

ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

REDIGIERT IN GEMEINSCHAFT MIT
F.HUND

VON

FERDINAND TRENDELENBURG

ACHTZEHNTERBAND

 Springer

ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

REDIGIERT IN GEMEINSCHAFT MIT
F. HUND

VON

FERDINAND TRENDELENBURG

ACHTZEHNTER BAND

MIT 125 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1939

ISBN-13:978-3-642-93898-6 e-ISBN-13:978-3-642-94298-3
DOI: 10.1007/978-3-642-94298-3

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1939 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1939

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Hopmann , Professor Dr. Josef, Leipzig. Die Verteilung der absoluten Helligkeiten der Sterne von verschiedenem Spektraltypus	1
Kirchner , Professor Dr. F., Köln. Die atomaren Konstanten e , m und h	26
Joos , Professor Dr. Georg, Göttingen. Die sichtbaren und ultravioletten Spektren fester Körper	78
Verleger , Regierungsrat, Dozent Dr. H., Berlin. Neuere STARK-Effekt-Forschungen	99
Walcher , Dr.-Ing. W., Kiel. Isotopentrennung	155
Hofmann , Professor Dr. U., Rostock i. M. Graphit und Graphitverbindungen	229
Rompe , Dr. phil. Robert, Berlin O 17 und Dr. phil. M. Steenbeck , Berlin-Siemensstadt. Der Plasmazustand der Gase	257
Inhalt der Bände I—XVIII. I. Namenverzeichnis	377
II. Sachverzeichnis	381

Die Verteilung der absoluten Helligkeiten der Sterne von verschiedenem Spektraltypus. Beobachtungserfahrungen und Ergebnisse.

Von JOSEF HOPMANN, Leipzig.

Mit 7 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Beobachtungsverfahren	1
1. Der Bericht von R. HESS	1
2. Die scheinbaren Helligkeiten	2
3. Die Spektraltypen	2
4. Farbenäquivalente	3
5. Die photometrischen Systeme	5
6. Die Entfernungen der Sterne	6
7. Die absoluten Größen	8
8. Gruppenparallaxen	8
9. Stellarstatistische Parallaxen	9
II. Die Verteilung der absoluten Größen der Sterne auf Grund der Stellarstatistik	10
10. KAPTEYNs Leuchtkraftkurve	10
11. KAPTEYNs Eichfelder, die heutige Form der Leuchtkraftkurve	13
12. Das Farbenhelligkeitsdiagramm	13
III. Die Streuung der absoluten Helligkeiten bei den Sternen der Hauptreihe	16
13. Die Göttinger Untersuchung der Präsepe	16
14. Die Leipziger Untersuchung der Sonnenumgebung	18
15. Die Plejaden, die Hyaden, der Bärenstrom	21
IV. Schlußbetrachtungen	22
16. Zusammenfassung und Ausblick	22
Literaturverzeichnis	24

I. Beobachtungsverfahren.

1. **Der Bericht von R. HESS.** Im 3. Bande dieser Sammlung brachte 1924 R. HESS (†), München, einen Aufsatz: „Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne“ (1). Die 15 Jahre seitdem haben zwar an den dort geschilderten Methoden nicht allzu viel geändert, wohl ist aber das Beobachtungsmaterial inzwischen stark angewachsen, so daß eine neue Übersicht bzw. ein Bericht über *einige* besonders kennzeichnende neuere Arbeiten zu unserem Thema durchaus erwünscht zu sein scheinen.

Für die der Astronomie etwas ferner stehenden Leser sind im ersten Abschnitt verschiedene notwendige Fachausdrücke erörtert sowie das

wichtigste vorhandene Beobachtungsmaterial kritisch besprochen, um dann erst zur eigentlichen Fragestellung vorzustoßen.

2. Die scheinbaren Helligkeiten. Die geschichtliche Entwicklung der astronomischen Photometrie führte vor etwa einem halben Jahrhundert zu folgender Festlegung unserer Helligkeitsangaben. Unter Anlehnung an die bewährte, aus dem hellenistischen Altertum stammende Einteilung der Sterne in solche 1., 2. . . . 6. Größe, die nach Einführung des Fernrohrs entsprechend erweitert wurde, wird heute definiert: Unsere Helligkeitsskala ist eine logarithmische. Es lassen sich so die gewaltigen Intensitätsunterschiede leichter übersehen, auch gestatten die photometrischen Verfahren im großen und ganzen stets, die Helligkeitsverhältnisse mit der gleichen prozentualen Genauigkeit zu bestimmen. Einem Helligkeitsunterschied von 5 Größenklassen soll das Intensitätsverhältnis 100:1, bzw. dekadisch-logarithmisch geschrieben, 2,00 entsprechen. Dann gehört zu einer Größenklasse der Logarithmus $-0,4000$ bzw. das Intensitätsverhältnis 1:2,512.

Ferner soll der Nullpunkt der Größenklassen so gelegt werden, daß die photometrischen Daten den bisherigen, auf freier Schätzung beruhenden einigermaßen naheliegen. Dies wurde z. B. vorbildlich bei der großen Potsdamer photometrischen Durchmusterung (2) erreicht. Sie enthält 14199 Sterne der Nordhalbkugel bis zur $7^m,5$ ($m = \text{magnitudo-Größe}$). Der Nullpunkt ist so festgelegt, daß die 144 gesondert photometrierten Fundamentalsterne (sie entsprechen den trigonometrischen Punkten 1. Ordnung der Landesaufnahme oder den Eisennormalen 2. Ordnung der Spektroskopie) im Durchschnitt dieselbe Größenangabe haben wie in dem noch heute unentbehrlichen Sternverzeichnis der „Bonner Durchmusterung“ von 1865.

In grundsätzlich ähnlicher Weise entstanden die zahlreichen photometrischen Kataloge des Harvard College Observatory (3). Sie stehen zwar an innerer und systematischer Genauigkeit der Potsdamer Durchmusterung (P.D.) nach, umfassen aber mehr als das Doppelte an Sternen und insbesondere auch den Südhimmel. So kam es, daß für statistische und ähnliche Arbeiten die Harvard-Größen bevorzugt werden und nur, wenn es auf besondere Genauigkeit ankommt, die Potsdamer. Der mittlere Fehler (m.F.) beträgt hier $\pm 0^m,075 = \text{rund } 8\%$. In der ZINNERschen Bearbeitung (4) des gesamten vorliegenden Materials haben wir für die Sterne bis $5^m,5$ noch erheblich genauere Daten.

3. Die Spektraltypen. Schon FRAUNHOFER erkannte einige wesentliche Unterschiede in den Spektren der Fixsterne. Die Entwicklung bis zur Gegenwart, die die Klassifizierung der Spektren erfuhr, sei übergegangen. Wir wissen heute, daß über 99% aller Sterne sich in einen der folgenden 6 Spektraltypen einreihen lassen.

B: Gekennzeichnet durch die Linien des neutralen Heliums, daneben die BALMER-Serie sowie einige schwächere Metalllinien. Beispiel: Die Gürtelsterne des Orion.

A: Stärkste Entwicklung der BALMER-Serie (Sirius).

F: Neben die BALMER-Serie treten mehr und mehr Metalllinien (Prokyon).

G: Sterne vom Sonnentypus, neben zahllosen Metalllinien schwach entwickelt die Banden von TiO und CN. Die Linien *H* und *K* des Ca⁺, die bei allen Typen vorhanden, sind sehr kräftig (Kapella).

K: Alle vorgenannten Absorptionen verstärken sich, stärkste Entwicklung der *H*- und *K*-Linien (Arktur).

M: Die TiO-Banden beherrschen das ganze Spektrum (Beteigeuze).

Es erwies sich sehr bald als nötig, die zahlreichen Übergänge zwischen den einzelnen Typen durch dezimale Unterteilung zu kennzeichnen, z. B. *A3*, ein Spektrum zwischen *A0* und *F0*, näher an *A0* heran. Wir sprechen dann von Spektralstufen. Die seltenen Spektraltypen (*Q*, *P*, *O*, *R*, *N*, *S*) sowie die Symbole, um Feinheiten im Auftreten besonderer Linien zu kennzeichnen, seien hier fortgelassen.

Als wichtigstes Sammelwerk haben wir heute den großen Draper-Catalog (D. C.) des Harvard Observatory (5) mit den Spektralangaben von rund 225 000 Sternen des Nord- und Südhimmels bis 8^m.5. Die Spektren, etwa 2 mm lang von *H_β* bis *H_ε* wurden mit photographischen Instrumenten von 24 cm Öffnung und etwa 2 m Brennweite gewonnen, vor deren Objektive Prismen gleicher Größe von 5° brechendem Winkel kamen. Auf einer Platte konnten so mehrere 100 Sterne klassifiziert werden. Angesichts der geringen Dispersion ist die D.C.-Angabe immerhin verhältnismäßig ungenau, etwa auf 3 Spektralstufen. Dagegen haben die für die Radialgeschwindigkeitsmessung (Dopplereffekt) gebauten großen Spektrographen wesentlich höhere Dispersion und gestatten so auch, den Spektraltyp genauer anzugeben. Der m.F. beträgt hier etwa 1,4 Stufen, d. h. auf die 60 Stufen von *B0* bis *M10* etwa 2,2%.

Ausdrücklich sei darauf hingewiesen, daß der Spektraltyp nur durch das Auftreten von Absorptionslinien definiert ist ohne Rücksicht auf das Kontinuum. Um dieses zu untersuchen, wurden in den letzten 2 bis 3 Jahrzehnten zuerst in Potsdam, dann besonders in Göttingen und anderwärts genaue spektralphotometrische Methoden entwickelt, auf die aber hier nicht weiter einzugehen ist. Von den Ergebnissen sei nur erwähnt, daß man durch Anschluß der beobachteten Energieverteilung an die PLANCKsche Strahlungsgleichung Farbtemperaturen errechnet, die bei den *B*-Sternen etwa 25 000° betragen und in enger Korrelation mit dem Spektraltypus bei *M*-Sternen auf 3000° gesunken sind.

4. Farbenäquivalente. Die Schwierigkeiten der Spektralphotometrie erlauben nur für wenige helle und interessante Sterne die eingehende Untersuchung. Für die überwiegende Mehrzahl muß man zu Temperaturäquivalenten greifen (6). Als einfachste wäre hier die visuelle Farbenschatzung zu nennen, etwa nach der OSTHOFFSchen Skala, in der die heißesten, bläulich weißen Sterne die Bezeichnung 0° (Color), die gelblichen 5° und die allerrotesten 10° erhalten. Für mancherlei

statistische Zwecke mögen die so gewonnenen Farbenkataloge auch noch heute genügen. Genauer ist schon das visuelle Farbenmessen mit passenden und sinngemäß geeichten Farbglaskeilen. Als wichtigstes Farbenäquivalent haben wir aber die Farbenindices.

Beim photometrischen Vergleich zweier Sterne a und b bestimmt man ja in Wahrheit folgende Größen:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{r_a^2 \Delta a^{-2} \int_0^{\infty} E(\lambda_a) \varphi(\lambda) f(\lambda) g(\lambda) d\lambda}{r_b^2 \Delta b^{-2} \int_0^{\infty} E(\lambda_b) \varphi(\lambda) f(\lambda) g(\lambda) d\lambda}. \quad (1)$$

Hier sind I die beobachteten scheinbaren Helligkeiten, r und Δ der lineare Radius und die Entfernung der Sterne, $E(\lambda)$ die spektrale Energieverteilung, wie sie vom Stern ausgeht, also Kontinuum und alle Absorptionen und allfallsigen Emissionen. Für mehr oder weniger ausgedehnte Farbenbereiche kann $E(\lambda)$ genähert mit der PLANCKSchen Gleichung dargestellt werden. $\varphi(\lambda)$ ist die Änderung der Strahlung durch die Erdatmosphäre, $f(\lambda)$ die Empfindlichkeitsfunktion des Beobachtungsgeräts, gegeben bei visueller Photometrie durch die Eigenarten der Fernrotopik und des Beobachterauges; ähnlich bei Benutzung lichtelektrischer Zellen, photographischer Platten usw. durch deren ja in weitem Bereich wechselnde Eigenschaften. $g(\lambda)$ gibt schließlich die Absorption eines etwa benutzten Farbfilters.

Mißt man den gleichen Stern mit der gleichen Apparatur, aber zwei verschiedenen Filtern, etwa einem blauen und einem gelben, so ist offenbar

$$\frac{I_b}{I_g} = \frac{\int_0^{\infty} E(\lambda) \cdot \varphi(\lambda) f(\lambda) g(\lambda_b) d\lambda}{\int_0^{\infty} E(\lambda) \cdot \varphi(\lambda) f(\lambda) g(\lambda_g) d\lambda}. \quad (2)$$

Ziel der Untersuchung müßte ja $E(\lambda)$ sein als das eigentlich astrophysikalisch Interessante. Es wird ja auch in der Spektralphotometrie gewonnen. In der normalen aber, die über weite Wellenlängenbereiche integriert, müssen wir uns mit weit weniger begnügen. Zwar läßt sich $g(\lambda)$ einigermaßen genau ermitteln und auch konstant halten. Auch kann man den Einfluß der Erdatmosphäre durch besondere Vorsicht in der Anlage der Beobachtungen und ihrer Auswertung weitgehend ausschalten. Dagegen ist das Konstanthalten der Empfindlichkeitsfunktion $f(\lambda)$ recht schwierig. Beim visuellen Messen kommen die verschiedensten Eigenschaften der Netzhaut in Frage, Änderungen im Befinden des Beobachters usw. Auch bei lichtelektrischen Zellen bedarf es besonderer Vorsicht, wenn ihre spektrale Empfindlichkeitskurve sich über längere Zeit, 1—2 und mehr Jahre, nicht ändern soll. Und schließlich ist ja jede photographische Platte als ein Individuum, auch der Farben-

empfindlichkeit nach, zu betrachten. Alles das hindert, daß bei den für die Stellarstatistik nötigen Massenbeobachtungen, die sich zudem oft über viele Jahre erstrecken müssen, Genauigkeiten von über 10% im Durchschnitt erreicht werden können. So sind auch die Farbenindices häufig merklich ungenauer als gute Angaben von Spektralstufen.

Sind nun in einer photometrischen Beobachtungsreihe $\varphi(\lambda)$, $f(\lambda)$ und $g(\lambda)$ einigermaßen konstant, so geben uns die $I_g: I_b$ für das nicht weiter bestimmbare $E(\lambda)$ ein Äquivalent, dem aber ein physikalischer Sinn nur dann zugesprochen werden kann, wenn in der Beobachtungsreihe Sterne eingeschlossen sind, deren Farbentemperaturen spektral-photometrisch ermittelt wurden. So gilt z. B. für die mit lichtelektrischer Zelle und Gelb-Blau-Filter von W. BECKER beobachteten Farbenindices von 738 Sternen (7) im Durchschnitt für *B*0-Sterne F.I. $-0^m.22$, für *M*-Sterne $+0^m.79$. Da der m.F. eines derartigen F.I. $\pm 0^m.009$ beträgt, kennzeichnet der lichtelektrische F.I. die Farbe auf $\pm 1\%$. Ähnliches gilt von der Filterphotometrie mit photographischen Platten usw.

5. Die photometrischen Systeme. Neben den großen visuellen Helligkeitsverzeichnissen haben wir eine Reihe ähnlicher nur kleinerer, die auf rein photographischem Wege gewonnen wurden. Wegen der grundsätzlichen Forderungen, die an eine exakte photographische Photometrie zu stellen sind — auch bei rein physikalischen und ähnlichen Arbeiten — sei auf die Darlegungen von H. KIENLE (8) verwiesen. An Genauigkeit unterscheiden sich die visuellen und photographischen Methoden nicht allzu sehr, etwas mag oft die Photographie überlegen sein, allerdings dann auf Kosten wesentlich umständlicherer Reduktionen. Genauigkeiten von 2—3% sind dann erreichbar. Sehr große Mühe macht dabei meist die sichere Festlegung des photometrischen Maßstabes. Der Nullpunkt der photographischen Größen wird nach Möglichkeit, dem Vorbilde der Göttingen Aktinometrie folgend, dann so gelegt, daß die *A*0-Sterne im Durchschnitt visuell und photographisch dieselbe Helligkeit haben. Bei Verwendung von in keiner Art sensibilisierten, also von reinen Bromsilberplatten sind dann die *K*-Sterne etwa $1^m.0$ bis $1^m.2$ schwächer als visuell, entsprechend mehr die *M*-Sterne, während die *B*-Sterne dann rund $-0^m.2$ F.I. haben. Bei Verwendung von ortho- und panchromatischen Platten oder Filmen und von passenden Gelb- oder Rotfiltern kommt man dann zu „photovisuellen Größen“, Rot-helligkeiten usw.

Sollen 2 photometrische Sternkataloge miteinander verglichen werden, so wird man zweckmäßig mit folgendem Ansatz rechnen:

$$m_1 - m_2 = a + b m_1 + c \cdot C + d \cdot C \cdot m_1, \quad (3)$$

wobei a , b , c , d durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate zu ermitteln sind. Hier gibt a den Nullpunktunterschied beider Helligkeitssysteme, eine zwar notwendige Größe, die aber weiter keinen Schluß auf die Qualität der Kataloge zuläßt. b kennzeichnet die

Maßstabverschiedenheit. Es sollte stets praktisch gleich Null sein. Weicht es hiervon verbürgt ab, so ist bei einem (oder beiden) Katalogen die photometrische Skala nicht ganz in Ordnung. Es liegt ein systematischer Fehler vor, der näher zu klären ist, zumal er unter Umständen sich in der weiteren Verwendung des Materials stark auswirken kann. So sieht z. B. ein Skalenfehler von $+0^m.03$ klein aus, wenn die mittlere Differenz zweier Kataloge $\pm 0^m.15$ beträgt. Er besagt aber, daß die gleichen Sterne in dem einen Katalog dann z. B. $10^m.00$, im andern $10^m.30$ angegeben werden, bzw. die photometrisch errechneten Entfernungen (s. unten) sich um 15% unterscheiden. Die Dichten, d. h. die Zahl der Sterne in der Raumeinheit, werden sich dann um 51% verschieden errechnen, und so kann schließlich durch einen scheinbaren geringfügigen Skalenfehler das Bild des Sternsystems recht erheblich verfälscht werden. Wir können heute sagen, daß die photometrische fundamentale internationale Sequenz bestimmter Sterne am Nordpol über 20^m innerhalb $0^m.1$ systematisch gesichert ist, d. h. im Bereich von $1:10^8$ die Intensitäten auf 10%.

Der dritte unserer obigen Koeffizienten ist verbunden mit dem Farbäquivalent C . Dieses kann oft der Spektraltyp, sonst je nach Umständen ein anderweitig gewonnenes, sein. Je größer c , um so mehr unterscheiden sich der Farbauffassung nach die beiden Kataloge, ja bei genügend großem c kann $m_1 - m_2$ selbst als Farbäquivalent gelten. c kennzeichnet also keinen Fehler. Im vierten Koeffizienten d haben wir wieder einen systematischen Fehlereinfluß. Ein verbürgtes d besagt, daß die Farbauffassung eines der beiden Kataloge von der Helligkeit der Sterne abhängt, was bei einwandfreier Photometrie natürlich nicht auftreten darf. Gerade hierin liegt z. B. ein Mangel bei den schwächeren Sternen der visuellen Harvard-Photometrien, während die P.D. davon frei ist.

6. Die Entfernungen der Sterne. Diese genau zu kennen, ist für unsere Hauptaufgabe besonders wichtig. Wie weit sind wir hier? Zunächst die Einheiten. In gemeinverständlichen Darstellungen wird zwar gerne das Lichtjahr benutzt, d. h. die Strecke von rund $9,5 \cdot 10^{17}$ cm, die das Licht im leeren Raum in einem mittleren Sonnenjahr zurücklegt. Fachlich dagegen ist es üblich, als Einheit die Strecke zu nehmen, aus der gesehen der mittlere Abstand Erde—Sonne unter einem Winkel von $1''$ erscheint. Der Stern hat dann eine Jahresparallaxe, eine Ortsänderung an der Sphäre, von einer Bogensekunde. So entstand das zwar international übliche, aber wie verschiedene führende Männer¹ betont haben, äußerst häßliche Wort „parsec“ für diese Einheit, was in deutschen Arbeiten stets durch „Sternweite“ (stw) wiedergegeben werden sollte. Es ist dann $1 \text{ stw} = 1,496 \cdot 10^{11} \cdot 2,06 \cdot 10^5 = 3,08 \cdot 10^{18}$ cm.

Wie und wie genau werden diese Entfernungen bestimmt? In Frage kommen heute nur noch photographische Aufnahmen an Instrumenten von mehr als 6 m Brennweite. Nehmen wir einen 10 m-Refraktor an,

¹ Zum Beispiel der Holländer KAPTEYN, der Schwede LUNDMARK.

so ist bei ihm $1'' = 50 \mu$. Beruht eine Parallaxenbestimmung auf etwa 20 Platten, die sich über 2—3 Jahre verteilen müssen, so ist erfahrungsgemäß der m.F. der Parallaxe rund $\pm 0'',010$, also $0,5 \mu$. Man sieht, daß damit schon die Grenze erreicht ist, die wir aus Materialgründen (Plattenkorn, Schichtverzerrungen, Luftunruhe, optische Abbildungsfehler u. a. m.) nun einmal anzusetzen haben. Daß diese äußerst feinen Messungen vielerlei systematischen Fehlerquellen ausgesetzt sind, ist zu verstehen. Wenn auch die ersten Versuche schon um 1890 vorlagen, so hat man doch erst seit etwa 1910 die Schwierigkeiten zu überwinden gelernt. Und eines hat dann die Diskussion der letzten 10 Jahre gezeigt. Das Ergebnis der Beobachtungen einer einzelnen Sternwarte mag nach sorgfältiger Messung und Ausgleichsrechnung zwar bei einem einzelnen Stern z. B. $+0'',040 \pm 0'',005$ m.F. für die Parallaxe geliefert haben, also 25 stw. Beim gleichen Stern erhält aber eine andere Sternwarte mit derselben Berechtigung $+0'',020 \pm 0'',005$, also die doppelte Entfernung. Beide Ergebnisse widersprechen sich nicht. Denn trotz aller sorgfältigen Rechnung zeigen die m.F. ja nur die *innere* Übereinstimmung der Messungen. Die *wahre* Genauigkeit ergibt sich stets erst beim Vergleich mehrerer unabhängiger Beobachtungsreihen, eine Erfahrungstatsache, die sich auch auf vielen anderen Gebieten der Astronomie und Physik immer wieder gezeigt hat.

1935 hat das Yale College Observatory uns einen ganz hervorragenden Fixsternparallaxenkatalog (9) gegeben durch die Zusammenfassung der Beobachtungen folgender Sternwarten: Yerkes, Greenwich, Sproul, Bosscha, van Vleck, Cap. Dabei sind für jeden Stern die aus dem Gesamtmaterial sich ergebenden Genauigkeiten angegeben. Sie sind scheinbar oft geringer als die Einzelangabe einer Sternwarte. Trotzdem dürften gerade sie recht zuverlässig sein.

Dieser Yale-Catalogue, auf den wir noch mehrfach zurückkommen werden, enthält in seinem Hauptteil die Parallaxen von 7534 Sternen, von denen die Mehrzahl, wie geschildert, trigonometrisch bestimmt sind. Den größten vorkommenden Wert $+0'',762 \pm 0'',005$ haben wir bei dem Begleiter von α Centauri. Dieser nächstgelegene Fixstern ist also 1,31 stw = 4,3 Lichtjahre entfernt. Bei Sirius findet sich die Angabe $\pi = +0'',373 \pm 0'',003$, d. h. wir kennen hier die Entfernung auf 0,8% genau. Bei Arktur haben wir $+0'',085 \pm 0'',006$, d. h. 7% Unsicherheit. Bei Antares $+0'',028 \pm 0'',009$, d. h. 32%. Für Beteigeuze lauten die Zahlen $+0'',011 \pm 0'',006$ und für Rigel $+0'',006 \pm 0'',011$. Die beiden letzten Sterne sind offenbar schon zu weit, um noch auf trigonometrischem Wege eine brauchbare Entfernungsbestimmung zu ermöglichen. Was hierfür einzutreten hat, später. Bei $0'',060 = 17$ stw = 55 Lichtjahre ist etwa die Grenze erreicht, bei der die trigonometrische Methode noch 10% Sicherheit der Entfernung gibt. Die dann in Frage kommenden nur rund 300 Sterne des Yale-Catalogue stellen also die engste Sonnenumgebung dar und sind für alles Weitere natürlich besonders wichtig.

7. Die absoluten Größen. Hierunter versteht man die Helligkeit eines Sternes, wenn seine scheinbare bei bekannter Parallaxe auf eine passend gewählte Einheitsentfernung umgerechnet wird. Als solche wird heute ausschließlich die von 10 stw genommen. Aus der eingangs gegebenen Definition der astronomisch gewonnenen Größenskala folgt sofort, daß bei Verzehnfachung der Entfernung sich die Helligkeit um $+5^m00$ ändert. Dies führt dann zur Definitionsgleichung für die absolute Größe M eines Sterns

$$M = m + 5 + 5 \log \pi. \quad (4)$$

Dabei handelt es sich je nach den zugrunde liegenden scheinbaren Größen um absolute im visuellen Harvard-System, dem der P.D., um photographische usw. Die Genauigkeit der M hängt von der der scheinbaren Helligkeiten und der der Parallaxen ab. So erhält man z. B. für Sirius im System der P.D. für M und seinen mittleren Fehler

$$\begin{aligned} M &= -1,30 + 5 + 5 \log 0,373 = +3,70 - 2,14 = +1,56 \\ &\quad \pm 3 \qquad \qquad \pm 3 \qquad \pm 5 \quad \pm 3 \qquad \pm 6 \text{ M.F.} \end{aligned}$$

Die Unsicherheit der Parallaxe macht hier also wenig aus. Anders z. B. bei dem $F5$ -Stern 68 Eridani, 5^m2 , um aus Tausenden von Parallaxsternen einen Normalfall zu nehmen. Hier ist $\pi = +0',045 \pm 0',013$. Setze ich also $\pi = +0',058$ bzw. $0',032$, so wird $M - m = +3,82$ bzw. $+2,53$, d. h. M ist kaum mehr auf eine volle Größenklasse festgelegt.

Wie weiter unten noch ausführlicher zu zeigen ist, haben die $F5$ -Sterne im Mittel $M = +3,5$ mit nur sehr geringer Streuung. Man wird also unsere Beziehung bei entfernten Sternen besser umgekehrt benutzen und aus M und m π berechnen, d. h. in unserem Falle $\pi = +0',046 \pm 0',008$, wobei der m.F. mittels der späterhin abgeleiteten Streuung der M berechnet ist. Diese Art der Parallaxenbestimmung ist also genauer als die trigonometrische. Gegenwärtig können wir sagen, daß für $\pi > 0',040$, also für Entfernungen unter 25 stw, die trigonometrische, sonst die photometrisch-spektroskopische die bessere ist. Allerdings muß hier erst durch die nahegelegenen Sterne eine Eichung (M für $A0$ -Sterne $+1,1$, für $F5$ -Sterne $+3,5$ usw.) erfolgen.

8. Gruppenparallaxen. Wir kennen an der Sphäre, in der Hauptsache nahe der Milchstraßenebene, zahlreiche offene Sternhaufen, von denen die nächstgelegenen und hellsten die Plejaden, Hyaden und die Präsepe sind. Die Trennung zwischen den physisch zusammengehörenden hellen und schwachen Sterne der Gruppe von denen des Vorder- oder Hintergrundes erfolgt in erster Linie durch das Kennzeichen ihrer gemeinsamen Eigenbewegungen, d. h. ihre gleich großen und parallelerichteten langsamen Ortsänderungen an der Sphäre. Ausgedehnte Gruppen, wie die Hyaden, zeigen dabei zuweilen recht genau bestimmbar den Flucht-

punkt oder Konvergenzpunkt der E.B. In der beistehenden Abb. 1 sei S das Sonnensystem, H die Mitte der Hyaden, $H-H' = l$ sei die gemeinsame Bewegung der Gruppe in der Zeiteinheit. Die hierzu parallele Gerade $S-F$ gibt dann die Richtung zum Fluchtpunkt der Gruppe. Wir zerlegen HH' in die Komponenten HD und DH' . Es sind dann zunächst bekannt die Winkel $HSF = \vartheta$, der sphärische Abstand der Gruppe von ihrem Fluchtpunkt und $HS D = \mu$ die E.B. im Winkelmaß in der Zeiteinheit. Nun sei bei den Gruppensternen auch die Abstandsänderung $DH' = \varrho$ als Radialgeschwindigkeit durch den Dopplereffekt in km/sec spektroskopisch bestimmt. Dann ist $HD = \varrho \cdot \operatorname{tg} \vartheta$. Bei der Kleinheit der Winkel wird dann

$$HS = r = HD : \mu \cdot \sin 1'' = \frac{\varrho \operatorname{tg} \vartheta}{\mu \sin 1''}, \quad (5)$$

wodurch der Abstand der Gruppe von der Sonne bestimmt ist. Nachdem in einer klassisch gewordenen Arbeit L. BOSS (10) in dieser Art die Hyaden untersucht hatte, wurde das Verfahren öfters angewandt, wobei die beiden letzten Veröffentlichungen von SMART über die Hyaden und den Bärenstrom besonders hervorgehoben seien (s. unten S. 21). Wir haben so ein weiteres von der trigonometrischen und spektroskopischen Methode unabhängiges Verfahren, Parallaxen und damit absolute Größen von Fixsternen zu bestimmen.

9. Stellarstatistische Parallaxen. Schon vor rund 150 Jahren fand W. HERSCHEL anhand einiger weniger E.B., daß diese gutteils durch die Bewegung der Sonne unter den Fixsternen bedingt sind. Diese Apexbewegung der Sonne verursacht, daß in der Nähe des Zielpunktes und ebenso am Gegenpunkte, dem Antiapex, die E.B. in der Hauptsache durch die individuellen Bewegungen der Sterne entstehen (motus peculiare). Dagegen wird sich nahe dem Großkreise mit 90° Abstand vom Apex die parallaktische Verschiebung infolge der Sonnenbewegung am stärksten bemerkbar machen. In Abb. 2 sei S die Sonne, A der Apex, $SS' = h$ die Apexbewegung der Sonne in der Zeiteinheit, μ die durch die parallaktische Drift hervorgerufene E.B. λ sei der Winkelabstand eines Sterns an der Sphäre vom Apex, $SN = r$ sein Abstand von uns. Dann ist offenbar

$$\mu_0 = \frac{h}{r} \sin 1'', \quad \mu = \mu_0 \cdot \sin \lambda. \quad (6)$$

Wir kennen heute mehr oder weniger genau die Eigenbewegungen von an die 100000 Sterne, gutteils eine Frucht der Beobachtungsarbeit des

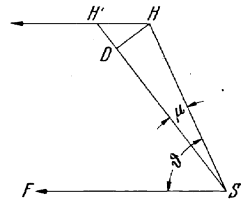


Abb. 1. Entfernungsbestimmung bei Sterngruppen. S Sonne, HH' Bewegungsrichtung der Gruppe, F Fluchtpunkt der Bewegung, μ Eigenbewegung, DH' Radialgeschwindigkeit.

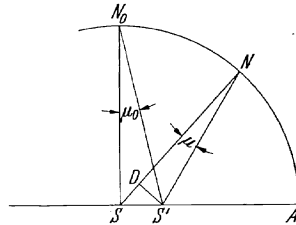


Abb. 2. Erklärung der Säkularparallaxen. S Sonne, A Apex, $SS' = h$, Apexbewegung der Sonne, μ Eigenbewegung, SD Apexkomponente der Radialgeschwindigkeit.

19. Jahrhunderts. Fassen wir nun z. B. alle Sterne 8^m bis 9^m als Gruppe zusammen, so können wir in 1. Näherung die Annahme machen, sie seien alle im Durchschnitt gleich weit von uns entfernt. Aus dem Material kann zunächst die Apexrichtung ermittelt werden, die im großen und ganzen sich stets gleich ergeben hat, nämlich 270° A.R. und +30° Dekl., und ferner h/r . Man muß dabei die E.B. der Sterne passend großer Himmelsflächen zu Mittelwerten zusammenziehen, um so die *motus peculiare* zu eliminieren.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, macht sich die parallaktische Bewegung auch als Radialgeschwindigkeit bemerkbar (SD). Man kann aus der statistischen Bearbeitung der R.G. ebenfalls einmal den Apex bestimmen und dann die Strecke SS' , die Sonnengeschwindigkeit in km/sec. Für den Apex ergibt sich dabei die gleiche Richtung wie aus den E.B. Für SS' in naher Übereinstimmung der verschiedenen Arbeiten rund 20 km/sec. Dann liefert aber die Verbindung mit den E.B. bzw. h/r die gewünschte mittlere Entfernung r der zum statistischen Kollektiv zusammengefaßten Sterne.

Bei ausreichendem Beobachtungsmaterial läßt sich die Frage wie folgt umkehren bzw. erweitern. h und Apex setzen wir als durch die früheren Arbeiten bekannt voraus. Das E.B.-Material aber teilen wir auf nach der scheinbaren Helligkeit der Sterne und nach der Größe der E.B. selbst. So werden die Sterne 9^m bis 10^m in Gruppen mit folgenden E.B.-Grenzen zusammengefaßt (nachdem die Einzelwerte zuvor durch Division mit $\sin \lambda$ auf den Großkreis senkrecht zum Apex reduziert wurden): 0',000—0',010, 0',011—0',020 usw. Wir erhalten dann Gruppen von Sternen zwar gleicher scheinbarer Helligkeit, aber wachsender Entfernung, d. h. verschiedener absoluter Größe.

Für die so statistisch errechneten Entfernungen hat man auch den Ausdruck Säkularparallaxen, da hier die E.B. das Grundliegende sind, diese sich aus den notwendigerweise über mehrere Jahrzehnte, ja unter Umständen über 100 Jahre verteilten Ortsbestimmungen erst ergeben. Wenn die Säkularparallaxen auch nicht auf den einzelnen Stern angewandt werden dürfen, nur für entsprechende Gruppen, so reichen sie doch in viel größere Raumentiefen (etwa das Hundertfache) als die trigonometrischen. Wird doch hier die Meßbasis SS' nicht nur mit der Zeit stetig größer, sondern es ist z. B. bei einem Epochenunterschied für die Ableitung der E.B. von 30 Jahren diese Basis $20 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365,25 \cdot 30 = 1,89 \cdot 10^{10}$ km, also 127mal so groß wie die Entfernung Erde—Sonne, die Basis der trigonometrischen Parallaxen.

Damit haben wir in kurzer Übersicht die für das Weitere notwendigen Erklärungen unserer Beobachtungsverfahren besprochen.

II. Die Verteilung der absoluten Größen der Sterne auf Grund der Stellarstatistik.

10. KAPTEYNs Leuchtkraftkurve. Schon auf Grund des Parallaxenmaterials vor 1900 wußte man, daß die Leuchtkräfte der Sterne ganz

außerordentlich verschieden sind. Heute wissen wir, daß die Sonne, gesehen aus der Einheitsentfernung von 10 stw, die absolute Größe $M = +4,85$ hat, daß viele Sterne schwächer, manche auch viel heller sind. Zu den schwächsten gehören einige Objekte scheinbar 16^m , die durch ihre starken E.B. auffielen. Die trigonometrische Parallaxenbestimmung gab für sie $M = +16$ bis $+17$, d. h. diese Zwerge sind mehr als $2 \cdot 10^4$ mal schwächer als die Sonne. Andererseits kennen wir Riesen der Leuchtkraft -5^M , so daß insgesamt die Spannweite der Leuchtkräfte über 20^m oder $1:10^8$ der Intensität umfaßt.

Von größtem Interesse ist nun die Frage, wie verteilen sich prozentual die Leuchtkräfte? Eine graphische Darstellung dieser Verteilung nennt man die Leuchtkraftkrurve. In dem eingangs dieses Berichtes aufgeführten Aufsatz (1) hat R. HESS die Entwicklung dieses Problems geschildert, woran wir nun anknüpfen. Geschichtlich sei bemerkt, daß seit 1924 im wesentlichen das rein empirische KAPTEYNsche Verfahren immer wieder, zum Teil mit kleinen Abänderungen, erfolgreich Anwendung gefunden hat. Demgegenüber traten die mathematischen Methoden von SEELIGER und SCHWARZSCHILD sehr stark zurück.

Wie R. HESS darlegt, machte KAPTEYN keinerlei Voraussetzungen über die Form der Leuchtkraftkurve $\Phi(M)$, vielmehr sind seine Ergebnisse eine geschickte „Zusammenzimmerung“ der Sternabzählungen anlässlich der in der oben geschilderten Weise durchgeführten Bestimmungen von Säkularparallaxen. 3 Hypothesen hat KAPTEYNs Verfahren allerdings:

1. Die Verteilungsfunktion $\Phi(M)$ ist unabhängig von der Entfernung.
2. Es findet keine Absorption des Lichtes im Weltraum statt.
3. Die Größen $z = \log \frac{\pi}{\pi_0}$ sind wie zufällige Fehler verteilt.

Von diesen kann die 3., d. h. die Beziehung zwischen den wahren Parallaxen π_0 und ihren wahrscheinlichsten Werten π als anerkannt gelten. Ebenso scheint die erste Annahme bis auf gelegentliche, räumlich begrenzte Abweichungen erfüllt zu sein. Anders ist es mit der 2. Annahme. Seit 1924 haben wir in ständig verstärktem Maße das Vorhandensein interstellarer Materie und damit verbundene Absorption des Lichtes im Raume kennengelernt. Die Materie liegt in einer zur Gesamtstreckung des Milchstraßensystems nur dünnen Schicht in seiner Symmetrieebene. All dies hat die Grundlagen der KAPTEYNschen Stellarstatistik, d. h. vornehmlich sein Bild vom Aufbau des Milchstraßensystems, aufs stärkste beeinflusst, ja es gab vorübergehend Stimmen, die überspitzt behaupteten, die interstellare Materie verhindere uns, den wahren Bau des Systems überhaupt zu erkennen. Für die hier zu behandelnde Frage der Leuchtkraftkurve ist die Tatsache wichtig, daß wir seitlich der Milchstraße klaren freien Raum haben, wie die zahlreichen dort sichtbaren fernen Sternsysteme der Spiralnebel zeigen. Bei einer Beschränkung der Stellarstatistik auf höhere galaktische Breiten halten wir uns also fast völlig frei vom Einfluß der interstellaren Absorption.

In einer klassisch gewordenen Arbeit (11) haben 1920 KAPTEYN und sein Nachfolger VAN RHIJN die empirische Leuchtkraftkurve in einer

GAUSSschen Fehlerkurve zusammengefaßt. Danach ist

$$\Phi = 4,51 \cdot 10^4 \cdot \frac{0,2818}{\sqrt{\pi}} e^{-0,2818 (M-7,693)^2}. \quad (7)$$

In dieser Formel kennzeichnet der erste Faktor die Gesamtzahl der Sterne in der Raumeinheit in der Nachbarschaft der Sonne, d. h. 45 100 Sterne in $10^6 \cdot \text{stw}^3$. Der nächste Faktor gibt die Dispersion der absoluten Größen und entspricht einer Streuung von $\pm 2^m6$. Der dritte Koeffizient besagt, daß Sterne mit $M = +7,7$ am häufigsten vorkommen, daß die Sonne also schon 3^m heller ist als der Durchschnitt.

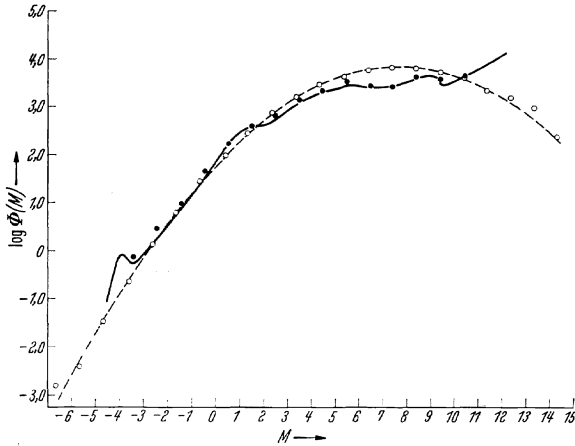


Abb. 3. Leuchtkraftkurven. Abszisse: Absolute visuelle Helligkeit. Ordinate: Log der Zahl der Sterne von $M - 1/2$ bis $M + 1/2$ in 10^6stw^3 . $\circ \circ \circ$ Beobachtungsergebnis nach KAPTEYN, 1920. $-\cdot-\cdot-$ Ausgleichende Parabel nach KAPTEYN, 1920. $\bullet \bullet \bullet$ Beobachtungsergebnis nach VAN RHIJN, 1925. $—$ Beobachtungsergebnis nach VAN RHIJN und SCHWASSMANN, 1935.

Wie Abb. 3 zeigt, konnte man um 1920 die Verteilung der Leuchtkräfte als ein hübsches Beispiel der Natur betrachten zur Verwirklichung statistischer Gesetze. Die $\circ \circ \circ$ in Abb. 3 kennzeichnen die von KAPTEYN errechneten Einzelwerte. Sie lassen sich offenbar glatt durch eine Parabel (gestrichelte Linie) darstellen. Eine solche ist ja auch die GAUSSsche Kurve bei logarithmischer Skala. Immerhin war auch KAPTEYN sich bewußt, daß seine Kurve nur scheinbar so gesichert war. Die absolut hellsten Sterne sind, wie die Kurve zeigt, ja äußerst selten. Unter ihnen befinden sich so helle wie Rigel und Antares, die aber zugleich doch noch außerhalb der Reichweite verbürgerter direkter Parallaxenmessung liegen (s. S. 7). So werden hier die trigonometrischen wie statistischen Unterlagen nicht besonders sicher. Von $M = +6$ etwa an waren aber die E.B.-Daten sowie die photometrischen Beobachtungen damals noch sehr lückenhaft, so daß trotz der in der Abbildung eingezeichneten Punkte in Wahrheit die Lage des Maximums und der absteigende Ast nicht gesichert waren.

11. KAPTEYNs Eichfelder, die heutige Form der Leuchtkraftkurve.

Seitdem hat aber ein schon 1905 begonnener, ganz großzügiger Arbeitsplan KAPTEYNs wesentliche Beiträge zu unserer Frage gebracht. Er wählte 206 gleichmäßig an der gesamten Sphäre verteilte Felder aus, die von ihm „selected areas“, also Eichfelder genannt wurden. Durch gemeinsame Arbeit zahlreicher Sternwarten wird in ihnen alles nur irgend Erreichbare beobachtet. So haben die Institute von Harvard und Groningen in $2^{\circ} \cdot 2^{\circ}$ -Feldern und kleineren je nach der Sternfülle für alle Sterne bis 16^m photographische Helligkeiten abgeleitet, zusammen etwa 250000 Sterne; das Mount Wilson Observatory dasselbe in $20' \cdot 20'$ -Feldern desgleichen bis 20^m für die Nordhälfte des Himmels, insgesamt 90000 Sterne. Die Hamburger Sternwarte in Bergedorf gab an Hand von Objektivprismenaufnahmen in $3,5 \cdot 3,5$ -Feldern eine Spektraldurchmusterung für den Nordhimmel, ebenso Bonn und Potsdam als Ergebnis einer Expedition nach La Paz in Bolivien für den südlichen Teil. Die Sternwarten Babelsberg, Bonn, Leiden und Straßburg erbrachten durch Meridienkreisbeobachtungen in $2^{\circ} \cdot 2^{\circ}$ -Feldern die Grundlagen für die Eigenbewegungen der Sterne bis 9^m , Radcliffe Observatory die photographischen Aufnahmen für die E.B. der schwächeren bis 14^m . Weiteres Material, Farbäquivalente usw. ist in den nächsten Jahren noch zu erwarten.

Ziel des Ganzen ist die Beschaffung von gleichförmigen Grundlagen für eine Reihe stellarstatistischer Untersuchungen [u. a. liegen vor (12)]. VAN RHIJN konnte die Häufigkeit insbesondere der absolut schwachen Sterne bedeutend sicherer als in der oben angeführten Arbeit von 1920 erhalten (s. die •• in Abb. 3). Wir sehen, die Leuchtkraftkurve ist nicht mehr mit der GAUSSSchen Formel darzustellen. Die sonnenähnlichen Sterne von $M = +3$ bis $+7$ etwa verteilen sich sehr gleichförmig, dann aber wächst das Heer der schwachen Zwerge immer weiter, zu je geringeren Helligkeiten die Beobachtungen vordringen. Eine Umkehr der Kurve ist vorab nicht zu sehen.

Aus den Zahlen einer 1935 erschienenen Arbeit von VAN RHIJN und SCHWASSMANN (13), auf die wir noch genauer eingehen werden, habe ich die in Abb. 4 ausgezogene Kurve abgeleitet. Sie enthält noch einige ziemlich gut verbürgte Einzelheiten mehr, schließt sich aber der Punktfolge von 1925 im ganzen gut an.

12. Das Farbenhelligkeitsdiagramm. 1913 fanden HERTZSPRUNG und RUSSELL unabhängig und gleichzeitig, daß sich die Sterne verschiedener Spektraltypen bzw. Farben ihrer absoluten Helligkeit nach in ganz bestimmter Art häufen, so wie es die gestrichelten Gebiete in Abb. 4 andeuten. Später erkannte man, daß die Zahl der Sterne in dem schrägliegenden Gebiet eines solchen Farbenhelligkeitsdiagramms (FHD.) außerordentlich viel häufiger sind als im horizontalen. Wir sprechen so heute von den Sternen der Hauptreihe und dem Gebiet der gelb-roten Riesen. Es ist das Verdienst von HESS, in seinem früheren

Bericht erstmalig die Linien gleicher Häufigkeit der verschiedenen Spektraltypen in einem FHD. gebracht zu haben. Unsere Abb. 5 gibt ein solches auf Grund des neuen Materials von VAN RHIJN und SCHWASSMANN (13). Man vergleiche hierzu auch die Abbildung auf S. 193 des Handbuchs der Physik, Bd. 19. Berlin: Julius Springer 1928. Sie gibt die Häufigkeitsverteilung auf Grund der Untersuchungen VAN RHIJNs von 1925 wieder.

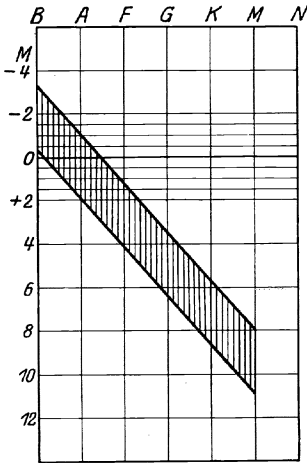


Abb. 4. HERTZSPRUNG-RUSSELL-Diagramm in schematischer Darstellung. Abszisse: Das Spektrum; Ordinate: Die absolute Helligkeit. Die große Masse der Sterne ist auf 2 Streifen verteilt: Die Hauptreihe auf dem vertikalschraffierten, die Riesen auf dem horizontalschraffierten Streifen. [Aus Ergebn. d. exakten Naturwiss. 3 (1924).]

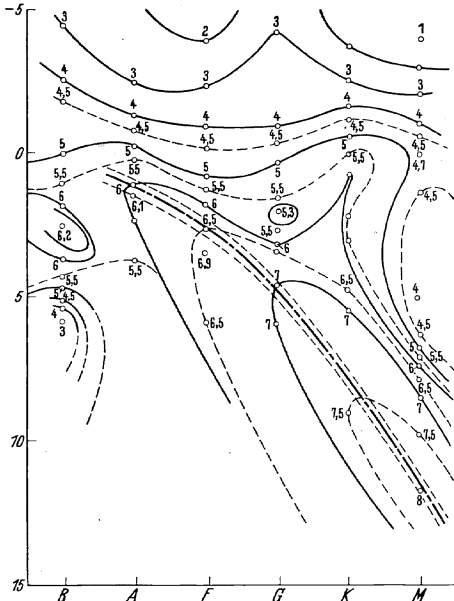


Abb. 5. Die Häufigkeitsverteilung der Sterne verschiedener Spektraltypen und absoluter Helligkeit nach VAN RHIJN und SCHWASSMANN, 1935. Abszissen: Spektraltypen, Ordinate: Absolute Größen im System Harvard visuell. Die eingetragenen Zahlen und Linien geben den Log der Zahl der Sterne in 1 stw² (—10 ist zu ergänzen). ——— Kamm der Hauptreihe, ——— Grenzen der 50%igen Streuung nach HOPMANN.

VAN RHIJN und SCHWASSMANN haben auf Grund der erwähnten Groninger stellar-statistischen Arbeiten und der Bergedorfer Spektraldurchmusterung für jede einzelne Spektralklasse Leuchtkraftkurven in der Art abgeleitet, wie es — siehe den vorhergehenden Abschnitt dieses Berichtes — vorher für den Gesamtkomplex der Sterne geschehen war. Mit Rücksicht auf die unbekannt, aber starken Einflüsse der interstellaren Absorption in der Milchstraße wurden nur KAPTEYNsche Eichfelder höherer galaktischer Breiten herangezogen. S. 174 (l. c.) sind diese einzelnen Leuchtkraftkurven gültig für visuelle und photographische Größen in Tabellenform gegeben. Summiert man die Daten für die verschiedenen Spektraltypen, so erhält man die bereits besprochene ausgezogene Kurve der Abb. 3. Trägt man sich die für visuelle Größen geltenden Werte in ein FHD. ein, so entsteht die Abb. 5. Abszissen sind

wie üblich die Spektralklassen, wobei unter A die Stufen A_0 bis A_9 usw. zu verstehen sind. Ordinaten die absoluten Größen. Die eingezeichneten Zahlen geben die Logarithmen der Sternzahlen je Kubiksternweite zwischen $M + 1/2$ und $M - 1/2$. Bei jeder Zahl ist noch -10 zu ergänzen. Das Einzeichnen der Linien gleicher Häufigkeit konnte dann ohne Schwierigkeit erfolgen.

Deutlich tritt das Gebiet der Hauptreihe hervor. Der „Kamm“ dieses „Gebirges“ ist durch eine stärkere Linie hervorgehoben. Auf die beiden parallel zum Kamm gezogenen feinen Linien kommen wir später zurück. Wenn bei $M = +0,5$ die K -Riesen auch noch eine besondere Häufung aufweisen, so sind sie doch etwa 100mal seltener als die K -Zwerge. Die „Überriesen“ bei $M = -4$ haben beim Typus G einen schwachen Anstieg der Häufigkeit. Es sind dies vornehmlich die an sich sehr seltenen, aber astrophysikalisch besonders wichtigen Delta Cephei-Sterne und Verwandte.

Auffällig ist, daß das Häufigkeitsmaximum der B -Sterne bei $M = +2,5$ liegt, während man sonst diesem Typus besonders hohe Leuchtkraft, $M = -2$ etwa zuschreibt. Man bekommt den Eindruck, als ob die Masse der B -Sterne, insbesondere die absolut schwächeren, erst beim spektrographischen Vordringen über 10^m hinaus erfaßt worden ist, zumal 1925 in der Groninger Publikation Nr 38 hiervon noch nichts zu spüren ist. Von $M = +5$ an sind auch heute noch die Beobachtungsdaten für die B - und A -Sterne sehr dürftig. Wir haben in dieser linken unteren Ecke des FHD. den Bereich der weißen Zwerge. Diese astrophysikalisch besonders interessanten Objekte sind nur schwer aus dem Heer der schwachen Sterne herauszufiltern. Gegenwärtig kennen wir etwa 20, die sich zudem durch Besonderheiten im Verhalten der BALMER-Linien kennzeichnen. Sie stellen aber innerhalb der engsten Sonnenumgebung, zu der sie alle gehören, anscheinend einen recht erheblichen Prozentsatz dar. Es wird die Aufgabe künftiger Forschung sein, diesen Teil des FHD. noch auszufüllen. Vorläufig reicht dazu das Beobachtungsmaterial noch nicht aus.

Die so gewonnene Häufigkeitsverteilung wurde, wie dargelegt, auf statistischem Wege ermittelt, d. h. es sind ganze Spektralstufen zu Klassen zusammengefaßt, innerhalb derer sich aber doch schon M beträchtlich ändert. Die Spektralstufen wurden aus den wenig genauen Objektivprismenaufnahmen erhalten. Die M wurden in Schritten von ganzen Größenklassen statistisch aus den E.B. abgeleitet. Letztere sind auch nicht immer übermäßig genau, weil bei der photographischen Bestimmung die etwa 20 Jahre betragende Epochendifferenz der alten und neuen Aufnahmen für die schwachen Sterne doch noch recht wenig bedeutet. All das muß dazu führen, daß die wahren Verhältnisse so nur in großen Zügen ermittelt werden, daß insbesondere die Verteilung der M oberhalb und unterhalb der Kammlinie vielleicht in Wahrheit viel

enger ist, als es unsere Abbildung zeigt, daß die Streuung der M durch all die genannten Einflüsse merklich vergrößert wird.

Es erhebt sich die im nun folgenden dritten Teil des Berichtes zu erörternde Frage, wie stellen sich die Verhältnisse dar, wenn statt einer Statistik von vielen Zehntausenden Sterne mit im einzelnen nicht besonders sicheren Beobachtungsdaten die sorgfältige Einzeluntersuchung meßtechnisch gut erfaßter Objekte tritt, wobei man sich allerdings auf wenige Hundert Sterne beschränken muß. Dabei müssen wir allerdings vorab auf eine derartige Feinuntersuchung bei den gelb-roten Riesen verzichten, da hier wirklich hochwertig gesicherte Sterne nur in ganz geringer Zahl vorhanden sind.

III. Die Streuung der absoluten Helligkeiten bei den Sternen der Hauptreihe.

13. Die Göttinger Untersuchung der Präsepe. Etwa ab 1931 haben KIENLE und HECKMANN (14) in Göttingen zur photographischen Photometrie mehr oder weniger reicher Sternfelder die „Halbfiltermethode“ entwickelt, die sich als besonders genau erwiesen hat. Zur Kalibrierung der Schwärzungen bzw. Bilddurchmesser der einzelnen Sterne erhält jede Platte 2 Aufnahmen mit gleicher Belichtungszeit. Bei der 2. Aufnahme wird vor die eine Hälfte der Platte ein neutrales Platinfilter gebracht, das 1^m absorbiert. Aus der Differenz der Aufnahmen mit und ohne Filter lassen sich dann die Schwärzungskurven usw. ableiten. Es gelang dann 1937 HECKMANN und HAFNER unter Verwendung passender Platten und Rotfilter, in dem Sternhaufen Präsepe Rot- und Blauhelligkeiten mit etwa $\pm 0^m01$ m.F. abzuleiten, eine Genauigkeit, die auf photographischem Wege sonst wohl kaum erreicht wurde (15). Durch die Groninger Arbeit von KLEINWASSINK (16) waren die E.B. für alle photometrierten Sterne bereits abgeleitet worden, so daß man immer eindeutig wußte, welche Sterne physisch zur Gruppe gehören und welche zum Vorder- und Hintergrunde. Da der eigentliche Bewegungshaufen nur einen kleinen Teil der Sphäre bedeckt, sind ferner alle Gruppensterne praktisch gleichweit von uns entfernt, d. h. die scheinbaren Größen unterscheiden sich von den absoluten nur um eine additive Konstante. Die Differenzen der Rot- und Blauhelligkeiten liefern ferner ausgezeichnete Farbäquivalente. So können HECKMANN und HAFNER für die Präsepe das in Abb. 6 wiedergegebene FHD. zeichnen (15).

Wir sehen in der rechten oberen Ecke 5 rote Riesen, die als solche auch schon früher bekannt waren. Vor allem aber haben wir in der Hauptreihe eine Punktverteilung mit äußerst geringer Streuung beiderseits der ausgleichenden Kurve. Parallel zu ihr ist im Abstände von 0^m75 noch eine zweite gestrichelt eingetragen. Bei der Erörterung des Bildes weisen HECKMANN und HAFNER nun auf folgendes besonders hin: Doppelsterne, die bei der Photometrie nicht getrennt gemessen werden können,

d. h. spektroskopische oder sehr enge visuelle, werden durch ihr vereintes Licht oberhalb der Kammlinie des FHD. einzutragen sein. Sind die Komponenten gleich hell, so beträgt der Unterschied $0^m,75$, anderenfalls weniger. Zweifelsfrei gehören die doppelt und einfach unterstrichenen Punkte in dem linken oberen Teil der Figur hierzu. Ähnliches dürfte gutteils von den übrigen, nahe der gestrichelten Linie liegenden Punkten gelten, wie die Verfasser im einzelnen nachweisen.

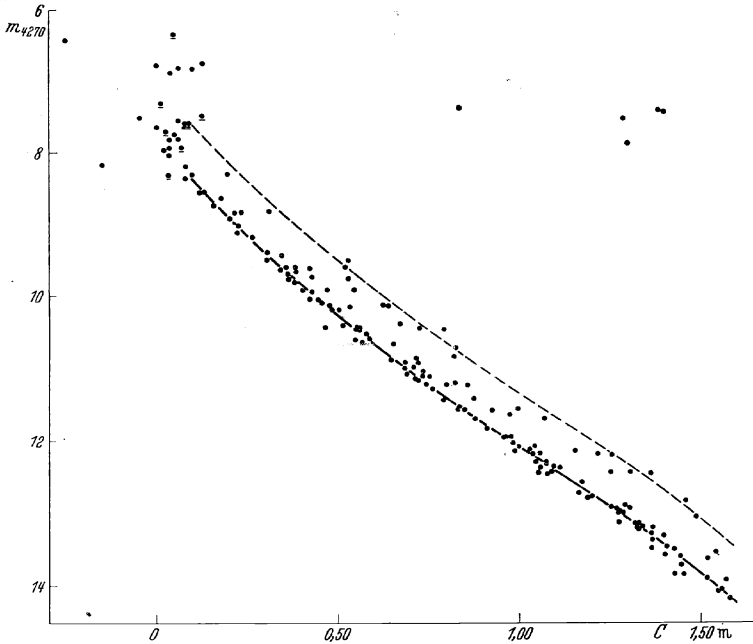


Abb. 6. Das Farbenhelligkeitsdiagramm der Präsepe nach HECKMANN und HÄFFNER. Abszissen $m_{\text{blau}} - m_{\text{rot}}$, Ordinaten m_{blau} . Aus Veröff. Univ.-Sternwarte Göttingen Nr 55. 1937.

Die Schärfe der Kammlinie läßt sich nach Berücksichtigung des Einflusses der Doppelsterne näher untersuchen. Ihre Streuung (m.F.) beträgt zunächst $\pm 0^m,078$. In diesem Betrage stecken noch die verbliebenen Reste der photometrischen Unsicherheit und die Tiefenstreuung, d. h. der kleine Einfluß von $\pm 0^m,019$, daß doch nicht die Gruppensterne genau gleichweit von uns entfernt sind. Zieht man die Streuung der scheinbaren Helligkeiten, die der Farbenindices und die der Tiefenstreuung von obigem Betrage ab, so verbleibt die reine kosmische Streuung der absoluten Helligkeit, und zwar $\pm 0^m,030$, welche Zahl selbst aber nur auf $\pm 0^m,027$ gesichert ist. Das heißt aber:

1. Bei der Präsepe ist die kosmische Streuung der absoluten Helligkeit längs der Hauptreihe des FHD. praktisch als verschwindend anzusehen,

Farbe und absolute Größe sind eindeutig miteinander verkoppelt, die Sterne liegen längs der Hauptreihe wie auf einer Perlschnur angeordnet.

2. Rund 20% der Präsepe-Sterne sind Doppelsterne, die sich durch die Art ihres Herausfallens aus der Hauptreihe bemerkbar machen.

Wenn auch beide Behauptungen zunächst nur für die Präsepe gelten, so sind sie doch von größter Bedeutung. Daß die erste bei jeder Art von Kosmogonie, Betrachtungen über den Werdegang der Sterne, ihren inneren Aufbau, Lage und Art ihrer Energiequellen usw., maßgeblich zu beachten ist, ist wohl selbstverständlich. Zur zweiten These ist zu bemerken: Wir wissens schon seit längerem, daß die *A*- und *B*-Sterne sowie die *F*- und *G*-Riesen zu 30% aus spektroskopischen Duplices bestehen. Dagegen hat sich unter den Sternen bis 9^m0 der Bonner Durchmusterung nach den jahrzehntelangen Arbeiten von BARNARD, AITKEN u. a. erst durchschnittlich jeder 18. als doppelt erwiesen. Stellt die Präsepe etwa einen Sonderfall dar?

Es steht die Göttinger Perlschnur ferner in vollem Widerspruch zum stellarstatistischen FHD., etwa unserer Abb. 5. Wenn hier auch die Kammlinie eingetragen ist, so haben wir doch bei der Hauptreihe eigentlich keinen Kamm, sondern einen breiten nach links oben abfallenden Rücken. Auf die Gefahr der statistischen Verfahren, einen in Wahrheit vorhandenen scharfen Kamm auszugleichen, war schon oben hingewiesen worden, und es erhebt sich sofort die Frage: Gibt es die Göttinger Perlschnur nicht auch im allgemeinen Sternfelde?

14. Die Leipziger Untersuchung der Sonnenumgebung. Dieser Frage ist HOPMANN in einer eingehenden Untersuchung nachgegangen (17). Für das Ergebnis von HECKMANN und HAFNER waren Vorbedingung a) die Tatsache, daß die Präsepe-Sterne praktisch gleiche Entfernung von uns haben, b) genaue scheinbare Helligkeiten, c) gute Farbenäquivalente. Was ist für eine entsprechende Untersuchung im allgemeinen Sternfelde nötig? a) Auf möglichst 10% genaue trigonometrische Parallaxen. Dies schränkt die Untersuchung von vornherein auf die S. 7 erwähnten etwa 300 Sterne des Yale-Catalogue ein mit $\pi > 0',060$. b) Zwar waren von etwa der Hälfte dieser Sterne, zumeist den helleren, schon gute scheinbare Größen in der P.D. usw. gegeben. Nicht dagegen für die schwächeren. So wurden denn alle in Frage kommenden Parallaxsterne nebst einer größeren Anzahl von Fundamentalsternen mit dem HOPMANNschen visuellen Flächenphotometer systematisch neu vermessen (wenigstens soweit sie in Leipzig erreichbar waren). Als Nebenergebnis wurde dabei auch eine Prüfung und volle Bestätigung der Skala der P.D. erhalten. c) Da sich die Sterne über die gesamte Sphäre verteilen, kam als Farbäquivalent nur die immerhin verhältnismäßig genaue Spektralangabe des Mount Wilson bzw. Lick-Observatory in Frage.

Für jene der so zusammengestellten 230 Parallaxsterne wurde in der Literatur nachgesehen, ob er visueller oder spektroskopischer Duplex ist und die scheinbare Helligkeit dementsprechend geändert. Es war

dies ein Drittel aller Sterne, also eine Bestätigung der bei der Präsepe gemachten Erfahrungen. Ebenso waren bei den Hyaden — auf die wir noch zurückkommen — unter 60 untersuchten Sternen 19 doppelt.

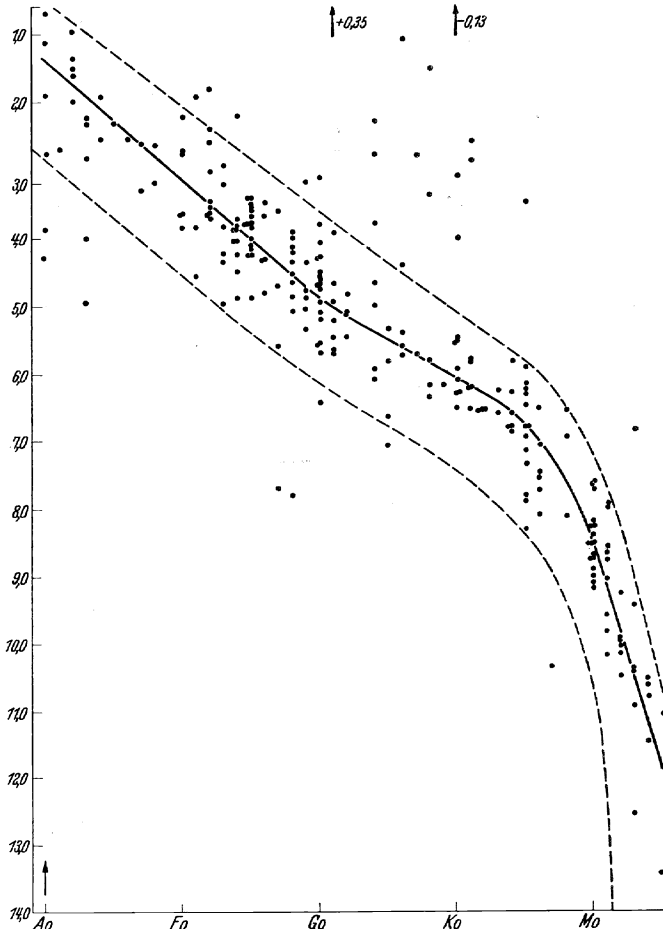


Abb. 7. Spektrum-Helligkeitsdiagramm der Sterne der Sonnenumgebung nach HOFMANN. Abszissen: Spektraltypen nach Mount Wilson-Beobachtungen. Ordinaten: Absolute Größen im System der Potsdamer Durchmusterung. Aus Ber. Math.-physik. Kl. sächs. Akad. Wiss. Leipzig 90 (1938).

So sind also in noch viel höherem Maße als bisher die Doppelsterne als ein Normalfall, nicht eine Ausnahme der Sternentwicklung anzusehen und die Entstehungshypothesen solcher Systeme entsprechend zu erörtern. Auch Systeme mit 3 und mehr Komponenten sind häufiger als wohl erwartet sein mag, eines unter 16 Sternen.

Zeichnet man sich das FHD. der Leipziger Parallaxsterne, so entsteht Abb. 7. Wir sehen die Hauptreihe verhältnismäßig scharf aus

geprägt, wenn auch noch lange nicht so sehr wie bei der Präsepe (Abb.6). Dabei ist aber noch folgendes zu beachten: Eine Anzahl Punkte liegt zunächst unterhalb der unteren gestrichelten Linie. Für jeden von ihnen konnte im einzelnen gezeigt werden, daß eines der beiden Stücke — Parallaxe oder Spektraltyp — noch verhältnismäßig stark unsicher ist, unsichere Daten also das Herausfallen aus dem Zuge der übrigen Sterne bedingen. Das gleiche gilt für die meisten Punkte oberhalb der oberen gestrichelten Linie. Die übrigen, wie auch z. B. die beiden am Rand durch Pfeile angedeuteten Sterne Kapella und Arktur sind rote Riesen.

Für das Gebiet der Hauptreihe ergibt sich dann als Streuung der $M \pm 0,54$ gleichmäßig für alle Spektraltypen. Wird auch hier der Unsicherheit der scheinbaren Größen, der Spektralstufen und vor allem der Parallaxen ähnlich wie bei der Präsepe Rechnung getragen, so erhält man als reine kosmische Streuung der absoluten Größen $\pm 0,40$.

Dies ist einerseits bedeutend weniger als die Werte, die man aus statistischen Untersuchungen sonst gelegentlich abgeleitet hat ($1^m 0$ bis $1^m 2$). Die Gründe dafür sind schon oben S. 15 angeführt. Man vergleiche auch die beiden dünnen Linien parallel zur Kammlinie in Abb.5, die die hier abgeleitete Streuung darstellen. Sie sind in einem solchen Abstand von der Kammlinie gezogen, daß unserer Streuung entsprechend 50% der Sterne innerhalb, 50% beiderseits verteilt außerhalb von ihnen liegen. Angesichts dieses schmalen Bereiches mag das Bild einer „lockeren Perlschnur“ statthaft erscheinen.

Andererseits haben wir auch nicht die Perlschnur der Präsepe. Ich glaube nun nicht, daß ich die Fehlereinflüsse der Parallaxen und Spektralstufen wesentlich unterschätzt habe und so die kosmische Streuung doch noch zu groß erhielt. Im Gegenteil kann man unter Zurückgehen auf die etwa 60 allerbest gesicherten Sterne zeigen, daß wirklich die M merklich außerhalb der meßtechnischen Fehlergrenzen streuen. All das ist aber, kosmogonisch gesehen, auch nicht weiter verwunderlich. Dürften doch die Sterne der kompakten Präsepe der Entstehung und Lebensgeschichte nach viel einheitlicher sein als die des allgemeinen Sternfeldes.

