ zu, die für das Mineral Talk angenommen wird. Die $[Si_4O_{11}]$ -Bänder sind jetzt in ∞^2 ausgedehnte ebene Netze übergegangen, die das charakteristische Bauprinzip der glimmerähnlichen Mineralien darstellen (PAULING, JACKSON u. WEST).

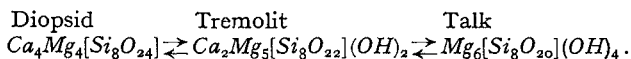
Eine wichtige Folgerung ergibt sich zunächst beim Vergleich der Gitterdimensionen der verschiedenen Kondensationsstufen der Bänder zum Netz, wenn wir die b -Achsen betrachten. Nehmen wir die Länge ($b_0 = 17,8 \text{ \AA}$) der Tremolitzelle als Einheit und berücksichtigen, daß bei der Kondensation keine größeren Verzerrungen auftreten (wie der Vergleich von $2b_0$ (Diopsid) = $2 \cdot 8,89 = 17,78 \text{ \AA} \approx 17,8 \text{ \AA}$ zeigt), so erhalten wir als Abmessungen der sukzessiv gebildeten Zellen $b_1 = 17,8 \text{ \AA}$; $b_2 = 35,6 \text{ \AA}$; $b_3 = 71,2 \text{ \AA}$; . . . $b_n = n \times 17,8 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstante $b = d_{010}$ erreicht demnach schon bei den niedrigsten Gliedern der Reihe sehr große Werte, sie würde für das Endglied sogar unendlich groß werden. Da aber jede dieser Strukturen sich aus Teilblöcken zusammensetzt, die immer wieder das gleiche Bauprinzip (nämlich das der halben Tremolitzelle ($E_1E_2E_3E_4$ in Abb. 22) aufweisen, was der b -Kante von Diopsid entspricht, so wird diese Periode ($b = d_{010} = 8,89 \text{ \AA}$), oder eine etwas abgeänderte Periode als Unterperiode der Struktur stets auftreten.

Es sollten daher prinzipiell neben den Interferenzen, die den aufbauenden Tremolitteilblöcken angehören, noch Interferenzen mit kleinen

Glanzwinkeln (entsprechend der Vervielfachung der b -Periode) bei den Übergangsgliedern zwischen Tremolit und Talk auftreten.

Der Fall stellt das zweidimensionale Analogon der Röntgeninterferenzen an langkettigen organischen Verbindungen (Paraffine, Fettsäuren, Zellulose, Polyoxymethylene und Derivate) dar. Es kann bei sehr hoch polymeren Stoffen röntgenographisch die Länge der wahren Gitterperiode parallel zur Kette nicht mehr festgelegt werden, sondern nur Abstände von Bauteilgruppen (z. B. bei der Zellulose, Kautschuk, Seide). In ähnlicher Weise werden auch bei den höher kondensierten Zwischengliedern der Tremolit-Talkreihe die langen Abstände $\parallel b$ -Achse nicht mehr zur Beobachtung kommen, sondern nur die viel kürzeren Teilabstände der Baublöcke, da die Zahl der Ca -Atome, welche die Translationsgruppe bestimmen, sich ständig verringert und bis auf Null abnimmt. Tatsächlich wird auch beim Talk eine Identitätsperiode in der fraglichen Richtung gefunden, die etwa $9-10 \text{ \AA}$ beträgt, was nahe $b = 8,89 \text{ \AA}$ von Tremolit entspricht. Man überzeugt sich leicht an Hand der Abb. 25, daß diese Periode die wahre Identitätsperiode $\parallel b$ im Grenzfall ist, wo das (Si_8O_{20}) -Netz eine im Verhältnis zum Atomabstand praktisch unendliche (seitliche) Ausdehnung hat.

Da die Tremolitzelle selbst bereits durch einen Kondensationsprozeß der $[SiO_3]$ -Ketten zu $[Si_4O_{11}]$ -Bändern hervorgegangen ist (vgl. S. 388), so läßt sich natürlich die Talkstruktur auch aus der Diopsidstruktur direkt ableiten, wenn man sich in Abb. 20 die mit I—IV bezeichneten Gitterblöcke parallel zueinander jeweils um den Betrag $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ verschoben denkt und diesen Prozeß solange fortsetzt, bis unendlich ausgedehnte $[Si_8O_{20}]$ -Netze entstanden sind. Bei jedem Schritt wird $2CaO$ entfernt und durch $1Mg(OH)_2$ ersetzt, wie oben erläutert wurde. So erscheint Diopsid als Anfang der genannten Reihe:



Mit diesen in der Struktur dieser Mineralien bedingten Zusammenhängen und der Möglichkeit der gegenseitigen Umwandlung ineinander, wie sie oben auseinandergesetzt wurde, steht die oft in der Natur beobachtete Umwandlung von Augit in Talk, Serpentin und Chlorit, von tonerdefreier Hornblende in Talk, von tonerdehaltiger in Biotit, Chlorit oder Serpentin im Einklang, worauf besonders auch die mikroskopisch nachweisbaren Parallelverwachsungen hinweisen.

2. Allgemeines über die Struktur der Glimmer bzw. ähnlichen Mineralien.

Da die endgültige Strukturbestimmung des Talks noch nicht erfolgt ist, wenn auch die angegebene Basisgruppe nach Art ihrer Herleitung im Prinzip richtig sein dürfte, so sei hier als typischer Vertreter der Glimmerminerale der Muskowit beschrieben. Die Kantenlängen des Elementarkörpers hat CH. MAUGUIN (116) in wichtigen Arbeiten bei einer

Reihe von Glimmern ermittelt. Sie sind in der Tabelle 3 angegeben. Als wesentliches Ergebnis seiner Untersuchungen sei festgestellt, daß bei allen untersuchten typischen Glimmern der kürzeste Netzebenenabstand $\parallel(001)$ etwa 10 \AA beträgt. In den Ebenen (001) bilden die a - und b -Achse ein pseudohexagonales Netz, welches durch Flächenzentrierung des Elementarkörpers entsteht. Die Struktur wurde im Prinzip in einer vorläufigen Notiz von L. PAULING angegeben (117). Dabei wurden eine Anzahl von Voraussetzungen gemacht, die auf der Verwandtschaft und den Größenverhältnissen der Elementarzelle von Muskowit ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) mit derjenigen von Brucit ($Mg(OH)_2$), Hydrargillit ($Al(OH)_3$) sowie von α -Tridymit (SiO_2) beruhen. Darauf soll unten eingegangen werden. W. W. JACKSON u. WEST (118) haben die Struktur des Muskowits ohne die von den von PAULING gemachten Voraussetzungen gleichzeitig rein röntgenmäßig mit Hilfe quantitativer Intensitätsmessungen an (001) und $(0k0)$ unter Anwendung der Fourieranalyse exakt hergeleitet. Die gefundene Struktur stimmt im wesentlichen mit der von PAULING angegebenen, oben beschriebenen überein, es zeigen sich aber kleinere Verschiedenheiten in den Parametern.

Nach L. PAULING (117) ist der Hydrargillitkristall aus $[Al(OH)_6]$ -Oktaedern in schichtenförmiger Aufeinanderfolge aufgebaut, wobei jedes Oktaeder drei abwechselnde Kanten mit benachbarten Oktaedern gemeinsam hat, so daß jedes (OH) -Ion an je 2 Al -Ionen gebunden ist.

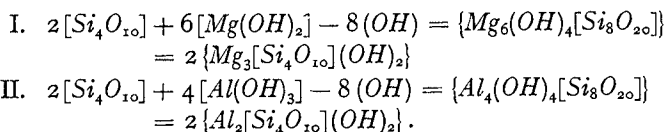
Der Kristall bildet ein Schichtengitter, die einzelnen Schichten werden nur durch Restvalenzen zusammengehalten.

Zum Aufbau des Brucitgitters bildet man aus $Mg(OH)_6$ -Oktaedern ein ganz ähnliches Netz, dadurch aber, daß die Ladung des Mg -Ions nur 2 beträgt, werden die (OH) -Ionen noch nicht abgesättigt, dies geschieht erst dadurch, daß man noch weitere Mg^{+2} -Ionen in die noch offenen oktaedrischen Hohlräume einfügt, so daß eine dichteste Packung von Oktaedern entsteht (vgl. Abb. 25).

Im α -Tridymit und α -Cristobalit bilden die $[SiO_4]$ -Tetraeder hexagonale Netze wie in Abb. 1. Wenn die freien Tetraederecken eines Netzes abwechselnd nach oben oder unten gerichtet sind, kommt ein räumliches Netzwerk $[Si_8O_{16}]$ zustande, wie es für die SiO_2 - und die daraus abgeleiteten Strukturen charakteristisch ist¹ (vgl. S. 364). Eine „tetraedrische“ Schicht mit lauter nach einer Seite gerichteten Spitzen kann man auch ohne große Verzerrungen dadurch mit einer „oktaedrischen“ Schicht verknüpfen, daß ein Teil der (OH) -Ionen an den Oktaederecken (je 8 im betrachteten Teil der Zelle) von den freien Tetraederecken der $[Si_4O_{10}]$ -

¹ Wenn aber die freien Tetraederecken einer Schicht $[Si_4O_{10}]$ alle nach einer Seite gerichtet sind, wie in Abb. 1 angedeutet, ergibt sich die Möglichkeit einer Verknüpfung zu Doppelschichten von der Zusammensetzung $[Si_8O_{16}]$ (bezogen auf eine pseudohexagonale Zelle mit $a = 5,17 \text{ \AA}$; $b = 8,34 \text{ \AA}$ und einer Schichtdicke von $2 \times \text{Tetraederhöhe} = 2,2,15 = 4,30 \text{ \AA}$), worauf noch eingegangen wird.

Schichten besetzt wird. Diese O^{-2} -Ionen sind dann an je $1Si^{+4} + 2Al^{+3}$ - bzw. $1Si^{+4} + 3Mg^{+2}$ -Ionen gebunden und dadurch gerade abgesättigt, während die nichtbindenden zwei Ecken jedes Oktaeders von (OH) - oder F -Ionen eingenommen werden. Wir erhalten danach als chemische Zusammensetzung eines solchen Schichtenpakets aus zwei tetraedrischen und einer mittleren oktaedrischen Schicht pro Zelle mit den Kanten $a' =$ etwa 5,17; $b' =$ etwa 8,94 Å; $c' =$ 6,58 Å.

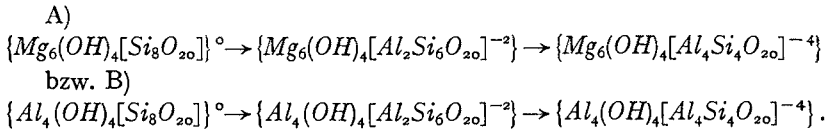


Die Formel des ersten Kondensationsproduktes entspricht der Zusammensetzung des grobblättrigen Talkes (gewöhnlich $Mg_3H_2Si_4O_{12}$), die zweite Formel des talkähnlichen Minerals Pyrophyllit ($AlHSi_2O_6$). Beide Mineralien sind auch morphologisch und optisch den Glimmern ähnlich. Die so abgeleitete Struktur von Talk stimmt in ihren Grundzügen vollkommen mit dem Aufbau und den Dimensionen der Struktur überein, die vorangehend als Endglied der Kondensation der $[SiO_4]$ -Bänder in den Tremolitblöcken zu $[Si_8O_{20}]$ -Netzen beschrieben wurde (vgl. Abb. 22), so daß an ihrer prinzipiellen Richtigkeit nicht gezweifelt werden kann.

Die Abb. 25 zeigt, daß je zwei in sich abgesättigte und sehr fest gebundene Schichtenpakete von der Dicke etwa 6,6 Å im Talk und Pyrophyllit einander die Basisflächen der $[SiO_4]$ -Tetraedernetze zukehren. Da jedes O^{-2} -Ion in den Basisebenen der Tetraeder an je 2 Si-Atome gebunden ist, stehen keine freien Valenzen zur Verknüpfung der Schichtenpakete mehr zur Verfügung, der Zusammenhalt und Aufbau der elektrisch-neutralen Schichten zum Schichtengitter kann also höchstens durch relativ schwache VAN DER WAALSSCHE Kräfte (Restvalenzen) geschehen. Damit steht die höchst vollkommene Spaltbarkeit beider Mineralien, die geringe Härte (1—2 nach MOHS) und hohe Biiegsamkeit im besten Einklang.

Wenn ein Teil der Si^{+4} -Ionen in den Tetraederschichten ähnlich wie in den typischen Tonerde-Alkaliampfibolen durch dreiwertige Ionen (hauptsächlich Al^{+3} , isomorph vertreten durch Fe^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , V^{+3} , Ti^{+3}) in tetraedrischer Koordination bezüglich Sauerstoff ersetzt wird, so werden die O -Ionen, welche nicht an je 2 Si-Atome gebunden sind, nicht völlig abgesättigt und die Schichtenpakete erhalten eine negative Ladung. Durch diesen teilweisen isomorphen Ersatz wird die Raumgruppensymmetrie von C_{2h}^6 auf eine monokline (C_s^4 , C_2^3) oder triklone Untergruppe (C_i^1) erniedrigt, wobei die Zähligkeit der allgemeinen Punkt-lage von 8 auf 4 oder 2 reduziert wird. Andererseits müßte man annehmen, daß der Ersatz vollkommen regellos erfolgt, wogegen allerdings der Analysenbefund mehr auf ein stöchiometrisches Verhältnis von $Si:Al$

hindeutet. Ersetzen wir demgemäß 2 oder 4 von 8 *Si*-Atomen eines Schichtenpaketes durch dreiwertige Ionen (z. B. Al^{+3}), so erhalten wir Anionenschichten der Zusammensetzung¹



Diese Ladung kann neutralisiert werden durch Einlagerung von einwertigen oder zweiwertigen Ionen mit großer Koordinationszahl gegen-

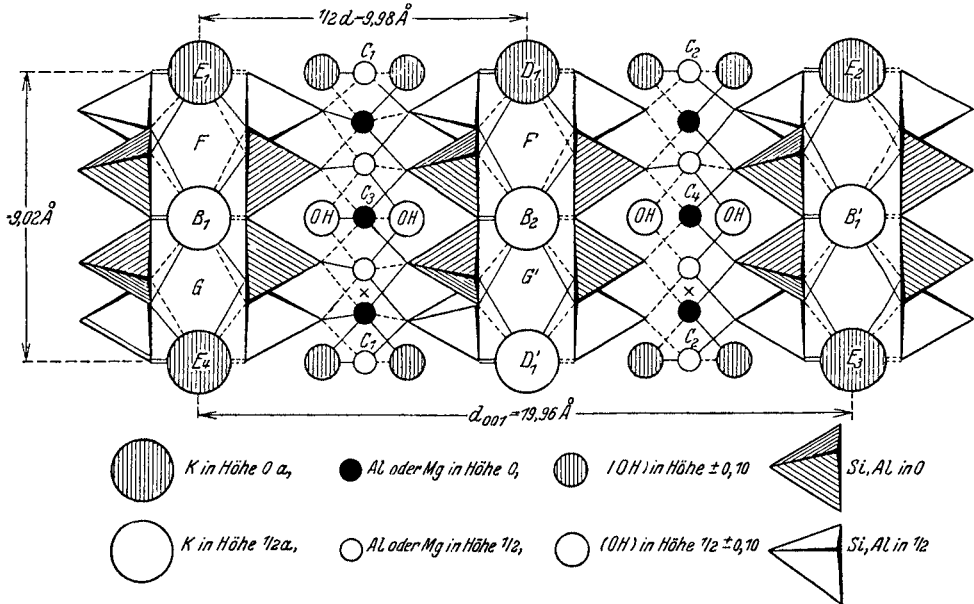


Abb. 25. *Muskowit* (nach PAULING, JACKSON u. WEST). Projekt der Basisgruppe $\parallel a = 5,18 \text{ \AA}$.

über Sauerstoff, z. B. K^+ , Na^+ oder Ca^{+2} . Es sind nämlich nur noch freie Plätze zwischen den Schichtenpaketen vorhanden, in welche nach der gegenseitigen Lage der hexagonalen Tetraedernetze (vgl. Abb. 25) Ionen entweder in Zwölferkoordination in die großen Hohlräume der Sechseringe (z. B. in E_x, D_x, B_x, B_2 usw.) oder an den Stellen F, F', G, G' in Sechserkoordination eingefügt werden können. Im ersten Falle würden sie einen mittleren Abstand von $M-O = 3,1 \text{ \AA}$ haben, welcher Wert bei Alkaliionen in hoher Koordinationszahl, z. B. im α -Carnegieit, Feldspat, Nephelin und anderen bereits gefunden wurde, im zweiten Fall

¹ Nach dem chemischen Befund kann in den Anionennetzen maximal die Hälfte der *Si*-Atome durch *Al*-Atome ersetzt werden, ähnlich wie bei den dreidimensionalen Netzgittern (Nephelin, Feldspäte).

wäre der Abstand für Alkaliionen unwahrscheinlich klein (etwa 2,27 Å), so daß diese Lage nicht in Betracht zu ziehen ist. In der angenommenen Lage, die in C_{2h}^6 auf Drehungsachsen liegt, können 4 Alkaliionen in 16 ($Si + Al$)-Tetraeder, d. h. 2 K^+ , Na^+ auf ein Schichtenpaket beim Typ *A* oder 2 Ca^{+2} usw. beim Typ *B* der oben abgeleiteten Zusammensetzung eingebaut werden, welche gerade zur Neutralisierung der Anionenladung ausreichen. Wir erhalten somit folgende Grundtypen der Glimmer bzw. glimmerähnlichen Mineralien:

Typen A	Typen B
I. $Al_4(OH)_4[Si_8O_{20}]$ Pyrophyllit	$Mg_6(OH, F)_4[Si_8O_{20}]$ Talk
II. $K_2Al_4(OH)_4[Al_2Si_6O_{20}]$ Muskowit	$K_2Mg_6(OH, F)_4[Al_2Si_6O_{20}]$ Phlogopit
III. $Ca_2Al_4(OH)_4[Al_4Si_4O_{20}]$ Margarit	$Ca_2Mg_6(OH, F)_4[Al_4Si_4O_{20}]$ { hypoth. Silikat.

3. Talk und Pyrophyllitreihe.

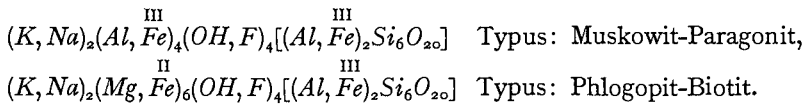
Die Reihe I entspricht den talkähnlichen Mineralien, sie sind weich (Härte 1—2) und biegsam, wenig elastisch, höchst vollkommen spaltbar, entsprechend den nichtvalenzartigen Kräften, welche die Schichtpakete zusammenhalten. Die Glieder dieser Reihe lassen sich durch die allgemeine Formel

$$U_{2p}Y_{6-3p}[Si_8O_{20}](OH, F)_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{III} \\ U = M(Al^{+3}, Fe^{+3} \text{ usw.}) \\ \text{II} \\ Y = M(Mg^{+2}, Fe^{+2} \text{ usw.}) \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 0 \leq p \leq 2, \end{array} \right.$$

ausdrücken. $p = 0$ entspricht dem Talk, $p = 2$ dem Pyrophyllit, $p = 1$ stellt ein Zwischenglied mit der Zusammensetzung $U_2Y_3[Si_8O_{20}](OH, F)_4$ dar, z. B. $Al_2Mg_3[Si_8O_{20}](OH, F)_4$. Der isomorphe Ersatz von Mg^{+2} durch Fe^{+2} bzw. von Al^{+3} durch Fe^{+3} ist in diesen Reihen beschränkt, der FeO -Gehalt geht kaum über 5% hinaus, in der Regel liegt er beim Talk unter 2%.

4. Gruppe der eigentlichen Glimmer.

In erster Näherung lassen sich die ersten Glimmer als binäre Mischungen der beiden Komponenten vom Muskowit und Phlogopittyp auffassen. Berücksichtigt man den isomorphen Ersatz von Si^{+4} durch Al^{+3} , Fe^{+3} eventuell Ti^{+4} ; von Al^{+3} bzw. Mg^{+2} in Sechserkoordination durch Fe^{+3} bzw. Fe^{+2} ; von K^+ durch Na^+ als wichtigste Fälle, so ergeben sich folgende hauptsächliche Komponenten:



(*RO*-arme Glimmer): Im Muskowittypus überwiegen *K*, *Al*, *OH* weit. Der Gehalt an Na_2O bleibt kleiner als 2%, meist 0,5%; Fe_2O_3 kann bis 13% anwesend sein. Der Paragonit führt vorwiegend Na^+ an Stelle von K^+ . Wird ein Teil

des Al^{+3} durch Li^{+3} (in Sechserkoordination) ersetzt, so müssen wegen der Erniedrigung der Kationenladung O^{-2} -Ionen im Anionennetz durch einwertige Ionen (OH^- oder F^-) ersetzt werden, entsprechend etwa der Substitution $Al_2O_3 \rightarrow LiF$ bzw. $Li(OH)$. Tritt dazu Mangan, so resultieren Li -reiche, F -haltige, relativ (OH)-arme Glimmer vom Typ des Lepidoliths, wobei häufig noch Alkali angereichert wird. Im Fuchsit ist Al^{+3} zum Teil durch Cr^{+3} ersetzt, im Roscoelith durch V^{+3} .

II
(RO -reiche Glimmer): Im Phlogopit überwiegen Mg^{+2} , F^- weitaus die anderen Ionen; der Na_2O -Gehalt bewegt sich in den gleichen Grenzen wie im Muskowit. Wird ein Teil des Al^{+3} durch Mn^{+3} ersetzt, so ergeben sich die fluorfreien Manganophylle. Im Biotit tritt neben das Mg^{+2} und Al^{+3} in erheblichen Mengen Fe^{+2} und Fe^{+3} auf, anscheinend in lückenloser Mischungsreihe bis zum FeO und Fe_2O_3 -reichen Lepidomelan (etwa $(K, Na)_2 Fe_6(OH)_4 [(Al + Fe)_2 (Si, Ti)_6 O_{20}]$). Das Analogon zum Li - und F -reichen Lepidolith stellt in dieser Reihe der Zinnwaldit (etwa $K_2(Fe, Mg)_6(F, OH)_4 [Al_2 Si_6 O_{20}]$) (5).

Allgemein kann die gesamte Mischungsreihe durch eine Formel ausgedrückt werden

$$Z_x Z'_y Y_z U_t [U_2 S_i O_{20-q} (OH)_q] (OH, F)_4 \quad \begin{cases} 0 \leq \phi \leq 2 \\ 4 \leq x + y + z + t \leq 6; 0 \leq x \leq 3 \\ x + y + 2z + 3t + q = 14, \end{cases}$$

Z einwertige Ionen in Zwölferkoordination
 Z' „ „ „ „ Sechserkoordination

oder einfacher als Summenformel (nach PAULING, 117)

$$Z_2 X_n [Y_8 (O, OH, F)_{20}] (OH, F)_4 \quad 4 \leq n \leq 6,$$

worin

$Z = K^+, Na^+, Rb^+, Sr^{+2}$, möglicherweise auch Ca^{+2} , Kationen in Zwölferkoordination,

$X = Al^{+3}, Fe^{+3}, Cr^{+3}, Mn^{+3}, V^{+3}, Ti^{+4}, Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Li^+$ Kationen in Sechserkoordination,

$Y = Si^{+4}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Mn^{-3}$ usw. Kationen in Viererkoordination sind.

Nach dieser Formel kann n alle Werte zwischen 4 und 6 annehmen. Dies scheint aber nach den analytischen Erfahrungen nicht der Fall zu sein, da zwischen den eigentlichen Muskowiten und den Biotiten bzw. Phlogopiten eine Mischungslücke auftritt.

Die erste Formel gibt die Möglichkeit, gewisse typische Komponenten zu unterscheiden, die offenbar besonders stabil sind¹. Ferner kann man

¹ Der CaO -Gehalt mancher Glimmer dieser Reihe kann durch Beimischung der Komponenten vom Typ III (Margarit usw.) erklärt werden.

Die echten Glimmer sind in charakteristischer Weise von den Talk- und Pyrophyllitmineralien physikalisch verschieden. Neben einer größeren Härte (2—3) weisen sie in dünnen Schichten eine hohe elastische Biegsamkeit auf, neben der höchst vollkommenen Spaltbarkeit nach (001). Sie sind ausgezeichnete Isolatoren. Diese Eigenschaften sind damit im Einklang, daß hier normale Ionenkräfte zwischen den Anionennetzen und den eingelagerten Alkaliionen bestehen, die den Kristallen eine größere Festigkeit verleihen als die mehr edelgasähnlichen Bindungskräfte beim Talk.

für ganzzahlige Werte von x, y, z, q eine große Reihe von Mischgliedern mit stöchiometrischen Verhältnissen aufstellen und damit den zunächst geheimnisvoll anmutenden Ergebnissen der chemischen Konstitutionsforschung von JAKOB (25) auf die Spur kommen, worüber aber an anderer Stelle berichtet werden soll.

5. Gruppe der Sprödglimmer (Chloritoide).

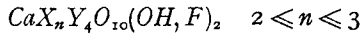
Die glimmerähnlichen aber SiO_2 -ärmeren Komponenten der Reihe III (S. 405) gehören zu den Mineralien der Sprödglimmergruppe (Chloritoide). Es sind monokline, pseudohexagonale Kristalle mit ähnlichem Achsenverhältnis wie die echten Glimmer, sie sind aber nicht so leicht und vollkommen spaltbar, relativ spröde und härter als die Glimmer ($3\frac{1}{2}$ —6) nach MOHS). Dieses Verhalten steht damit im Einklang, daß die Bindungskräfte der zweiwertigen Kationen (Ca^{+2}) an die doppelt negativ geladenen Anionenpakete stärker sind, so daß diese viel fester zusammengehalten werden als z. B. im Muskowit (117). Dies ist auch daraus zu folgern, daß die Schichtenpakete in den Sprödglimmern enger an die Ca^{+2} -Ionen herangezogen werden, indem der Netzebenenabstand d_{001} um etwa 5% kleiner gefunden wurde (116).

Die Komponente $CaAl_2(OH)_2[Al_2Si_2O_{10}]$ entspricht wesentlich der Zusammensetzung des Margarits (Kalkglimmer in Smirgelgesteinen und Chloritschiefern), welcher zu den Sprödglimmern im weiteren Sinne gerechnet wird. An Stelle von Ca^{+2} kann etwas Na^+ oder K^+ treten. Die Komponente $CaMg_3(OH)_2[Si_2Al_2O_{10}]$ ist im isolierten Zustand anscheinend nicht stabil. Möglicherweise stellen die Ca -führenden Sprödglimmer Xanthophyllit, Brandisit und Clintonit Glieder einer Mischungsreihe der Al_2O_3 - und MgO -reichen Komponente vom Typ III dar. Ihre chemische Zusammensetzung nach der üblichen Deutung entspricht keiner einfachen Formel.

Die echten Chloritoide führen keine nennenswerten Mengen CaO , dagegen erhebliche Anteile von FeO , das meist weit über MgO vorherrscht. Manche Analysen deuten auf das einfache Verhältnis $SiO_2 : Al_2O_3 : FeO : H_2O = 1 : 1 : 1 : 1$ entsprechend der Formel $(Si_4Al_3Fe_4H_8O_{28})$ (NIGGLI [5]). Schreiben wir die Formel $[Si_4Al_4O_{20}]Fe_2Al_4(OH)_4 \cdot 2Fe(OH)_2$, so kann man sie mit der Margaritformel vergleichen. Dazu müssen $2Fe^{+2}$ -Ionen an Stelle der $2Ca^{+2}$ -Ionen eingebaut werden, wobei sie durch eine kleine Verschiebung in Lagen mit Sechserkoordination gelangen (vgl. S. 404). Die beiden von den Ca^{+2} -Ionen früher eingenommenen großen Hohlräume könnten von komplexen $Fe(OH)_2$ -Gruppen ausgefüllt werden. Damit würde die deutliche Verschlechterung der Spaltbarkeit gegenüber den Margariten im Einklang stehen. Möglicherweise kann auch ein Teil der Fe^{+2} -Ionen an Stelle der Al^{+3} -Ionen eintreten, was einer Mischung mit der Komponente

$Fe_2(Fe, Mg)_6[Al_4Si_4O_{20}](OH)_4$ bzw. $(Fe, Mg)_6[Si_8O_{20}](OH)_4$ entspricht. Dies bedarf noch einer genaueren Untersuchung.

Nach PAULING können die Mineralien der Sprödglimmergruppe durch die Summenformel



dargestellt werden, in der X und Y die obige Bedeutung haben (vgl. S. 406).

6. Gruppe der Chlorite.

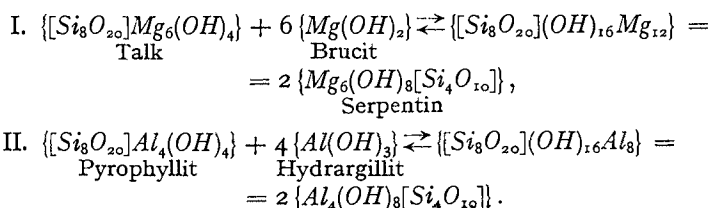
Zu den Mineralien mit glimmerähnlichen morphologischen Eigenschaften gehören die Chlorite, das sind relativ SiO_2 -arme, alkalifreie, hydroxylhaltige $Mg-Fe$ -Silikate, deren Chemismus im einzelnen noch wenig klargestellt ist. Röntgenographische Untersuchungen an gewissen Gliedern dieser Gruppe hat zuerst CH. MAUGUIN vorgenommen (119). Die Resultate sind in der Tabelle 3 angegeben. Danach weisen diese Chlorite einen Netzebenenabstand parallel zur Spaltfläche von etwa 14 \AA auf, der erheblich größer ist als bei den Glimmern, während die a - und b -Achse ungefähr dieselbe ist. Das LAUE-Diagramm zeigt eine trigonale Pseudosymmetrie an, so daß MAUGUIN eine rhomboedrische Zelle mit $a = 3,07 \text{ \AA}$; $c = 3 \times 14 = 42 \text{ \AA}$ zugrunde legt. L. PAULING hat neuerdings die Struktur von Pennin und Klinochlor untersucht (120). Er findet einen monoklin-flächenzentrierten, pseudohexagonalen Elementarkörper mit den Dimensionen $a = 5,2-5,3 \text{ \AA}$; $b = 9,2-9,3 \text{ \AA}$; $c = 14,3-14,4 \text{ \AA}$; $\beta = 96^\circ 50'$. Raumgruppe ist C_{2h}^3 .

Die Ähnlichkeit der a - und b -Werte und des β -Winkels mit denen von Glimmer, sowie die ausgezeichnete Spaltbarkeit $\parallel (001)$ legt es nahe, auch hier wieder aus tetraedrischen und oktaedrischen Schichten aufgebaute blattförmige Anionen als Strukturelemente zu betrachten. Da der Abstand der Netzebenen parallel zur Spaltfläche aber gegenüber d_{001} der Glimmer erheblich erhöht ist, kommt PAULING zu dem Schluß, daß zwischen die Anionenpakete noch Brucitlamellen eingeschoben sind, so daß eine periodische Aufeinanderfolge wie in Abb. 26 entsteht. Mit den üblichen Ionenradien erhält man für d_{001} aus der Konstruktion den Wert $(2,10 + 2,80 + 6,60 + 2,80) \text{ \AA} = 14,3 \text{ \AA}$, der ausgezeichnet mit den beobachteten Werten übereinstimmt. Die Struktur gibt auch die Intensitätsverhältnisse der Röntgeninterferenzen befriedigend wieder, so daß an ihrer prinzipiellen Richtigkeit kaum zu zweifeln ist.

Nach der Art der Herleitung aus der Kombination der aus der Glimmerstruktur bekannten Schichtenpakete mit Brucitschichten kann die ideale chemische Zusammensetzung dieser Mineralien leicht abgeleitet werden, ähnlich wie es auf S. 403 für die Glimmer selbst geschah. Wir

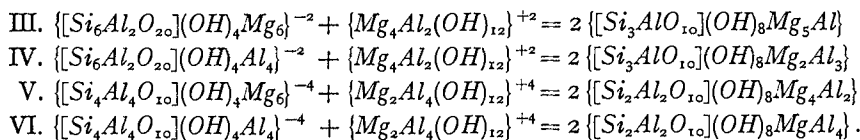
¹ Dieser Elementarkörper hat als Richtungen der primitiven Translationen $[110]$, $[1\bar{1}0]$ und $[001]$, erstere mit einer Länge von etwa $5,2 \text{ \AA}$ bilden ein pseudohexagonales Netz. Die MAUGUINSchen Translationen $a' = 3,07$ sind offenbar nur Pseudotranslationen, sie entsprechen einem Netz mit $b/3 = 3,1 \text{ \AA}$; was ähnlich wie beim Biotit durch die dichteste Packung der Mg -Oktaeder verursacht wird.

nehmen z. B. ein Schichtenpaket, welches bezogen auf die horizontalen Kanten $a = 5,17$, $b = 9,2 \text{ \AA}$ die Dicke $D = 6,60 \text{ \AA}$ hat mit der Zusammensetzung $\{[Si_8O_{20}]Mg_6(OH)_4\}$ und stellen es einer Brucitschicht mit den gleichen oder ganz ähnlichen horizontalen Dimensionen und der Dicke $D = 2,10 \text{ \AA}$ gegenüber, entsprechend der Zusammensetzung $6\{Mg(OH)_2\}$. Ebenso gehen wir mit den *Al*-haltigen Schichten vor und finden zwei mögliche chemische Typen:



Die zuerst erhaltene Verbindung entspricht dem wohlbekannten Serpentinmolekül ($H_4Mg_3Si_2O_9$, abgekürzt *Sp*), die zweite *Al*-reichste Komponente tritt anscheinend in der Natur nicht rein auf, sondern nur in isomorpher Mischung mit dem Serpentinmolekül. Dieses würde in der vorgeschlagenen Struktur dem Blätterserpentin (Antigorit) entsprechen, der sich morphologisch und optisch eng an die Pennine anschließt und zweifellos zum planaren hypohexagonalen Kristalltyp gehört.

Nun kann ähnlich wie in den Glimmern wieder ein Teil der Si^{+4} -Atome in dem Talknetz durch Al^{+3} - und ähnliche Ionen ersetzt werden, wodurch die Schichtenpakete aufgeladen werden. Um diese Ladung zu kompensieren, müssen wir auch die bisher neutralen Kationenschichten ($Mg(OH)_2$ und $Al(OH)_3$) aufladen, was am einfachsten durch wechselseitigen Ersatz von $Al^{+3} \rightarrow Mg^{+2}$ geschieht, wobei wir (immer bezogen auf das gleiche Volumen) die Kationen $[Mg_4Al_2(OH)_{12}]^{+2}$ und $[Mg_2Al_4(OH)_{12}]^{+4}$ als einfachste Mischungen erhalten. Es sind dann folgende Kombinationen möglich, die zu neutralen Verbindungen führen:



Das unter III genannte Molekül ist bezeichnend für die Zusammensetzung von *Pennin* und *Klinochlor*, das unter V genannte ist das sogenannte *Amesitmolekül* (*At*) ($H_4Mg_2Al_2SiO_9$). Die tonerdereichste Komponente (VI) kommt anscheinend im freien Zustand nicht vor. Gewöhnlich faßt man mit TSCHERMAK (vgl. 5) die Glieder der Chloritgruppe als binäre Mischkristalle des Serpentin (*Sp*) und Amesitmoleküls (*At*) auf (Orthochlorite), wodurch die chemischen Analysen gut dargestellt werden. Wir sind aus rein struktur-chemischen Betrachtungen zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt, wobei sich gleichzeitig noch eine weitere Ver-

allgemeinerung und Vertiefung ergeben hat. Es wäre wünschenswert, die hier angedeuteten Beziehungen analytisch-chemisch weiter zu erforschen.