Im übrigen stimmen die Mittelwerte für die absoluten Helligkeiten der verschiedenen Spektraltypen bei diesen Sternen der engsten Sonnenumgebung gut mit den entsprechenden stellarstatistischen Arbeiten überein, wie die nachstehende kleine Übersicht zeigt.

Tabelle 1. Absolute Größen in der Hauptreihe im visuellen Harvard-System.

A_0	A_5	F_0	F_5	G_0	G_5	K_0	K_5	M_1	Lit.
+ 1,1	+ 1,9	+ 2,8	+ 3,7	+ 4,8	+ 5,4	+ 6,2	+ 8,0	+ 10	(17)
+ 1,5	+ 1,8	+ 3,0	+ 3,5	+ 4,5	+ 5,0	+ 6,0	+ 8,0	+ 10	(18)
+ 0,7	+ 1,8	+ 2,2	+ 3,5	+ 4,5	+ 5,5	+ 5,9	+ 7,5	+ 8	(19)
+ 0,6	+ 1,9	+ 2,3	+ 3,0	+ 4,3	+ 5,2	+ 5,9	+ 8,0	+ 11	(20)
+ 0,9	+ 1,9	+ 2,7	+ 3,3	+ 4,6	+ 5,1	+ 6,0	+ 8,0	+ 10	(20)

15. Die Plejaden, die Hyaden, der Bärenstrom. Es war sehr naheliegend, in gleicher Art auch noch andere Sterngruppen zu untersuchen, worüber HOPMANN in der genannten und 2 weiteren Arbeiten berichtet.

Bei den Plejaden wissen wir durch eine Arbeit TRÜMPLERS (21), welche Sterne nach Maßgaben ihrer E.B. zur Gruppe gehören. Ferner liegen für sie von PRZYBYLLOK (22) bestimmte, sehr gute scheinbare photographische Helligkeiten vor. Farbenäquivalente verhältnismäßig hoher Genauigkeit hatte HERTZSPRUNG (23) abgeleitet. Die Untersuchung der so in Frage kommenden 126 Sterne ergab für die helleren, bis $10^m 0$ eine Streuung längs der Hauptreihe von $\pm 0,24$, für die schwächeren von $\pm 0,43$. Für letztere haben wir also etwa den gleichen Betrag der Streuung wie im allgemeinen Sternfelde, bei den helleren nähern wir uns schon sehr der „Perlschnur“. Eingehende Betrachtung zeigt aber, daß doch wohl die HERTZSPRUNGSCHEN Farbäquivalente noch nicht die erwünschte Genauigkeit haben. Es ist also durchaus denkbar, daß durch neuere Beobachtungen nach Art der Göttinger Präsepe-Untersuchung sich die Streuung bei den Plejaden ebenfalls als verschwindend herausstellen mag.

Zur Untersuchung der Hyaden zog HOPMANN zunächst 60 Sterne des Yale-Catalogue (9) heran, für die die Zugehörigkeit zur Gruppe sicher war, und für die sowohl die Helligkeiten der P.D. wie die Mount Wilson-Spektralstufen vorlagen. Damit war die Anwendung der Kurve von Abb. 7 möglich, d. h. für jeden Stern die Ableitung von $M-m$. Das Mittel war $-2,93$ und damit die Entfernung der Gruppe mit Hilfe von Formel (4) $38,5$ stw in guter Übereinstimmung mit anderweitigen Bestimmungen.

Die Streuung der $M-m$ $0,45$ mußte noch wie bei der Präsepe von der Unsicherheit der photometrischen und spektroskopischen Angaben befreit werden. Außerdem war der Einfluß der Tiefenstreuung hier angesichts der großen Flächenausdehnung der Gruppe und ihrer verhältnismäßigen Nähe beträchtlich. Es blieb als reine kosmische Streuung der Betrag von $\pm 0,35$, etwas weniger als der des allgemeinen Sternfeldes.

Kurz nach Erscheinen dieser Untersuchung veröffentlichte SMART (24) an Hand des neuen Materials von Eigenbewegungen im "General Catalogue" von B. BOSS (25) und aller verfügbaren R.G. eine gegenüber früheren Arbeiten wesentlich verfeinerte Bestimmung des Fluchtpunktes der Gruppe (s. S. 9) und der individuellen Entfernungen der Gruppensterne. Dies ermöglichte HOPMANN (26) eine Verbesserung bzw. Erweiterung seiner ersten Ausführungen. Nur das Ergebnis sei kurz dargestellt.

Der systematische Unterschied der M , gewonnen aus den SMARTSCHEN Parallaxen und denen des allgemeinen Sternfeldes, zwingt zu der Annahme, daß zwischen den Hyaden und uns sich noch eine kosmische Staubwolke befindet, die das Licht der Hyaden um durchschnittlich

0^m3 schwächt. Ähnlich wie in anderen Fällen ist diese Wolke örtlich verschieden dicht, in ihrem Südteil ist die Absorption etwa 0^m6 stark, in der Nordhälfte fast verschwindend. Im übrigen haben wir es hier mit einem Teilstück der Staubmassen zu tun, die von uns aus gesehen weite Teile der Sternbilder Taurus und Auriga bedecken, die ferner nach Ausweis der Meteor- und Zodiakallichtuntersuchungen unser Sonnensystem, im engsten Sinne genommen, umgeben, ja durchdringen, und die in ihrer Fortsetzung sich für uns an die Teile der Sphäre projizieren, die Taurus und Auriga gegenüberliegen, d. h. bis zu den seit langem bekannten großen Staubmassen im Ophiuchus.

Damit scheiden aber die Hyaden aus als Prüfobjekt dafür, wie groß die Streuung der absoluten Helligkeiten ist.

Seit etwa 70 Jahren weiß man, daß 5 von den 7 hellsten Sternen des Großen Bären parallel gerichtete Bewegungen haben. Später fand man noch eine ganze Anzahl weiterer Mitglieder dieses Stromes. Ihn hat SMART (27) kürzlich einer ähnlichen Untersuchung unterzogen wie die Hyaden. Bei Anlegen strenger Kriterien blieb eine Gruppe von 23 Sternen übrig, die einen scharf bestimmaren Fluchtpunkt ihrer gleich großen gemeinsamen Bewegungen haben. Er liegt mit A.R. = 308°, Dekl. = -40° an der Südhalbkugel im Sternbilde des Mikroskops. Neben 9 Sternen aus dem Großen Bären gehören ihm an solche aus Auriga, Eridanus, Pisces, Cygnus, Virgo, Bootes, Serpens, Leo; ferner Gemma in der nördlichen Krone und der Sirius. Damit steht unsere Sonne also mitten in dieser Gruppe, nimmt aber gleich zahlreichen ihrer Nachbarn nicht an der Bewegung des Bärenstromes teil.

Auch hier hat HOPMANN (28) die Untersuchung von SMART fortgesetzt, um die kosmische Streuung der absoluten Helligkeiten abzuleiten. Die Diskussion des vorhandenen Parallaxenmaterials zeigte, daß in diesem Falle die trigonometrischen, spektroskopischen und die von SMART errechneten Gruppenparallaxen der einzelnen Sterne praktisch gleich genau sind. Ihre Mittelwerte zusammen mit den Harvard-Helligkeiten und Mount Wilson-Spektren dienten dann zur Ableitung der M . Für ihre Streuung längs einer ausgleichenden Linie ergab sich zunächst $\pm 0,54$. Wurden auch hier die Beobachtungsunsicherheiten in Abzug gebracht, so errechnete sich die reine kosmische Streuung zu $\pm 0,30$. Es ist möglich, daß dieser Betrag noch etwas zu groß ist, jedenfalls zeigt auch die Bärenfamilie, daß die absoluten Helligkeiten sich eng um ihre Mittelwerte anschließen.

IV. Schlußbetrachtungen.

16. Zusammenfassung und Ausblick. Wie können wir kurz die Frage nach der Verteilung der Leuchtkräfte der Sterne heute beantworten?

Auf den Spektraltypus sei zunächst nicht Rücksicht genommen. Die Untersuchung von einzelnen Sternen zeigt, daß die absoluten Größen

um über 20^m verschieden sein können, die Intensitäten also im Verhältnis von über 1 zu 10^8 . Dabei sind die Sterne vom 10^4 - bis 10^4 -fachen der Sonnenhelligkeit etwa gleich häufig. Das Heer der Sterne schwillt an, zu je schwächeren wir mit der fortschreitenden Reichweite der Beobachtungsverfahren vorstoßen. Dagegen werden die Riesen an Leuchtkraft um so seltener, je heller sie sind. So kommen auf eine Million Sterne von Sonnenhelligkeit 25 000 Sterne der 100fachen und 5 der 10000fachen Leuchtkraft.

Die Verteilung der Helligkeiten mit Rücksicht auf den Spektraltyp führt zum HERTZSPRUNG-RUSSELL-Diagramm und seiner Vervollkommnung durch HESS. Die weitaus überwiegende Mehrzahl der Sterne, also die Normalfälle der Entwicklung gehören dann wie unsere Sonne der Hauptreihe an; die gelb-roten Riesen sind mehr als 100mal seltener. Sie, gewissermaßen Einzelfälle, sind allerdings zugleich meist astro-physikalisch besonders interessant, was man vom Einzelstern der Hauptreihe nicht behaupten kann. Gehören doch dem Gebiet dieser Riesen so gut wie alle physikalisch veränderlichen Sterne an vom Typus δ Cephei, μ Cephei, Mira usw.

Dabei sind weiter, wie die Beobachtungen an der Präsepe und anderen Sterngruppen sowie die eingehende Einzeluntersuchung besonders gesicherter Sterne zeigte, diese mit nur sehr geringer, ja zum Teil fast verschwindender Streuung längs der Hauptreihe gedrängt. Die bisherigen stellarstatistischen Methoden verwischten gutteils diese wichtige Tatsache. Ein Ziel kommender Forschung muß es sein, durch weitere Genauigkeitssteigerung der verschiedenen Arten der Parallaxenbestimmungen sowie der der Farbäquivalente bzw. Spektralstufen diese Ergebnisse noch mehr zu untermauern. Voraussichtlich werden sich dann die Linien gleicher Häufigkeit im FHD. etwa der Abb. 5 einerseits ganz eng um die Kammlinie legen, andererseits werden im Gebiet der roten Riesen einzelne ganz flache „Kuppen“ relativ etwas größerer Häufigkeit entstehen.

Gewiß wird uns die Stellarstatistik auch weiterhin unentbehrlich sein, besonders zur Ermittlung der allgemeinen Struktur des Milchstraßensystems. Allerdings zeigte sich in ständig steigendem Maße in den Arbeiten der letzten Jahre der Einfluß der interstellaren Absorption, so daß man auch hier mehr und mehr auf die sorgfältige Einzeluntersuchung lokaler Verhältnisse gedrängt wird.

Im Hinblick auf die starke Konzentration der Sterne um die Hauptreihe ist noch folgendes zu erwähnen. Vor etwa 15 Jahren hatte EDDINGTON (29) rein theoretisch eine Beziehung zwischen der Masse und der Leuchtkraft eines Sternes abgeleitet. Er konnte auch zeigen, daß sie den Beobachtungen gut entsprach. Zum genaueren Nachweis sind hier ausschließlich einwandfrei untersuchte Doppelsternsysteme geeignet, d. h. es müssen für sie vorliegen gute Parallaxen, Helligkeiten der einzelnen Komponenten, die Spektralstufen und die Bahnelemente. Von

den 17180 Sternen des AITKENSCHEN Kataloges (30) haben wir erst für knapp 200 die Bahnelemente, und auch hier sind kaum 40 wirklich sicher. Sehr viel fehlt heute auch noch an der Photometrie der Komponenten. Sodann können die Parallaxbeobachtungen bei engen Doppelsternen leicht unsicher werden, so daß voll befriedigendes Material zur Prüfung der Masse-Leuchtkraftbeziehung von EDDINGTON noch nicht allzu viel vorhanden ist. Immerhin brachte eine auf Veranlassung des Verfassers durch GÜNTZEL-LINGNER in Leipzig begonnene kritische Untersuchung den Nachweis: Je genauer die Beobachtungsdaten, insbesondere die Parallaxen und die Bahnelemente, sind, um so genauer schließen sich bei graphischer Darstellung die entsprechenden Punkte der Masse-Leuchtkraftkurve an. Es hat ganz den Anschein, als wenn auch hier die kosmische Streuung bzw. die Abweichungen vom theoretischen Gesetz nur sehr gering sind.

Damit und mit dem Nachweis der geringen Streuung der Leuchtkräfte längs der Hauptreihe können wir als *Tendenz der Arbeiten der letzten Zeit feststellen: Masse, Leuchtkraft, Oberflächentemperatur und damit die Durchmesser der überwiegenden Mehrzahl der Sterne erweisen sich als um so enger miteinander verknüpft, je genauer die Beobachtungsgrundlagen sind.* Das Warum dieser „Zielstrebigkeit der Natur“ zu erklären, ist Sache der Theorie vom Aufbau der Sterne und ihrer Energiequellen, wobei die neueste Kernphysik gewiß stark mitsprechen wird, was darzustellen aber außerhalb unseres Themas liegt.

Literaturverzeichnis.

1. HESS, R.: Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne. Erg. exakt. Naturwiss. 3 (1924).
2. Publ. Astrophys. Obs. Potsdam 17 (1907).
3. Ann. Harvard College Observatory 50, 54 u. a.
4. ZINNER, E.: Helligkeitsverzeichnis von 2373 Sternen. Veröff. Reimeis-Sternwarte Bamberg, Bd. 2. 1926.
5. Ann. Harvard College Observatory 91—99.
6. HOPMANN, J.: Astronomische Kolorimetrie, Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaft, Bd. 6, Teil 2. 2. Hälfte.
7. BECKER, W.: Lichtelektrische Farbenindices von 738 Sternen. Veröff. Univ.-Sternwarte Berlin-Babelsberg, Bd. 10, H. 3 u. 6. 1933/35.
8. KIENLE, H.: Über das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte. Naturwiss. 23, 762 (1935).
9. General Catalogue of Stellar Parallaxes. Yale College Observatory 1935.
10. BOSS, L.: The Moving Cluster in Taurus. Astron. J. 26, 31 (1908).
11. KAPTEYN, J. C. and P. J. VAN RHIJN: On the distribution of the stars in space especially in the high galactic latitudes. Contrib. Mount Wilson Observatory 1920, Nr 188.
12. VAN RHIJN, P. J.: The numbers of stars between definite limits of proper motion, visual magnitude and galactic latitude for each spectral class. Publ. Kapteyn Astron. Labor. Groningen 1925, Nr 36.
— On the frequency of the absolute magnitude of the stars. Publ. Kapteyn Astron. Labor. Groningen 1925, Nr 38.

12. VAN RHIJN, P. J. and B. J. Bok: The secular parallax of the stars of different apparent magnitude and galactic latitude. Publ. Kapteyn Astron. Labor. Groningen 1931, Nr 45.
13. — u. A. SCHWASSMANN: Die Dichteverteilung der Sterne in höheren galaktischen Breiten. Z. Astrophys. 10, 161 (1935).
14. HECKMANN, O. u. H. KIENLE: Photographische Photometrie nach der Halbfiltermethode. Veröff. Univ.-Sternwarte Göttingen Nr 52. 1937.
15. — Photographische Rothelligkeiten in der Präsepe. — HAFFNER, H.: Photographische Blauhelligkeit in der Präsepe. — HAFFNER, H. u. O. HECKMANN: Das Farbenhelligkeitsdiagramm der Präsepe auf Grund neuer Beobachtungen. Veröff. Univ.-Sternwarte Göttingen Nr 53, 54, 55. 1937.
16. KLEINWASSINK, W. J.: The proper motion and distance of the Präsepe-Cluster. Publ. Kapteyn Astron. Labor. Groningen 1927, Nr 41.
17. HOPMANN, J.: Die Streuung der absoluten Größen bei den Sternen der Hauptreihe. Ber. Math.-physik. Kl. sächs. Akad. Wiss. Leipzig 90 (1938).
18. CECCHINI, G.: Ricerche sulla frequenza delle grandezze assolute delle stelle delle diverse classi spettrali. Part II Distribuzione delle grandezze assolute. Publ. R. Oss. Astron. Merate (Como) 1931, No 5.
19. WILSON, R. E.: On the distribution of the stellar luminosities. Astron. J. 41, 169 (1932).
20. NASSAU, J. J. and McCuskey: On the distribution of stellar luminosities derived from trigonometric parallaxes. Month. Notices roy. Astron. Soc. 94, 564 (1934).
21. TRÜMLER, R.: The physical members of the Pleiades group. Lick Obs. Bull. Nr 333. 1921.
22. PRZYBYLLOK, E.: Photographische Helligkeiten von 275 Plejadensternen. Veröff. Univ.-Sternwarte Königsberg i. Pr. 1938, H. 9.
23. HERTZSPRUNG, E.: Effektive wavelenghts of stars in the Pleiades. Kopenhagen 1923.
24. SMART, W. M.: The moving cluster in Taurus. Month. Notices roy. Astron. Soc. 99, 168 (1938).
25. BOSS, B.: General Catalog of 33342 stars. Washington 1937.
26. HOPMANN, J.: Bemerkungen über die Hyaden. Astron. Nachr. 269 (1939).
27. SMART, W. M.: The Ursa Major-Cluster. Month. Notices roy. Astron. Soc. 99, 441 (1939).
28. HOPMANN, J.: Bemerkungen über den Bärenstrom. Astron. Nachr. 269 (1939).
29. EDDINGTON, A. S.: Der innere Aufbau der Sterne. Berlin: Julius Springer 1928.
30. AITKEN, R. G.: New General Catalogue of Double Stars. Washington 1932.

Die atomaren Konstanten.

Von F. KIRCHNER, Köln.

Mit 14 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung.	27
II. Die Ladung des Elektrons	28
1. Die Öltröpfchenmethode	29
2. Die Absolutmessungen der Röntgenwellenlängen	31
3. Welchen Einfluß können Abweichungen vom idealen Kristallgitteraufbau auf die Dichte haben?	36
4. Berechnung der LOSCHMIDTSchen Zahl	39
5. Berechnung der Elektronenladung.	40
6. Die Masse des Wasserstoffatoms	42
III. Die spezifische Ladung des Elektrons	42
A. Messungen an freien Elektronen	43
7. e/m -Bestimmungen nach der Methode von KIRCHNER	43
8. e/m -Bestimmung von DUNNINGTON	47
9. e/m -Bestimmung von GOEDICKE nach der Methode von BUSCH	51
10. e/m -Bestimmung von SHAW nach der Methode der ge- kreuzten elektrischen und magnetischen Felder.	52
B. Spektroskopische Methoden zur e/m -Bestimmung.	54
11. e/m -Bestimmungen von KINSLER und HOUSTON aus dem ZEEMAN-Effekt	54
12. e/m -Bestimmungen aus dem Unterschied der RYDBERG-Zahl für D und H bzw. He^+ und H	54
13. e/m -Bestimmung von BEARDEN aus der Brechung der Röntgenstrahlen.	56
14. Zusammenfassung der Resultate der neueren e/m -Bestim- mungen	58
IV. h/e -Bestimmungen	59
15. h/e -Bestimmungen aus der kurzwelligen Grenze des Brems- spektrums	59
16. Übersicht über die Ergebnisse der h/e -Bestimmungen nach anderen Methoden.	64
V. Weitere Kombinationen von h , m und e	65
17. h/m -Bestimmungen aus dem COMPTON-Effekt und aus DE BROGLIE-Wellenlänge und -Geschwindigkeit	65
18. Bestimmung von $h/m \cdot h/e$ aus DE BROGLIE-Wellenlänge und der Entladungsspannung durch v. FRIESEN	66
19. Bestimmung von $e/m \cdot e/h$ aus Messungen der magnetischen Ablenkung von Photoelektronen, die durch Röntgenstrahlen ausgelöst werden.	68
VI. Die Beziehungen zwischen den atomaren Konstanten und ihren Kombinationen	69
Literaturverzeichnis.	75

I. Einleitung.

Die genaue Ermittlung der Ladung und Masse des Elektrons und des PLANCKSchen Wirkungsquantums gehört zu den wichtigsten Aufgaben der Atomphysik; es ist deshalb verständlich, daß im Laufe der Jahre von einer ganzen Anzahl von Physikern ein beträchtliches Maß von experimenteller Arbeit dafür aufgewendet worden ist, neue Methoden zur Messung dieser Konstanten zu entwickeln und ihre Meßgenauigkeit immer weiter zu steigern. Wenn nun einer dieser Physiker aufgefordert wird, den Lesern dieses Bandes mit einer Übersicht über die bisher auf diesem Gebiete gewonnenen Ergebnisse gleichzeitig auch ein Bild der dabei tatsächlich erreichten Genauigkeit zu geben und sie bis an den jetzigen Stand der Probleme heranzuführen, dann ist er sich wohl von Anfang an stärker der damit verknüpften Schwierigkeiten bewußt, als ein anderer es sein würde, der nicht selbst auf diesem Gebiete gearbeitet hat. Zur erfolgreichen Durchführung einer „Präzisionsmessung“ gehört nämlich außer dem zweckmäßigen und technisch brauchbaren Aufbau der speziellen Versuchsanordnung, der gründlichen Auswertung sorgfältigster Beobachtungen und Ablesungen und der gewissenhaften Ermittlung des Endresultates auch noch die kritische Beurteilung der Zuverlässigkeit dieses Resultates. Die Genauigkeit wäre sehr einfach zu beurteilen, wenn sie durch nichts anderes als durch „zufällige Meßfehler“ beeinträchtigt würde, auf die die statistische Fehlertheorie angewendet werden kann. Leider spielen aber die „zufälligen“ Meßfehler gegenüber anderen Fehlerquellen, die sich nicht mathematisch erfassen lassen, gewöhnlich nur eine untergeordnete Rolle; infolgedessen kann letzten Endes die Genauigkeit des erhaltenen Endresultates überhaupt nicht gemessen oder berechnet werden, sondern sie muß „geschätzt“ werden — und das Ergebnis einer solchen Schätzung wird nicht durch die tatsächliche Versuchsgenauigkeit allein bestimmt, sondern es hängt ganz entscheidend von der experimentellen Erfahrung und der Selbstkritik des Beobachters ab. Diese persönliche Note, die übrigens allen bis an die Grenze der Beobachtungs- und Meßmöglichkeit ausgeschöpften Experimenten anhaftet, tritt allerdings in den Veröffentlichungen solcher Arbeiten nur sehr wenig hervor, weil eben diese Veröffentlichungen eine möglichst große Sachlichkeit anstreben; es kann aber gar kein Zweifel darüber bestehen, daß die Beschreibung einer schwierigen Präzisionsmessung in einer Zeitschrift — auch wenn von der Redaktion kein Zwang zur Kürzung ausgeübt wird — niemals ein sachlich vollständiges Bild von allen Unsicherheitsquellen geben kann. Eine Kontrollmöglichkeit der überwiegend subjektiv bedingten Angaben über den Einfluß der statistisch nicht erfaßbaren Fehlerquellen besteht daher nicht. Eine weitere Schwierigkeit entsteht dadurch, daß die Genauigkeitsangaben bei verschiedenen Beobachtern schon von vornherein eine verschiedene Bedeutung haben. Der eine Beobachter bemüht sich, seine „Fehlergrenzen“ oder seinen „maximalen Fehler“ so anzugeben, daß er sicher

ist, daß der wahre Wert der gesuchten Größe innerhalb dieser Grenzen liegt; ein anderer gibt nur den nach der GAUSSSchen Methode der kleinsten Quadrate berechneten „wahrscheinlichen“ Ablesungsfehler, der aber nichts über die Zuverlässigkeit der Methode aussagt, sondern lediglich ein Maß für die Reproduzierbarkeit der mit einer speziellen Meßanordnung erhaltenen Resultate liefert — und ein dritter nimmt schließlich einen vermittelnden Standpunkt zwischen diesen beiden Extremen ein. (Der „wahrscheinliche“ Fehler ist das 0,6745fache des „mittleren“ Fehlers in der GAUSSSchen Fehlertheorie. Die Wahrscheinlichkeit, daß der tatsächliche Fehler größer ist als der „wahrscheinliche“ Fehler, ist gleich 1:2.)

Durch die in den Genauigkeitsangaben steckende Unsicherheit wird ein kritischer Vergleich von Meßresultaten, die von verschiedenen Beobachtern und meist auch nach verschiedenen Methoden erhalten worden sind, außerordentlich erschwert. Stimmen die verschiedenen Resultate nicht miteinander überein, dann kann man natürlich nicht die Abweichungen einfach „herausmitteln“ und das Ergebnis als „wahrscheinlichsten“ Wert empfehlen — sondern man muß in einem solchen Falle warten, bis neue Messungsergebnisse vorliegen, die zuverlässig genug sind, um die bestehenden Schwierigkeiten zu beseitigen. Aber auch wenn eine ganze Anzahl von Meßresultaten verschiedener Beobachter innerhalb ihrer „Fehlergrenzen“ vernünftig miteinander übereinstimmen und man sicher ist, daß sie unabhängig voneinander zustande gekommen sind, darf man daraus doch noch nicht den Schluß ziehen, daß die noch bestehenden Abweichungen der Einzelresultate untereinander nur durch zufällige Meßfehler verursacht wären und man infolgedessen jetzt die statistische Fehlertheorie anwenden könne. Es ist daher schon nicht immer ganz unbedenklich, wenn durch eine mechanische Mittelung aus solchen verschiedenartigen Einzelresultaten ein „wahrscheinlichster“ Wert bestimmt wird, und auch die Zuteilung von Gewichten entsprechend den Fehlerangaben kann nicht über diese Schwierigkeit hinweghelfen, weil ja die Fehlerangaben subjektiv sind; es muß aber zu einer erheblichen Überschätzung der tatsächlich erreichten Genauigkeit und Zuverlässigkeit und damit zu einer Irreführung des unbefangenen Lesers führen, wenn obendrein ein „wahrscheinlicher“ Fehler des gemittelten „wahrscheinlichsten“ Wertes nach der statistischen Fehlertheorie berechnet und dem Endresultat beigegeben wird — wie dies in der letzten Zeit leider üblich geworden ist —, weil eben die Voraussetzungen für die Anwendung der GAUSSSchen Theorie gar nicht gegeben sind.

II. Die Ladung des Elektrons.

An den Anfang unserer Übersicht stellen wir den Bericht über die Bestimmung der elektrischen Elementarladung, und zwar aus folgenden Gründen: Erstens weil nur die elektrische Elementarladung für sich allein gemessen werden kann, während die anderen atomaren Konstanten stets entweder mit der Elementarladung oder untereinander kombiniert

aufzutreten; zweitens weil die Absolutmessungen der Röntgenwellenlängen, die uns heute einen zuverlässigeren Wert für die Elementarladung liefern als die direkte Messung, so genau sind, daß es zweckmäßig ist, bei der Diskussion der Messungen von h/e aus der kurzwelligen Grenze des Röntgenbremsspektrums und anderer Messungen, in die die Röntgenwellenlängen eingehen, die absoluten Werte der Röntgenwellenlängen von vornherein als ebenso zuverlässig bekannt anzunehmen, wie die übrigen in diese Messungen eingehenden Hilfskonstanten (z. B. die Lichtgeschwindigkeit).

1. Die Öltröpfchenmethode. Für eine ganze Generation von Physikern galt die MILLIKANSche Bestimmung des elektrischen Elementarquantums als Musterbeispiel einer äußerst sorgfältigen und meisterhaft durchgeführten Präzisionsarbeit, und die MILLIKANSche Zahl $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ el.st.E. hatte in den letzten beiden Jahrzehnten in allen Lehr- und Handbüchern der Physik einen Ehrenplatz erhalten. Als größtmöglichen Fehler hatte MILLIKAN (78) auf Grund seiner sorgfältigen, über viele Jahre ausgedehnten und im Jahre 1916 abgeschlossenen Messungen 1 Promille angegeben; diese Fehlergrenze, also $e = (4,774 \pm 0,005) \cdot 10^{-10}$ el.st.E., ist allgemein angenommen worden. Die Autorität MILLIKANS und die außerordentlich große, von ihm angegebene Meßgenauigkeit haben aber eine sehr bemerkenswerte Wirkung gehabt: Während der MILLIKANSche Öltröpfchenversuch in allen Physikalischen Instituten unzählige Male als Praktikumsversuch wiederholt wurde, hat während mehr als 15 Jahren niemand ernstlich eine kritische Nachprüfung aller Fehlerquellen der MILLIKANSchen e -Bestimmung durchgeführt. Lediglich eine Neuberechnung der MILLIKANSchen Messungen wurde von R. T. BIRGE (20) auf Grund des inzwischen geänderten Zahlenwertes der Lichtgeschwindigkeit und auf Grund des Unterschiedes zwischen internationalem und absolutem Volt gegeben, und MILLIKAN selbst (79) gab im Jahre 1930 als neu berechneten Wert $e = (4,770 \pm 0,005) \cdot 10^{-10}$ el.st.E. Auch als sich schon infolge der Pionierarbeit von E. BÄCKLIN (3) über „Absolute Wellenlängenbestimmungen der Röntgenstrahlen“ im Jahre 1928 einige Zweifel an der Richtigkeit des MILLIKANSchen e -Wertes erhoben, weil BÄCKLIN einen erheblich größeren Wert aus seinen Messungen errechnete, hielten viele Physiker noch lange an dem alten MILLIKANSchen Wert fest, und in einer kritischen Diskussion (20) der wahrscheinlichsten Werte der physikalischen Konstanten wurde der „verdächtig hohe“ BÄCKLINSche Wert im Jahre 1929 unter anderem mit der Begründung verworfen, daß es sich um eine Pionierarbeit handle und daß es sehr wahrscheinlich sei, daß eine solche Pionierarbeit verschiedene unvermutete systematische Fehlerquellen enthalte. Und es hat noch fast 8 Jahre gedauert, bis einwandfrei festgestellt wurde, daß im Gegenteil in der klassischen MILLIKANSchen Arbeit eine unvermutete systematische Fehlerquelle enthalten war, die ganz erheblich größer ist als die angenommenen Fehlergrenzen:

nämlich die Unsicherheit des Wertes für den Koeffizienten der inneren Reibung der Luft, der bekanntlich mit der $3/2$ ten Potenz in das Resultat der MILLIKANSchen e -Bestimmung eingeht. MILLIKAN hat sich bei seiner endgültigen e -Bestimmung im Jahre 1916 lediglich auf die Messungen von E. L. HARRINGTON (53) in Chicago gestützt, die nach seiner Ansicht in ihrer Zuverlässigkeit und Präzision absolut einzig dastanden und deren Fehlergrenzen er zu 0,05% angegeben hat (78); die sorgfältigen Messungen von VOGEL (100) in Berlin und GILLE (49) in Halle, die (vgl. Tabelle 1) einen um 0,5% größeren η -Wert ergeben hatten, hat MILLIKAN als weniger zuverlässig verworfen. Der von MILLIKAN propagierte Wert von HARRINGTON ist dann 16 Jahre lang ohne Kritik als richtig angenommen worden. Erst im Jahre 1932 machte K. SHIBA (91) darauf aufmerksam, daß er wahrscheinlich zu klein sei. In den Jahren 1936 bis 1938 sind dann eine ganze Anzahl von Neubestimmungen des Viskositätskoeffizienten der Luft von verschiedenen Autoren durchgeführt worden; dabei wurde zum Teil die Methode des rotierenden Zylinders, zum Teil auch die Kapillarröhrenmethode verwendet. Die Ergebnisse der verschiedenen Neubestimmungen sind in Tabelle 1 und Abb. 1 mit den älteren Werten zusammengestellt.

Tabelle 1. Messungen des Viskositätskoeffizienten der Luft.

Autor	Methode	$\eta_{20^\circ} \cdot 10^4$ cmgs
VOGEL 1913 (100)	Schwingungsmethode	1,833 ¹
GILLE 1914 (49)	Kapillarröhre	1,831 ¹
HARRINGTON 1916 (53)	rotierender Zylinder	1,8227
KELLSTRÖM 1936 (61)	rotierender Zylinder	1,8349
BOND 1936 (31, 32)	Kapillarröhre	1,8338
HOUSTON 1937 (58)	rotierender Zylinder	1,8292
RIGDEN 1938 (83)	Kapillarröhren	1,8303
BANERJEA und PATTANAİK 1938 (10)	Kapillarröhren	1,8333

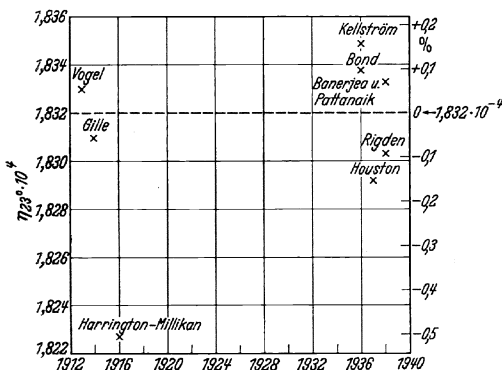


Abb. 1. Ältere und neue Messungen des Viskositätskoeffizienten der Luft.

Sämtliche neuen Werte liegen erheblich höher als der Wert von HARRINGTON, und zwar um 3,6 Promille (HOUSTON) bis 6,7 Promille (KELLSTRÖM); aber gerade die beiden Messungen von KELLSTRÖM und HOUSTON, die beide zweifellos mit der größtmöglichen Sorgfalt durchgeführt sind, und die vielleicht von sämtlichen Neubestimmungen als die zuverlässig-

¹ Siehe Fußnote S. 31.

sten gewertet werden können, weichen noch um 3,1 Promille voneinander ab (da η in der $3/2$ Potenz in die e -Bestimmung eingeht, entspricht diesem Unterschied ein Unterschied von 4,6 Promille im e -Wert, also das 5fache der früher für den e -Wert angenommenen Fehlergrenzen!).

Als Mittelwert der Resultate der neueren Messungen erhält man $\eta_{23} = 1,832 \cdot 10^{-4}$; das ist eine glänzende Bestätigung der älteren Messungsergebnisse¹ von VOGEL (1,833) und GILLE (1,834). Mit diesem um 0,5% größeren η -Wert wäre also der MILLIKANSche e -Wert um 7,5 Promille zu vergrößern auf $4,805 \cdot 10^{-10}$ el.st.E.; MILLIKAN selbst (80), der kürzlich zu dieser Frage Stellung genommen hat, hat dagegen den HOUSTONSchen Wert ($\eta = 1,8292 \pm 0,0045$) als den zuverlässigsten angenommen und damit aus seinen alten Messungen $e = 4,796 \cdot 10^{-10}$ el.st.E. berechnet.

Die im Jahre 1925 von MATTAUCH (76) nach der MILLIKANSchen Methode durchgeführten Messungen führten mit dem alten, von MILLIKAN benutzten Wert $\eta = 1,8227 \cdot 10^4$ zu dem Resultat $e = 4,758 \cdot 10^{-10}$; mit dem obigen Wert $\eta = 1,832$ von VOGEL und GILLE erhöht sich das Resultat auf $4,793 \cdot 10^{-10}$. Im Jahre 1936 haben ferner BÄCKLIN und FLEMBERG (9) einen kurzen Bericht über eine neue e -Bestimmung nach der Öltröpfchenmethode gegeben. Sie nehmen den KELLSTRÖMSchen Wert $\eta = 1,8349 \pm 0,0027$ für die Auswertung ihrer Messungen als richtig an und erhalten damit $e = 4,800 \cdot 10^{-10}$ el.st.E.; mit $\eta = 1,832 \cdot 10^{-4}$ führen die Messungen von BÄCKLIN und FLEMBERG zu dem Resultat $e = 4,788 \cdot 10^{-10}$ el.st.E. Die Genauigkeitsgrenzen der Messungen von BÄCKLIN und FLEMBERG scheinen etwa die gleichen zu sein wie diejenigen der MILLIKANSchen Messungen.

2. Die Absolutmessungen der Röntgenwellenlängen. Wir wenden uns nun zu den absoluten Wellenlängenmessungen der Röntgenstrahlen, die, wie oben schon erwähnt, den Anstoß zu den eben besprochenen Revisionen der direkten Messung der elektrischen Elementarladung gegeben haben und die uns heute auf dem Umwege über die Ausmessung der Kristallgitter und über die „FARADAYSche Konstante“ einen genaueren und zuverlässigeren e -Wert als die direkten Messungen nach der Öltröpfchenmethode liefern. Die Grundlagen für diesen wichtigen Zweig der modernen Meßtechnik bilden einerseits die Röntgenspektroskopie an Kristallgittern, die hauptsächlich von SIEGBAHN und seiner Schule zu besonders großer Präzision entwickelt worden ist, andererseits die Entdeckung von A. H. COMPTON und DOAN, daß bei sehr stark streifendem Einfall, also im Gebiet der Totalreflexion, auch an gewöhnlichen geritzten Strichgittern mit Röntgenstrahlen Gitterspektren

¹ Die Ergebnisse von VOGEL und GILLE sind zwar in der klassischen Arbeit von MILLIKAN (78) erwähnt worden; in den zahlreichen neueren Arbeiten, in denen die Frage nach dem richtigen η -Wert diskutiert worden ist, findet sich aber kein Hinweis darauf, daß diese Ergebnisse entgegen der damaligen Ansicht MILLIKANS richtig sind.

erhalten werden können. Die letztere Methode ist zuerst von E. BÄCKLIN im SIEGBAHSCHEN Institut und fast gleichzeitig in Amerika von J. A. BEARDEN zu einer Präzisionsmethode entwickelt worden. Das Prinzip der Methode ist aus der Abb. 2 ersichtlich. Die von der Röntgenröhre kommenden Strahlen werden zunächst durch Reflexion an einem Kristallgitter (Kalkspat) K spektroskopisch vorzerlegt; der vorzerlegte Strahl trifft durch einen Spalt S das eigentliche Reflexionsgitter G und von da nach seiner spiegelnden Reflexion unter dem „Glanzwinkel“ φ die photographische Platte P . Zu beiden Seiten des reflektierten Strahles nullter Ordnung (C in Abb. 2) erscheinen die Beugungsspektren n -ter

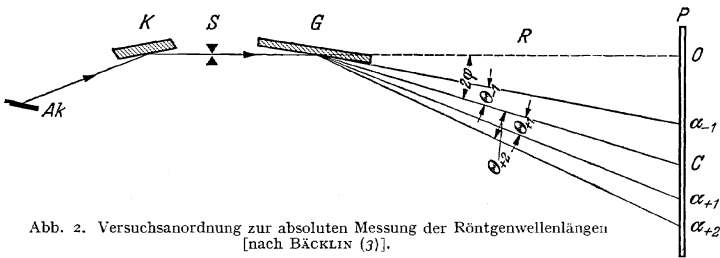


Abb. 2. Versuchsanordnung zur absoluten Messung der Röntgenwellenlängen [nach BÄCKLIN (3)].

Ordnung unter einem Winkel Θ_n gegen C , wobei Θ_n genau wie im Falle des optischen Reflexionsgitters durch die Formel bestimmt ist:

$$n\lambda = d \cdot (\cos \varphi - \cos (\varphi + \Theta_n)) = 2d \cdot \sin \frac{2\varphi + \Theta}{2} \cdot \sin \frac{\Theta}{2}.$$

Die Unterschiede der Versuchsanordnungen von BÄCKLIN (3—8) und BEARDEN (11, 12, 15, 16) liegen im wesentlichen in folgendem: BÄCKLIN brachte, um den für die Winkelmessung notwendigen Abstand R möglichst scharf festzulegen, gegenüber dem Reflexionsgitter G eine (in Abb. 2 nicht eingezeichnete) Stahlschneide an, durch die wie bei der SEEMANNSCHEN Schneidenmethode in der Kristallspektroskopie der reflektierende Bereich des Gitters zwangsläufig auf ein mehr oder weniger großes Flächenstück gegenüber der Schneide begrenzt wird. Um zur Erleichterung der Winkelmessung möglichst große Beugungswinkel zu erhalten, benutzte er eine ziemlich langwellige Röntgenstrahlung, nämlich die K_α -Strahlung des Aluminiums ($\lambda \approx 8,3 \text{ \AA.E.}$). J. A. BEARDEN arbeitete dagegen mit der K_α -Strahlung des Kupfers ($\lambda \approx 1,5 \text{ \AA.E.}$) und des Chroms ($\lambda \approx 2,3 \text{ \AA.E.}$). Um dem Einwand, daß bei Ausnutzung eines nur kleinen Teiles des Reflexionsgitters unter Umständen kleine lokale Unregelmäßigkeiten in der Teilung des Gitters schon zu merklichen Fehlern führen könnten, zu begegnen, brachte er bei seinen endgültigen Messungen das Reflexionsgitter so zwischen die beiden Kristalle eines Doppelkristallspektrometers, daß praktisch die ganze Gitterfläche ausgenutzt wurde. Der 2. Kristall des Spektrometers diente dabei zur Winkelmessung der am Strichgitter reflektierten Strahlen; er war auf dem Tisch eines Goniometers mit Präzisionsteilung

montiert, die auf Zehntelsekunden genau abgelesen werden konnte. Die von den beiden Forschern verwendeten Gitter waren leicht, aber sorgfältig geritzte Glasgitter mit 100—300 Strichen pro Millimeter, die bei BEARDEN noch mit einem dünnen Goldüberzug versehen wurden. Die Justierung erfolgte nach den bei optischen Präzisionsmessungen üblichen Methoden; sie erforderte eine außerordentlich große Sorgfalt, da es sich ja um Absolutmessungen handelte.

Eine sehr wertvolle Kontrolle der direkten Absolutmessungen von BÄCKLIN und BEARDEN liefern die Versuche von SÖDERMANN (96) und TYREN (98) im SIEGBAHNSchen Institut, bei denen die Röntgenlinien der K -Strahlung des Aluminiums gleichzeitig mit optischen Linien des extremen Ultraviolett von anderen Elementen registriert und somit unmittelbar an die optische Wellenlängenskala angeschlossen wurden. Dabei fanden Konkavgitter Verwendung; das Gitter von TYREN hatte 576 Striche pro Millimeter und einen Krümmungsradius von 471 cm. Ein von TYREN damit erhaltenes Spektrum, auf dem die II.—XII. Ordnung der K -Linien des Aluminiums gleichzeitig mit zahlreichen optischen Bezugslinien der hochionisierten Elemente Be, B, C und O zu sehen sind, ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Die zufälligen Meßfehler sind bei den verschiedenen Autoren von der Größenordnung von einem Zehntel Promille, zum Teil noch kleiner. BÄCKLIN gibt als durchschnittlichen Fehler $\pm 0,12$ Promille für 56 Einzelmessungen an, von denen 32 innerhalb der Durchschnittsgrenzen liegen. BEARDEN gibt als wahrscheinlichen Fehler 0,03 Promille an — das entspricht einem durchschnittlichen Fehler von 0,05 Promille; die maximale Abweichung vom Mittelwert beträgt bei ihm 0,4 Promille. TYREN erhält als durchschnittlichen Fehler von 68 Einzelmessungen 0,04 Promille.

Die Größe der systematischen Fehler wird von den verschiedenen Autoren verschieden geschätzt. Die vorzügliche Übereinstimmung der unmittelbar an die optische Wellenlängenskala angeschlossenen Messungsergebnisse von SÖDERMANN und TYREN mit den Ergebnissen von BEARDEN und BÄCKLIN (vgl. unten) läßt aber mit ziemlich großer Sicherheit den Schluß zu, daß die systematischen Fehler keinesfalls größer sind wie die zufälligen.

Die Auswertung liefert die Wellenlänge der benutzten Röntgenlinie. BÄCKLIN erhielt für die K_{α} -Linie des Aluminiums den Wert 8,3395 Å.E., TYREN für die gleiche Linie 8,3397 und SÖDERMANN 8,3401 Å.E. BEARDEN erhielt für die K_{α} -Linie des Kupfers die Wellenlänge 1,5406 Å.E. Seine zahlreichen Beobachtungsreihen sowohl nach der photographischen Methode wie nach der Ionisationsmethode bzw. mit dem Doppelspektrometer, sind mit denen von BÄCKLIN und SÖDERMANN in der Tabelle 2 zusammengestellt. Dabei sind nicht die unmittelbar gemessenen Wellenlängewerte, sondern ihre prozentualen Abweichungen von dem entsprechenden Wert einer kristallspektroskopischen Skala angegeben, in

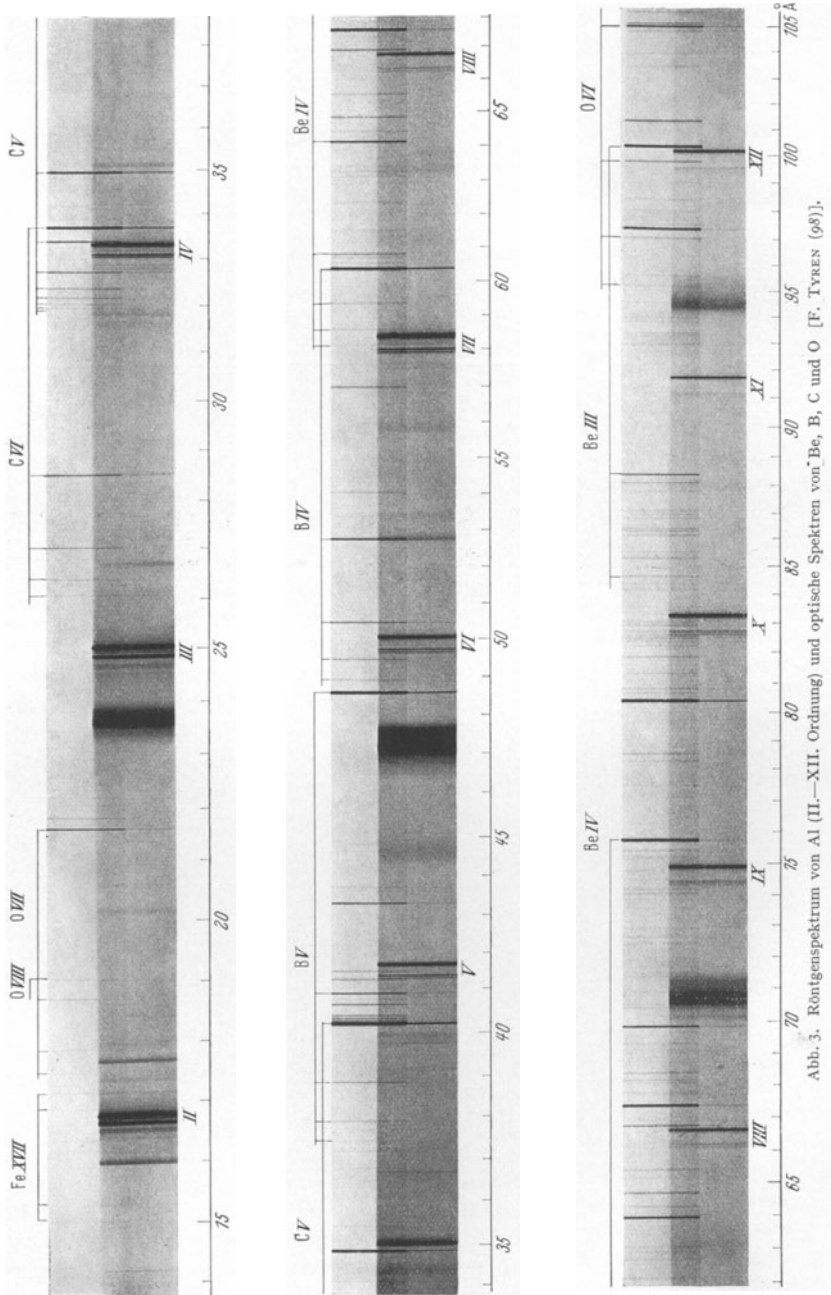


Abb. 3. Röntgenspektrum von Al (II—XII. Ordnung) und optische Spektren von Be, B, C und O [F. TYREN (98)].

Tabelle 2 [nach BEARDEN (15)].

	Cu $K\beta$	Cu $K\alpha$	Cr $K\beta$	Cr $K\alpha$	Al $K\alpha$
BEARDEN (1929)	0.24 (10)	0.25 (10)			
BEARDEN (1931)	.241(26)	.229(46)	0.239(16)	0.245(28)	
BEARDEN (1931)	.234(4)	.250(11)	.250(15)	.255(27)	
BEARDEN (1931)	.264(30)	.257(49)	.253(3)	.254(5)	
BEARDEN (1931)	.246(41)	.234(73)	.235(32)	.239(51)	
BEARDEN (1931)	.259(49)	.250(82)	.256(44)	.255(67)	
BEARDEN (1931)	.239(11)	.244(16)	.240(3)	.240(4)	
BÄCKLIN (1935)					.249(56)
SÖDERMANN (1935)		Cu $K\alpha_1$.255(9)
BEARDEN (1935)		0.245(6)			
BEARDEN (1935)		.261(6)			

Mittelwert: 0,248 % mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,0016 %.

der die Wellenlänge der K_{α_1} -Linie des Kupfers zu 1,53671 Å.E. angenommen ist; in Klammern beigefügt ist die Zahl der Einzelmessungen, aus denen der betreffende Zahlenwert der Tabelle ermittelt wurde. Die von BEARDEN angenommene kristallspektroskopische Wellenlängenskala ist allerdings gegenüber der sonst in der Röntgenspektroskopie angenommenen SIEGBAHNSchen Wellenlängenskala, in der die Wellenlänge von K_{α_1} des Cu gleich 1,537395 Å.E. ist, um 0,045 % nach der Seite der kleineren Wellenlängen verschoben; um diesen Betrag wird also die Abweichung kleiner, wenn man sich auf die SIEGBAHNSche Wellenlängenskala bezieht. Als Resultat der von BEARDEN durchgeführten Mittelung aus seinen eigenen Versuchsergebnissen und denen von BÄCKLIN und SÖDERMANN ergibt sich daher, daß die tatsächlichen Röntgenwellenlängen um 0,203 % größer sind als die Wellenlängen der SIEGBAHNSchen Skala. Die neuesten Messungen von TYREN, die bei der Mittelung nicht mit berücksichtigt sind, ergeben gegen neue Kristallgittermessungen von HAGLUND (52) einen Unterschied von 0,202 %; ihr Resultat ist demnach in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem obigen Mittelwert.

Die SIEGBAHNSche Wellenlängenskala ist bekanntlich dadurch festgelegt, daß die „effektive“ Gitterkonstante des Steinsalzes, welche in die einfache BRAGGSche Gleichung $n \cdot \lambda = 2 d_{\text{eff}} \cdot \sin \vartheta$ ohne Berücksichtigung der Brechung einzusetzen ist, für 18° C und die erste Ordnung zu $2,81400 \cdot 10^{-8}$ cm angenommen ist. Für die effektive Gitterkonstante des Kalkspats liefern die kristallspektroskopischen Messungen dann nach SIEGBAHN den Wert $3,02904 \cdot 10^{-8}$ cm. Wenn nun aus den absoluten Wellenlängen und den am Kristall gemessenen Beugungswinkeln die absolute Gitterkonstante des Kristalls ermittelt werden soll, dann muß berücksichtigt werden, daß bei der BRAGGSchen Reflexion am Kristall auch eine Brechung stattfindet; infolgedessen muß zur Berechnung der „wahren“ kristallspektroskopischen Gitterkonstante statt der einfachen BRAGGSchen Gleichung die modifizierte Gleichung $n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \vartheta}\right)$

verwendet werden, in der δ den Unterschied des Brechungsindex gegen Eins bedeutet. Die wahre Gitterkonstante des Kalkspats in der SIEGBAHN'schen Skala bei 18°C ist deshalb etwas größer (nämlich um 0,135 Promille) als die effektive Gitterkonstante; sie ergibt sich zu $3,02945 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$ (in der BEARDEN'schen Wellenlängenskala ist der entsprechende Wert $3,02810 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$). Die absolute Gitterkonstante des Kalkspats bei 18°C ergibt sich demnach zu $3,02945 \cdot 1,00203 = 3,02810 \cdot 1,00248 = \mathbf{3,03560 \cdot 10^{-8}\text{ cm}}$.

3. Welchen Einfluß können Abweichungen vom idealen Kristallgitteraufbau auf die Dichte haben? Die eben besprochene Berechnung ist keinerlei Einwänden ausgesetzt und kann daher als völlig korrekt gelten. Wenn man nun aber aus der so ermittelten absoluten Gitterkonstante des Kristalls das Volumen des Elementarbereichs berechnet, um daraus wieder mit Hilfe von Molekulargewicht und Dichte des Kristalls die LOSCHMIDT'sche Zahl bzw. schließlich die elektrische Elementarladung zu ermitteln, dann erhebt sich die Frage, ob es berechtigt ist, eine gleichmäßige Dichte durch die ganze Tiefe des Kristalls anzunehmen, da ja die BRAGG'sche Reflexion sich nur in einer extrem dünnen Oberflächenschicht abspielt — etwa von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-4} cm —, also über die Gitterkonstante in der Tiefe des Kristalls zunächst gar keinen Aufschluß gibt. Diese Frage liegt um so näher, als gerade die Erfahrungen über die Intensität und Winkelbreite der BRAGG'schen Reflexion schon vor längerer Zeit bei den meisten Kristallen zur Annahme einer sog. „Mosaikstruktur“ gezwungen hatten, d. h. zu der Folgerung, daß viele Kristalle, die äußerlich vollkommen einwandfrei erscheinen, nicht aus einem durchgehend einheitlichen Raumgitter aufgebaut sind, wie man es für einen „idealen Kristall“ erwarten müßte, sondern aus sehr zahlreichen, winzig kleinen Blöckchen. Diese kleinen Einzelblöckchen sind offenbar nicht exakt parallel zueinander orientiert, sondern um sehr kleine Winkel gegeneinander geneigt. Über diese zweifellos existierende Mosaikstruktur der Kristalle ist experimentell bisher leider nur wenig bekannt; es war deshalb außerordentlich schwer, zu beurteilen, ob bzw. inwieweit sie als Ursache für die von BÄCKLIN und BEARDEN gefundene Diskrepanz zwischen den absoluten Gitterkonstanten und den mit Hilfe des MILLIKAN'schen e -Wertes bzw. der daraus ermittelten LOSCHMIDT'schen Zahl berechneten Gitterkonstanten in Frage kam.

Wenn die Gitterkonstante in der obersten dünnen Schicht, die in der Hauptsache zu der BRAGG'schen Reflexion in der ersten Ordnung beiträgt, merklich anders wäre als in tieferen Schichten, dann müßte sich dieser Unterschied schon bei Reflexionen höherer Ordnung bemerkbar machen, bei denen wegen des steileren Einfalls der Strahlen die Eindringungstiefe größer sein muß. Nach Messungen von ALLISON (1) ist dies aber bis zur V. Ordnung, für die man eine Eindringungstiefe von etwa $1 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$ gegenüber einer solchen von etwa $5 \cdot 10^{-5}\text{ cm}$ in der I. Ordnung annehmen kann, nicht der Fall. Darüber hinaus stimmen

aber nach besonders sorgfältigen Untersuchungen von DUMOND und BOLLMANN (41) die Reflexionswinkel auch dann, wenn die BRAGGSche Reflexion im *Innern* einer Kristallplatte, also in noch erheblich größerem Abstand von der Oberfläche stattfindet, mit den an der Oberfläche erhaltenen innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit, nämlich auf etwa 0,1 Promille überein. Bei diesen Untersuchungen machte sich übrigens eine sehr merkwürdige Erscheinung störend bemerkbar: Bei der Durchstrahlung dünner, auf beiden Seiten polierter Kalkspatplatten findet man, daß der Kristall keineswegs in seiner ganzen Tiefe gleichmäßig reflektiert, sondern daß die Oberflächenbereiche, und zwar sowohl an der Eintrittsseite wie an der Austrittsseite des Strahls, erheblich stärker als das Innere des Kristalls reflektieren. Diese Erscheinung beruht offenbar auf einer oberflächlichen Strukturänderung, die durch das Polieren verursacht ist; DUMOND und BOLLMANN konnten eine Verminderung dieser Oberflächenreflexion durch Abätzen erzielen. Die beobachtete Vergrößerung der Reflexionsintensität an der mechanisch gestörten Oberfläche kommt nach DUMOND und BOLLMANN folgendermaßen zustande: Der Winkelbereich, unter dem der Kristall merklich reflektiert, ist bei einem guten Kalkspat, der bekanntlich sich mit ziemlich großer Annäherung wie ein „Idealkristall“ verhält, besonders klein, nämlich nur wenige Bogensekunden breit. Infolgedessen wird von der gesamten Intensität, die von jedem Punkt der Antikathode ausgestrahlt wird, nur ein außerordentlich kleiner Bruchteil von dem Kalkspatkristall reflektiert. Wenn nun die Gitterstruktur des Kalkspats durch die mechanische Bearbeitung des Kristalls oberflächlich gestört wird, dann treten an verschiedenen Stellen der Kristalloberfläche neue, etwas verschiedene Kristallorientierungen auf, so daß nun die von jedem Punkt der Antikathode ausgehenden Strahlen auf der Kristalloberfläche zusätzlich neue Gebiete vorfinden, in denen eine Reflexion stattfinden kann. Dadurch kann unter bestimmten Versuchsbedingungen tatsächlich eine Vergrößerung der insgesamt reflektierten Intensität entstehen.

Von TU (97) ist darauf hingewiesen worden, daß die Berechnung von L und e aus der absoluten Gitterkonstanten und der Dichte bei solchen Kristallen, die sich — wie z. B. CaCO_3 und NaCl — in bezug auf die röntgenspektroskopisch feststellbare Mosaikstruktur stark verschieden verhalten, zu verschiedenen Ergebnissen führen müßten, wenn die Mosaikstruktur einen merkbaren Einfluß auf das Ergebnis haben würde; er stellt aber fest, daß bei allen genau ausgemessenen Kristallen — CaCO_3 , NaCl , KCl und Diamant — dasselbe Ergebnis herauskommt.

Eine weitere wichtige Untersuchung zu der Frage, ob aus der an großen Kristallen gemessenen absoluten Gitterkonstanten die LOSCHMIDTSche Zahl und die elektrische Elementarladung berechnet werden darf, wurde von DUMOND und BOLLMANN (39) an gepulvertem Kalkspat durchgeführt. Die verwendeten Kriställchen waren klein genug (10^{-4} cm und darunter), um in ihrer ganzen Tiefe praktisch gleichmäßig zur

Reflexion beizutragen. An dem gleichen Kristallpulver wurde einerseits mittels eines Pyknometers die Dichte bestimmt; andererseits wurden in einem SEEMANN-BOHLIN-Spektrograph die Interferenzwinkel für eine Reihe von Netzebenen genau gemessen. Hieraus wurde schließlich der Netzebenenabstand parallel zur Spaltfläche berechnet. Er ergab sich zu $d = 3,02823$ Å.E., wenn die SIEGBAHSsche Wellenlängenskala angenommen wurde, während der an großen Kalkspatkristallen in der gleichen Skala gemessene Wert $d = 3,02904$ ist. Die Abweichung (0,27 Promille) liegt noch innerhalb der Fehlergrenzen der Meßgenauigkeit der Pulverinterferenzen. Auch die Dichtebestimmung an dem für die Interferenzversuche verwendeten Kristallpulver ergab innerhalb der Meßfehlergrenzen (0,18 Promille) genaue Übereinstimmung mit dem an großen Kristallen ermittelten Wert ($\rho = 2,71022$ am Pulver gegenüber $\rho = 2,71030$ am großen Kalkspatkristall).

Innerhalb der bei den Versuchen von DUMOND und BOLLMANN erzielten Genauigkeitsgrenzen stimmen also sowohl die Gitterkonstante wie die nach den üblichen Methoden gemessene Dichte am Kalzitpulver mit einer Teilchengröße von 10^{-4} bis 10^{-5} cm mit denen eines großen Kristalls, wie er für röntgenspektroskopische Zwecke verwendet wird, überein. Selbst wenn man die gefundene kleine Abweichung der Gitterkonstanten als reell annehmen und dazu noch den wahrscheinlichen Fehler der Dichtebestimmung addieren würde, dann würde beim Kristallpulver das Produkt $d^3 \cdot \rho$, das in die Berechnung von L bzw. e eingeht (vgl. unten), erst um höchstens 1 Promille von dem entsprechenden Produkt am großen Kristall abweichen. Im übrigen müßte aber eher ein Unterschied in der gemessenen Dichte als in der Gitterkonstante erwartet werden, wenn in den der Teilchengröße des Pulvers entsprechenden Dimensionen merkliche Unregelmäßigkeiten im Gitteraufbau vorhanden wären.

Allerdings kann noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß irgendwelche Unregelmäßigkeiten im Gitteraufbau erst bei 10^{-5} cm und darunter auftreten; denn wenn solche noch kleinere Teilchen ohne Zweifel auch in dem von DUMOND und BOLLMANN verwendeten, durch Zerreiben in der Achatschale hergestellten Pulver vorhanden gewesen sind, so können sie zu der beobachteten Interferenzintensität doch kaum merklich beigetragen haben. Denn da für die verwendeten Röntgenstrahlen (K_α des Nickels) die Extinktion, d. h. die Schwächung durch Reflexion, für eine Teilchengröße unterhalb 10^{-4} cm sehr klein ist, nimmt die Intensität der von einem einzelnen Teilchen reflektierten Strahlung mit der Atomzahl, also mit der 3. Potenz der Lineardimensionen des Teilchens ab! Um zu prüfen, ob im submikroskopischen Gebiet Unregelmäßigkeiten in der Gitterstruktur vorhanden sind, müßten entsprechende Untersuchungen bei erheblich kleineren Teilchengrößen durchgeführt werden. Mit Röntgenstrahlen liegen solche Untersuchungen noch nicht vor. Mit Elektronenstrahlen sind im Teilchengrößenbereich von

etwa 10^{-6} cm von H. BOOCHS (33) auf Anregung des Referenten eine Reihe von Vergleichsmessungen durchgeführt worden; dabei konnten entgegen dem Befund anderer Autoren innerhalb der Genauigkeitsgrenzen von 1 Promille keinerlei Abweichungen von den Verhältnissen an größeren Kristallen festgestellt werden.

4. Berechnung der LOSCHMIDT'schen Zahl. Die gegenwärtige Lage ist also die folgende: Es kann zwar nicht daran gezweifelt werden, daß im Kristallgitterbau normalerweise Unregelmäßigkeiten irgendwelcher Art vorhanden sind, die z. B. für die in der Röntgenspektroskopie bekannte Erscheinung der Mosaikstruktur verantwortlich gemacht werden müssen. Es liegen aber bisher keinerlei experimentelle Anzeichen dafür vor, daß durch solche Unregelmäßigkeiten ein merklicher Unterschied der räumlichen Massenverteilung in einem großen Kristall gegenüber derjenigen in einem sehr kleinen Kristall bzw. einem Idealkristall verursacht wird; für Teilchengrößen bis zu 10^{-4} cm ist im Gegenteil der experimentelle Nachweis erbracht worden, daß Gitterkonstante und Dichte innerhalb der Genauigkeitsgrenzen von 1 Promille dieselben sind wie bei einem großen Kristall. Es ist ferner der experimentelle Nachweis erbracht worden, daß die Gitterkonstante im Innern eines großen Kalkspatkristalls exakt die gleiche ist wie an der Kristalloberfläche. Es besteht daher gegenwärtig kein Grund, daran zu zweifeln, daß die Berechnung der LOSCHMIDT'schen Zahl und damit auch der Elementarladung aus der mit Hilfe der absoluten Wellenlängenmessungen der Röntgenstrahlen ermittelten absoluten Gitterkonstanten und der makroskopisch gemessenen Dichte berechtigt ist. Da der Elementarbereich beim Kalkspat ein Rhomboeder ist, geht in den Ausdruck für das Volumen des Elementarbereiches auch der Rhomboederwinkel β ein. Dieser kann sowohl goniometrisch am großen Kristall wie auch interferometrisch mit Hilfe der Röntgenstrahlen ermittelt werden. Am Kristallpulver erhielten DUMOND und BOLLMANN auch für diesen Rhomboederwinkel exakt den gleichen Wert, wie er an großen Kristallen gefunden worden ist.

Die LOSCHMIDT'sche Zahl erhält man nun, indem man die gesamte Masse M eines Mols CaCO_3 durch die Masse des einzelnen Moleküls dividiert und dabei die letztere durch das Produkt aus dem für das einzelne Molekül zur Verfügung stehenden Gittervolumen und der Dichte ρ ausdrückt. Man erhält so

$$L = \frac{M}{2d^3 \cdot \Phi_{(\beta)} \cdot \rho}.$$

Mit $M = 100,078 \pm 0,005$
 $d_{18^\circ} = 3,0356 \pm 0,0001 \text{ \AA.E.}$ ($d_{20^\circ} = 3,03566 \text{ \AA.E.}$);
 $\Phi_{(\beta)} = 1,0960 \pm 0,0005$ und
 $\rho_{20^\circ} = 2,7103 \pm 0,0004^1$

¹ Zusatz bei der Korrektur. F. G. DUNNINGTON [Rev. mod. Physics II, 65 (1939)] gibt als neu berechnete Werte: $M = 100,090$, $\Phi_{\beta 1} = 1,00595$ und $\rho_{20} = 2,71025$. Mit diesen Werten wird $L = 6,023 \cdot 10^{23}$.

erhält man für die LOSCHMIDT'sche Zahl:

$$L = (6,022 \pm 0,005) \cdot 10^{23}.$$

In der Beurteilung der Genauigkeit des so berechneten Zahlenwertes schließen wir uns der Auffassung von F. TYREN (98) an. Die angegebene Fehlergrenze des Endresultates entsteht folgendermaßen durch Addition der Einzelfehler:

Maximale Unsicherheit in der Gitterkonstanten	0,033 Promille
	× 3 = 0,1 „
Unsicherheit der Dichte ρ	0,15 „
Unsicherheit in $\Phi_{(\beta)}$	0,5 „
Maximaler Gesamtfehler	0,75 Promille

In diesen Fehlergrenzen ist freilich nicht berücksichtigt die Unsicherheit bezüglich der etwaigen Abweichungen vom idealen Kristallgitteraufbau. Wenn man annimmt, daß durch die Versuche von DUMOND und BOLLMANN größere Abweichungen als 1 Promille bereits mit Sicherheit ausgeschlossen worden sind, so wäre im ungünstigsten Falle also immerhin noch mit einem maximalen Gesamtfehler von 1,75 Promille zu rechnen; also wäre streng genommen zu schreiben:

$$L = (6,022 \pm 0,011) \cdot 10^{23}.$$

5. Berechnung der Elektronenladung. Zu der elektrischen Elementarladung gelangt man nun, indem man die von einem Mol einer einwertigen Substanz bei der Elektrolyse transportierte elektrische Gesamtladung durch die LOSCHMIDT'sche Zahl dividiert. Die von einem Mol transportierte gesamte elektrische Ladung, die „FARADAYSche Konstante“, erhält man bekanntlich, wenn man das Atomgewicht des Silbers (107,88) durch die von der Stromstärke 1 in der Zeiteinheit abgeschiedene Silbermenge (durch Definition: 0,001118 g) dividiert. Bei Gleichsetzung von internationalen Coul. mit absoluten Coul. folgt hieraus [vgl. HENNING und JAEGER (55)]:

$$F = 96494 \text{ Coul./Mol.} = 9649,4 \text{ e.m.E./Mol.}$$

Von R. T. BIRGE ist dagegen das Verhältnis q der internationalen zu der absoluten Stromstärkeneinheit zu 0,99995(20) bzw. zu 0,99993(27) angenommen worden; dadurch wird

$$F = 9648,9 \text{ e.m.E./Mol.},$$

bzw.

$$9648,7 \text{ e.m.E./Mol.}$$

In einem kürzlich erschienen Bericht von H. T. WENSEL (101) wird auf Grund von neuen im Bureau of Standards durchgeführten Messungen (37) sogar

$$q = 0,99986$$

angenommen¹. Dadurch würde die FARADAYSche Konstante herabgedrückt werden auf:

$$F = 96480 \text{ e.m.E./Mol.}$$

Der Verfasser des eben erwähnten Berichtes hält es aber für angebracht, den Wert dieser Konstanten nicht allein auf die Messungen im Silbervoltmeter zu stützen, weil nicht ganz sicher ist, daß die gemessene abgeschiedene Menge auch tatsächlich derjenigen Menge entspricht, die mit der gemessenen elektrischen Ladung verknüpft ist. Er berücksichtigt deshalb noch die ebenfalls im Bureau of Standards durchgeführten Messungen in einem Jodvoltmeter (99), die zu dem Resultat

$$F = 9650,0 \text{ e.m.E./Mol.}$$

geführt haben, und schlägt als endgültigen Wert den Mittelwert aus den beiden Zahlen vor:

$$\begin{aligned} F &= 9649,0 \text{ e.m.E./Mol.} \\ &= 2,8926 \cdot 10^{14} \text{ e.s.E./Mol.}^2 \end{aligned}$$

Wir setzen daher

$$F = (9649 \pm 1) \text{ e.m.E./Mol.} = (2,8926 \pm 0,0003) \cdot 10^{14} \text{ e.s.E./Mol.}$$

Daraus ergibt sich

$$e = \frac{2,8926 \cdot 10^{14}}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{ e.s.E.} = (4,803 \pm 0,004) \cdot 10^{-10} \text{ e.s.E.}$$

Auch hier wäre die Fehlergrenze noch um 1 Promille auf 0,009 zu erhöhen, wenn man die noch verbleibende Unsicherheit bezüglich der möglichen Abweichungen vom idealen Kristallgitteraufbau mit in Rechnung ziehen würde. Trotzdem muß aber der so berechnete e -Wert noch als erheblich genauer und zuverlässiger angesehen werden wie ein nach irgendeiner anderen Methode ermittelter Wert einschließlich der Öltröpfchenmethode. Von den zahlreichen übrigen Methoden, die teilweise auf vollkommen anderen Wegen zur Elementarladung führen, seien hier nur erwähnt: Die Auszählung von Alphateilchen und Messung der von ihnen transportierten gesamten Ladung, die Messung der durch den atomaren Charakter des Elektronenstroms bedingten Stromschwankungen in einer Verstärkerröhre (Schroteffekt) und eine ganze Reihe von mechanischen und optischen Schwankungserscheinungen

¹ *Zusatz bei der Korrektur.* F. G. DUNNINGTON [Rev. mod. Physics **11**, 65 (1939)] weist darauf hin, daß für die Stromstärkeneinheit zwei verschiedene Umrechnungsfaktoren angenommen werden müßten, nämlich 0,99997 bei Bezugnahme auf das „Normalelementsystem“ und 0,99993 bei Bezugnahme auf das „Silbervoltametersystem“. Für die Faradaykonstante gibt er $F = (9649,11 \pm 0,24) \text{ e.m.E./Mol.}$ an.