Aus dem Strukturschema der Abb. 26 ergibt sich die Möglichkeit, Glieder mit höherem Gehalt an MgO und Al_2O_3 durch Einschaltung entspre-

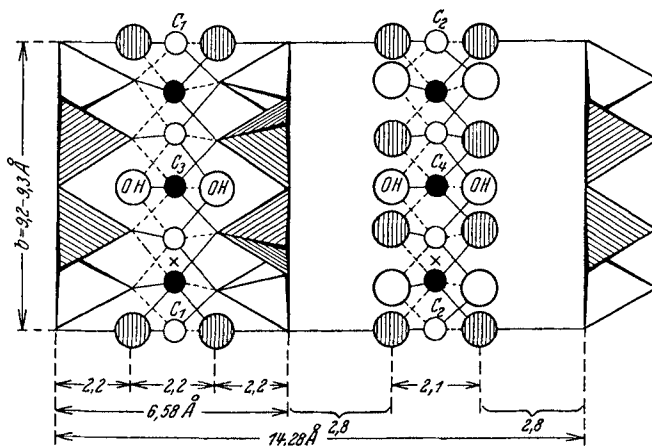


Abb. 26. Schema der Chloritstruktur (nach PAULING). Projektion der Basisgruppe $\parallel a = 5,17 \text{ \AA}$. (Bezeichnung wie in Abb. 25.) Abwechselnde Schichten von Talk bzw. Pyrophyllit mit $[Mg(OH)]_6$ bzw. $[Al(OH)]_4$.

chender Lamellen zwischen die Schichtenpakete zu erzeugen. Wenn man z. B. in Abb. 31 die (OH) -Gruppen zum Teil durch O -Ionen ersetzt und nach $4 Al^{+3}$ - bzw. $6 Mg^{+2}$ -Ionen in Oktaederumgebung einfügt, wie in Abb. 27, so entstehen Mineralien der Zusammensetzung

$Mg_6(OH)_4[Si_8O_{20}] \cdot 12 MgO$ bzw. $Mg_6(OH)_4[Si_8O_{20}] \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 6 MgO$, die annähernd der Zusammensetzung von Leuchtenbergit und Pennin entsprechen. Es sind auch weitere Einschaltungen basischer Lamellen denkbar (Leptochlorite).

Der hier eingeschlagene Weg zur Herleitung der Chloritstrukturen zeigt auch gleichzeitig eine Möglichkeit, dem Verständnis ihrer Bildung als hydrothermale und rein wässrige Umwandlungsprodukte in metamorphen Gesteinen der Glimmerminerale in der Natur näher zu kommen.

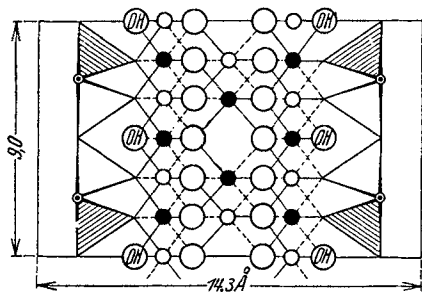
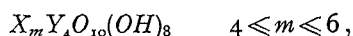


Abb. 27. Strukturschema für basische Glieder der Chloritreihe. Projektion der Struktur $\parallel a =$ etwa $5,2 \text{ \AA}$. (Bezeichnung wie in Abb. 20.)

Wir gelangen zu chloritähnlichen Mineralien nach obigem durch hydrothermale Umsetzungen mit $Mg(OH)_2$ und $(AlOH)_3$. a) Talkähnliche Verbindungen liefern dabei Serpentin (Typen I). b) Die Glimmer, besonders die Mg - und Fe -reichen (Biotit) würden unter Weg-

fuhr der Alkalien zunächst in Lamellen des Typus II bzw. IV und nach weiterer Reaktion wesentlich in die Orthochlorite umgewandelt. c) Die Sprödglimmer würden hydrolysiert, nach Wegfuhr der Ca^{+2} -Ionen in Schichten des Typus V oder VI und nach weiterer Reaktion in tonerreiche Chlorite oder Chlorite mit höherem FeO - und Fe_2O_3 -Gehalt (Leptochlorite) umgewandelt. Im großen und ganzen sprechen die Beobachtungen für dieses Umwandlungsschema, wenn natürlich auch im einzelnen bei dem komplexen und noch keineswegs völlig erforschten Chemismus der Chlorite Abweichungen auftreten können.

Man kann schließlich nach PAULING die oben abgeleiteten Komponenten und Mischglieder in eine allgemeine Summenformel zusammenfassen



wo X wieder ein Kation in Sechserkoordination, Y ein solches in Viererkoordination (hauptsächlich Si^{+4} , Al^{+3} , (Fe^{+3})) bedeutet. Es bleibt aber noch dahingestellt, ob die komplexen chemischen Verhältnisse dieser Reihe, besonders der eisenreichen Glieder (Leptochlorite) überhaupt durch eine so relativ einfache Formel wiedergegeben werden können.

Man kann übrigens zu einer im Prinzip ähnlichen Chloritstruktur gelangen, wie die von PAULING angegebene, wenn man nicht direkt von den Glimmern ausgeht, sondern von den Pyroxen- und Amphibolstrukturen (vgl. unten). Daß auch von dieser Seite ein enger Zusammenhang besteht, ist ja zu erwarten, da die Chlorite häufig als pseudo-morphosenähnliche Bildungen von Hornblenden und Augiten in verschiedenen Stadien der Umwandlung auftreten.

7. Kaolinreihe.

Den chloritähnlichen Mineralien gehören nach Chemismus und Struktur auch die wichtigen Glieder der Kaolingruppe an. Nach den Untersuchungen von ROSS u. KERR (121) stellen *Kaolin*, *Dickit* und *Nakrit* verschiedene Modifikationen der chemischen Komponente $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ dar.

L. PAULING (120) hat eine Struktur für Kaolin vorgeschlagen, die ähnlich wie bei Glimmer und Chlorit aus polaren tetraedrischen und oktaedrischen Schichten besteht, welche senkrecht zur Spalt-(Schichtfläche) den Abstand $7,1 \text{ \AA}$ haben (122) (vgl. Abb. 28). Neuerdings hat J. W. GRUNER (123) an Hand von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen diese Struktur bestätigt und weitere wertvolle Hinweise über die Zusammenhänge der verschiedenen Kaolinminerale angeben.

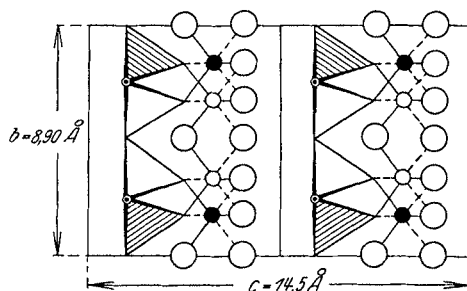


Abb. 28. *Kaolin* (nach PAULING u. GRUNER). Projektion der Basisgruppe $\parallel a = 5,14 \text{ \AA}$. Polare Schichten $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ im Abstand $7,14 \text{ \AA}$. (Bezeichnung wie in Abb. 20.)

Aus der Abb. 28 leitet sich die Strukturformel $[Si_4O_{10}]Al_4(OH)_8$ bzw. $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ für Kaolin ab.

8. Serpentinreihe.

Wir finden den Serpentin (Antigorit) einmal als eine Komponente der Chloritreihe mit glimmerähnlicher Struktur, ein anderes Mal als ein faseriges pseudomorphosenartiges Umwandlungsprodukt der Amphibole (Hornblenden), Augite und Olivinminerale (Chrysotil).

Diese Doppelrolle des Serpentin in der Natur läßt sich mit Hilfe von Strukturbetrachtungen verstehen.

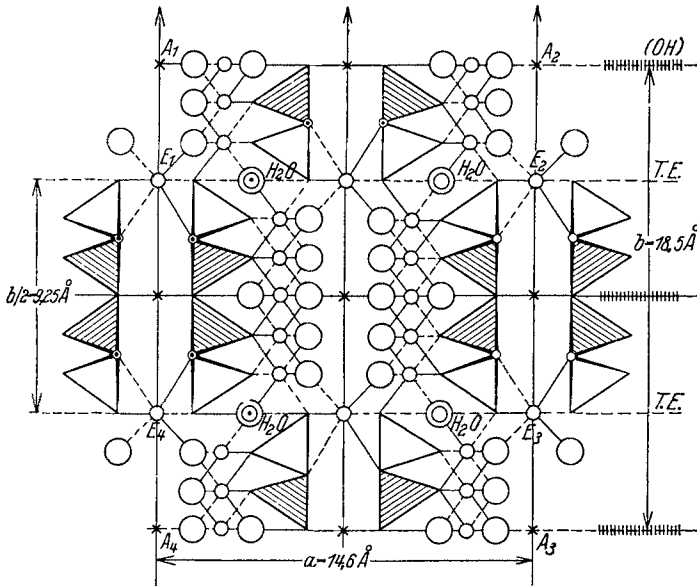
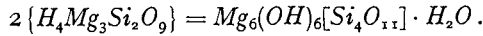


Abb. 29. Chrysotil (nach WARREN u. BRAGG). Projektion der Basisgruppe $\parallel c = 5,33 \text{ \AA}$.

a) *Chrysotil* (Faserserpentin). Die schön seidenglänzenden, aderartig im dichten Serpentin auftretenden Varietäten mit weißlicher olivgrüner Farbe werden als Chrysotil, bzw. in besonders feinfaseriger, gespinnartiger Form als Serpentinbest bezeichnet. Die chemische Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $H_4Mg_3Si_2O_9$. Röntgenographische Untersuchungen an solchen Fasern haben zuerst ANDERSON u. CLARK (124), später R. E. WARREN u. W. L. BRAGG vorgenommen. Letztere Autoren bestimmen aus dem Faserdiagramm eine monokline Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 14,66 \text{ \AA}$; $b = 18,5 \text{ \AA}$; $c = 5,33 \text{ \AA}$ und $\beta = 93^\circ 16'$. Die Raumgruppe ist wahrscheinlich C_{2h}^3 . In Analogie mit der Struktur der Hornblendeasbestfasern wird die Formel so geschrieben, daß die Möglichkeit für $[Si_4O_{11}]$ -Bänder wie in der Amphibolstruktur ersichtlich ist

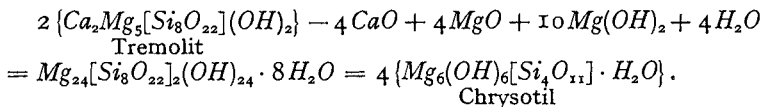


In der Elementarzelle sind vier solche Moleküle vorhanden, die vorgeschlagene und an den Röntgeninterferenzen im Prinzip bestätigte Struktur ist in Abb. 29 als Projektion parallel zur *c*-Achse dargestellt. Vergleichen wir sie mit der entsprechenden Projektion der Tremolitstruktur (Abb. 22), so finden wir eine große Ähnlichkeit im Aufbau der $[Si_4O_{11}]$ -Bänder, z. B. um die Punkte E_1, E_2, E_3, E_4 herum. Die Dimensionen der *b*- und *c*-Achse stimmen einigermaßen überein

Tremolit	\longleftrightarrow	Chrysotil	\longleftrightarrow	Pennin bzw. Klinochlor
$a = 9,78 \text{ \AA}$		$a = 14,66 \text{ \AA}$		$a = 14,3 - 14,4 \text{ \AA}$
$b = 17,8 \text{ \AA}$		$b = 18,5 \text{ \AA}$		$b = 9,2 - 9,3 \text{ \AA}$
$c = 5,26 \text{ \AA}$		$c = 5,33 \text{ \AA}$		$c = 5,2 - 5,3 \text{ \AA}$
$\beta = 73^\circ 58'$		$\beta = 93^\circ 46'$		$\beta = 96^\circ 50'$

Dagegen ist die *a*-Achse von Chrysotil um den Betrag von etwa 4,9 Å vergrößert. Dies kommt offenbar dadurch zustande, daß die $[MgO_6]$ -Oktaeder nicht mehr wie im Tremolit an je zwei gegenüberliegende $[Si_4O_{11}]$ -Bänder gebunden sind, sondern nur noch einseitig, wobei ein Teil der O^{2-} -Ionen durch $(OH)^-$ -Ionen ersetzt wurde und noch 4 H_2O -Moleküle in den Symmetriezentren (\odot) Platz finden, ferner werden die *Ca*-Ionen bei $E_1 - E_4$ durch Mg^{+2} -Ionen ersetzt.

Die Umwandlung des Tremolits in Chrysotil läßt sich an Hand der strukturellen Beziehungen formulieren als



Die Gitteraufweitung stimmt mit der Einlagerung der $Mg(OH)_2$ -Schicht überein, nehmen wir für ihre Dicke *D* den PAULINGSchen Wert 2,10 Å und für den Abstand der mittleren Hydroxylschichten den Wert 2,70 Å (entsprechend dem Ionendurchmesser von $(OH)^-$, so erhalten wir für *a* den Wert ($a' = 9,78 + 2,70 + 2,10$) Å = 14,58 Å an Stelle des gefundenen Wertes $a = 14,66$ Å. Es ist dabei zu bedenken, daß wahrscheinlich infolge der Einlagerung der großen (OH) -Gruppen und des (H_2O) im ganzen noch eine Vergrößerung in allen Dimensionen stattfindet, und daß ferner als Ausgangsglieder für die Umwandlung in der Natur in der Regel die komplexeren Glieder der Amphibolreihe mit etwas größeren Gitterkonstanten (vgl. Tabelle 2) in Betracht kommen.

Diese Vorstellungen ermöglichen auch ein gewisses Bild der strukturellen Vorgänge, die sich bei der in der Natur außerordentlich verbreiteten pseudomorphosenartigen Umwandlung von Augit (z. B. Bastit als Paramorphose nach Orthaugit, Bronzit) und Olivin in Serpentin oder serpentinartige Produkte (z. B. Webskyit, Villarsit, Iddingsit und andere) vollziehen. Die Serpentinfasern und -blättchen sind maschen- und

jetzt noch eine Verschiebung der Baublöcke $\parallel\{100\}$, welche Ebene der weniger guten Spaltbarkeit des Olivins entspricht, um $c/2$ verschoben, wobei sich die Mg_1 -Ionen aus den früheren Symmetriezentren herausbewegen, so entsteht die Abb. 30e, die im Prinzip mit der Enstatitstruktur übereinstimmt¹.

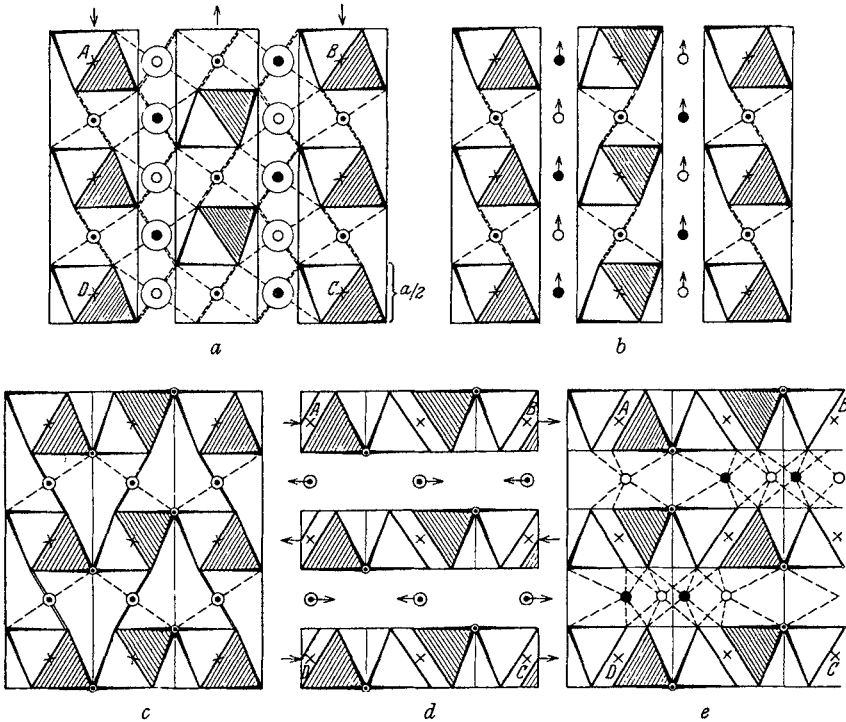
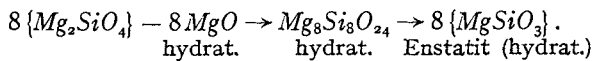


Abb. 30. Schema der möglichen Strukturumwandlung Olivin—Diopsid usw. (Erklärung im Text.)
Projektion der Basiszelle $\parallel c$.

Strukturchemisch kann dieser mögliche Vorgang etwa formuliert werden



Aus den Beobachtungen muß man schließen, daß der Vorgang hierbei nicht halt macht, sondern bei weiterer hydrothormaler Umsetzung unter teilweiser Benutzung der aus dem Gitterverband gelösten hydratisierten Mg^{+2} - bzw. Fe^{+2} -Ionen zur Bildung von Chrysotil und Antigorit führt (vgl. S. 414). Der andere Teil der in Lösung gegangenen (Mg , Fe)-Ionen

¹ Im einzelnen ist die Frage der Bindungsverhältnisse der Mg_1 -Ionen bzw. ihrer Hydratisierung und der dadurch ermöglichten leichteren Verschiebbarkeit der Blöcke $\parallel\{100\}$ noch zu klären.

kann zu Magnesit ($MgCO_3$) oder Eisenhydroxyden hydrothermal umgesetzt werden.

β) *Antigorit* (Blätterserpentin). Wir hatten auf S. 413 erörtert, daß wir bei der Umwandlung von Hornblende in Asbest (Chrysotil) zu Mg - und Fe -reichen basischen Silikaten gelangen, deren Zusammensetzung sich durch die Formel $(Mg, Fe)_6(OH)_6[Si_4O_{11}] \cdot H_2O$ ausdrücken läßt. Es ist nun durchaus denkbar, man daß durch einen ähnlichen Kondensationsprozeß, welcher die $[Si_4O_{11}]$ -Bänder der Amphibolstruktur in $[Si_4O_{10}]$ -Netze der Glimmerstruktur überführt, von der Chrysotilstruktur nach BRAGG u. WARREN ausgehend, zu einer glimmerähnlichen Struktur gelangt. Dazu brauchen wir nur in der Abb. 29 die Teilblöcke der Chrysotilstruktur, z. B. mit der Basis $E_1E_2E_3E_4$ längs der Ebenen (010) im

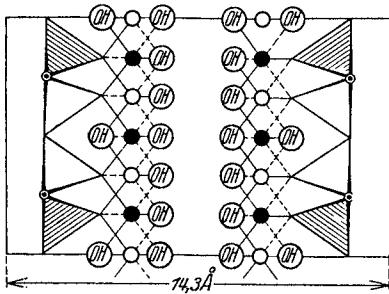
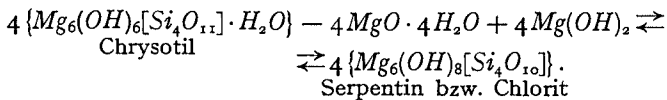


Abb. 31. Schema der Chloritstruktur nach der Herleitung aus der Chrysotilstruktur (nach E. SCHIEBOLD). Projektion der Basiszelle $\parallel c$.