² Bei der Umrechnung von e.m.E. in e.s.E. ist als Wert für die Lichtgeschwindigkeit

$$c = 2,99776 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec}$$

angenommen [vgl. (101, 27, 95)].

(Diffusion, BROWNSche Bewegung, Sedimentationsgleichgewicht kolloider Teilchen, Opaleszenz), die zunächst die LOSCHMIDTSche Zahl liefern. Alle diese verschiedenen Methoden führen zu Resultaten, die innerhalb ihrer mehr oder weniger großen Fehlergrenzen mit der obigen Auswertung der Absolutmessungen der Röntgenwellenlängen in Übereinstimmung sind.

6. Die Masse des Wasserstoffatoms. Um nun weiter die Masse m_H des Wasserstoffatoms zu ermitteln, müssen wir die FARADAYSche Konstante F erst noch auf die physikalische Massenskala umrechnen; während nämlich in der chemischen Skala das chemische Atomgewicht des Sauerstoffs, der bekanntlich außer Atomen mit der Masse 16 auch noch solche mit der (runden) Masse 17 und 18 enthält, gleich 16,0000 gesetzt ist, wird in der physikalischen Massenskala die Masse des Sauerstoffisotops O^{16} zu 16,0000 angenommen. Die physikalische Masseneinheit ist daher um einen Faktor, der durch das Mischungsverhältnis der 3 Sauerstoffisotopen bestimmt wird, *kleiner* als die chemische Atomgewichtseinheit. Nach BIRGE (27) muß dieser Faktor auf Grund des gemessenen Mischungsverhältnisses $O^{16}:O^{17}:O^{18} = 99,76:0,04:0,20$ (104) zu 1,00027 angenommen werden. Für die FARADAYSche Konstante in der physikalischen Skala erhält man demnach

$$9649 \cdot 1,00027 = 9651,5 \text{ e.m.E.}$$

Die hieraus mittels der Beziehung $L = \frac{F c}{e}$ sich ergebende LOSCHMIDTSche Zahl, bezogen auf die physikalische Massenskala, ist daher ebenfalls um 0,27 Promille größer als die oben angegebene, auf die chemische Skala bezogene Zahl. Um schließlich die Masse des Wasserstoffatoms zu erhalten, hat man die Masse des Wasserstoffisotops $H^1 = 1,00813$ durch die auf die physikalische Skala bezogene LOSCHMIDTSche Zahl zu dividieren:

$$m_H = \frac{1,00813}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,00027} \text{ g} = 1,6736 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Mit $H^1 = 1,00813$ ergibt sich ferner aus $F = 9651,5$:

$$\frac{e}{m_H} = 9573,8 \text{ e.m.E.}$$

III. Die spezifische Ladung des Elektrons.

Es dürfte wohl kaum ein anderes physikalisches Einzelproblem geben, auf das über viele Jahre hinaus und von zahlreichen Einzelforschern eine so große Mühe und so viel experimentelle Arbeit verwandt worden ist wie auf die Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons. Von den zahlreichen Methoden, die im Laufe der Zeit zur e/m -Bestimmung ausgearbeitet und auch für entsprechende Messungen herangezogen worden sind, sollen hier aber nur diejenigen besprochen werden, nach

denen in den letzten 10 Jahren wirkliche Präzisionsmessungen durchgeführt worden sind.

Man kann die verschiedenen Methoden zur e/m -Bestimmung bekanntlich in 2 Gruppen einteilen: Die eine Gruppe arbeitet mit freien Elektronen und untersucht ihr Verhalten in elektrischen und magnetischen Feldern; die andere Gruppe befaßt sich mit den in der Atomhülle gebundenen Elektronen bzw. mit ihrer Lichtaussendung und mit ihrer Wechselwirkung mit dem Licht. Zu der Zeit, als R. T. BIRGE den oben schon erwähnten ausführlichen Bericht über die wahrscheinlichen Werte der physikalischen Konstanten veröffentlichte, waren die Ergebnisse der beiden Gruppen so stark voneinander verschieden, daß es notwendig erschien, zwei getrennte e/m -Werte anzunehmen, nämlich einen „spektroskopischen“ $(1,761 \pm 0,001) \cdot 10^7$ und einen Ablenkungswert $(1,769 \pm 0,002) \cdot 10$ e.m.E./g. Diese gerade von BIRGE stark herausgestellte Schwierigkeit hat aber zweifellos mit den Anstoß dazu gegeben, daß in den darauffolgenden Jahren eine ganze Reihe von neuen e/m -Bestimmungen nach verschiedenen Methoden durchgeführt worden sind, die unten besprochen werden und deren Ergebnisse, wie hier schon vorausgenommen werden kann, so vorzüglich untereinander übereinstimmen, daß heute die oben erwähnte Schwierigkeit als völlig beseitigt anzusehen ist.

A. Messungen an freien Elektronen.

7. e/m -Bestimmungen nach der Methode von KIRCHNER. Wir behandeln zuerst diejenigen Methoden, die mit freien Elektronen arbeiten.

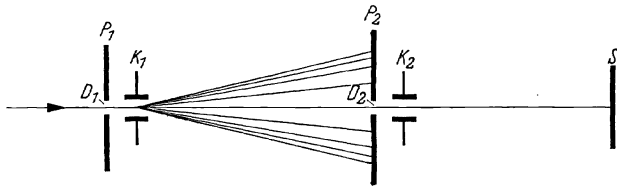


Abb. 4. Schema der Versuchsanordnung zur direkten Geschwindigkeitsmessung [F. KIRCHNER (65/67)].

Unter ihnen sind gegenwärtig die genauesten diejenigen, bei denen die Laufzeit der Elektronen über eine bestimmte Strecke mit der Schwingungsdauer einer schnellen elektrischen Schwingung verglichen wird. Dieses Prinzip ist zuerst von F. KIRCHNER (65, 67, 69) zu Präzisionsmessungen benutzt worden. Ein eng ausgeblendetes Kathodenstrahlbündel von einheitlicher Geschwindigkeit tritt (vgl. Abb. 4) nach dem Passieren eines Spaltes oder einer Lochblende D_1 in den Kondensator K_1 , an dem das schnell wechselnde Feld einer elektrischen Schwingung liegt. Der Kathodenstrahl wird infolgedessen im Tempo der elektrischen Schwingung abwechselnd nach der einen und nach der andern Seite abgelenkt. Das breit auseinandergezogene Band wird bei P_2 auf einem

Schirm aufgefangen, der nur in der Mitte (bei D_2) wieder einen Spalt bzw. eine Lochblende besitzt. Durch D_2 hindurch können also nur solche Kathodenstrahlen gelangen, die den Kondensator 1 zu einem Zeitpunkt passiert haben, als dort gerade das elektrische Feld Null herrschte. Da D_2 jedesmal nach einer halben Periode wieder von dem über P_2 hin- und herpendelnden Strahl getroffen wird, tritt nach jeder halben Periode ein kurzer Stromstoß durch D_2 hindurch und gelangt somit zum Kondensator K_2 . An diesem liegt das gleiche Wechselfeld wie an K_1 . Infolgedessen wird der durch D_2 kommende Kathodenstrahlstoß je nach dem gerade in K_2 herrschenden Feld abwechselnd nach der einen und nach der andern Seite abgelenkt, und man erhält auf dem Leuchtschirm S im allgemeinen zwei abgelenkte Strahlbilder des Diaphragmas D_2 , die symmetrisch zum unabgelenkten Strahlbild liegen. Die beiden abgelenkten Strahlen haben den größten Abstand voneinander, wenn der Kathodenstrahl beim Passieren von K_2 dort gerade die maximale Feldstärke antrifft; sie fallen dagegen unabgelenkt zusammen, wenn die Zeit, die die Kathodenstrahlteilchen brauchen, um von K_1 nach K_2 zu gelangen, gerade gleich einer halben Schwingungsdauer oder gleich einem ganzzahligen Vielfachen davon ist — denn in diesem Falle treffen die Teilchen, die den Kondensator K_1 passiert haben, während dort gerade das Feld Null herrschte, auch im Kondensator K_2 wieder das Feld Null an. Die Einstellgenauigkeit auf diesen ausgezeichneten Fall ist außerordentlich groß; eine Geschwindigkeitsänderung Δv ruft nämlich auf dem Leuchtschirm eine Ablenkung Δa hervor, die gegeben ist durch

$$\Delta a = \frac{e}{m} E_0 \omega l s s' \cdot \frac{\Delta v}{v^4}.$$

(Darin bedeuten: e/m die spezifische Ladung des Elektrons in elektromagnetischen Einheiten, E_0 die maximale Feldstärke in den Kondensatoren in e.m.E., ω die Kreisfrequenz der ablenkenden Schwingung l die Länge der Kondensatoren, s ihren Abstand, s' den Abstand des Leuchtschirms vom 2. Kondensator und v die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen.) Bei Elektronenstrahlen von etwa 2000 V läßt sich, wie man an Hand der obigen Formel leicht ausrechnen kann, der Einstellfehler ziemlich leicht auf wenige Hunderttausendstel heruntersetzen; da auch die Frequenz der Schwingung und der Abstand der Kondensatoren ohne besondere Schwierigkeiten auf 0,1 Promille genau gemessen werden können, läßt sich also die absolute Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen auf einige Zehntausendstel genau einwandfrei messen. Um aber zur spezifischen Ladung des Elektrons zu gelangen, muß man noch eine weitere Messung durchführen, z. B. eine Messung der Beschleunigungsspannung, die die Elektronenstrahlen vor ihrem Eintritt in die Geschwindigkeitsmeßanordnung durchlaufen haben. Aus der Energiegleichung

$$eV = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right)$$

ergibt sich dann nach Einsetzen des gemessenen Geschwindigkeitswertes v unmittelbar die spezifische Elektronenladung zu

$$\frac{e}{m_0} = \frac{c^2}{v} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right).$$

Die Spannungsmessung kann nach der Kompensationsmethode durch Vergleich mit Normalelementen auf etwa 0,1 Promille genau durchgeführt werden. Es muß aber mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die tatsächliche Voltgeschwindigkeit der Elektronen von der gemessenen infolge eines Kontaktpotentials um größenordnungsmäßig 1 Volt verschieden ist. Man kann diese Schwierigkeit vermeiden entweder dadurch, daß man versucht, den durch das Kontaktpotential bedingten Unterschied zu ermitteln und von der gemessenen Spannung in Abzug zu bringen, oder dadurch, daß man die Geschwindigkeitsmessungen mit der gleichen Anordnung bei zwei wesentlich verschiedenen Spannungen durchführt. Der erste Weg wurde vom Referenten bei der Auswertung seiner Messungen vom Jahre 1930 beschritten; Versuche, auf dem zweiten Weg zum Ziel zu kommen, sind vor einiger Zeit von Herrn J. BERG auf Anregung des Referenten in Angriff genommen worden.

Bei der Erläuterung des Meßprinzips wurde oben angenommen, daß der in den 2. Kondensator eintretende Strahl den 1. Kondensator passiert hatte, „während dort gerade das elektrische Feld Null herrschte“. Da aber die Elektronen eine endliche Zeit brauchen, um den 1. Kondensator zu passieren, treffen sie beim Ein- und Austritt aus dem Kondensator elektrische Feldwerte an, die etwas von Null verschieden sind. Infolgedessen erleiden diejenigen Elektronen, die den Kondensator ohne Richtungsänderung verlassen, eine kleine Parallelverschiebung und können das Diaphragma vor dem 2. Kondensator nicht passieren. Damit sie überhaupt in den 2. Kondensator eintreten, müssen sie beim Austritt aus dem Kondensator um einen entsprechenden kleinen Winkel abgelenkt sein, d. h. der Vorzeichenwechsel des elektrischen Feldes im Kondensator muß schon um eine kleine Zeit früher eintreten, als das Elektron die Mitte des Kondensators passiert. Diese Voreilzeit läßt sich aus den Versuchsdaten berechnen; sie ergibt sich zu $\Delta t = \frac{l^2}{12 v s}$. Würde man die Elektronen auch durch den 2. Kondensator mit der gleichen Voreilzeit laufen lassen, so würden sie nunmehr den Kondensator ohne Ablenkung passieren, und der Leuchtschirm würde nicht in der Achse, sondern in der Verlängerung der beiden schief in den 2. Kondensator eintretenden Strahlen getroffen werden. Damit die beiden Strahlen die Achse treffen, d. h. damit die beiden Strahlbilder auf dem Leuchtschirm zusammenfallen, muß man sie durch den 2. Kondensator mit einer um Δt vergrößerten oder verkleinerten Voreilzeit laufen lassen, je nachdem hier die Ablenkung im gleichen Sinne oder im entgegengesetzten Sinne

wie im 1. Kondensator erfolgt. Ist also die Meßzeit eine halbe Schwingungsdauer, so wird der gemessene Abstand s von Mitte zu Mitte der beiden Kondensatoren in Wirklichkeit nicht in der Zeit $T/2$, sondern in der Zeit $\frac{T}{2} + \frac{l^2}{12vs}$ oder $\frac{T}{2} - \frac{l^2}{12vs}$ durchlaufen, je nachdem die Zuleitungen zu den beiden Kondensatoren „parallel“ oder „gekreuzt“ sind. Die Korrektur, die wegen der endlichen Länge der Kondensatorplatten an dem Ergebnis der Geschwindigkeitsmessung anzubringen ist, beläuft sich demnach auf $\frac{l^2}{12s^2}$, d. h. auf 0,3 Promille, wenn $l = 3$ cm und $s = 50$ cm gesetzt wird, entsprechend den bei den Messungen des Referenten verwendeten Abmessungen. Da in die Berechnung von e/m das Quadrat der Geschwindigkeit eingeht, beträgt die am Endergebnis anzubringende Korrektur 0,6 Promille.

Das Ergebnis der im Jahre 1930 durchgeführten Messungen war (67):

$$e/m = 1,7598 \pm 0,0025 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

Der angegebene „maximale Fehler“ von 1,4 Promille setzte sich dabei folgendermaßen zusammen:

Maximaler Fehler bei der Abstandsmessung der Kondensatoren	0,1 Promille	
Maximaler Fehler bei der Bestimmung der Frequenz der Schwingung (Piezoquarznormale)	0,1	„
Diese beiden Messungen gehen in das Endresultat quadratisch ein: also $0,2 + 0,2$		
Maximaler Fehler bei der Widerstands- und Spannungsmessung	0,1	„
Unsicherheit der Korrektur wegen des Potentialabfalls am Glühfaden	0,1	„
Maximaler Fehler der Spannungsmessung infolge der Kontaktpotentialunsicherheit	0,8	„

Maximaler Gesamtfehler = Summe aller Einzelfehler 1,4 Promille

Im Jahre 1931 wurde dann versucht, die Unsicherheit wegen des Kontaktpotentials durch Stromspannungsmessungen im Raumladungsgebiet herabzudrücken. Die Messungen führten zur Anbringung einer Kontaktpotentialkorrektur von 1,3 Volt; das Endergebnis verminderte sich infolgedessen auf

$$e/m = (1,7585 \pm 0,0012) \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

mit einer nunmehr auf 0,7 Promille herabgesetzten Fehlergrenze (69). Eine neue Meßreihe, die bei ungefähr der gleichen Entladungsspannung durchgeführt wurde, lieferte nach Anbringung der gleichen Kontaktpotentialkorrektur das Ergebnis

$$\frac{e}{m} = (1,7590 \pm 0,0015) \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

Diese vor fast 10 Jahren erhaltenen e/m -Werte haben sich bis heute als richtig bewährt. In den darauffolgenden Jahren sind zwar bei neuen

e/m -Bestimmungen nach anderen Methoden verschiedentlich Werte erhalten worden (vgl. Abb. 8), die außerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen lagen, aber die neuesten e/m -Werte der letzten Jahre stimmen wieder innerhalb der Fehlergrenzen mit meinen damaligen Werten überein.

Nach der gleichen Methode ist von C. T. PERRY und E. L. CHAFFEE (82) eine e/m -Bestimmung im Spannungsbereich von 10—20 kV durchgeführt worden. Das Auflösungsvermögen der dabei verwendeten Apparatur war zwar rund 10mal kleiner als bei den obigen Messungen und wurde durch die Verwendung von fokussierenden Magnetspulen noch weiter verringert; trotzdem wurde aber noch eine bemerkenswert große Meßgenauigkeit erzielt. Als Resultat ergab sich

$$\frac{e}{m} = (1,761 \pm 0,001) \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

8. e/m -Bestimmung von DUNNINGTON. Eine andere Methode, bei der ebenfalls die Laufzeit der Elektronen mit der Schwingungsdauer elektrischer Schwingungen verglichen wird, ist von E. O. LAWRENCE vorgeschlagen und von F. G. DUNNINGTON (42, 43) zu Präzisionsmessungen verwendet worden; bei dieser Methode wird aber die Geschwindigkeitsmessung nicht mit einer Spannungsmessung, sondern mit der magnetischen Ablenkung auf einer durch Spalte festgelegten Kreisbahn kombiniert.

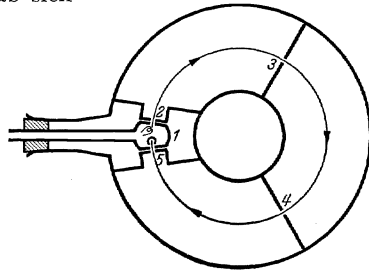


Abb. 5. Schema der Versuchsanordnung von F. G. DUNNINGTON (42, 43).

Die Versuchsanordnung ist schematisch durch Abb. 5 dargestellt. Die Elektronen eines Glühfadens werden während der einen Halbperiode eines hochfrequenten Wechselfeldes, das zwischen 1 und 2 angelegt wird, von diesem beschleunigt und passieren den Spalt bei 2; ihre Geschwindigkeit ist verschieden je nach der Spannung, die während ihrer Beschleunigung gerade zwischen Glühfaden und Spalt herrscht hat. Ein homogenes magnetisches Feld senkrecht zur Zeichenebene lenkt die Elektronen ab. Von den so abgelenkten Elektronen können nun nur diejenigen durch die Spalte bei 3, 4 und 5 den Auffänger erreichen, deren Kreisbahn einen bestimmten, durch die Lage der Spalte vorgegebenen Radius hat. Vor dem Auffänger, nämlich zwischen 5 und 1, treffen nun die Elektronen dasselbe Wechselfeld als Verzögerungsfeld an, das am Glühfaden zur Beschleunigung der Elektronen diente. Die Frequenz des Wechselfeldes und seine Spannung werden so gewählt, daß die Umlaufzeit für einen Teil der Elektronen bei passend gewähltem Magnetfeld ungefähr gleich einer ganzen Periode wird. Bei jedem Wert des Magnetfeldes können Elektronen von nur einer bestimmten Geschwindigkeit das Spaltsystem passieren. Man sucht nun — bei festgehaltener Frequenz des Wechselfeldes — denjenigen Wert des Magnetfeldes, bei dem die

Laufzeit der das Spaltsystem passierenden Elektronen genau gleich einer Periode des Wechselfeldes ist; in diesem Falle treffen dann die vor dem Auffänger ankommenden Elektronen hier jedesmal ein Gegenfeld an, das ebenso groß ist, wie das Feld, durch das sie am Glühfaden beschleunigt worden sind, so daß sie den Auffänger nicht erreichen können. Bei jedem anderen Wert des Magnetfeldes treffen die das Spaltsystem passierenden Elektronen ein Gegenfeld an, das einmal größer und das andere Mal kleiner ist als ihr Beschleunigungsfeld, so daß jeweils die Hälfte der Elektronen von der zu dem Magnetfeld gehörenden Geschwindigkeit

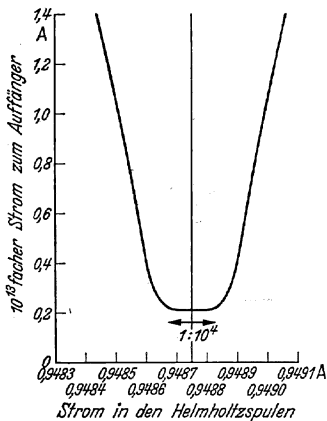


Abb. 6. Einstellung des Stromminimums als Funktion der Magnetfeldstromstärke [F. G. DUNNINGTON (43)].

den Auffänger erreichen kann. Die eigentliche Messung besteht also in der Ermittlung desjenigen Magnetfeldes H , für das bei vorgegebener Frequenz ν der Strom zum Auffänger ein Minimum wird. Ist der von den Elektronen durchlaufene Winkel gleich Θ , so wird

$$\frac{m \cdot v}{q} = e \cdot H_e \quad \text{und} \quad v = q \cdot \Theta \cdot \nu,$$

also

$$\frac{e}{m} = \frac{\Theta \cdot \nu}{H_e}.$$

Die Einstellung des Stromminimums ist außerordentlich scharf (vgl. Abb. 6).

Einige Schwierigkeiten bereitet aber die Definition des Winkels Θ . Der „effektive“ Winkel Θ kann nicht mit dem apparativen Winkel Θ , der der Elektronenbahn zwischen Glühfadenspalt und Auffängerspalt entspricht, gleichgesetzt werden, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Da für die Beschleunigung und Wiederabbremung der Elektronen endliche Zeiten erforderlich sind, kann die Zeit, während der sie mit der Geschwindigkeit v ihre Kreisbahn durchlaufen, niemals gleich einer Periode werden, sondern bleibt etwas kleiner.

2. Der feldfreie Raum reicht nicht vom Austrittsspalt zum Eintrittsspalt, sondern ist kleiner, weil Beschleunigungs- und Abbremsungsfeld durch die entsprechenden Spalte hindurchgreifen. (Bei einer Beschleunigungsstrecke von $d = 1,6$ mm und einer Spaltweite von $\Delta v = 0,25$ mm beträgt das Feld im Abstand von $\frac{1}{10} d$ vom Spalt noch 10% seines Maximalwertes.)

Eine Berechnung des „effektiven Winkels Θ “ bei endlicher Spaltweite stößt auf unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten; sie wird deshalb nur für den Fall $\Delta v = 0$, also für den Fall Spaltweite Null, durchgeführt. Dazu muß andererseits die Resonanzstelle des Magnetfeldes als Funktion der Spaltweite experimentell ermittelt und auf die Spaltweite 0 extrapoliert werden. Bei Vernachlässigung von Gliedern $< 1:10^6$

ergibt die Rechnung

$$\Theta_{\text{eff}} = \frac{d_j + \frac{4}{3}d}{r} = \Theta_j + \frac{4}{3}\Theta,$$

wo d_j die Bahnlänge der Elektronen von Spalt 2 zu Spalt 5 (etwa 60 cm), d den Abstand der Spalte 1 und 2 bzw. 5 und 6 ($\sim 0,16$ cm) und Θ_j und Θ die entsprechenden Winkel bedeuten.

Die Meßkammer wurde mit der größtmöglichen Präzision konstruiert. Um störende Einflüsse von Oberflächenladungen auf die Bahn der Elektronen in der Meßkammer möglichst weit zu reduzieren, wurde das Innere der Meßkammer mit einem dünnen Überzug von Gold versehen; in dem Teilraum unmittelbar bei der Glühkathode erwies es sich als notwendig, den Goldüberzug öfters zu erneuern, weil an den von den Kathodenstrahlen getroffenen Teilen sich besonders leicht störende Oberflächenladungen auf dünnen isolierenden Schichten bildeten. Für die Messung des Winkels Θ wurde eine besondere Zusatzeinrichtung entwickelt, ebenso für den Radius der Elektronenbahn, der zwar nicht direkt in die Berechnung von e/m , aber in diejenige des Magnetfeldes eingeht. Das magnetische Feld wurde mit 2 HELMHOLTZ-Spulen erzeugt, von denen jede aus 19 Lagen mit je 21 Windungen bestand; ihr mittlerer Radius war etwa 20 cm. Die absoluten Werte der Feldkonstanten dieser Spulen wurden durch Vergleich mit einem sorgfältig konstruierten Solenoid ermittelt. Die Konstruktion und Ausmessung des Solenoids und die Eichung der HELMHOLTZ-Spulen sind von DUNNINGTON in großer Ausführlichkeit beschrieben worden.

Eine Reihe von Einzelfragen, die möglicherweise als störende Einflüsse auf das Meßresultat in Frage kamen, wurden in besonderen Versuchsreihen eingehend studiert. Außer den schon erwähnten Oberflächenladungen, die die Bahn der Elektronen beeinflussen können, kamen hier noch in Frage: Die unsymmetrische Gestalt des „Resonanzminimums“, d. h. der entscheidenden Meßkurve, die den Strom zum Auffänger als Funktion der Stromstärke in den HELMHOLTZ-Spulen angibt, ein möglicher Einfluß der Elektronenenergie auf den gemessenen e/m_0 -Wert, der Einfluß der Raumladung vor der Glühkathode auf das Beschleunigungsfeld und schließlich der Einfluß der Spaltbreite. Sämtliche Fehlerquellen sind von DUNNINGTON (43) ausführlich diskutiert worden; als Übersicht über die Größe der *wahrscheinlichen* Fehler, die nach seiner Schätzung in die e/m -Bestimmung eingehen, gibt er die folgenden beiden Tabellen.

Als Endergebnis hat DUNNINGTON angegeben:

$$\frac{e}{m} = 1,7597 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler von $0,0004 \cdot 10^7$ e.m.E.

[Indem er diesen Wert mit 9 anderen e/m -Bestimmungen der vorhergehenden 10 Jahre kombinierte, schloß er auf einen „wahrscheinlichsten Wert“ $e/m = (1,7584 \pm 0,0003) \cdot 10^7$ e.m.E.]

Tabelle 3. Wahrscheinlicher Fehler in der Bestimmung des magnetischen Feldstromes im Resonanzfall [DUNNINGTON (43)].

	Wahrscheinlicher Fehler $r \times 10^3$
Beobachtungsfehler bei der Messung des Stromes	0,9
Unsicherheit der Korrektion wegen der Spaltbreite	1,2
Einfluß des wahrscheinlichen Fehlers in der Bestimmung der Spulenkonstanten	0,1
Unsicherheit der Spannung der Normalelemente (genommen als $\frac{1}{2}$ der Fehlergrenzen des NBS)	5,0
Wahrscheinlicher Fehler des Vergleichswiderstandes ($\frac{1}{2}$ der Fehlergrenzen des NBS)	2,5
OHmsche Fehler und Thermospannungen des Potentiometers	0,5
	$\sqrt{\Sigma r^2}$ 5,8
Berücksichtigung konstanter Fehler einschließlich Extrapolation usw.	14,2
Totaler wahrscheinlicher Fehler	20,0

Tabelle 4. Wahrscheinlicher Fehler in e/m_0 , nach DUNNINGTON (43), aus den verschiedenen Komponenten geschätzt, die in seine Bestimmung eingehen.

Fehlerquelle	Wahrscheinlicher Fehler $r \times 10^3$
Bestimmung des Winkels Θ	0,8
Frequenz ν	0,6
Konstante der HELMHOLTZ-Spulen	6,0
Zusätzliche Unsicherheit in der Spulenkonstanten wegen des wahrscheinlichen Fehlers von 0,05 Promille in der Messung des Elektronenbahnradius	0,7
Messung des magnetischen Feldstroms	20,0
Endwert des wahrscheinlichen Fehlers in e/m_0 $\sqrt{\Sigma r^2}$	20,9

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die Hauptunsicherheit dieser Methode in der Messung des Magnetfeldes liegt, obwohl der wahrscheinliche Fehler in der Bestimmung der Spulenkonstanten für die HELMHOLTZ-Spulen nur mit 0,06 Promille angesetzt ist! Beim Vergleich der Fehlergrenzen mit den Fehlergrenzen der anderen e/m -Bestimmungen ist zu beachten, daß hier mit den wahrscheinlichen Fehlern operiert wird, und daß der Gesamtfehler dabei nicht durch Addition der Einzelfehler, sondern durch Wurzelbildung aus der Quadratsumme ermittelt wird. (Der Unterschied in der Ermittlung des Gesamtfehlers fällt allerdings um so weniger ins Gewicht, je stärker überwiegend der Gesamtfehler durch einen besonders großen Einzelfehler bestimmt wird!) Addiert man die Einzelfehler und nimmt man an, daß die Fehlergrenzen etwa 4mal so groß sind wie die wahrscheinlichen Fehler, so ergeben die von DUNNINGTON angegebenen Zahlen eine maximale Fehlergrenze des Endresultates von etwa 1,2 Promille.

Die Genauigkeit des Endergebnisses ist hier also von der gleichen Größenordnung wie diejenige der e/m -Bestimmungen aus Geschwindigkeits- und Spannungsmessung (vgl. S. 46). Der Hinweis hierauf ist notwendig, weil in letzter Zeit verschiedentlich durch Nebeneinanderstellung der Fehlergrenzen der einen Messung mit dem wahrscheinlichen Fehler der andern der Eindruck entstanden ist, als ob die Genauigkeit der DUNNINGTONSchen e/m -Bestimmung ganz erheblich größer sei, als diejenige der übrigen e/m -Bestimmungen.

9. e/m -Bestimmung von GOEDICKE nach der Methode von BUSCH.

Eine weitere Präzisionsmethode zur Bestimmung der spezifischen Elektronenladung, die schon im Jahre 1922 von H. BUSCH (34) angegeben worden ist, beruht auf der Sammelwirkung eines longitudinalen Magnetfeldes auf schwach divergente Kathodenstrahlen. Die von einem Diaphragma ausgehenden Strahlen beschreiben bekanntlich in einem homogenen longitudinalen Magnetfeld zylindrische Schraubenlinien, deren Ganghöhe gegeben ist durch

$$l = \frac{2\pi \cdot v \cdot \cos \alpha}{\frac{e}{m} \cdot H}.$$

Haben also die von dem Diaphragma ausgehenden divergenten Elektronen gegen die Achse, d. h. gegen die magnetischen Kraftlinien, alle die gleiche Neigung α , und haben sie außerdem die gleiche Geschwindigkeit v , so müssen sie sich nach dem Durchlaufen einer Ganghöhe l wieder in einem Punkte treffen. Die Messung besteht demnach darin, diejenige magnetische Feldstärke H aufzusuchen, bei der das Diaphragma, von dem die Strahlen ausgehen, in einem bestimmten Abstand l etwa auf einem Leuchtschirm scharf abgebildet wird. Zur Ermittlung des e/m ist natürlich noch eine weitere Messung notwendig, z. B. die Messung der Beschleunigungsspannung, die die Elektronen vor ihrem Eintritt in das Diaphragma durchlaufen haben.

Präzisionsmessungen nach dieser Methode sind vor längerer Zeit von F. WOLF (103) durchgeführt worden; diese Messungen haben aber zu einem Resultat geführt, das wesentlich höher ist als die Resultate aller späteren Messungen, nämlich zu $1,7679 \pm 0,0018$ e.m.E. Da in der Arbeit von WOLF keinerlei Fehlerquellen erkennbar waren, die eine so große Abweichung hätten erklären können, hat E. GOEDICKE (51) im Institut des Referenten in den Jahren 1935—1938 eine Neubestimmung der spezifischen Ladung nach dieser Methode durchgeführt. Die maximale Schärfe der Abbildung wurde bei diesen Messungen nicht nur durch Leuchtschirmbeobachtungen, wie bei F. WOLF, sondern auch durch photographische Aufnahmen des Diaphragmenbildes ermittelt. Als Endresultat ergab sich

$$\frac{e}{m_0} = 1,7586 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

mit einem maximalen Fehler von 1,3 Promille. Der maximale Fehler im Endresultat setzt sich dabei folgendermaßen zusammen:

Gesamte Unsicherheit der Längenmessungen (diejenigen an der Spule gehen quadratisch in das Endresultat ein)	0,4	Promille
Unsicherheit in der Spannungsmessung und möglicher Einfluß eines Kontaktpotentials	0,4	„
Einfluß der Fehlergrenzen für die Messung des Spulenstroms (0,1 Promille)	0,2	„
Unsicherheit der Einstellung auf maximale Abbildungsschärfe	0,3	„
Maximaler Fehler des Endresultates 1,3 Promille		

10. e/m -Bestimmung von SHAW nach der Methode der gekreuzten elektrischen und magnetischen Felder. Schließlich hat A. E. SHAW (ρ_2) ganz kürzlich noch über e/m -Messungen nach einer Methode berichtet, bei der die Fokussierungseigenschaften gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder benützt werden. Das Prinzip der Versuchsanordnung ist das folgende: Die von einem Glühfaden kommenden Elektronen treten durch einen Spalt von 0,03 mm Breite und 2 mm Länge in einen Zylinderkondensator ein. Außer dem elektrischen Feld dieses Kondensators wirkt aber noch ein dazu senkrecht, homogenes magnetisches Feld auf sie ein; unter diesen Bedingungen tritt für diejenigen Elektronenbahnen, die nahezu kreisförmig sind, eine Fokussierung ein nach dem Durchlaufen eines Winkels von $127^\circ 17'$. Als Auffänger dient ein Golddraht von 0,045 mm Durchmesser. Für den Fall optimaler Fokussierung gilt:

$$\frac{e}{m} = \frac{4V}{H^2 \rho^2 \lg \frac{r_2}{r_1}},$$

worin V die Spannung am Zylinderkondensator, H die magnetische Feldstärke, ρ den Radius der Elektronenbahn und r_2 bzw. r_1 die Radien der Kondensatorplatten bedeuten. Als Resultat seiner Messungen hat SHAW angegeben:

$$\frac{e}{m} = (1,7571 \pm 0,0013) \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

Der dabei angegebene Fehler ist aber lediglich der nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete wahrscheinliche Fehler von 14 Einzelmessungen; eine genauere Diskussion der sonstigen Fehlerquellen hat SHAW nicht gegeben. Nach brieflicher Mitteilung beabsichtigt er, die Messungen noch weiter zu verfeinern und dann erst endgültige Angaben über die erzielte Genauigkeit zu machen. Das angegebene Resultat ist noch von internationalen auf absolute e.m.E. umzurechnen; es erhöht sich infolgedessen auf

$$(1,7581 \pm 0,0013) \cdot 10^7 \text{ absolute e.m.E.}$$

In der eben besprochenen Arbeit hat SHAW ein Urteil über die Zuverlässigkeit der e/m -Bestimmungen von KIRCHNER und DUNNINGTON abgegeben, auf das hier kurz eingegangen werden muß, weil es unzutreffend ist. In seiner Versuchsanordnung findet ja bei vorgegebener

elektrischer und magnetischer Feldstärke eine exakte Fokussierung jeweils nur für eine bestimmte Voltgeschwindigkeit der Elektronen statt, deren Größe sich aus den Feldstärken und den Apparaturkonstanten berechnen läßt. SHAW findet nun, daß die berechnete Voltgeschwindigkeit nicht mit der zwischen dem Glühfaden und dem oben erwähnten engen Spalt liegenden Beschleunigungsspannung übereinstimmt, sondern je nach der Größe der Voltgeschwindigkeit um 10, 15 oder 20 Volt kleiner ist. Er führt diese Erscheinung auf störende Polarisationsladungen am Spalt zurück und glaubt, daß die Existenz des von ihm beobachteten „Polarisationseffekts“ eine ernstliche Schwierigkeit für meine e/m -Bestimmung aus Geschwindigkeitsmessungen bedeute, bei der noch höhere Beschleunigungsspannungen als bei seinen eigenen Versuchen verwendet wurden. Diese Ansicht beruht aber auf einem Irrtum. Um dies zu zeigen, wollen wir die Versuchsbedingungen, unter denen ein Effekt, wie ihn SHAW beobachtet hat, zustande kommen kann, genauer betrachten.

Es ist schon länger bekannt, daß sich im Hochvakuum auf Metalloberflächen „Polarisationsladungen“ ausbilden können, wenn sich auf den Metallen dünne isolierende Schichten (in Frage kommen Kohlenwasserstoffe, z. B. von Fettdämpfen, unter Umständen auch Wasserschichten) niedergeschlagen haben; diese Polarisationsladungen können insbesondere dann beträchtlich werden, wenn die betreffenden Oberflächen von Kathodenstrahlen oder anderen geladenen Teilchenstrahlen getroffen werden, also z. B. wenn die Kathodenstrahlen durch einen engen Spalt hindurchgehen. Infolgedessen kann in der Tat vor einem solchen Spalt ein retardierendes Feld entstehen, wenn sich auf der Oberfläche des Spalts eine negative Polarisationsladung gebildet hat. Wenn nun aber das Elektron den Spalt passiert hat und sich von der Polarisationsladung *weg* bewegt, dann muß es natürlich ebensoviel an Energie wieder gewinnen, wie es vorher beim Anlaufen gegen die Polarisationsladung verloren hat. Wenn es also nach dem Passieren des Spalts in einem allseitig metallisch geschlossenen, feldfreien Raum verläuft, dessen Wände gar nicht von Kathodenstrahlen getroffen werden, so kann sich die Polarisationsladung überhaupt nicht bemerkbar machen. Die Auffassung SHAWs, daß seine Beobachtungen auf die retardierende Wirkung solcher Oberflächenladungen zurückgeführt werden müßten, kann deshalb gar nicht aufrechterhalten werden. Die von ihm festgestellten Unterschiede in der Voltgeschwindigkeit müssen vielmehr durch irgendeine Art von *inelastischen* Zusammenstößen der Elektronen verursacht sein. Die Tatsache, daß die von SHAW beobachteten Unterschiede in der Voltgeschwindigkeit sich sprunghaft um jeweils etwa 5 Volt ändern, legt die Vermutung nahe, daß es sich hier um unelastische Zusammenstöße mit Quecksilberatomen (Resonanzspannung: 4,9 Volt) handelt. Es ist dabei vielleicht gar nicht notwendig, eine Atmosphäre von Quecksilberdampf anzunehmen, sondern es kann sich wohl auch um eine dünne Oberflächenschicht von sehr locker adsorbierten Hg-Atomen auf

der Goldoberfläche des Spalts handeln. Die Kritik, die SHAW an meiner e/m -Bestimmung geübt hat, ist jedenfalls ganz unbegründet.

B. Spektroskopische Methoden zur e/m -Bestimmung.

Die „spektroskopischen“ Methoden zur Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons beruhen auf der Ausmessung von sehr nahe beieinander liegenden Spektrallinien, also auf der Messung von Wellenlängendifferenzen.

11. e/m -Bestimmungen von KINSLER und HOUSTON aus dem ZEEMAN-Effekt. Die erste Methode macht von der „klassischen Theorie“ des ZEEMAN-Effektes Gebrauch, nach der bei der sog. normalen Dublettaufspaltung die Wellenlängendifferenz gegeben ist durch

$$\Delta\lambda = \frac{e}{m} \cdot \frac{H \cdot \lambda^2}{4\pi c}.$$

Die genauesten Messungen nach dieser Methode sind im Jahre 1934 von KINSLER und HOUSTON (62, 63) durchgeführt worden. Ihre Ergebnisse an verschiedenen Linien von Zink, Cadmium, Helium und Neon sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

	$e/m \cdot 10^7$
Zink	$1,7570 \pm 0,0009$
Cadmium	$1,7570 \pm 0,0008$
Helium	$1,7564 \pm 0,0009$
Neon	$1,7580 \pm 0,0014$

Durch Zuteilung von Gewichten, entsprechend den einzelnen Genauigkeitsgrenzen, haben sie hieraus als Mittelwert berechnet:

$$\frac{e}{m} = 1,7570 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler von $0,0007 \cdot 10^7$ e.m.E.

12. e/m -Bestimmungen aus dem Unterschied der RYDBERG-Zahl für D und H bzw. He^+ und H. Die zweite Methode liefert eigentlich nicht unmittelbar die spezifische Ladung des Elektrons, sondern seine Masse, und zwar in Einheiten der Atomgewichtsskala ($O=16$). Sie beruht auf der Messung der Wellenlängendifferenz entsprechender Linien in den Spektren von Wasserstoff und einfach ionisiertem Helium oder von gewöhnlichem Wasserstoff (H) und schwerem Wasserstoff (D). Nach der BOHR-SOMMERFELDSchen Theorie der Spektrallinien ist nämlich wegen der Mitbewegung des Atomkerns die RYDBERG-Konstante, welche die Größe der Spektraltermine bestimmt, vom Verhältnis der Elektronenmasse zur Kernmasse abhängig; bezeichnet man mit R_∞ diejenige RYDBERG-Zahl, die vorliegen würde, wenn die Masse des Kerns unendlich groß gegenüber der Masse des Elektrons wäre, so werden die RYDBERG-Zahlen für H bzw. D:

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{m_H}}, \quad R_D = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{m_D}}.$$

(Dabei bedeuten m_H und m_D die Massen der Atomkerne!)

Durch Kombination der beiden Gleichungen erhält man

$$\frac{m}{m_H} = \frac{(R_D - R_H)(m_D + m)}{R_H \cdot (m_D - m_H)}$$

Die Messung liefert also unmittelbar das „Atomgewicht“ des Elektrons. Da aber $F = Le$, $m_H = \frac{H}{L} - m$ und $m_D = \frac{D}{L} - 2m$, so erhält man für

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} &= \frac{F}{L \cdot m} = \frac{F \cdot R_H (m_D - m_H)}{(R_D - R_H) \cdot (m_D - m) m_H} \\ &= F \cdot \frac{R_H \cdot (D - H - L \cdot m)}{(R_D - R_H) (D - L \cdot m) (H - L \cdot m)}. \end{aligned}$$

Die Größen $L \cdot m$ auf der rechten Seite brauchen dabei nicht mit großer Genauigkeit bekannt zu sein, weil es sich nur um Korrektionsgrößen handelt. Eine entsprechende Formel gilt für die Berechnung von e/m aus den RYDBERG-Zahlen von Wasserstoff und ionisiertem Helium.

Eine Schwierigkeit dieser Methode liegt darin, daß für die Ermittlung der gesuchten Wellenlängendifferenz keine einfachen Spektrallinien zur Verfügung stehen, sondern daß die Differenz an der einen Komponente eines Dubletts gemessen werden muß, deren Linien nicht vollständig von einander getrennt werden können, d. h. sich teilweise überlagern, und in dem außerdem noch eine nicht genau bekannte Zahl von schwächeren Komponenten enthalten ist. An dem roten Wasserstoffdublett sind in der letzten Zeit mehrere Neubestimmungen durchgeführt worden. SHANE und SPEDDING (91) wie GIBBS und WILLIAMS (48, 102) haben angenommen, daß die Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Komponenten des Dubletts bei beiden Wasserstoffisotopen die gleiche ist; als Resultat der Auswertung ergibt sich nach einer Neuberechnung durch BIRGE (27)

bei SHANE und SPEDDING: $e/m = 1,7581 \cdot 10^7$ e.m.E.

und bei WILLIAMS: $e/m = 1,7579 \cdot 10^7$ e.m.E.

mit einem wahrscheinlichen Fehler von $0,0004 \cdot 10^7$ e.m.E.

In einer besonderen Untersuchung hat WILLIAMS die Frage geprüft, ob die Intensitätsverteilung in den Dubletts von den Entladungsbedingungen abhängt; er konnte keine solche Abhängigkeit feststellen. Er findet ferner, im Gegensatz zu SHANE und SPEDDING, aber in Übereinstimmung mit dem früheren Befund anderer Forscher, daß die tatsächliche Aufspaltung des Dubletts um etwa 2% kleiner ist, als man nach der Theorie erwarten müßte.

Besonders sorgfältige Untersuchungen über die Feinstruktur der Wasserstofflinien sind von W. V. HOUSTON und seinen Mitarbeitern durchgeführt worden. Um die Unsicherheit zu vermeiden, die bei der üblichen Ausmessung der in Frage kommenden Linien „von Spitze zu Spitze“ wegen der teilweisen Überlagerung mit der andern starken Linie bzw. mit den schwächeren Komponenten besteht, hat HOUSTON (57)

eine neue Methode entwickelt, nach der die interferometrischen Aufnahmen der Dubletts mittels einer Fourieranalyse ausgewertet werden können. Die praktische Anwendung dieser Methode läuft darauf hinaus, aus den beobachteten Fourierkoeffizienten durch Probieren die richtigen Parameter der Linienkomponenten zu finden. Auf Grund dieser neuen HOUSTONSCHEN Auswertungsmethode hat C. F. ROBINSON (88) kürzlich von neuem die spezifische Ladung des Elektrons aus dem Wellenlängenunterschied von H und D ermittelt. Sein Ergebnis ist

$$\frac{e}{m} = 1,7592 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler von $0,0005 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$

Im gleichen Institut hat D. Y. CHU (35) schließlich auch die RYDBERG-Konstante des einfach geladenen Heliums, deren Unterschied gegen diejenige von Wasserstoff bekanntlich von PASCHEN zuerst festgestellt worden ist, neu gemessen; die Auswertung dieser Messungen führt zu

$$\frac{e}{m} = 1,7596 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

Von W. V. HOUSTON ist mit Recht darauf hingewiesen worden, daß die gute Übereinstimmung dieser Werte mit den nach andern Methoden durchgeführten „direkten“ e/m -Bestimmungen einen vollkommen unabhängigen Beweis für die Richtigkeit des Zahlenwertes der FARADAY-Konstanten liefert.

13. e/m -Bestimmung von BEARDEN aus der Brechung der Röntgenstrahlen. Schließlich müssen hier noch die e/m -Bestimmungen aus der Brechung der Röntgenstrahlen genannt werden; diese von BEARDEN vorgeschlagene Methode kann ebenfalls als eine spektroskopische bezeichnet werden. Wenn man nämlich auf die Brechung der Röntgenstrahlen die DRUDESCHESCHE Dispersionstheorie anwendet, erhält man für den Unterschied δ des Brechungsindex gegen 1 den Ausdruck:

$$\delta = n \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum N_s (1 + A),$$

wo n die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, λ die Wellenlänge, N_s die Zahl der Moleküle mit der Frequenz s und A einen — gegen 1 kleinen! — Korrektionsfaktor bedeutet, der durch die Bindungsfestigkeit der Elektronen und durch die Absorption der Röntgenstrahlen bestimmt ist.

Ersetzt man noch n durch $\frac{L \cdot \rho}{M}$ und $L \cdot e$ durch die FARADAYSCHESCHE Konstante F , so erhält man

$$\frac{e}{m} = \frac{\delta \cdot 2\pi M}{\lambda^2 \rho F \cdot \sum N_s (1 + A)}.$$

Für eine derartige Auswertung geeignete Messungen des Brechungsindex wurden von BEARDEN und SHAW (18) mit der K_α -Linie des Cu am Quarz und neuerdings von BEARDEN (17) mit der gleichen Linie an

einem $9 \cdot 9 \cdot 3$ mm großen Diamanten durchgeführt. Der in der letzteren Arbeit benutzte Strahlengang ist aus Abb. 7 ersichtlich. Der Röntgenstrahl trifft streifend auf die eine Fläche des Diamantprismas. Der Winkel α ist aber gerade noch größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion für $\text{Cu } K_\alpha$. Infolgedessen tritt die $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung gebrochen in das Prisma ein und trifft bei C auf die photographische Platte, während die langwelligere Strahlung des kontinuierlichen Spektrums bei A total reflektiert wird und infolgedessen bei B auf die photographische Platte trifft. Der Durchstoßpunkt des Primärstrahls bei D wird schließlich durch eine kurze Exposition bei weggenommenem Prisma erhalten. Die Abstände DC bzw. BD bestimmen den Brechungswinkel und die Prismenstellung; der Brechungsindex wird einfach aus der bekannten Formel

$$n = 1 - \delta = \frac{\cos \alpha}{\cos(\alpha - \beta)}$$

ermittelt. Als Resultat der Ausmessung von 25 Aufnahmen hat BEARDEN

(17) $\delta = 9,2244 \cdot 10^{-9}$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,1 Promille erhalten; die maximale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert beträgt dabei 0,5 Promille. In die Berechnung der Summe $N_s(1 + A)$, die nach einer halb klassischen, halb quantentheoretischen Methode erfolgt, geht außer den Wellenlängen der kritischen Absorptionsgrenzen auch der Exponent des Absorptionsgesetzes ein. Er wird von BEARDEN zu 2,75 angenommen. Da aber die Summe nur für halb- und ganzzahlige Exponenten des Absorptionsgesetzes ausgerechnet werden kann, muß der gesuchte Wert durch Interpolation zwischen den Werten für 2,5 (6,0194) und für 3,0 (6,0134) ermittelt werden; es ergibt sich

$$N_s(1 + A) = 6,0163 \pm 0,0006.$$

Der so erhaltene Wert wird noch gestützt dadurch, daß die Verwendung einer wellenmechanischen Näherungsrechnung nach HÖNL ebenfalls zu dem Ergebnis 6,016 führt. In das Endresultat gehen außerdem noch ein das Molekulargewicht des Kohlenstoffs, das zu $12,0148 \pm 0,0005$ angenommen wird, die Dichte des Diamants, die von BEARDEN zu $3,51536 \pm 0,00004$ bestimmt wird, die FARADAY-Konstante $F = 96513 \pm 8$ und die absolute Wellenlänge von $\text{Cu } K_\alpha$: $\lambda = (1,39220 \pm 0,00003) \text{ \AA.E.}$ Mit diesen Zahlen erhält BEARDEN

$$\frac{e}{m} = 1,7601 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler von $0,0003 \cdot 10^7$ e.m.E. Die Versuche von BEARDEN und SHAW am Quarz (18) haben dagegen einen erheblich niedrigeren Wert ergeben, nämlich etwa $1,757 \cdot 10^7$ e.m.E.; die Abweichung ist wahrscheinlich durch die Unsicherheit der Berechnung

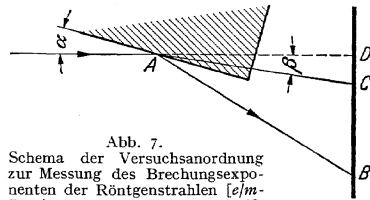


Abb. 7.
Schema der Versuchsanordnung zur Messung des Brechungsexponenten der Röntgenstrahlen [e/m-Bestimmung nach BEARDEN (17)].

der Summe $N_s (1 + A)$ verursacht, die im Falle des Quarz beträchtlich größer ist als im Falle des Diamanten.

Die Genauigkeit der BEARDENSchen Messungen am Diamant ist ebenso wie die der übrigen spektroskopischen e/m -Bestimmungen von der gleichen Größenordnung wie diejenige der e/m -Bestimmungen an freien Elektronen.

14. Zusammenfassung der Resultate der neueren e/m -Bestimmungen. Die Resultate der e/m -Bestimmungen sind von verschiedenen Forschern zu wiederholten Malen zusammengefaßt worden. Leider ist dabei meist eine übertriebene Genauigkeit angegeben worden, weil bei der Auswertung angenommen wurde, daß man die bei den verschiedenen Messungen angegebenen Fehler als zufällig betrachten und

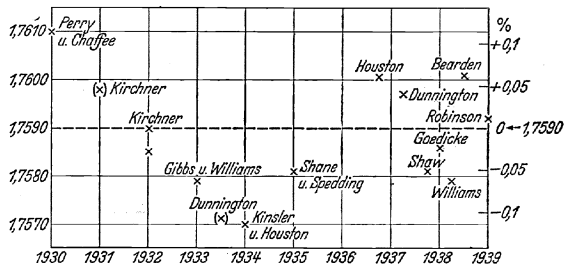


Abb. 8. Ergebnisse der e/m -Bestimmungen der letzten 10 Jahre.

infolgedessen mit den Methoden der GAUSSSchen Fehlerrechnung nicht nur einen „wahrscheinlichsten“ Mittelwert, sondern auch einen „wahrscheinlichen“ Fehler dieses Mittelwertes ermitteln könne. Dies ist aber, wie schon in der Einleitung ausgeführt wurde, nicht zulässig, da es sich ja überwiegend um sog. „systematische“ Fehlerquellen und nicht um zufällige Meßfehler handelt.

Wir geben in Abb. 8 eine Zusammenstellung der Ergebnisse aller neueren e/m -Bestimmungen; sie stimmen innerhalb ihrer wirklichen Fehlergrenzen von etwa 1 Promille ganz befriedigend überein¹. Man kann deshalb den Schluß ziehen, daß der tatsächliche Wert von e/m ziemlich sicher zwischen $1,758$ und $1,760 \cdot 10^7$ e.m.E. und daß er wahrscheinlich bei $1,7590 \cdot 10^7$ e.m.E. liegt. Wir schreiben daher:

$$\frac{e}{m} = (1,7590 \pm 0,0015) \cdot 10^7 \text{ e.m.E.}$$

Durch Kombination mit $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ e.s.E. erhält man hieraus für die Ruhmasse des Elektrons:

$$m = 9,108 \cdot 10^{-28} \text{ g.}$$

¹ Zusatz bei der Korrektur. J. A. BEARDEN [Physic. Rev. 55, 584 (1939)] ist aber der Ansicht, daß doch ein realer Unterschied zwischen dem „spektroskopischen e/m -Wert ($1,7583 \pm 0,0002$)“ und dem „ e/m -Wert für freie Elektronen ($1,75988 \pm 0,00017$)“ bestehe, wobei er seine eigenen Messungen zu der letzteren Gruppe rechnet.

IV. h/e -Bestimmungen.

Ausführliche Übersichten über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des PLANCKSchen Wirkungsquantums liegen vor einerseits in einem Handbuchartikel von R. LADENBURG (74), anderseits in dem schon erwähnten Bericht über die wahrscheinlichsten Werte der allgemeinen physikalischen Konstanten von R. T. BIRGE (20) und schließlich in einem kürzlich erschienenen Bericht über die Strahlungskonstanten von H. T. WENSEL (101). Die bei weitem genaueste von den verschiedenen Methoden ist die h/e -Bestimmung aus der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums; nur nach dieser Methode sind auch in den letzten 10 Jahren eine Reihe von Neubestimmungen durchgeführt worden. Die Bedeutung der übrigen Methoden (h/e aus dem lichtelektrischen Effekt, h/e aus Ionisations- und Resonanzspannungen, h/e aus WIENSchem Versch.-Gesetz und PLANCKScher Strahlungstheorie, $h/e^{4/3}$ aus STEFAN-BOLTZMANNschem Strahlungsgesetz und PLANCKScher Strahlungsformel) liegt in der Hauptsache darin, daß man nach all diesen verschiedenen Methoden innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen untereinander übereinstimmende Werte für das Wirkungsquantum h erhält.

15. h/e -Bestimmungen aus der kurzwelligen Grenze des Bremspektrums. Die neueren h/e -Bestimmungen sind ausschließlich nach der zuerst von E. WAGNER entwickelten Methode der „Isochromaten“ durchgeführt worden. Die Methode besteht bekanntlich darin, daß die Intensität einer bestimmten Röntgenwellenlänge als Funktion der an der Röntgenröhre liegenden Spannung ermittelt wird, während DUANE und seine Mitarbeiter umgekehrt bei festgehaltener Röhrenspannung die spektrale Intensitätsverteilung an der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Spektrums untersuchten.

Die Spannung V , bei der eine bestimmte Röntgenwellenlänge λ erstmalig auftritt, hängt mit dieser durch die einfache Beziehung

$$e \cdot V = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

zusammen. Solange noch keine absoluten Messungen der Röntgenwellenlängen vorlagen, war es naheliegend, die in diese Formel eingehende Wellenlänge mittels der BRAGGSchen Beziehung durch die Gitterkonstante d auszudrücken und d aus der makroskopisch gemessenen Dichte, der LOSCHMIDTSchen Zahl und dem Molekulargewicht des betreffenden Kristalls mit Hilfe der Formel

$$d^3 = \frac{M}{2L \Phi_{(\beta)} \cdot \rho}$$

(vgl. S. 39) zu berechnen. Ersetzt man in dieser Formel noch die LOSCHMIDTSche Zahl durch den Quotienten aus der FARADAY-Konstanten und der Elementarladung, und nimmt man an, daß die FARADAY-Konstante mit so großer Zuverlässigkeit bekannt ist, daß man sie mit der

Lichtgeschwindigkeit zusammen in einen bekannten konstanten Faktor hineinnehmen kann, so erhält schließlich die Gleichung für die kurzwellige Grenze die Form:

$$\frac{h}{e^{4/3}} = \text{const. } V \cdot \sin \vartheta.$$

Nach dieser Auffassung liefert also die gemessene Spannung zusammen mit dem Reflexionswinkel ϑ des Röntgenspektrometers den Quotienten

$h/e^{4/3}$. Diese Art der Auswertung ist aber nach Ansicht des Referenten nicht mehr genügend begründet, weil die Absolutwerte der Röntgenwellenlängen, wie auf S. 33 gezeigt ist, heute mit mindestens ebenso großer Zuverlässigkeit bekannt sind wie der Zahlenwert der FARADAY-Konstanten. Nach dem heutigen Stand liefern demnach die Messungen der kurzwelligen Grenze des Röntgenspektrums unmittelbar den Quotienten h/e , nämlich

$$\frac{h}{e} = \frac{2 d V \sin \vartheta}{c},$$

wo für d natürlich nun der absolute Wert der Gitterkonstanten des verwendeten Kristalls einzusetzen ist. Neubestimmungen der kurzwelligen Grenze sind in den letzten Jahren von FEDER (44) und SCHAIBERGER (90) in Deutschland und von KIRKPATRICK und ROSS (72, 73) und DU MOND und BOLLMANN (40) in Amerika durchgeführt worden.

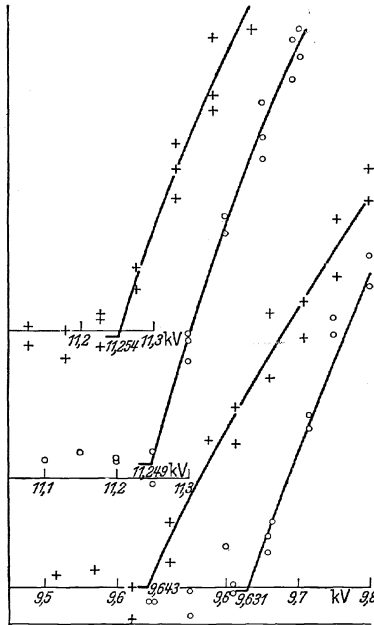


Abb. 9. h/e -Bestimmung nach der Methode der „Isochromaten“: Intensität einer Röntgenwellenlänge als Funktion der Röhrenspannung [Messungen von SCHAIBERGER (90)].

Die Arbeiten von FEDER und SCHAIBERGER sind beide im Würzburger Institut durchgeführt worden. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche; nur verwendete FEDER als Spannungsquelle eine Hochspannungs-Akkumulatorenbatterie, während SCHAIBERGER mit Transformatorenspannung arbeitete, die durch Ventile gleichgerichtet und mittels Kondensatoren geglättet wurde.

Einige der von SCHAIBERGER erhaltenen Ionisationskurven als Funktion der Röhrenspannung sind in Abb. 9 wiedergegeben; SCHAIBERGER gibt an, daß der größte Fehler in seiner Bestimmung der Grenzspannung durch die Unsicherheit der Gangbestimmung des Elektrometers verursacht wird. Als Fehlergrenzen für den Endwert h/e nimmt SCHAIBERGER 0,5 Promille an; darin sind enthalten:

Unsicherheit der Spannungsmessung	0,2	Promille
Unsicherheit der Spaltweitenkorrektur	0,03	„
Fehler durch Temperaturschwankungen des Kristalls	0,07	„

Als Spektrometerkristall wurde ein ausgesucht guter Steinsalzkristall verwendet. Die Messungen wurden an 4 verschiedenen Wellenlängen durchgeführt (WL_{β_1} , WL_{γ_1} , PtL_{γ_1} und PbL_{γ_1}).

KIRKPATRICK und ROSS arbeiteten mit einem Doppelspektrometer mit 2 Kalkspatkristallen und mit der Wellenlänge von AgK_{α} ; eine ihrer Ionisationskurven ist in Abb. 10 wiedergegeben. Als wahrscheinlichen Fehler für den Endwert h/e geben sie an: 0,1 Promille. Darin sind enthalten:

Statistische wahrscheinliche Fehler von	
11 Einzelbestimmungen	0,05 Promille
Wahrscheinliche Fehler der Spannungsmessung	0,02 „

Ganz besonders sorgfältige Messungen sind von DUMOND und BOLLMANN (40) durchgeführt worden. Sie verwenden ebenfalls ein Doppelspektrometer mit Kalkspatkristallen und arbeiten mit der K_{β_2} -Linie des Molybdäns und der L_{β_1} -Linie des Wolframs. Sie untersuchen besonders den Einfluß des begrenzten Auflösungsvermögens des Spektrometers. Das begrenzte Auflösungsvermögen hat nämlich zur Folge, daß aus dem kontinuierlichen Spektrum auch bei der besten Strahlausblendung keineswegs

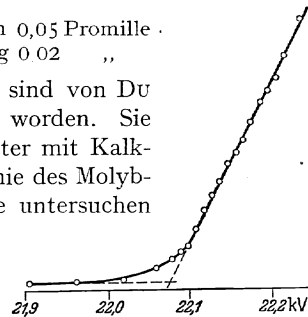


Abb. 10. Isochromate nach Messungen von KIRKPATRICK und ROSS (72, 73).

ein definierter, scharf begrenzter Bereich, sondern ein mehr oder weniger breiter Spektralbereich gesondert wird, dessen Intensität (vgl. Abb. 11) nach beiden Seiten hin ungefähr mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt. Auch wenn daher das Auflösungsvermögen des Spektrometers, gemessen an der Halbwertbreite seiner Spektralkurve, noch so groß ist, wird doch stets auch ein gewisser Teil der Strahlung von solchen Wellenlängen das Spektrometer passieren, die um ein Vielfaches der Halbwertbreite von der mittleren Wellenlänge entfernt liegen. Wenn nun — wie dies bei den Messungen an der kurzwelligen Grenze naturgemäß der Fall ist — die weit entfernt liegende Wellenlänge mit beträchtlich größerer Intensität vorhanden ist wie die mittlere Wellenlänge, auf die das Spektrometer eingestellt ist, dann können dadurch die Messungen empfindlich gestört werden. Eine Verminderung dieser Störung erzielten DUMOND und BOLLMANN dadurch, daß sie als Antikathode eine dünne, vom Glühfaden her aufgedampfte Wolframschicht auf einer massiven Nickelunterlage verwendeten. Die Neigung der Isochromate irgendeines Antikathodenmaterials ist nämlich, wie KULENKAMPFF gezeigt hat, proportional der Ordnungszahl des betreffenden Elements; an einer dünnen Schicht von höherer Ordnungszahl muß demnach die Isochromate zuerst, also unmittelbar an der Grenze, einen steilen Anstieg zeigen, um dann in demjenigen Voltabstand von der

Grenze, der dem Energieverlust der Elektronen in der dünnen Schicht entspricht, mit einem Knick in einen flacheren Verlauf überzugehen.

An der gemessenen Spannung werden ebenso wie bei KIRKPATRICK und ROSS die folgenden beiden Korrekturen angebracht: 1. Der Spannungsabfall am Glühfaden der Röntgenröhre (3 Volt), 2. die Austrittsarbeit der Elektronen (4,5 Volt), die zu der gemessenen Spannung zu addieren ist, wie von DUMOND und BOLLMANN eindringlich gezeigt und an einem hydraulischen Analogieversuch erläutert wird.

Die oben besprochene endliche Breite des vom Spektrometer durchgelassenen Bereichs hat zur Folge, daß die gemessenen Isochromaten nicht, wie man es für ideale Isochromaten zu erwarten hätte, unter einem steilen Winkel bzw. mit scharfem Knick in die Abszissenachse einmünden, sondern je nach der Höhe der Spannung mehr oder weniger ausgesprochen asymptotisch. DUMOND und BOLLMANN zeigen, daß das bisher übliche Verfahren, an die Isochromate in einem gewissen Abstand von ihrer Einmündung in die Abszisse eine Tangente zu legen und diese Tangente bis zum Schnitt mit der Abszissenachse zu verlängern, nur dann zu einwandfreien Resultaten führen würde, wenn die Isochromate von der kurzwelligen Grenze ab über einen genügend großen Abstand hinweg wirklich als geradlinig angenommen werden könnte. Dies ist aber nicht der Fall; schon aus früheren Untersuchungen ist nämlich bekannt, daß die Isochromaten in einigem Abstand von der Grenze ein „Knie“ zeigen, und von DUMOND und BOLLMANN ist außerdem noch ein weiteres Knie in unmittelbarer Nähe der Grenze festgestellt worden (vgl. Abb. 11). Es ist deshalb notwendig, die Verschmierung des Isochromatenverlaufs durch die endliche Breite des vom Spektrometer durchgelassenen Spektralbereichs (und zu einem kleinen Teil auch durch den endlichen Spannungsbereich der Glühelektronenquelle!) bei der Auswertung mit zu berücksichtigen. DUMOND und BOLLMANN geben eine analytische Behandlung des Verschmierungseffekts; sie diskutieren auch verschiedene Lösungsmethoden, die auf analytischen Entwicklungen beruhen, entscheiden sich aber schließlich für die graphische Auswertung der gemessenen Isochromaten, indem sie ihre 1. bzw. ihre 2. Ableitung auftragen, deren ausgesprochene Spitzen die Lage der tatsächlichen Grenzen mit großer Genauigkeit festzulegen gestatten. Die Endergebnisse der Messungen von DUMOND und BOLLMANN sind in Abb. 11 dargestellt. Dabei sind die Messungen an den beiden Röntgenwellenlängen in ein einziges Diagramm zusammengefaßt, etwa in der gleichen Weise, wie man beim lichtelektrischen Effekt die gemessene maximale Elektronenenergie als Funktion der Lichtwellenlänge aufträgt. Im linken Teil der Abbildung sind für die beiden verwendeten Spannungen die vom Spektrometer durchgelassenen Spektralbereiche wiedergegeben; die größere Breite bei der höheren Spannung erklärt zwanglos die stärkere Verschmierung der entsprechenden Isochromate. Die aus der 1. Ableitung (51 in Abb. 11) bzw. aus der 2. Ableitung (52) ermittelte Grenze der

oberen Isochromate ($\text{Mo}K_{\beta_2}$) liegt mit der in gleicher Weise ermittelten Grenze der unteren Isochromate ($\text{W}L_{\beta_1}$) zusammen auf der durch den

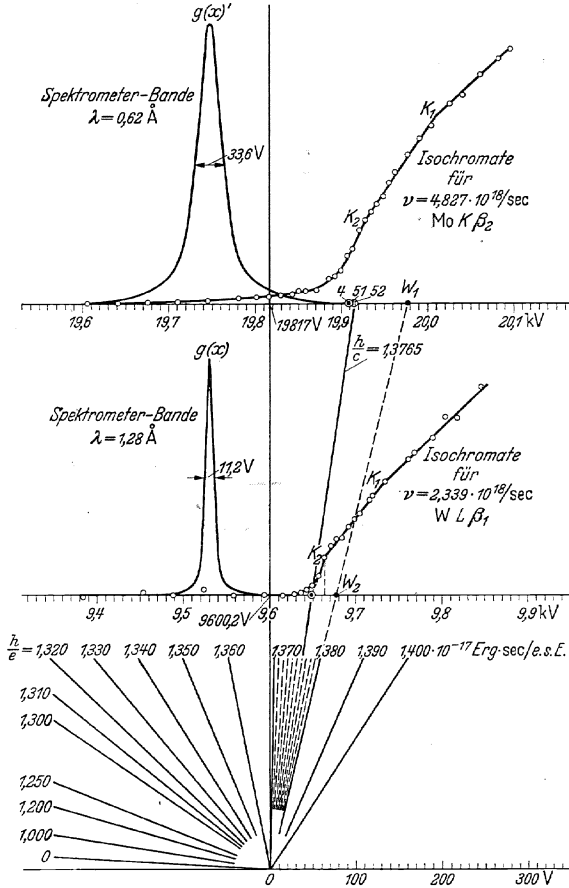


Abb. 11. h/e -Bestimmung von DuMOND und BOLLMANN (40).