Abstand $\frac{1}{2}b$ parallel um den Betrag $(a/2 + c/2)$ gegeneinander zu verschieben, wie auf S. 398 im einzelnen beschrieben wurde. Dabei gehen die in der Translations Ebene liegenden Ionen und die H_2O -Moleküle heraus und werden durch $Mg(OH)_2$ ersetzt. Wir erhalten eine Struktur, welche im Grenzfall aus unendlich ausgedehnten Schichtpaketen $\parallel (100)$ besteht und sich von der PAULINGschen Struktur nur dadurch unterscheidet, daß die $Mg(OH)_2$ -

Schichten in anderer Weise zwischen die $[Si_4O_{10}]$ -Netze eingeschaltet sind (Abb. 31). Formelmäßig läßt sich diese Transformation beschreiben



Der Vergleich der Gitterkonstanten beider Verbindungen (S. 413) zeigt, daß die Größe der Chrysotil-Teilstrukturblöcke bei der Umwandlung nur wenig abgeändert wird. Die b -Achse von Serpentin ist nur halb so groß wie die von Chrysotil als primitive Translation des neuen Gitters, ganz entsprechend wie beim Übergang von Hornblende in Talk.

Es ist durchaus möglich, daß, wie im genannten Falle auch zwischen den Endgliedern Chrysotil—Chlorit der hier beschriebenen Strukturveränderung, allmähliche Übergänge vorhanden sind, welche einer nur teilweisen Umwandlung entsprechen und verschiedenen lange Identitätsperioden parallel zur b -Achse haben könnten, während die Länge von a und c erhalten bleibt. Darauf deuteten auch gewisse merkwürdige Anomalien der Röntgeninterferenzen in den Faserdiagrammen von Chrysotil

hin, auf welche bereits WARREN u. BRAGG hingewiesen haben. Gewisse Flecke erscheinen nämlich trotz der monochromatischen Primärstrahlung als verwaschene Bänder mit einer ziemlich scharf begrenzten inneren Randstelle, was sich durch die Annahme „verschieden langer Moleküle“ entsprechend den Umwandlungsstadien ungezwungen erklären läßt.

Im übrigen läßt die aus der Chrysotilstruktur abgeleitete Struktur des Serpentin (bzw. Chlorits) dieselben Substitutionen zu, wie sie auf Grund der PAULINGSchen Annahme auf S. 410 durchgeführt wurden. Von besonderer Bedeutung erscheint jedoch die Möglichkeit, aus diesen feinbaulichen Betrachtungen ungezwungen das verschiedene Verhalten der Faser- und der Blätterserpentine zu erklären. Diese erscheinen hier nach als verschiedene Modifikationen derselben Grundsubstanz, welche leicht ineinander übergehen können. Tatsächlich beobachtet man faserige Serpentine und blättrige Serpentine mit optisch verschiedener Orientierung und Konstanten häufig in ein und demselben Aggregat. Wie WOOSTER ausgeführt hat, weisen Kettenstrukturen in der Regel eine positive, Schichten- und Netzstrukturen eine negative Doppelbrechung auf (128). Hiermit steht das Verhalten des Faser- und Blätterserpentins vollkommen im Einklang.

b) Reihe der tetragonalen bzw. pseudotetragonalen Schichtengitter.

1. Apophyllit.

Sowohl bei den hexagonalen wie tetragonalen Schichtengittern ist parallel zur Schichtebene eine vollkommene Spaltbarkeit vorhanden. Als Beispiel für eine Struktur mit tetragonalem $[Si_2O_5]$ -Netz sei hier das Mineral Apophyllit ($KFCa_4Si_8O_{20} \cdot 8H_2O$) angeführt, das von GOSSNER u. KRAUS (129), später von TAYLOR u. NÁRAY-SZABÓ (130) röntgenographisch untersucht wurde. Als Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle und Raumgruppe finden erstere $a = 12,73 \text{ \AA}$; $c = 15,84 \text{ \AA}$; D_{4h}^{12} . Die Periode P_{110} ist nur halb so groß gefunden als nach den angegebenen Dimensionen berechnet wird, die Autoren entschlossen sich jedoch für die Beibehaltung der größeren Zelle, da verschiedene beobachtete Interferenzen sich sonst nicht deuten ließen. TAYLOR u. NÁRAY-SZABÓ haben an diesen Messungen Kritik geübt und als richtige Zellendimensionen $a = 9,00 \text{ \AA}$; $c = 15,8 \text{ \AA}$, Raumgruppe D_{4h}^6 angenommen, eine vollkommene Aufklärung dieser Widersprüche steht noch aus¹. Eine Projektion der von diesen Autoren gefundenen Struktur auf die Spaltfläche (001) ist in Abb. 32 angegeben. Sie entspricht der Formel $FCa_4K(OH)_8[Si_8O_{20}]$. Das $[Si_8O_{20}]$ -Netz ist nicht völlig eben, wie in den Glimmern, sondern etwas gewellt, so daß die Tetraeder in den Viererringen eine Zwischenstellung zwischen den in Abb. 1 gezeichneten einnehmen. In den ab-

¹ Möglicherweise ist die wahre Symmetrie des Apophyllits niedriger als tetragonal.

wechselnden Viererringen liegen die Tetraederspitzen alle nach oben oder nach unten, was in der Abb. 32 durch die Schraffierung angedeutet ist. Die Achterringe in der idealisierten Abb. 3 sind stark verzerrt, wie es auch bei den Strukturen beobachtet wird, die sich aus solchen abwechselnden Vierer- und Achterringen als räumliche Netzwerke herleiten lassen (Danburit, Anorthit, Skapolith und andere). Die freien Tetraederspitzen der einzelnen $[Si_3O_{20}]$ -Schichten sind durch Schichten von Ca^{+2} -Ionen, welche in den horizontalen Spiegelebenen liegen, miteinander ver-

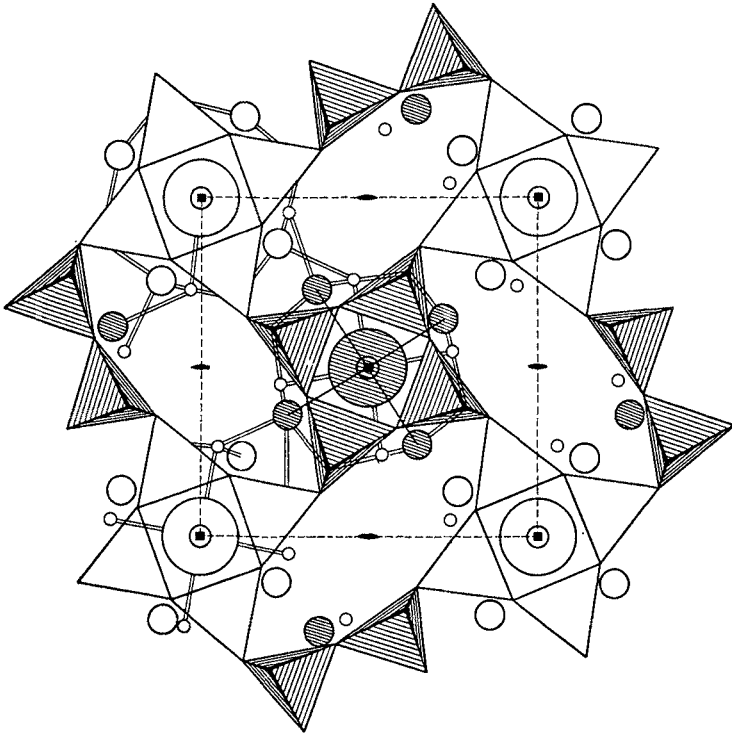


Abb. 32. *Apophyllit* (nach TAYLOR und NÁRAY-SZABÓ). Projektion der Basiszelle $\parallel c = 15,8$.

○ K^+ in $1/2 c$ ● K^+ in o ○ Ca^{+2} in o ● Ca^{+2} in $1/2 c$
 ○ F^- in o ● F^- in $1/2 c$ ○ OH' bzw. F' .

knüpft; zwischen den vertikal untereinander liegenden und sich die Basis zukehrenden Viererringen sind große Komplexe $\{K(H_2O)_8\}^+$ mit K in $\{00\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$ eingelagert. Die F^- -Ionen liegen in den Symmetriezentren $\{000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$ und sind an je 4 Ca^{+2} -Ionen im Abstand etwa 2,5 Å gebunden. Jedes Ca^{+2} -Ion ist an eine Gruppe aus 7 Anionen gebunden, nämlich 4 O^{-2} -Ionen, 1 F^- -Ion und an 2 „Wassermoleküle“, wie die Bindungsstriche in der Abb. 32 andeuten. Von besonderem Interesse ist die hier angenommene komplexe Baugruppe $K(H_2O)_8$. Die 8 H_2O -Moleküle umgeben die K^+ -Ionen angenähert in Form eines Würfels mit

der horizontalen Kante $3,5 \text{ \AA}$ und der Höhe $3,0 \text{ \AA}$ im mittleren Abstand von $2,85 \text{ \AA}$. Die Autoren vermuten, daß die sogenannten „ H_2O -Moleküle“ auch in diesem Falle ähnlich wie beim KH_2PO_4 (131) in $(OH)^- + (H)^+$ aufgespalten sind, wobei die H^{++} in der Mitte zwischen den Hydroxylgruppen und den O^{-2} -Ionen der Tetraederspitzen liegen, was einer Bindung vom Typus $-OH-H-O$ entspricht. Dann läßt sich nämlich das Verhalten des Kristallwassers verstehen, das beim Erhitzen erst zur Hälfte bei etwa 240° C herausgeht. Jedes Hydroxyl-Ion wäre dann an $1Ca^{+2}(\frac{7}{24}) + 1K^{+1}(\frac{1}{8}) + 1H^{+1}(\frac{1}{2})$ gebunden, so daß die PAULINGSche Regel nahe erfüllt ist. Die O^{-2} -Ionen an den freien Tetraederspitzen sind jeweils an $2Ca^{+2}(\frac{7}{24}) + 1Si^{+4}(\frac{1}{1}) + 1H^{+1}(\frac{1}{2})$ gebunden, was der Valenzsumme $2\frac{1}{12} \approx 2$ entspricht. Mit dieser Struktur steht auch die Spaltbarkeit im Einklang, sie verläuft zwischen den Tetraederbaugruppen wahrscheinlich durch Abtrennung der Bindungen an die $K(H_2O)_8^-$ -Komplexe. Die Formel läßt sich auch als Komplexformel schreiben, mit zentralem Anion F^- : $\{FCa_4[Si_8O_{20}]\}[K(H_2O)_8]^+$ und zeigt eine gewisse Analogie zur Apatitformel in der Schreibweise von M. MEHMEL (132).

2. Melilithgruppe.

Als eine Art Schichtengitter, die den Übergang vom Anionennetz zum räumlichen Fachwerk darstellt, kann auch die Struktur der Melilithminerale aufgefaßt werden. Nach orientierenden Messungen von GOSSNER u. MUSSGNUG (133) ist neuerdings die Struktur von Melilith, Åkermanit (B. E. WARREN 134), Hardystonit (B. E. WARREN u. O. R. TRAUTZ 135) und von Gehlenit (F. RAAZ 136) bestimmt worden (vgl. Tabelle 3).

Der Chemismus der Melilith ist neuerdings von H. BERMAN (137) auf Grund von 23 Analysen als Summenformel $(X_2Y_3O_7)$ angegeben worden, wobei $X = Ca^{+2}, Na^{+1}$; $Y = Mg^{+2}, Al^{+3}, Si^{+4}$. Es wird danach eine gegenseitige isomorphe Vertretung von Si^{+4} durch Al^{+3} und Mg^{+2} angenommen. MACHATSCHKI (138) hält dagegen eine isomorphe Vertretung Si^{+4} durch Mg^{+2} für sehr unwahrscheinlich und schlägt als Summenformel vor $X_2Y \cdot Z_2(O, OH)_7$ mit $X = Ca^{+2}, Na^{+1}, K^{+1}$, $Y = Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3}$ (zum Teil), sowie $Zn^{+2}, Z = Si^{+4}, Al^{+3}$ (zum Teil). (Vgl. aber 14b.)

Die Strukturbestimmung des Meliliths (WARREN) und des Gehlenits (RAAZ) ergibt sich in beiden Fällen im Prinzip gleichartig (vgl. Abb. 33, welche eine Projektion der Gehlenitstruktur auf die tetragonale Basis (001) darstellt). Aus der Abb. 33 geht hervor, daß sowohl die Si -, wie Al - bzw. Mg -Atome tetraedrisch von O -Atomen umgeben sind. Man kann daher die Melilithstruktur auch als ein Schichtengitter auffassen, das aus unbegrenzten Netzen von gekoppelten $[Al, SiO_4]$ -Tetraedern parallel zu $\{001\}$ besteht, die aus Fünferingen zusammengesetzt sind. Diese Anionennetze haben die Zusammensetzung $[Al_4Si_2O_{14}]^{-8}$ bzw. $[Mg_2Si_4O_{14}]^{-8}$. Die Netze sind etwas gewellt, ihre Dicke beträgt etwa

3,8 Å. Mitten zwischen je zwei Netze sind die Ca^{+2} -Ionen eingelagert, so daß jedes Ca^{+2} -Ion annähernd als Schwerpunkt eines gleichseitigen Dreiecks an drei freie Tetraederspitzen und fünf andere Tetraederecken gebunden ist. Die Netze werden danach senkrecht zu $\{001\}$ nur koordinativ durch die Ca^{+2} -Ionen verknüpft, womit der meist tafelige bzw. kurz prismatische Kristallhabitus und die gute bzw. deutliche Spaltbarkeit nach $\{001\}$ im Einklang steht.

Der Eintritt von Alkali ins Melilithgitter beweist, daß ein Teil der O^{-2} -Ionen, wahrscheinlich diejenigen an den freien Ecken der $[AlO_4]$ -

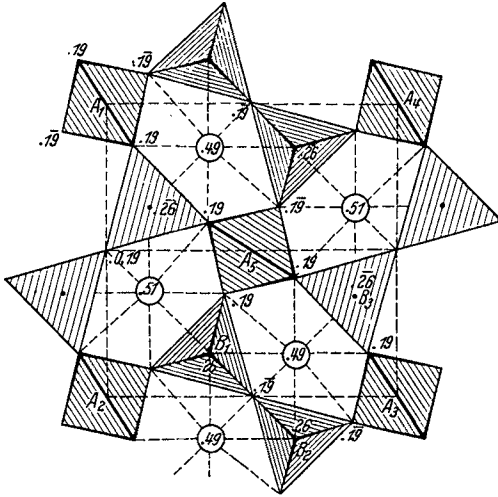


Abb. 33. *Melilith* (nach WARREN u. RAAZ). Proj. der Basisgruppe
 || $c = 5,10$ Å. Die kleinen Kreise stellen Ca^{+2} -Ionen dar.

Tetraeder, durch einwertige Ionen (hauptsächlich OH) ersetzt werden kann. Diese (OH) -Ionen würden von je 3 Ca^{+2} -Ionen umgeben, so daß sie angenähert im Schwerpunkt eines gleichseitigen Dreiecks liegen, ähnlich wie die OH^- - bzw. F^- -Ionen im Apatit.

Durch diesen Gitterbau erhält der Melilith eine gewisse Analogie zum Apophyllit (vgl. S. 418). Beide kommen unter anderen als gut ausgebildete Kristalle in

Drusenräumen (Mandeln) jung-vulkanischer Gesteine vor. Melilith wandelt sich leicht in ein faseriges Aggregat zeolithartiger Substanzen um.

Nach ZACHARIASEN (139) lassen sich die Analysen der Mineralien der Leukophangruppe

$$\left. \begin{array}{l} \text{Melinophan (tetrag.-bisphenoid.) } a : c = 0,6584 \\ \text{Leukophan (rhomb.-bisphen. pseudotetragonal) } \end{array} \right\} \text{(BRÖGGER)}$$

$$a : b : c = 0,9939 : 1 : 0,6722$$

aus einer Komponente $Ca_2BeSi_2O_7$ herleiten (idealer Melinophan), die große Ähnlichkeit in ihrer Formel mit dem Melilith hat. Melinophan wird aus der reinen Komponente durch Substitution von $\frac{1}{3}$ des Ca^{+2} durch Na^+ , $\frac{1}{3}$ des Si^{+4} durch H^{+3} und Neutralisierung der dadurch erniedrigten Kationenladung durch Ersatz von O^{-2} durch F^- erhalten. Im Leukophan wäre die Hälfte des Ca^{+2} durch Na^+ ersetzt und $\frac{1}{7}$ der O^{-2} -Ionen durch F^- oder $(OH)^-$.

VII. Schlußbemerkung zum I. Teil.

Die vorstehende Übersicht über die Struktur von gesteinsbildenden Silikaten umfaßt nach der von W. L. BRAGG, F. MACHATSCHKI, V. M. GOLDSCHMIDT und ST. NÁRAY-SZABÓ entwickelten Klassifikation die Silikate mit isolierten, ringförmigen, ketten- und bandförmigen, sowie schichtenartigen Silizium-Sauerstoff-Tetraederverbänden. In Ergänzung der bereits vorliegenden ausgezeichneten zusammenfassenden Darstellung von W. L. BRAGG (17c) wurde hier vom mineralogischen Standpunkt ein Überblick über die gegenseitigen Zusammenhänge der verschiedenen wichtigsten Strukturtypen gegeben und versucht, einen Beitrag zum Verständnis der Bildungsweise und der gegenseitigen Umwandlungen von Silikaten unter natürlichen Bedingungen von seiten der Strukturchemie und Feinbaulehre zu geben.