Nullpunkt gehenden Geraden $h/e = 1,3762 \cdot 10^{-17} \text{ erg} \cdot \text{sec}/\text{el.st.E.}$ Auf die Schnittpunkte W_1 und W_2 mit den beiden Spannungsachsen kommen wir auf S. 74 noch zurück.

Wir geben nebenstehend eine Übersicht über die Ergebnisse der verschiedenen h/e -Bestimmungen aus der kurzwelligen Grenze des Bremspektrums.

Tabelle 5.

Autoren	$h/e \cdot 10^{17}$
FEDER	1,3766
KIRKPATRICK und ROSS	1,3756
SCHAITBERGER	1,3783
DuMOND und BOLLMANN	1,3762

Die Ergebnisse von FEDER, KIRKPATRICK und ROSS und von SCHAIBERGER sind auf das System der absoluten Röntgenwellenlängen umgerechnet, um sie mit denen von DUMOND und BOLLMANN vergleichen zu können; an den Ergebnissen von FEDER und SCHAIBERGER war außerdem noch die Spannungskorrektur von 4,5 Volt wegen der Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Glühfaden (vgl. oben S. 62) anzubringen.

Wie oben schon erwähnt, müssen die neuesten Versuche von DUMOND und BOLLMANN sowohl in bezug auf die apparative Anordnung wie in bezug auf die Genauigkeit der Auswertung als die zuverlässigsten angesehen werden. Ihr Ergebnis $h/e = 1,3762 \cdot 10^{-17}$ paßt freilich, wie auf S. 74 noch gezeigt wird, nicht in das System der übrigen atomaren Konstantenwerte hinein, während sich der Wert von SCHAIBERGER gerade noch einfügen würde. Die Genauigkeitsgrenze dürfte bei diesen Versuchen bei etwa 1 Promille liegen.

16. Übersicht über die Ergebnisse der h/e -Bestimmungen nach anderen Methoden. Wir geben in der folgenden Tabelle noch eine Übersicht der Resultate von einigen h/e -Bestimmungen nach anderen Methoden, denen aber, wie oben schon erwähnt, wegen ihrer geringeren Genauigkeit keine entscheidende Bedeutung zukommt. Wir verwenden dabei die Zahlenwerte, die H. T. WENSEL in einem kürzlich erschienenen Bericht (101) angegeben hat.

Tabelle 6.

Autor	Jahr	Methode	$h/e \cdot 10^{17}$
MILLIKAN (77) . . .	1916	Lichtel. Effekt	$1,3777 \pm 0,006$
OLPIN (81)	1930	Lichtel. Effekt	$1,3748 \pm 0,006$
LAWRENCE (75) . . .	1926	Ionis.-Spannung	$1,3753 \pm 0,004$
Mittelwert (101) . . .	1899—1922	WIENSCHES Versch.-Gesetz	$1,3769 \pm 0,005$
Mittelwert (101) . . .	1898—1919	STEFAN-BOLTZMANN'SCHES Strahlungsgesetz	$1,3775 \pm 0,004$
WENSEL u. ROESER (101)	1939	Strahlungskonstante aus optisch-pyrometrischen Messungen	$1,3771 \pm 0,004$

Wegen der näheren Diskussion dieser Methoden muß auf die Berichte von R. T. BIRGE (20) und H. T. WENSEL (98) verwiesen werden, in denen sich auch ein ausführlicher Literaturnachweis dazu findet. Die Ergebnisse dieser sämtlichen Messungen sind innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der h/e -Bestimmungen aus der kurzwelligen Grenze des Bremsspektrums. Es ist aber doch bemerkenswert, daß auch diese Resultate durchweg etwas niedriger liegen, als man nach den heute als gesichert geltenden Werten für e , e/m usw. aus der RYDBERG-Beziehung erwarten sollte (vgl. Abb. 14 und S. 73).

V. Weitere Kombinationen von h , m und e .

17. h/m -Bestimmungen aus dem COMPTON-Effekt und aus DE BROGLIE-Wellenlänge und Geschwindigkeit. Für die Bestimmung des Quotienten aus h und m gibt es 2 Methoden. Die eine beruht auf der Theorie des COMPTON-Effekts, nach der die Wellenlängenänderung bei der Streuung harter Röntgenstrahlen unter 90° $\Delta\lambda = \frac{h}{mc}$ sein soll; die zweite, von F. KIRCHNER (68) vorgeschlagene beruht auf der Kombination einer Wellenlängenmessung an Elektronen ($\lambda = \frac{h}{mv}$) mit einer Geschwindigkeitsmessung.

Die genauesten Messungen nach der ersten Methode sind von ROSS und KIRKPATRICK (89) durchgeführt worden. Sie arbeiteten mit den

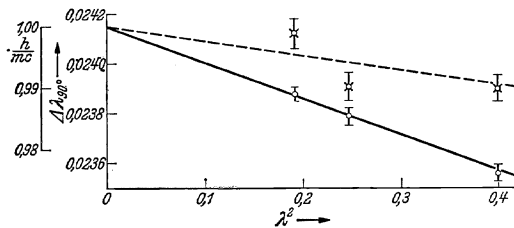


Abb. 12. Wellenlängenabhängigkeit der COMPTON-Verschiebung [ROSS und KIRKPATRICK (89)].

K_β -Linien von Molybdän (0,634 Å.E.), Silber (0,496 Å.E.) und Zinn (0,435). Bei der Aufnahme des Streuspektrums dieser Linien an Kohlenstoff stellten sie fest, daß die Wellenlängenänderung beim Streuprozess nicht unabhängig von der Wellenlänge ist, wie man nach der elementaren Theorie des COMPTON-Effekts erwarten sollte, sondern mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. In der Abb. 12 ist die gemessene COMPTON-Verschiebung für 90° als Funktion von λ^2 aufgetragen; durch die 3 Meßpunkte läßt sich eine Gerade ziehen, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse nach ROSS und KIRKPATRICK den gesuchten Wert $\frac{h}{mc}$ für die Wellenlänge $\lambda = 0$ liefern soll. (Die an Beryllium erhaltenen Meßpunkte streuen so stark, daß sie keine überzeugende Bestätigung der Richtigkeit dieser Extrapolation liefern können.) Wenn man annimmt, daß die Extrapolation berechtigt ist, dann liefert der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den Wert $\Delta\lambda_{90^\circ} = \frac{h}{mc} = 0,02415$ Å.E. Durch Multiplikation mit c erhält man hieraus: $h/m = 7,240$. Dieser Wert ist aber noch auf die absolute Wellenlängenskala umzurechnen, da ROSS und KIRKPATRICK ihre Messungen auf die Kristallgitter-Wellenlängenskala bezogen haben; dadurch wird schließlich $h/m = 7,255$. Wenn die Extrapolation berechtigt ist, wird man nach Abb. 12 annehmen können, daß dieses Resultat auf etwa $+0,3\%$ zuverlässig ist. (ROSS und KIRKPATRICK geben im Text ihrer Arbeit an, daß der Schnittpunkt der

durch die Meßpunkte am Kohlenstoff gelegten Geraden bei $0,02418 \pm 0,00004 \text{ \AA.E.}$ liege; es ist aber aus ihrer Abbildung nicht ersichtlich, wie dieser Zahlenwert zustande kommt. Mit diesem Wert würde sich ergeben: $h/m = 7,264$.)

Die zweite Methode beruht auf einfacheren Grundlagen: Sie enthält lediglich eine Wellenlängenmessung und eine direkte Geschwindigkeitsmessung, deren Kombination unmittelbar den gesuchten Wert für h/m liefert. Leider liegt bisher nur eine einzige einwandfreie Messung nach dieser Methode vor, die von J. GNAN (50) auf Veranlassung des Referenten durchgeführt worden ist. Um gute Beugungsbilder bei der Durchstrahlung dünner Kristallschichten zu erhalten, arbeitete GNAN mit Elektronen, deren Geschwindigkeit bei $0,3\text{--}0,4 c$ lag. Die Beugungsbilder — es handelt sich um DEBYE-SCHERRER-Diagramme — wurden photometrisch ausgemessen. Die Geschwindigkeit wurde nach der vom Referenten entwickelten Methode (vgl. S. 43) gemessen; leider konnte wegen der großen Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und mit den zu der Messung verwendeten Hilfsmitteln keine sehr große Genauigkeit erzielt werden. Nimmt man für das für die Beugungsmessungen verwendete Wismutgitter die von JETTE und FOOT (60) in der Kristallgitterskala bestimmte Gitterkonstante $2d = 4,5353 \text{ \AA.E.}$ an, und rechnet man schließlich noch auf die absolute Wellenlängenskala um, dann liefern die GNANSchen Messungen das Ergebnis $h/m = 7,267$. Die Fehlergrenze dieses Resultats hat GNAN zu $0,4\%$ angegeben.

18. Bestimmung von $h/m \cdot h/e$ aus der DE BROGLIE-Wellenlänge und der Entladungsspannung durch STEN V. FRIESEN. Sehr genaue Wellenlängenmessungen an Kathodenstrahlen sind von STEN V. FRIESEN

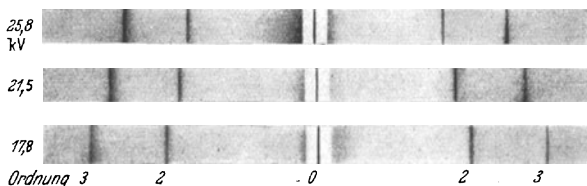


Abb. 13. Kristallgitterspektren von Elektronenstrahlen verschiedener Voltgeschwindigkeit [STEN V. FRIESEN (45)].

(45) in Uppsala durchgeführt worden. Seine Kathodenstrahlen wurden durch 2 Spalte von $0,03$ bzw. $0,016 \text{ mm}$ Breite im Abstand von $10,5 \text{ cm}$ sehr fein ausgeblendet; als Beugungsgitter verwendete er einen besonders guten Bleiglanzkrystall, der mit heißer konzentrierter Salzsäure geätzt wurde. In Abb. 13 sind einige der von ihm an diesem Kristall erhaltenen Beugungsspektren wiedergegeben. Die Ausmessung dieser Spektren liefert nach Umrechnung der Gitterkonstanten auf die absolute Skala die Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{m v}$. Wenn wir hier zunächst von der Änderung der Masse des Elektrons mit der Geschwindigkeit absehen, dann liefert

die Spannungsmessung

$$\frac{m}{2} v^2 = eV \quad \text{oder} \quad m \cdot v = \sqrt{2 e m V}.$$

Setzt man dies oben ein, so erhält man

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{e m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2 V}} \quad \text{oder} \quad \frac{h}{m} \cdot \frac{h}{e} = 2 V \cdot \lambda^2.$$

Bei Berücksichtigung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Masse m ist zu setzen:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 e m_0 V \left(1 + \frac{e V}{2 m_0 c^2}\right)}};$$

infolgedessen tritt auf der rechten Seite der Gleichung für $h/m \cdot h/e$ der Faktor $1 + \frac{e V}{2 m_0 c^2}$ hinzu, in dem aber e/m nicht sehr genau bekannt zu sein braucht.

STEN VON FRIESEN hat seine Messungsergebnisse in anderer Weise ausgewertet; er berechnet aus der gemessenen DE BROGLIE-Wellenlänge mit Hilfe der RYDBERG-Formel und mit der Annahme, daß $e/m = 1,7592 \cdot 10^7$ ist, die Elektronenladung e und das Wirkungsquantum h . Er erhält mit $R = 109,737$, $c = 2,998 \cdot 10^{10}$ und dem angegebenen e/m -Wert $1,7592 \cdot 10^7$:

$$e = (4,7963 \pm 0,005) \cdot 10^{-10} \text{ el.st.E.}, \quad h = 6,610 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec.}$$

Die Auswertung in der oben angedeuteten Weise liefert:

$$\frac{h}{m} \cdot \frac{h}{e} = 1,0017 \cdot 10^{-16}.$$

Die maximalen Fehlergrenzen ergeben allerdings bei dieser Auswertungsmethode ein ungünstigeres Bild als bei der FRIESENSCHEN Berechnung von e . Die verschiedenen Fehlerquellen sind von STEN VON FRIESEN ausführlich diskutiert worden.

Fehler in der Wellenlängenbestimmung:

Unsicherheit des Abstandes Kristall—Platte	0,3 Promille
Unsicherheit der Gitterkonstanten	0,3 „
Unsicherheit in der Ausmessung der Spektren	0,4 „

Fehler in der Spannungsmessung:

Normalelement	0,1 „
Potentiometer	0,1 „
Vergleichswiderstand	0,2 „
Hochohm. Widerstand	0,3 „
Temperaturkoeffizient des Widerstandes	0,1 „
Kontaktpotentiale	0,1 „

Da in das Endresultat die Wellenlänge quadratisch, die Spannung nur in der 1. Potenz eingeht, sind die Fehler in der Wellenlängenmessung

von überwiegendem Einfluß. Nimmt man mit STEN VON FRIESEN den gesamten Fehler der Spannungsmessung zu 0,5 Promille an, so ergibt sich der maximale Gesamtfehler für $h/m \cdot h/e$ zu 2,5 Promille.

19. Bestimmung von $e/m \cdot e/h$ aus Messungen der magnetischen Ablenkung von Photoelektronen, die durch Röntgenstrahlen ausgelöst werden. Wenn Röntgenstrahlen von der Frequenz ν auf Materie fallen, lösen sie bekanntlich Photoelektronen aus, deren Energie gleich dem um die Ablösungsarbeit verminderten Produkt $h\nu$ ist. Da in der Hauptsache die Elektronen der inneren Schalen beim lichtelektrischen Effekt in Erscheinung treten, kann die Ablösungsarbeit unmittelbar als $h\nu$ -Energie der betreffenden Absorptionsgrenze (also z. B. der K -Absorptionsgrenze usw.) hingeschrieben werden. Man erhält also

$$\frac{m}{2} v^2 = h (\nu - \nu_{K, L, \dots}).$$

Von M. DE BROGLIE ist zuerst gezeigt worden, daß man ein regelrechtes Photoelektronenspektrum erhält, wenn man die von monochromatischen Röntgenstrahlen aus dünnen Schichten ausgelösten Photoelektronen im Magnetfeld einen Halbkreis durchlaufen läßt und dann auf einer photographischen Platte auffängt. Für die magnetische Ablenkung der Elektronen in einem homogenen Magnetfeld, das senkrecht zu ihrer Bahnebene verläuft, gilt bekanntlich die Beziehung:

$$\frac{mv}{e} = eH.$$

Die magnetischen Elektronenspektren sind von verschiedenen Forschern — am eingehendsten von H. R. ROBINSON — untersucht worden. Zur Ermittlung bzw. zur Prüfung der Zahlenwerte der atomaren Konstanten sind die magnetischen Elektronenspektren einerseits von KRETSCHMAR (71), anderseits von ROBINSON und seinen Mitarbeitern (84—87) benutzt worden. KRETSCHMAR arbeitete mit der K -Strahlung des Molybdäns und benutzte seine Messungen zu einer e/m -Bestimmung, indem er den Wert für h/e (vgl. unten) aus den Messungen der kurzwelligen Grenze des Röntgenspektrums übernahm (er erhielt mit $h/e = 1,3737 \cdot 10^{-17}$: $e/m = 1,7570 \cdot 10^7$ e.m.E.). ROBINSON und seine Mitarbeiter benutzten die K -Strahlung von Cr, Cu und Mo und konnten dadurch einige Unsicherheiten eliminieren, die durch nicht genügend genau bekannte Absorptionsgrenzen verursacht werden. Wenn man den Wert von v aus der Energiegleichung in die Gleichung für die magnetische Ablenkung einsetzt und etwas anders schreibt, erhält man

$$\frac{e}{m} \cdot \frac{e}{h} = \frac{2(\nu - \nu_{K, \dots})}{e^2 H^2}.$$

Wenn wir wieder die absoluten Röntgenwellenlängen (und damit auch die in der Formel stehenden Frequenzen) als sehr genau bekannt annehmen, dann stehen auf der rechten Seite nur die gemessenen Größen e

und H ; die hier beschriebenen Messungen an Photoelektronen liefern demnach $e/m : h/e$. Die Auswertung der Messungen in diesem Sinne liefert nach ROBINSON (87):

$$\frac{e/m}{h/e} = (3,822 \pm 0,004) \cdot 10^{34},$$

wenn die Elementarladung in e.s.E. eingesetzt wird.

VI. Die Beziehungen zwischen den atomaren Konstanten und ihren Kombinationen.

Außer den Beziehungen zwischen den Konstanten, die schon bei den einzelnen Messungen besprochen worden sind, spielt noch eine grundlegende spektraltheoretische Beziehung eine sehr wichtige Rolle, die sog. RYDBERG-Formel. Die RYDBERG-Zahl charakterisiert bekanntlich den tiefsten Energieterm des Wasserstoffatoms; sie kann deshalb unmittelbar den spektroskopischen Beobachtungen über die Lage der Seriegrenze entnommen bzw. aus den Messungen der Wellenlänge verschiedener Linien der gleichen Serie mit sehr großer Genauigkeit berechnet werden. Es ergibt sich $R_H = 109677,759$. Nach der BOHR-SOMMERFELD-schen Theorie der Lichtemission des Wasserstoffatoms sollte nun die RYDBERG-Zahl $R_\infty = R_H \cdot \frac{m_H + m}{m_H}$ für ein Atom, dessen Kernmasse sehr groß gegen die Elektronenmasse ist, gegeben sein durch

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 e^5}{h^3 c^2 e/m} = \frac{2\pi^2 e^2}{c^2 (h/e)^3 e/m}.$$

Solange noch Zweifel bestanden, ob der MILLIKANSche e -Wert oder der aus den absoluten Röntgenwellenlängenmessungen berechnete Wert richtig sei (vgl. S. 29), lag³es nahe, in diese Formel den aus Messungen an der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums entnommenen h/e -Wert und den an Kathodenstrahlen gemessenen e/m -Wert einzusetzen, um so zu einem völlig unabhängigen e -Wert zu gelangen. Dieser Weg wurde vom Referenten (70) im Jahre 1932 beschritten, und es wurden dabei für die Messungen an der kurzwelligen Grenze die schon damals vorliegenden absoluten Röntgenwellenlängenwerte als richtig angenommen. Auf diese Weise ergab sich mit $R_\infty = 109737,4$ und $e/m = 1,7585 \cdot 10^7$ e.m.E. aus den damals vorliegenden Messungen von DUANE und seinen Mitarbeitern ($h/e = 1,3787 \cdot 10^{-17}$):

$$e = 4,798 \cdot 10^{-10} \text{ el.st.E.}$$

bzw. aus den Messungen von FEDER ($h/e = 1,3755 \cdot 10^{-17}$):

$$e = 4,782 \cdot 10^{-10} \text{ el.st.E.}$$

Eine klare Entscheidung zwischen dem Röntgenwert ($4,80 \cdot 10^{-10}$) und dem MILLIKANSchen Wert $4,77 \cdot 10^{-10}$ war infolgedessen nicht möglich. Um zu einer Entscheidung zu kommen, führten KIRKPATRICK und ROSS

die auf S. 61 erwähnte neue h/e -Bestimmung durch. Sie erhielten einen noch kleineren h/e -Wert wie FEDER, brachten auch an dem DUANESchen Wert eine beträchtliche Korrektur an, die ihn unter den FEDERSchen Wert herabdrückte, und zogen daraus den Schluß, daß der MILLIKANSche e -Wert richtig und der aus den absoluten Röntgenwellenlängen berechnete Wert zu groß ist. Dieser Schluß kann aber nicht mehr aufrecht erhalten werden; man muß wahrscheinlich umgekehrt den Fehler in der h/e -Bestimmung suchen (vgl. unten S. 73).

Von W. N. BOND (28) und R. T. BIRGE (21) sind insbesondere die Beziehungen zwischen h und e mittels einer graphischen Methode eingehend diskutiert worden. Da hier ebenfalls die RYDBERG-Beziehung mitverwendet wurde, machte sich die eben erwähnte Schwierigkeit, die gemessenen Werte von e , h/e und e/m miteinander in die durch die RYDBERG-Formel geforderte Übereinstimmung zu bringen, auch hier bemerkbar¹. W. N. BOND (29, 30) hat den Vorschlag gemacht, diese Schwierigkeit durch die Annahme zu beseitigen, daß das gemessene e/m nicht die wahre spezifische Ladung des Elektrons, sondern nur 136/137 des wahren Wertes darstelle; er glaubte, diesen Vorschlag durch den Hinweis auf eine Theorie von EDDINGTON begründen zu können. Der BONDSche Vorschlag ist auch von R. T. BIRGE (23) mit zur Diskussion gestellt worden; nach BIRGE müßte aber außerdem auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die RYDBERG-Formel ungenau ist und vielleicht einer Korrektur von der Größenordnung 136/137 bedarf.

Gegenüber solchen sehr weitgehenden Folgerungen, hat STEN VON FRIESEN (46) den vorsichtigeren Standpunkt des Experimentators eingenommen. Er schlägt auf Grund der bis zum Jahre 1936 vorliegenden Messungsergebnisse vor, die folgenden Zahlenwerte als richtig anzunehmen:

$$e = (4,800 \pm 0,005) \cdot 10^{-10} \text{ el.st.E.}$$

$$e/m = (1,7585 \pm 0,002) \cdot 10^7 \text{ e.m.E./g}$$

$$\text{und} \quad h = (6,610 \pm 0,015) \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec.}$$

Gegen dieses Wertesystem ist von BIRGE (26) der Einwand erhoben worden, daß es nicht exakt der RYDBERG-Beziehung genüge. v. FRIESEN hat darauf erwidert (47), daß die Beziehung zwar nicht exakt, aber doch innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen durch seine Zahlenwerte erfüllt sei.

Einen anderen Weg zur Vermeidung der erwähnten Schwierigkeit hat K. SHIBA (93—95) eingeschlagen. Er verwirft die h/e -Bestimmungen von vornherein als unzuverlässig, ohne allerdings eine wirklich überzeugende Begründung dafür zu geben, und kombiniert dann die übrigen Bestimmungen so miteinander, daß h eliminiert wird. Auf diese Weise

¹ Zusatz bei der Korrektur. Eine besonders eingehende und sorgfältige Diskussion mit Hilfe von „BIRGE-BOND-Diagrammen“ ist neuerdings von F. G. DUNNINGTON [Rev. Modern Physics 11, 65 (1939)] durchgeführt worden.

erhält er außer den beiden direkten Messungen $e = 4,8030 \cdot 10^{-10}$ und $e/m = 1,7590 \cdot 10^7$ noch die folgenden Kombinationen dieser beiden Größen:

$$\begin{aligned} e^2 (e/m)^3 &= 1,2525 \cdot 10^3 \\ e^{-1} (e/m)^4 &= 1,9950 \cdot 10^{38} \\ e (e/m)^2 &= 1,4843 \cdot 10^5 \\ e^2 (e/m)^{-1} &= 1,3004 \cdot 10^{-26}. \end{aligned}$$

Mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt er hieraus als „wahrscheinlichste“ Werte:

$$\begin{aligned} e &= 4,8025 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.E.} \\ e/m &= 1,7589 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.} \\ \hbar &= 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec.} \end{aligned}$$

Den besten Überblick über alle Einzelbestimmungen der atomaren Grundkonstanten gestattet aber ohne Zweifel eine Darstellungsmethode, die ganz kürzlich von J. W. M. DUMOND (38) vorgeschlagen worden ist¹. DUMOND schreibt zunächst die Auswertung der verschiedenen Bestimmungsmethoden der atomaren Konstanten in der folgenden Form:

$$\begin{array}{lll} e = A_1 & (1) & e m^{-1} = A_5 & (5) \\ e^{-1} \hbar = A_2 & (2) & e^2 m^{-1} \hbar^{-1} = A_6 & (6) \\ e^{-1/2} m^{-1/2} \hbar = A_3 & (3) & e^4 m \hbar^{-3} = A_7 & (7) \\ m^{-1} \hbar = A_4 & (4) & & \end{array}$$

Stellen nun e_0 , m_0 und \hbar_0 willkürlich festgelegte Werte in der Nähe der tatsächlichen Werte dar, so ist die relative Abweichung x_e eines gemessenen Wertes e von diesem festgelegten Wert gegeben durch

$$x_e = \frac{e - e_0}{e_0}$$

und entsprechend: $x_m = \frac{m - m_0}{m_0}$ und $x_{\hbar} = \frac{\hbar - \hbar_0}{\hbar_0}$. In analoger Weise können die relativen Abweichungen der gemessenen Konstanten A_i von den durch die willkürlich festgelegten e_0 , m_0 und \hbar_0 bestimmten Konstantenwerten A_{i0} geschrieben werden:

$$a_i = \frac{A_i - A_{i0}}{A_{i0}}.$$

In einem dreidimensionalen rechtwinkligen Koordinatensystem mit x_e , x_m und x_{\hbar} stellt nun jede der Gleichungen (1)–(7) eine Fläche dar, die innerhalb eines kleinen Bereichs um $x_e = x_m = x_{\hbar} = 0$ in ausreichender Genauigkeit durch ihre Tangentialebene ersetzt werden kann. Mittels TAYLOR-Entwicklung erhält man als Gleichungen für die den Gleichungen

¹ Herrn J. W. M. DUMOND bin ich für die Erlaubnis, seine Ergebnisse schon vor ihrer Veröffentlichung zu verwenden, und für seine freundliche Hilfsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet.

(1)–(7) entsprechenden Tangentialebenen:

$$\begin{array}{ll} x_e = a_1 & (1) \\ x_h - x_e = a_2 & (2) \\ x_h - \frac{1}{2} x_e - \frac{1}{2} x_m = a_3 & (3) \\ x_h - x_m = a_4 & (4) \end{array} \qquad \begin{array}{ll} x_e - x_m = a_5 & (5) \\ 2x_e - x_m - x_h = a_6 & (6) \\ x_m + 4x_e - 3x_h = a_7 & (7) \end{array}$$

Jede dieser Ebenen hat eine andere Orientierung, die durch die Koeffizienten der x_i , also durch die in die Bestimmung eingehenden Potenzen von e , m und h festgelegt wird. Eine Änderung in dem gemessenen Wert A_i verursacht eine Verschiebung der betreffenden Ebene in der Richtung ihrer Normalen, so daß die Ebene parallel zu ihrer ursprünglichen Lage bleibt. 3 oder mehr Ebenen stimmen in einem gemeinsamen Wertesatz e , m und h überein, wenn sie sich in einem gemeinsamen Punkte x_e , x_m , x_h schneiden.

Die 5 Ebenen, die den Gleichungen (2)–(6) entsprechen, sind nun aber sämtlich parallel zu einer gemeinsamen Achse; die Richtung dieser gemeinsamen Achse ist so, daß sie mit den 3 positiven Achsen x_e , x_m und x_h den gleichen Winkel einschließt. Die Verschiebungen, die diese 5 Ebenen durch Veränderungen der gemessenen A_i -Werte erleiden, können deshalb unverzerrt durch die Schnittgeraden dieser Ebenen mit einer senkrecht zu ihrer gemeinsamen Achse liegenden Ebene zur Darstellung gebracht werden. In der auf diese Weise entstehenden Zeichnung (Abb. 14)¹ entsprechen dann den verschiedenen parallelen Geraden die verschiedenen Werte A_i jeder einzelnen Methode, während jeder Methode eine andere Richtung der Schnittgeraden zukommt. Wenn 3 oder mehr Schnittgerade durch einen gemeinsamen Punkt hindurchgehen, dann bedeutet dies für die betreffenden Methoden, daß ihre Ergebnisse untereinander in Übereinstimmung sind, d. h. zu einem gemeinsamen Wertesatz e , m , h führen.

Die bisher nicht berücksichtigten Ebenen (1) $x_e = a_1$ und (7) $x_m + 4x_e - 3x_h = a_7$, welche *nicht* parallel zu der gemeinsamen Achse der übrigen Ebenen liegen, schneiden sich in einer Geraden, die gegen die Zeichenebene der Abb. 14 geneigt ist; diese Schnittgerade wird nun ebenfalls noch auf die Zeichenebene projiziert. Es ist dann ohne weiteres klar, daß die durch die Gleichungen (1) und (7) dargestellten Messungsergebnisse dann und nur dann mit den verschiedenen, durch die Gleichungen (2) bis (6) dargestellten Ergebnissen im Einklang sind, wenn die eben erwähnte Schnittgerade durch den gemeinsamen Schnittpunkt der diesen Gleichungen entsprechenden Geraden hindurchgeht.

Bei einigen Methoden sind die Fehlergrenzen mit angegeben, bei den genaueren Methoden, bei denen eine ganze Anzahl von Einzelbestimmungen verschiedener Forscher vorliegen, dagegen nicht. Im letz-

¹ Gegenüber der ursprünglichen Abbildung DUMONDS ist geändert: Die Eintragung des BEARDENSCHEN e/m -Wertes, des h/m -Wertes von GNAN (vgl. S. 66) und des h/m -Wertes von KIRKPATRICK und ROSS (vgl. S. 65).

teren Fall geben die Abweichungen der Einzelwerte voneinander schon einen Begriff von der Zuverlässigkeit der betreffenden Werte.

Die Abbildung zeigt nun außerordentlich anschaulich, daß mit den von DuMOND angenommenen Standardwerten $e_0 = 4,8029 \cdot 10^{-10}$,

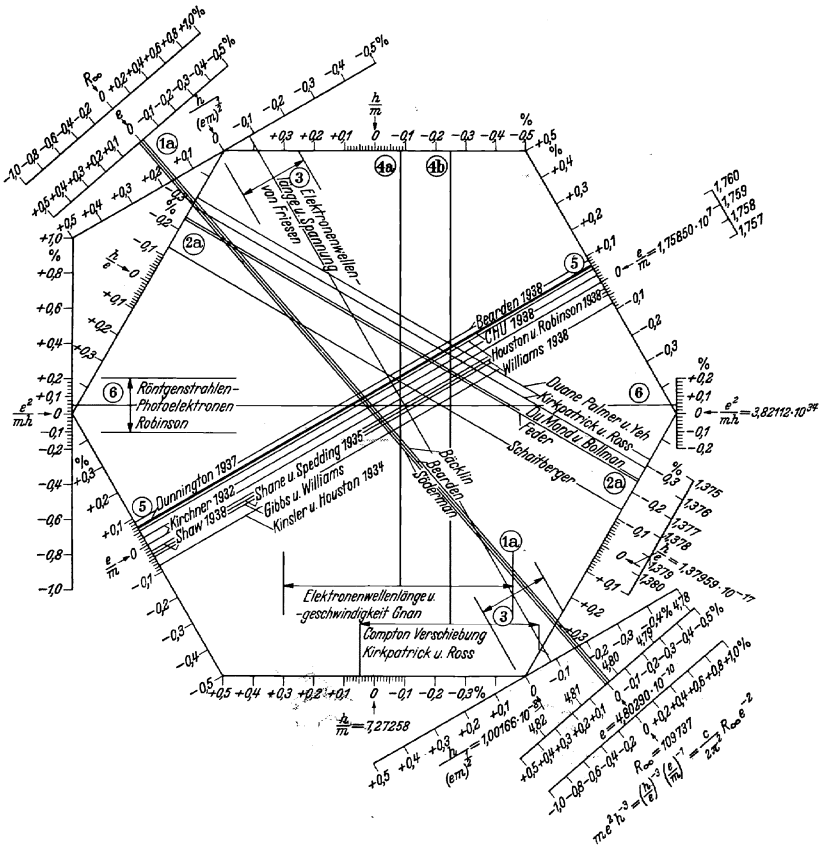


Abb. 14. Zusammenstellung der Messungsergebnisse über die Zahlenwerte atomarer Konstanten und ihrer gegenseitigen Beziehungen [DuMOND (38)].

$m_0 = 9,11096 \cdot 10^{-28}$, $h_0 = 6,62602 \cdot 10^{-27}$ (bzw. $e/m = 1,7585 \cdot 10^7$, $h/m = 7,27258$, $h/e = 1,37959 \cdot 10^{-17}$) alle Einzelbestimmungen der verschiedenen Konstantenkombinationen in sehr guter Übereinstimmung sind außer den h/e -Bestimmungen aus der kurzwelligen Grenze des Röntgenbremspektrums und der h/m -Bestimmung aus dem COMPTON-Effekt. Bei der letzteren liegt die Abweichung innerhalb der ziemlich weiten Fehlergrenzen. Von den Einzelmessungen der h/e -Gruppe kann allenfalls die Messung von SCHAITBERGER als gerade noch mit dem obigen Standardwertesatz vereinbar angesehen werden; die Abweichung des neuesten

Wertes von DUMOND und BOLLMANN ist aber zu groß, als daß sie auf irgendwelche erfaßbaren Fehler zurückgeführt werden könnte. Die Abweichung liegt in der Richtung, daß eine bestimmte Röntgenlinie von der Frequenz ν schon bei einer niedrigeren Röhrenspannung auftritt, als man es nach dem Standardwert für h/e der Abb. 14 erwarten sollte. Diejenige Röhrenspannung, bei der die von DUMOND und BOLLMANN gemessenen Linien erstmalig auftreten sollten, ist in der Abb. 11 durch W_1 bzw. W_2 bezeichnet; sie ist bei 20000 Volt um 70 Volt und bei 10000 Volt um 35 Volt größer als die beobachtete Minimumspannung. Die beiden „theoretischen“ Spannungswerte liegen so weit von der tatsächlichen Spannungsgrenze ab, daß die Abweichung keineswegs auf irgendwelche trivialen Meßfehler zurückgeführt werden kann. Es ist sehr schwer, für diese Diskrepanz eine plausible Erklärung zu finden. Man müßte nämlich eine Erklärung dafür geben, daß die auf die Antikathode aufprallenden Elektronen oder einige davon eine um 35—70 Volt *größere* Energie besitzen, als der angelegten Beschleunigungsspannung entspricht. Zweifellos werden von den von der Antikathode ausgehenden Röntgenstrahlen an der Kathode einige Elektronen lichtelektrisch ausgelöst, die zum Teil noch erheblich größere Anfangsgeschwindigkeiten haben; es ist aber nichts darüber bekannt, daß solche lichtelektrisch ausgelösten Elektronen gerade eine Anfangsenergie von 35—70 Volt hätten, und außerdem reicht ihre Zahl bei weitem nicht zur Erklärung des beobachteten Effektes aus, wie DUMOND und BOLLMANN durch besondere Versuche gezeigt haben. Eine andere, von DUMOND und BOLLMANN diskutierte Erklärungsmöglichkeit wäre die, daß sich an der Oberfläche der Antikathode eine dünne, vom massiven Metall isolierte Schicht ausbildet, die sich unter dem Einfluß der die Primärstrahlung überwiegenden Sekundäremission positiv auflädt und dadurch den ankommenden Primärelektronen eine zusätzliche Beschleunigung erteilt. Eine solche Aufladung müßte aber von der primären Stromstärke abhängig sein — und die Größe der „Verschiebung“ der kurzwelligen Grenze ist von DUMOND und BOLLMANN ausdrücklich als unabhängig von der Stromstärke in der Röntgenröhre festgestellt worden.

Zum Schluß geben wir noch eine Zusammenstellung der Zahlenwerte der atomaren Konstanten, soweit sie nach dem jetzigen Stand der Messungen als gesichert gelten können.

Aus der Kombination der absoluten Wellenlängenmessungen der Röntgenstrahlen mit den kristallspektroskopischen Messungen ergibt sich die Gitterkonstante des Kalkspats zu

$$d = 3,0356 \pm 0,0001 \text{ \AA.E.}$$

Mit der Annahme, daß das Gitter des Kalkspats ein ideales Kristallgitter ist (vgl. hierzu S. 36), errechnet sich hieraus

$$L = (6,022 \pm 0,005) \cdot 10^{23}.$$

(Das L bezieht sich dabei auf ein Mol der chemischen Atomgewichtsskala!) Mit $F = (9649 \pm 1)$ e.m.E. = $2,8926 \cdot 10^{14}$ e.s.E. pro Mol ergibt sich hieraus:

$$e = (4,803 \pm 0,004) \cdot 10^{-10} \text{ e.s.E.}$$

Nach Umrechnung der LOSCHMIDT'schen Zahl auf die physikalische Massenskala erhält man:

$$m_H = \frac{H^1}{L \cdot 1,00027} = \frac{1,00813}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,00027} = 1,6736 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Mit $H^1 = 1,00813$ ergibt sich ferner:

$$\frac{e}{m_H} = \frac{F \cdot 1,00027}{1,00813} = (9573,8 \pm 1) \text{ e.m.E.}$$

Kombiniert man dies mit

$$\frac{e}{m} = 1,759 \cdot 10^7 \text{ e.m.E.,}$$

so erhält man

$$\frac{m_H}{m} = 1837 \quad \text{und} \quad m = 9,108 \cdot 10^{-28} \text{ g.}$$

Schließlich sei noch der Wert von h angegeben, der sich aus den oben als richtig angenommenen Werten $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ el.st.E. und $e/m = 1,759 \cdot 10^7$ e.m.E. durch Einsetzen in die RYDBERG-Formel $R_\infty = 109737$ ergibt:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

Dem steht aber gegenüber der Wert $h = 6,614 \cdot 10^{-27}$ erg·sec, der sich aus den genauesten h/e -Messungen aus der kurzwelligen Grenze des Röntgenspektrums durch Kombination mit $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ el.st.E. ergibt.

Eine befriedigende Erklärung für die merkwürdige Sonderstellung, die die h/e -Bestimmungen in bezug auf die Gesamtheit der übrigen Messungen der atomaren Grundkonstanten einnehmen, kann bisher nicht gegeben werden. Gerade eine solche Situation bietet aber einen besonders starken Anreiz, neue Meßmethoden zu entwickeln und die Genauigkeit der Messungen noch weiter zu steigern, so daß in den nächsten Jahren mit weiteren interessanten Fortschritten auf diesem Gebiet gerechnet werden kann.

Literaturverzeichnis.

1. ALLISON, S. K.: *Physic. Rev.* **44**, 163 (1933).
2. ALVAREZ, L. W.: *Physic. Rev.* **47**, 636 (1935).
3. BÄCKLIN, E.: *Diss. Uppsala* 1928.
4. — *Nature (Lond.)* **123**, 409 (1929).
5. — *Nature (Lond.)* **125**, 239 (1930).
6. — *Physic. Rev.* **40**, 112 (1932).
7. — *Nature (Lond.)* **135**, 32 (1935).
8. — *Z. Physik* **93**, 450 (1935).
9. — and H. FLEMBERG: *Nature (Lond.)* **137**, 655 (1936).

10. BANERJEA, G. B. and B. PATTANAIK: *Nature* (Lond.) **141**, 1016 (1938).
11. BEARDEN, J. A.: *Physic. Rev.* **33**, 1088 (1929).
12. — *Physic. Rev.* **37**, 1210 (1931).
13. — *Physic. Rev.* **38**, 2089 (1931).
14. — *Physic. Rev.* **39**, 1 (1932).
15. — *Physic. Rev.* **47**, 883 (1935); **48**, 385 (1935).
16. — *Physic. Rev.* **51**, 378 (1937).
17. — *Physic. Rev.* **54**, 698 (1938).
18. — and C. H. SHAW: *Physic. Rev.* **46**, 759 (1934).
19. — — *Physic. Rev.* **48**, 18 (1935).
20. BIRGE, R. T.: *Physic. Rev. Suppl.* **1**, 1 (1929).
21. — *Physic. Rev.* **40**, 228 (1932).
22. — *Physic. Rev.* **42**, 736 (1932).
23. — *Nature* (Lond.) **137**, 187 (1936).
24. — *Physic. Rev.* **48**, 918 (1935).
25. — *Physic. Rev.* **49**, 204 (1936).
26. — *Physic. Rev.* **52**, 241, 886 (1937).
27. — *Physic. Rev.* **54**, 972 (1938).
28. BOND, W. N.: *Philosophic. Mag.* **10**, 994 (1930).
29. — *Nature* (Lond.) **133**, 327 (1934).
30. — *Nature* (Lond.) **135**, 825 (1935).
31. — *Philosophic. Mag.* **22**, 624 (1936).
32. — *Proc. physic. Soc. Lond.* **49**, 202 (1937).
33. BOOCHS, H.: *Ann. Physik* **35**, 333 (1939).
34. BUSCH, H.: *Physik. Z.* **23**, 438 (1922).
35. CHU, DJEN-YUEN: *Physic. Rev.* **55**, 175 (1939).
36. CURTIS, CURTIS and CRITCHFIELD: *J. of Res. of Nat. Bur. of Stand.* **22**, 485 (1935).
37. DUMOND, J. W. M.: *Physic. Rev.* **52**, 1251 (1937).
38. — *Physic. Rev.* (im Druck).
39. — and V. L. BOLLMANN: *Physic. Rev.* **50**, 524 (1936).
40. — — *Physic. Rev.* **51**, 401 (1937).
41. — — *Physic. Rev.* **54**, 1005 (1938).
42. DUNNINGTON, F. G.: *Physic. Rev.* **43**, 404 (1933).
43. — *Physic. Rev.* **52**, 475 (1937).
44. FEDER, H.: *Ann. Physik* **1**, 494 (1929).
45. FRIESEN, STEN v.: *Diss. Uppsala* 1935.
46. — *Proc. roy. Soc. Lond. A* **160**, 424 (1937).
47. — *Physic. Rev.* **52**, 886 (1937).
48. GIBBS, R. C. and R. C. WILLIAMS: *Physic. Rev.* **44**, 1029 (1933).
49. GILLE, A.: *Ann. Physik* **48**, 823 (1914).
50. GNAN, J.: *Ann. Physik* **20**, 361 (1934).
51. GOEDICKE: *Verh. dtsh. physik. Ges.* **19**, 23 (1938). — *Ann. Physik* (im Druck).
52. HAGLUND, P.: *Z. Physik* **94**, 369 (1935).
53. HARRINGTON, E. L.: *Physic. Rev.* **8**, 738 (1916).
54. — *Physic. Rev.* **55**, 230 (1939).
55. HENNING, F. u. JAEGER, W.: *Handbuch der Physik*, herausgeg. von GEIGER-SCHEEL, Bd. 2, S. 502.
56. HOUSTON, W. V.: *Physic. Rev.* **30**, 608 (1927).
57. — *Physic. Rev.* **51**, 446 (1937).
58. — *Physic. Rev.* **52**, 751 (1937).
59. — u. KINSLER vgl. KINSLER.
60. JETTE, E. R. u. F. FOOT: *Physic. Rev.* **39**, 1019 (1932).
61. KELLSTRÖM, G.: *Physic. Rev.* **50**, 190 (1936). — *Philosophic. Mag.* **23**, 313 (1937).

62. KINSLER, L. E. and W. V. HOUSTON: *Physic. Rev.* **45**, 104, 134 (1934).
63. — — *Physic. Rev.* **46**, 533 (1934).
65. KIRCHNER, F.: *Physik. Z.* **25**, 302 (1924).
67. — *Ann. Physik* **8**, 975 (1931).
68. — *Ann. Physik* **11**, 754 (1931).
69. — *Ann. Physik* **12**, 503 (1932).
70. — *Ann. Physik* **13**, 59 (1932).
71. KRETSCHMAR, G. G.: *Physic. Rev.* **43**, 417 (1933).
72. KIRKPATRICK, P. and P. A. ROSS: *Physic. Rev.* **45**, 454 (1934).
73. — — *Physic. Rev.* **51**, 529 (1937).
74. LADENBURG, R.: *Handbuch der Physik*, herausg. von GEIGER-SCHEEL, Bd. 23. 1933.
75. LAWRENCE, E. O.: *Physic. Rev.* **28**, 947 (1926).
76. MATTAUCH, J.: *Z. Physik* **32**, 439 (1925).
77. MILLIKAN, R. A.: *Physic. Rev.* **7**, 373 (1916).
78. — *Philosophic. Mag.* **34**, 1 (1917).
79. — *Physic. Rev.* **35**, 1231 (1930).
80. — *Ann. Physik* **32**, 34 (1938).
81. OLPIN, A. R.: *Physic. Rev.* **36**, 251 (1930).
82. PERRY, C. T. and E. L. CHAFFEE: *Physic. Rev.* **36**, 904 (1930).
83. RIGDEN, P. J.: *Nature (Lond.)* **141**, 82 (1938). — *Philosophic. Mag.* **25**, 961 (1938).
84. ROBINSON, H. R., J. P. ANDREWS and E. J. IRONS: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **143**, 48 (1934).
85. ROBINSON, H. R.: *Proc. phys. Soc. Lond.* **46**, 693 (1934).
86. — and C. J. B. CLEWS: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **149**, 587 (1935).
87. — *Phil. Mag.* **22**, 1129 (1936).
88. ROBINSON, C. F.: *Physic. Rev.* **55**, 423 (1939).
89. ROSS, P. A. and P. KIRKPATRICK: *Physic. Rev.* **46**, 668 (1934).
90. SCHAIBERGER, G.: *Ann. Physik* **24**, 84 (1935).
91. SHANE, C. D. and F. H. SPEDDING: *Physic. Rev.* **47**, 33 (1935).
92. SHAW, A. E.: *Physic. Rev.* **54**, 193 (1938).
93. SHIBA, K.: *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **19**, 197 (1932).
94. — *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **21**, 128 (1933).
95. — *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **34**, 1308 (1938).
96. SÖDERMANN, M.: *Diss. Uppsala* 1935. — *Nature (Lond.)* **135**, 67 (1935).
97. TU, Y. C.: *Physic. Rev.* **40**, 662 (1932).
98. TYRÉN, F.: *Z. Physik* **109**, 722 (1938).
99. VINAL, G. W. and BATES: *Bull. Bureau of Standards* **10**, 425 (1914).
100. VOGEL, H.: *Ann. Physik* **41**, 759 (1913).
101. WENSEL, H. T.: *J. of Res. of Nat. Bur. of Stand.* **22**, 375 (1939).
102. WILLIAMS, R. C.: *Physic. Rev.* **54**, 568 (1938).
103. WOLF, F.: *Ann. Physik* **83**, 849 (1927).
104. *Ber. d. Atomkom., Rev. Sci. Instr.* **7**, 334 (1936).

Die sichtbaren und ultravioletten Spektren fester Körper.

Von **GEORG JOOS**, Göttingen.

Mit 15 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	78
II. Bedingung für das Auftreten scharfer Linien in Kristallen . . .	78
III. Erzeugung der Spektren	81
IV. Klassifikation der Linien	82
V. Der Elektronenterm und seine Beeinflussung	88
VI. Temperatur- und Druckeinfluß auf den Elektronenterm . . .	92
VII. Auswahlregeln für die Übergänge zwischen den Aufspaltungsniveaus	94
VIII. ZEEMAN-Effekte	95
IX. Zusammenhang mit dem Magnetismus	96
X. Schlußbemerkung	97
Literaturverzeichnis	97

I. Einleitung.

Nachdem die Spektroskopie der freien Atome und der zweiatomigen Molekeln die großen Fragen gelöst hat, wenden sich die meisten Physiker von der Spektroskopie weg und lohnenderen Fragen zu, und doch gibt es auch in der Spektroskopie noch ein Gebiet, auf welchem noch sehr viel ungelöste Probleme liegen: das der Spektren fester Körper, die mit einem Elektronenübergang verknüpft sind. Das viel besser durchforschte Gebiet der Ultrarotspektren, die ohne Elektronenübergänge zustande kommen, wollen wir aus dem Kreis unserer Betrachtungen ausschließen (*1*). So wie uns die Atomspektren ungeahnte Einblicke in das Spiel der Elektronen im freien Atom lieferten, so verspricht die Analyse der Kristallspektren, Aufschluß zu bringen über die Veränderungen, die die Elektronenhülle beim Zusammentritt der Atome zum Kristall erfährt. Um aber hier zu neuen Erkenntnissen zu kommen, muß man genau so wie in der Spektroskopie der freien Atome erst einmal eine formelle Ordnung der beobachteten Spektren gewinnen. Schon bei dieser Aufgabe sind die Dinge, wie wir sehen werden, so verwickelt, daß man sich ähnlich wie bei der Metallphysik meist mit einem qualitativen Bild zufrieden geben muß und daß die Fälle einer quantitativen Aufklärung zu den Seltenheiten gehören.

II. Bedingung für das Auftreten scharfer Linien in Kristallen.

Als einigermaßen theoretisch begründete Arbeitshypothese stellen wir an die Spitze den Satz, daß scharfe Linien, mit denen wir uns zu-

nächst allein befassen, nur auftreten können, wenn weder im Anfangs- noch im Endzustand, der zu einer Linie gehört, die Elektronenhülle des für die Lichtemission oder -absorption verantwortlichen Atoms (Ions) in die Elektronenwolken der Nachbarn übergreift. Bei einer Überdeckung gehören die Elektronen sozusagen allen Kristallbausteinen an, und wir nähern uns dem Fall des Metalls mit seinen breiten Absorptionsgebieten. Nach dieser Annahme kann keine scharfe Linie entstehen, wenn beim Elektronensprung die Hauptquantenzahl geändert wird, denn die dadurch bedingte erhöhte Raumbeanspruchung führt zu einer Überdeckung der Elektronenhüllen. Damit wird das Auftreten scharfer Linien stark eingeschränkt. Bei den geläufigen, aus edelgasähnlichen Ionen aufgebauten Salzkristallen kann diese Bedingung nicht erfüllt werden, diese haben daher nur breite Banden. Man ist daher auf Salze der Übergangselemente angewiesen, in deren unvollständigen Schalen verschiedene Konfigurationen gleichwertiger Elektronen vorkommen, die energetisch verschieden sind, aber die Ladungsverteilung nicht wesentlich verändern. Der günstigste Fall liegt bei den seltenen Erden vor: Die für die Spektren verantwortliche unvollständige Gruppe der $4f$ -Elektronen wird durch eine Edelgashülle von zwei $5s$ - und sechs $5p$ -Elektronen geschützt, die zwar ihrerseits bei der Bindung erheblich gestört sein mag, aber am Zustandekommen der Spektren unbeteiligt ist, so daß man eine gewisse Ähnlichkeit mit den Röntgenspektren zu erwarten hat, die ja auch hinsichtlich mancher Feinstrukturen einen Einfluß des Kristallgitters erkennen lassen, an Schärfe aber denen der freien Atome nicht nachstehen. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung liegt in folgendem: Bei Cer, das nur ein $4f$ -Elektron hat, kann eine Änderung der Konfiguration ohne Änderung der Hauptquantenzahl nur dadurch erfolgen, daß analog zum Termunterschied des Na-Dubletts die Orientierung des Spins dieses einzigen Elektrons zu seiner Bahn umgekehrt wird. Die so entstehende Linie muß aber in das ultrarote Gebiet fallen, wo sie durch andere Absorptionen verdeckt wird. In der Tat sind bei Cer keine scharfen Linien beobachtet (2). Beim letzten Element der Gruppe, dem Ytterbium, liegen, da sich ein fehlendes Elektron infolge des PAULI-Prinzips ganz gleich auswirkt wie ein vorhandenes, dieselben Verhältnisse vor, doch ist infolge der höheren Kernladungszahl die Dublettaufspaltung bereits so groß, daß sie ins photographisch zugängliche Ultrarot fällt. In der Tat wurde dieser Übergang von GOBRECHT bei $970\text{ m}\mu$ gefunden (3).

Auch bei den anderen Übergangselementen, also der Eisenreihe und ihren Homologen, kann die Grundbedingung erfüllt werden. Allerdings ist bei diesen die für die Spektren maßgebende unvollständige Elektronengruppe nicht mehr durch eine äußere Schale geschützt. Die beiden im freien Atom neben den $3d$ -Elektronen vorhandenen $4s$ -Elektronen sind bei den Ionen abgespalten, so daß diese Gruppe der $3d$ -Elektronen den äußeren Einflüssen viel mehr ausgesetzt ist als die $4f$ -Gruppe der seltenen Erden. In der Tat sind scharfe Linien bei Cr, Mn, Co und Ni (4) gefunden,

insbesondere die beiden erstgenannten Elemente haben Linien, die an Schärfe bei tiefen Temperaturen denen der seltenen Erden fast gleichkommen. Bei den Salzen der homologen Elemente, die auch sonst ein viel weniger polares Verhalten zeigen, gibt es indes nur breite Absorptionsbanden. Dies dürfte nach unserer Grundannahme durch die größere Raumbeanspruchung dieser Ionen bedingt sein.

Der Satz, daß nur Ionen von Übergangselementen scharfe Linien geben, gilt auch noch für Molekülionen, insbesondere für solche, die man gewöhnlich aus edelgasähnlichen Ionen aufgebaut schreibt, wie MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Diese haben im Gegensatz zu den homologen Verbindungen wie ClO_4^- scharfe Absorptionsbanden. Zu dieser Gruppe gehört auch in der letzten Reihe des PS. der vieluntersuchte UO_2^{2+} -Komplex. Dieser Unterschied stellt eine Stütze der PAULINGschen Auffassung dar, daß in diesen Übergangsmolekeln die unvollständige Schale des Zentralatoms nicht abgebaut ist, sondern so mit den O-Atomen verknüpft ist, daß kein magnetisches Moment bleibt (5).

Nur bei lediglich VAN DER WAALSScher Bindung dürften auch ohne die Erfüllung der Grundvoraussetzung, also bei Änderung der Hauptquantenzahl, lediglich scharfe Linien möglich sein. Wenn man an die vieluntersuchte Verbreiterung der Hg-Linie 2537 denkt, die auch bei 100 Atm Fremddruck noch am Maß der in Kristallen vorkommenden Breiten gemessen scharf ist und die nach den Untersuchungen von REICHARDT und BONHOEFFER (6) auch noch bei Auflösung von Quecksilber in Wasser als ein verwaschenes Dublett erkennbar ist, so ist zu erwarten, daß bei der hier vorliegenden VAN DER WAALSSchen Bindung auch in Kristallen einigermaßen scharfe Linien möglich sind. Eine eindeutige Entscheidung ist nur von Untersuchungen an festen Edelgasen zu erwarten, die aber bisher auf große technische Schwierigkeiten stießen. Denn bei den Bandenspektren von Molekeln, die im festen Körper in Absorption bisher beobachtet wurden, handelt es sich um Konfigurationsänderungen *ohne* Sprung der Hauptquantenzahl. Hierher gehören die Untersuchungen von PRIHOTKO, RUHEMANN und FEDERTENKO, die im festen Sauerstoff in Absorption insbesondere die dem O_4 zugeschriebenen Banden zum Teil stark verbreitert beobachten, wobei sogar die Schwingungsabstände der in gasförmigem Zustand beobachteten Banden wiedergefunden wurden (7).

Auch die scharfen Linien des Benzols und seiner Derivate kommen nicht durch Übergänge mit Änderung der Hauptquantenzahl zustande, sondern es handelt sich nach der Theorie von FÖRSTER um einen Übergang zwischen zwei Eigenfunktionen des Moleküls, die gleichen Hauptquantenzahlen der Elektronen zugehören (8).

Für die Möglichkeit scharfer Linien bei VAN DER WAALSScher Bindung und Änderung der Hauptquantenzahl spricht das große Material, das VEGARD (9) an festem Stickstoff fand, den er mit Kathodenstrahlen zum Leuchten anregte und bei dem er eine große Zahl von Bandensystemen

feststellen konnte, die mit denen des gasförmigen korrespondieren. Allerdings ist bei dem heftigen Eingriff, den die Art der Lichtanregung bedeutet, nicht ausgeschlossen, daß im Inneren einzelne Bezirke schmolzen oder verdampften, so daß es wünschenswert ist, auch in Absorption solche Bandensysteme zu suchen, die bei N_2 ins ferne Ultraviolett fallen.

III. Erzeugung der Spektren.

Am einfachsten sind die Absorptionsspektren zu erzeugen. Sie geben zugleich wie bei den freien Atomen diejenigen Linien, die vom Grundzustand bzw. dessen Komponenten ausgehen, erleichtern also die Deutung ganz erheblich. Aus diesem Grund werden wir uns mit den Absorptionsspektren bevorzugt beschäftigen. Zur Erzielung scharfer Linien müssen aber die Störungen durch die Wärmeschwingungen soweit als möglich beseitigt werden, d. h. man muß die Stoffe während der Durchstrahlung mindestens auf der Temperatur der flüssigen Luft halten, besser noch auf der flüssigen Wasserstoffs oder flüssigen Heliums. Wegen der dichten Packung der Atome im Kristall muß man im allgemeinen sehr dünne Schichten benützen. Zum Glück sind die in Frage stehenden Linien fast sämtlich „verbotene“ Übergänge mit einer Oszillatorenstärke von 10^{-3} bis 10^{-6} . Wäre die Oszillatorenstärke von der Größenordnung 1, so könnte man gar nicht hinreichend dünne Schichten herstellen, ein solches Salz würde praktisch schwarz aussehen. In diesem Fall bleibt noch die Möglichkeit isomorpher Einlagerung in einen durchsichtigen Kristall. Dabei muß man sich aber darüber klar sein, daß man ein anderes System vor sich hat als das reine Salz. Bei mittlerer Oszillatorenstärke ist oft die Verwendung dünner Pulverschichten das einfachste. Bei den Pulvern wird gleichzeitig über alle Orientierungen gemittelt. Zur Aufsuchung von Auswahlgesetzen muß man aber definiert orientierte Einkristalle und polarisiertes Licht verwenden.

Für die Erzeugung von Emissionsspektren kommt in erster Linie die Fluoreszenzanregung durch kurzwelliges Licht in Betracht. Das erregende Licht fällt dabei in ein breites Absorptionskontinuum. TOMASCHKE und Mitarbeiter stellten fest, daß von den reinen Salzen der seltenen Erden diejenigen fluoreszieren, die sich um das Gadolinium gruppieren (10). Sonst erhält man gute Fluoreszenz nur in Lösungen der aktiven Atome in einem Grundmaterial. Das schönste Beispiel stellt der Rubin mit seiner prächtigen Fluoreszenz dar. Damit gelangt man zu den eigentlichen Phosphoren, die wohl den kompliziertesten Fall von Spektren darstellen.

Die Anregung durch Elektronenstoß ist wegen der Erwärmung nicht unbedenklich, wir wollen sie daher nicht weiter behandeln.

An Spektralapparaten kommen je nach der Schärfe der Linien und dem besonderen Zweck so gut wie alle Typen vom großen Gitter bis zum lichtstarken Glas- oder Quarzspektrographen in Betracht.

Wie auch sonst in der Spektroskopie sind aus dem Verhalten bei veränderten äußeren Bedingungen wichtige Aufschlüsse zu erwarten. An solchen Änderungsmöglichkeiten stehen zur Verfügung: Veränderung der Schichtdicke, die erstaunliche Veränderungen durch Aufdeckung der wirklichen Intensitätsverhältnisse und Auflösung breiter Absorptionsgebiete hervorbringt, Temperaturänderung, die das allmähliche Auftreten der höheren Komponenten des Grundterms erkennen läßt, Wechsel der kristallinen Umgebungsfelder, d. h. Untersuchung desselben Ions in verschiedenen Gittern. Besonders wichtig ist der Ersatz des Kristallwassers durch schweres Wasser, weil man hier in erster Linie die Masse ändert, während das Feld nur wenig verändert wird. Auch äußere Felder bringen Veränderungen hervor, die großen ZEEMAN-Effekte der Linien der seltenen Erden haben ja seit langem die Theoretiker immer wieder in ihren Bann gezogen. Dagegen konnte noch nicht ein Einfluß elektrischer Felder gefunden werden, was nicht zu verwundern ist, da diese Felder gegen die Kristallfelder verschwindend klein sind. Einen Ersatz dafür hat man in der Veränderung der Kristallfelder durch gewaltsame Verschiebung der Ionen mittelst äußeren Druckes.

IV. Klassifikation der Linien.

Die erste Aufgabe ist nun, die Linien nach ihrer Entstehung zu ordnen. Betrachtet man die Absorptionsspektren von dickeren Kristallen der Salze der seltenen Erden, so sieht man ein Gewirr von unzähligen

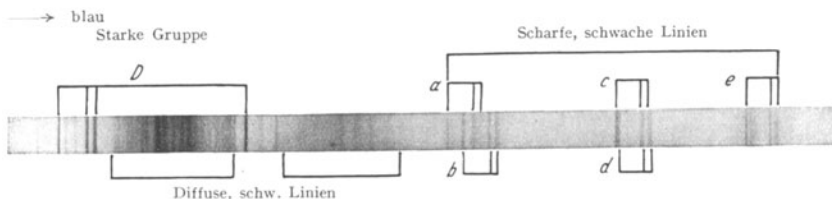


Abb. 1. Die schwachen, scharfen Linien des Zn—Nd-Doppelnitrates als Schwingungswiederholungen der starken Gruppe D.

Linien, die dicht nebeneinander liegen; kaum weniger zahlreich sind die Linien dicker Chromalaunkristalle. Man hat daher schon lange vermutet, daß es sich nicht allein um Elektronenübergänge handelt, sondern daß dabei auch Schwingungen der Kristallbausteine im Spiel sind (11). Ein bündiger Beweis konnte aber erst dann geliefert werden, wenn es gelang, gewisse Schwingungszahlendifferenzen mit bekannten Kristall- oder Molekelschwingungen zu identifizieren. Dies gelang zum erstenmal bei Neodymdoppelsalzen (12). Abb. 1 gibt ein typisches Beispiel, wie eine Gruppe starker Linien sich mehrfach wiederholt. Es stimmen die Schwingungszahlendifferenzen der schwachen Linien der Nitrate gegen die starken mit den aus dem RAMAN-Effekt bekannten

Nitratschwingungen innerhalb der auch sonst zwischen verschiedenen Kristallen bestehenden Schwankungen überein. Dieses Auftreten von inneren Schwingungen des Anions ist an einer Reihe von Salzen, außer den Nitraten auch an Sulfaten, einwandfrei nachgewiesen.

Es überrascht natürlich, im Spektrum die Schwingungen des durch das Kristallwasser vom aktiven Ion getrennten Anions zu finden. Qualitativ kann man sich diese Erscheinung als eine Art Frequenzmodulation der vom aktiven Ion ausgehenden Schwingung durch das wechselnde Feld des schwingenden Anions verständlich machen. Eine quantitative Behandlung müßte von der verwickelten Koppelungstheorie der Kristallbausteine ausgehen, wie sie PEIERLS (13), FRENKEL (14) und neuerdings im Anschluß daran FRANCK und TELLER (15) entwickelt haben.

Auch die stärkste Wassererschwingung, 1640 cm^{-1} , wurde festgestellt, sie ist leicht daran zu erkennen, daß sie in Kristallen mit schwerem Wasser fehlt. Die entsprechende Schwingung des schweren Wassers wurde mit $\Delta\nu = 1220\text{ cm}^{-1}$ gleichfalls gefunden, dazu noch $\Delta\nu = 1460\text{ cm}^{-1}$.

Neben diesen Wiederholungen, deren Wellenzahlen von vornherein nur als innere Schwingungen von Molekeln gedeutet werden können, treten aber auch in viel geringerem Abstand verwaschene Wiederholungen auf (vgl. Abb. 2). Man geht nicht fehl, wenn man diese als Kombinationen mit Schwingungen des ganzen Gitters deutet. Dies wird dadurch erhärtet, daß die Abstände von den Hauptlinien in Doppelsalzen geändert werden, wenn man das zweite Metallion wechselt oder wenn man schweres Kristallwasser einführt. In beiden Fällen werden, wie es nach der primitivsten Schwingungsformel sein muß, mit vergrößerter Masse die Abstände verkleinert. Eine Nachforschung nach diesen Gittereigenschwingungen, die K. H. HELLWEGE (16) in dem in Frage kommenden ultraroten Gebiet ausführte, ergab, daß dort tatsächlich Eigenschwingungen liegen. Eine Zuordnung im einzelnen ist aber aus folgendem Grund nicht möglich: Aus technischen Gründen kann man diese Ultrarotspektren nur in Reflexion, nicht in Absorption erhalten. Nun liegt bekanntlich das Maximum selektiver Reflexion nicht genau am Absorptionsmaximum — auch die Reststrahlbanden einfacher Kristalle geben erst nach einer entsprechenden, in diesem Fall berechenbaren Korrektur die Eigenschwingungen. Infolgedessen kann man nur einen qualitativen Vergleich durchführen (Abb. 3). Die Verschiebung liegt im richtigen Sinn, so daß man kaum fehlgeht, wenn man diese Frequenzen mit den Frequenzdifferenzen naher Begleitlinien in Zusammenhang bringt.

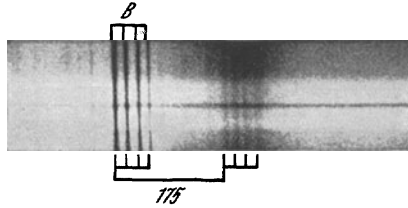


Abb. 2. Verwaschene Wiederholungen in geringem Abstand, hervorgerufen durch überlagerte Gitterschwingungen.

Ohne Kenntnis der Göttinger Arbeiten erkannten HOWE und HERBERT bei Praseodym- und Neodymacetylacetonat je eine Frequenzdifferenz von 82 und 103 cm^{-1} als Schwingungsfrequenz (17).

Während so bei den seltenen Erden, insbesondere bei den Neodymsalzen, eine fast lückenlose Ordnung der Linien nach reinen Elektronenübergängen und Kombinationen mit Komplex- oder Gitterschwingungen gelang, sind die Dinge bei den Salzen der Eisenreihe verwickelter. Die viel größere Einwirkung der Umgebung, die sich experimentell dadurch kundtut, daß die verschiedenen Salze desselben Ions sehr verschiedene

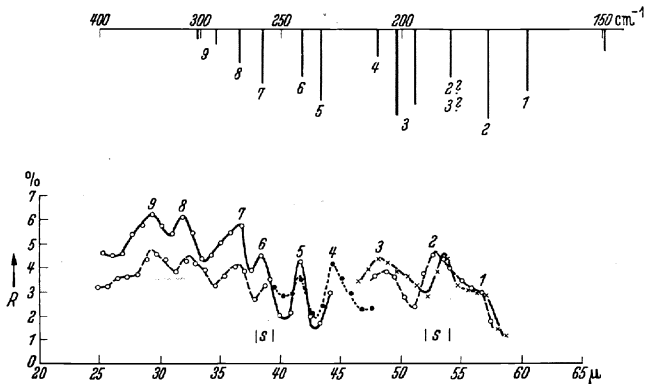


Abb. 3. Ultrarotbanden von $\text{Zn}_3\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, verglichen mit den aus dem sichtbaren Spektrum entnommenen Frequenzdifferenzen (R Reflexionsvermögen, $|s|$ spektrale Spaltbreite).