Im II. Teil, welcher im nächsten Band dieser Sammlung erscheinen soll, werden die Strukturen mit dreidimensional verknüpften Tetraedergruppen systematisch behandelt, denen die wichtigsten Mineralgruppen (z. B. Feldspäte, Nepheline, Zeolithe) angehören. An Hand der tabellari-schen Übersicht werden die allgemeinen Beziehungen zwischen der Struktur und den Eigenschaften der Silikate erläutert, soweit sie als Ergänzung der physikalisch-chemischen Betrachtungsweise dienen können.

Zum Schluß gestattet sich der Verfasser, der Redaktion der „Ergebnisse“ und dem Verlag J. Springer für das bewiesene Entgegenkommen und die reiche Ausstattung mit Figurenmaterial seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ferner dankt Verfasser dem Assistenten am Mineralog. Inst., Herrn cand. chem. M. Mehmel, für Hilfeleistung bei der Korrektur.

Leipzig, August 1932.

Bemerkungen zu Tabelle 1—3.

In den Tabellen 1—3 wurden die Kristallstrukturen der wichtigsten gesteinsbildenden Silikate zusammengestellt, nebst einer Anzahl physikalischer und optischer Daten, die für die Zusammenhänge zwischen Struktur und Kristalleigenschaften charakteristisch sind. Es wurden nur die Mineralien in die Tabelle aufgenommen, deren vollständige Strukturbestimmung auf röntgenographischen Untersuchungen beruht (mit * bezeichnet) oder aus Isomorphiebeziehungen und Analogien hergeleitet wurde. Die einzelnen Spalten enthalten Mineralnamen, chemische Formel, Koordinationszahl der Kationen (K.Z.), Raumgruppe (R.G.), Gitterkonstanten (a_0, b_0, c_0) und -winkel (α, β, γ), Zahl der Moleküle (z) im Elementarkörper, spez. Gewicht (s), Härte nach der Mohs'schen Skala, Volumen (V_0) pro 1 Sauerstoffion in Å^3 (Packungsdichte), mittlerer Brechungsindex (n_β), Doppelbrechung ($n_\gamma - n_\alpha$), optischen Charakter und Spaltbarkeit. Soweit nötig, wurden Angaben über das Vorkommen und die chemische Zusammensetzung gemacht; leider sind die Untersuchungen noch recht spärlich, bei denen an ein und demselben Material alle diesbezüglichen Daten bestimmt wurden.

Im einzelnen wird auf diese Daten im II. Teil eingegangen werden.

Tabelle I. Silikate mit iso lierten

Mineral	Chemische Formel	K.Z.	R.G.	A a_0	A δ_0
1a. Hexagonale bzw. rhomboedrische und					
Phenacitgruppe.					
*Phenacit	Be_2SiO_4	4,4	C_{3i}^2	7,68 ₄	
*Willemit	Zn_2SiO_4	4,4	C_{3i}^2	8,69	
Troostit	$(Zn, Mn)_2SiO_4$	4,4	C_{3i}^2	$\alpha = 107^\circ 45'$ 8,8 ₁	
Dioptas		4,4	C_{3i}^2	$\alpha = 108^\circ$	
Olivingruppe.					
Forsterit	Mg_2SiO_4	6,6	Vh^{16}	4,77	10,26
*Olivin	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	6,6	Vh^{16}	4,84 4,95	10,40 10,21
Fayalit	Fe_2SiO_4	6,6	Vh^{16}	4,80	10,59
*Monticellit	$MgCaSiO_4$	6,6	Vh^{16}	4,81 ₅	11,08
1b. Hexagonale bzw. pseudohexagonale					
Klinohumitgruppe					
*Norbergit	$Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	6,6	Vh^{16}	4,70	10,2
*Chondroit	$2Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	6,6	C_2h^5	4,73 ₃	10,27 $\beta = 109^\circ 02'$
*Humit	$3Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	6,6	Vh^{16}	4,73 ₈	10,23
*Klinohumit	$4Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	6,6	C_2h^5	4,74 ₅	10,27 $\beta' = 100^\circ 50'$
*Topas	$(AlF, OH)_2 \cdot SiO_4$	6,6	Vh^{16}, C_{2v}^2	4,64 ₁	8,78 ₃
2a. Kubische bzw. pseudokubische					
*Cyanit	$(AlOAl)SiO_4$	6,6	Ci^1	7,09	7,72
Granatgruppe.					
*Pyrop	$(Mg, Fe)_3Al_2Si_3O_{12}$	4,6	Oh^{10}	11,510	$\beta = 101^\circ 02'$
Almandin	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	4,6	Oh^{10}	11,497	
Grossartit	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	4,6	Oh^{10}	11,603	
Großular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	8,6	Oh^{10}	11,840	
Uwarowit	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	8,6	Oh^{10}	11,950	
Topazolith	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	8,6	Oh^{10}	12,026 \pm 0,003	
*Eulytin	$Bi_4Si_3O_{12}$	9 bzw. 6	Td^6	10,272 \pm 0,004	
2b. Kubische bzw. pseudokubische					
*Titanit	$(CaO Ti)SiO_4$	7,6	C_2h^6	6,55	8,70 $\beta = 119^\circ 43'$
*Staurolith	$2Al_2SiO_5 \cdot Fe(OH)_2$	6,6,4	$Vh^{17} Vh^{17}$	7,84 7,82 7,81	16,52 16,82 16,59
3a. Tetragonale bzw. pseudotetragonale					
*Sillimanit	$Al[AlSiO_3]$	6,4	Vh^{16}, C_{2v}^2	7,43	7,58
*Andalusit	$Al_2[Al_2Si_2O_{10}]$	6,5	Vh^{12}	7,90	7,90
*Zirkon	$ZrSiO_4$	8	D_4h^{19}	6,58 6,60	
3b. Tetragonale bzw. pseudotetragonale					
*Vesuvian	$Ca_{10}Al_4(Mg, Fe)_2(OH)_4$	8,6,6	D_4h^4	15,63	15,63
*Thortveitit	$(Sr, Y)_2[Si_2O_7]$	6,6	C_2h^3	6,56	8,58
*Hemimorphit	$Zn_4(OH)_2[Si_2O_7]H_2O$	4,4	C_{2v}^{20}	8,38	10,70
*Benitoit	$BaTi[Si_3O_9]$	6,6	D_3h^2	6,62 6,60 \pm 0,01	
*Beryll	$Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$	6,4	D_6h^8	9,21	

Spaltbarkeit: a. = ausgezeichnet, v. = vollkommen, g. = gut.
Die mit * bezeichneten Strukturen wurden

¹ W. L. BRAGG und ZACHARIASEN (58, 59), GOTTFRIED (56). ² W. L. BRAGG und BROWN (60).
WEST (78). ⁶ NÁRAY-SZABÓ (65), TAYLOR und JACKSON (64), CARDOSO (76). ⁷ MENZER (68,
¹⁰ TAYLOR (80, 82), HEY und TAYLOR (83). ¹¹ VEGARD (70), BINKS (71), WYCKOFF und
¹⁴ ITO und WEST (88). ¹⁵ BRAGG und WEST (93).

[SiO₄]-Tetraedern. (Inseltetraedergitter.)

A c ₀	z	s	Härte n. Mohs	V	n _β	n _γ -n _α	Optischer Charakter	Spaltbarkeit
pseudohexagonale Inselstrukturen.								
	6	etwa 2,97	7,5-8	14,1	1,654	0,016	+	{11 $\bar{2}$ 0} u.d. ¹
	6	3,89-4,18	5,5	21,8	1,693	0,019	+	{0001} d. ¹
	6	3,89-4,29	etwa 6	21,1			+	{11 $\bar{2}$ 0} d. ¹
				20,07	1,69			
5,99	4	3,216	6-7	18,3	1,651	0,035	+	{010} g., {100} u.d. ²
6,10	4	3,2-3,6	7-6	19,2	∞ 1,68	0,036	±	{010} g., {100} u.d. ²
5,985								
6,16	4	4,34	6-7	19,6	1,877	0,051	-	{010} g., {100} u.d. ²
6,37	4	3,12-3,27	5-6	21,3	1,646	0,014	+	{010} g., {100} u.d. ²
Einlagerungs-Inselstrukturen.								
8,72	4			17,4				
7,87	2	3,1-3,2	6-6,5	18,10	1,62	0,032	+	{001} d. ⁴
20,8 ₆	4	3,1-3,2	6-6,5	18,10	1,60	etwa 0,038	+	{001} d. ⁴
13,6 ₈	2	3,1-3,5	6-6,5	18,18	1,670		+	{001} d. ⁴
8,37 ₈	4	3,4-3,6	8	14,25	1,61-1,63	0,0104-0,0081	+	{001} a. ⁵
Inselstrukturen.								
5,56	4	3,56-3,67	4,5-7	15,05	1,722	0,012	-	{100} a., {010} g. ⁶
γ = 105°44' 1/2	8	3,732	7,5	15,8	1,814			{110} ud. ⁷
	8	4,235	7-7,5	15,8	1,767			{110} } manchmal ziemlich deutlich ⁷
	8	4,197	7-7,5	16,3	1,804			
	8	3,605	6,5-7	17,3	1,747			
	8	3,858	7,5-8	17,8	1,870			
	8	3,871 ± 0,02		18,1	1,895			
	4	6,83	4,5-5	22,5				{110} ud. ⁷
Einlagerungs-Inselstrukturen.								
7,43	4	3,52	5-5,5	18,4	1,907	0,134	+	{110} z.d. ⁸
5,61	4	3,75-3,80	7-7,5	15,2	etwa 1,75	0,153	+	{010} d., {110} ud. ⁹
5,63								
5,64								
Inselstrukturen.								
5,74	4	3,03-3,24	6-7 1/2	16,2	1,660	0,021	+	{010} a. ¹⁰
5,55	2	3,1-3,2	7-7 1/2	17,4	1,640	0,009	-	{110}, {100} g. ¹⁰
5,93	4	4,71	7-7 1/2	16,0	{ etwa 1,924	0,0592	+	{110} uv. ¹¹
5,88								
Einlagerungs-Inselstrukturen.								
11,83	4	3,3-3,45	6,5	19,0	1,725	0,0049	-	{110} g., {100} ud.
4,74	2	3,55-3,57	6-7	18,4				{110} z.g. ¹²
β = 103°08'	4							
5,11	1	3,64-3,67	6-6,5	20,4				{10 $\bar{1}$ 1} ud. ^{12, 13}
4,86	2	3,73						
9,71 ± 0,01	2	2,63-2,80	7,5-8	18,8	1,574	0,005	-	{0001} u.v. ¹⁵
9,17	2							

uv. = unvollkommen, d. = deutlich, ud. = undeutlich.
röntgenographisch vollständig bestimmt.

³ B. BROWN und WEST (62). ⁴ TAYLOR und WEST (63), ⁵ PAULING (79), ALSTON und 75). ⁸ ZACHARIASEN (67). ⁹ CARDOSO (76), NARAY-SZABO (77), SCHIEBOLD und CARDOSO (66). HENDRICHs (73). ¹² GOSSNER (90), ZACHARIASEN (87). ¹³ VALETON (91), ZACHARIASEN (92).

Tabelle 2. Silikate mit ketten- bzw. bandartigen $[Si_2O_4]$ -

Mineral	Chemische Formel	K.Z.	R.G.	\hat{a}_0	\hat{b}_0	\hat{c}_0
1. Pseudotetragonale						
Pyroxengruppe						
a) Typ						
α *Enstatit	$Mg_2[Si_2O_6]$	6,6	Vh^{16}	18,20	8,86	5,20
Bronzit	$(Mg, Fe)_2[Si_2O_6]$	6,6				
Hypersthen	$MgFe[Si_2O_6]$	6,6				
β Klinoenstatit	$Mg_2[Si_2O_6]$		$C_2h^6?$			
*Spodumen	$LiAl[Si_2O_6]$		C_2h^6	9,50	8,30	5,24
γ Rhodonit	$Mn_2[Si_2O_6]$	6,6?	Ci^1	7,77	12,45	6,74
Fowlerit	$(Mn, Fe, Zn, Ca)_2[Si_2O_6]$	6,6?		$\alpha=85^\circ 10'$		$\gamma=111^\circ 29'$
				$\alpha=103^\circ$		$\gamma=81,5^\circ$
b) Typ						
β *Diopsid	$CaMg[Si_2O_6]$	8,6	C_2h^6	9,71	8,89	5,24
Hedenbergit	$CaFe[Si_2O_6]$	8,6				
Schefferit	$Ca(Mg, Fe, Mn)[Si_2O_6]$	8,6				
Augit ¹	$Ca(Mg, Fe, Al)[(Si, Al)_2O_6]$	8,6				5,24
Aeginin, Akmit	$NaFe[Si_2O_6]$	8,6				5,26
Jadeit	$NaAl[Si_2O_6]$	8,6				
γ Wollastonit ²	$Ca_2[Si_2O_6]$			7,88	7,27	7,03
Bustamit	$(Ca, Mn)Si_2O_6$			$\alpha=90^\circ$		$\gamma=103^\circ 25'$
Pektolith ³	$NaCa_2(OH)[Si_3O_8]$			7,91	7,08	7,05
Babingtonit	$CaFe[Si_3O_8]$			$\alpha=90^\circ$		$\gamma=103^\circ 00'$
				6,73	7,54	12,43
				$\alpha=112^\circ 22'$		$\gamma=86^\circ 09'$
2. Pseudohexagonale						
Amphibolgruppe						
a) Typ						
α *Anthophyllit ⁴	$(Mg, Fe)_7[Si_8O_{22}](OH)_2$	6,6	Vh^5	18,52	18,037	5,27
(etwa 23,87% MgO)						
β Kupferit	$Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$	6,6		9,7	17,8	5,25
Cummingtonit ⁵	$(Mg, Fe)_7[Si_8O_{22}](OH)_2$	6,6	C_2h^3	9,57 ₂	18,22	5,33 ₄
(etwa 11,62% MgO)						
Grünerit	$Fe_7[Si_8O_{22}](OH)_2$	6,6		9,4	17,9	5,27
(etwa 3,92% FeO)						

α = rhombische, β = monokline,

Vorkommen: ¹ Boreslau (Böhmen). ² Chiapas (Mexiko). ³ Gjelebekk (Oslo).
 Literatur: ⁶ WARREN und MODELL (100). ⁷ WARREN und BISCOE (98).
 MERWIN, WASHINGTON (94), AMINOFF (95). ¹⁰ GOSSNER und MUSSGNUG (96).

Tetraederverbänden (Ketten- und Bandtetraedergitter).

β	z	s	Härte n. Mohs	V_0	n_β	$n_\gamma - n_\alpha$	Optischer Charakter	Spaltbarkeit
Kettenstrukturen.								
90°	8	{ 3,18 3,39 3-3,5 3,4-3,5	{ 5,5 4-5 5-6	17,4	1,651 1,66-1,68 ~1,69-1,73	0,008 0,010 0,012-0,015	+ ± -	{110} z. v. ⁶ {010} d. v.
69° 40'	4	3,28 ²		16,2	1,654 1,666	0,009 0,016	+ +	{110} v. ⁷
91° 04'	2	3,4-3,7	5-6		1,740	0,011	-	{110} {110} v. ⁸
103°					1,730	0,011	+	{110} g. {110} v. ⁸
74° 10'	4	{ 3,27 etwa 3,5-3,58 etwa 3,35 „ 3,5 „ 3,2	{ 5-6 5-6 5-6 5-6 6-6,5 6,5-7	18,1	1,671 1,744 etwa 1,7 1,799 1,658	0,030 0,019 0,020-0,030 0,050 0,013	+ + ? + - +	{110} z. g. ⁹ {110} d. {110} g. {110} d. ⁷ {110} d. ⁷ {110} d.
95° 16'	3			21,1				7
95° 10'	2	{ 2,8-2,99 2,73-2,86	{ 4-5 5	20,1	etwa 1,63	0,012-0,015	-	{100} {001} ⁷ {100} {001} v. ⁷
93° 48'	2 ²	3,4	5-6	?	1,730	0,035	+	{110} {110} ¹⁰
Bandstrukturen.								
90°	4	~3,17		18,3	1,653	etwa 0,025	+	¹¹
90° 102° 08'	2 2	3,27		19,3 19,3 etwa 19,3	etwa 1,630 1,684	„ 0,021 0,036	+ ±	¹²
	2	3,56			1,697	0,045	-	

γ = trikline Typen.

⁴ Edwards (N.Y.) und Falun. ⁵ Uttersvik (Soedermanland).

⁸ GOSSNER und BRÜCKL (103). ⁹ WARREN und W. L. BRAGG (97), WYCKOFF,

¹¹ WARREN und MODELL (100), JOHANNSSON (106). ¹² JOHANNSSON (106).

Fortsetzung von

Mineral	Chemische Formel	K.Z.	R.G.	$\overset{\text{Å}}{a}_0$	$\overset{\text{Å}}{b}_0$	$\overset{\text{Å}}{c}_0$
2. Pseudohexagonale						
b) Typ						
β *Tremolit ¹ (31,57% MgO)	$Ca_2Mg_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$	8,6	C_{2h}^3	9,78	17,8	5,26
Grammatit ² (28,13% MgO)	$Ca_2(Mg, Fe)_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$	8,6	C_{2h}^3	9,83	18,05	5,26 ₄
Aktinolith (9,8% MgO)	$Ca_2(Fe, Mg)_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$	8,6	{	9,91	18,5	5,36
				9,8	17,9	5,27
Glaukophan ³ (18,41% MgO)	$Na_2(Al, Fe)_2(Mg, Fe)_3[Si_8O_{22}] \cdot (OH)_2$	8,6	C_{2h}^3	9,72	17,89	5,37
Riebeckit (0,27% MgO)	$Na_2Fe_2Fe_3[Si_8O_{22}](OH)_2$	8,6		9,88	18,10	5,31
Arfvedsonit (Imerinit)	$(Na, K, Ca)_2(Mg, Mn, Fe)_3 \cdot (Al, Fe)_3[Si_8, Al_8O_{22}](OH)$	8,6		9,87	18,31	5,33
Hornblende, gemeine	$(Na, K, Ca)_2(Mg, Fe, Mn)_3(Al, Fe)_2 [(Si, Al, Ti)_8O_{22}](OH)_2$	8,6?		9,94 0	18,38	5,36
Hornblende, basaltische	$(Na, K, Ca)_2(Fe, Mg, Mn)_3(Fe, Al)_2 [(Si, Al, Ti)_8O_{22}](OH)_2$	8,6?		9,88	18,10	5,31
Kaersutit				9,85	18,17	5,39
Barkevikit				9,92	18,30	5,33
Osannit				9,98	18,0	5,33
γ Aenigmatit	$\sim FeTiO_3 \cdot 6SiO_3Fe^8$			20,03	29,7	10,6
Cossyrit				18,3	18,3	10,6
				$\alpha = 96^\circ 30'$		$\gamma = 113^\circ 30'$
2b. Pseudohexagonale						
Chrysotil ³ (Serpentin)	$Mg_6(OH)_6 \cdot H_2O[Si_4O_{11}]$	6,6		14,66	18,5	5,33

¹ New York. ² Kaveltorp. ³ Zermatt. ³ Quebeck. ⁴ WARREN (110).
⁷ GOSSNER u. a. (107). ⁸ JAKOB und BRANDENBERGER.