Spektren aufweisen (vgl. Abb. 12), führt zu einer viel größeren Wechselwirkung zwischen Elektronenterm und Schwingungsanteil. Da nun eine angeregte Schwingung auch das mittlere Feld ändert, in dem sich das absorbierende Ion befindet, wird damit auch eine Verschiebung des Elektronenterms bewirkt, so daß der Frequenzabstand einer reinen Elektronenlinie und einer zugehörigen Kombinationslinie nicht die wahre Frequenz der Schwingung gibt. Dies macht diese Spektren unübersichtlich. Daß aber auch hier der größte Teil der beobachteten Linien durch Kombination mit Schwingungen hervorgerufen ist, sieht man am klarsten an dem systematischen Gang der Verschiebung der Chromalaunlinien, wenn man das Kristallwasser durch schwereres Wasser ersetzt (Abb. 4 und 5) (18). Die große Verschiebung kann nur durch die Wirkung der Masse auf die Schwingungen verursacht sein. Daneben gibt es allerdings auch ebenso wie bei den Hauptlinien der seltenen Erden, die ebenfalls *kleine*, je nach dem Term bald nach Rot bald nach Blau gerichtete Verschiebungen zeigen, Verschiebungen, welche durch das geänderte Feld hervorgerufen sind (vgl. V.). Der Befund bei Chromalaun weist jedenfalls darauf hin, daß nur das bei allen Chromsalzen auftretende starke Dublett, das zum erstenmal DEUTSCHBEIN (19) in Zusammenhang mit



Abb. 4. Absorptionsspektrum des Chromselenatalauns bei 83° K (man beachte den Unterschied in der Linienschärfe zwischen dem Doublett bei 6710 und den kurzwelligen Begleitlinien).

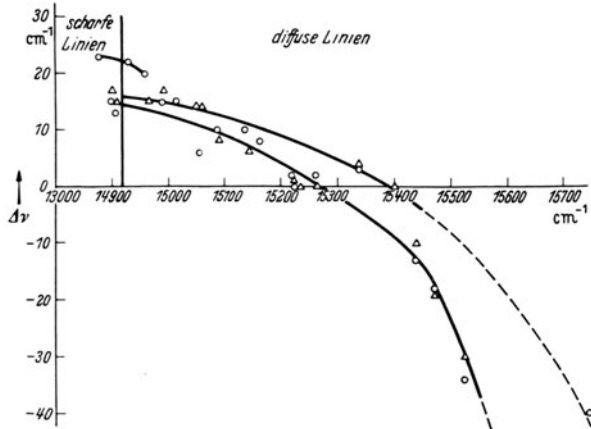


Abb. 5. Verschiebung der Absorptionslinien von $KCr(SeO_4)_2 \cdot 12D_2O$ gegen $KCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$, o bei 83° K, Δ bei 29° K.

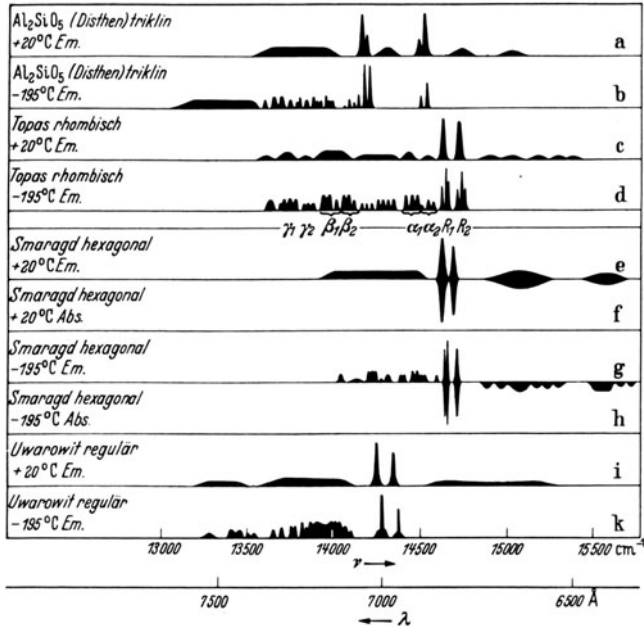


Abb. 6. Emissions- und Absorptionsspektren von Chromschieferkristallen bei verschiedenen Temperaturen.

zwei Linien des freien Atoms brachte, dem reinen Elektronensprung zukommt. Je nach der betreffenden Verbindung ist dies Doublett noch feiner aufgespalten.

Diese Auffassung wird auch gestützt durch das Verhalten der Fluoreszenz, die bei den Chrommischkristallen besonders schön zu studieren ist: Bei tiefen Temperaturen besteht das Absorptionsspektrum aus dem scharfen Dublett mit nach kurzen Wellen anschließenden unscharfen Begleitlinien, das Emissionsspektrum dagegen wieder aus den

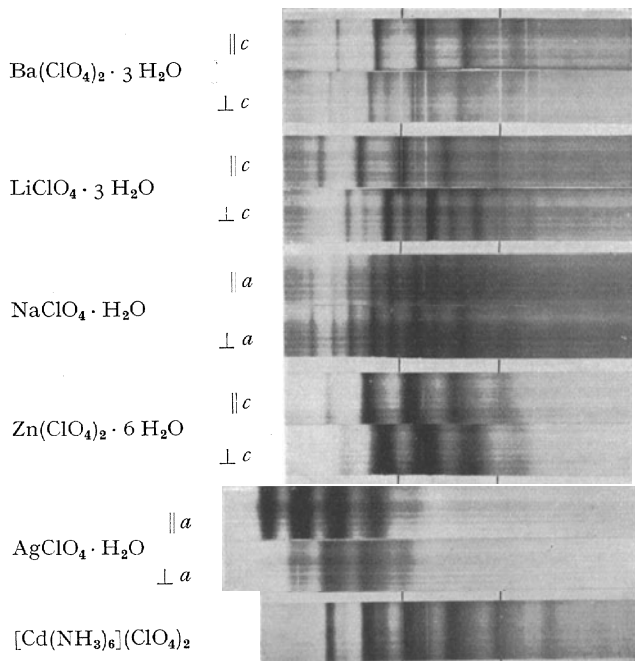


Abb. 7. Spektren von MnO_4^- in verschiedenen Kristallgittern eingelagert (angegeben sind die Wirtgitter und die Richtungen des Lichtstrahls zu den Achsen).

scharfen Linien und nach langen Wellen anschließenden unscharfen Linien (Abb. 6) (19). Bei tiefer Temperatur ist nur die unterste Schwingungsstufe besetzt, von ihr gehen die Absorptionslinien nach dem höheren Elektronenterm und den über ihm liegenden Schwingungsstufen. Das Absorptionsspektrum erstreckt sich also vom reinen Elektronensprung nach kurzen Wellen. In Emission ist dagegen der schwingungslose obere Term besetzt, von ihm gehen die Emissionslinien zu den Schwingungsstufen des unteren Terms, das Emissionsspektrum erstreckt sich nach langen Wellen. Dies ist aus dem Niveauschema der Oszillationen sofort zu verstehen. Bei höherer Temperatur gibt es dagegen eine Anzahl von Begleitlinien, die beiden Spektren gemeinsam sind, da nun von vornherein Schwingungen angeregt sind, während sie sonst nur bei den Übergängen erreicht werden. Vom gleichen Typ wie die Chromsalz-

spektren sind die Spektren von Mn^{++} , Co^{++} und Ni^{++} : einzelne verhältnismäßig scharfe Linien, begleitet von einer Folge verwaschener Banden (20). Wegen der Rückwirkung der Oszillation auf den Elektronenterm sind in diesen Begleitlinien keine Gesetzmäßigkeiten zu erkennen, so daß die Dinge nicht so klar liegen wie bei den seltenen Erden.

Viel übersichtlichere Verhältnisse findet man dagegen wieder bei ausgesprochenen Molekelspektren, d. h. solchen Spektren, bei denen der Träger der Absorption von vornherein eine eng verbundene Gruppe ist, wie etwa das vieluntersuchte Ion MnO_4^- . Diese Spektren zeigen durchaus den Charakter von Bandenspektren mit langen Folgen äquidistanter Linien, die mehr und mehr verwaschen werden (Abb. 7) (21). Die Ähnlichkeit mit analog gebauten freien Molekeln, wie OsO_4 , springt sofort in die

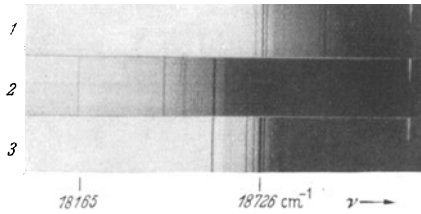


Abb. 8. Die scharfen Linien des Bichromations. 1 Lichtstrahl in Richtung der spitzen, 2 der stumpfen Bisektrix, 3 der optischen Normalen; (Aufnahme von J. TELTOW bei 20° K).

Augen. Die zunehmende Unschärfe mit zunehmender Schwingungsquantenzahl ist wieder durch die erhöhte Raumbeanspruchung bedingt. Die erste, gewöhnlich scharfe Linie kommt dagegen dem reinen Elektronensprung zu. Besonders ausgeprägt sind diese Verhältnisse bei einem der merkwürdigsten Spektren, dem des Bichromations (Abb. 8). Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs sind, wie zum erstenmal OBREIMOW und DE HAAS (22) beobachteten, viele scharfe Linien zu sehen, denen im Abstand von etwa 50 cm^{-1} ein Kontinuum folgt. Man geht kaum fehl in der Annahme, daß dieses Kontinuum den verwaschenen Oszillationsbanden des MnO_4^- entspricht. Sind, was bei dem Fehlen jeglicher Symmetrie des $K_2Cr_2O_7$ zu erwarten ist, mehrere Schwingungen möglich, so erhält man leicht ein solches Kontinuum. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dieses Kontinuum nach langen Wellen, weil jetzt auch im Grundzustand Schwingungen angeregt sind, und überdeckt die Linien. Die Schärfe dieser Bichromatlinien übertrifft noch die der Linien der seltenen Erden (23).

Auch der sowohl in Absorption als in Emission besonders eingehend untersuchte UO_2^+ -Komplex liefert Banden von ähnlichem Aussehen wie MnO_4^- , jedoch haben die einzelnen Banden eine Feinstruktur. Über ihre Natur gibt wieder der Ersatz des Kristallwassers durch schweres Wasser Auskunft. Dieser läßt die Abstände der einzelnen Banden ungeändert, wie es, wenn es sich um die Schwingungen im UO_2^+ handelt, auch sein muß, verringert jedoch die Feinstrukturabstände. Diese sind also durch Gitterschwingungen bedingt (24).

V. Der Elektronenterm und seine Beeinflussung.

Nachdem jetzt über die Natur der einzelnen Linien einigermaßen Klarheit geschaffen ist, kann man daran gehen, die Beeinflussung der Terme zu betrachten, aus denen sich die Linien zusammensetzen.

Bei den seltenen Erden sind die Terme der freien Ionen nicht bekannt, sie lassen sich aber, da es nur auf die relative Lage der zu den möglichen Konfigurationen gleichwertiger Elektronen gehörenden Terme ankommt, mit ziemlicher Sicherheit berechnen. Für den einfachsten Fall, das Pr, sind diese Rechnungen von LANGE (25) durchgeführt und das Ergebnis mit den aus den Salzspektren folgenden Energiestufen verglichen (Abb. 9). Gezeichnet sind die Schwerpunkte der Multipletts. Die Übereinstimmung ist vorzüglich, und auch bei den anderen Ionen der seltenen Erden besteht eine gute Korrespondenz zwischen den durch Näherungsrechnungen ermittelten Termwerten und den Schwerpunkten der Multipletts (25). Noch leichter ist die Berechnung der Abstände der Teilniveaus eines Multipletterms, da man hier die bekannte Aufspaltungsformel für die Aufspaltung des Terms höchster Multiplizität

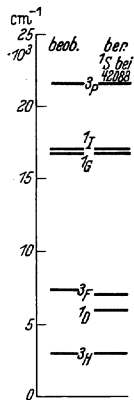
$$\Delta \nu = \frac{R \alpha^2 (2L + 1) (Z - \sigma)^4}{n^3 l (l + 1) (2l + 1)}$$

Abb. 9. Beobachtete und berechnete Terme des Pr⁺⁺⁺.

(α Feinstrukturkonstante, l Bahnmoment des Einzelelektrons, L Resultante der Bahnmomente)

anwenden kann. Die Abschirmungszahl σ beträgt für Pr 31,7; für Yb 35,9 (27). Diese Aufspaltungen sind entsprechend der hohen Kernladungszahl schon sehr erheblich, so daß die betreffenden Liniengruppen des Pr, die zu den 3 Niveaus des ³P-Terms gehören, bei 4820, 4680 und 4450 Å. liegen (vgl. Abb. 10).

Das wichtigste und zugleich am schwierigsten zu behandelnde Problem ist aber nun die weitere Aufspaltung eines im freien Atom einfachen Terms, die zur Folge hat, daß statt einer einzigen Linie eine ganze Gruppe von Linien auftritt. H. BETHE (28) hat auf gruppentheoretischem Weg die Aufspaltung aus der Symmetrie des Kristallfeldes berechnet. Der Weg dieser große mathematische Hilfsmittel erfordernden Theorie ist folgender: Ein Wasserstoffterm der Quantenzahl n ist bekanntlich n^2 -fach entartet, d. h. es gehören zu einem Energieeigenwert n^2 Eigenfunktionen, und jede Linearkombination dieser n^2 Eigenfunktionen ist eine mögliche Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung. Eine hinzutretende Störung hebt die Entartung teilweise oder ganz auf. Bei teilweiser Aufhebung, sagen wir einmal einer Aufspaltung in nur 2 Eigenwerte, gruppieren sich die Eigenfunktionen in eine Anzahl, in unserem Fall 2, Familien nach ihrer Zugehörigkeit zu den beiden Eigenwerten. Linearkombinationen der zum gleichen Eigenwert gehörenden Funktionen sind wieder Lösungen



der SCHRÖDINGER-Gleichung mit Störungsglied. Wenn man nun beim ungestörten Atom eine Drehung des Koordinatensystems vornimmt, so ändert diese die Differentialgleichung nicht, infolgedessen müssen die in diesem System berechneten Eigenfunktionen lediglich irgendwelche neue Linearkombinationen der im alten System gefundenen Eigenfunktionen sein. Dasselbe ist beim gestörten Atom der Fall, wenn die Drehung gerade so beschaffen ist, daß das Störungsfeld nicht geändert wird, z. B. gilt dies bei einer vierzähligen Symmetrieachse für eine Drehung um 90° . In diesem Fall erhält man neue Linearkombinationen der zur gleichen Familie gehörenden Eigenfunktionen. Im Sinne der Gruppentheorie sind nun diese den Symmetrieelementen entsprechenden Drehungen Untergruppen der Gruppe der Kugeldrehungen. Aus der „Ausreduktion“ der Kugeldrehgruppe nach diesen für die einzelnen Kristallsysteme verschiedenen Symmetrieoperationen erhält man sofort die Zahl der Familien, d. h. der Eigenwerte, in welche ein Wasserstoffterm bei Einbringung in das Kristallfeld zerfällt. Bei einem komplizierten Atom ist zu unterscheiden zwischen kleinem und großem Kristallfeld, je nachdem das Feld eine Aufspaltung hervorruft, die gegen die Multiplettaufspaltung im Atom klein oder groß ist. Der erste, viel durchsichtigere Fall liegt bei den seltenen Erden vor. In diesem Fall ist bekanntlich ein Term mit der inneren Quantenzahl J ($2J + 1$)-fach entartet, ein Magnetfeld kann z. B. diese Entartung vollkommen aufheben, während ein elektrisches Feld bestimmter Symmetrie diese nur teilweise aufhebt. Qualitativ sind die Ergebnisse der BETHESchen Theorie in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung: Die Zahl der Komponenten, in die ein Term zerfällt, ist um so größer, je größer a) die innere Quantenzahl J und b) je geringer die Kristallsymmetrie ist. Ferner spalten, da das elektrische Feld an der Bahn und nicht am Spin angreift, S-Terme nicht auf. Diese Regeln sind bei allen seltenen Erden bestätigt. Als Beispiel sind in Abb. 10 und 11 die Spektren von Praseodymsalzen wiedergegeben (29). Eine quantitative Prüfung stieß bisher vor allem auf die Schwierigkeit der überzähligen Linien, die durch Kombinationen mit Schwingungen verursacht sind. Nach ihrer Ausmerzung bietet zunächst das Praseodym Aussicht eines ins einzelne gehenden Vergleichs. Eine gewisse Schwierigkeit liegt noch in der Anregung von höheren Teilniveaus des Grundterms, der als 3H_4 -Term in eine große Anzahl von Komponenten zerfällt, von denen bei geringer Aufspaltung auch bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs mehrere angeregt sind. Bei den sehr verwickelten Übergangswahrscheinlichkeiten (vgl. VII) können Linien, die von einem höheren Aufspaltungsniveau des Grundterms ausgehen, die vom untersten ausgehenden Linien an Intensität übertreffen, so daß man solche Linien nicht ohne weiteres an der Stärke der Absorption erkennt. Nur durch Vergleich bei verschiedenen Temperaturen kann man einigermaßen Klarheit schaffen (vgl. 6). Beim Praseodymsulfat, das eine verhältnismäßig große Grundtermaufspaltung hat,

ist bei 20° K nur die im Abstand von 52 cm^{-1} liegende Grundtermkomponente angeregt. Damit ergibt sich, da die nach 3P_0 führende Komponente nur diese Aufspaltung enthält, daß dieser Term mit $J = 0$

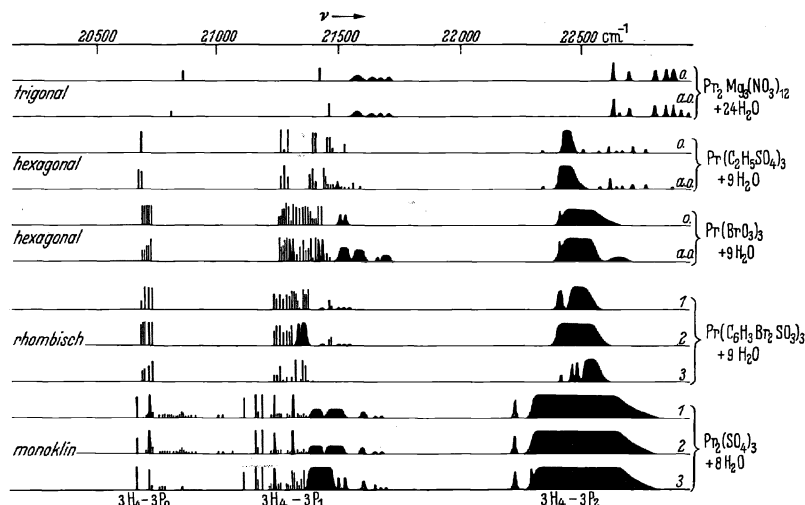


Abb. 10. Pr^{+++} -Spektren in dicker Schicht (o ordentliches, a außerordentliches Spektrum, bei zweiachsigen Kristallen 1, 2, 3 Richtung der Hauptachsen des Indexellipsoids).

tatsächlich im Kristallfeld nicht aufgespalten ist. Auch die Aufspaltung der nächsten Gruppe läßt sich auf 3 Komponenten von 3P_1 zurück-

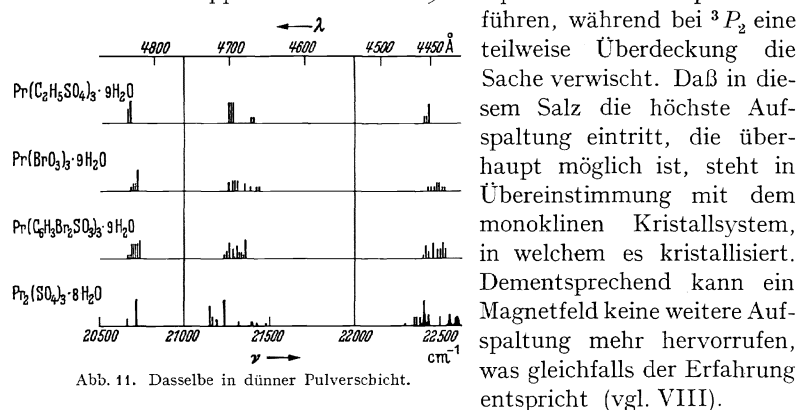


Abb. 11. Dasselbe in dünner Pulverschicht.

Endlich kann eine größere Zahl von Linien, als die Theorie erwarten läßt, noch dadurch entstehen, daß die Elementarzelle des Gitters mehrere seltene Erdionen enthält, die sich in verschiedenen Feldern befinden. Röntgenaufnahmen von ZACHARIASEN (30) ergaben z. B. bei Samariumsulfat 3 Sm-Ionen in einer Zelle.

Bei den Salzen der Eisenreihe als deren meistuntersuchte Vertreter wir die Chromsalze näher betrachten wollen, ist man insofern in einer etwas günstigeren Lage, als man die Linien des freien Atoms

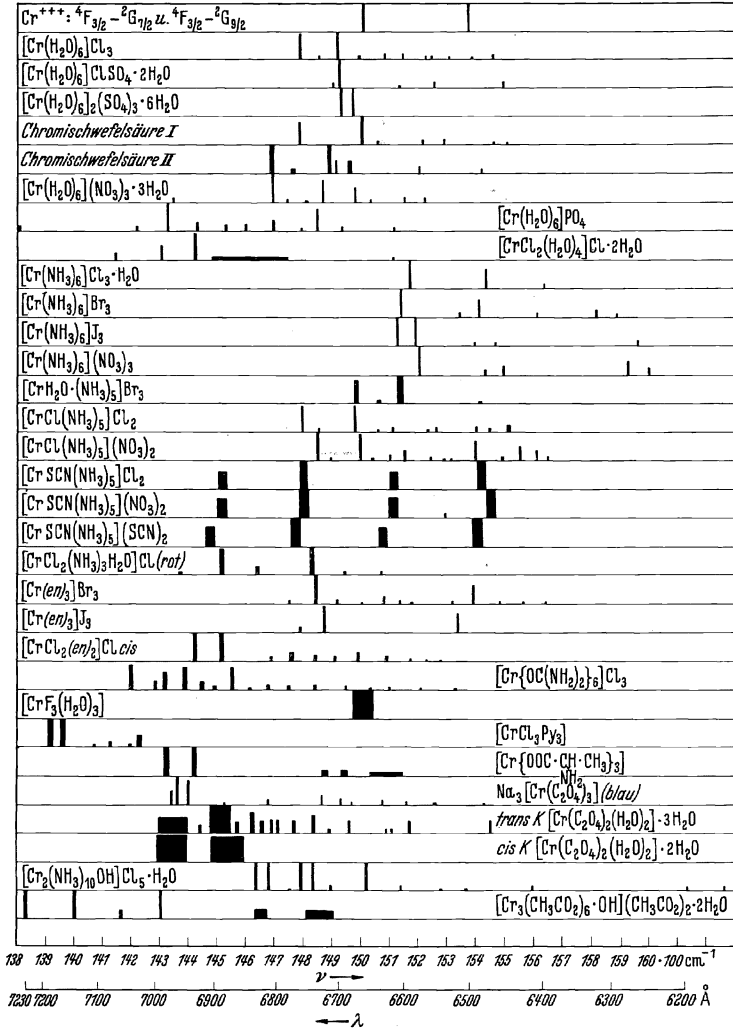


Abb. 12. Die Spektren verschiedener Chromkomplexsalze.

aus den Termen des im fernen UV. gelegenen Cr^{3+} -Spektrum ermitteln kann. DEUTSCHBEIN erkannte als erster, daß das allen Chromsalzen zugehörige rote Dublett zu den Übergängen ${}^4F - {}^2G$ gehört. Während aber die Lage der Liniengruppen bei den seltenen Erden von Salz zu

Salz nur wenig schwankt, zeigt hier der große Einfluß der Umgebung, der ja wegen des Fehlens einer schützenden Hülle auch zu erwarten ist, daß die Voraussetzung, daß das Kristallfeld klein gegen die inneren Kräfte des Ions ist, nicht mehr erfüllt ist. In Abb. 12 sind die Absorptionslinien einiger Chromkomplexsalze dargestellt (31). Immer kehrt bei den einfacheren Komplexen das Dublett wieder, aber seine Lage schwankt außerordentlich. Nur die Rhodangruppe, die ja in anderen Fällen sogar zum Diamagnetismus führt, bringt eine gründliche Veränderung hervor: Die Linien werden verwaschen und bekommen den Typ des MnO_4^- -Spektrums mit äquidistanten Banden. Auch in den Oxyden, selbst im reinen Chromoxyd, tritt das charakteristische Dublett auf, das mit den bekannten beiden Fluoreszenzlinien des Rubins identisch ist. Ein Vergleich mit der Theorie ist hier viel schwieriger, weil, wie oben erwähnt, das Kristallfeld zu groß ist, als daß man noch mit einer Quantenzahl J rechnen könnte, und andererseits nicht groß genug, um mit freien Einzelbahnen arbeiten zu können. Außerdem ist es fraglich, ob bei so tiefem Eingriff die Umgebung durch ein elektrisches Feld bestimmter Symmetrie noch dargestellt werden kann, ob nicht vielmehr der nichtpolare Anteil der Bindung in Gestalt von Austauschintegralen mitberücksichtigt werden muß.

Neben dem Übergang $4F \rightarrow 2G$ ist auch der Übergang $4F \rightarrow 2H$ in den Salzen zu beobachten, er gehört zu dem blauen Teil des Spektrums, das sich nicht wesentlich von dem eingehender besprochenen roten unterscheidet.

Neben der Verschiebung durch Wechsel der chemischen Natur der Umgebung beobachtet man auch bei reinen Elektronenlinien kleine Verschiebungen, wenn man das Kristallwasser durch schweres Wasser ersetzt. Die Größe dieser Verschiebung steht aber in keinem Verhältnis zu der Verlagerung, welche die mit Wasserschwingungen verknüpften Kombinationslinien erfahren. Diese Verschiebung ist auch z. B. bei den Uranylsalzen beobachtet. Sie ist nur auf eine wirkliche Feldänderung zurückzuführen, die ihren Grund wahrscheinlich in der durch die kleinere Amplitude der Nullpunktsschwingung bedingten geringeren Raumbeanspruchung des schweren Wassers hat (23).

VI. Temperatur- und Druckeinfluß auf den Elektronenterm.

Daß die Linien der Salze mit steigender Temperatur immer verwaschener werden, ist eine altbekannte Tatsache (vgl. Abb. 5). Bereits 1907 hat BECQUEREL (32) dafür das Gesetz angegeben, daß die Breite mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur anwächst. Dies Gesetz ist in der Folgezeit als in großen Zügen richtig befunden worden; sobald man aber, insbesondere bei tiefen Temperaturen, genauere Messungen ausführte, fand man große Abweichungen. Der Grund liegt darin, daß jede Linie schon am absoluten Nullpunkt eine gewisse Breite hat, die durch das Maß des Eindringens in die Elektronenwolken der Nachbaratome gegeben ist.

Neben den bereits erwähnten Gründen für eine endliche Linienbreite spielt bei dichter Packung gleichartiger Atome noch ein in der Theorie von PEIERLS (13) enthaltener Resonanzeffekt eine Rolle: Sind im Gitter gleichartige Atome enthalten, so sind diese wie ein System gekoppelter Oszillatoren zu behandeln, das eine große Anzahl dicht aufeinanderfolgender Eigenschwingungen hat. Die Wirkung dieser Resonanz sieht man deutlich am Vergleich der verwaschenen Linien des reinen Cr_2O_3 gegenüber den scharfen Linien von Cr_2O_3 in Al_2O_3 (Rubin) (33). Ebenso sind die Banden des MnO_4^- -Ions im reinen KMnO_4 viel verwuschener als in den Mischkristallen.

Das Wurzelgesetz kann daher nur zwischen so hohen Temperaturen gelten, daß diese „natürliche Linienbreite“ vernachlässigt werden kann. Sehr sorgfältige Messungen an Rubin, die DEUTSCHBEIN (34) durchführte ergaben, daß die Hauptlinien zwischen 20° und 80° K ihre Breite überhaupt nicht ändern. Eine erneute Prüfung der Temperaturabhängigkeit muß daher von der Grenzbreite ausgehen. Qualitativ ist die zunehmende Verbreiterung leicht zu verstehen: Infolge der zunehmenden Wärmeschwingungen der umgebenden Ionen ist das aktive Ion zeitlich rasch wechselnden Feldern ausgesetzt, und die beobachtete Breite ist das Bild der Wirkung der statistischen Verteilung dieser Felder. Da eine räumliche Schwankung dieselbe Wirkung haben muß, geben Gläser, in denen bekanntlich auch bei tiefsten Temperaturen eine ungeordnete Anordnung besteht, schon bei tiefen Temperaturen verwaschene Banden, aus deren Breite man ein Maß für die räumlichen Schwankungen der Umgebungsfelder entnehmen kann (33).

Neben der Verbreiterung bewirkt erhöhte Temperatur auch eine Verschiebung des Maximums der Linien, denn wegen der bekannten, für die Wärmeausdehnung ausschlaggebenden unsymmetrischen Potential- und damit Feldkurve befindet sich das aktive Ion bei höherer Temperatur auch *im Mittel* in einem höheren Feld. Auch diese Verschiebung ist bei tiefen Temperaturen zunächst sehr gering. So fand DEUTSCHBEIN wieder am Rubin zwischen 20° und 80° K keine Verschiebung, von da ab eine dem empirischen, von GIBSON angegebenen Gesetz

$$\lambda = (6900 + 22 e^{0,0015 T}) \text{ AE.}$$

folgende Verschiebung nach längeren Wellen.

Statt eines gesteigerten *mittleren* Feldes erhält man ein fest verändertes Feld, wenn man durch Kompression die Ionen aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt. In der Tat ergaben bisher noch nicht veröffentlichte Messungen von PÄTZOLD bei Rubin unter Drucken bis zu 800 Atü wie bei Temperaturerhöhung eine Rotverschiebung jedoch ohne Verbreiterung, die bei höheren Drucken deutlich von der Druckproportionalität abweicht. Trägt man aber die zu gleichen Verschiebungen gehörenden Werte des Druckes als Funktion der Temperatur auf, so erhält man eine Gerade, ein Zeichen, daß die beiden Funktionen $\Delta \nu = f(p)$ und $\Delta \nu = g(T)$ sich nur durch einen konstanten Faktor unterscheiden.

VII. Auswahlregeln für die Übergänge zwischen den Aufspaltungsniveaus.

Die Analyse der reinen Elektronenübergänge wird erschwert durch noch nicht restlos geklärte Auswahlgesetze, welche einzelne Übergänge so bevorzugen, daß dadurch die BOLTZMANN-Verteilung der Grund-

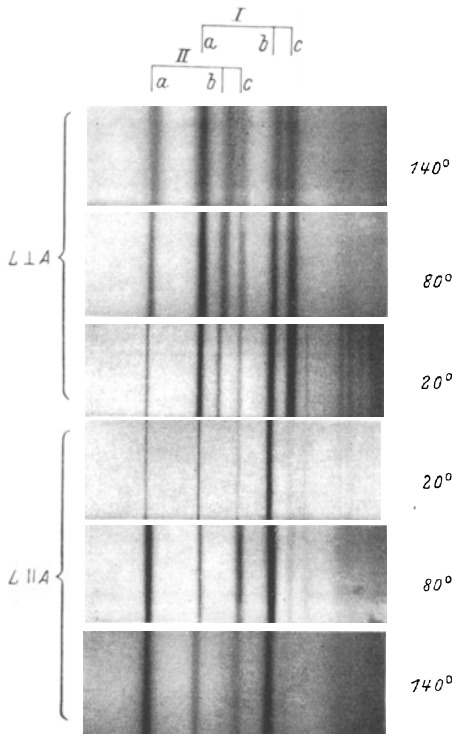


Abb. 13. Neodymabsorptionslinien bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Kristallrichtungen.

termstufen verschleiert werden kann. Betrachten wir in Abb. 13 die Liniengruppe des $Zn_3Nd_2(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$, welche an Einkristallen im ordentlichen und außerordentlichen Strahl gewonnen wurde (35).

Bei $L \perp A$ (oberer Teil der Figur) erkennt man sofort die Zusammengehörigkeit der 3 von den Grundtermstufen I und II ausgehenden Linien. Würde man aber nur das Spektrum $L \parallel A$ haben, so würde man zu einer ganz anderen Zuordnung kommen. Zwar verblassen bei tiefen Temperaturen ebenfalls, wie es nicht anders sein kann, die von der 2. Stufe ausgehenden Linien, aber es fehlt in dieser Richtung von der ersten Gruppe die Linie c , von der zweiten die Linien b . Mit steigender Temperatur übertrifft die Linie a der II . Stufe die anderen Linien rasch an

Intensität, d. h. die große Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Übergang gleicht sehr rasch die geringe Besetzung des Ausgangsniveaus aus. Aber auch die Intensitätsverhältnisse innerhalb derselben Gruppe werden mit steigender Temperatur geändert, d. h. die Übergangswahrscheinlichkeiten sind selbst temperaturabhängig. Dies ist so zu verstehen, daß diese in der Hauptsache durch die Symmetrieverhältnisse bestimmt werden. Mit steigender Schwingungsamplitude wird aber die Symmetrie verändert. Am stärksten tritt diese Erscheinung auf, wenn man senkrecht zur Achse mit verschiedener Polarisation beobachtet. Die reinen Elektronenübergänge sehen in den beiden Richtungen ganz verschieden aus, sie werden aber in den durch Kombination mit

Schwingungen entstehenden Wiederholungen einander in bezug auf die Intensitäten angeglichen (Abb. 14) (36). Derselbe Fall tritt besonders schön im roten Absorptionsspektrum des MnO_4^- -Ion in Erscheinung, bei dem die schwingungsfreie erste scharfe Linie in einer Orientierung ganz ausfällt (Abb. 15) (37).

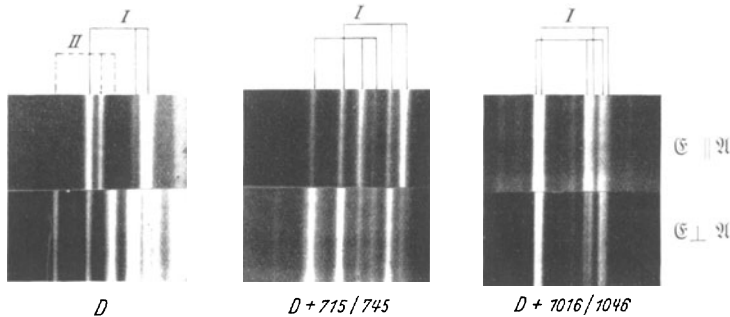


Abb. 14. Liniengruppe *D* (negativ) des Neodym und deren Schwingungswiederholungen im polarisierten Licht (die mit *II* bezeichneten Linien gehen von der 2. Grundtermstufe aus und sind in den Wiederholungen nicht mehr zu erkennen; die Aufspaltung der Wiederholungen kommt von einer Schwingungsaufspaltung).

Während bei diesen Spektren die Übergangswahrscheinlichkeiten das Wirken der BOLTZMANN-Verteilung verdecken, tritt dies in einem anderen Fall, wo man es viel weniger erwarten sollte, in Erscheinung: Beim Intensitätsverhältnis der Komponenten des Rubin-dubletts in Fluoreszenz (34). Dies ist so zu erklären: Wegen der geringen Oszillatorenstärke sind die beiden oberen Terme als metastabil anzusehen, und

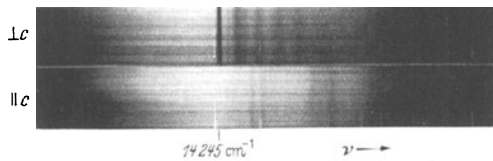


Abb. 15. Rotes Absorptionsspektrum des MnO_4^- -Ions.

in der Zeit von $\frac{1}{100}$ Sekunde — dies ist die Größenordnung der Verweilzeit — findet bereits die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen den beiden Energiestufen statt. Ein gewisses Analogon zu dieser Erscheinung stellt das Erscheinen beider Natrium-*D*-Linien in Resonanz dar, wenn man bei Resonanzanregung mit einer einzigen Fremdgas zusetzt, wobei die Stöße den Ausgleich bewerkstelligen.

VIII. Zeemaneffekte.

Die großen Aufspaltungen, welche bei kleiner Komponentenzahl meist Dubletts die Linien der Salze der seltenen Erden im Magnetfeld erleiden, haben die Spektroskopiker immer wieder beschäftigt. J. BECQUEREL (38) veröffentlichte 1929 ein sehr umfangreiches Material, dessen Deutung ihm bereits teilweise gelang. Die letzten Schwierigkeiten behob BETHE (39). Nach der BETHESchen Theorie ist die Entartung durch das

Kristallfeld meist schon so weit aufgehoben, daß nur noch eine Aufspaltung eines Terms in 2 Komponenten in Frage kommt. Bei allen Systemen mit ungerader Elektronenzahl bleibt eine Entartung ohne Feld bestehen, so daß z. B. Neodym in allen Salzen feldproportionale Aufspaltung zeigt. Bei gerader Elektronenzahl bleibt jedoch nur in den Gittern höherer Symmetrie eine Entartung bestehen. So zeigen nur die hexagonalen Verbindungen des Praseodymions eine Dublettaufspaltung (28). Die großen Abstände und vielfach verkehrte Polarisationen erklären sich nach der BETHESchen Theorie zwanglos durch die Aufhebung der bei freien Atomen gültigen Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl ($m \rightarrow m$, $m \rightarrow m \pm 1$). Eine überraschende Tatsache, die große Zahl von ZEEMAN-Komponenten bei einzelnen Gadoliniumsalzlinien (40), bestätigt wiederum die Richtigkeit der BETHESchen Theorie: Der Grundterm des Gd^{+++} wird als $^8S_{7/2}$ -Term vom Kristallfeld nicht aufgespalten (vgl. S. 89), ist also noch 8fach entartet und spaltet dementsprechend im Magnetfeld in 8 Komponenten auf, könnte also ohne Auswahlregeln bei Kombination mit einem in ein Dublett aufgespaltenen Term 16 Linien ergeben, von denen aber wegen der hier geltenden Auswahlregeln 7 ausfallen.

Viel weniger durchsichtig sind aus den bereits erwähnten Gründen die ZEEMAN-Effekte der Chromlinien, wie sie besonders schön im Rubin zu beobachten sind. Die Schärfe der Aufspaltungskomponenten, die besonders eingehend von LEHMANN (41) untersucht wurden, macht den Rubin zur Ausmessung des Feldes geeignet, insbesondere dann, wenn die räumliche Ausdehnung so gering ist, daß die übliche Methode der Probespe auf Schwierigkeiten stößt.

Beim Chromselenatalaun fand H. SCHNETZLER (42) eine Abhängigkeit des ZEEMAN-Bildes von der Orientierung des Gitters zum Feld und Lichtstrahl, obwohl der Alaun zum regulären System gehört. Man kann in den verschiedenen ZEEMAN-Typen sämtliche Symmetrielemente des Raumgitters wiederfinden. Diese Messungen wurden bei 80° K ausgeführt. Dagegen konnten SPEDDING und NUTTING (43) bei 20° K keine Richtungsabhängigkeit des ZEEMAN-Effektes von Kalium-sulfatalaun feststellen, sie erklärten den SCHNETZLERSchen Befund durch das Auftreten einer auch ohne Magnetfeld richtungsabhängigen Komponente des charakteristischen Dubletts. Indes war bei den SCHNETZLERSchen Aufnahmen ohne Feld keine derartige Veränderlichkeit des Spektrums zu beobachten. Die beiden Befunde brauchen sich auch gar nicht zu widersprechen, da es durchaus denkbar ist, daß bei höherer Temperatur eine gewisse Bindung des aktiven Ions ans Gitter besteht, die bei erlöschender Schwingungsamplitude verschwindet.

IX. Zusammenhang mit dem Magnetismus.

Für die Berechnung des Temperaturganges der paramagnetischen Suszeptibilität, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, ist die Kenntnis der Grundtermaufspaltung erforderlich. Umgekehrt

kann man aus dem magnetischen Verhalten die Grundtermaufspaltung berechnen. Diese Berechnung hing bisher mangels eines Vergleichs mit den optischen Werten desselben Salzes, die natürlich die wirklichen Aufspaltungen darstellen, etwas in der Luft. PENNEY und SCHLAPP (44) finden für Praseodymsulfat die Grundtermstufen magnetisch: $\Delta\nu = 98, 169$ und 379 cm^{-1} , während sich optisch ergibt $\Delta\nu = 52, 110, 235$ (?), 500 (?). Die Übereinstimmung ist nicht gut und zeigt, daß die magnetische Rechnung noch verbesserungsbedürftig ist.

Bei der Eisenreihe hat sich eine andere bemerkenswerte Verknüpfung des optischen und des magnetischen Befundes ergeben: Bekanntlich zählt für die Magnetonenanzahl dieser Ionen in erster Näherung nur der Spin. Der Rest von Bahnmoment, der stark von der Natur des Gitters abhängig ist, macht sich in erster Linie im Zahlwert der WEISSschen Konstante θ bemerkbar, die die Koppelung ans Gitter und damit das „innere Feld“ widerspiegelt. Je gründlicher durch die Störung der Umgebung der Spin entkoppelt ist, um so mehr wird daher das Salz dem einfachen CURIE-Gesetz für freien Spin gehorchen. Die Größe der Störung zeigt sich aber in der in Abb. 12 zusammengestellten Verschiebung des charakteristischen Dubletts. Tatsächlich fand nun LEITERER (45) bei diesen Komplexsalzen einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Größe der WEISSschen Konstante und der Verschiebung in dem Sinn, daß diese Konstante um so kleiner ist, je größer die Verschiebung nach Rot ist.

Endlich ist die bei den SCHNETZLERSchen Versuchen beobachtete, mit sinkender Temperatur abnehmende Koppelung des magnetischen Verhaltens ans Gitter möglicherweise in Zusammenhang zu bringen mit den in letzter Zeit viel untersuchten durch verzögerten Energieaustausch bewirkten magnetischen Relaxationserscheinungen.

X. Schlußbemerkung.

Im vorliegenden wurde in wenigen Strichen eine Umrißzeichnung entworfen, die den Stand der Spektroskopie fester Körper wiedergibt. Das Material ist ungewöhnlich umfangreich, und es mußte daher versucht werden, das Kennzeichnende herauszugreifen, es konnten daher nicht alle Arbeiten aufgenommen werden, die zu diesen Fragen Beiträge lieferten. Mag auch das Bild in einzelnen Zügen noch verfeinert oder auch etwas geändert werden müssen, jedenfalls wird der Eindruck bestehen bleiben, daß auch dieses schwierigste Gebiet der Spektroskopie allmählich seiner Aufhellung entgegengeht und daß die so gewonnenen Erkenntnisse nicht Selbstzweck der Spektroskopie bleiben, sondern wichtige Beiträge zur Kenntnis des Aufbaues der festen Stoffe liefern.

Literaturverzeichnis.

- I. 1. Vgl. MATOSI, F.: Erg. exakt. Naturwiss. 17, 108 (1938).
- II. 2. GOBRECHT, H.: Ann. Physik (5) 31, 181 (1938).
FRED, S.: Physic. Rev. 38, 2122 (1931).

3. GOBRECHT, H.: Ann. Physik (5) **31**, 755 (1938).
4. GIELESSEN, J.: Ann. Physik (5) **22**, 537 (1935).
5. PAULING, L.: J. amer. chem. Soc. **53**, 1367 (1931).
6. BONHOEFFER, K. F. u. H. REICHARDT: Z. Physik **67**, 780 (1931).
7. PRIHOTKO, A., M. RUHEMANN u. A. FEDERTENKO: Physik. Z. USSR. **7**, 410 (1935).
8. FÖRSTER, TH.: Z. physik. Chem. B **41**, 287 (1938).
9. VEGARD, L.: Ann. Physik (5) **6**, 487 (1930).
- III. 10. TOMASCHEK, R. u. Mitarb.: Ann. Physik (5) **29**, 306, 311, 324 (1937).
Dasselbst ältere Literatur.
GOBRECHT, H.: Ann. Physik (5) **31**, 181 (1937).
- IV. 11. EHRENFEST, P.: KAMERLINGH-ONNES-Festschrift, S. 362. Leiden 1922.
12. JOOS, G. u. H. EWALD: Göttinger Nachr. II **3**, 71 (1938).
EWALD, H.: Ann. Physik (5) **34**, 209 (1939).
13. PEIERLS, R.: Ann. Physik (5) **13**, 905 (1932).
14. FRENKEL, J.: Physic. Rev. **37**, 17, 1276 (1931). — Physik. Z. USSR. **9**, 158 (1936).
15. FRANCK, J. u. E. TELLER: J. Chem. Physic **6**, 861 (1938).
16. HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **113**, 192 (1939).
17. HOWE, J. P. u. W. S. HERBERT: J. Chem. Physics **7**, 277 (1939).
18. BÖHM, H.: Ann. Physik (5) **32**, 521 (1938).
19. DEUTSCHEIN, O.: Ann. Physik (5) **14**, 712 (1932).
20. GIELESSEN, J.: Ann. Physik (5) **22**, 537 (1935).
21. TELTOW, J.: Z. physik. Chem. B **40**, 397 (1938); B **43**, 198 (1939).
22. OBREIMOW, J. u. W. J. DE HAAS: Leiden Comm. 191a, 1928.
23. TELTOW, J.: Z. physik. Chem. B (im Erscheinen).
24. DUHM, B.: Göttinger Nachr. II **2**, 123 (1936).
25. LANGE, H.: Ann. Physik (5) **31**, 609 (1938).
- V. 26. TOMASCHEK, R.: Physik. Z. **33**, 878 (1932).
27. GOBRECHT, H.: Ann. Physik. (5) **31**, 755 (1938).
28. BETHE, H.: Ann. Physik (5) **3**, 133 (1929).
29. MERZ, A.: Ann. Physik (5) **28**, 569 (1937).
LEHMANN, P.: Ann. Physik (5) **34**, 389 (1939).
30. ZACHARIASEN, W. H.: J. Chem. Physics **3**, 197 (1935).
31. SCHNETZLER, K.: Ann. Physik (5) **10**, 373 (1931).
- VI. 32. BECQUEREL, J.: Physik. Z. **8**, 929 (1907).
33. JOOS, G. u. K. SCHNETZLER: Z. physik. Chem. B **24**, 389 (1934).
34. DEUTSCHEIN, O.: Ann. Physik (5) **20**, 828 (1934).
- VII. 35. EWALD, H.: Z. Physik **110**, 428 (1938).
36. HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **113**, 192 (1939).
37. TELTOW, J.: Z. physik. Chem. B **43**, 198 (1939).
- VIII. 38. BECQUEREL, J.: Z. Physik **58**, 205 (1925).
39. BETHE, H.: Z. Physik **60**, 218 (1930).
40. SPEDDING, F. H.: Physic. Rev. **38**, 2080 (1931).
41. LEHMANN, H.: Ann. Physik (5) **19**, 99 (1934).
42. SCHNETZLER, K.: Ann. Physik (5) **10**, 373 (1931).
43. SPEDDING, F. H. and G. C. NUTTING: J. Chem. Physics **3**, 369 (1935).
44. PENNEY, W. G. and R. SCHLAPP: Physic. Rev. **41**, 194 (1932). —
S. auch F. H. SPEDDING, J. P. HOWE and W. H. KELLER: J. Chem. Physics **5**, 416 (1937).
45. LEITERER, L.: Z. physik. Chem. B **36**, 325 (1937).

Neuere Stark-Effekt-Forschungen.

Von **H. VERLEGER**, Berlin.

Mit 18 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Allgemeines	99
1. Einleitung	99
2. Kanalstrahlröhren, Feldanordnung und Fehlerquellen . . .	101
3. Grundzüge der Ergebnisse der STARK-Effekt-Forschungen . .	103
II. Der STARK-Effekt am Wasserstoffatom	110
4. Allgemeine Ergebnisse und Bestimmung des Aufspaltungsfaktors	110
5. Verschiebungseffekt	114
6. Gleichzeitige Wirkung von elektrischen und magnetischen Feldern	115
7. Intensitätsdissymmetrie	115
8. Der STARK-Effekt bei plötzlicher Feldänderung	121
9. Die Ionisierung durch das elektrische Feld	127
10. Quadratischer Effekt	130
11. Der STARK-Effekt der Wasserstofffeinstruktur	132
12. Die Axialität der Lichtemission	134
III. Der STARK-Effekt an Atomen mit mehreren Elektronen	137
A. Edelgase	137
13. Helium	137
14. Neon	140
15. Argon	141
16. Krypton	143
17. Xenon	144
18. Deutung der Ergebnisse	145
B. Weitere Elemente	146
19. Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Zäsium und Silber . .	146
20. Magnesium, Zink, Kadmium und Quecksilber	147
21. Chlor, Brom und Jod	148
22. Aluminium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Eisen	148
IV. Der STARK-Effekt an Molekülen	149
Literaturverzeichnis	150

I. Allgemeines.

1. Einleitung. Der Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinie wurde 1913 von J. STARK (150) entdeckt und ist seitdem Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen.

In seiner grundlegenden Arbeit gab STARK 2 Methoden zur Beobachtung des nach ihm benannten Effektes an.

Bei der *Kanalstrahlmethode* wird das zur Aufspaltung der Spektrallinie in seine Komponenten notwendige elektrische Feld in einem Gas zwischen 2 Kondensatorplatten erzeugt, deren Abstand klein ist gegenüber der freien Weglänge der Stoßionisation, so daß keine selbständige Entladung einsetzen kann. Zur Anregung der Lichtemission in diesem elektrischen Feld werden Kanalstrahlen verwendet, die durch einen besonderen Glimmstrom in einem Nebenraum erzeugt werden. Durch geeignete Anordnungen ist es möglich, unter Ausschaltung des Dopplereffektes sowohl senkrecht gegen die Feldrichtung (Quereffekt) wie parallel mit dieser Richtung (Längseffekt) zu beobachten. Verlaufen die Kanalstrahlen senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes, so liefert die Verfolgung der Lichtemission der Kanalstrahlen selbst (bewegtes Leuchten) oder der Lichtemission der durch den Kanalstrahlenstoß angeregten Atome oder Moleküle (ruhend Leuchten) senkrecht zu beiden den Quereffekt. Erfolgt die Beobachtung in Richtung des elektrischen Feldes, aber wieder zur Vermeidung des Dopplereffektes senkrecht zur Kanalstrahlenachse, so wird der Längseffekt erhalten.

Gleichzeitig hatte STARK auf die Möglichkeit zur Beobachtung des Effektes in der ersten Kathodenschicht hingewiesen. Bei der *Kathodenschichtmethode*, deren Verwendbarkeit auf den Quereffekt begrenzt ist, wird das durch Kanal- und Kathodenstrahlen angeregte Leuchten in unmittelbarer Nähe der Kathode, auf der der Anode zugewandten Seite untersucht. Durch Einengung des Raumes unmittelbar vor der Kathodenoberfläche wird ein großer Spannungsabfall auf einer sehr kleinen Strecke erreicht, wodurch eine beträchtliche Stromdichte, was für die Lichtintensität wesentlich ist, erhalten wird. In der ersten Kathodenschicht variiert die Feldstärke mit dem Abstand von der Kathodenoberfläche, indem sie dicht vor dieser ihren maximalen Wert annimmt und von da ab bis auf einen sehr kleinen Wert an der Grenze der negativen Glimmschicht abfällt. Eine quantitative Messung des Effektes ausschließlich mit dieser Methode ist nicht möglich, denn die zu einer beobachteten Verschiebung einer Spektrallinie gehörige Feldstärke läßt sich nicht direkt ermitteln. Die Feldstärke muß indirekt aus der Aufspaltung von solchen Linien gemessen werden, deren STARK-Effekt nach der Kanalstrahlmethode bereits eingehend untersucht ist. Auf der anderen Seite erlaubt die Kathodenschichtmethode, den Verlauf des STARK-Effektes bei allen Feldstärken zwischen Null und einem maximalen Wert kontinuierlich zu verfolgen. Eine einzige Aufnahme liefert einen Überblick über die Wirkung des elektrischen Feldes. Bei verschobenen Linien kann sofort der Ursprung jeder Linie bestimmt werden, was für die richtige Deutung der Ergebnisse, besonders bei komplizierteren Spektren, wesentlich ist. Die Intensität der Lichtquelle nach der Kathodenschichtmethode ist in den meisten Fällen größer als die Intensität des Kanalstrahlenleuchtens, und das bedeutet einen beträchtlichen Vorteil, zumal im allgemeinen die Linien, die einen merkbaren Einfluß des

elektrischen Feldes zeigen, mehr oder weniger lichtschwach sind. Schließlich ist es nach der Kathodenschichtmethode möglich, solche Spektren anzuregen, die bei der Kanalstrahlenmethode nicht oder nur sehr schwach erscheinen. Aber keiner der Methoden kann gegenüber der anderen ein Vorzug gegeben werden, sie ergänzen sich einander, und je nach dem Zweck, zu dem sie angewendet werden sollen, eignet sich die eine oder die andere Methode am besten. LO SURDO (63) hat unabhängig von STARK nach dieser Methode die Aufspaltung von Spektrallinien in einem elektrischen Feld beobachtet, ist aber erst durch die Entdeckung von STARK auf die richtige Deutung geführt worden. In der Literatur hat sich für die Kathodenschichtmethode die Bezeichnung LO SURDO-Methode eingebürgert.

Neben diesen Verfahren, die die Beobachtung des STARK-Effektes an den Emissionslinien ermöglichen, ist von LADENBURG (87) eine Methode angegeben worden, die es erlaubt, den Effekt des elektrischen Feldes an Absorptionslinien (der inverse STARK-Effekt) zu verfolgen. Diese Absorptionsmethode beruht einfach darauf, daß in einem Vakuumgefäß ein so kleiner Druck des zu untersuchenden Gases oder Dampfes erzeugt wird, daß dieser zwar zum Nachweis der Absorption ausreicht, aber doch so niedrig ist, daß zwischen zwei in dem Vakuumgefäß angebrachten, in kleinem Abstand gegenüberstehenden planparallelen Platten hohe Spannungen zur Erzeugung des elektrischen Feldes angelegt werden können.

In den vergangenen Jahren sind eine Reihe von zusammenfassenden Darstellungen (s. Literaturverzeichnis) über den STARK-Effekt erschienen, in denen die experimentellen Ergebnisse und ihre theoretische Deutung eingehend und zum Teil erschöpfend diskutiert worden sind. Während die Frage nach der Größe der Aufspaltungen oder Verschiebungen und ihre Abhängigkeit von der Feldstärke sowie die Zahl der Komponenten für eine große Zahl von Elementen mit weitgehender Sicherheit beantwortet werden konnte, ist die Frage nach einer Reihe von Erscheinungen keineswegs geklärt. Es soll nun die Aufgabe dieser Darstellung sein, einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der STARK-Effektforschung zu geben, wobei nicht auf eine lückenlose Wiedergabe der zur Bestätigung bereits gesicherter Ergebnisse dienenden Untersuchungen, sondern auf die Hervorhebung neuerer Beobachtungen der größere Wert gelegt wird.

2. Kanalstrahlröhren, Feldanordnung und Fehlerquellen. In der Kanalstrahlentechnik sind in den letzten Jahren eine Reihe von Fortschritten erzielt worden, die sich auf die Intensität und die Geschwindigkeit der Strahlen erstrecken. Besonders zu erwähnen ist das von OLI PHANT und RUTHERFORD (105) eingeführte Ganzmetallrohr, dessen Vorteile große Belastbarkeit, Fortfall der Wandungen und Wandbestäubungen und nach systematischen Untersuchungen von SEEMANN und ORBAN (132) eine besonders günstige Ausbildung des Kanalstrahlen-

pinsels sind. Kanalstrahlenröhren von diesem Typus wurden unter anderem von RITSCHL (121), von STARK und VERLEGER (156) und von STEUBING und STOLPE (171) zur Untersuchung des STARK-Effektes benutzt.

FOSTER und SNELL (38) haben eine Anordnung beschrieben, bei der sich an Stelle eines Kanalstrahles 2 Kanalstrahlen im Felde treffen, indem unterhalb der Kathode eines Kanalstrahlrohres ein weiteres Kanalstrahlrohr angebracht wurde. Diese Röhrenkombination liefert bei Drucken von 0,85 mm eine besonders große Intensität.

Von THORNTON (179) wurde eine neue Röhre beschrieben, die ebenfalls mit hohem Gasdruck betrieben werden kann, während LANGSTROTH (61) ein LO SURDO-Rohr entwickelte, in welchem das elektrische Feld in einem merklichen Teil des CROOKESchen Raumes homogen ist.

Bei einigen Untersuchungen konnte das elektrische Feld wesentlich erhöht werden, so gelang es z. B. RAUSCH, v. TRAUBENBERG und GEBAUER (115), Felder bis 1,1 Mill. V/cm und BOMKE (13) Felder bis 1,3 Mill. V/cm während mehrstündiger Belichtungszeiten aufrecht zu erhalten.

Mit kritischen Untersuchungen der Fehlerquellen bei der LO SURDO-Methode und deren Beseitigung haben sich eine Reihe von Forschern beschäftigt, unter denen MINKOWSKI (103), LADENBURG (88), STARK (153) und STEUBING (163) zu erwähnen sind. Wenn die Methode einwandfreie Resultate liefern soll, so müssen eine Reihe von Bedingungen erfüllt sein. Erstens müssen die Entladungsverhältnisse stationär sein. Die Stabilität der Entladungsform ist durch die räumlich geometrischen Verhältnisse beim kathodischen Teil des Entladungsrohres bedingt. Es ist schwierig, die günstigsten Bedingungen anzugeben, diese können nur durch Erfahrung festgelegt werden. Die zweite Forderung, die erfüllt sein muß, ist, daß die elektrische Feldstärke in allen Teilen eines jeden festen Querschnitts durch die Lichtquelle dieselbe ist und dieselbe Richtung senkrecht gegen die Schnittebene hat, sowie daß diese Größen im Laufe einer Aufnahme konstant bleiben. Als dritte Bedingung ist zu fordern, daß die Lichtquelle stigmatisch auf den Spalt des Spektrographen abgebildet wird, der selbst eine stigmatische Abbildung des Spaltes auf die Kassette liefern muß. Selbstverständlich muß der Spalt mit der Feldrichtung im Entladungsrohr parallel und die optische Achse der die Lichtquelle abbildenden Linsensysteme senkrecht gegen Spalt- und Feldrichtung justiert sein. Bei der Abbildung werden stets endliche Öffnungswinkel benutzt, und es läßt sich nicht vermeiden, daß Lichtstrahlen, die nicht streng senkrecht gegen die Feldrichtung verlaufen, an der Abbildung teilnehmen. Hierdurch können 3 verschiedene Fehler entstehen. Erstens werden Emissionsgebiete verschiedener Feldstärke in demselben Punkt des Spaltes abgebildet, zweitens macht sich bei der Abbildung durch schräg gegen die optische Achse verlaufende Strahlen sowohl der Quer- wie der Längseffekt bemerkbar, und drittens können die Spektrallinien durch den Dopplereffekt verbreitert werden. In einer

Untersuchung von ISHIDA und TAMURA (70) werden eingehend die Spektrographenfehler studiert, die durch die Neigung der Spektrallinien gegen die Dispersionsrichtung und durch die „chromatische Variation“ des Spaltbildes entstehen.

3. Grundzüge der Ergebnisse der Starkeffektforschungen. Der Effekt des elektrischen Feldes wurde am eingehendsten an den Wasserstofflinien der BALMER-Serie $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma \dots$ untersucht, die Übergängen

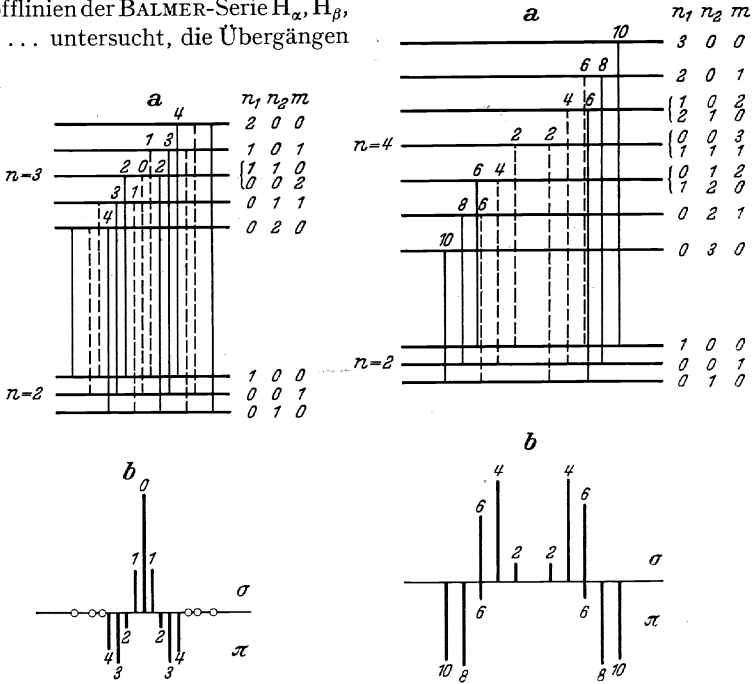


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 1. STARK-Effekt von H_α . a Termschema, p -Komponenten ausgezogen, s -Komponenten gestrichelt eingezeichnet. b Theoretisches Aufspaltungsbild, Länge der Linien proportional der Intensität, Kreise = Linien mit sehr kleiner Intensität. Die Linien des Aufspaltungsbildes bilden die Fortsetzung der oben ins Termschema eingezeichneten Linien, die Ziffern geben die Verschiebung gegen die feldfreie Linie in Einheiten $F/15590 \text{ cm}^{-1}$.

Abb. 2. STARK-Effekt von H_β . a Termschema. b Theoretisches Aufspaltungsbild.

zwischen dem 2. und 3., 2. und 4., 2. und 5. ... Term des Wasserstoffatoms entsprechen. Der Grundterm des Wasserstoffatoms wird in einem elektrischen Feld nicht aufgespalten, dagegen zeigen die Terme mit den Quantenzahlen 2, 3, 4 ... Aufspaltungen in 3, 5, 7 ... Terme, deren Intervalle $2a, 3a, 4a \dots$ betragen, wo a die STARKSche Konstante bedeutet. Zum Beispiel entstehen bei der Wasserstofflinie H_α , die 15 Komponenten durch Übergänge zwischen den einzelnen Teilniveaus des 3fach aufgespaltenen 2. und des 5fach aufgespaltenen 3. Terms. (Abb. 1 u. 2).

Die Abstände zwischen den Komponenten sind durch die Differenzen zwischen diesen Aufspaltungen, z. B. $3a - 2a = a$, gegeben. Jede BALMER-Linie spaltet also unter der Wirkung eines elektrischen Feldes in eine mit der Seriennummer anwachsende Anzahl von Komponenten auf, die im Quereffekt teils parallel, teils senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes polarisiert sind, während im Längseffekt nur unpolarierte Komponenten auftreten. Das bedeutet, daß im elektrischen Feld die Atome Lichtwellen aussenden, deren Schwingungen teils senkrecht (*s*-Komponenten) und teils parallel (*p*-Komponenten) zur Feldrichtung liegen. Die Komponenten der Wasserstofflinien sind bei nicht zu großen Feldstärken symmetrisch zu beiden Seiten der unbeeinflussten Linie angeordnet, und ihre Abstände sind, in Schwingungszahlen gemessen, ganze Vielfache eines kleinsten Linienabstandes, der für die verschiedenen Wasserstofflinien derselbe ist. Dieser Abstand nimmt zunächst mit der Feldstärke linear zu (linearer Effekt). Bei höheren Feldstärken (> 100000 V/cm) macht sich ein Einfluß der 2., 3. und höheren Potenzen bemerkbar (STARK-Effekt 2., 3. ... Ordnung), der sich in einer Verschiebung aller Komponenten nach kleineren Frequenzen äußert, wodurch das ganze Aufspaltungsbild unsymmetrisch wird. Ganz ähnlich würde die Wirkung eines elektrischen Feldes auf die Linien der wasserstoffähnlichen Atome mit einem äußeren Elektron (He^+ , Li^{++}) sein.

SCHWARZSCHILD (148) und EPSTEIN (23) konnten mit Hilfe der BOHRschen Spektraltheorie unabhängig voneinander eine Erklärung der experimentell festgestellten Aufspaltungen der Wasserstofflinien geben. Betreffs des linearen Effektes führt nach SCHRÖDINGER (149) und EPSTEIN (24) die Quantenmechanik zu dem gleichen Ergebnis.

Der nach der Quantentheorie berechnete Energiewert des Wasserstoffatoms lautet, wenn von der Mitbewegung des Kerns und von der Feinstruktur abgesehen wird,

$$w = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2},$$

wo e und m Ladung und Masse des Elektrons, n die Hauptquantenzahl und h die PLANCKSche Konstante bedeutet.

Wird dem Wasserstoffatom ein elektrisches Feld überlagert, so spaltet jeder Zustand in eine Reihe von Niveaus auf, die durch die parabolischen Quantenzahlen n_1 und n_2 und die Impulsquantenzahl n charakterisiert werden. Für diese gilt nach der Quantenmechanik:

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1 \text{ und } 0 \leq n_1 \leq n - 1; 0 \leq n_2 \leq n - 1; |m| \leq n - 1.$$

Für die Energie in einem der Teilniveaus gibt die Theorie:

$$w = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^2 n^2} - \frac{3 h^2 \cdot F}{8 \pi^2 \cdot m \cdot e} \cdot n (n_2 - n_1),$$

wo F die Feldstärke bedeutet. Die vom Feld verursachte Energieänderung ist durch das 2. Glied dieser Energiegleichung gegeben:

$$\Delta w = -\frac{3 h^2 \cdot F}{8 \pi^2 \cdot m \cdot e} n (n_2 - n_1).$$

Eine STARK-Effektkomponente entsteht nun beim Übergang aus einem Zustand mit den Quantenzahlen $n' n'_1 n'_2 m'$ in einen Zustand mit den Quantenzahlen $n n_1 n_2 m$, die Verschiebung in Wellenzahlen beträgt:

$$\Delta \nu = \frac{3 h \cdot F}{8 \pi^2 \cdot m \cdot e \cdot c} \cdot [n (n_2 - n_1) - n' (n'_2 - n'_1)].$$

Nach den Auswahl- und Polarisationsregeln gilt: $\Delta m = 0, \pm 1$. Eine Änderung um 0 liefert im Quereffekt p -Komponenten, eine Änderung um ± 1 s -Komponenten.

Setzt man

$$\frac{3 h}{8 \pi^2 \cdot e \cdot m \cdot c} = C \quad \text{und} \quad [n_1 (n_2 - n_1) - n' (n'_2 - n'_1)] = N,$$

so wird

$$\Delta \nu = N \cdot C \cdot F.$$

Mit $h = 6,59 \cdot 10^{-27}$, $e/m = 5,28 \cdot 10^{17}$, $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$ und $c = 2,998 \cdot 10^{10}$ ergibt sich für die Konstante C der Wert:

$$C = 6,43 \cdot 10^{-5}.$$

Wesentlich komplizierter als an den Linien des Wasserstoffatoms und den analog gebauten Atomen ist der STARK-Effekt der Atome mit mehreren äußeren Elektronen, bei dem die Linien einseitig nach größeren oder kleineren Frequenzen mit und ohne Aufspaltung in polarisierte Komponenten verschoben werden. Schließlich können hier unter dem Einfluß des elektrischen Feldes neue, ohne Feld nicht vorhandene Linien auftreten, die ebenfalls verschoben und in polarisierte Komponenten aufgespalten sein können. Diese für den STARK-Effekt charakteristische Erscheinung wurde von KOCH (76) im Heliumspektrum entdeckt und gedeutet. KOCH zeigte, daß die von ihm gefundenen Linien die 3 ersten Glieder einer bisher unbekanntten Kombinationsserie des Orthoheliums sind, die Übergängen entspricht, bei denen $\Delta l = 0$. Solche Übergänge sind nach der Auswahlregel für die azimutale Quantenzahl l unter normalen Verhältnissen nicht möglich, die Auswahlregel des ungestörten Atoms wird also durch das elektrische Feld durchbrochen. Das Auftreten der neuen Kombinationslinien unter der Einwirkung elektrischer Felder läßt sich exakt auf Grund der Quanten- und Wellenmechanik ableiten. Aus einfachen Symmetriebetrachtungen nach WIGNER (180) folgt ganz allgemein, daß alle Auswahlregeln, die das Auftreten von Kombinationen bei Abwesenheit äußerer Felder beschränken, durch ein elektrisches Feld aufgehoben werden, es sind daher im elektrischen Feld

alle Kombinationen $\Delta l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ möglich. Die Aufspaltung der Terme und die Polarisation der Linien sind durch dieselbe Quantenzahl m und durch die gleiche Auswahlregel bestimmt wie im magnetischen Feld, wobei die Terme mit gleich großem positiven und negativen m -Wert die gleiche Energie besitzen.