Tabelle 2.

β	z	s	Härte n. MOHS	V_0	n_β	$n_\gamma - n_\alpha$	Optischer Charakter	Spaltbarkeit
Bandstrukturen								
106°02'	2	3,027	5-6	18,3	1,616	0,024	-	4
104°28'	2	3,047	5-6	18,8	1,633	0,024		{ 110 } a. ⁵
105°36'	{ 2 2 }	3,302	5-6	19,8	etwa 1,67	0,019	-?	{ 6 5 }
104°10'	2	3,085	6-6,5	18,8	etwa 1,616	0,021	-	{ 110 } v. ⁶
		3,37	6-6,5	~19,2	1,693			{ 110 } v. ⁶
105°45'	2	3,02	6		1,650	0,015	?	{ { 110 } v. { 110 } d. }
105°45'		~3,227	5-6	19,8	1,65-1,69	etwa 0,024		{ 110 } a. ⁶
105°45'		3-3,47	5-6		1,65-1,73	0,02-0,07		{ 110 } a. ⁶
105°45'		3,336			1,730	0,068		6
105°45' 107°34'		3,330			etwa 1,697	0,021		{ 7 8 }
96°30'		3,7-3,8	5-6			schwach		{ { 110 } d. ⁷ { 110 } d. ⁷ }
Einlagerungsbandstrukturen.								
93°16'	4	2,2-2,6	2,5-4	20,0	1,512	0,014	+?	{ 100 } d. ⁹

⁵ JOHANNSSON (106). ⁶ GOSSNER mit MUSSGNUG und SPIELBERGER (102, 107).

⁹ WARREN und W. L. BRAGG (126).

Tabelle 3. Silikate mit netzartigen $[SiO_4]$ -Tetraederverbänden

Mineral	Chemische Formel	K.Z.	R.G.	$\overset{\text{Å}}{a}_0$	$\overset{\text{Å}}{b}_0$
1. Pseudohexagonale					
a) Talkgruppe					
Pyrophyllit	$Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$				
Talk	$Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$				
b) Glimmergruppe					
*Muskowit	$KAl_2(OH)_2[Si_3AlO_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,17 5,18	8,94 9,02
Lepidolith ¹	$K(Al, Li)_2F_2[Si_3Al(O, OH, F)_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,20	8,95
Phlogopit ²	$KMg_3(OH, F)_3[Si_3AlO_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,32	9,21
Biotit ³	$K(Mg, Fe)_3(OH)_2[Si_3AlO_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,30	9,21
Zinnwaldit ⁴	$K(Mg, Fe, Li)(F, OH)_2[Si_3Al(O, OH, F)_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,26	9,07
Paragonit	$NaAl_2(OH)_2[Si_3AlO_{10}]$			—	—
c) Sprödglimmergruppe					
Margarit ⁵	$CaAl_2(OH)_2[Si_2Al_2O_{10}]$	12,6	C_{2h}^6	5,12	8,90
Chloritoid	$FeAl_2(OH)_2[Si_2Al_2O_{10}] \cdot Fe(OH)_2$				
2. Pseudohexagonale					
d) Chloritgruppe (Orthochlorite)					
Chlorit (Ripidolith)	$(Mg, Fe)_5Al(OH)_8[AlSi_3O_{10}]$	6,6	C_{2h}^3	5,2 5,3	9,2 9,3
Serpentin (Antigorit)	$Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$	6,6		—	—
Pennin ⁶			C_{2h}^3	5,2—5,3	9,2—9,3
Leuchtenbergit ⁷				3,07	
Grochaut ⁸				—	—
Klinochlor				—	—
Amesit	$(Mg, Fe)_4Al_2(OH)_8[Al_2Si_2O_{10}]$	6,6		—	—
e) Kaolingruppe					
*Kaolin ^{8b}	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$	6,6	C_3^4	5,14	8,90
3. Tetragonale bzw. pseudotetragonale					
*Apophyllit ¹⁰	$[K(H_2O)_8](F, OH)Ca_4[Si_8O_{20}]$	8,7	D_{4h}^6	9,00 12,71	9,00 12,71
Melilithgruppe					
*Gehlenit	$Ca_2[Al_2SiO_7]$	8,8	V_d^3	7,69	7,69
Melilith	$Ca_2[(Mg, Al)(Si, Al)_2O_7]$	8,8		7,84	7,84
*Akermanit	$Ca_2[MgSi_2O_7]$	8,8	V_d^3	7,73	7,73
*Hardystonit	$Ca_2[ZnSi_2O_7]$?	7,86	7,86
Melinophan	$(Ca, Na)_2[Be(Si, Al)_2(O, F)_7]$		V_d^3	7,83	7,89
Leukophan	$(Ca, Na)_2[BeSi_2(O, OH, F)_7]$				

¹ Maharitra. ² Ambatoabo. ³ Tschebarkoul. ⁴ Zinnwald. ⁵ Chester. ⁶ $12 MgO \cdot 10 H_2O$. ⁷ Carter Mine ($4 SiO_2 \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 7 MgO \cdot 6 H_2O$) (133). ^{8b} BROOKGUIN (119), PAULING (120). ^{10b} PAULING (120), GRUNER (123). ¹¹ TAYLOR und tischer Gehlenit). ¹⁴ WARREN (134). ¹⁵ GOSSNER und MUSSGNUG (133). ¹⁶ WARREN

(Schichten-Tetraedergitter).

λ c_o	β	z	s	Härte n. Mohs	V	n_β	$n_\gamma - n_\alpha$	Optischer Charakter	Spaltbarkeit
Schichtengitter									
			2,66-2,9 2,7-2,8	1-2 1-1,5		1,588 1,589	0,048 0,050	- -	{001} a. {001} v.
20,12 20,04 20,12 20,48 20,32 20,10 —	98° 36' 95° 30' 100° 48' 100° 12' 99° 18' 100° —	4) 4) 4 4 4 4 4	2,78-3,00 2,8-2,9 2,74-2,87 2,7-3,16 2,82-3,20 2,78-2,90	2,0-2,5 2,5-4 2,5-3 2,5-3 2,5-3 2,5-3	19,3 19,4 20,3 20,4 19,7	1,58-1,61 1,55-1,60 etwa 1,6 1,57-1,66 1,57-1,60 wie Muskowit	0,035-0,045 0,025-0,040 >0,040 0,03-0,05 etwa 0,03	- - - - - -	{001} a. ⁹ {001} a. ⁹ {001} a. ⁹ {001} a. ⁹ {001} a. ⁹ {001} a. ⁹
19,46	100° 48'	4	2,99-3,08 3,52-3,57	3,5-4,5 6,5	18,2	1,643 etwa 1,735	0,013 0,010	- +	{001} v. ⁹ {001} d.-g.
Einlagerungs-Schichtengitter									
14,3 14,4 — 14,3 42,0 — — 14,51	96° 50' — 96° 50' — — 100° 12' -101° 40'	2 2 2 2 2 2	2,78-2,96 2,2-2,6 2,61-2,77 2,65-2,78 2,71 2,609	1-2 2,5-4 2-2,5 2-2,5 2,5-3 1-2	19,3 — 19,3 — — — —	1,580 1,570 1,578 1,586 1,597 1,564 ± 0,002	0,009 0,011 0,003 0,011 0,015 0,006	+ - ± + + -	{001} a. ¹⁰ {001} a. {001} a. ¹⁰ {001} a. ¹⁰ {001} a. ¹⁰ {001} a. {001} v. ^{10b}
Schichtengitter									
15,8 15,86 5,10 5,06 5,01 5,09 4,99	90° 90° 90 90 90 —	2 4 2 2 2 2	2,3-2,4 3,048 2,944 2,9-3,1 3,396 3,0 2,96	4,5-5 5-6 5-6 5-6 3-4 5-5,5 5,5-6	32,0 (22,8)* 22,6 22,5 21,8	1,534 1,669 1,631 etwa 1,63 etwa 1,61 etwa 1,591	0,001 0,011 0,007 — + ± - -	± -	{001} a. ¹¹ {110} g. ¹² {001} g.-d. ¹³ {001} g. ¹⁴ {001} g.-d. ¹⁵ {110} u.-d. ¹⁶ {001} d. ¹⁷ {001} v.

⁶ Zermatt (8 SiO₂ · 2 Al₂O₃ · 13 MgO · 10 H₂O). ⁷ Midongy (7 SiO₂ · 3 Al₂O₃ · 13 MgO · 10 H₂O).
LYN N. Y. ⁹ MAUGUIN (116), PAULING (117), JACKSON und WEST (118). ¹⁰ MAU-
NARAY-SZABO (130). ¹² GOSSNER und O. KRAUS (129). ¹³ RAAZ (136) (synthe-
und TRAUTZ (135). ¹⁷ ZACHARIASEN (139). * Unter Einbeziehung der H₂O-Moleküle.

Literaturverzeichnis.

I. Hand- und Lehrbücher, sowie zusammenfassende Abhandlungen.

1. HINTZE, CARL: Handbuch der Mineralogie. II. Bd. Silikate und Titanate. Leipzig 1897.
2. DANA: The system of mineralogy. 6 ed. 1892.
3. ROSENBUSCH-WÜLFING: Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. I. Bd., 2. Hälfte, Spezieller Teil. Stuttgart 1927.
4. DOELTER: Handbuch der Mineralchemie, II. Bd., 2. Abt. Dresden u. Leipzig 1917.
5. NIGGLI, P.: Lehrbuch der Mineralogie, I., 2. Aufl. Berlin 1924, II. Berlin 1926.
6. CLARKE, F. W.: The Data of Geochemistry. Washington U. S. Geol. Survey Bull., 5. Aufl., 770. 1925.
7. ASCH, W. u. D. ASCH: Die Silikate. Berlin: Julius Springer 1911. Zusammenstellung der älteren Ansichten über die Konstitution der Silikate mit ausführlichen Literaturangaben.
8. JAKOB: Helvet. Chim. Acta 3, 669 (1920).
9. EITEL, W.: Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig: Leop. Voß (1929).
10. GOSSNER, B.: Der chemische Bau der Silikate. Tübinger naturwiss. Abh. 1923, H. 5. Zbl. Min. usw. 1921/1922.
11. WAHL, W.: Alumosilikaternas Konstitution. Finska Kemistamfundets Meddelanden 1927, Nr 1/2, 1—40. Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 399 (1927). Z. Krist. 66, 32, 173 (1927).
12. HERLINGER, E.: Neue Theorien über die Konstitution der Silikate. I. Z. angew. Chem. 1928, Nr 20, 489.
13. NIGGLI, P.: Stereochemie der Kristallverbindungen. I—V. Z. Krist. 74, 75, 76, 77 (1930/31).
- 14a. — u. E. BRANDENBERGER: Stereochemie der Kristallverbindungen. VI. Z. Krist. 79, 379 (1931).
- 14b. — — VII. Die SiO_2 -Strukturen und das Bauprinzip der bevorzugten gesteinsbildenden Silikate. Ebenda 82, 210 (1932).
- 15a. GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze. VII/VIII. Srift. Utgitt av Det Norske Videnskaps Akademi i Oslo, I. Matem.-Naturvid. Klasse 1926, Nr 7/8.
- 15b. — Crystal Structure and chemical constitution. Trans. Farad. Soc. 25, 253 (1929).
- 15c. — Krystal-Kemi. Svenska Fysikersamfundets publikation. Kosmos 7, 91 (1929).
- 15d. — Kristallchemie und Röntgenforschung. Erg. techn. Röntgenkde 3, 153—182. Leipzig: Akadem. Verlagsges. m. b. H. 1931.
- 15e. — Kristallchemie, Fortschr. d. Min. 15, 7—144 (1931).
16. JOHNSEN, A.: Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur. Erg. exakt. Naturwiss. 1. Berlin: Julius Springer 1922.
- 17a. BRAGG, W. L. a. J. WEST: The Structure of certain Silicates. Proc. roy. Soc. Lond. 114, 450 (1927).

- 17b. BRAGG, W. L.: Atomic arrangements in the silicates. *Trans. Farad. Soc.* **25**, 291—314, Nr 6 (1929).
- 17c. — The structure of Silicates. *Z. Krist.* **74**, 237—305 (1930); auch als Sonderausgabe. 2. Aufl. Leipzig: Akad. Verlagsges. m. b. H. 1930.
- 17d. — Bau der Silikate. *Glastechn. Ber.* **8**, Nr 8, 449.
18. EWALD, P. P. u. C. HERMANN: Strukturbericht 1913—1928. *Z. Krist., Ergänzungsband*, 818 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. m. b. H. 1931.
19. GOTTFRIED, C.: Röntgenographische Strukturanalyse. Referate Gruppe C im Referatenteil der *Z. Krist.* **1/2** (1928—30) und fortlaufend.
20. STEINMETZ, H.: Allgemeine Kristallchemie. Referate Gruppe H im Referatenteil der *Z. Krist.* **3**, 149—161 (1931).
21. BERNAL, J. D. a. W. A. WOOSTER: Crystallography (1930—1931). *Ann. Rep. chem. Soc. f.* 1931 **28** (Iss. 1932).
22. Vgl. MEYER, K. H. u. H. MARK: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930.
23. Zusammenstellung der Werke über röntgenographische Strukturbestimmung siehe E. SCHIEBOLD, Methoden der Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen. *Erg. techn. Röntgenkde* **1**. Leipzig: Akadem. Verlagsges. m. b. H. 1931. — Neuzeitliche Methoden der Kristallstrukturforschung. *Ebenda* **2** (1932).

II. Originalarbeiten.

24. JAKOB, J.: *Z. Krist.* **56**, 295 (1921).
25. — VIII. Mitt.: Bisherige Resultate der Muskowitforschung. *Z. Krist.* **72**, 327 (1929).
26. TAYLOR: *Trans. Farad. Soc.* **25**, 314, 856 (1929).
27. BRAGG, W. L. a. J. WEST: A technique for the X-Ray examination of crystal structures with many parameters. *Z. Krist.* **69**, 118 (1929). *Ausführl. Übers. nebst Literaturang.*
28. SCHIEBOLD, E.: Drehkristallmethode. *Fortschr. Min.* **11**. Jena 1927. Ferner **23**.
29. POLANYI, M.: *Z. Physik* **7**, 149 (1921). — POLANYI, M. u. K. WEISSENBERG: *Ebenda* **9**, 123 (192); **10**, 44 (1922).
30. WEISSENBERG, K.: *Ebenda* **22**, 234 (1924).
31. KUNITZ, W.: *Neu. Jb. Min.* **60**, Abt. A, 171—250 (1929).
32. MACHATSCHKI, F.: *Zbl. Min.* **97** (1928). Weitere Arbeiten siehe Literaturverzeichnis bei V. M. GOLDSCHMIDT (15e).
33. MAGNUS, vgl. **15**.
34. HÜND, F.: *Z. Physik.* **34**, 833 (1925).
35. PAULING, L.: The Coordinations Theory of the Structure of Ionic Crystals. *Probl. d. mod. Phys. (SOMMERFELD-Festschrift)*, S. 11. Leipzig 1928.
36. — The Principles determinating the Structure of complex ionic Crystals. *J. amer. chem. Soc.* **51**, 1010 (1929); **53**, 1367 (1931).
37. WERNER, A.: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1909.
38. JAKOB, J.: *Schweiz. Min. Mitt.* **7**, 314 (1927).
39. NIGGLI: *Lehrbuch der Mineralogie*. 2. Aufl., **1**. Berlin 1924.