Unter diesen Kombinationslinien können 2 Typen unterschieden werden, von denen die Linien des einen in der Nähe der normalen Linie auftreten, während die Linien des anderen Typus mehr isoliert im Spektrum liegen. Kombinationslinien der ersten Art sind z. B. vom Typus $P-F$, $P-G$, $P-H$ usw., die nahe den $P-D$ -Linien auftreten, zu den Kombinationslinien der anderen Art gehören z. B. Linien vom Typus $P-P$, $S-S$, $S-D$ usw.

Beim STARK-Effekt höherer Atome ist die Abhängigkeit der Linienverschiebungen von der Feldstärke sehr verwickelt und unregelmäßig. BOHR (11) konnte auf Grund seiner Theorie die ersten Ergebnisse von STARK über die Wirkung des elektrischen Feldes im Heliumspektrum erklären. Hiernach entspricht, von der Feinstruktur abgesehen, jedem Wert der Hauptquantenzahl n beim Wasserstoff ein stationärer Zustand des Atoms, d. h. ein Spektralterm. Bei den höheren Elementen aber liefert jeder Wert wegen der Anwesenheit von einem oder mehreren Elektronen außer dem Leuchtelektron mehrere Spektraltermine, die die verschiedenen Termserien bilden. Die „Wasserstoffdifferenz“ kann also als Maß der Störungen der inneren Elektronen auf das Leuchtelektron angesehen werden. Durch diese Störung wird die Bahn des Leuchtelektrons exzentrisch und führt eine Rotation in der Bahnebene mit einer gewissen Geschwindigkeit aus. Je größer nun die Exzentrizität und die Rotationsgeschwindigkeiten sind, desto geringer wird sich die Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes bemerkbar machen können; denn während der elektrische Schwerpunkt der Elektronenbahnen der stationären Zustände des Wasserstoffatoms und der wasserstoffähnlichen höheren Atome außerhalb des Atomkerns liegt und ein äußeres elektrisches Feld eine mit der ersten Potenz der Feldstärke und des Abstandes zwischen dem elektrischen Schwerpunkt und der senkrecht zum Felde durch den Kern gelegten Ebene proportionale Energieänderung des stationären Zustandes bewirkt, liegt bei einer rotierenden Ellipsenbahn der elektrische Schwerpunkt nahe bei dem Atomkern. Der lineare Effekt fällt also ganz aus, und das elektrische Feld bewirkt nur eine kleine, der Feldstärke proportionale Verschiebung des elektrischen Schwerpunktes und des Kernes gegeneinander. Damit wird die Energieänderung der zweiten Potenz der Feldstärke proportional.

BECKER (8) hat unter der Annahme einer zentralen, kugelsymmetrischen Störung durch kernnahe Elektronen für die Verhältnisse beim quadratischen Effekt eine halb empirische Formel aufgestellt, die von THOMAS (175) ergänzt worden ist. Darnach ist die durch ein äußeres Feld hervorgerufene Verschiebung eines Termes gegeben durch:

$$\Delta\nu = \frac{3}{32} \cdot \frac{F^2 \cdot e^6}{R^3 c^4 h^4} \cdot \frac{n^6}{\delta} \left[\frac{2n^2(l+1)^2 - 3(l+1)^4 + m^2[2(l+1)^2 - n^2]}{n^2(l+1)^2} \right],$$

wo F die Feldstärke, e die Elektronenladung, R die RYDBERG-Konstante für unendlich große Kernmasse, c die Lichtgeschwindigkeit, h die PLANCKSche Konstante, δ den Termdefekt und n, l und m Laufzahl, azimutale Quantenzahl und räumliche Quantenzahl bedeuten. Diese Formel, die ableitungsgemäß nur für mittlere Termdefekte (0,005—0,010) Gültigkeit besitzt, ist bei den Alkalien, wo die Voraussetzungen nahezu der Wirklichkeit entsprechen, in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Aber auch für andere Elemente stimmt diese Formel größenordnungsmäßig mit dem Experiment überein.

Da die Termverschiebungen umgekehrt proportional dem Termdefekt auftreten, liefert die BECKERSche Formel einen quantitativen Ausdruck für die schon früher von BOHR ausgesprochene Abhängigkeit zwischen Termverschiebung und Wasserstoffdifferenz. Das rasche Ansteigen der Termverschiebungen mit zunehmender Laufzahl ist in der Formel durch die 6. Potenz der Laufzahl angedeutet, und damit ist gleichzeitig die Annahme begründet, daß die durch das Feld verursachten Veränderungen der Laufterme für die Größe der Linienverschiebungen wesentlich sind. Das von STARK aus der Erfahrung aufgestellte „Gesetz der übereinstimmenden Effekte“, welches besagt, daß die Effekte auf verschiedene Serienlinien eines Elementes von verschiedenen Endtermen, aber gleichem Laufterm gleich sind, findet ebenfalls in der BECKERSchen Formel seine theoretische Bestätigung. Schließlich zeigt diese Formel, daß das Vorzeichen der Termverschiebungen durch das Vorzeichen des Quotienten zwischen der Klammer und dem Termdefekt bedingt ist. Für die Terme $2P, 3D, 4F \dots$ wird die Klammer negativ, für alle anderen Terme positiv. Die Termverschiebungen haben also das gleiche bzw. das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Termdefekte.

UNSÖLD (178) entwickelte quantenmechanisch eine ähnliche Formel, ohne besondere Annahmen über das Zusatzfeld zu machen, die für große Quantenzahlen in die BECKERSche Formel übergeht. Die UNSÖLDSche Formel lautet:

$$\Delta\nu = \frac{9}{16} \cdot \frac{F^2 \cdot e^6}{R^2 \cdot c^4 \cdot h^4} \cdot n^2 \left[\frac{(n^2 - l^2)(l^2 - m^2)}{4l^2 - 1} \cdot \frac{(n^2 - (l+1)^2) \cdot ((l+1)^2 - m^2)}{4(l+1)^2 - 1} \right] \cdot \frac{1}{\nu_{l-1} - \nu_l}.$$

Hierin ist ν_l der Wert des Terms ohne äußeres Feld, ν_{l+1} und ν_{l-1} die Termwerte, die ν_l am nächsten liegen, mit der Nebenquantenzahl $l+1$ und $l-1$. Die Formel gilt, wenn $\Delta\nu$ klein ist gegenüber dem Abstand des Terms von seinen benachbarten Termen und wenn Dublett- und Triplett-aufspaltungen gegenüber $\Delta\nu$ vernachlässigt werden können.

Bei den höheren Atomen entsteht der quadratische Effekt nach der BOHRschen Theorie durch die Störungen zwischen den inneren Elektronen und dem Leuchtelektron. Aber auch beim Wasserstoffatom kommt

eine solche störende Wirkung vor, die durch die relativistische Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit verursacht wird und die zusammen mit dem Elektronenspin für die Entstehung einer Feinstruktur der Wasserstofflinien verantwortlich zu machen ist. Zwischen dieser Feinstruktur und der Serienstruktur der höheren Atome besteht eine gewisse Ähnlichkeit.

Die Theorie des STARK-Effektes geht aus von der SCHRÖDINGER-Gleichung ohne Rücksicht auf Relativitätskorrektur und Elektronenspin. Dies ist ohne Zweifel berechtigt für Felder von 100000 V/cm und mehr, die Aufspaltungen von 10 bis mehreren 1000 cm^{-1} hervorrufen. Für schwache Felder und mittlere Felder, wo die elektrische Aufspaltung gegen die Feinstrukturaufspaltung klein bzw. von derselben Größenordnung ist, ist ein solches Vorgehen sicher unberechtigt. Der STARK-Effekt für schwache Felder wurde zuerst von KRAMERS (81) nach der älteren Quantentheorie und dann von SCHLAPP (145) nach der DIRACschen Theorie des Elektronenspins behandelt. Von ROJANSKY (131) wurden für sehr schwache und für sehr starke Felder explizite Formeln aufgestellt. Während im relativitätsfreien Problem Quantentheorie und Quantenmechanik in erster Näherung dasselbe Resultat liefern, ist dies beim relativistischen Problem nicht mehr der Fall. KRAMERS findet bei sehr kleiner Feldstärke eine quadratische Feldabhängigkeit in der Aufspaltung der Feinstruktur-niveaus, während nach SCHLAPP und ROJANSKY nur das höchste Feinstruktur-niveau eine quadratische, die übrigen Niveaus in erster Näherung eine symmetrische Aufspaltung mit linearer Feldabhängigkeit zeigen.

Die Theorie fordert also bei sehr kleinen Feldstärken eine quadratische Abhängigkeit der Termverschiebungen von der Feldstärke, die bei allen Elementen als die primäre Wirkung des elektrischen Feldes anzusehen ist. Entsprechend den Verhältnissen beim Wasserstoffatom kann angenommen werden, daß auch bei den höheren Atomen mit zunehmender Feldstärke ein linearer Effekt erreicht wird. Dies trifft auch zu, und zwar ist die Größe der Feldstärke von Fall zu Fall verschieden. Ist ν_l der kleinste Abstand zwischen einem Term und seinen Nachbartermen mit den Nebenquantenzahlen $l \pm 1$ und $\Delta\nu$ die mit F multiplizierte Aufspaltungseinheit eines fiktiven Wasserstoffterms derselben Energie, so liegt, wenn $\frac{\Delta\nu}{\Delta l} \ll 1$ ist, der Fall eines schwachen Feldes vor, bei dem der quadratische Effekt eintritt; und wenn $\frac{\Delta\nu}{\Delta l} \gg 1$ ist, der Fall eines starken Feldes, bei dem der Effekt linear ist. In dem Gebiet zwischen starkem Feld und schwachem Feld liegt ein Bereich der Feldstärke, in dem der Effekt eine komplizierte Abhängigkeit von der Feldstärke zeigt.

Die Übergänge vom quadratischen zum linearen Effekt sind für die Heliumlinien von FOSTER (30) in allen Einzelheiten theoretisch und experimentell verfolgt worden.

Der quadratische STARK-Effekt ist für die Alkalidubletts und für einen einfachen Fall der regulären Triplets von WOLF (182) auf Grund der PAULI-DARWINSchen Gleichungen behandelt worden. WOLF konnte zeigen, daß bei ausreichender Feldstärke der STARK-Effekt aus 2 Teilen besteht. Der erste ist eine Verschiebung, die dem Quadrat des Feldes proportional ist, der zweite rührt vom Elektronenspin her und besteht aus einer Feinstruktur, die sich der Verschiebung überlagert und in der Grenze vom Felde unabhängig wird.

Von LOCHTE-HOLTGREVEN (92) wurde eine Tabelle für die relativen Aufspaltungen der einzelnen Multipletterme angegeben und entsprechend den Summenregeln für die Intensitäten der ZEEMAN-Komponenten die Summenregeln für die Aufspaltungen beim STARK-Effekt bezüglich der Summe der Aufspaltungen, der Anzahl der Komponenten und des Schwerpunktes der Aufspaltungen aufgestellt.

Auch die wasserstoffähnlichen Atome zeigen wie das Wasserstoffatom einen Effekt 2. Ordnung, der sich in einer dem Quadrat der Feldstärke proportionalen Rotverschiebung aller Komponenten äußert. Dieser Effekt macht sich bei den höheren Atomen erst bei großen Feldstärken bemerkbar.

Für die Komponenten der höheren Atome gelten die gleichen Polarisationsauswahlregeln wie für die Wasserstoffkomponenten, d. h. im Quereffekt führt eine Änderung von $\Delta m = 0$ zu einer p -Komponente und eine Änderung von $\Delta m = \pm 1$ zu s -Komponenten. Bei ungestrichenen Termen gilt das Zusatzverbot $m \neq 0$ für $m = 0$ und für $\Delta (J-L)$ ungerade. Die Teilterme mit der Richtungsquantenzahl $+m$ und $-m$ fallen zusammen, da ja die Energie des Atoms im elektrischen Feld für die entgegengesetzten Lagen der Impulsachse die gleiche ist. Für normale Multipletts ist eine Voraussage der s - und p -Komponenten möglich. Für den Fall eines schwachen Feldes ist die Kopplung zwischen dem resultierenden Bahndrehimpuls L und dem Felde gegenüber der Wechselwirkung zwischen L und dem resultierenden Rotationsimpuls S schwach und damit die Aufspaltung durch das elektrische Feld klein gegenüber der Multiplettaufspaltung. Die Wechselwirkung zwischen S und dem Feld ist nur sehr gering, und die Anzahl der möglichen Terme ist durch den Gesamtimpuls J gegeben. m nimmt die Werte $J, J-1 \dots -J+1, -J$ an, und man erhält $2J+1$ Energieniveaus, von denen diejenigen mit gleichen J -Werten zusammenfallen. Für ein starkes Feld ist die Wechselwirkung zwischen L und dem Feld gegenüber der Kopplung LS groß, und die Termverschiebungen sind von der gleichen Größenordnung wie die Multiplettaufspaltungen, d. h. die Termzahl hängt im wesentlichen von L ab. Die Vektoren L und S nehmen quantenhaft bestimmte Richtungen ein. Die L -Komponente in der Feldrichtung ist durch die Quantenzahl m_l gegeben, die die Werte $L, L-1 \dots -L+1, -L$ annehmen kann, und die Quantenzahl m_s mit den Werten $S, S-1 \dots -S+1, -S$ regelt die Komponenten von S in der Feldrichtung. In erster Näherung

sind die Energiezustände durch m_l gegeben, da die Wechselwirkung zwischen S und dem Feld schwach ist. Wieder haben die Zustände, die sich nur in dem Vorzeichen von m_l unterscheiden, gleiche Energie. Die Auswahlregeln geben jetzt die Zahl der theoretisch möglichen s - und p -Komponenten.

Wie erwähnt, bewirkt das elektrische Feld eine Deformation des Energieniveausystems des Atoms, und diese deformierende Wirkung zieht eine Veränderung der Linienintensitäten nach sich. Der Einfluß des Feldes auf die Intensitäten ist für verschiedene Linien nicht der gleiche. Einige Linien ändern ihre Intensität bei Feldvariation überhaupt nicht, bei anderen dagegen nimmt die Intensität mit steigendem Feld zu, und schließlich gibt es weitere Linien, die mit zunehmender Feldstärke an Intensität verlieren, bei einer ganz bestimmten Feldstärke ganz verschwinden, um bei noch höherer Feldstärke wieder aufzutreten. Die Intensitäten der KOCHSchen Linien nehmen mit wachsender Feldstärke stark zu.

II. Der Starkeffekt am Wasserstoffatom.

4. Allgemeine Ergebnisse und Bestimmung des Aufspaltungsfaktors. Der STARK-Effekt der ersten Linien der LYMAN-Serie 1215,68, 1025,83 und 972,54 AE wurde von FRERICHS (42) erstmalig mit einem 1 m-Vakuulgitterspektrographen untersucht. Die Aufspaltungsbilder dieser Linien entstehen durch Übergänge zwischen dem in einem elektrischen Feld nicht aufgespaltenen Grundterm und dem 3fach aufgespaltenen 2. Term, dem 5fach aufgespaltenen 3. Term bzw. dem 7fach aufgespaltenen 4. Term und enthalten die Aufspaltungen der Wasserstoffterme selbst. So spaltet im Quereffekt die LYMAN-Linie 1215,68 AE in ein Triplett mit dem Komponentenabstand $2a$ auf, die nächste LYMAN-Linie in ein Quintett mit dem Komponentenabstand $3a$ (nach dem Auswahlprinzip ist die mittlere Komponente allerdings verboten) und die 3. Linie 972,54 AE in ein Septett mit dem Komponentenabstand $4a$. Die von FRERICHS experimentell festgestellten Komponenten, ihre Abstände und Intensitäten stimmen mit den theoretisch zu erwartenden Werten überein. Das gleiche gilt für die Polarisation der Komponenten, deren Bestimmung im Längseffekt an den 2 ersten Linien durchgeführt wurde (Abb. 3)

Über den STARK-Effekt an schwerem Wasserstoff liegen bereits einige Untersuchungen vor, so die Arbeiten von RYDE (129), von FOSTER und SNELL (38) und von STEUBING, KEIL und STOLPE (172).

RYDE arbeitete nach der Kanalstrahlmethode mit reinem Deuterium bzw. reinem Wasserstoff und interessierte sich im wesentlichen für die Intensitätsverteilung in den Aufspaltungsbildern von H_β und D_β . Ein Unterschied konnte nicht gefunden werden, ebenso nicht von FOSTER und SNELL, die den STARK-Effekt der Liniengruppen $H_\alpha D_\alpha$, $H_\beta D_\beta$, $H_\gamma D_\gamma$ und H_ϵ und D_ϵ mit einem LO SURDO-Rohr untersuchten, das eine

Mischung der beiden Wasserstoffisotope enthielt. Die unsymmetrischen Aufspaltungsbilder des Deuteriums stellen ungefähr die Spiegelbilder

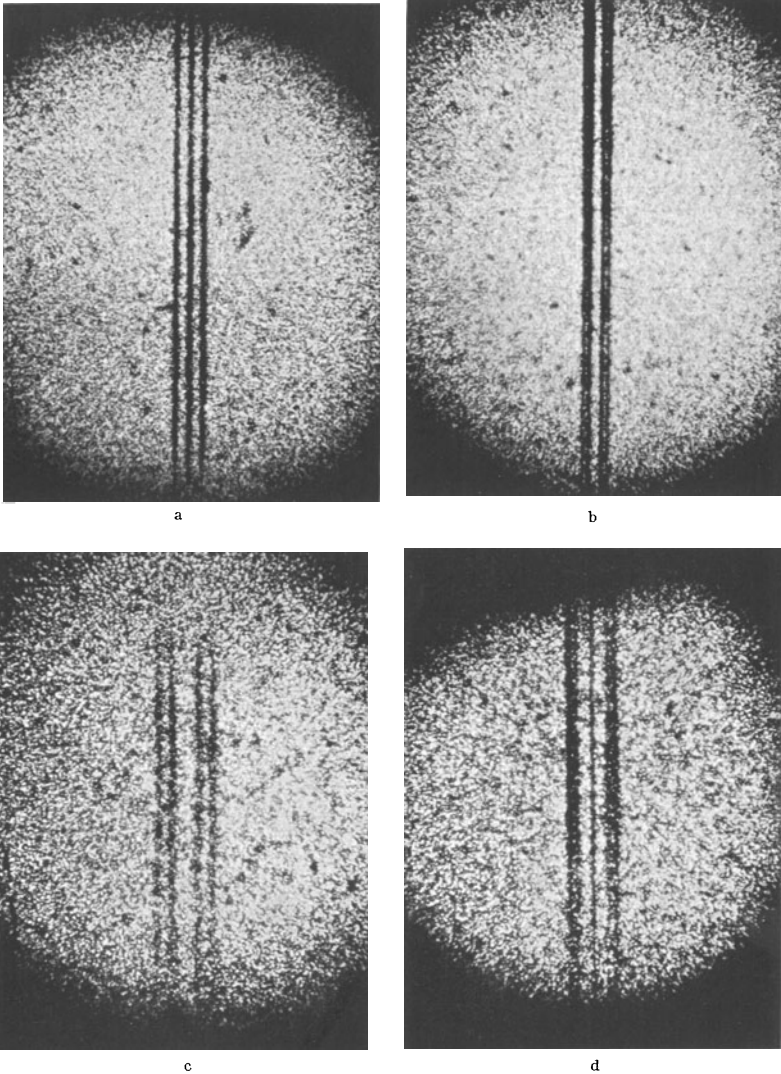


Abb. 3. STARK-Effekte der LYMAN-Serie des Wasserstoffs (nach FRERICHS).
 a $\lambda = 1215,68$. II. Ordnung. b $\lambda = 1025,83$. I. Ordnung.
 c $\lambda = 1025,83$. II. Ordnung. d $\lambda = 972,54$. I. Ordnung.

derjenigen des leichten Wasserstoffs dar. Ähnliche Resultate wurden nach der Kanalstrahlmethode erhalten. Die Unsymmetrien wurden

durch selektive Absorptionserscheinungen in der Lichtquelle gedeutet. Ebenfalls nach der Kanalstrahlmethode haben STEUBING, KEIL und STOLPE bei elektrischen Feldern kleiner als 120000 V/cm mit großer Dispersion vergleichende Messungen am STARK-Effekt von Wasserstoff und Deuterium durchgeführt mit dem Ziel, den Aufspaltungsfaktor von Wasserstoff und Deuterium neu zu bestimmen und Lage und Definition der Komponenten bei H_β und D_β bzw. H_γ und D_γ zu prüfen. Während ein durch die Kernbewegung bedingter Unterschied in der Größe der Aufspaltungsfaktoren nicht nachweisbar war, zeigen sich bei Wasserstoff und bei Deuterium die wegen der Feinstrukturaufspaltung der BALMER-Niveaus zu erwartenden Unsymmetrien im Aufspaltungsbild beim Effekt 1. Ordnung, ferner eine Rotverschiebung, die nicht durch den Effekt 2. Ordnung und nicht durch die von STEUBING und JÄCKEL (165) gefundene unregelmäßige Verlagerung der Komponenten erklärt werden kann. STEUBING und Mitarbeiter beobachteten weiter deutliche Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Komponenten bei Wasserstoff und Deuterium, und daß bei gleichen Versuchsbedingungen die violetten Komponenten von Deuterium unschärfer erscheinen als die roten Deuterium- und alle Wasserstoffkomponenten.

Wie MARK und WIERL (95, 96, 97) kommt THORNTON (176), der die Intensitätsverteilung der STARK-Effekt-komponenten in elektrischen Feldern zwischen 90 und 130 kV/cm untersucht hat, zu dem Ergebnis, daß unter gewissen Versuchsbedingungen die von der Theorie geforderten Intensitäten erhalten werden können. Bemerkenswert ist, daß die Aufnahmen von THORNTON bei verschiedenen Drucken von Wasserstoff und Wasserstoff-Heliumgemischen ausgeführt worden sind und daß je nach dem Druck für die p - oder für die s -Komponenten eine bessere Übereinstimmung erreicht werden kann. Bei Verwendung eines Wasserstoff-Heliumgemisches von 0,5 mm ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorzüglich. Hiernach scheinen die Unterschiede zwischen den STARK-Effektintensitäten von der großen Verschiedenheit der im allgemeinen benutzten Gasdrucke herzuführen.

Der STARK-Effekt des ionisierten Heliums wurde von ISHIDA, HIYAMA und KUBOTA (71) nach der LO SURDO-Methode an den ersten 3 Gliedern der Serien 4685, 3203 und 2733 AE untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit den nach der Wellenmechanik von SCHRÖDINGER berechneten Werten überein. Daneben zeigt sich, daß die Annäherungsformeln der alten Quantentheorie die Verschiebungen und die Intensitäten nahezu richtig wiedergeben.

Kürzlich berichtete GEBAUER (51) über eine neue Asymmetrieerscheinung der Strahlung von Wasserstoffkanalstrahlen im elektrischen Feld. Der STARK-Effekt der BALMER-Linien H_β und H_γ wurde in elektrischen Feldern gleichzeitig mit 2 Spektralapparaten senkrecht zur Kanalstrahlen- und Feldlinienrichtung beobachtet (Abb. 4).

Bei exakt parallel gestellten Kondensatorplatten haben in beiden Beobachtungsrichtungen die langwelligen Komponenten die gleiche Breite wie die entsprechenden kurzwelligen Komponenten. Wird das Feld durch eine geringe Neigung einer Kondensatorplatte inhomogen gemacht, dann ergibt die Ausstrahlung in Richtung zunehmender Feldstärke für alle kurzwelligen Komponenten eine größere Linienbreite als für die entsprechenden langwelligen Komponenten. Bei gleichzeitiger Beobachtung in Richtung abnehmender Feldstärke ergab sich das umgekehrte Resultat, daß die langwelligen Komponenten eine größere Linienbreite aufweisen als die kurzwelligen Komponenten. Diese Erscheinung, die im Druck- und Abklingleuchten beobachtet wurde, und die weder durch Dopplereffekt noch durch eine Veränderung der Halbwertsbreite in der Nähe der Existenzgrenze erklärt werden kann, ergaben das Resultat, daß die Ausstrahlung unter den vorliegenden Verhältnissen asymmetrisch erfolgt.

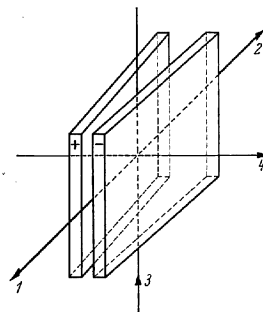


Abb. 4. Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung. 1 und 2 Beobachtungsrichtungen, 3 Kanalstrahl, 4 Richtung des Feldes zwischen den beiden Feldplatten.

Bei den meisten Untersuchungen über den STARK-Effekt wird die Feldstärke aus der gemessenen Aufspaltung einer BALMER-Linie berechnet, indem man den theoretischen Aufspaltungsfaktor $C = 6,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ zugrunde legt. Bis 1930 war dieser kleinste Linienabstand nur ein einziges Mal experimentell bestimmt worden, und zwar von STARK (154) aus Aufnahmen bei den 2 Feldstärken 76000 und 104000 V/cm. Der Faktor ergab sich zu $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Die Abweichung zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert von 6% ist nicht groß, aber eine gewisse Unsicherheit bei der Feldbestimmung ist doch vorhanden.

SJÖGREN (136, 137) hat nach der Kanalstrahlenmethode eine Neubestimmung des Zahlenfaktors an den Wasserstofflinien H_β und H_γ durchgeführt, wobei er besonders auf eben geschliffenen und parallel gestellten Feldelektroden achtete. Die Durchschnittszahl seiner 13 Werte beträgt:

$$C = 6,47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}.$$

Das große Vertrauen in die Theorie, das sich darin gezeigt hat, daß bei den meisten Untersuchungen der Feldbestimmung der theoretische Wert benutzt worden ist, hat sich als völlig berechtigt erwiesen.

Auf Grund der SJÖGRENSCHEN Messungen können keine bestimmten Aussagen darüber gemacht werden, ob die Rotverschiebung für symmetrisch gelegene Komponenten im STARK-Effekt 2. Ordnung gleich groß ist, wie nach der Theorie zu erwarten ist. Es ist aber auch kein Widerspruch mit den Ergebnissen vorhanden, denn auch bei den

höchsten Feldstärken, wo der Effekt 2. Ordnung deutlich merkbar ist, wird der gleich C -Wert erhalten wie bei den niedrigen.

Eine weitere Untersuchung von KASSNER (72) zeigte dann, daß die von STEUBING (164) früher angegebenen Abweichungen von 10% erheblich zu groß sind. Von KASSNER wurde mit einem 3m-Gitter in Eagle-Aufstellung der Aufspaltungsfaktor von H_β , H_γ und H_δ für die Hauptkomponenten der einzelnen Serienlinien zwischen 45000 und 100000 V/cm unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen bestimmt. Als Mittelwert erhält KASSNER:

$$C = 6,44 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}.$$

Die Abweichungen der Einzelwerte von dem Theoretischen hält KASSNER für so große, daß sie durch fehlerhafte Versuchsbedingungen nicht erklärt werden können. Er stellt sie in Verbindung mit einer von STEUBING erwähnten „Rotverschiebung 1. Ordnung“, die außerdem zu einer Verbreiterung der Komponenten führen sollte. SJÖGREN hatte in seiner Untersuchung einen solchen Verschiebungseffekt und eine Verbreiterung der Komponenten nicht feststellen können.

5. Verschiebungseffekt. Nach STEUBING (164) werden die Komponenten der Wasserstofflinien auch in elektrischen Feldern unterhalb 100000 V/cm nach Rot verschoben, wobei sich außerdem die Abstände der p - und s -Komponenten gegeneinander ändern und damit das einzelne Aufspaltungsbild ein anderes, unsymmetrisches Aussehen bekommt. Die Verschiebungen sind für die p - und s -Komponenten verschieden. Dieser Verschiebungseffekt hat nichts mit der Rotverschiebung zu tun, die als STARK-Effekt 2. Ordnung bei hohen Feldstärken bekannt ist. Die hier beobachtete Verschiebung, die nach STEUBING den 10fachen Betrag des quadratischen Effektes ausmachen kann, kann sowohl nach langen wie nach kurzen Wellenlängen vorkommen. In einer ausführlichen Untersuchung von STEUBING und JÄKEL (195) wurde nachgewiesen, daß diese anormalen Verschiebungen weder durch Richtung und Vorzeichen des elektrischen Feldes, durch Entladungsbedingungen und Gasdruck, durch Raum- und Wandaufladungen, durch Fremdgase, elektrische Ladungsträger beiderlei Vorzeichens oder Umladungsvorgänge hervorgerufen noch beeinflußt werden. Vielmehr zeigt dieser Verschiebungseffekt eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Wasserstoffatome im Kanalstrahlenbündel vor ihrem Eintritt in das elektrische Feld. Maßgebend ist die diffuse Streuung der Atome an einer das Kanalstrahlenbündel begrenzenden Kante. Das Maximum der Verschiebung tritt ein innerhalb eines schmalen, bei sehr kleinen Streuwinkeln gelegenen Winkelbereiches. Die Verschiebung erfolgt nach Violett bei den in den Schattenraum einer Blende gestreuten Atomen und nach Rot bei den nach vorn gestreuten Atomen. Vergleichsmessungen mit Helium haben gezeigt, daß der Effekt bei Wasserstoff besonders

stark auftritt und daß der Nachweis der schwächeren Verschiebung bei Helium erst mit der großen Dispersion eines $3m$ -Gitters möglich ist.

6. Gleichzeitige Wirkung von elektrischen und magnetischen Feldern. Das Problem, gleichzeitig und senkrecht zueinander ein elektrisches und magnetisches Feld auf die Wasserstofflinien wirken zu lassen, wurde schon von STARK (151) selbst erörtert. Die ersten Beobachtungen von GARBASSO (46) an Wasserstoff, FOSTER (29) an Helium und STEUBING (162) an Wasserstoff brachten aber keine prinzipielle Aufklärung. Erst die genaue Untersuchung des Verschiebungseffektes im Wasserstoff zeigte, daß wegen der „optischen Stoßempfindlichkeit“ der Kanalstrahlenatome die Untersuchung an Wasserstoff wenig erfolgversprechend war. Günstiger liegen die Verhältnisse beim Helium, weil hier die durch den Verschiebungseffekt hervorgerufene Breite und Unschärfe viel geringer ist als bei Wasserstoff.

7. Intensitätsdissymmetrie. Während die Frage nach der Größe der Aufspaltungen und ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke sowie nach der Zahl der Komponenten mit weitgehender Sicherheit geklärt werden konnte, ist die Frage nach dem Intensitätsverhältnis symmetrischer und entsprechender Komponenten auf der roten und violetten Seite der unverschobenen Linie keineswegs geklärt.

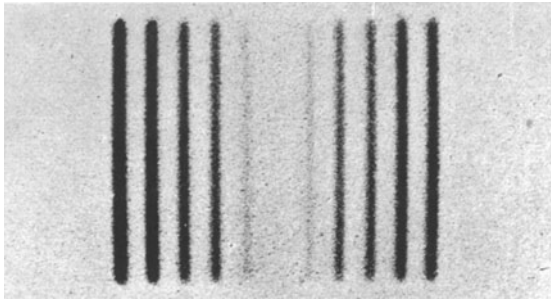
Die zahlreichen älteren Versuche zu diesem Problem, besonders an den Linien der BALMER-Serien, haben im wesentlichen gezeigt, daß das Intensitätsverhältnis der STARK-Effektcomponenten von den Versuchsbedingungen abhängig ist, und daß die Orientierung zwischen Kanalstrahlrichtung, Feldrichtung und Beobachtungsrichtung, daß der Bewegungszustand der lichtemittierenden Atome, daß die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen und daß der Gasdruck im Stoß- und Entladungsraum die Größe der Intensitätsverhältnisse beeinflussen. Eine Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der elektrischen Feldstärke wäre auch denkbar.

Die theoretischen Intensitätsbetrachtungen nach der Quantenmechanik sind von EPSTEIN (24) und von SCHRÖDINGER (146) entwickelt worden. Hier sind die relativen Intensitäten der Liniencomponenten unter der Annahme hergeleitet, daß die Anregung eine „natürliche“ ist, d. h. daß sich in jedem STARK-Effektniveau im Zeitmittel gleich viele Atome befinden. Außerdem ist die Gültigkeit der Formeln gemäß Ableitung auf verschwindende Feldstärke beschränkt. Nach SOMMERFELD (142) sollen unveröffentlichte Berechnungen von ZIMMERMANN gezeigt haben, daß in erster Näherung bei allen experimentell erreichbaren Feldstärken keine merklichen Änderungen der Intensitätsverhältnisse, sondern nur nicht beobachtbare Unsymmetrien des Intensitätsbildes auf der positiven und negativen Seite auftreten können. SCHRÖDINGER sowie GORDON und MINKOWSKI (52) haben darauf hingewiesen, daß die experimentell festgestellte Abhängigkeit der

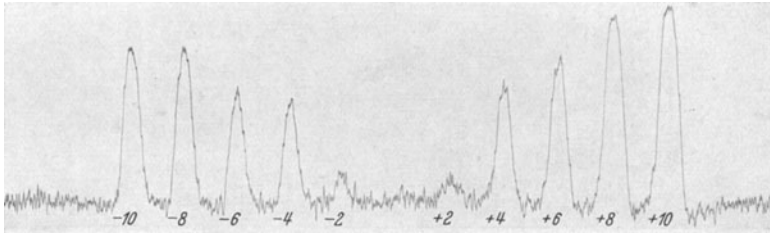
Intensitätsverhältnisse von den Versuchsbedingungen mit den Besetzungszahlen der STARK-Effektniveaus zusammenhängen muß. Die Anregungsart wurde in den Rechnungen von BETHE (9) berücksichtigt, der die Intensitätsverhältnisse der starken Linienkomponenten von H_α unter der Annahme berechnete, daß pro Zeiteinheit gleichviele Atome in jedes Niveau gelangen („dynamische Anregung“). Von T. GUSTAFSON (54) wurden neuerdings die Intensitäten der STARK-Effektcomponenten von H_β berechnet aus den Eigenfunktionen in erster Näherung, die sich mittels der Methode der Variation der Konstanten aus den gestörten Gleichungen ergeben. Die Abweichungen von der SCHRÖDINGERSchen Theorie nullter Näherung sind beträchtlich. Bei Feldstärken von 500 000 V/cm treten Intensitätsdissymmetrien auf, die zwischen 5,6 und 10,7% liegen. Bei einigen symmetrisch liegenden Komponenten ist die Intensität der violetten, bei anderen die der roten bevorzugt. Die Berechnung von 2 Eigenfunktionen in 2. Näherung zu Kontrollzwecken hat gezeigt, daß die Intensitäten nicht wesentlich verändert werden. Diese Rechnungen von T. GUSTAFSON wurden von E. GUSTAFSON (55) auf H_α , H_γ , L_α , L_β , L_γ und P_α ausgedehnt. Hiernach zeigen die symmetrischen violetten und roten Komponenten bei den Anfangszuständen 4, 3, 2 und bei einer Feldstärke von 500 000 V/cm eine Dissymmetrie von 9,5 bzw. 4,8 bzw. 1,8%. Schließlich wurde noch von RYDE (130) der Versuch gemacht, die Anregungsverhältnisse bei den quantenmechanischen Intensitätsberechnungen zu berücksichtigen. Es wurden die Intensitäten der LYMAN-, BALMER-, PASCHEN- und BRACKETT-Linien mit den Anfangszuständen $n \leq 5$ unter der Annahme berechnet, daß in jedes STARK-Effektniveau pro Zeiteinheit gleich viele Atome gelangen („dynamische Anregung“) und diese Intensitäten mit denjenigen verglichen, die unter der Annahme berechnet wurden, daß sich in jedem STARK-Effektniveau im Zeitmittel gleich viele Atome befinden (statische Anregung). Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Linien und die Lebensdauern der Anfangszustände wurden berechnet. Bei einer gleichförmigen Verteilung ist die gesamte p -Intensität gleich der gesamten s -Intensität, bei ungleichförmiger Verteilung dagegen $\Sigma_p \neq \Sigma_s$. Die Theorie fordert für die verschiedenen Linienkomponenten verschiedene Linienbreiten, und bei höheren Feldstärken sind die Lebensdauern symmetrischer Niveaus merklich verschieden.

Für die seither vorhandene mangelnde Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment lassen sich vor allem zwei stichhaltige Gründe anführen. Bei den meisten älteren experimentellen Untersuchungen ist keine genügende Trennung der einzelnen Komponenten erzielt worden, außerdem ist in den wenigsten Fällen die exakte Methode der photographischen Photometrie angewendet worden, so daß diese Ergebnisse nur qualitativen Charakter haben. Die ersten teilweise einwandfreien Messungen scheinen die von MARK und WIERL (95, 96, 97) zu sein, die auch zeigen konnten, daß es Versuchsbedingungen gibt, die eine mit

den SCHRÖDINGERSchen Berechnungen verträgliche Intensitätsverteilung geben. MARK und WIERL arbeiteten mit kleinen elektrischen Feldstärken und fanden im Quereffekt bei senkrechter Richtung der Feldstärke zur Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen eine symmetrische Intensitätsverteilung der Komponenten von H_α , H_β und H_γ . Diese gleichen Intensitäten für eine rotverschobene und für die entsprechende violettverschobene Komponente entsprechen den SCHRÖDINGERSchen Forderungen.



a



b

Abb. 5 a und b. a Aufnahme von D_β ohne Polarisationsfilter (nach RYDE). b Registrierung der Aufnahme.

RYDE (129) hat eine exakte Bestimmung der Intensitätsverhältnisse der Wasserstofflinien H_β und D_β im Quereffekt nach der Kanalstrahlmethode bis zu Feldstärken von 500000 V/cm durchgeführt. Hierbei tritt für symmetrisch liegende Komponenten eine von den Anregungsbedingungen (bewegtes Leuchten und ruhendes Leuchten) unabhängige Intensitätsdissymmetrie auf, die bei den verschiedenen Komponenten (p - und s -Komponenten) der Größe und der Richtung nach verschieden ist (Abb. 5).

Die Intensitätsverhältnisse symmetrisch liegender Komponenten von leichtem und von schwerem Wasserstoff unterscheiden sich nicht.

Die Dissymmetrie nimmt mit zunehmender Feldstärke zu. Die Verhältnisse zwischen den Intensitäten der auf der einen Seite der unverschobenen Linien liegenden Komponenten sind von den Anregungsbestimmungen abhängig. Dieses Ergebnis ist nach der SCHRÖDINGERSchen

Tabelle 1. Intensitätsverhältnisse von p - und s -Komponenten bei D_β bei „bewegtem“ und „ruhendem“ Leuchten.
Feldstärke 200 000 V/cm.

	$p \frac{+10}{-10}$	$p \frac{+8}{-8}$	$s \frac{+4}{-4}$	$p \frac{+8}{+10}$	$p \frac{-8}{-10}$
„Bewegtes Leuchten“ . . .	1,05	1,02	0,98	1,17	1,21
„Ruhendes Leuchten“ . . .	1,05	1,03	0,95	0,83	0,84

Tabelle 2. Intensitätsverhältnisse von p - und s -Komponenten bei D bei „bewegtem“ und „ruhendem“ Leuchten.
Feldstärke 283 kV/cm.

	$p \frac{+10}{-10}$	$p \frac{+8}{-8}$	$s \frac{+4}{-4}$	$p \frac{+8}{+10}$	$p \frac{-8}{-10}$
„Bewegtes Leuchten“ . . .	1,02	1,04	0,97	1,22	1,20
„Ruhendes Leuchten“ . . .	1,05	1,04	0,94	0,90	0,90

Tabelle 3.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $p \frac{+10}{-10}$	
	exp.	theor.
200	1,05	1,022
	1,05	
250	1,05	1,028
	1,02	
283	1,05	1,032
386	1,09	1,043
410	1,14	1,046

Tabelle 4.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $p \frac{+8}{-8}$	
	exp.	theor.
200	1,02	1,035
	1,03	
250	1,02	1,043
	1,04	
283	1,04	1,049
386	1,08	1,067
410	1,10	1,071

Theorie nicht zu deuten, stimmt aber mit den Berechnungen von GUSTAFSON überein. In einigen Fällen sind die vorhandenen kleinen Abweichungen auf Koinzidenzen mit Bandenlinien zurückzuführen. Dies ist z. B. bei $p \frac{+10}{-10}$ bei der Feldstärke 200 000 V/cm der Fall. Abweichung zwischen Theorie und Experiment, die außerhalb der Fehlerquellen liegen, zeigen $p \frac{+8}{-8}$ und besonders $p \frac{+10}{-10}$, wenn die Feldstärke bis etwa 400 000 V/cm gesteigert worden ist. Wahrscheinlich liegt hier bereits ein beginnendes Aussterben der rotverschobenen Komponente infolge Ionisierung vor.

Die symmetrisch liegenden Komponenten kommen bekanntlich durch Übergänge zustande, deren Anfangsniveaus symmetrisch liegen zum unverschobenen Niveau. Die Theorie, die unter der Annahme aufgestellt ist, daß sich in jedem Niveau gleich viele Atome befinden, liefert die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten. Da die von RYDE experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisse der symmetrischen Komponenten gleich sind den Verhältnissen der Übergangswahrscheinlich-

Tabelle 5.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $s \frac{+6}{-6}$	
	exp.	theor.
250	1,03	1,032
386	1,04	1,050
410	1,05	1,053

Tabelle 6.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $s \frac{+4}{-4}$	
	exp.	theor.
151	0,98	0,971
200	0,98	
251	0,95	0,961
	0,97	0,951
283	0,94	0,945
386	0,92	0,925
410	0,94	0,921

keiten, kann geschlossen werden, daß im Quereffekt verschiedene Anregungsbedingungen immer eine symmetrische Verteilung der Zahl der Atome über die verschiedenen STARK-Effektniveaus liefern, daß aber die Verhältnisse der Zahl der Atome in den auf einer Seite des unverschobenen Niveaus liegenden Niveaus von den Anregungsbedingungen abhängig sind.

Tabelle 7.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $s \frac{+2}{-2}$	
	exp.	theor.
251	0,91	0,901
410	0,85	0,847
484	0,82	0,819

Die Intensitätsdissymmetrie nimmt mit zunehmender Feldstärke zu. Während bei kleinen Feldstärken die Intensitätsverhältnisse zwischen Komponenten der einen Seite der unverschobenen Linie denjenigen zwischen entsprechenden auf der anderen Seite der unverschobenen Linie gleich sind, ist dies bei höheren Feldstärken nicht der Fall. Diese Abhängigkeit der Intensitäten der Linienkomponenten von der Feldstärke ist sicher die Ursache zu anderen Anomalien, die von MARK und WIERL (95, 96, 97) und von BOMKE (13) beim Studium des Längseffektes bei H_γ beobachtet worden ist.

Die Intensitätsdissymmetrie im longitudinalen elektrischen Feld wurde von BOMKE (13) an der BALMER-Serie des Wasserstoffs unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Dabei konnte eine deutliche Abhängigkeit der Dissymmetrieerscheinungen von dem im Beobachtungsraum herrschenden Gasdruck festgestellt werden. Die Intensitätsdissymmetrie ist bei einem Gasdruck von ungefähr $8 \cdot 10^{-3}$ mm am größten und nimmt sowohl bei höheren wie auch bei niedrigeren Drucken ab. Durch ein zusätzliches Magnetfeld von 200 Gauß konnte diese Intensitätsdissymmetrie je nach der Richtung des elektrischen Feldes und je nach der Anordnung des Magnetfeldes zur Bewegungsrichtung beeinflußt werden. Für H_γ verminderte das Magnetfeld, wenn es parallel zur Kanalstrahlenachse angeordnet war, bei gleichlaufendem elektrischen Felde die Intensitätsdissymmetrie, während bei gegenlaufendem elektrischen Feld die Intensitätsdissymmetrie durch das Magnetfeld verstärkt wurde.

Von FRERICHS und BOMKE (43) wurde die Intensitätsdissymmetrie im Längseffekt der LYMAN-Linien bei gleichlaufender und bei entgegengesetzt laufender Emmission untersucht. Bei der LYMAN-Linie 1025 AE traten im Längseffekt von den 4 Komponenten nur die beiden inneren auf. Aus dem Vergleich der Schwärzungen der beiden Komponenten mit den bekannten Schwärzungen des Sauerstofftriplets 1302—1306 AE ergab sich für den Fall der gleichlaufenden Emmission ein Intensitätsverhältnis von 1:2 für das Verhältnis langwellige zu kurzwellige Komponente. Für den Fall der entgegengesetzt laufenden Emmission beträgt das Intensitätsverhältnis 1,5:1. Die LYMAN-Linie 1215 AE wird in einem elektrischen Feld in 3 Komponenten zerlegt, von denen jedoch im Längseffekt nur die mittlere unverschobene Linie emittiert wird. Eine Doppelfeldanordnung ermöglichte auch eine Untersuchung dieser Linie mit dem Ergebnis, daß die Intensität in der gleichlaufenden und in der entgegengesetztlaufenden Emmissionsrichtung die gleiche ist.

Ein Vergleich der Intensitätsberechnungen von RYDE mit dem vorliegenden experimentellen Material ergibt im allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.

Der STARK-Effekt der LYMAN-Linie wurde von FRERICHS (42) im Quereffekt und im Längseffekt untersucht. Nach der ganzen experimentellen Anordnung kann angenommen werden, daß die geschätzten Intensitätsverhältnisse den wahren Intensitätsverhältnissen entsprechen. Diese experimentellen Intensitäten finden dann eine theoretische Deutung, wenn man annimmt, daß das beobachtete Leuchten als Abklingleuchten charakterisiert ist, wenn also pro Zeiteinheit gleich viele Atome in jedes Anfangsniveau gelangen und wenn man weiter voraussetzt, daß beim Abklingleuchten die Zahl der Atome in den Anfangszuständen den Lebensdauern dieser Zustände proportional ist.

Der STARK-Effekt der BALMER-Linien ist außer von MARK und WIERL und von RYDE noch von THORNTON (176) untersucht worden, der ebenfalls auf quantitative Intensitätsangaben besonderen Wert gelegt hat. Auch hier kann unter Berücksichtigung der Anregungsart eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden.

Nach diesen neueren Untersuchungen scheint die große Diskrepanz, die seither zwischen Theorie und Erfahrung bestand, beseitigt zu sein. Die Hauptursachen für die Diskrepanzen sind darin zu sehen, daß die meisten älteren Messungen sehr ungenau sind und daß die theoretischen Intensitäten nur für den Fall natürlicher Anregung berechnet sind, die sich nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen verwirklichen lassen, und schließlich darin, daß die früheren Rechnungen nur für den Fall verschwindender Feldstärke durchgeführt sind. Wird der Einfluß nicht verschwindender Feldstärken berücksichtigt, so sind nach den Rechnungen von T. und E. GUSTAFSON im Quereffekt die Intensitätsverhältnisse zwischen symmetrisch liegenden Komponenten in Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Einfluß der dynamischen Anregung

und der statischen Anregung auf die Intensitätsverhältnisse der STARK-Effekt-komponenten tritt deutlich im Abklingleuchten und im Druckleuchten in Erscheinung. FOSTER (37) führt die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zum Teil auf selektive Stoßbeeinflussung der einzelnen Anfangsniveaus, zum Teil auf selektive Absorption der Strahlung zurück.

8. Der Starkeffekt bei plötzlicher Feldänderung. Die Änderung der Lichtemission von Kanalstrahlen bei ihrem Übertritt aus einem elektrischen Feld in einen feldfreien Raum ist zuerst von FÖRSTERLING (25) und DEMPSTER (19), später von RAUSCH VON TRAUBENBERG und seinen Mitarbeitern (111, 112, 115) untersucht worden. Lo SURDO-Aufnahmen

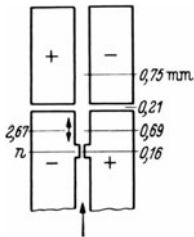


Abb. 6. Feldanordnung zur Untersuchung des STARK-Effektes bei plötzlichen Feldänderungen. (Nach R. v. TRAUBENBERG und GEBAUER.)

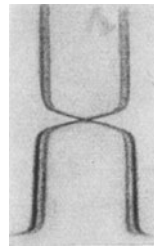


Abb. 7. Charakteristisches Aufspaltungsbild der Linie H_{γ} zur Beobachtung der Zeitabhängigkeit der STARK-Effektaufspaltung, β Intensität. (Nach R. v. TRAUBENBERG und GEBAUER.)

von RAUSCH VON TRAUBENBERG hatten gezeigt, daß die STARK-Effektaufspaltung auf eine geringe Strecke in ein feldfreies Gebiet mitgeführt wird, ein Ergebnis, welches theoretisch nicht zu verstehen ist, zumal die Zeit der Feldänderung bei diesen Aufnahmen groß war gegenüber der STARK-Effektperiode und deshalb die spektrale Anpassung an das Feld als adiabatisch angesehen werden mußte. In einer neueren Arbeit von RAUSCH VON TRAUBENBERG, GEBAUER und SCHRÖDINGER (117), in der das Problem mit gänzlich veränderten Hilfsmitteln in Angriff genommen wurde, wird das beobachtete Mitführen des STARK-Effektes in den feldfreien Raum durch unsichere optische Abbildung der Übergangzone und durch unvermeidliche Reflexionen an der Kathode erklärt.

RAUSCH VON TRAUBENBERG und GEBAUER (117) benutzten im experimentellen Teil dieser Arbeit eine Feldanordnung, die aus Abb. 6 zu ersehen ist.

Der Kanalstrahl wurde von einer feinen Austrittsdüse und der Nase n engbegrenzt und durch ein Feld hindurchgeführt, das im oberen Teil die entgegengesetzte Richtung hatte wie im unteren Teil und somit vom positiven Werte durch Null hindurchgehend zu negativen Werten außerordentlich schnell umschlug. Das Verschwinden und Entstehen des STARK-Effektes bei plötzlichem Nullwerden und Wiederanwachsen

des Feldes konnte so zeitlich verfolgt werden. Bei Abbildung des Kanalstrahls auf den Spektrographenspalt wurden Aufspaltungsbilder erhalten, die aus Abb. 7 zu ersehen sind.

Die Schärfe der Aufspaltungsbilder erlaubte, Zeiten für die Ausbildung des STARK-Effektes zu erfassen, die kleiner waren als die STARK-Effektperiode τ_f . Der STARK-Effekt konnte also bei plötzlichen Feldänderungen für den nichtadiabatischen Fall untersucht werden.

Wird die Feldstärke in Volt/cm gemessen, so ist die STARK-Effektperiode gegeben durch:

$$\tau_f = \frac{8\pi^2 \cdot e \cdot m (300)}{3 h \cdot l \cdot F},$$

wo l die Hauptquantenzahl bedeutet.

In der Mitte des Kreuzungspunktes ist nach RAUSCH VON TRAUBENBERG und GEBAUER das Feld sicher Null. Ausmessungen mit Hilfe eines Zeißkomparators haben ergeben, daß bereits an Stellen, die nur etwa 10μ von diesem neutralen Punkt entfernt sind, ein Einfluß des elektrischen Feldes merkbar wird, und zwar beträgt das Feld an dieser Stelle 3000 V/cm. Diese Stelle wurde von den Kanalstrahlteilchen, deren Geschwindigkeit größenordnungsmäßig zu 10^8 cm pro Sekunde angenommen ist, vom feldfreien Punkt aus in $2 \cdot 10^{11}$ sec erreicht. Die nach der obigen Formel berechnete klassische STARK-Effektperiode beträgt für ein Feld der gleichen Größe $4,3 \cdot 10^{-11}$ sec, d. h. die Ausbildung des STARK-Effektes hat sich in einer Zeit vollzogen, die kleiner ist als die STARK-Effektperiode selbst, und die spektrale Aufspaltung entspricht in diesem nichtadiabatischen Fall der jeweils am Emissionsort vorhandenen Feldstärke.

In dem theoretischen Teil dieser Arbeit (117) kommt SCHRÖDINGER auf Grund der Wellenmechanik zu dem Ergebnis, daß bei der Deutung der Resultate von RAUSCH VON TRAUBENBERG und GEBAUER die Unsicherheit hinsichtlich der Frequenzbestimmung nicht zu vernachlässigen ist. Von einem kurzen Bahnstück des leuchtenden Atoms kommen nur wenige Wellenlängen in den Spektralapparat, wodurch eine Linienverbreiterung bedingt ist, die genau mit derjenigen übereinstimmt, welche wegen der endlichen Apertur als Dopplerverbreiterung zu erwarten ist.

Im Zusammenhang mit der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation, angewandt auf Energie (Frequenz) und Zeit, wurden von GEBAUER (50) die Änderungen der Aufspaltung und Polarisation der STARK-Effektkomponenten von H_β und H_γ , bei plötzlichen Umstellungen des elektrischen Feldes untersucht.

Eine exakte Durchrechnung dieses Problems wäre sehr kompliziert, dagegen läßt sich eine Abschätzung des erreichbaren nach HEISENBERG (60) mit einfacheren Mitteln durchführen. In Abb. 8 wird der zu untersuchende Kanalstrahl K mit Hilfe einer Linse L auf den Spalt S des

Spektrographen abgebildet. Der wirksame Aperturwinkel α kann durch eine Blende B verschieden groß gemacht werden. Die Geschwindigkeit im Kanalstrahl sei v und ν die Frequenz des von ihm ausgesandten Lichtes. Dem Bestreben, von dem Licht eines kurzen Kanalstrahlstückes $\overline{OP} = \Delta s$ möglichst scharfe Spektrallinien zu erhalten, ist deshalb eine Grenze gesetzt, weil der ausgesandte Wellenzug des leuchtenden Atoms während des Durchfliegens der Strecke Δs eine endliche zeitliche Länge $T' = \Delta s/v$ sec besitzt.

Sein Frequenzwert kann demnach nur mit einer gewissen Unschärfe $\Delta\nu'$ definiert sein. Die beobachtete Linie zeigt also die Breite:

$$\Delta\nu' \sim \frac{1}{T'} \sim \frac{v}{\Delta s} \text{ sec}^{-1}.$$

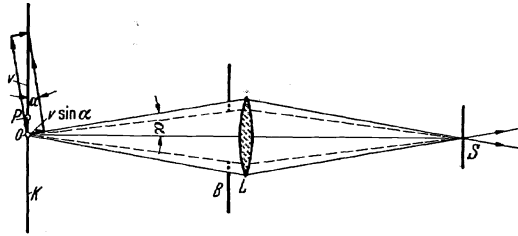


Abb. 8. Schematische Figur zur Erläuterung der Linienbreite.

Die Abbildung des Kanalstrahls erfordert eine Linse mit endlichem Öffnungswinkel α , d. h. es werden nicht allein die senkrecht zum Kanalstrahl emittierten Lichtstrahlen beobachtet, sondern auch diejenigen, die Winkel bis zur Größe α mit der Blickrichtung einschließen. Die maximale einseitige Geschwindigkeitskomponente beträgt also $v \cdot \sin \alpha$, und die beobachtete Linie zeigt die Dopplerbreite $\frac{v \cdot \sin \alpha}{c}$. Wenn das Objektiv gerade die beiden Punkte O und P im Abstände Δs trennen soll, dann muß der Aperturwinkel α mindestens von der Größenordnung $\sin \alpha = \lambda/\Delta s$ sein. Unter Berücksichtigung des sich hieraus ergebenden Δs -wertes folgt, daß die Linienbreite gleich der Dopplerbreite wird, daß

$$\Delta\nu' \sim \frac{1}{T'} \sim \frac{v}{\Delta s} \sim \frac{v \cdot \sin \alpha}{c}.$$

Eine STARK-Effektaufspaltung $\Delta\nu$ oder eine Polarisationsänderung ist erst dann erfaßbar, wenn sie die Linienbreite $\Delta\nu'$ übertrifft, wenn

$$\Delta\nu \gtrsim \Delta\nu'.$$

Die Zeitdauer der Beobachtung ist gegeben durch $T' = 1/\Delta\nu'$, der Aufspaltung $\Delta\nu$ läßt sich die STARK-Effektperiode $T = 1/\Delta\nu$ zuordnen. Es ist also:

$$T' \Delta\nu \gtrsim 1 \text{ oder } T' \gtrsim T,$$

was bedeutet, daß die Beobachtungszeit stets größer sein muß als die STARK-Effektperiode. Außerdem geht aus diesen Gleichungen hervor, daß durch Veränderungen der Beobachtungsbedingungen — α und v treten nicht auf — kein Unterschreiten der Grenzen möglich sein sollte.

Der Widerspruch der Ergebnisse von RAUSCH VON TRAUBENBERG und GEBAUER (117) mit diesem Befund findet seine Aufklärung, wenn

man berücksichtigt, daß in jener Arbeit die STARK-Effektperiode klassisch als Schwingungsperiode τ_f des Elektrons um die Feldlinienrichtung definiert ist. Eine einfache Überlegung zeigt, daß dieser „klassische“ Wert τ_f für H_β etwa doppelt so groß ist wie der quantentheoretische Wert. Ist die klassische Periode um etwa die Hälfte unterschritten, dann ist die quantentheoretische Periode etwa erreicht.

Von GEBAUER wurde wieder die gleiche experimentelle Anordnung verwendet, wie sie schon RAUSCH VON TRAUBENBERG und GEBAUER benutzt hatten. Die technische Ausführung der Apparatur zeigt Abb. 9.

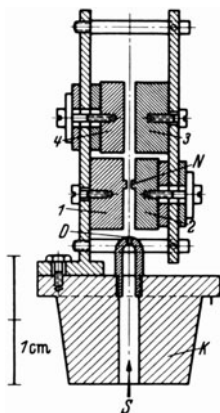


Abb. 9.

Abb. 9. Technische Ausführung der Feldanordnung nach RAUSCH VON TRAUBENBERG und GEBAUER für die Beobachtung der Zeitabhängigkeit der STARK-Effektaufspaltung. S Kanalstrahl, 1, 2, 3 und 4 Kondensatorplatten, D Austrittsdüse, N Strahlbegrenzung, K Metallkonus.

Die Kanalstrahlgeschwindigkeit wurde experimentell aus dem Dopplereffekt bestimmt, sie ergab sich zu $7,8 \cdot 10^7$ cm/sec. Die Ausmessung der Spektralbilder soll an Abb. 10 erläutert werden, in der die

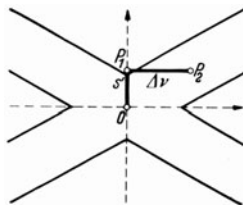


Abb. 10.

Abb. 10. Kreuzungsstelle der Komponenten des charakteristischen Aufspaltungsbildes, schematisch und stark vergrößert.

Kreuzungsstelle der Komponenten schematisch und stark vergrößert dargestellt ist. An einer Stelle P_1 — die Aufspaltung überwiegt die Linienbreite — beginnen sich die Linien zu trennen. Für diesen Punkt kann nun sowohl der Abstand s' vom feldfreien Punkte 0 als auch die Aufspaltung $\Delta\nu$ gemessen werden. Aus s' ergibt sich die Einstelldauer $T' = s'/v$ sec und aus $\Delta\nu$ die STARK-Effektperiode $T = 1/\Delta\nu$ sec. Damit ist ein Vergleich zwischen T' und T möglich. Zum Vergleich mit den jetzigen Messungen an H_β wurde das frühere Ergebnis (112) berücksichtigt, aber dieses Mal erfolgte die Auswertung unter Zugrundelegung der „quantentheoretischen“ STARK-Effektperiode $T = 1/\Delta\nu$, und außerdem wurde die Feldstärke aus der gemessenen Grobauspaltung bestimmt.

Aus den Messungen aus H_β ist zu entnehmen, daß durch Verkleinerung des Aperturwinkels bei gleichzeitiger Vergrößerung der Dispersion eine STARK-Effektaufspaltung anstatt von 3600 V/cm an bereits bei 1600 V/cm erhalten wird und daß Beobachtungsdauer und STARK-Effektperiode zunehmen. Das Experiment hat gezeigt, daß ein Unterschreiten der

STARK-Effektperiode auch durch eine Verfeinerung der Beobachtungsmethoden nicht erreicht werden kann. Die exaktere Erfassung der Aufspaltung hat eine entsprechend ungenauere Erfassung der Zeit zur Folge.

Bei den Messungen an H_y wurde der Aperturwinkel und die Dispersion konstant gehalten, aber die Änderungsgeschwindigkeit des Feldes variiert. Diese Beobachtungen zeigten, daß mit abnehmendem Feldgradienten die Linientrennung jeweils bei kleineren Feldstärken einsetzt, aber erst dann, wenn die Beobachtungsdauer die STARK-Effektperiode überschreitet.

Hiernach gibt es also keine Versuchsbedingungen, bei denen eine Aufspaltung in Zeiträumen beobachtet werden kann, die unterhalb der STARK-Effektperiode liegen. Erst nach einer unteren Grenze der Beobachtungsdauer hat sich ein

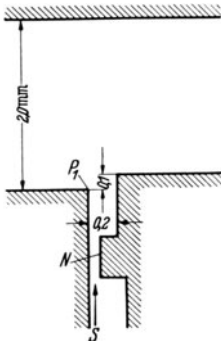


Abb. 11.

Abb. 11. Anordnung für die Erzeugung zweier Gebiete mit senkrecht aufeinanderstehenden Feldlinien (nach GEBAUER). S Strahlrichtung.

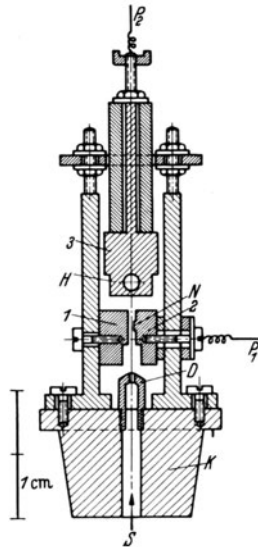


Abb. 12.

Abb. 12. Technische Ausführung des Feldkondensators nach GEBAUER zur Erzeugung zweier Gebiete mit senkrecht aufeinanderstehenden Feldlinien. 1, 2 und 3 Feldelektroden, D Austrittsdüse, N Blende, P₁ und P₂ Spannungszuführungen, K Metallkonus, S Kanalstrahl.

STARK-Effekt ausgebildet und entspricht dem jeweiligen Feldwert. GEBAUER führt noch weitere Beobachtungen an den STARK-Effekt-komponenten von H_y über die Zeitabhängigkeit der Polarisation bei plötzlicher Drehung der Feldrichtung um 90° durch und fragt nach der unteren Grenze der Zeit T' , die durch die STARK-Effektperiode gegeben ist und nach der eine Einstellung der Polarisation entsprechend der geänderten Richtung des Feldes beobachtet werden kann.

Die Feldanordnung (Abb. 11) war so gewählt, daß die Richtungsänderung auf einer möglichst kurzen Strecke erfolgt. In Abb. 11 ist die Platte 1 auf dem Potential Null, 2 auf schwachem negativen und 3 auf stärker negativem Potential zu denken. Die technische Ausführung des Feldkondensators zeigt Abb. 12. Die Feldelektroden 1, 2 und 3, von denen 2 und 3 isoliert angebracht waren, wurden von 2 Säulen getragen,

die auf dem Metallkonus K aufgeschraubt werden konnten. Der Kanalstrahl wurde durch die Düse D (0,5 mm \varnothing) und kurz vor seinem Eintritt in das wesentliche Feldgebiet nochmals durch eine Nase n begrenzt.

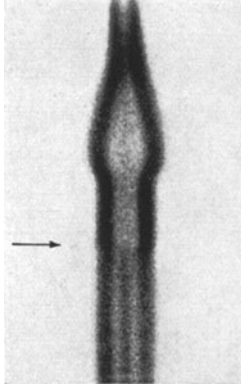


Abb. 13. Charakteristisches Aufspaltungsbild der Linie H_γ in 2 Gebieten mit senkrecht aufeinanderstehenden Feldlinien.
(Nach GEBAUER.)

Ein Haardraht H erleichterte die Abbildung des Kanalstrahls auf den Spektrographen.

Im unteren Gebiet (Feldlinien senkrecht zur Geschwindigkeit) werden wegen der Eigenpolarisation des Spektralapparates im wesentlichen p -Komponenten und im oberen Gebiet (Feldlinien parallel zur Geschwindigkeit) s -Komponenten auftreten. Da die Mittelkomponente eine s -Komponente ist, müßte man für ruhende Atome, ideale Feldbedingungen vorausgesetzt, erwarten, daß beim Übergang vom unteren ins obere Feld diese Komponente scharf einsetzt, und zwar mit voller Intensität. Für bewegte Atome aber sollte der Übergang eine Zeit T' in Anspruch nehmen, die in der Größenordnung der STARK-Effektperiode T liegt. Man hat also zu erwarten, daß die Mittelkomponente von H_γ beim Übergang von der einen Feldrichtung in die andere nicht

plötzlich mit voller Intensität einsetzt, sondern auf einem Wege $s' = v T'$ cm vom Anfangswert zu voller Intensität ansteigt.

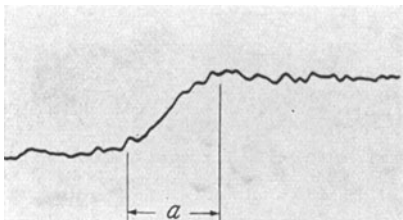


Abb. 14. Registrierung der Mittelkomponente in Richtung der Linie.

Eine mit dieser Anordnung erhaltene Aufnahme von H_γ zeigt die Abb. 13. Im oberen Gebiet, wo die Feldlinien parallel zur Geschwindigkeit verlaufen, sind 3 Komponenten, und im unteren Feldgebiet, wo die Feldlinien senkrecht zur Geschwindigkeit liegen, sind nur 2 Komponenten vorhanden. Die Mittelkomponente setzt an einer bestimmten Stelle ein.

Die Einstelldauer wurde photometrisch aus dem Intensitätsanstieg der Mittelkomponente in Richtung der Linie ermittelt. Die erhaltene Photometerkurve zeigt Abb. 14. Der Intensitätsanstieg erfolgte auf der Strecke a , die einen Weg s' von $20 \cdot 10^{-4}$ cm entspricht, der von den Kanalstrahl-Atomen bei einer Geschwindigkeit von $7,8 \cdot 10^7$ cm/sec in einer Zeit $T' = 2,5 \cdot 10^{-11}$ sec zurückgelegt wurde. Zu der gemessenen Aufspaltung gehört eine Feldstärke von 5000 V/cm und eine STARK-Effektperiode von $0,92 \cdot 10^{-11}$ sec.

Damit ist gezeigt worden, daß die Beobachtung einer Einstellung der Polarisation in Zeiträumen, die unterhalb der STARK-Effektperiode liegen, unmöglich ist.