40. MACHATSCHKI, F.: Zbl. Min. 1928, 97.
41. GOLDSCHMIDT, V. M.: Zur Kristallchemie des Germaniums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl. 1931, 184.
42. — u. CL. PETERS: Zur Geochemie des Galliums. Ebenda 1931, 165; ferner Norsk geol. Tidsskr. 12, 247—264 (1930).
43. SCIEBOLD, E.: N. Jb. Min. 64, Abt. A (BRAUNS Festband), 251 (1931).
- 43a. EITEL, W. u. G. TRÖMEL: Fortschr. Min. 14, 28 (1929). — Dieselben: Naturw. 18, 469 (1930); ferner SCIEBOLD, E.: Naturw. 18, 607 (1930).
- 43b. SCIEBOLD, E.: Fortschr. Min. 14, 62 (1929).
44. BARTH, TH.: N. Jb. Min. (A.) 64, 217 (1931).
- 44b. PAULING, L.: Proc. Nat. Acad. Sci. 16, 453 (1930); ferner SCIEBOLD, E. u. G. SEUMEL: Z. Krist. 81, 110 (1932).
45. NÁRAY-SZABÓ u. W. H. TAYLOR: Z. Krist. 77, 146 (1931).
46. LAVES, F.: Z. Krist. 82, 1 (1932).
47. BRAGG, W. H. u. R. E. GIBBS: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 109, 405 (1925).
48. WYCKOFF, R. W. G.: Amer. J. Sci. 9, 448 (1925).
49. GIBBS, R. F.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 113, 351 (1926).
- 49a. DUNBAR, C. u. F. MACHATSCHKI: Z. Krist. 76, 133 (1930).
50. BARTH, TOM. F. W. a. E. POSNJAK: Z. Krist. 81, 135 (1932); 81, 376 (1932).
- 50a. PAULING, L.: Z. Krist. 74, 213 (1930).
- 50b. JAEGER, F. M.: Trans. Farad. Soc. 25, 320 (1929).
51. NÁRAY-SZABÓ, ST.: Z. physik. Chem. Abt. B. 9, 356 (1930).
52. HÖRNER; vgl. P. NIGGLI, Lehrbuch (5).
53. GROTH, P. u. K. MIELEITNER: Mineralogische Tabellen, S. 81. München 1922.
- 53a. TAYLOR, W. H.: Z. Krist. 74, 1 (1930); ferner HARTWIG, H.: ebenda 78, 173 (1931), sowie KÄSTNER, F.: ebenda 77, 353 (1931).
54. NÁRAY-SZABÓ, ST.: Z. Krist. 71, 103 (1929).
- 54a. PAULING, L.: Proc. Nat. Acad. Wash. 16, 453 (1930); ferner HALLA, F. u. E. MEHL: Z. Krist. 75, 421 (1930); ebenda 83, 140 (1932).
55. ZACHARIASEN, W. H.: Norske geol. Tidsskr. 9, 65 (1926).
56. GOTTFRIED, C.: N. Jb. Min. 55, A, 393 (1927).
57. GOSSNER, B.: Zbl. Min. 2, A, 39 (1927).
58. BRAGG, W. L.: Proc. roy. Soc. Lond. 113, A, 642, 765 (1927).
59. — u. W. H. ZACHARIASEN: Z. Krist. 72, 518 (1930).
60. — a. G. B. BROWN: Ebenda 63, 538 (1926).
61. TAYLOR, N. W.: Z. physik. Chem., Abt. B., 9, 241 (1930).
62. BROWN, G. a. J. WEST: Z. Krist. 66, 154 (1927).
63. TAYLOR, W. H. a. J. WEST: Proc. roy. Soc. (A) 117, 517 (1928). Z. Krist. 70, 461 (1929).
64. TAYLOR, W. H. a. W. W. JACKSON: Ebenda 119, 132 (1928).
65. NÁRAY-SZABÓ, ST.: Z. Krist. 71, 117 (1929).
66. SCIEBOLD, E. u. G. M. CARDOSO (bisher unveröffentlicht).
67. ZACHARIASEN, W. H.: Z. Krist. 73, 7 (1930).
68. MENZER, G.: Zbl. Min. (A) 1926, 343. Z. Krist. 63, 157 (1926); 69, 300 (1928).

69. Vgl. W. L. BRAGG (17c).
70. VEGARD, L.: Norske Vid. Akad. Skrift. 1925. Philosophic. Mag. 1926, 1151. Z. Krist. 67, 482 (1928).
71. BINKS, W.: Min. Mag. 31, 176 (1926).
72. HASSEL, O.: Z. Krist. 63, 247—254 (1926).
73. WYCKOFF, R. W. G. a. S. B. HENDRICKS: Z. Krist. 66, 73 (1927).
74. Vgl. Strukturbericht EWALD-HERMANN (18).
75. MENZER, G.: Zbl. Min. (A) 1828, 420. Z. Krist. 78, 136 (1931).
76. CARDOSO, G. M.: Ber. sächs. Akad. Wiss., Math.-physik. Kl. 80, 165 (1928). — SCHIEBOLD, E. u. G. M. CARDOSO: Fortschr. Min. 13. Bd. 1929.
77. NÁRAY-SZABÓ, ST.: Z. Krist. 71, 103 (1929).
78. ALSTON, N. A. a. J. WEST: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 121, 358 (1928). Z. Krist. 69, 149 (1928).
79. PAULING, L.: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 14, 603 (1918).
80. TAYLOR, W. H.: Z. Krist. 68, 503 (1928). — HEY, J. S. a. W. H. TAYLOR, Ebenda 80, 428 (1931).
81. WYCKOFF, R. W. G.: Amer. J. Sci. 11, 459 (1926).
82. TAYLOR, W. H.: Z. Krist. 68, 503 (1928).
83. — Ebenda 71, 205 (1929). — HEY, J. S. a. W. H. TAYLOR (80).
84. MACHATSCHKI, F.: Zbl. Min. (A) 284, 1930.
85. WARREN, B. E. a. D. J. MODELL: Z. Krist. 78, 422 (1931); ferner GOTT-FRIED, C.: Chemie der Erde 5, 1 (1930).
86. MACHATSCHKI, F.: Ebenda 81, 148 (1932).
87. ZACHARIASEN, W.: Ebenda 73, 1 (1930); vgl. GOSSNER, B.: u. F. MUSSGNUG: Zbl. Min. (A) 1 (1929).
88. ITO, T. a. J. WEST: Ebenda 83, 1 (1932). — Vgl. W. L. BRAGG (17c).
89. RINNE, F.: Zbl. Min. 1919, 193. — Ber. sächs. Akad. Wiss., Math.-physik. Kl. 71, 225 (1918).
90. GOSSNER, B. u. F. MUSSGNUG: Zbl. Min. (A) 1, 1 (1929).
91. VALETON, J. J. P.: Ebenda 1927, 387. Z. Krist. 66, 496 (1927).
92. ZACHARIASEN, W. H.: Z. Krist. 74, 139 (1930).
93. BRAGG, W. L. a. J. WEST: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 111, 691 (1926).
94. WYCKOFF, R. W. G. a. MERWIN and W. WASHINGTON: Amer. J. Sci. 10, 382 (1925).
95. AMINOFF: Vgl. P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie. 2. Aufl., 2, 275. Berlin 1926.
96. GOSSNER, B. a. F. MUSSGNUG: Zbl. Min. (A) 1928, 274; (A) 1928, 382.
97. BRAGG, W. L. a. WARREN, B.: Z. Krist. 69, 168 (1928).
98. WARREN, B. E. a. J. BISCOE: Ebenda 80, 391 (1931).
99. MACHATSCHKI, F.: Ebenda 71, 219 (1929).
100. WARREN, B. E. a. D. J. MODELL: Ebenda 75, 1 (1930).
101. GOSSNER, B. u. F. MUSSGNUG: Ebenda 70, 234 (1929).
102. — — N. Jb. Min. 58 (A), 213 (1928).
103. — — Zbl. Min. (A) 1928, 277, 316.
104. — Ebenda (A) 1928, 340.
105. WARREN, B.: Z. Krist. 72, 42 (1929).
106. JOHANSSON, K.: Ebenda 73, 31 (1930).
107. GOSSNER, B. mit F. MUSSGNUG u. F. SPIELBERGER: Zbl. Min. (A) 1930, 1352. Z. Krist. 72, 111 (1929). N. Jb. Min. (A) 58, 213 (1928).

108. PENFIELD-STANLEY: *Z. Krist.* **43**, 233 (1907). *Amer. J. Sci.* 1908, 31.
109. KUNITZ, W.: *N. Jb. Min. (A)* **60**, 171 (1929); daselbst ausführl. Literaturverzeichnis von 70 Nummern.
110. WARREN, B. E.: *Z. Krist.* **72**, 493 (1930).
111. WINCHELL: *Amer. J. Sci.* **7**, 287 (1924). *Amer. Min.* 1925, 335.
112. SCHIEBOLD, E.: *N. Jb. Min.* (43).
113. JACKSON, W. W. a. J. WEST: *Z. Krist.* **76**, 211 (1930).
114. GOSSNER, B.: *Zbl. Min.* 1927, 150. — SCHIEBOLD, E.: *Naturwiss.* **18**, 706 (1930).
115. WARREN, B. E. u. D. J. MODELL: *Z. Krist.* **75**, 161 (1930).
116. MAUGUIN, CH.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **185**, 288 (1927); **186**, 879, 1131 (1928).
117. PAULING, L.: *Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.* **16**, 123 (1930).
118. JACKSON, W. W.: u. J. WEST: *Z. Krist.* **76**, 211 (1930).
119. MAUGUIN, CH.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **186**, 1852 (1928).
120. PAULING, L.: *Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.* **16**, 578 (1930).
121. ROSS, C. S. a. P. F. KERR: *Kaol. min. U. S. Geol. Survey Prof. Pap.* **165**, E. 151 (1931). — KERR, P. F.: *Amer. Min.* **15**, 153 (1930).
122. HENDRICKS, S. B.: *Z. Krist.* **71**, 273 (1929).
123. GRUNER, J. W.: *Ebenda* **83**, 75 (1932).
124. ANDERSON, H. V. a. G. R. CLARK: *Ind. Chem.* **21**, 924 (1929).
126. WARREN, C. E. a. W. L. BRAGG: *Z. Krist.* **76**, 201 (1930).
127. ANGEL, F.: *Z. Krist.* **69**, 455—475 (1929).
128. WOOSTER, W. A.: *Z. Krist.* **80**, 495 (1931).
129. GOSSNER u. KRAUS: *Ebenda* **68**, 595 (1928).
130. TAYLOR, u. ST. NÁRAY-SZÁBÓ: *Ebenda* **77**, 146 (1931).
131. WEST, J.: *Ebenda* **74**, 306 (1930).
132. MEHMEL, M.: *Z. physik. Chem.*
133. GOSSNER, B. u. F. MUSSGNUG: *Zbl. Min. (A)* 1928.
134. WARREN, B. E.: *Z. Krist.* **74**, 131 (1930).
135. — u. O. R. TRAUTZ: *Ebenda* **75**, 525 (1930).
136. RAAZ, F.: *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien., Math.-naturwiss. Kl., Abt. I.* **139**, 645 (1930).
137. BERMAN, H.: *Amer. Min.* **14** (1929).
138. MACHATSCHKI, F.: *Zbl. Min. (A)*, 1930, Nr 7.
139. ZACHARIASEN, W. A.: *Z. Krist.* **74**, 226 (1930).
140. MACHATSCHKE, P.: *Ebenda* **73**, 123 (1930).

Inhalt der Bände 1–11.

I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
Auerbach, Friedrich (Berlin), Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation	I	228–255
Bartels, J. (Berlin-Eberswalde), Die höchsten Atmosphärenschichten	7	114–157
— Geophysikalischer Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung	9	38–78
Becker, F. (Potsdam), Über interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum	9	1–37
— (Bonn), Das lokale Sternsystem	11	1–30
— und Grottrian, W. (Potsdam), Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien	7	8–91
Benedicks, C. (Stockholm), Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität	8	25–68
Bjerrum, Niels (Kopenhagen), Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen	5	125–145
Blaton, J. (Lemberg), s. unter Rubinowicz, A.		
Bodenstein, Max (Hannover), Chemische Kinetik	I	197–209
— Photochemie	I	210–227
Boegehold, H. (Jena), Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit ABBE	8	69–146
Bonhoeffer, K. F. (Berlin), Über die Eigenschaften der freien Wasserstoffatome	6	201–230
Born, Max (Göttingen), Chemische Bindung und Quantenmechanik .	10	287–444
Bottlinger, K. F. (Neubabelsberg), Die Rotation der Milchstraße .	11	31–63
Braunbek, W. (Stuttgart), Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers	6	124–154
Brill, A. (Neubabelsberg), Die Strahlung der Sterne	3	1–37
Brodhun, E. (Berlin), Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert	6	231–278
Brüche, E. (Berlin), Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekülen	8	185–228
ten Bruggencate, P. (Greifswald), Die veränderlichen Sterne	10	1–83
v. Brunn, A. (Danzig-Langfuhr), Der empirische Zeitbegriff	4	70–85
Cassel, H. (Berlin), Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes	6	104–123
Coehn, Alfred (Göttingen), Kontaktpotential	I	175–196
Dehlinger, Ulrich (Stuttgart), Röntgenforschung in der Metallkunde .	10	325–386
Estermann, I. (Hamburg), Elektrische Dipolmomente von Molekülen	8	258–306
Eucken, A. (Breslau), Der NERNST sche Wärmesatz	I	120–162
Franck, J. (Göttingen), Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstoßen von Atomen und Molekülen	2	106–123
Freundlich, Erwin (Potsdam), Die Energiequellen der Sterne	6	27–43
Frumkin, A. (Moskau), Die Elektrokapillarkurve	7	235–275

	Band	Seite
Gerlach, Walther (Tübingen), Magnetismus und Atombau	2	124—146
— Atomstrahlen	3	182—198
Grammel, R. (Stuttgart), Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen	1	92—119
Grottrian, W., s. unter Becker, F.		
Gudden, Bernhard (Göttingen), Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle	3	116—159
Güntherschulze, A. (Charlottenburg), Elektrische Ventile und Gleichrichter	3	277—315
Halpern, O. (Leipzig), s. unter Thirring.		
Hanle, W. (Göttingen), Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz	4	214—232
— und K. Larché (Jena), Die Lichtausbeute bei Stoßanregung	10	285—324
Heckmann, G. (Göttingen), Die Gittertheorie der festen Körper	4	100—153
Henning, F. (Berlin-Lichterfelde), Wärmestrahlung	1	163—174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen	2	88—105
Hertz, Paul (Göttingen), Statistische Mechanik	1	60—91
Herzberg, Gerhard (Darmstadt), Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen	10	207—284
Heß, R. (München), Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne	3	38—54
Hettner, G. (Berlin), Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte	7	209—234
Hopmann, J. (Bonn), Die Bewegungen der Fixsterne	2	1—18
Houtermans, F. G. (Berlin-Charlottenburg), Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns	9	123—221
Hückel, E. (Zürich), Zur Theorie der Elektrolyse	3	199—276
Hund, F. (Leipzig), Molekelbau	8	147—184
Jeffreys, Harold (Cambridge), The origin of the solar system	7	1—7
Johnsen, A. (Berlin), Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur	1	270—297
Jordan, P. (Hamburg), Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand	7	158—208
Kallmann, H. und Mark, H. (Berlin-Dahlem), Der COMPTONSche Streuprozeß	5	267—325
Kallmann, H. (Dahlem) und Schüler, H. (Neubabelsberg), Hyperfeinstruktur und Atomkern	11	134—175
Katz, J. R. (Kopenhagen), Quellung I. Teil	3	316—404
— Die Quellung II. Teil	4	154—213
Kienle, Hans (Göttingen), Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie	3	55—66
Kirchner, F. (München), Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen	11	64—133
Kirsch, G. (Wien), Atomzertrümmerung	5	165—191
Kneser, H. O. (Marburg), Der aktive Stickstoff	8	229—257
Kohl, K. (Erlangen), Über ungedämpfte elektrische Ultrakurzwellen	9	275—341
Kohlrausch, K. W. F. (Graz), Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes	5	192—212
Kopff, A. (Heidelberg), Das Milchstraßensystem	2	50—81
— (Berlin-Dahlem), Probleme der fundamentalen Positionsastonomie	8	1—24

	Band	Seite
Kratzer, A. (Münster), Stand der Theorie der Bandenspektren . . .	I	315—334
Lanczos, Cornel (Frankfurt a. M. z. Z. Lafayette, Indiana), Die neue Feldtheorie Einsteins	10	97—132
Landé, Alfred (Tübingen), Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt	2	147—162
Larché, K. s. unter Hanle, W.		
Laski, G. (Berlin), Ultrarotforschung	3	86—115
Laue, M. v. (Berlin-Zehlendorf), Röntgenstrahlenspektroskopie	I	256—269
— Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form	10	133—158
Mark, H., s. unter Kallmann, H.		
Masing, G. und Polanyi, M. (Berlin), Kaltreckung und Verfestigung	2	177—245
Meißner, W. (Charlottenburg), Supraleitfähigkeit	11	218—263
Meitner, Lise (Berlin-Dahlem), Der Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlen	3	160—181
Meyermann, B. (Göttingen), Die Schwankungen unseres Zeitmaßes	7	92—113
Minkowski, R. (Hamburg) und Sponer, H. (Göttingen), Über den Durchgang von Elektronen durch Atome	3	67—85
Noddack, I. und W. (Charlottenburg), Das Rhenium	6	333—373
Orthmann, W. (Berlin), Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte	6	155—200
Paneth, Fritz (Berlin), Das periodische System der chemischen Elemente	I	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium)	2	163—176
Pease, F. G. (Pasadena, Cal.), Interferometer Methods in Astronomy	10	84—96
Peierls, R. (Zürich), Elektronentheorie der Metalle	11	264—322
Pietsch, Erich (Berlin), Gasabsorption unter dem Einfluß der elektrischen Entladung — clean up — und verwandte Erscheinungen	5	213—266
Polanyi, M., s. unter Masing, G.		
Prager, R. (Neubabelsberg), Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921	I	1—25
Prey, A. (Prag), Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse	4	30—69
Pringsheim, Peter (Berlin), Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz	I	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen	5	146—164
Rubinowicz, A. und Blaton, J. (Lemberg), Die Quadrupolstrahlung	11	176—217
Rupp, E. (Berlin), Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung	9	79—122
Sack, H. (Leipzig), Dipolmoment und Molekularstruktur	8	307—366
Schiebold, E. (Leipzig), Kristallstruktur der Silikate	11	352—434
Schmidt, Hermann (Düsseldorf), Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper	7	342—383
Schnauder, G. (Potsdam), Entwicklung und Stand der Parallaxenforschung	2	19—49
Schoenberg, Erich (Breslau), Über die Strahlung der Planeten	5	1—46
Schüler, H. (Neubabelsberg) s. unter Kallmann, H.		

	Band	Seite
Schwab, Georg-Maria (München), Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen . . .	7	276—341
Seliger, Paul (Berlin-Lichterfelde), Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie	5	47—95
— Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil .	6	279—332
Simon, F. (Berlin), Fünfundzwanzig Jahre NERNSTscher Wärmesatz .	9	222—274
Sponer, H. (Göttingen), Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen	6	75—103
— s. unter Minkowski, R.		
Steinhaus, W. (Charlottenburg), Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe	6	44—74
Stracke, G. (Berlin-Dahlem), Die kleinen Planeten	4	1—29
Strömgen, Elis (Kopenhagen), Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem.	4	233—242
Stuart, H. A. (Königsberg z. Z. Berkeley, Cal.), Kerr-Effekt, Lichtstreuung und Molekülbau	10	159—206
Thirring, Hans (Wien), Die Relativitätstheorie	1	26—59
— Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926	7	384—431
— und Halpern, O. (Leipzig), Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Zweiter Teil: Die Weiterentwicklung seit 1926.	8	367—508
Vogt, E. (Marburg), Magnetismus der metallischen Elemente . . .	11	323—351
Vogt, H. (Heidelberg), Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne	6	1—26
Wanach, B. (Potsdam), Die Polhöenschwankungen.	2	82—87
Wegener, Alfred (Graz), Ergebnisse der dynamischen Meteorologie. .	5	96—124
Wehnelt, A. (Berlin-Dahlem), Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen	4	86—99
Wentzel, Gregor (München), Fortschritte der Atom- und Spektraltheorie.	1	298—314

· II. Sachverzeichnis.