9. Die Ionisierung durch das elektrische Feld. Bei der Untersuchung des STARK-Effektes in hohen Feldern machten RAUSCH VON TRAUBENBERG und GEBAUER (115) die bemerkenswerte Beobachtung, daß die kurzwelligen Komponenten besonders bei höheren Gliedern der BALMER-Serie in höheren Feldern existenzfähiger bleiben als die langwelligen Komponenten, d. h. daß die violetten Komponenten bei einer bestimmten Feldstärke noch auftreten, während die roten Komponenten bereits verschwunden sind. Diese Erscheinung wurde in einer folgenden Arbeit (116) weiter verfolgt und führte zur Festlegung der Existenzgrenzen von Anregungszuständen des Wasserstoffatoms. Die Beobachtungen wurden ausgeführt nach der Kanalstrahlmethode, das Feld war senkrecht zum Kanalstrahl angeordnet. Die Feldelektroden waren schief gestellt, so daß das Feld entlang der Spektrallinie stetig bis zu einem Maximalwert von 1,14 Mill. V/cm zunahm. Abb. 15 zeigt die mit dieser Anordnung erhaltene Aufnahme der BALMER-Serie. Die horizontalen weißen Linien sind Linien konstanter Feldstärken. Die feldfreien Wasserstofflinien sind mit aufgenommen. Der Vergleich der Komponenten einer Linie zeigt zunächst, daß eine bestimmte langwellige Komponente weiter von der feldfreien Linie entfernt ist als die entsprechende kurzwellige Komponente (quadratischer STARK-Effekt). Ferner ist aber zu ersehen, daß alle Linien bei einer ganz bestimmten Feldstärke zu existieren aufhören, und zwar H_ϵ früher als H_δ , diese früher als H_γ usw. und die roten Komponenten jeder Linie früher als die violetten. Die Existenzgrenzen betragen, ausgedrückt in Millionen V/cm, für die intensiven Außenkomponenten am roten bzw. violetten Ende: Bei H_γ rot etwa 0,7, violett 1; bei H_δ rot 0,37, violett 0,6; bei H_ϵ rot 0,2, violett 0,33 und H_ζ rot 0,12, violett 0,18. Das scheinbare Verschwinden der langwelligen Komponenten von H_β ist durch die Unempfindlichkeit der photographischen Platte vorgetäuscht.

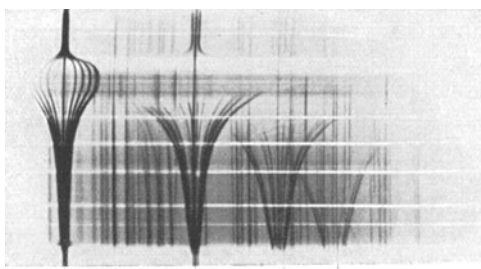


Abb. 15. BALMER-Spektrum in einem Felde bis 1,14 Mill. V/cm. (Nach R. v. TRAUBENBERG u. GEBAUER.)

Die feldfreien Wasserstofflinien sind mit aufgenommen. Der Vergleich der Komponenten einer Linie zeigt zunächst, daß eine bestimmte langwellige Komponente weiter von der feldfreien Linie entfernt ist als die entsprechende kurzwellige Komponente (quadratischer STARK-Effekt). Ferner ist aber zu ersehen, daß alle Linien bei einer ganz bestimmten Feldstärke zu existieren aufhören, und zwar H_ϵ früher als H_δ , diese früher als H_γ usw. und die roten Komponenten jeder Linie früher als die violetten. Die Existenzgrenzen betragen, ausgedrückt in Millionen V/cm, für die intensiven Außenkomponenten am roten bzw. violetten Ende: Bei H_γ rot etwa 0,7, violett 1; bei H_δ rot 0,37, violett 0,6; bei H_ϵ rot 0,2, violett 0,33 und H_ζ rot 0,12, violett 0,18. Das scheinbare Verschwinden der langwelligen Komponenten von H_β ist durch die Unempfindlichkeit der photographischen Platte vorgetäuscht.

Später haben GEBAUER und RAUSCH VON TRAUBENBERG (49) die Bestimmung der Existenzgrenze nach einer anderen Methode vorgenommen, indem sie die Schwächung der langwelligen Komponente -18 von H_γ in Vergleich zur kurzwelligen Komponente $+18$ in Abhängigkeit von der Feldstärke eines quergestellten elektrischen Feldes untersuchten. Aus den Werten des Intensitätsverhältnisses I_{-18}/I_{+18} für Feldstärken kleiner als 5000 V/cm haben sie extrapolatorisch gefolgert, daß die langwellige Komponente in Übereinstimmung mit ihren früheren Messungen bei 720000 V/cm nicht mehr existiert.

Weiter konnten sie zeigen, daß die Halbwertsbreite der violetten Komponente $+18$ von H_γ bis zu den verwendeten Feldstärken (584000 V/cm) nahezu unabhängig von der Feldstärke ist, daß aber die Halbwertsbreite der entsprechenden roten Komponente -18 mit steigender Feldstärke zunimmt.

Die Tatsache, daß die Existenzgrenze mit zunehmender Ordnungsnummer innerhalb der BALMER-Serie immer kleiner wird, und daß sie innerhalb einer Linie von den langwelligen Komponenten nach den kurzwelligen zu ständig zunimmt, legt die Vermutung nahe, daß es sich um eine Ionisation des Atoms durch das elektrische Feld handelt, also im Sinne BOHRs um ein Übergehen der elliptisch geschlossenen Bahn des Elektrons in eine hyperbolisch offene Bahn. Experimentell tritt aber das Verschwinden der Komponenten bereits bei Feldstärken ein, die wesentlich unterhalb der Ionisationsgrenzen liegen. LANCZOS (89) konnte nun diese Intensitätsschwächung vor der eigentlichen Ionisationsgrenze auf Grund der Wellenmechanik als „Präionisation“ deuten. Ein starkes elektrisches Feld erzwingt in dem Atom Potentialverhältnisse, wie sie in der wellenmechanischen Theorie des radioaktiven Zerfalls für den Kern angenommen werden. Das elektrische Feld versetzt das Atom, noch bevor die eigentliche Ionisationsgrenze erreicht ist, in einen Zustand spontaner Ionisation. Diese „Präionisation“ ist ganz analog zur „Prädissoziation“ bei den Molekülen. Und zwar zerfällt das Atom durch spontane Ionisation, wenn die Zerfallszeit so kurz geworden ist, daß sie mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes vergleichbar wird. Für das Wasserstoffatom konnte LANCZOS dieses Problem in allen Einzelheiten quantitativ lösen, die theoretisch berechneten Existenzgrenzen stehen mit den experimentell gefundenen in guter Übereinstimmung.

STARK und RITSCHL (161) haben nun darauf hingewiesen, daß durch die Untersuchungen von RAUSCH VON TRAUBENBERG und Mitarbeitern (49, 115, 116) nicht der experimentelle Beweis dafür erbracht ist, daß die Komponenten der Wasserstofflinien bzw. die ihnen entsprechenden Bewegungszustände oberhalb bestimmter Werte der Feldstärke nicht zu existieren vermögen, denn ein Instabilwerden würde ein plötzliches Verschwinden und nicht eine langsame Verringerung der Intensität zur Folge haben. Der primäre Vorgang sei vielmehr auch in diesem Falle (vgl. Abschnitt 12: Die Axialität der Lichtemission) der Stoß eines Kanalstrahlatoms auf ein ihm begegnendes Gasmolekül (der Druck bei den RAUSCH VON TRAUBENBERGSchen Aufnahmen im Beobachtungsraum betrug 0,08 mm) und die zur Ionisierung nötige Energieabgabe aus der kinetischen Energie des Kanalstrahlenatoms. Das elektrische Feld spielt bei diesem Vorgang nur eine sekundäre Rolle. Die Stoßionisierung der anodischen Bewegungszustände wird durch die Mitwirkung eines äußeren elektrischen Feldes mehr erleichtert als diejenigen der kathodischen Bewegungszustände.

Der STARK-Effekt nach Durchgang der Wasserstoffatome durch ein sehr starkes elektrisches Feld wurde von RITSCHL (112) untersucht. Die Anordnung ist so gewählt, daß der Kanalstrahl zunächst in einem starken Querfeld die Atome verliert, die die violetten Komponenten emittieren, und daß er dann in eine schwächeres Feld mit umgekehrter Feldrichtung eintritt, welches symmetrisch zu dem ersten liegt. Das Resultat zeigt Abb. 16. Nach dem Durchgang des Kanalstrahls durch das starke Feld fehlen die rotverschobenen Komponenten von H_{δ} , die auch nicht wieder auftreten, wenn das Feld mit entgegengesetzter Richtung wieder ansteigt.

Dieser Befund ist zu verstehen für diejenigen Atome, die nicht genau in der Symmetrieebene der Feldkondensatoren verlaufen. Nach STARK (161) werden die violettverschobenen Komponenten von Atomen emittiert, bei denen das Elektron auf der der Kathode zugewandten Seite des Atomkerns liegt (kathodische Komponenten), und diese Einstellung der Atome ist auch der Grund dafür, daß die Zustände mit verminderter Energie, bei denen das Elektron auf der anodischen Seite liegt, leichter ionisiert werden als die Zustände erhöhter Energie. Die außerhalb der Symmetrieebene

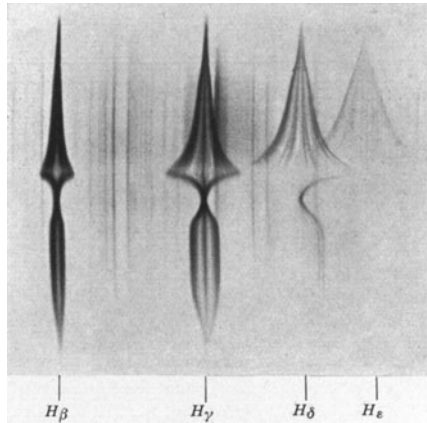


Abb. 16. BALMER-Spektrum in zwei Feldern mit umgekehrten Feldrichtungen (nach RITSCHL). Die Atome durchlaufen erst ein starkes elektrisches Feld und treten dann in ein schwächeres Feld mit umgekehrter Feldrichtung ein.

fliegenden Atome werden von den Kraftlinien allmählich herumgedreht, so daß sie beim Durchlaufen des 2. Kondensators als wieder kathodisch eingestellte Atome die violett verschobenen Komponenten emittieren. Die genau durch die Symmetrieebene verlaufenden Atome müßten ihre Einstellung beim Eintritt in das zweite entgegengesetzt gerichtete Feld beibehalten und daher rotverschobene Komponenten emittieren. Wie Abb. 16 zeigt, können dies nur sehr wenige sein, da ihre Emission nicht zur Plattenschwärzung ausgereicht hat. RITSCHL gelang es dann, bei einer entsprechenden Feldanordnung dieses Hinüberwechseln der Intensität auf die rote Seite zu zeigen. Der Kanalstrahl durchlief zunächst ein starkes ionisierendes Feld, dann ein schwächeres Feld gleicher Richtung und schließlich ein gleich schwaches, aber entgegengesetzt gerichtetes Feld. Dabei wurde die Feldstärke in dem starken ionisierenden Feld so gewählt, daß die roten Komponenten nicht ganz verschwinden, sondern nur gegenüber der Intensität der violetten Komponenten merklich geschwächt waren. Die Aufnahmen zeigten

dann eine Verstärkung der vor der Feldumkehr schwachen roten Komponenten, wie aus den Photometerkurven in Abb. 17 zu ersehen ist. Die Photometerkurven sind von einer Aufnahme der Wasserstofflinie H_γ erhalten, und zwar erstens

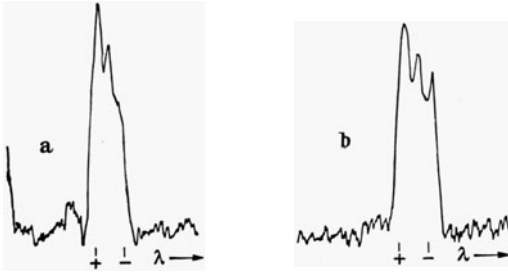


Abb. 17 a und b. Registrierkurve der Linie H_γ (nach RITSCHL).
a Vor der Feldumkehr, b nach der Feldumkehr.

vor der Feldumkehr und zweitens nach der Feldumkehr. Bei Gegenversuchen mit gleicher Polung der beiden letzteren schwächeren Felder wurde keine Verstärkung der rotverschobenen Komponenten beobachtet, es kann sich also nicht um Wiederanregung des

Kanalstrahls durch Gasreste handeln. Damit wäre der Beweis erbracht, daß ein geringer Teil der Kanalstrahlátome, die vor der Umkehr nur violette Komponenten emittieren, nach der Umkehr auch rotverschobene aussenden.

Wenn der Kanalstrahl nach einem stark ionisierenden Feld eine endlich lange (1 cm) feldfreie Strecke durchläuft, so emittieren die Atome, wie Abb. 18 zeigt, bei darauffolgendem Wiederanstieg des Feldes wieder nur die violetten Komponenten.

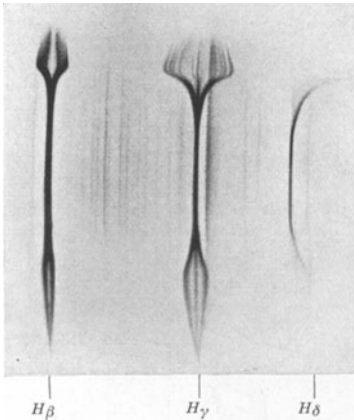


Abb. 18. BALMER-Spektrum in zwei elektrischen Feldern verschiedener Feldstärken. (Nach RITSCHL.) Die Atome durchlaufen nach Durchgang durch ein starkes elektrisches Feld eine feldfreie Strecke von 1 cm und treten dann in ein schwächeres Feld mit gleicher Feldrichtung ein.

10. Quadratischer Effekt. In stärkeren Feldern kommt zum linearen STARK-Effekt ein im Felde quadratischer Anteil hinzu, der eine Vermischung von Niveaus verschiedener Hauptquantenzahlen zur Folge hat. Zur Messung des quadratischen Effektes werden zwei entsprechende STARK-Effektkomponenten herausgegriffen, die bei schwachen Feldern sym-

metrisch zur feldfreien Linie liegen, und die Verschiebung ihres Schwerpunktes bei Feldern über 100000 V/cm relativ zur unverschobenen Linie bestimmt. RAUSCH VON TRAUBENBERG (113, 114, 116) hat auf Grund eingehender Untersuchungen besonders an der Wasserstofflinie H_γ zeigen können, daß bis zu Feldern von rund 700000 V/cm die Resultate mit den nach der alten Quantentheorie berechneten Werten nicht vereinbar sind. Dagegen zeigen die Komponenten von H_γ eine gute Übereinstimmung mit der SCHRÖDINGERSCHEN Theorie. Zu dem

gleichen Ergebnis kommt KIUTI (75), der den STARK-Effekt 2. Ordnung nach der LO SURDO-Methode in Feldern bis 575 000 V/cm für die Komponenten von H_β und H_γ bestimmt hat. Auffallend war, daß die s-10-Komponenten bei gewöhnlichem Druck Werte lieferten, die über dem theoretischen liegen, während bei geringerem Druck ebenfalls eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie erreicht wurde.

Der STARK-Effekt 3. Ordnung ist von ISHIDA und HIYAMA (65) berechnet worden, das Resultat ist in vereinfachter Form:

$$\Delta\nu = aF - bF^2 + cF^3.$$

F bedeutet die Feldstärke in Volt/cm, a , b und c sind Konstanten, die für $F=1$ Mill. V/cm für die Komponenten der Serienlinien H_α , H_β und H_γ nach der alten und nach der neuen Quantentheorie berechnet und in der folgenden Tabelle 8 zusammengestellt sind.

Tabelle 8.

	Pol.	Kombination	a	b		c	
				neu	alt	neu	alt
H_α	p	(111) (011) = 2	128,78	6,715	5,707	0,003	0,002
H_α	p	(102) (002) = 3	193,17	6,207	4,622	0,088	0,086
H_α	p	(201) (101) = 4	257,56	6,309	5,395	0,164	0,145
H_α	s	(003) (002) = 0	0	5,177	2,819	0	0
H_α	s	(111) (002) = 0	0	6,705	5,707	0	0
H_α	s	(102) (101) = 1	64,39	6,156	4,419	0,085	0,083
H_β	p	(211) (011) = 6	386,34	38,36	34,80	1,045	0,97
H_β	p	(202) (002) = 8	515,12	35,97	30,12	2,125	2,11
H_β	p	(301) (101) = 10	643,90	35,10	31,54	3,065	2,855
H_β	s	(112) (011) = 2	128,78	37,54	31,54	0,003	0,002
H_β	s	(103) (002) = 4	257,56	33,53	25,23	1,115	1,20
H_β	s	(211) (002) = 4	257,56	38,41	35,00	1,042	0,97
H_β	s	(202) (101) = 6	386,34	35,92	30,15	2,125	2,11
H_γ	p	(221) (011) = 2	128,78	146,3	137,3	0,003	0,002
H_γ	p	(212) (002) = 5	321,95	142,2	127,6	7,65	7,53
H_γ	p	(311) (011) = 12	772,68	142,5	133,0	14,92	14,29
H_γ	p	(302) (002) = 15	965,85	134,2	119,6	22,64	22,41
H_γ	p	(401) (101) = 18	1159,02	130,5	121,3	29,30	28,00
H_γ	s	(113) (002) = 0	0	134,1	113,5	0	0
H_γ	s	(221) (002) = 0	0	146,3	137,2	0	0
H_γ	s	(212) (101) = 3	193,17	142,2	127,0	7,65	7,58
H_γ	s	(203) (002) = 10	643,90	130,5	109,8	16,00	16,40
H_γ	s	(311) (002) = 10	643,90	142,5	127,1	14,93	14,30
H_γ	s	(302) (101) = 13	837,07	134,3	113,3	22,64	22,40

Die Konstanten b und c haben nach der alten Quantentheorie und nach der Wellenmechanik verschiedene Werte.

GEBAUER und RAUSCH VON TRAUBENBERG (47, 48, 49) haben durch Meßverfeinerungen und Felderhöhung den Einfluß des 3. Gliedes bei H_β und H_γ nachweisen können. Die Felder betragen 947 600 V/cm.

Selbst bei diesen Feldern, die bei H_γ sehr nahe an die Existenzgrenze der angeregten Atome herankommen, ist eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der SCHRÖDINGERSchen Theorie vorhanden, obgleich für die roten Komponenten p 18 von H_γ die Frequenz nicht dieselbe Schärfe besitzt, wie die entsprechende violette Komponente. Geringe systematische Abweichungen bei den höchsten Feldern deuten bei H_γ auf den Einfluß eines Gliedes 4. Ordnung hin.

Eine Theorie des STARK-Effektes höherer Ordnung, in der das 3. und 4. Reihenglied des Energiewertes für Wasserstoff gefunden wurde, ist von BASU (7) veröffentlicht worden. Das Aufspaltungsdiagramm ($\Delta\lambda$ als Funktion von F) für p 18 von H_γ zeigte, daß die Kurven für die 3. und 4. Näherung dicht zusammenfallen und daß demnach für Felder zwischen 0,6 und 1,0 Mill. V/cm die Störungsrechnung bis zum 3. Gliede gerade genügt, um die Verschiebung der Komponente p 18 von H_γ zu erklären. Eine Berechnung des Effektes für alle 4 Näherungen für Felder zwischen $0,13$ bis $0,622997 \cdot 10^6$ V/cm für die gleiche Komponente zeigte, daß in diesem Feldgebiet die Näherung 4. Ordnung nur eine Spur besser ist als die der 3.

11. Der Starkeffekt der Wasserstofffeinstruktur. Die Feinstruktur der BALMER-Linie von leichtem und schwerem Wasserstoff wurde in den letzten Jahren verschiedentlich untersucht. HOUSTON und HISH (63) fanden, daß die beobachtete Dublettaufspaltung der BALMER-Linien H_β bis H_ϵ ungefähr 4% kleiner ist, als nach der DIRACSchen Theorie zu erwarten war. Ihre Methode, die theoretischen Werte aus den Messungen abzuleiten, beruht auf der Annahme, daß die vorhandenen unaufgelösten Komponenten symmetrisch sind. GIBBS und WILLIAMS (181) zeigten, daß nach Messungen an der Linie H_α von Wasserstoff und Deuterium die Dublettaufspaltung für Wasserstoff um 6% von dem theoretischen Wert abweicht, während für Deuterium nahezu eine Übereinstimmung erreicht wurde. KOPFERMANN (80) beobachtete ebenfalls bei Auflösung des 1. Gliedes der BALMER-Serie von Deuterium in 3 Komponenten Aufspaltungen, die um 2% kleiner waren.

Um diese Diskrepanzen zwischen der theoretischen und beobachteten Feinstruktur der Wasserstofflinien aufzuklären, wurde von HEYDENBURG (62) der STARK-Effekt der BALMER-Linie bei schwachen Feldern berechnet, um festzustellen, ob die geringen elektrischen Felder der Entladungsröhren für die genannten Abweichungen verantwortlich zu machen sind. Die Rechnungen wurden für Feldstärken von 100 bis 1800 V/cm durchgeführt und aus der Dopplerverteilung der Wasserstofflinien die Aufspaltungsbilder bestimmt. Bei H_β ist bei 100 V/cm die durch das Feld verursachte Unsymmetrie noch nicht groß genug, um die experimentellen Resultate von HOUSTON und HISH zu erklären. Bei einem Feld von 500 V/cm zeigt H_β eine Dublettstruktur, die mit der von GIBBS und WILLIAMS gefundenen übereinstimmt. Bei einem Feld von 400 V/cm ändert sich die Intensitätsverteilung im Aufspaltungsbild

so stark, daß ein derartiges Feld nicht für die Erklärung der Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bei allen BALMER-Linien angeführt werden kann.

RAY-CHAUDHURI (119) hat die Feinstruktur der H_{α} -Wasserstofflinie in parallelen elektrischen und magnetischen Feldern nach Formeln berechnet, die von SEN (133) für parallele Felder auf Grund der Wellengleichungen von DARWIN (18) und DIRAC (21) aufgestellt sind. Dabei zeigte sich, daß nach dieser Methode, die nur auf wasserstoffähnliche Atome anwendbar ist, die maximale Aufspaltung etwa 0,008 AE erreicht, und das ist fast die Grenze dessen, was ein Instrument an Auflösung leisten kann. Da die Aufspaltung in der Feinstruktur mit der 4. Potenz der Atomnummer variiert, war es deshalb zu erwarten, daß die Berechnungen für das ionisierte Heliumatom ein günstigeres Resultat liefern würden. RAY-CHAUDHURI (120) hat auch die Feinstruktur der He^{+} -Linie 4686 nach der gleichen Methode berechnet und gezeigt daß 5 parallel zum Feld und 9 senkrecht zum Feld polarisierte Komponenten auftreten, deren Abstände eine experimentelle Prüfung zulassen

MCRAE (101) hat mit einem Gitter die STARK-Effekt-Komponenten von H_{α} aufgenommen und Unsymmetrien in den Aufspaltungen der Feinstrukturkomponenten beobachtet, die annähernd mit den Berechnungen von SCHLAPP (145) übereinstimmen. Doch treten gewisse Abweichungen der Aufspaltungsgrößen von den theoretischen auf. Außerdem wurden Unsymmetrien in den Intensitätsverhältnissen der Komponenten beobachtet, die aber bei vermindertem Gasdruck oder zunehmendem Anteil an Helium, Neon und Xenon abnahmen und schließlich ganz verschwanden, wenn nur noch Spuren von Wasserstoff in den Edelgasen vorhanden waren, eine Erscheinung, die vielfach beobachtet worden ist, und die sicher für die stark abweichenden Intensitätsangaben der verschiedenen Autoren verantwortlich zu machen ist. Eine Änderung in der Zahl der Atome im Ausgangszustand vermag diese Unsymmetrien nicht zu erklären. Da die Übergangswahrscheinlichkeiten in diesen Fällen der Beobachtung entsprechen, liegt die Vermutung nahe, daß bei Anwesenheit benachbarter Wasserstoffatome oder -moleküle die auf-tretenden Intensitäten durch Stöße 2. Art verändert werden.

Für eine experimentelle Prüfung des relativistischen STARK-Effektes muß die Heliumfunkenlinie 4668, die dem Übergang von $n=3$ nach $n=2$ entspricht, wegen ihrer größeren Feinstrukturaufspaltung und besseren Linienschärfe geeigneter sein als die Linien der BALMER-Serien. Ohne Feld treten die drei intensivsten Feinstrukturkomponenten von 4668, $j=7/2 \rightarrow j=5/2$, $j=5/2 \rightarrow j=3/2$ und $j=3/2 \rightarrow j=1/2$ gut getrennt auf. Die freigelegene Linie $j=3/2 \rightarrow j=1/2$ bietet für die Untersuchung bei sehr schwachen Feldern gute Gelegenheit, da sie nicht von intensiveren Komponenten überlagert wird.

Der STARK-Effekt der Feinstruktur dieser Linie wurde von KULLENBERG (84, 85, 86) in elektrischen Feldern von 0—65 000 V/cm unter-

sucht. Das Auflösungsvermögen seines Prismenspektrographen mit Autokollimation (System LITROW) erlaubte in mittleren und starken Feldern die Trennung der wichtigsten Komponenten. Lichtquelle war wie bei McRAE (101) eine LO SURDO-Röhre. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen in den Grundzügen die Theorie von SCHLAPP (145), obwohl auch hier einige Abweichungen auftraten. Eine bemerkenswerte Abweichung wird bei der Feinstrukturkomponente $j = 3/2 \rightarrow j = 1/2$ beobachtet, die in Parallelpolarisation entgegen der Theorie in schwachen Feldern stark nach Rot verschoben wird. Dies wird von KULLENBERG in Zusammenhang gebracht mit dem zu kleinen Wert, den man bei der Wasserstofffeinstrukturaufspaltung gefunden hatte. Intensitätsschätzungen ergaben Anomalien in schwachen und starken elektrischen Feldern; in stärkeren Feldern sind die rotverschobenen Komponenten durchschnittlich intensiver als die violettverschobenen.

12. Die Axialität der Lichtemission. Von STARK (152, 158, 2) wurde die Erscheinung entdeckt, daß die bewegte Emission von Kanalstrahlen in bezug auf die Geschwindigkeitsachse der Kanalstrahlen polarisiert ist, und weiter wurde gezeigt (155, 159, 3), daß die Intensitäten der bewegten Lichtemission der Kanalstrahlen in und gegen deren Geschwindigkeit voneinander verschieden, also dissymmetrisch zueinander sind. Aus diesen 2 Erscheinungen hat STARK geschlossen, daß die zur Lichtemission angeregten Atome eine Anordnung der Gleichgewichtslagen ihrer Elektronen rund um eine ausgezeichnete Achse besitzen. Diese Axialität der Atomstruktur zeigt sich an den bewegten Kanalstrahl-atomen in der Polarisation und Dissymmetrie dadurch, daß die bewegten Atome infolge Wechselwirkungen mit den von ihnen gestreiften oder gestoßenen Atomen ihre Strukturachse in bezug auf die Geschwindigkeitsachse ordnen. Alle diese Erscheinungen faßt STARK in der Bezeichnung „axialer Effekt der Kanalstrahlen“ zusammen.

Diese Gedanken hat STARK für die Deutung gewisser Erscheinungen im Effekt des elektrischen Feldes angewendet. Die Atome können auch durch ein genügend starkes elektrisches Feld eine Ordnung in bezug auf die Richtung des elektrischen Feldes erfahren, und diese Dissymmetrie der Lichtemission bei Überlagerung durch ein elektrisches Feld wurde auch von STARK (152) experimentell nachgewiesen.

Nach STARK gibt es also 2 Wirkungen zur Ordnung von Atomen, nämlich das elektrische Feld und die Kanalstrahlenbewegung. Diese beiden Wirkungen können überlagert werden. Bei der parallelen Überlagerung fallen Kanalstrahlenachse und Feldachse zusammen, während bei der senkrechten Überlagerung beide einen rechten Winkel miteinander bilden. Bei paralleler Überlagerung tritt, wie STARK (156) im Falle des Wasserstoffs zeigen konnte, eine Intensitätsdissymmetrie der lang- und kurzwelligen Komponenten in der bewegten Emission der Wasserstofflinien auf, die sich bei Feldumkehr ebenfalls umkehrt. Bei der senkrechten

Überlagerung von Feld- und Kanalstrahlenachse ist das Intensitätsverhältnis der Wasserstoffkomponenten von dem bei paralleler Überlagerung verschieden.

Das Wasserstoffatom erfährt nach STARK im elektrischen Feld eine axiale Einstellung in bezug auf dessen Richtung, und zwar sind 2 Einstellungen möglich. Das Elektron kann einmal auf der positiven Feldseite liegen und die langwelligen Komponenten der Serienlinien emittieren, oder das Elektron kann auf der negativen Feldseite liegen und die kurzwelligen Komponenten der Serienlinien emittieren. Entsprechend den STARKSchen Vorstellungen über die Struktur des Wasserstoffatoms führt im ersten Fall der Einstellung das Elektron seine Dreh- bzw. Präzessionsbewegung auf der positiven Feldseite aus, im zweiten Fall auf der negativen Feldseite.

Verläuft die Richtung des elektrischen Feldes und damit die Richtung des von ihm eingestellten Wasserstoffkanalstrahlenatoms senkrecht zur Richtung von dessen Geschwindigkeit, so treffen Stöße von seiten begegnender Moleküle auf das Kanalstrahlatom dessen Elektron vorwiegend senkrecht zu der Achse seiner Bewegungszustände und werfen es in der Mehrzahl der Fälle aus Präzessionsbewegungen von kleiner Neigung (Drehzahl) zur Feldachse in Präzessionsbewegungen von größerer Neigung zur Feldachse. Die Häufigkeit der Präzessionsbewegungen größerer Neigung wird vergrößert im Vergleich zur Häufigkeit der Präzessionsbewegungen kleinerer Neigung, und es ist deshalb zu erwarten, daß die Intensität einer Linienkomponente von größerer Drehzahl der Anfangspräzessionsbewegungen im Verhältnis zur Intensität einer Komponente kleinerer Drehzahl der Anfangspräzessionsbewegung durch den Stoß begegnender Moleküle quer zur Richtung des elektrisch eingestellten Wasserstoffatoms vergrößert wird. Zur Prüfung dieser STARKSchen Überlegung wurden von STARK, RITSCHL und VERLEGER (160) die Intensitätsverhältnisse zahlreicher Komponenten der Wasserstofflinien H_α , H_β und H_γ für ein elektrisches Feld (20000 V/cm) parallel der Kanalstrahlachse und für ein elektrisches Feld senkrecht zur Kanalstrahlachse im Druck- (0,18 mm) und im Abklingleuchten nach einer von STARK mehrfach mit Erfolg erprobten Intensitätsformel ($\frac{I_1}{I_2} = 1 + \frac{S_1 - S_2}{m}$, wo I die Intensitäten, S die Schwärzungen und m eine für die verwendete Photoplatte charakteristische Konstante für den gesamten Spektralbereich bedeuten) bestimmt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen waren folgende Gesetzmäßigkeiten: Beim Übergang vom Abkling- zum Druckleuchten wird für den Fall eines Querfeldes das Verhältnis der Intensität einer p - bzw. einer s -Komponente zu einer anderen p - bzw. s -Komponente von kleinerer Drehzahl (z. B. bei H_β das Verhältnis der Komponenten $-10/-8$ und $+10/+8$ oder $-6/-4$ und $+6/+4$) vergrößert und die Intensität der p -Komponenten im Verhältnis zu derjenigen der s -Komponenten

vergrößert. Infolge der Stöße von Molekülen quer zur Achse elektrisch eingestellter Wasserstoffatome ist die Summe der Intensitäten aller p -Komponenten bei den Wasserstofflinien größer als die Summe der Intensitäten aller s -Komponenten. Die Wasserstofflinien erscheinen darum als Ganzes stark polarisiert, wenn sie von Wasserstoff-Kanalstrahlen in Helium von etwa 0,1 mm Druck in einem quergestellten elektrischen Feld von 20000 V/cm emittiert werden.

Wie in der Arbeit von STARK, RITSCHL und VERLEGER weiter gezeigt werden konnte, sind bei Gleichheit der Richtungen von Feld- und Kanalstrahlen im Falle des Druckleuchtens mit Ausnahme der Komponenten ± 2 von H_α und der Komponenten ± 2 von H_β die langwelligen Komponenten immer intensiver als die kurzwelligen. Bei den Komponenten ± 2 von H_α und H_β ist die kurzwellige Komponente am intensivsten. Dieses Resultat wurde so gedeutet, daß die Komponenten $+2$ von H_α und H_β ebenso wie die anderen negativen Komponenten anodische Komponenten sind, bei denen das Elektron auf der der Anode zugewandten Seite des Atomkerns liegt, und daß die Komponenten -2 ebenso wie die anderen positiven Komponenten kathodische Komponenten sind, bei denen das Elektron auf der der Kathode zugewandten Seite des Atomkerns liegt. Damit wird für den Fall, daß Feld- und Kanalstrahlrichtung gleich sind und daß senkrecht zu beiden beobachtet wird, im Druckleuchten die Intensität der kathodischen Komponenten intensiver als die der anodischen. Weiter konnte gezeigt werden, daß dieser Intensitätsunterschied lang- und kurzwelliger Komponenten mit dem Druck des Gases, in dem die Kanalstrahlen verlaufen, sich ändert und besonders für den Fall der Gegenschaltung mit abnehmendem Druck abnimmt. Dies gilt nicht für das Abklingleuchten unter denselben Bedingungen.

Bei genauer Ausmessung des Aufspaltungsbildes der Wasserstofflinie H_α , das nach der LO SURDO-Methode mit einem Plangitterspektrographen erhalten worden war, hatte STARK bereits 1929 eine Dissymmetrie entdeckt, die darin besteht, daß gleiche Verschiebung der STARK-Effekt-komponenten nach Rot und nach Violett nicht bei gleichen Abständen von der Kathodenoberfläche beobachtet werden, sondern daß Punkte der rotverschobenen Komponenten bei größeren Abständen von der Kathodenoberfläche liegen als entsprechende Punkte der violettverschobenen Komponenten. Zum Unterschied von der Dissymmetrie der Intensitäten von lang- und kurzwelligen Komponenten der Wasserstofflinien im Quereffekt und der entgegengesetzten Intensitätsdissymmetrie im Längseffekt wird diese Dissymmetrie von STARK und RITSCHL (157), die diese Erscheinung unter veränderten Versuchs- und Abbildungsbedingungen reproduziert und eingehend untersucht haben, Felddissymmetrie genannt. Diese Felddissymmetrie, die sich also darin äußert, daß die langwellige Komponente, verglichen mit der kurzwelligen, etwas gehoben oder von der Kathode wegverschoben erscheint, wurde von STARK und RITSCHL als Beeinflussung des lokalen Raumladungsfeldes

durch die Träger der Emission der STARK-Effekt-komponenten gedeutet unter der Voraussetzung, daß die axiale Einstellung der Träger der rot- und violettverschobenen Komponenten entgegengesetzt ist.

III. Der Starkeffekt an Atomen mit mehreren Elektronen.

A. Edelgase.

13. Helium. Der STARK-Effekt des Heliums ist in mehreren theoretischen und experimentellen Arbeiten von FOSTER (26, 27, 28) eingehend untersucht worden. FOSTER hatte unter anderem gefunden, daß der STARK-Effekt in der Regel für die verschiedenen Glieder einer Serie konstant ist, daß er aber mit den Linien variiert. Die Untersuchung der „STARK-Patterns“ hatte zur Festlegung der folgenden 4 Typen geführt: $\frac{3}{3}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{0}$. Die Zahl über dem Bruchstrich gibt die Anzahl der p -Komponenten an, die Zahl unter dem Bruchstrich die Anzahl der s -Komponenten. Zum Typus $\frac{3}{3}$ gehören die Parheliumserien $2P-mD, F, G, H \dots$, zum Typus $\frac{3}{2}$ gehört die Serie $2P-mP$, zum Typus $\frac{1}{1}$ gehören die Serien $2P-mS, 2S-mP$ und $2S-mD, F, G, H \dots$ und zum Typus $\frac{1}{0}$ gehört die Serie $2S-mS$. Die Orthoheliumserien gehören zu denselben Typen wie die entsprechenden Parheliumserien. Diesem Ergebnis widersprechen in verschiedenen Punkten die Angaben von TAKAMINE und KOKUBU (173). Ebenso ist das „Gesetz der übereinstimmenden Effekte“ in der von STARK gegebenen Form nicht mit diesen FOSTERSchen Typen vereinbar, wonach z. B. die Serien $2P-mD$ und $2S-mD$ zu demselben Typus gehören müßten.

Nach der Quantenmechanik hat FOSTER (30) den STARK-Effekt der Heliumlinien theoretisch behandelt und Aussagen über die Verschiebung und die relative Intensität der Komponenten erhalten, die zu den Parheliumgruppen $2P-4Q, 2S-4Q, 2P-5Q, 2S-5Q$, wo $Q=S, P, D, F, G$, und den entsprechenden Orthoheliumgruppen gehören. Bei diesen Abschätzungen wurde nur der STARK-Effekt 1. Ordnung berechnet, der Effekt 2. Ordnung vernachlässigt, das Orthoheliumspektrum als Singulettpektrum behandelt, nur die Wirkung eines elektrischen Feldes auf den Laufterm berücksichtigt und die Einwirkung auf den Grenzterm ganz vernachlässigt. Diese theoretische Berechnung lieferte gerade die beobachteten und oben erwähnten STARK-Effekttypen und gab gleichzeitig eine Erklärung für das so oft beobachtete unvollständige STARK-Effektbild. Einige der zu erwartenden Komponenten haben eine so geringe Intensität, daß sie experimentell nicht beobachtet werden können, oder ihr Abstand von anderen benachbarten Komponenten ist so klein, daß sie nicht von diesen unterschieden werden können.

In analoger Weise war von FUJIOKA (45) der STARK-Effekt der Parheliumgruppe $2P-6Q$ berechnet worden.

Bei allen früheren experimentellen Untersuchungen über den STARK-Effekt der Heliumlinien sind die benutzten Feldstärken nie höher als

150000 V/cm gewesen. Zwar hatte ISHIDA und KAMIJIMA (94) bei LO SURDO-Aufnahmen Felder von 600000 V/cm beobachtet, aber in dieser Veröffentlichung wurde nur eine qualitative Übersicht über das Aussehen der STARK-Effektbilder einer großen Anzahl von Linien im sichtbaren Gebiet auf Grund von Aufnahmen mit geringer Dispersion gegeben, die keine quantitativen Aussagen über die Größe der Komponentenverschiebungen bei den verschiedenen Feldstärken zulassen.

SJÖGREN (135) hat systematisch die Aufspaltungen und Verschiebungen von einer großen Anzahl von Heliumlinien im Wellenlängengebiet 5050—4450 ÅE bei Feldern zwischen 175000 und 550000 V/cm ausgemessen und in einer späteren Veröffentlichung (138) den Wellenlängengebiet auf 7070—2750 ÅE vergrößert. Die erhaltenen Resultate sind in einer Reihe von Tabellen und Kurven dargestellt worden, von einem Vergleich mit der Theorie wurde abgesehen.

Der Einfluß eines hohen elektrischen Feldes auf die Lichtemission des Parheliums im Gebiet extrem kurzer Wellen wurde von BOMKE (12) bei Feldstärken bis zu 1,31 Mill. V/cm untersucht. Eine Aufspaltung oder Verschiebung der Serienglieder $1S-mP$ konnte nicht beobachtet werden. Dagegen wurden 4 neue Heliumlinien gefunden, die unter der Einwirkung des elektrischen Feldes auftreten und die in die neuen Serien $1S-mS$ und $1S-mD$ einzuordnen sind.

Eine genaue Untersuchung des STARK-Effektes der gelben Heliumlinie 5876 ÅE im Quereffekt wurde von RITSCHL (121) bei Feldstärken von 47800—191000 V/cm ausgeführt. Zur Zerlegung der Linie diente ein FABRY-PEROT-Etalon in Verbindung mit einem ZEISSschen Dreiprismenapparat. Diese Heliumlinie besteht ohne Feld aus einer starken und einer schwachen Komponente mit einem Abstand von einer Wellenzahleneinheit. Im elektrischen Feld wurde eine schwach rotverschobene Komponente beobachtet, die senkrecht zu den Kraftlinien polarisiert ist. Außerdem traten zwei schwächere mit wachsender Feldstärke quadratisch nach kurzen Wellen verschobene Komponenten auf, in denen senkrecht und parallel zum Feld schwingendes Licht vorhanden ist. Die violettverschobene Komponente der schwachen Linie überschneidet die rotverschobenen der starken ohne gegenseitige Störung. Beim Vergleich mit der Theorie zeigte sich, daß der experimentelle Wert für die Verschiebungskonstante etwas kleiner ist, als nach der UNSÖLDSchen STARK-Effektformel (178) zu erwarten war. Die rotverschobene s -Komponente sollte nach der Theorie keine Verschiebung zeigen.

Quantitative Messungen der relativen Intensitäten der Helium-STARK-Effektcomponenten, die mit einer modifizierten LO SURDO-Anordnung erhalten worden waren, wurden von LANGSTROTH (90, 91) ausgeführt. Die Übereinstimmung mit der quantentheoretischen Theorie ist hier weit besser als bei DEWEY, der ernsthafte Abweichungen von den theoretisch geforderten Werten gefunden hatte. Zu dem gleichen Resultat kam THORNTON (176), der wie für den Fall des Wasserstoffs auch für

den Fall des Heliums zeigen konnte, daß die Abweichungen von den theoretischen Forderungen durch entsprechende Wahl des Gasdruckes beseitigt oder vergrößert werden können.

Der Effekt der gekreuzten Felder, der weniger im Auftreten neuer Komponenten besteht, sondern mehr in einer besonderen Art der Verschiebung der Komponenten, die Hand in Hand mit Intensitätsänderungen der einzelnen Komponenten erfolgt, wurde verschiedentlich untersucht.

Von den verschiedenen Möglichkeiten zwischen Beobachtungsrichtung und Richtung der Felder zueinander sind besonders folgende von Interesse:

1. Beobachtung senkrecht zum elektrischen und magnetischen Feld, elektrisches Feld senkrecht zum magnetischen.
2. Beobachtung senkrecht zum elektrischen und magnetischen Feld, elektrisches Feld parallel zum magnetischen.
3. Beobachtung senkrecht zum elektrischen und magnetischen Feld, elektrisches und magnetisches Feld unter einem Winkel von 45° .
4. Beobachtung in Richtung des elektrischen oder des magnetischen Feldes.

Von STEUBING und Mitarbeitern (166, 167, 168, 170, 171) konnte gezeigt werden, daß das Zerlegungsbild und die Struktur von Linien der 1. Nebenserie von Ortho- und Parhelium, die gleichzeitig der Wirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes ausgesetzt sind, starke Änderungen unterliegen, die nicht so sehr durch die Absolutgröße beider Felder, sondern durch das Verhältnis, in dem die Feldstärken zueinander stehen, bedingt sind. Nach diesen Untersuchungen lassen sich 3 Zerlegungsphasen unterscheiden, die durch 2 kritische Werte getrennt sind und bei denen ein scharfes Zerlegungsbild mit Komponenten auftritt, das weder im normalen ZEEMAN-Effekt der Linie noch im reinen STARK-Effekt bekannt ist. Wird die elektrische Feldstärke in Volt/cm und die magnetische Feldstärke in Gauß ausgedrückt, so liegt der untere kritische Wert $\mathcal{E}:\mathcal{H}$ bei $1/5$ und der obere kritische Wert $\mathcal{E}:\mathcal{H}$ bei $5/4$ im Fall von senkrecht gekreuzten Feldern und Beobachtungsrichtung senkrecht zu den Feldern. Bei diesen Zahlenverhältnissen werden stets scharf definierte Zerlegungen erhalten, die unabhängig von der absoluten Größe der Felder sind.

1. Für $\mathcal{E}:\mathcal{H} < 1/5$ wird der STARK-Effekt durch das Magnetfeld völlig unterdrückt, und es entsteht der normale ZEEMAN-Effekt.

2. Für $1/5 < \mathcal{E}:\mathcal{H} < 5/4$ wirken STARK- und ZEEMAN-Effekt additiv. Die STARK-Effektcomponenten erfahren eine magnetische Aufspaltung, die mehr oder weniger scharf ist und verschmiert, ehe der 2. kritische Wert erreicht wird, bei dem wieder scharfe und zum Teil neue Linien auftreten. Das Aufspaltungsbild der p -Komponenten ist größer als im reinen STARK-Effekt bei der gleichen elektrischen Feldstärke, ein Ergebnis, das auch an den Wasserstofflinien der BALMER-Serie gefunden wurde

(166). Die elektrische Dublettaufspaltung der s -Komponenten verschwindet, und die starke Intensitätsdissymmetrie der aufgespaltenen p -Komponenten tritt deutlich hervor.

3. Für $\mathcal{E}:\mathfrak{H} > 5/4$ ist die Phase völliger Instabilität der STARK-Effektkomponenten überschritten, die an den stark verbreiterten Komponenten erkennbar ist, die entweder nach außen von der unverschobenen Linie oder nach innen zu ihr hin verbreitert sind und keine Feinstruktur besitzen.

Werden die Felder aus der Senkrechtstellung unter einen Winkel von 45° gedreht, so ist wieder ein oberer kritischer Wert feststellbar, wenn das Verhältnis $\mathcal{E}:\mathfrak{H}$ dem Verhältnis der senkrecht zum elektrischen Feld wirksamen Magnetfeldkomponenten entspricht.

Diese kritischen Werte treffen für die ersten Glieder der Serie zu und werden für die höheren Glieder etwas kleiner. Mit der Änderung der Aufspaltungsbilder sind Intensitätsänderungen verbunden, die sich beim Wasserstoff in einer Schwächung der Serienlinie und einer verstärkten Anregung seines Bandenspektrums äußern.

14. Neon. Die alten Untersuchungen des STARK-Effektes an Neon wurden hauptsächlich bei geringen Feldstärken durchgeführt und konnten, da das Beobachtungsmaterial zu unvollständig war und eine Analyse des Neonspektrums noch nicht vorlag, nicht gedeutet werden.

In den letzten Jahren führten die Arbeiten von ISHIDA (65) und von FOSTER und ROWLES (35) zu höheren Feldstärken und zu einer Deutung des Effektes an einer großen Zahl von Neonlinien. Besonders FOSTER und ROWLES konnten über 150 im Sichtbaren liegende Neonlinien, von denen 80 Kombinationslinien waren, in elektrischen Feldern bis 140000 V/cm untersuchen und Angaben über die Verschiebung und Aufspaltung der Linien machen. Die Kombinationslinien wurden von RYDE (123) weiter untersucht, und er konnte auch durch Extrapolation die feldfreie Lage der Linien bestimmen und unbekannte BERGMANN-Terme sowie Über-BERGMANN-Terme abschätzen.

Untersuchungen des elektrischen Effektes bei den im Ultravioletten liegenden Linien des Neons, die hauptsächlich aus Linien der höheren Glieder der Hauptserien $1s - np$ ($n > 3$) zusammengesetzt sind, wurden von ISHIDA (66) und RYDE (124) ausgeführt. Der Effekt ist bei diesen Linien selbst bei Feldstärken von 90000 V/cm klein, und es wurden deshalb nur qualitative Angaben über die Verschiebungen gemacht. Eine interessante Anomalie im Verlauf der np -Termserien, die im Zusammenhang mit der Wasserstoffdifferenz steht, verdient besondere Erwähnung.

In einer ausführlichen Arbeit hat RYDE (128) nach der LO SURDO-Methode 350 Linien im Neonspektrum bei Feldstärken von 39000 bis 128000 V/cm untersucht, von denen 200 dem normalen Spektrum angehören, während die übrigen durch das elektrische Feld hervorgerufene Kombinationslinien sind.

Alle untersuchten s - und d -Terme werden unter dem Einfluß des elektrischen Feldes vergrößert, und zwar nimmt die Verschiebung mit wachsender Laufzahl regelmäßig zu. Anders liegen die Verhältnisse bei den p -Termen, die eine weniger regelmäßige Verschiebung zeigen.

Die Anzahl der polarisierten Komponenten, in die die Neonlinien unter dem Einfluß des elektrischen Feldes aufspalten, ist im allgemeinen gering. Die größte beobachtete Komponentenzahl ist 5, und zwar 2 relativ stark verschobene, nahe beieinander liegende p -Komponenten, 2 ebenso stark verschobene s -Komponenten und 1 s -Komponente kleiner Verschiebung.

Ein eigenartiges Verhalten zeigen einige Kombinationslinien, die mit zunehmender Feldstärke zunächst nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden, dann aber bei einer Feldstärke von etwa 70000 V/cm ihre Verschiebungsrichtung umkehren und schließlich bei einer noch weiterwachsenden Feldstärke gegen längere Wellenlängen hin verschoben werden. Derartige „umkehrende Linien“ kommen bei den Edelgasen in einer mit wachsender Atomnummer immer steigenden Anzahl vor.

Bei einem Teil der Terme des Neonspektrums wird eine beträchtliche Verschiebung mit der Feldstärke beobachtet, die z. B. bei den d -Termen bis zu 200 cm^{-1} bei einer Feldstärke von 100000 V/cm beträgt.

In einer Arbeit teilen STEUBING und KINDLER (169), die nach der Kanalstrahlmethode arbeiteten, weitere Ergebnisse über den STARK-Effekt des Neons bei Feldstärken von 48000—72000 V/cm mit. Innerhalb der Genauigkeit, die bei den von STEUBING und KINDLER mit kleiner Dispersion aufgeführten Messungen zu erwarten war, stimmen die Resultate dieser Arbeit mit denen von RYDE überein.

15. Argon. Der STARK-Effekt im Argonspektrum ist ebenfalls bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, bei denen jedoch keine nennenswerten Ergebnisse erzielt worden sind. Erst RYDE (125, 126, 128) gelang an ungefähr 160 Linien innerhalb des Wellenlängengebietes $8000\text{—}4200\text{ \AA}$ eine Verfolgung des elektrischen Feldes bei Feldstärken von 55000—155000 V/cm. Viele dieser Linien konnten wegen ihrer geringen Verschiebung zwar nicht mit größter Genauigkeit ausgemessen werden, aber die Ergebnisse reichen doch aus, um einen Überblick über die Wirkung des elektrischen Feldes auf die Linie im Argonspektrum zu bekommen. Im Argonfunkenpektrum konnte kein Einfluß eines elektrischen Feldes festgestellt werden.

Untersucht wurden nur die s - und d -Termen, und zwar wird die Mehrzahl der untersuchten Terme durch das elektrische Feld vergrößert. Die Laufterme der scharfen Nebenserien zeigen überraschend große Verschiebungen, die meistens nach größeren Wellenzahlen erfolgen. Die Verschiebungen der s -Terme sind so groß, daß sie diejenigen der d -Terme gleicher Laufzahl in den meisten Fällen übertreffen. Von einem Term abgesehen, nehmen bei den s -Termen die Verschiebungen regelmäßig mit steigender Laufzahl zu. Derartige regelmäßige Verschiebungen nach

größeren Wellenzahlen hin charakterisieren auch einige d -Termserien, während bei anderen die Verschiebungen weniger regelmäßig sind.

Hervorzuheben sind die eigenartigen Verhältnisse bei einigen d -Termserien, die bei nicht allzu großen Feldern sowohl Verschiebungen nach größeren wie nach kleineren Wellenzahlen hin zeigen und damit zu dem Typus von Termen gehören, die mit steigender Feldstärke ihre Verschiebungsrichtung umkehren.

Bei fast allen untersuchten Lauftermen tritt eine rein quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke auf. Ausnahmen bilden natürlich die „umkehrenden Terme“, bei denen die Feldabhängigkeit komplizierter sein muß.

Die Anzahl der beobachteten polarisierten Komponenten ist im allgemeinen gering. Die größte Zahl ist bei der Linie 4768 Å beobachtet worden, die in 5 Komponenten aufspaltet, von denen 4 s - und 1 p -Komponenten sind. 5 Komponenten, nämlich 3 s - und 2 p -Komponenten, besitzt die Linie 4752 Å. Diese beiden Fälle entsprechen einer Aufspaltung des Laufterms in 4 bzw. 3 Teilterme. Beide Linien zeigen die Eigentümlichkeit, daß die kurzwelligste Komponente erst bei ziemlich hohen Feldern mit merklicher Intensität auftritt. Die Vermutung, daß es sich um Komponenten handelt, die erst im Felde erzwungen werden, trifft nicht zu, es handelt sich vielmehr um reelle Linienkomponenten, eine Auffassung, die von der Tatsache gestützt wird, daß derartige Intensitätsanomalien an Linienkomponenten auch im Heliumspektrum beobachtet worden sind.

Im Argonspektrum werden mehr Aufspaltungstypen beobachtet als im Neonspektrum. Erstens kommen in beiden die gleichen Typen vor, nämlich der einfache Typus mit einer s - und einer p -Komponente von gleich großen Verschiebungen und der Typus mit 2 s -Komponenten und 1 p -Komponente, die dieselbe Verschiebung wie eine der s -Komponenten hat. Zweitens ist ein Aufspaltungstypus beobachtet worden, der aus 2 s -Komponenten und 2 p -Komponenten von gleich großen Verschiebungen wie die beiden s -Komponenten besteht. Drittens treten die bereits erwähnten Aufspaltungstypen bei 4768 und 4752 Å auf.

Bemerkenswert ist, daß fast keine Kombinationslinien im Argonspektrum gefunden worden sind. In dieser Hinsicht nimmt das Argon unter den Edelgasen eine Sonderstellung ein.

FOSTER und HORTON (41) untersuchten in einem elektrischen Feld von 100000 V/cm den STARK-Effekt von 86 normalen Argonniveaus und zeigten, daß die Zahl der Zustände im elektrischen Feld niemals größer ist als die Zahl $\pm m$, die durch den j -Wert des Terms zugelassen ist. In dieser Arbeit werden die Energiediagramme für die Edelgase Neon, Argon, Xenon und Krypton gezeichnet, die die normalen Niveaus und ihre STARK-Effekte darstellen. Weiter wird die Umkehrung der Verschiebungsrichtung einiger Terme bei Argon und Krypton beobachtet. Die Übereinstimmung mit RYDE ist im allgemeinen vorhanden.

16. Krypton. Der Effekt des elektrischen Feldes bei den Kryptonlinien ist zuerst von RYDE (127) untersucht worden. Die ausführlichen Ergebnisse sind in seiner Dissertation (128) zusammengefaßt. Die Untersuchung erstreckt sich über 160 Linien des Bogenspektrums innerhalb des Wellenlängengebietes 8000—4200 ÅE bei Feldstärken zwischen 55 000 und 125 000 V/cm. Im Funkenspektrum des Kryptons konnte kein Einfluß eines elektrischen Feldes beobachtet werden.

Sowohl bei den Linien der Hauptserie wie bei den Linien der scharfen und diffusen Nebenserien konnten die Verschiebungen verfolgt werden. Die meisten der untersuchten Terme werden durch das elektrische Feld vergrößert. Die untersuchten *s*-Terme zeigen wie die entsprechenden Terme im Argonspektrum unter dem Einfluß des elektrischen Feldes große Verschiebungen, die sogar größer als diejenigen der *d*-Terme gleicher Laufzahl sind. Die Verschiebungen wachsen mit der Laufzahl regelmäßig an. Nur einige *p*-Terme zeigen Verschiebungen nach kleineren Wellenzahlen, die überraschend groß sind, was wahrscheinlich mit der Wirkung von sehr naheliegenden Termen zusammenhängt.

Die Mehrzahl der untersuchten *d*-Terme werden durch das Feld vergrößert. Verschiebungen gegen kleinere Wellenzahlen hin kommen nur an einigen wenigen Termen vor. Auch im Kryptonspektrum treten die umkehrenden Terme auf, die bei niedrigeren Feldstärken gegen kleinere, bei höheren Feldstärken gegen größere Wellenzahlen verschoben werden.

Die Abhängigkeit der Termverschiebungen von der Feldstärke ist bei den untersuchten Termen, von einigen Ausnahmen abgesehen, rein quadratisch, besonders bei den höheren Gliedern der Termserien. Eine kompliziertere Feldabhängigkeit zeigen wieder die umkehrenden Terme. Die höheren *p*-Terme hängen quadratisch vom Felde ab, während sich die niedrigeren Terme in komplizierterer Weise mit der Feldstärke ändern. Komplizierte Funktionen der Feldstärke stellen auch die Verschiebungen der BERGMANN-Terme dar.

Die Linien im Kryptonspektrum werden im allgemeinen in polarisierte Komponenten aufgespalten. Die größte Anzahl der Komponenten einer Linie beträgt 5, was einer Aufspaltung in 3 Teilterme entspricht. Sehr oft kommt auch eine Aufspaltung der Linien in 1 *p*- und 2 *s*-Komponenten vor, von denen die *p*-Komponente und 1 *s*-Komponente die gleiche Verschiebung haben, während die 2. *s*-Komponente bisweilen eine größere, bisweilen eine kleinere Verschiebung zeigt.

Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes treten eine große Zahl von Kombinationslinien auf. In dieser Hinsicht nimmt das Kryptonspektrum eine Zwischenstellung zwischen dem Neon- und dem Argonspektrum ein, da jenes durch die Erscheinung einer Unmenge von Kombinationslinien, dieses durch einen auffallenden Mangel an solchen Linien charakterisiert ist. An einigen Linien konnte eine besonders beachtenswerte Erscheinung beachtet werden. Diese Linien, die unter Aufspaltung

in polarisierte Komponenten gegen größere Wellenzahlen verschoben sind, verlieren mit wachsender Feldstärke deutlich an Intensität, während an der langwelligen Seite jeder Linie in unmittelbarer Nähe derselben eine mit der Feldstärke stark an Intensität wachsende Linie erscheint. Diese Linie wird im feldfreien Raume nicht beobachtet und ist auch bei den Untersuchungen des normalen Spektrums niemals gefunden worden.

17. Xenon. Der STARK-Effekt des Xenonbogenspektrums wurde im Wellenlängenbereich 3500—8400 ÅE nach der Lo SURDO-Methode von HARKNESS und HEARD (57) untersucht. An 98 Linien konnten bei 67000 V/cm zahlreiche Verschiebungen festgestellt werden, außerdem wurden zahlreiche verbotene Kombinationen beobachtet. Die ps -, sp - und df -Serien werden meistens nur verschoben, dagegen zeigen die pd -Serien Aufspaltungen und Verschiebungen. Einige Terme sind ohne Beeinflussung durch den Elektronenspin aufgespalten und zeigen normale Aufspaltungsbilder wie bei Helium, bei anderen Termen bleibt die ls -Kopplung erhalten, die m -Werte sind durch die j -Werte bestimmt. Einige Linien zeigen Verschiebungen, die mit steigendem Feld erst ab und dann wieder zunehmen.

RYDE (128) hat den STARK-Effekt des Xenons über einen größeren Feldstärkenbereich untersucht und unter den Linien des normalen Spektrums Verschiebungen sowohl an den Linien der Hauptserien, der scharfen und diffusen Nebenserien und der BERGMANN-Serien beobachtet. Auch konnten eine Reihe von Kombinationslinien gefunden werden.

Die Abhängigkeit der Termverschiebung ist bei den s - und p -Termen im allgemeinen quadratisch. Unter den d -Termen kommen oft Aufspaltungen in Komponenten vor, die gegen größere und gegen kleinere Termwerte verschoben sind. Die gegen größere Termwerte verschobenen Komponenten zeigen eine rein quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke, die übrigen Komponenten hängen in komplizierterer und von Linie zu Linie verschiedenerer Weise von der Feldstärke ab. Eine komplizierte Feldabhängigkeit zeigen natürlich die umkehrenden Terme. Die BERGMANN-Terme haben meistens eine quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke. Wenn Abweichungen vorhanden sind, so sind diese nur sehr gering.

Die Mehrzahl der Xenonlinien spalten unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in polarisierte Komponenten auf. Charakteristisch ist das Auftreten einer großen Anzahl von polarisierten Komponenten und von Aufspaltungstypen, die bei den niedrigeren Edelgasen fehlen. Die größte Anzahl beobachteter Komponenten ist 7, was einer Aufspaltung in mindestens 4 Teilterme entspricht. Von HARKNESS und HEARD konnten bei größerer Dispersion unter den d -Termen sogar 8 Komponenten beobachtet werden, während sie bei den s -, p - und f -Termen selten mehr als unpolarisierte, einfache Komponenten finden konnten.

Das elektrische Feld erzwingt in ungefähr demselben Umfange wie beim Kryptonspektrum eine Reihe von Kombinationslinien.

Im Xenonspektrum treten einige charakteristische Anomalien auf. Bei einigen Linien nimmt die Intensität nach einer geringen Verschiebung ziemlich schnell ab, während gleichzeitig in unmittelbarer Nähe eine Linie mit rasch zunehmender Intensität erscheint.

Die Anzahl der umkehrenden Linien ist im Xenonspektrum sehr groß.

18. Deutung der Ergebnisse. Eine exakte Theorie des STARK-Effektes für die höheren Atome steht noch aus, und es ist deshalb ein Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen nicht möglich. CONDON (17) hat versucht, die Grundlagen einer Theorie des STARK-Effektes nach der Quantenmechanik abzuleiten. Derartige quantenmechanische Theorien liegen für spezielle Fälle schon von UNSÖLD (178) und KIRKWOOD (73) bei den Alkalien und von FOSTER (30) beim Helium vor. CONDON versuchte, die Theorie bei den komplizierteren Atomen dadurch zu vereinfachen, daß er für die in den theoretischen Formeln vorkommenden Matrixkomponenten die bekannten Werte des Wasserstoffs einsetzte. Die hieraus gewonnene Auffassung, daß die durch das elektrische Feld verursachten Termverschiebungen durch eine Repulsion der Terme untereinander bedingt sind, erlaubt eine Deutung von mehreren Anomalien des elektrischen Feldes bei den Edelgasen. Auffallend ist dies vor allem bei den umkehrenden Termen.

Kürzlich hat SHORTLEY (134) eine Methode entwickelt, die eine Berechnung der Energieniveaus der höheren Edelgase ermöglicht. In vielen Fällen konnte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erreicht werden. Aus den gewonnenen Eigenfunktionen läßt sich der Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Energieniveaus bestimmen. Wenn diese Rechnung ausgeführt ist, wird es möglich sein, das vorliegende experimentelle Material als Prüfstein für die Richtigkeit dieser Theorie zu verwenden.

Wie eingangs erwähnt, ergibt sich das von STARK aufgestellte Gesetz der übereinstimmenden Effekte als Konsequenz der BECKERSchen Formel. Dieses Gesetz gilt nur in den Fällen, wo der Grenzterm durch die betreffenden elektrischen Felder energetisch nicht merkbar beeinflußt wird. Es ist bereits mehrfach darauf hingewiesen worden, daß dieses Gesetz seine Gültigkeit verliert, sobald die Aufspaltung in polarisierte Komponenten berücksichtigt wird.

Wie RYDE auf Grund seiner Ergebnisse über den STARK-Effekt an den Edelgasen gezeigt hat, ist das STARKsche Gesetz der übereinstimmenden Effekte so zu formulieren: Die Effekte auf verschiedene Serienlinien eines Elementes von verschiedenen Endtermen, aber gleichem Laufterm sind betreffs der Größe der Verschiebungen der einzelnen vorkommenden Linienkomponenten die gleichen, aber die Zahl, die Intensität und der Polarisationszustand der Komponenten hängen auch von den Endtermen ab. Die Gültigkeit dieses Gesetzes ist selbstverständlich auf elektrische Felder von solcher Stärke beschränkt, bei denen der Grenzterm energetisch unbeeinflußt bleibt.

B. Weitere Elemente.

19. Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Silber.

Im Lithiumspektrum wurde von SNYDER (141) nach der LO SURDO-Methode die Linie 4602, 51 ÅE in einem elektrischen Feld in 3 *s*- und 3 *p*-Komponenten aufgelöst, wobei die violette Seite für die *p*-Schwingung eine stärkere Außenkomponente und eine schwächere Innenkomponente und für die *s*-Schwingung eine schwächere Außen- und eine stärkere Innenkomponente besitzt. Die Linie 4132,93 ÅE wurde ebenfalls in Übereinstimmung mit älteren Angaben in 3 *s*- und 3 *p*-Komponenten aufgelöst. POIROT (109) konnte mit seiner Anodenstrahlapparatur die Serie 2*P*-*mS* bis zum 5. Gliede bei 100000 V/cm aufspalten und frühere Untersuchungen bestätigen.

Die ersten Untersuchungen des STARK-Effekts an den *D*-Linien des Natriums wurden von LADENBURG (78) durchgeführt, denen später eine Reihe von Arbeiten folgen, von denen besonders die Ergebnisse von GROTRIAN und RAMSAUER (53) an den höheren Gliedern der Hauptserien von Natrium und Kalium zu erwähnen sind. In allen Fällen ergab sich eine lineare Beziehung zwischen den beobachteten Verschiebungen und dem Quadrat der elektrischen Feldstärke. Von AMALDI und SEGRÈ (1) wurde das Aussehen des Absorptionsspektrums von Natrium in elektrischen Feldern von 2700 V/cm beschrieben, während POIROT (110) über die Beeinflussung der Lichtemission von Natriumanodenstrahlen durch gleichzeitige Einwirkung von elektrischen (150000 V/cm) und magnetischen (9000 Gauß) Feldern berichtete. Die dabei beobachteten Erscheinungen wurden ohne Deutung rein qualitativ beschrieben. In einem Natriumbogen sehr hoher Strom- und Dampfdichte hatte BARTELS (6) beobachtet, daß die „verbotenen“ (*PP*)-Kombinationen im Natriumbogenspektrum gegen die aus den ungestörten Termen der Hauptserien errechneten Lagen nach kurzen Wellen verschoben sind, und daß die Verschiebungen mit größerer Hauptquantenzahl des Termes und wachsender Stromstärke zunehmen. Auf Grund der Deutung als quadratischer STARK-Effekt des ungeordneten Ionenfeldes ergab sich, daß die quadratischen STARK-Effekte der höheren *P*-Terme vom 9. Glied an nur etwa mit der 3. Potenz der Hauptquantenzahl wachsen, also wesentlich langsamer, als nach den Formeln von UNSÖLD zu erwarten ist. OLBERS (104) hatte diesen langsamen Anstieg der Verschiebungen durch Beobachtung des STARK-Effektes dieser Linien in geordneten Feldern näher untersucht. Mit einer Entladungsröhre nach SCHÜLER und GOLLNOW (147) wurden die STARK-Effekte mehrerer *S*-, *P*- und *D*-Terme von Natrium bei Feldstärken bis zu 50000 V/cm gemessen und besonders die Ergebnisse am *P*-Term mit denen von BARTELS im Bogenplasma verglichen. Die Terme 6*P* bis 8*P* zeigen einen quadratischen Effekt, der entsprechend der Theorie mit der 7. Potenz der effektiven Hauptquantenzahl ansteigt. Dieses Resultat zeigt, daß die beim STARK-Effekt im geordneten Feld gefundenen Gesetz-

mäßigkeiten nicht auf die Störungen durch das ungeordnete Feld des Bogenplasmas übertragen werden dürfen. Weiter wurde von OLBERS an den Termen $5S-8S$ ebenfalls ein quadratischer Effekt gefunden, der auch mit etwa n_{eff}^7 ansteigt. Die D -Terme wurden von $4D$ bis $8D$ beobachtet. $5D$ bzw. $6D$ zeigen noch bei Feldstärken von 20000 bzw. 10000 V/cm einen quadratischen Effekt, der bei höheren Feldstärken in einen linearen Effekt übergeht. Schließlich wurden noch einige verbotene Linien gefunden.

Ebenfalls nach der Absorptionmethode wurde von BACKER (5) der Einfluß eines elektrischen Feldes von 200—1600 V/cm auf die Linien des Kaliums untersucht. Es zeigte sich, daß mit wachsender Feldstärke die Absorptionsseriengrenzen nach längeren Wellen verschoben werden. Dies Ergebnis wurde auch von AMALDI und SEGRÈ (1) bestätigt, denen es außerdem gelang, die $S-S$ - und $S-D$ -Linien zu trennen und bei den höheren Seriangliedern Aufspaltungen festzustellen.

Der inverse STARK-Effekt bei den 2. Gliedern der Hauptserie von Rubidium und Cäsium wurde von YAO (179) bei Feldstärken bis 73000 V/cm nach der von GROTRIAN und RAMSAUER (53) angegebenen Apparatur untersucht. Die beobachteten Rotverschiebungen sind dem Quadrat der Feldstärke proportional. Rubidium verhält sich analog wie Kalium, bei Cäsium verschieben sich beide Komponenten der Hyperfeinstruktur um denselben Betrag.