Aggregatzustand, adsorbierter (H. Cassel, Berlin)	6	104—123
Astronomie, Fortschritte im Jahre 1921 (R. Prager, Neubabelsberg)	1	1—25
Atmosphärenschichten, höchste (J. Bartels, Berlin-Eberswalde) . .	7	114—157
Atom- und Spektraltheorie, Fortschritte (Gregor Wentzel, München)	1	298—314
Atombau und Magnetismus (W. Gerlach, Tübingen)	2	124—146
Atome, Durchgang von Elektronen (R. Minkowski, Hamburg und H. Sponer, Göttingen)	3	67—85
— und Moleküle, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
Atomkern, Neuere Arbeiten über Quantentheorie des (F. G. Houtermans, Berlin-Charlottenburg)	9	123—221
—, Hyperfeinstruktur und (H. Kallmann, Dahlem und H. Schüler, Neubabelsberg)	11	134—175
Atomstrahlen (W. Gerlach, Tübingen)	3	182—198
Atomzertrümmerung (G. Kirsch, Wien)	5	165—191

	Band	Seite
Bandenspektren, Stand der Theorie (R. Kratzer, Münster) . . .	1	315—334
β- und γ- Strahlen, Zusammenhang (Lise Meitner, Berlin-Dahlem) .	3	160—181
Chemische Bindung und Quantenmechanik (Max Born, Göttingen)	10	387—404
Chemische Elemente, Periodisches System (Fritz Paneth, Berlin) . .	1	362—403
Chemische Kinetik (Max Bodenstein, Hannover)	1	197—209
Comptonscher Streuprozeß (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267—325
Dipolmoment und Molekularstruktur (H. Sack, Leipzig)	8	307—366
Dipolmomente, Elektrische von Molekülen (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306
Dissoziation, elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
Dissoziationswärme von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen)	6	75—103
Dreikörperproblem, Bewegungsformen (Elis Strömgren, Kopenhagen)	4	233—242
Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden, Göttingen)	3	116—159
Elektrokapillarkurve (A. Frumkin, Moskau)	7	235—275
Elektrolyse, Theorie (E. Hückel, Zürich)	3	199—276
Elektrolyte, starke, kritische Arbeiten zu ihrer elektrolytischen Theorie (W. Orthmann, Berlin)	6	155—200
Elektrolytische Dissoziation, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
Elektronen, Freie als Sonden des Baues der Molekeln (E. Brüche, Berlin)	8	185—228
Elektronenbeugung, experimentelle Untersuchungen (E. Rupp, Berlin)	9	79—122
Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen (F. Kirchner, München)	11	64—133
Elektronentheorie der Metalle (R. Peierls, Zürich)	11	264—322
Element 72 (Hafnium) (Fritz Paneth, Berlin)	2	163—176
Elemente, chemische, Periodisches System (Fritz Paneth, Berlin) .	1	362—403
Feldtheorie, Einsteins neue (Cornel Lanczos, Frankfurt a. M.) . .	10	97—132
Ferromagnetische Erscheinungen und magnetische Eigenschaften der Stoffe (W. Steinhaus, Charlottenburg)	6	44—74
Feste Körper, Gittertheorie (G. Heckmann, Göttingen)	4	100—153
— Wärmestrahlung (Hermann Schmidt, Düsseldorf)	7	342—383
— Zustandsgleichung und -begrenzung (W. Braunbek, Stuttgart) . .	6	124—154
Fixsterne, Bewegungen (J. Hopmann, Bonn)	2	1—18
Gasabsorption unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch, Berlin)	5	213—266
Gasreaktionen, heterogene, theoretische und experimentelle Fortschritte (Georg-Maria Schwab, München)	7	276—341
Gittertheorie, Feste Körper (G. Heckmann, Göttingen)	4	100—153
Gleichrichter und Ventile, Elektrische (Güntherschulze, Charlottenburg)	3	277—315
Hafnium (Element 72) (Fritz Paneth, Berlin)	2	163—176

	Band	Seite
Hyperfeinstruktur und Atomkern (H. Kallmann, Dahlem und H. Schüler, Neubabelsberg)	11	134—175
Interferometer Methods in Astronomy (F. G. Pease, Pasadena, Cal.)	10	84—96
Interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum (Fr. Becker, Potsdam)	9	1—37
Ionen, elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum, Kopenhagen)	5	125—145
Ionisierung, lichtelektrische, von Gasen (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146—164
Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey, Prag)	4	30—69
Kaltreckung und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177—245
Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau (H. A. Stuart, Königsberg, z. Z. Berkeley, Cal.)	10	159—206
Kontaktpotential (Alfred Coehn, Göttingen)	1	175—196
Kristallisierte Stoffe, Elektrizitätsleitung (Bernhard Gudden, Göttingen)	3	116—159
Kristallstruktur, Fortschritte (A. Johnsen, Berlin)	1	270—297
Kristallstruktur der Silikate (E. Schiebold, Leipzig)	11	352—434
Kurzwellen, Ultra-, ungedämpfte elektrische (K. Kohl, Erlangen)	9	275—341
Lichtausbeute bei Stoßanregung (W. Hanle und K. Larché, Jena)	10	285—324
Lichtelektrische Ionisierung der Gase (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146—164
— Wirkung und Photolumineszenz (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335—361
Lichtquantenhypothese, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg)	7	158—208
Lichtzerstreuung und Molekülbau, Kerr-Effekt (H. A. Stuart, Königsberg)	10	159—206
Magnetische Eigenschaften und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe (W. Steinhaus, Charlottenburg)	6	44—74
Magnetismus und Atombau (W. Gerlach, Tübingen)	2	124—146
Magnetismus der metallischen Elemente (E. Vogt, Marburg)	11	323—351
Mechanik, Statistische (Paul Hertz, Göttingen)	1	60—91
Metalle, Elektronentheorie (R. Peierls, Zürich)	11	264—322
Metallische Elemente, Magnetismus (E. Vogt, Marburg)	11	323—351
Metallkunde, Röntgenforschung in der (Ulrich Dehlinger, Stuttgart)	10	325—386
Meteorologie, dynamische, Ergebnisse (Alfred Wegener, Graz)	5	96—124
Milchstraße, Die Rotation der (K. F. Bottlinger, Neubabelsberg)	11	31—63
Milchstraßensystem (A. Kopff, Heidelberg)	2	50—81
Molekelbau (F. Hund, Leipzig)	8	147—184
—, freie Elektronen als Sonden (E. Brüche, Berlin)	8	185—228
Molekularstruktur und Dipolmoment (H. Sack, Leipzig)	8	307—366
Molekülbau und Lichtzerstreuung, Kerr-Effekt (H. A. Stuart, Königsberg)	10	159—206
Moleküle und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
—, elektrische Dipolmomente (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306
Nebel, galaktische und Ursprung der Nebellinien (Fr. Becker und W. Grotrian, Potsdam)	7	8—91

	Band	Seite
Nernstscher Wärmesatz (A. Eucken, Breslau)	1	120—162
— —, fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin)	9	222—274
Optische Instrumente seit ABBE, ihre Theorie (H. Boegehold, Jena)	8	69—146
Oxydkathoden, praktische Anwendungen (A. Wehnelt, Berlin-Dahlem)	4	86—99
Parallaxenforschung, Entwicklung und Stand (G. Schnauder, Potsdam)	2	19—49
Periodisches System, chemische Elemente (Fritz Paneth, Berlin)	1	362—403
Photochemie (M. Bodenstein, Hannover)	1	210—227
Photographisches Meßverfahren (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde)	5	47—95
— — II. Teil (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde)	6	279—332
Photolumineszenz und Lichtelektrische Wirkung (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335—361
Photometrie, ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert (E. Brodhun, Berlin)	6	231—278
Planeten, kleine (G. Stracke, Berlin-Dahlem)	4	1—29
— Strahlung (Erich Schoenberg, Breslau)	5	1—46
Polhöhenstankungen (B. Wanach, Potsdam)	2	82—87
Positionsastronomie, Fundamentale (A. Kopff, Berlin-Dahlem) . .	8	1—24
Prädissoziation und verwandte Erscheinungen (G. Herzberg, Darmstadt)	10	207—284
Quadrupolstrahlung, Die (A. Rubinowicz und J. Blaton, Lemberg)	11	176—217
Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen- und Molekülen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
Quantenhypothese, Licht-, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg)	7	158—208
Quantenmechanik und chemische Bindung (Max Born, Göttingen).	10	387—444
Quantentheorie des Atomkerns, Neuere Arbeiten (F. G. Houtermans, Berlin-Charlottenburg)	9	123—221
— Grundgedanken I. Teil. (Hans Thirring, Wien)	7	384—431
— — II. Teil (O. Halpern, Leipzig und Hans Thirring, Wien) . .	8	367—508
Quellung, I. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	3	316—404
— II. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	4	154—213
Radioaktives Zerfallsgesetz, experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz)	5	192—212
Radiometerkräfte, neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen (G. Hettner, Berlin)	7	209—234
Relativitätstheorie (Hans Thirring, Wien)	1	26—59
— allgemeine, astronomische Prüfungen (Hans Kienle, Göttingen) .	3	55—66
Resonanzfluoreszenz, magnetische Beeinflussung (W. Hanle, Göttingen)	4	214—232
Rhenium (I. und W. Noddack, Charlottenburg)	6	333—373
Röntgenforschung in der Metallkunde (Ulrich Dehlinger, Stuttgart)	10	325—386
Röntgeninterferenzen, Elektroneninterferenzen und (F. Kirchner, München)	11	64—133
Röntgenstrahlenspektroskopie (M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf) . .	1	256—269
Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form, die dynamische Theorie (M. v. Laue, Berlin)	10	133—158

	Band	Seite
Silikate, Kristallstruktur der (E. Schiebold, Leipzig)	II	352—434
Solar system, the origin (H. Jeffreys, Cambridge)	7	1—7
Sonnenstrahlung, Veränderungen, geophysikalischer Nachweis (J. Bartels, Berlin-Eberswalde)	9	38—78
Spektral- und Atomtheorie (Gregor Wentzel, München)	I	298—314
Sterne, Statistik der Leuchtkräfte (R. Heß, München)	3	38—54
— Strahlung (A. Brill, Neubabelsberg)	3	1—37
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt, Heidelberg)	6	1—26
— Die Energiequellen (E. Freundlich, Potsdam)	6	27—43
— Die veränderlichen (P. ten Bruggencate, Greifswald)	10	1—83
Sternlicht, ihre Absorption im Weltraum und interstellare Massen (Fr. Becker, Potsdam)	9	1—37
Sternsystem, Das lokale (Fr. Becker, Bonn)	II	1—30
Stickstoff, aktiver (H. O. Kneser, Marburg)	8	229—257
Stoßanregung, bei, Die Lichtausbeute (W. Hanle und K. Larché, Jena)	10	285—324
Streuprozeß, COMPTONScher (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267—325
Supraleitfähigkeit (W. Meißner, Charlottenburg)	II	218—263
Temperaturen, tiefe, Erzeugung und Messung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde)	2	88—105
Thermoelektrizität, Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse (C. Benedicks, Stockholm)	8	25—68
Ultrakurzwellen, ungedämpfte elektrische (K. Kohl, Erlangen)	9	275—341
Ultrarotforschung (G. Laski, Berlin)	3	86—115
Ventile und Gleichrichter, Elektrische (Güntherschulze, Charlottenburg)	3	277—315
Veränderliche Sterne (P. ten Bruggencate, Greifswald)	10	1—83
Verfestigung und Kaltreckung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177—245
Wärmesatz NERNSTScher (A. Eucken, Breslau)	I	121—162
— —, fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin)	9	222—274
Wärmestrahlung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde)	I	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt, Düsseldorf)	7	342—383
Wasserstoffatome, freie, ihre Eigenschaften (K. F. Bonhoeffer, Berlin)	6	201—230
Wellen, Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender (R. Grammel)	I	92—116
Zeemaneffekt, Fortschritte (A. Landé, Tübingen)	2	147—162
Zeitbegriff, empirischer (A. v. Brunn, Danzig-Langfuhr)	4	70—85
Zeitmaß, Schwankungen (B. Meyermann, Göttingen)	7	92—113
Zerfallsgesetz, radioaktives, experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz)	5	192—212
Zustandsgleichung und -begrenzung des festen Körpers (W. Braunbek, Stuttgart)	6	124—154

Verlag von Julius Springer / Berlin

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Herausgegeben von der

Schriftleitung der „Naturwissenschaften“

- Erster Band
Mit 35 Abbildungen. IV, 403 Seiten. 1922. Vergriffen
- *Zweiter Band
Mit 38 Abbildungen. III, 252 Seiten. 1923. RM 8.40; gebunden RM 9.65
- *Dritter Band
Mit 100 Abbildungen. III, 404 Seiten. 1924. RM 18.—; gebunden RM 19.20
- *Vierter Band
Mit 62 Abb. u. 1 Tafel. III, 242 Seiten. 1925. RM 15.—; gebunden RM 16.50
- *Fünfter Band
Mit 103 Abbildungen. III, 324 Seiten. 1926. RM 21.—; gebunden RM 22.50
- *Sechster Band
Mit 85 Abbildungen. III, 378 Seiten. 1927. RM 24.—
- *Siebenter Band
Mit 83 Abbildungen. III, 437 Seiten. 1928. RM 28.60; gebunden RM 29.80
- *Achter Band
Mit 123 Abbildungen. III, 514 Seiten. 1929. RM 38.—; gebunden RM 39.60
- *Neunter Band
Mit 160 Abbildungen. III, 348 Seiten. 1930. RM 28.—; gebunden RM 29.40
- Zehnter Band
Mit 118 Abbildungen. III, 452 Seiten. 1931. RM 36.—; gebunden RM 37.60

Inhaltsverzeichnis:

- Die veränderlichen Sterne.** Von Privatdozent Dr. P. ten Bruggen-
cate-Greifswald.
- Interferometer Methods in Astronomy.** Von Professor Dr. F. G.
Pease-Pasadena (Cal).
- Die neue Feldtheorie Einsteins.** Von Privatdozent Dr. Cornel
Lanczos-Frankfurt a. M., z. Z. Lafayette (Ind.).
- Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in
neuer Form.** Von Professor Dr. M. v. Laue-Berlin.
- Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau.** Von Dr. H. A.
Stuart-Königsberg, z. Z. Berkeley (Cal).
- Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen.** Von Privat-
dozent Dr. Gerhard Herzberg-Darmstadt.
- Die Lichtausbeute bei Stoßanregung.** Von Professor Dr. W. Hanle
und Dr. K. Larché-Jena.
- Röntgenforschung in der Metallkunde.** Von Privatdozent Dr.
Ulrich Dehlinger-Stuttgart.
- Chemische Bindung und Quantenmechanik.** Von Professor Dr.
Max Born-Göttingen.

Inhalt der Bände 1—10. Namen- und Sachverzeichnis.

* Auf alle vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bände wird ein Notnachlaß von 10% gewährt.

* **Linienpektren und periodisches System der Elemente.** Von Privatdozent Dr. Friedrich Hund, Göttingen. („Struktur der Materie“, Band IV.) Mit 43 Abbildungen und 2 Zahlentafeln. VI, 221 Seiten. 1927. RM 15.—; gebunden RM 16.20

* **Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien.** Von Privatdozent Dr. E. Back, Tübingen, und Professor Dr. A. Landé, Tübingen. („Struktur der Materie“, Band I.) Mit 25 Textabbildungen und 2 Tafeln. XII, 213 Seiten. 1925. RM 14.40; gebunden RM 15.90

Der Smekal-Raman-Effekt. Von Professor Dr. K. W. F. Kohlrausch, Graz. („Struktur der Materie“, Band XII.) Mit 85 Abbildungen. VIII, 392 Seiten. 1931. RM 32.—; gebunden RM 33.80

Die Quantenstatistik und ihre Anwendung auf die Elektronentheorie der Metalle. Von Professor Léon Brillouin, Paris. Aus dem Französischen übersetzt von Dr. E. Rabinowitsch, Göttingen. („Struktur der Materie“, Band XIII.) Mit 57 Abbildungen. X, 530 Seiten. 1931. RM 42.—; gebunden RM 43.80

Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. Von Johann v. Neumann. („Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen“, Band XXXVIII.) Mit 4 Abbildungen. VII, 262 Seiten. Juli 1932. RM 18.—; gebunden RM 19.60

* **Astrophysik auf atomtheoretischer Grundlage.** Von Professor Dr. Svein Rosseland, Oslo. („Struktur der Materie“, Band XI.) Mit 25 Abbildungen. VI, 252 Seiten. 1931. RM 19.80; gebunden RM 21.20

Atomtheorie und Naturbeschreibung. Vier Aufsätze mit einer einleitenden Übersicht. Von Niels Bohr. IV, 77 Seiten. 1931. RM 5.60

* **Sterne und Atome.** Von Professor A. S. Eddington, Cambridge. Ins Deutsche übertragen und mit der dritten englischen Auflage in Übereinstimmung gebracht von Dr. O. F. Bollnow, Göttingen. Zweite Auflage. Mit 11 Abbildungen. V, 125 Seiten. 1931. RM 5.60; geb. RM 6.90

* **Das Sternsystem.** II. Teil. („Handbuch der Astrophysik“, Band VI.) Mit 123 Abbildungen. IX, 474 Seiten. 1928. RM 66.—; gebunden RM 68.70
The Radial Velocities of the Stars. By Dr. K. G. Malmquist, Lund. — Die veränderlichen Sterne. Von Professor Dr. H. Ludendorff, Potsdam. — Novae. By Professor F. J. M. Stratton, Cambridge. — Double and Multiple Stars. By Dr. F. C. Henroteau, Ottawa. — Sternverzeichnis. — Sachverzeichnis.

* Auf alle vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher wird ein Nachlaß von 10% gewährt.