Nach der LO SURDO-Methode wurde von SNYDER (141) der STARK-Effekt einiger Silberlinien untersucht und in den 5^2P_2 -, 6^2D - und 5^2P_1 - bis 6^2D -Gruppen Aufspaltungen der s - und p -Komponenten beobachtet, die mit den Angaben von FUJIOKA und NAKAMURA (44) besser übereinstimmen als mit den älteren Resultaten von TAKAMINE (174).

20. Magnesium, Zink, Cadmium und Quecksilber. Der STARK-effekt mehrerer Glieder der diffusen und scharfen Nebenserien im Triplettsystem des Magnesiums sowie der Mg II-Linie 4481, wurde von ECKARTH (14) bis zu Feldstärken von 690000 V/cm beobachtet. Die Magnesiumlinien wurden bei der Zerstäubung der Magnesiumbacken des Kondensators durch Wasserstoffkanalstrahlen erhalten. Die Linien der diffusen Singulettnebenserie konnte nur bis zu einer charakteristischen Feldstärke verfolgt werden. Es bestehen also für die Magnesiumlinien, ähnlich wie beim Wasserstoff (116), Existenzgrenzen, deren Größe mit wachsender Gliednummer der Linien sinkt. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei den Linien der diffusen Triplettsnebenserie auf.

Die Singulettlinien 4663 und 6439 ÅE des Cadmiums und des Zinks bei 4630 ÅE wurden von SVENSSON (144) nach der LO SURDO-Methode bei Feldstärken von 50000—70000 V/cm untersucht. Die Resultate wurden im Zusammenhang mit älteren Untersuchungen des STARK-

Effektes der Singulettlinien in den Erdalkalispektren nach der UNSÖLD-schen Theorie des quadratischen STARK-Effektes gedeutet.

Die elektrische Aufspaltung der Quecksilber-Resonanzlinie 2537 ÅE wurde von BRAZDZIUNAS (14) untersucht. Die Abhängigkeit der Aufspaltungsgröße vom Feld ergab eine Proportionalität mit dem Quadrat der elektrischen Feldstärke. Die Rotverschiebung der s-Komponenten beträgt bei einer Feldstärke von 100000 V/cm $5,4 \cdot 10^{-4}$ ÅE, die Verschiebung der p-Komponenten bei einem Felde von 140000 V/cm $1,9 \cdot 10^{-4}$ ÅE. Der Sinn dieser Verschiebung konnte nicht vollständig festgelegt werden. In parallelen und antiparallelen magnetischen und elektrischen Feldern wurde keine einfache Überlagerung der beiden Feldwirkungen gefunden, sondern von einer gewissen magnetischen Feldstärke an konnte die STARK-Effektaufspaltung nicht mehr nachgewiesen werden. ISHIDA und HIYAMA (69) fanden Übereinstimmung der STARK-Effekte einiger Quecksilberlinien bei 300000 V/cm mit den theoretisch zu erwartenden Verschiebungen. Desgleichen fand HASLAM (58), der das Quecksilberbogenspektrum zwischen 2200 und 3000 mit einer geheizten Lo SURDO-Röhre bei Feldstärken von 70000—100000 V/cm untersuchte, daß die Linienverschiebungen mit der Theorie übereinstimmen.

21. Chlor, Brom und Jod. Bei der Untersuchung des STARK-Effektes von Chlor, Brom und Jod fand ASAGOE (4) eine Verschiebung bei allen Bogenlinien nach längeren Wellen, die etwa dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. Nur bei 2 Linien trat eine Violettverschiebung ein. Die Verschiebung beträgt bei 150000 V/cm meist weniger als 1 ÅE, bei einigen kurzwelligen Linien blieb sie in der Größenordnung von 10 ÅE. Die Funkenlinien werden nur andeutungsweise von einem elektrischen Feld beeinflusst.

22. Aluminium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Eisen. ISHIDA und FUKUSHIMA (68) konnten bei ihren STARK-Effektuntersuchungen an Helium und Neon bei hohen Feldstärken (600000 V/cm) auch Verschiebungen einiger Aluminium- und Kohlenstofflinien feststellen. Das Aluminium stammte von den Elektroden, der Kohlenstoff aus Verunreinigungen.

KIUTI, OCHIAI und NISHIMURA (76), die den STARK-Effekt des Sauerstoffs bei Feldstärken bis 270000 V/cm untersuchten, konnten besonders für die *d*-, *f*-, *g*-Terme eine lineare Abhängigkeit der Verschiebung von der Feldstärke beobachten.

PANTER und FOSTER (196) konnten durch die Untersuchungen des STARK-Effektes von einigen 100 Eisenlinien in Feldern von 100000 bis 200000 V/cm keine Bestätigung dafür erbringen, daß der Poleffekt der Eisenlinien ein reiner STARK-Effekt ist. Die Verschiebung einiger Linien im STARK-Effekt ist der Verschiebung im Poleffekt entgegengesetzt gerichtet, und es besteht keine quantitative Beziehung zwischen diesen beiden Effekten.

IV. Der Starkeffekt an Molekülen.

Theoretische Untersuchungen über den STARK-Effekt an Bandenspektren sind von mehreren Forschern mit verschiedenem Resultat ausgeführt worden. Bei zweiatomigen Molekülen mit elektrischem Moment ist nach HETTNER (61) ein quadratischer Effekt zu erwarten, wenn der Elektronenimpuls senkrecht zur Rotationsachse steht. Findet der Elektronenimpuls um die Rotationsachse statt, so ist nach KRAMERS und PAULI (82) und nach PENNEY (108) ein linearer Effekt zu erwarten. Wie MENSING (102) und R. DE L. KRONIG (83) auf Grund ihrer Berechnungen zeigen konnten, kann bei zweiatomigen Molekülen kein linearer Effekt auftreten, ebenso muß bei asymmetrischen Molekülen nach PENNEY (108) mit einem quadratischen Effekt gerechnet werden. Bei symmetrischen Kreiselmolekülen, wo 2 der 3 möglichen Trägheitsmomente gleich sind, ist, wie ebenfalls PENNEY (107) zeigte, erst ein quadratischer und dann bei höheren Feldstärken ein linearer Effekt zu erwarten. Auf Grund der Prinzipien der Wellenmechanik wurde der STARK-Effekt der Rotationsspektren von MANNEBACK (94) bis zum Gliede 2. Ordnung berechnet. CHAKRAVORTY (14, 15), der das gleiche Problem behandelte, aber von einem anderen Standpunkt ausging, fand Abweichungen von den MANNEBACKSchen Ergebnissen im Gliede 2. Ordnung des Eigenwertes, deren Erklärung in einer späteren Notiz (16) erfolgte.

Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf das Bandenspektrum des Wasserstoffs wurde schon bald nach der Entdeckung des STARK-Effektes nachgewiesen und näher untersucht. In den letzten Jahren ist es zunächst McDONALD (98, 99) gewesen, der den STARK-Effekt des Wasserstoff-Viellinienspektrums in einem LO SURDO-Entladungsrohr im Gebiete 3980—4080 ÅE untersuchte und teils nach Rot, teils nach Violett verschobene, zum Teil auch unverschobene Komponente beobachtet hat. Bei einer Feldstärke von 72000 V/cm ist der Effekt für Linien gleicher Elektronenkonfigurationen durch den Einfluß verschiedener Schwingungs- und Rotationszustände wesentlich verschieden. Die Messungen folgen einem quadratischen Störungsgesetz, das die Energieänderung eines Niveaus für jede Variation der Quantenzahlen der Elektronen-, Schwingungs- und Rotationszustände ergibt. Die Berechnungen der Intensitäten und der Verschiebungen der STARK-Effektkomponenten (100) sind mit der Beobachtung in Übereinstimmung.

Der STARK-Effekt der FULCHER-Banden wurde von RAVE (118) nach der Kanalstrahlenmethode bei Feldstärken bis 664000 V/cm untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß ein äußeres elektrisches Feld im wesentlichen den oberen $3p^3I$ -Term beeinflusst, während die Beeinflussung des unteren $2s^3\Sigma$ -Terms nicht nachweisbar war. Die erzielten Ergebnisse stimmen mit späteren Messungen von SNELL (140) überein, der den STARK-Effekt des Wasserstoffbandenspektrums in derselben Spektralgegend bei 90000 V/cm untersucht hatte. HASUNUMA (59), der die FULCHER-Banden

der 3 isotopen Wasserstoffmoleküle in elektrischen Feldern von 100000 bis 210000 V/cm nach der LO SURDO-Methode aufgenommen hat, konnte zeigen, daß der STARK-Effekt in den 3 Molekülen H_2 , HD und D_2 von etwa der gleichen Größe ist, daß aber keine Ähnlichkeit im Verhalten der 3 Moleküle besteht. Diese Untersuchungen wurden nach derselben Methode von FOSTER, JONES und NEAMTAM (39) bei kleineren Feldstärken auf einen größeren Wellenlängenbereich ausgedehnt und durch größere Dispersion vervollständigt. Die Zahl der beobachteten STARK-Effektkomponenten überschreitet nicht die von der Theorie geforderte. Eine interessante Abweichung vom gewöhnlichen quadratischen STARK-Effekt konnte im HD-Spektrum beobachtet werden.

Dem theoretischen Deutungsversuch der im Wasserstoffmolekülspektrum beobachteten STARK-Effekte von KIUTI und HASUNUMA (77) liegen eigene experimentelle Ergebnisse bei Feldstärken von 200000 bis 310000 V/cm zugrunde. Die gleichen Autoren (78) weisen darauf hin, daß einige von den im STARK-Effekt des Wasserstoffmoleküls beobachteten Komponenten verbotene Übergänge darstellen, die unter der Wirkung des hohen Feldes auftreten.

RAVE (118) konnte an den $^2\Sigma-^2\Sigma$ -Stickstoffbanden bei 3914 und 4278 ÅE bei elektrischen Feldern bis zu 280000 V/cm keinen Effekt beobachten. Es wurde nur eine auffällige Intensitätsverminderung bei den Banden festgestellt, die bei der 0—0-Bande 3914 ÅE größer war als bei der 0—1-Bande 4278 ÅE. Ebenso negativ verliefen die Untersuchungen an den dem CO^+ -Molekül zuzuschreibenden Kometschweifbanden.

Nach der LO SURDO-Methode hatte SVENSSON (144) nach einem STARK-Effekt bei den 4 CO-Banden 4835, 4511, 4393 und 4123 ÅE gesucht. Trotz einer großen Dispersion von 4 ÅE/mm und Feldstärken von 115000 V/cm konnte weder eine Verschiebung noch eine Aufspaltung gefunden werden.

Untersuchungen an mehratomigen Molekülen liegen nicht vor, obwohl nach der Theorie bei symmetrischen Kreiselmolekülen bei hinreichender Feldstärke ein linearer Effekt zu erwarten ist.

Literaturverzeichnis.

1. AMALDI, E. u. E. SEGRÈ: Nature (Lond.) **132**, 444 (1933).
2. ANGENETTER, H. u. H. VERLEGER: Physik. Z. **39**, 328 (1938).
3. — — Physik. Z. **40**, 113 (1939).
4. ASAGOE, KWAN-ICHI: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **11**, 243 (1929).
5. BAKKER, C. I.: Proc. Amsterdam **36**, 589 (1933).
6. BARTELS, H.: Z. Physik **79**, 345 (1932).
7. BASU, K.: Bull. Cal. Math. Soc. **26**, Nr 3 u. 4 (1934).
8. BECKER, R.: Z. Physik **9**, 332 (1922).
9. BETHE, H.: Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 491. 1933.
10. BLOCH, B. M.: Z. Physik **35**, 894 (1926).
11. BOHR, N.: Quantentheorie der Linienspektren, Bd. 1 u. 2. 1923.
12. BOMKE, H.: Physik. Z. **36**, 158 (1935).

13. BOMKE, H.: *Physik. Z.* **37**, 417 (1936).
14. BRAZDZIUNAS, P.: *Ann. Physik* **6**, 739 (1930).
15. CHAKRAVORTY, S. K.: *Z. Physik* **102**, 102 (1936); **109**, 25 (1938).
16. — *Z. Physik* **110**, 688 (1938).
17. CONDON, E. U.: *Physic. Rev.* **43**, 648 (1933).
18. DARWIN, C. G.: *Proc. roy. Soc. Lond.* **118**, 654 (1928).
19. DEMPSTER, I.: *Astrophys. J.* **57**, 193 (1923).
20. DEWEY, I. M.: *Physic. Rev.* **30**, 770 (1927).
21. DIRAC, P. A. M.: *Proc. roy. Soc. Lond.* **117**, 610 (1928).
22. ECKHARTH, H.: *Z. Physik* **107**, 182 (1937).
23. EPSTEIN, P. S.: *Ann. Physik* **50**, 489 (1916).
24. — *Physic. Rev.* **28**, 695 (1926).
25. FÖRSTERLING, K.: *Z. Physik* **10**, 387 (1922).
26. FOSTER, J. ST.: *Physic. Rev.* **23**, 667 (1924).
27. — H. B. HACKEY and W. WORLDS: *Physic. Rev.* **27**, 512 (1936).
28. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **114**, 47 (1927).
29. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **117**, 137 (1927).
30. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **117**, 137 (1928).
31. — *Physic. Rev.* **31**, 153 (1928).
32. — *Physic. Rev.* **33**, 1084 (1929).
33. — *Nature (Lond.)* **123**, 414 (1929).
34. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **122**, 599 (1929).
35. — and W. ROWLES: *Proc. roy. Soc. Lond.* **123**, 80 (1929).
36. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **131**, 133 (1931).
37. — *Physic. Rev.* **47**, 329 (1935).
38. — and H. SNELL: *Proc. roy. Soc. Lond.* **162**, 349 (1937).
39. — D. C. JONES and S. M. NEAMTAM: *Physic. Rev.* **51**, 1029 (1937).
40. — and E. R. POUNDER: *Physic. Rev.* **51**, 1029 (1937).
41. — and C. A. HORTON: *Phil. Trans. roy. Soc. Lond.* **236**, 473 (1938).
42. FRERICHS, R.: *Ann. Physik* **19**, 1 (1934).
43. — u. H. BOMKE: *Physik. Z.* **35**, 549 (1934).
44. FUJIOKA, Y. u. R. NAKAMURA: *Astrophys. J.* **65**, 201 (1927).
45. — *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **10**, 99 (1929).
46. GARBASSO, A.: *Physik. Z.* **15**, 729 (1914).
47. GEBAUER, R. u. R. v. TRAUBENBERG: *Naturwiss.* **18**, 417 (1930).
48. — — *Z. Physik* **62**, 289 (1930).
49. — — *Z. Physik* **71**, 291 (1931).
50. — *Z. Physik* **109**, 85 (1938).
51. — *Naturwiss.* **27**, 228 (1939).
52. GORDON, W. u. R. MINKOWSKI: *Naturwiss.* **17**, 368 (1929).
53. GROTRIAN, W. u. R. RAMSAUER: *Physik. Z.* **30**, 369 (1927).
54. GUSTAFSON, T.: *Z. Physik* **106**, 709 (1937).
55. GUSTAFSON, E.: *Z. Physik* **112**, 453 (1939).
56. HANSEN, H. M., T. TAKAMINE u. SVEN WERNER: *Math.-physik. Mitt. Kgl. dän. Ges. Wiss.* **5**, 3 (1923).
57. HARKNESS, H. W. and J. F. HEARD: *Proc. roy. Soc. Lond.* **139**, 416 (1933).
58. HASLAN, R. N. H.: *Proc. roy. Soc. Lond.* **150**, 338 (1935).
59. HASUNUMA, H.: *Proc. physic. math. Soc. Jap.* **18**, 469 (1936).
60. HEISENBERG, W.: *Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie*, 1930.
61. HETTNER, G.: *Z. Physik* **2**, 349 (1920).
62. HEYDENBURG, N. P.: *Physic. Rev.* **45**, 759 (1934).
63. HOUSTON, W. V. and Y. M. HISH: *Physic. Rev.* **45**, 263 (1934).

64. ISHIDA, Y. u. KANIJIMA: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 9, 117 (1928).
65. — Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 6, 1 (1929).
66. — Nature (Lond.) 125, 970 (1930).
67. — Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 14, 49 (1930).
68. — u. M. FUKUSHIMA: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 14, 123 (1930).
69. — u. S. HIYAMA: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 19, 79 (1932).
70. — u. T. TAMURA: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 21, 158 (1933).
71. — S. HIYAMA u. KUBOTA: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 31, 265 (1937).
72. KASSNER, L.: Z. Physik 81, 346 (1933).
73. KIRKWOOD, I. G.: Physik. Z. 33, 521 (1932).
74. KIRSCHBAUM, H.: Ann. Physik 14, 448 (1932).
75. KIUTI, M.: Z. Physik 57, 658 (1929).
76. — K. OSHIAI u. Y. NISHIMURA: Proc. physic. math. Soc. Jap. 13, 65 (1931).
77. — u. H. HASUNUMA: Proc. physic. math. Soc. Jap. 19, 821 (1937).
78. — — Proc. physic. math. Soc. Jap. 20, 160 (1938).
79. KOCH, J.: Ann. Physik 48, 98 (1915).
80. KOPFERMANN, H.: Naturwiss. 22, 218 (1934).
81. KRAMERS, H. A.: Z. Physik 3, 199 (1920).
82. — u. W. PAULI: Z. Physik 13, 361 (1923).
83. KRONIG, R. DE L.: Z. Physik 46, 814 (1928).
84. KULLENBERG, B.: Z. Physik 102, 423 (1936).
85. — Naturwiss. 141, 244 (1938).
86. — Diss. Lund 1938.
87. LADENBURG, R.: Schles. Ges. vaterländ. Kultur 1914. — Z. Physik 28, 51 (1924).
88. — Physik. Z. 30, 369 (1929).
89. LANZOS, C.: Z. Physik 68, 204 (1931).
90. LANGSTROTH, G. O.: Physic. Rev. 33, 1084 (1929).
91. — Proc. roy. Soc. Sci. Lond. 129, 70 (1930).
92. LOCHTE-HOLTGREVEN, W.: Z. Physik 109, 373 (1938).
93. LO SURDO, A.: Rend. Accad. Lincei 22, 665 (1913).
94. MANNEBACK, C.: Physik. Z. 28, 72 (1927).
95. MARK, H. u. R. WIERL: Z. Physik 53, 526 (1929).
96. — — Z. Physik 55, 156 (1929).
97. — — Z. Physik 57, 494 (1929).
98. McDONALD, I. K. L.: Proc. roy. Soc. Lond. 123, 103 (1929).
99. — Proc. roy. Soc. Lond. 131, 146 (1931).
100. — Proc. roy. Soc. Lond. 138, 183 (1932).
101. McRAE, D. R.: Proc. roy. Soc. Lond. 132, 257 (1931).
102. MENSING, L.: Z. Physik 36, 823 (1926).
103. MINKOWSKI, R.: Handbuch der Physik, Bd. 21. 1929.
104. OLBERS, W.: Ann. Physik 33, 708 (1933).
105. OLIPHANT, M. L. E. and LORD RUTHERFORD: Proc. roy. Soc. Lond. 141, 259 (1933).
106. PANTER, F. and J. S. FOSTER: Physic. Rev. 51, 1028 (1937).
107. PAULI, W.: Handbuch der Physik, Bd. 23.
108. PENNEY, W. G.: Philos. Mag. 11, 602 (1931).
109. POIROT, A.: Ann. Physik 4, 533 (1935).
110. — J. Physique et Radium 8, 26 (1937).
111. RAUSCH v. TRAUBENBERG: Physik. Z. 25, 607 (1924).
112. — u. R. GEBAUER: Z. Physik 44, 762 (1927).

113. RAUSCH v. TRAUBENBERG: Z. Physik **54**, 307 (1929).
114. — Z. Physik **56**, 254 (1929).
115. — u. R. GEBAUER: Naturwiss. **18**, 132 (1930).
116. — — u. E. LEWIN: Naturwiss. **18**, 417 (1930).
117. — — u. E. SCHRÖDINGER: Z. Physik **78**, 309 (1932).
118. RAVE, W.: Z. Physik **94**, 72 (1935).
119. RAY-CHAUDHURI, D. P.: Z. Physik **65**, 824 (1930).
120. — Z. Physik **74**, 711 (1932).
121. RITSCHL, R.: Physik. Z. **35**, 313 (1934).
122. — Physik. Z. **40**, 413 (1939).
123. RYDE, N.: Z. Physik **59**, 836 (1930).
124. — Z. Physik **71**, 124 (1931).
125. — Nature (Lond.) **129**, 758 (1932).
126. — Z. Physik **77**, 515 (1932).
127. — Z. Physik **83**, 354 (1933).
128. — Diss. Lund 1934.
129. — Z. Physik **109**, 108 (1938).
130. — Z. Physik **111**, 683 (1939).
131. ROJANSKY, V.: Physic. Rev. **33**, 1 (1929).
132. SEEMANN, H. u. P. ORBAN: Ann. Physik **23**, 137 (1935).
133. SEN, N. R.: Z. Physik **56**, 673 (1929).
134. SHORTLEY, G. H.: Physic. Rev. **44**, 666 (1933).
135. SJÖGREN, K.: Z. Physik **66**, 377 (1930).
136. — Naturwiss. **19**, 640 (1931).
137. — Z. Physik **77**, 290 (1932).
138. — Diss. Lund 1934.
139. SLACK, F. G.: Physic. Rev. **35**, 1170 (1930).
140. SNELL, H.: Trans. roy. Soc. Lond. **234**, 115 (1935).
141. SNYDER, R. H.: Physic. Rev. **33**, 354 (1929).
142. SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer, Erg.-Bd., S. 193. 1929.
143. SVENSSON, B.: Z. Physik **71**, 450 (1931).
144. — Z. Physik **107**, 485 (1937).
145. SCHLAPP, R.: Proc. roy. Soc. Lond. **119**, 313 (1928).
146. SCHRÖDINGER, E.: Ann. Physik **80**, 437 (1926).
147. SCHÜLER, H. u. H. GOLLNOW: Z. Physik **93**, 611 (1935).
148. SCHWARZSCHILD, K.: Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss. **1916**, 548.
149. STARK, J.: Ann. Physik **35**, 479 (1911).
150. — Ber. Berl. Akad. Wiss. **47**, 1932 (1931). — Ann. Physik **43**, 965 (1914).
151. — Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, S. 90. 1914.
152. — Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur. Berlin: A. Seydel 1927.
153. — Ann. Physik **1**, 1009 (1929).
154. — Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 21, S. 439.
155. — Ann. Physik **4**, 607, 665, 685 (1930).
156. — Physik. Z. **38**, 269, 349, 572 (1937).
157. — u. R. RITSCHL: Physik. Z. **38**, 870 (1937).
158. — u. H. VERLEGER: Physik. Z. **38**, 357, 359, 360 (1937).
159. — — Physik. Z. **38**, 873 (1937).
160. — R. RITSCHL u. H. VERLEGER: Physik. Z. **39**, 503 (1938).
161. — — Physik. Z. **39**, 517 (1938).
162. STEUBING, W.: Physik. Z. **32**, 290 (1931).
163. — Ann. Physik **10**, 296 (1931).
164. — Naturwiss. **20**, 707 (1932).
165. — u. P. JÄKEL: Z. Physik **90**, 112 (1934).

166. STEUBING, W.: Z. techn. Physik **16**, 428 (1935).
 167. — Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss. **1935**, 150.
 168. — u. W. REDEPENNING: Ann. Physik **24**, 161 (1935).
 169. — u. H. KINDLER: Z. Physik **99**, 103 (1936).
 170. — Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss. **1936**, 427.
 171. — u. F. STOLPE: Ann. Physik **30**, 1 (1937).
 172. — A. KEIL u. F. STOLPE: Z. Physik **112**, 560 (1939).
 173. TAKAMINE, T. and N. KOKUBU: Mem Coll. Sci. Kyoto **3**, 275 (1919).
 174. — Astrophys. J. **50**, 23 (1919).
 175. THOMAS, W.: Z. Physik **34**, 586 (1925).
 176. THORTON, R. L.: Proc. roy. Soc. Lond. **150**, 259 (1935).
 177. TSCHULANOWSKY, W.: Z. Physik **16**, 300 (1923).
 178. UNSÖLD, A.: Ann. Physik **82**, 355 (1927).
 179. YAO, Y. P.: Z. Physik **77**, 307 (1932).
 180. WIGNER, E.: Z. Physik **43**, 624 (1937).
 181. WILLIAMS, R. C. and R. C. GIBBS: Physic. Rev. **45**, 475 (1934).
 182. WOLF, A.: Z. Physik **61**, 619 (1930).

Zusammenfassende Darstellungen.

- STARK, J.: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 21. 1927.
 MINKOWSKI, R.: Handbuch der Physik, Bd. 21. 1929.
 LADENBURG, R.: MÜLLER-POUILLETs Lehrbuch der Physik, 11. Aufl.,
 Bd. 2, Kap. 40. 1929.
 — Physik. Z. **30**, 369 (1929).
 SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien, 5. Aufl. 1931.
 BETHE, H.: Handbuch der Physik, Bd. 24, Teil 1. 1933.
 KUHN, H.: Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9. 1934.
 CONDON, E. U. and G. H. SHORTLEY: The theorie of atomic spectra.
 Cambridge 1935.

Isotopentrennung.

Von **W. WALCHER**, Kiel.

Mit 47 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	156
1. Bedeutung der Isotopentrennung für die Forschung . . .	156
2. Maßstab für die Brauchbarkeit eines Trennverfahrens . .	158
I. Methoden zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses	158
3. Massenspektrometer	158
4. Isotopieeffekte in Bandenspektren	161
5. Isotopieeffekte in Atomspektren	163
6. Dichtebestimmung	165
7. Wärmeleitfähigkeitsmethode	166
8. Atomgewichtsbestimmung	166
II. Die Verfahren der Isotopentrennung	167
A. Elektrolytische Trennung	167
9. Verlauf und Ausbeute der Elektrolyse	167
10. Abhängigkeit des Trennfaktors von den Versuchs- bedingungen	169
11. Theorie des Trennvorganges	171
12. Elektrolytische Trennung von Sauerstoff und Lithium	174
B. Trennung durch Diffusion	175
13. Wirkungsweise des ersten HERTZschen Verfahrens	175
14. Ergebnisse des ersten HERTZschen Verfahrens	180
15. Mängel des ersten HERTZschen Verfahrens	181
16. Wirkungsweise des zweiten HERTZschen Verfahrens . . .	182
17. Abhängigkeit des Trennfaktors von den Versuchs- bedingungen	186
18. Ergebnisse des zweiten HERTZschen Verfahrens	189
C. Trennung durch fraktionierte Destillation	192
19. Dampfdruck von Isotopen	192
20. Verlauf und Ausbeute der Destillation	193
21. Prinzip der Rektifikation	194
22. Versuchsanordnung	195
23. Ergebnisse	196
D. Trennung durch chemische Austauschreaktionen	197
24. Chemische Gleichgewichte bei Reaktionen mit isotopen Molekülen	197
25. Versuchsanordnung	199
26. Abhängigkeit des Trennvorganges von den Versuchs- bedingungen	202
27. Trennung der Stickstoffisotope	203
28. Anreicherungsversuche an anderen Isotopengemischen . .	205

	Seite
E. Trennung durch Thermodiffusion (Trennröhrverfahren)	206
29. Wirkungsweise	206
30. Ergebnisse	209
F. Trennung nach dem Schleuderverfahren (Zentrifuge)	210
31. Wirkungsweise	210
32. Ultrazentrifuge für Isotopentrennung	212
33. Ausführung der Trennung; Ergebnisse	212
G. Massenspektroskopische Trennung	213
34. Prinzipielle Gesichtspunkte für Massenspektrographen hoher Intensität	213
35. Massenspektrographen hoher Intensität	216
36. Ergebnisse	217
H. Photochemische Trennung	218
37. Trennung der Chlorisotope	218
III. Vergleichende Wertung der heute üblichen Verfahren	219
38. Zwei Prinzipien der Isotopentrennung	219
39. Vergleich der besprochenen Verfahren	220
40. Anwendbarkeit. Schlußfolgerung	222
Literaturverzeichnis	223

Bezeichnungen.

m = Masse eines Atoms.

M = Molekulargewicht.

S, L = Schweres bzw. leichtes Isotop eines Gemisches.

$V_{m_1}^m, V_L^S$ = Mischungsverhältnis der Isotope m_1, m_2 bzw. S, L .

$[S], [L]$ = Räumliche Konzentration = Molarität des Gemisches
(Mol/cm³).

$\sigma, \lambda, \Sigma, A$ = relative Konzentration = Molenbruch.

N = Zahl der Mole in einem betrachteten Volumen V eines Gemisches.

$$\text{Zusammenhang: } [S] = \frac{N_s}{V} = \frac{N}{V} \cdot \sigma.$$

$$q = \text{Trennfaktor des Einzelprozesses } (= V_I/V_{II}); q' = \frac{1}{q}.$$

$Q = q^Z$ = Gesamttrennfaktor von Z Gliedern.

A = Anreicherungsfaktor $(= \sqrt{V_{\text{Endprod.}}/V_{\text{natürl.}}})$.

n = Strom eines Isotopengemisches in Teilchen/sec.

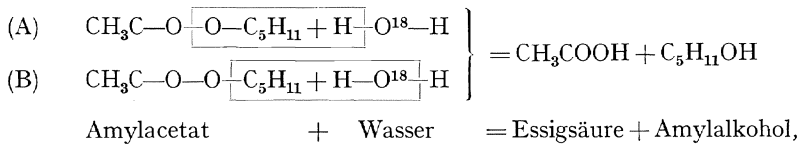
w = Strom eines Isotopengemisches in g/sec.

Einleitung.

1. Bedeutung der Isotopentrennung für die Forschung. Die Verwendung getrennter Isotopen in der Forschung hat im letzten Jahrzehnt immer mehr an Bedeutung gewonnen. In der Chemie, der Biologie, vor allem aber in der Physik des Atomkerns treten immer dringendere Fragen auf, deren eindeutige Klärung erst bei Durchführung von Versuchen mit getrennten oder angereicherten Isotopengemischen möglich wird. Einige Beispiele aus diesen Gebieten, die ihre Lösung der Anwendung entmischter Isotope verdanken, sollen dies deutlich machen.

Bei der Umwandlung von Atomkernen durch hochenergetische leichte Kerne entstehen verschiedene Spaltprodukte, deren richtige Zuordnung zu den Isotopen des zertrümmerten Elements für die Theorie des Kernbaus von außerordentlicher Wichtigkeit ist. Zur Entscheidung dieser Frage haben insbesondere im Falle des Lithiums Experimente mit getrennten Isotopen (6) einen wesentlichen Beitrag geliefert. Auch die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums konnte lange Zeit nur vermutungsweise einem der Isotope zugeschrieben werden, und erst eine massenspektroskopische Trennung (166, 167) der Isotopen brachte ein eindeutiges Resultat. In gleicher Weise wertvoll für unser Bild vom Aufbau der Atomkerne sind spektroskopische Untersuchungen an Isotopen. So haben Aufnahmen der Hyperfeinstruktur der Spektrallinien des seltenen Strontiumisotops Sr^{87} (7) — das allerdings nicht durch Trennung, sondern durch Abscheidung aus einem geeigneten Mineral gewonnen war (8) — eine grundlegende Stütze für die β -Zerfallstheorie gegeben.

Nicht geringer ist das Interesse der Chemie an der Verwendung reiner Isotope bzw. angereicherter Isotopengemische (3). Hier hat das Studium von Austauschreaktionen mit dem schweren Wasserstoffisotop bereits zu einer Klassifizierung der verschiedenen Wasserstoffbindungen nach der Leichtigkeit, mit der ein solcher Austausch vor sich geht, geführt. Auch für die Strukturforschung sind angereicherte Isotopengemische ein unentbehrliches Hilfsmittel, was am Beispiel der Esterhydrolyse gezeigt werden soll. Lange Zeit bestand Unklarheit darüber, ob sie nach dem Reaktionsschema (A) oder (B) verläuft,



welche der beiden Bindungen der Sauerstoffbrücke also aufgespalten wird. Diese Frage läßt sich bei Verwendung von H_2O^{18} leicht entscheiden. Verseift man nämlich Amylacetat mit alkalischem Wasser, das an O^{18} angereichert ist, so findet sich (9) nach Ablauf der Reaktion der gesamte Überschuß an O^{18} in der Essigsäure wieder, während der Amylalkohol nur Sauerstoff der gewöhnlichen Isotopenzusammensetzung enthält. Daraus folgt eindeutig, daß die Reaktion nach dem Schema (A) verläuft. In ähnlicher Weise sollte es auch möglich sein, mit angereicherten Kohlenstoffgemischen die Struktur komplizierter organischer Verbindungen zu klären.

Endlich sei noch auf die Wichtigkeit der Isotopen für Biologie und Biochemie bei der Erforschung des Austauschs und Haushalts der Elemente in den Organismen hingewiesen (5).

2. Maßstab für die Brauchbarkeit eines Trennverfahrens. Das Mischungsverhältnis der Elemente ist in allen natürlichen Vorkommen — bis auf ganz wenige Ausnahmen radioaktiver Herkunft — praktisch dasselbe. Deshalb setzten alsbald nach der Entdeckung der Isotopie in einer großen Anzahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten Versuche ein, das Mischungsverhältnis zu verschieben bzw. die Misch-elemente in ihre Bestandteile zu zerlegen. Viele Möglichkeiten wurden diskutiert, die Experimente aber ergaben, wenn sie überhaupt von Erfolg begleitet waren, meist nur Veränderungen des Mischungsverhältnisses, die mit den feinsten Methoden gerade noch beobachtbar waren. Es kann natürlich nicht die Aufgabe dieses Berichtes sein, all diese Versuche aufzuzählen; im folgenden sollen nur diejenigen Verfahren beschrieben werden, die imstande sind, die heutigen Anforderungen zu erfüllen. Diese können kurz in 3 Bedingungen zusammengefaßt werden.

1. Der Anreicherungsfaktor muß einen genügend hohen Wert besitzen. Dabei soll unter Anreicherungsfaktor der Quotient zwischen dem Mischungsverhältnis des erzielten Produkts und dem natürlichen Mischungsverhältnis verstanden werden:

$$A = \left(V_{m_2}^{m_1} \right)_{\text{angereichert}} : \left(V_{m_2}^{m_1} \right)_{\text{natürlich}}$$

$V_{m_2}^{m_1}$ bedeutet das Mischungsverhältnis zweier Isotope mit den Massenzahlen m_1 und m_2 .

2. Die Menge des Endprodukts muß verwertbar sein; d. h. sie muß einen solchen Betrag erreichen, daß damit Versuche der vorher ange-deuteten Art durchgeführt werden können.

3. Die Zeit, in der diese Menge erzielt wird, darf nicht zu groß sein.

Die Entscheidung über den Erfolg eines Trennverfahrens gibt die Bestimmung des Anreicherungsfaktors und damit — nach seiner De-finition — die Bestimmung des Mischungsverhältnisses am Endprodukt. Demgemäß sollen zunächst die meist angewandten Methoden zur Messung dieses Verhältnisses betrachtet werden (I.). In einem Hauptabschnitt folgt dann die Beschreibung der erfolgreichen Trennverfahren (II.), und schließlich wird eine vergleichende Wertung die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren aufzeigen (III.).

I. Methoden zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses.

3. Massenspektrometer. Die nächstliegende Methode zur Bestim-mung des Mischungsverhältnisses ist die massenspektroskopische. Beim THOMSONSchen Massenspektrographen, der sich in der Ausführung (Abb. 1) von LUKANOW und SCHÜTZE (10, 11) für mehr qualitative Untersuchungen besonders eignet, wird aus dem auf den Kathoden-zapfen des Entladungsgefäßes auftreffenden Ionenstrom durch einen Kanal und ein Diaphragma ein feines Bündel ausgeblendet. Dieses wird in dem Ablenkkfeld — paralleles elektrisches und magnetisches

Feld — in bekannter Weise nach Masse und Geschwindigkeit analysiert, so daß die Durchstoßpunkte der abgelenkten Bündel durch die photographische Platte auf Parabeln liegen (Abb. 2), deren Ursprung dem Durchstoßpunkt des unabgelenkten Bündels entspricht. Teilchen gleicher Masse sind längs einer Parabel angeordnet, wobei die Geschwindigkeit vom Nullpunkt der Parabel ($v = \infty$) nach außen hin abnimmt. Teilchen gleicher kinetischer Energie, aber verschiedener Masse, liegen auf einer horizontalen Geraden parallel zur X -Achse (Abb. 2 I, II, III). Diese Teilchen sind an derselben Stelle im Entladungsröhre entstanden. Unter der Annahme, daß die Zahl der in der Entladung gebildeten Ionen proportional der Zahl der vorhandenen Gasteilchen ist, was bei Isotopen wegen ihres weitgehend gleichen Baues der Elektronenhülle und ihrer wenig verschiedenen Masse sicher in den Grenzen jeder vorgeschriebenen Genauigkeit richtig ist, gibt daher ein Vergleich der Schwärzung der Parabeln längs einer Horizontalen ein direktes Maß für das Mischungsverhältnis. In vielen Fällen wird es bereits genügen, eine Schätzung des Schwärzungsverhältnisses vorzunehmen, insbesondere dann, wenn dies

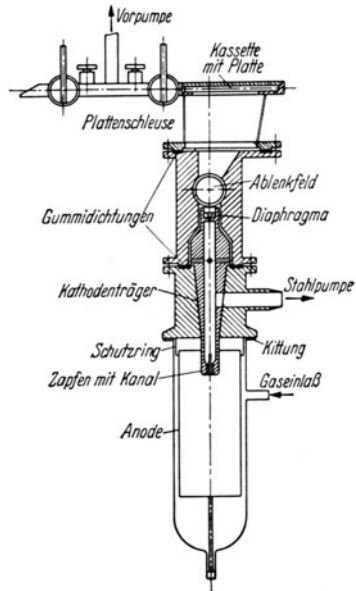


Abb. 1. Massenspektrograph nach der Parabelmethode von H. LUKANOW und W. SCHÜTZE (10).

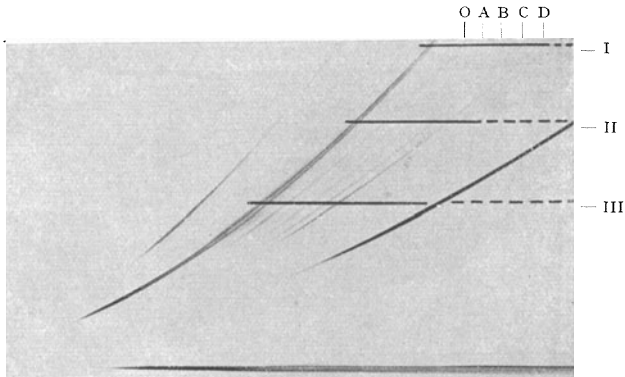


Abb. 2. Ausschnitt aus einem Massenspektrogramm (Parabelmethode) mit Eichparabeln (A, B, C, D) zur Schwärzungsmessung nach W. SCHÜTZE (12).

von eins nicht allzu verschieden ist. Soll jedoch eine quantitative Messung durchgeführt werden, die bei sorgfältiger Ausführung eine Genauigkeit

von einigen Prozent zu liefern vermag (11), so wird man folgendermaßen vorgehen: Man photographiert das Massenspektrum in einer solchen Schwärzung, daß das zu messende seltenere Isotop gut sichtbar ist (O in Abb. 2). Die Belichtungszeit dieser Aufnahme sei t_1 . Dann druckt man durch stufenweise Veränderung des Magnetstroms möglichst eng neben die Parabel des seltenen Isotops eine Anzahl von Parabeln des häufigeren Isotops (A, B, C, D in Abb. 2), wobei man die Belichtungszeit dieser 2. Serie von Aufnahmen so verringert, daß die Schwärzung der schwächeren Parabel der 1. Aufnahme zwischen den Schwärzungen der Parabeln der 2. Serie liegt. Aus dieser Serie kann dann durch Mikro-

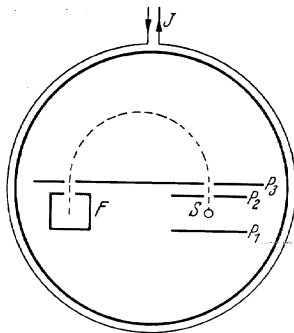


Abb. 3. Prinzip eines Massenspektrometers für elektrometrische Messung nach W. BLEAKNEY (12).

photometrie die Schwärzungskurve der Platte für die betreffende Ionensorte und aus dieser wiederum diejenige Belichtungszeit t_2 gefunden werden, bei der das häufigere Isotop die gleiche Schwärzung der Platte ergibt wie das seltenere Isotop bei der Belichtungszeit t_1 . Da der Schwarzschildexponent der photographischen Platte für Ionen gleich 1 ist, wird das Verhältnis der Belichtungszeiten gleich dem Mischungsverhältnis. Voraussetzung für das Gelingen dieses Verfahrens ist die Konstanzhaltung des Kanalstromes während der ganzen Versuchsdauer.

Eine wesentlich höhere Genauigkeit als nach der beschriebenen Methode erhält man durch elektrometrische Messung.

Abb. 3 gibt das *Prinzip* einer für diesen Zweck von BLEAKNEY (12) entwickelten Methode. In einem langen zylindrischen Gefäß befinden sich eine Elektrode P_1 , 2 Schlitzblenden P_2 und P_3 und ein Faradaykäfing F , die alle in Richtung der Rohrachse ausgedehnt sind. Parallel zur Rohrachse herrscht ein homogenes Magnetfeld H . An der Stelle S läuft ein Elektronenstrahl von vorn nach hinten; er wird durch das Magnetfeld aufgespult und dadurch am Divergieren verhindert. Auf seinem Wege bildet er Ionen des zu untersuchenden Gases, das mit einem Druck von 10^{-5} bis 10^{-7} mm Hg in die Apparatur gefüllt wird. Die Ionen werden durch die zwischen P_1 und P_2 liegende Spannung aus dem Strahl herausgezogen und durch eine höhere Spannung zwischen P_2 und P_3 beschleunigt. Sie durchlaufen im Magnetfeld eine Kreisbahn, deren Radius von der Stärke des Magnetfeldes abhängt, und gelangen schließlich in dem Faradaykäfing F zur Messung. Durch Veränderung des Magnetfeldes können Teilchen verschiedener Masse in den Schlitz des Auffängers gelenkt werden; das Verhältnis der Käfigströme ergibt das Mischungsverhältnis. Durch Verfeinerung der hier im Prinzip beschriebenen Anordnung kann man eine Genauigkeit von besser als 1% erreichen (131).

Bei beiden Methoden ist noch besonders auf einen Punkt zu achten, der am Beispiel des Wasserstoffs erläutert werden soll. In der Entladung wie beim Elektronenstoß bilden sich neben den der Chemie bekannten Verbindungen noch eine ganze Reihe weiterer Verbindungen in Ionenform, die im ungeladenen Zustand nicht möglich sind. So gibt es bei fast allen Elementen Hydridionen, deren Masse sich von dem um eine Masseneinheit schwereren Isotop nur ganz wenig unterscheidet. Nur hochauflösende Massenspektrographen könnten diese Massen trennen; in den beschriebenen Apparaten hingegen werden die Hydride die Ergebnisse fälschen. Man kann sich von diesen Fehlern frei machen (13), wenn man Massenspektren bei verschiedenen Drucken des Füllgases untersucht. Von den nahezu gleich schweren Molekülonen H_3 und HD^+ z. B. wird das erstere durch Elektronenstoß proportional dem Quadrat des Druckes, das letztere nur proportional dem Druck gebildet. Die Ionenintensität steigt also mit dem Druck nach einer Funktion $I = ap + bp^2$ an, woraus durch Messung bei verschiedenen Drucken die Konstanten a und b und daraus das Mischungsverhältnis gewonnen wird.

Während die massenspektroskopische Untersuchung des Mischungsverhältnisses es nötig macht, von dem angereicherten Stoff aus der Trennapparatur Proben zu entnehmen, und dadurch, falls die Gesamtmenge gering ist, den Anreicherungsgrad bei jeder Entnahme verschlechtert, kann eine *spektroskopische* Beobachtung in vielen Fällen direkt an der Trennapparatur vorgenommen werden; sie erlaubt damit auch eine laufende Kontrolle des Trennprozesses.

4. Isotopieeffekte in Bandenspektren. Eine spektroskopische Methode zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses gründet sich auf die Isotopieeffekte in Bandenspektren. Die Energie eines Molekülzustandes setzt sich bekanntlich aus 3 Teilen zusammen, nämlich aus der Elektronenenergie, der Schwingungsenergie und der Rotationsenergie: $E = E_{el} + E_s + E_{rot}$, wo $E_{el} \gg E_s$ und $E_s \gg E_{rot}$. Jede Linie im Bandenspektrum entsteht durch eine quantenhafte Änderung dieser Energieanteile:

$$h\nu = (E_{el} - E'_{el}) + (E_s - E'_s) + (E_{rot} - E'_{rot}) = h\nu_{el} + h\nu_s + h\nu_{rot}.$$

Die Elektronenenergie ist wesentlich bestimmt durch den Bau der Elektronenhülle, und da dieser bei Isotopen weitgehend identisch ist, wird der Einfluß der Kernmasse auf die Elektronenenergie im Verhältnis zu den anderen Anteilen vernachlässigbar klein (er wird später [Ziffer 5] bei den Atomspektren von Bedeutung sein).

Die Schwingungsenergie eines Moleküls ist in erster Näherung gegeben durch die Beziehung:

$$E_s = \sqrt{\frac{b}{\bar{m}}} \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

wo $\bar{m} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ die reduzierte Masse des Moleküls, v die Schwingungsquantenzahl und b eine Konstante ist. Für das Isotopenmolekül mit

der Masse \bar{m}^* gilt eine analoge Beziehung, so daß zwischen den beiden eine Differenz der Schwingungsenergie vom Betrage

$$\Delta E_s = \left(\sqrt{\frac{\bar{m}}{\bar{m}^*}} - 1 \right) E_s \quad (2)$$

besteht. Das bedeutet im Spektrum eine Verschiebung der Frequenz um den Betrag:

$$\Delta \nu_s = \left(\sqrt{\frac{\bar{m}}{\bar{m}^*}} - 1 \right) \nu_s. \quad (3)$$

Wie man leicht ausrechnen kann, ist diese Verschiebung am kleinsten bei Hydridmolekülen; sie wächst mit der Masse des Atoms, mit dem die Molekülbildung eingegangen wird. Bei Molekülen mit gleichen Atomen (z. B. N_2) besteht die Möglichkeit, eines oder beide Atome durch ein isotopes Atom zu ersetzen; dann ist die Verschiebung im letzteren Falle etwa doppelt so groß wie im ersteren. Die Gleichung (3) zeigt auch die Richtung der Verschiebung auf. $\Delta \nu_s$ ist negativ, wenn $\bar{m}^* > \bar{m}$, d. h. die durch den gleichen Quantenübergang erzeugte Bandenlinie des schwereren Moleküls liegt auf der roten Seite des Spektrums.

Die Rotationsenergie endlich kann näherungsweise dargestellt werden in der Form:

$$E_{\text{rot}} = \frac{B}{m} \left(I + \frac{1}{2} \right), \quad (4)$$

wo I die Rotationsquantenzahl und B eine Konstante darstellt. Eine Veränderung der resultierenden Masse bewirkt hier eine Änderung der Energie:

$$\Delta E_{\text{rot}} = \left(\frac{\bar{m}}{\bar{m}^*} - 1 \right) E_{\text{rot}}, \quad (5)$$

was einer Verschiebung der Frequenz um

$$\Delta \nu_{\text{rot}} = \left(\frac{\bar{m}}{\bar{m}^*} - 1 \right) \nu_{\text{rot}} \quad (6)$$

in demselben Sinne wie oben gleichkommt.

Obwohl in den Isotopieeffekt des Schwingungsanteils nur die Wurzel aus dem Verhältnis der resultierenden Massen, in den Rotationsanteil hingegen dieses Verhältnis selbst eingeht, ist ersterer sehr viel größer als letzterer, da $\nu_s \gg \nu_{\text{rot}}$ ist.

Das Bild, das man von dem Bandenspektrum eines Isotopengemisches zu erwarten hat, wird folgendes sein: Die Nullstelle einer Bande des schwereren Moleküls ist um den Betrag $\Delta \nu_s$ gegen die Nullstelle der Bande des leichteren Moleküls nach Rot verschoben. Dementsprechend ragt auch der Kopf der Bande des schwereren Moleküls, sofern sie überhaupt einen solchen besitzt, über den Bandenkopf des leichteren hinaus. Die Abstände der Linien in der „schweren“ Bande sind etwas anders als in der „leichten“ wegen des veränderten Rotationsanteils. Abb. 4 gibt

diese Verhältnisse für ein angereichertes Stickstoffgemisch wieder, wo die Banden der 3 Moleküle N_2^{14} , $N^{14}N^{15}$ und N_2^{15} im diskutierten Sinne liegen. Der Abstand der Nullstellen im Wellenlängenmaß ist dabei nach Gleichung (3) für die Moleküle N_2^{14} und $N^{14}N^{15}$ bei $\lambda \approx 3600 \text{ \AA}$ etwa 60 \AA , so daß der Effekt an geeigneten Banden bereits mit kleinen Spektralapparaten zu beobachten ist. Bei der außerordentlichen Vielfalt der Bandenspektren sind natürlich Abweichungen von dem beschriebenen Verhalten möglich. Deshalb wird es nötig sein, vor einer Untersuchung aus dem gesamten Bandenspektrum eine geeignete Bande auszusuchen.

Die Bestimmung des Mischungsverhältnisses erfordert einen Vergleich der Intensität entsprechender Linien in den Isotopenbanden. Dieses Intensitätsverhältnis ist genau gleich dem Mischungsverhältnis, wenn man Absorptionslinien, die vom Schwingungszustand $v=0$ ausgehen, vergleicht. Bei höheren Schwingungszuständen ist Vorsicht geboten, da die einzelnen Niveaus gemäß der MAXWELL-Verteilung besetzt sind. Da aber nach Gleichung (4) das schwerere Isotop den kleineren Termwert besitzt, ist dieser Zustand in einem Isotopengemisch bevorzugt angeregt.

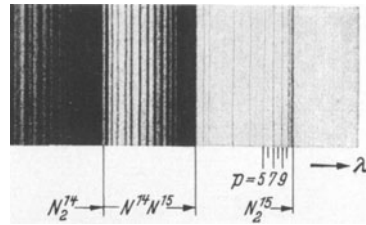


Abb. 4. Bandenspektrum eines angereicherten Stickstoffgemisches ($V_{14}^{15} \approx 4$) nach H. KRÜGER (82).

Noch größere Aufmerksamkeit ist bei Emissionsuntersuchungen den Temperatur- und Anregungseffekten und der Reabsorption zuzuwenden.

5. Isotopieeffekte in Atomspektren. Im Linienspektrum der Atome findet man ebenfalls einen Einfluß der Kernmasse auf die Frequenz einer Spektrallinie, der dazu dienen kann, das Mischungsverhältnis zu bestimmen.

Leicht zu übersehen ist dieser Einfluß beim *Einelektronen*problem, wo die BOHRsche Theorie den Isotopieeffekt durch die Mitbewegung des Kerns vollständig beschreiben kann. Die Frequenz der emittierten Spektrallinie ist bekanntlich:

$$\nu = Z^2 R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

wo R , die RYDBERG-Frequenz, von der Kernmasse abhängt; wenn m_e die Elektronenmasse und m die Kernmasse bezeichnen, ist:

$$R = R_\infty \left/ \left(1 + \frac{m_e}{m} \right) \right.$$

Die Isotopieverschiebung wird also

$$\Delta \nu = \frac{m_e (m_1 - m_2)}{m_1 \cdot m_2} \nu, \quad (7)$$

wobei die Linie des schweren Isotops auf der kurzwelligen Seite des Spektrums liegt. Für die beiden Wasserstoffisotope ergibt sich eine Verschiebung der D_α gegen die H_α um $1,8 \text{ \AA}$ und der D_β gegen die H_β um $1,3 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 5); mit wachsender Massenzahl nimmt die Verschiebung sehr rasch ab.

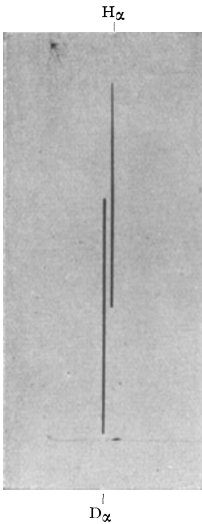


Abb. 5. Gitteraufnahme der BALMER-Linien H_α bzw. D_α an reinem Wasserstoff bzw. reinem Deuterium. (Die Linien sind nacheinander auf dieselbe Platte belichtet.) Nach H. HARMSEN, G. HERTZ und W. SCHÜTZE (68).

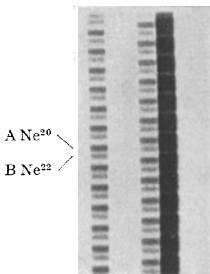


Abb. 6. Interferenzspektrum eines Neongemisches ($\sqrt{\frac{20}{22}}=2$) nach G. HERTZ (61).

Bei Elementen, wo sich *mehrere* Elektronen an den im Spiel stehenden Energiezuständen beteiligen, wird ein Isotopieeffekt beobachtet, der von ähnlicher Größenordnung ist wie der nach der BOHRschen Theorie berechnete; die Abweichungen vom einfachen Mitbewegungseffekt scheinen im wesentlichen von der gegenseitigen Beeinflussung der Elektronen, also von gewissen Phasenbeziehungen in ihrer gegenseitigen Bewegung, herzurühren. Schließlich findet man bei den *schweren* Elementen einen Isotopieeffekt, der mit der Gestalt des Kernfeldes im Kern und dessen unmittelbarer Umgebung in Zusammenhang gebracht wird.

Die Effekte sind — abgesehen von Wasserstoff — meist so klein, daß sie nur mit Interferenzspektroskopen beobachtet werden können.

Denken wir uns ein PEROT-FABRYSches Etalon mit dem Licht einer einfachen Spektrallinie beleuchtet und das entstehende Interferenzsystem auf die Spaltenebene eines Spektrographen abgebildet, so entsteht dort ein Bild, in dem scharfe Interferenzmaxima und breite Minima in Form von konzentrischen Kreisen abwechseln. Eine wenig verschiedene Wellenlänge erzeugt ein ganz ähnliches Interferenzbild, nur sind hier die Maxima etwas gegen das Zentrum oder nach außen verschoben. Hat die Spektrallinie a Komponenten, so verursacht sie in jeder Ordnung a kreisförmige Interferenzmaxima. Schneidet man aus dem Ringsystem durch den Spektrographenspalt, den man vorteilhafterweise einige Millimeter breit macht, ein schmales Band heraus, so erhält man auf der photographischen Platte ein Bild, wie es Abb. 6 zeigt. In Wirklichkeit beleuchtet man den PEROT-FABRY natürlich nicht mit einer einzigen Spektralfarbe, sondern mit dem unzerlegten Licht der zu untersuchenden Lichtquelle. Dann erzeugt der Spektrograph ein Spektrum dieses Lichtes, in welchem jede Linie eine der Abb. 6 entsprechende Struktur besitzt.

Abb. 6 stellt eine auf solche Weise entstandene Aufnahme einer Neonlinie dar. Die senkrechten Bänder sind Bilder des Spektrographenspalts, also Spektrallinien. Die waagerechten Linien A und B , die sich in vielen Ordnungen wiederholen, sind die von den Isotopen Ne^{20} und Ne^{22} herrührenden Komponenten dieser Spektrallinie. Ihr Intensitätsverhältnis gibt das Mischungsverhältnis $\sqrt{\frac{20}{22}}$ an.

Dieses eben am Neon besprochene Bild kann dadurch noch kompliziert werden, daß die Atomkerne einen Kernspin besitzen, der Veranlassung zu einer Hyperfeinstruktur (HFS.) der Spektrallinie des einzelnen Isotops gibt. Abb. 7a zeigt dies am Rubidium, das 2 Isotope Rb^{85} und Rb^{87} besitzt. Die beiden HFS.-Komponenten *A* und *B* gehören, wie eine HFS.-Analyse zeigt, dem Rb^{85} an, *a* und *b* hingegen sind dem Rb^{87} zuzuordnen. Durch Intensitätsmessungen an einer solchen HFS. ist es auch möglich, Mischungsverhältnisse zu bestimmen.

6. Dichtebestimmung. Die Bestimmung der Dichte eines Isotopengemisches ist auf Flüssigkeiten *und* Gase anwendbar. Sie ist die wichtigste und genaueste Methode zur Feststellung des D_2O -Gehaltes von Wasser.

Hierzu sind hauptsächlich 2 Ausführungsformen in Gebrauch, die Dichtebestimmung mit Hilfe eines Pyknometers und die Schwimmermethode. Im ersteren Falle (14) verwendet man ein Quarzpyknometer und mißt mit einer höchstempfindlichen Waage bei höchster Temperaturkonstanz das Gewicht des Pyknometerinhalts. Die hierbei erreichbare Genauigkeit in der Dichte ist $10^{-4}\%$.

Die zweite Methode (15) arbeitet mit einem Schwimmer, dessen spezifisches Gewicht nahezu gleich dem des Wassers ist. Durch meßbare Veränderung des Druckes oder der Temperatur des Wassers bringt man den Schwimmer zum Schweben. Dieses Verfahren erfordert eine Eichung mit Gemischen bekannter Dichte. Es übertrifft das erstgenannte noch an Genauigkeit, die mit einer Mikromethode (16) bis auf etwa $3 \cdot 10^{-5}\%$ gesteigert werden konnte.

Aus dem Zusammenhang zwischen Dichte und Mischungsverhältnis kann letzteres berechnet werden. Bei einem D_2O -Gehalt von 1% und der erwähnten Genauigkeit der Dichtebestimmung wird der Fehler im $\sqrt[1]{2}$ -Wert nur 1 Promille.

Die Dichte eines gasförmigen Isotopengemisches mißt man am vorteilhaftesten mit einer Gaswaage. In einem dicht verschließbaren Gefäß, in welches das zu untersuchende Gemisch eingeführt wird, befindet sich an einem Waagebalken aus Quarz, der mit 2 feinen Nadelspitzen in Karborundlagern ruht, auf der einen Seite eine Auftriebskugel aus Quarz, auf der anderen Seite ein Eisenstück, das in eine Spule eintaucht. Der Ausschlag des Waagebalkens wird durch eine Spiegelablesung verfolgt. Das Gleichgewicht der Waage wird bei verschiedenen Gemischen durch Veränderung des Spulenstroms oder des Druckes im Gefäß eingestellt. Diese Größen sind nach vorhergehender Eichung ein unmittelbares Maß für die Dichte. Die bei einer solchen Dichtebestimmung erreichbare Genauigkeit beträgt bestenfalls 0,01%, was z. B. bei Chlor

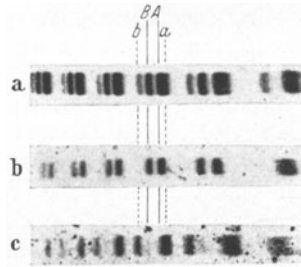


Abb. 7. Interferenzspektrum einer Resonanzlinie des Rubidiums. a Natürliches Gemisch ($V_{85}^{85} = 2,65$). b Reines Rb^{85} ($V_{85}^{85} > 200$). c Reines Rb^{87} ($V_{87}^{87} < 0,05$). Nach W. WALCHER (169).

einen Fehler im Mischungsverhältnis von 1% bedeutet (Dichte und Druck ergeben das Molekulargewicht, und aus diesem gewinnt man durch einfache Rechnung das Mischungsverhältnis).

7. Wärmeleitfähigkeitsmethode. Die Wärmeleitfähigkeit der Gase ist sowohl bei niedrigen als bei hohen Drucken eine Funktion der spezifischen Wärme. Da diese für Isotope einen, wenn im allgemeinen auch wenig, verschiedenen, Wert und Temperaturverlauf aufweist, kann sie zur Messung der Zusammensetzung von Isotopengemischen herangezogen werden (17). Abb. 8 zeigt eine hierfür geeignete Anordnung. In einem zylindrischen Gefäß G , dessen Außenwand auf der Temperatur T_0 der flüssigen Luft gehalten wird, ist ein feiner Platindraht von etwa 0,1 mm \varnothing ausgespannt; er liegt in dem einen Zweig einer WHEATSTONESchen Brücke und wird von dem Strom, der in der Brücke fließt, auf eine Temperatur T_1 geheizt. Das zu untersuchende Gas wird in das Gefäß G eingefüllt; dann wird sich die Temperatur T_1 so einstellen, daß die Stromwärme gleich der abgeleiteten Wärmemenge ist. Für Drucke, für die die freie Weglänge groß gegen die Gefäßdimensionen ist, gilt dann:

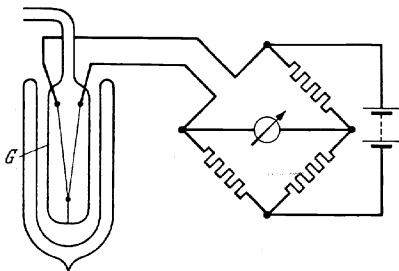


Abb. 8. Anordnung zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode.

$$i^2 R = \text{const.} \cdot p \cdot \int_{T_0}^{T_1} C_v dT,$$

wo p der Druck des Gasmisches und C_v seine mittlere spezifische Wärme ist. Eine geringfügige Verschiedenheit im Temperaturverlauf von C_v wird eine ebensolche in der oberen Grenze des Integrals bedingen, eine Änderung in der Zusammensetzung des Gemisches äußert sich also in einer Änderung der Temperatur und damit des Widerstandes des Platindrahtes. Zur praktischen Verwertbarkeit bedarf es auch hier einer Eichung der Anordnung mit Gemischen bekannter Zusammensetzung. Die Genauigkeit der Methode konnte bei H-D-Gemischen bis 0,1% gesteigert werden, doch mußte hierzu die seltenere Komponente mindestens zu 1% vorhanden sein.

8. Atomgewichtsbestimmung. Gelegentliche Anwendung findet auch die chemische Bestimmung des Atomgewichts; aus diesem folgt bei bekanntem Atomgewicht der Isotope sofort das Mischungsverhältnis. Soll etwa das Atomgewicht von Chlor, das bei einem Trennungsversuch erhalten wurde, bestimmt werden, so geht man folgendermaßen vor (171): Eine genau gewogene Menge Silber wird in einem genau gewogenen Quarzkölbchen in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung im selben Kölbchen verdünnt und aus ihr das Silber mit überschüssiger reiner Salzsäure, die aus dem Chlor hergestellt ist, dessen Atomgewicht bestimmt werden soll, quantitativ als Silberchlorid ausgefällt. Das Silberchlorid wird nach

Abdampfen gewogen. Aus dem Gewichtsverhältnis Silberchlorid zu Silber kann unter Zugrundelegung des Atomgewichts des Silbers das Atomgewicht des Chlors berechnet werden.

Neben den beschriebenen Methoden kann in speziellen Fällen noch eine Reihe anderer Methoden mit Vorteil angewandt werden.

II. Die Verfahren der Isotopentrennung.

A. Elektrolytische Trennung.

WASHBURN und UREY (19) entdeckten, daß der bei der Elektrolyse wässriger Lösungen entstehende Wasserstoff ein etwas anderes Mischungsverhältnis hat als der des zurückbleibenden Wassers; der schwere Wasserstoff bleibt mit Vorliebe in der Lösung, während in der Gasphase der leichte angereichert ist. LEWIS (20) und andere konnten bald danach auf diese Weise sehr konzentrierte Lösungen von schwerem Wasser herstellen, und gegenwärtig ist die Methode die wichtigste zur Herstellung schweren Wassers.

9. Verlauf und Ausbeute der Elektrolyse. Der zahlenmäßige Ablauf und die Ausbeute einer Elektrolyse ergeben sich aus folgender Betrachtung: In einem gegebenen Volumen Elektrolytlösung sollen N_L Mole eines Isotops L und N_S Mole eines Isotops S vorhanden sein; dann ist die Zahl der sekundlich durch Elektrolyse ausgeschiedenen Mole der einzelnen Isotopen gegeben durch die isotonen Teilströme und damit proportional den räumlichen Konzentrationen der Isotope, wobei der Proportionalitätsfaktor für die beiden Isotopen verschieden ist; also

$$\frac{dN_L}{dt} = a \cdot \frac{N_L}{V}; \quad \frac{dN_S}{dt} = b \frac{N_S}{V}, \quad \text{so wird:} \quad \frac{N_S/N_L}{dN_S/dN_L} = \frac{a}{b} = q. \quad (8)$$

Der Zähler dieses Bruches stellt das Mischungsverhältnis V_L^S der Isotope in der flüssigen Phase, der Nenner das in der gasförmigen Phase dar. Der Quotient $q = (V_L^S)_I / (V_L^S)_{II}$ zwischen dem Mischungsverhältnis der Phase (Seite) I eines Trennprozesses zu dem der Phase (Seite) II wird als *Trennfaktor des Prozesses* bezeichnet; er ist ein Maß für die Wirksamkeit des Prozesses.

Ist ganz allgemein die relative Konzentration (Molenbruch)¹ des schweren bzw. leichten Isotops in der einen Phase (auf der einen Seite) σ bzw. $\lambda = 1 - \sigma$, in der anderen Phase (auf der anderen Seite) Σ bzw. $A = 1 - \Sigma$, so ist der Trennfaktor definiert durch die Beziehung:

$$q = \frac{\sigma/\lambda}{\Sigma/A}. \quad (9)$$

Führt man eine Elektrolyse, ausgehend von einem Anfangsvolumen V_0 mit den räumlichen Konzentrationen $[L]_0 = \frac{(N_L)_0}{V_0}$ und $[S]_0 = \frac{(N_S)_0}{V_0}$ über einen längeren Zeitraum bis zu einem Endvolumen V mit den

¹ Weiterhin kurz als Konzentration bezeichnet.

Konzentrationen $[L]$ und $[S]$ durch, so findet man den Zusammenhang zwischen Anfangs- und Endzustand leicht durch Integration der Gleichung (8). Unter der Annahme eines konzentrationsunabhängigen Trennfaktors (s. unten) führt die Integration zu der Beziehung:

$$\frac{[L]_0}{[L]} \left(\frac{[S]}{[S]_0} \right)^q = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{q-1}, \quad (10)$$

die als „RAYLEIGH-Formel“ der idealen Destillation bekannt ist; mit $N = N_L + N_S$ kann sie auch geschrieben werden:

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^q = \left(\frac{N_0}{N} \right)^{q-1}. \quad (10a)$$

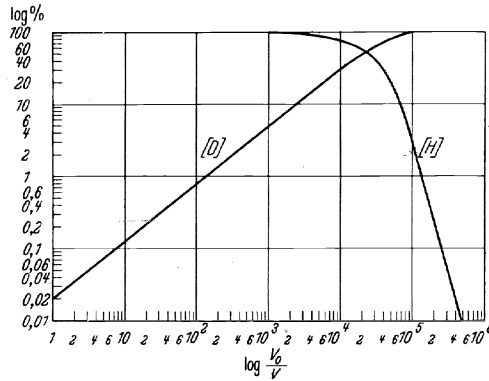


Abb. 9. Graphische Darstellung der „RAYLEIGH-Formel“ für die Wasserelektrolyse mit $q = 5$.
Nach P. HARTECK (26).

In Abb. 9 ist dieser Zusammenhang für einen Trennfaktor $q = 5$ und die Wasserstoffisotope H und D, ausgehend von dem natürlichen Mischungsverhältnis derselben ($V_2^1 = 5000$), dargestellt. Man sieht daraus, daß es nötig ist, das Anfangsvolumen auf den 10^{-15} ten Teil zu verkleinern, um etwa 98%iges D_2O zu bekommen.

Daraus kann man leicht berechnen, daß etwa 10^9 A sec oder bei einer Zellenspannung von 3,6 Volt 1000 kWh an elektrischer Energie zur Gewinnung von 1 g D_2O nötig sind. Besser wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, wenn man bei höheren Konzentrationen das entweichende Gas zu Wasser rekombiniert und erneut einer Elektrolyse unterwirft. Unter günstigsten Umständen kann man dann mit 100—150 kWh pro g D_2O auskommen (25).

Die Tatsache der elektrolytischen Isotopenanreicherung bewirkt, daß das Wasser in technischen Elektrolysiergefäßen, z. B. in Akkumulatoren, einen höheren Gehalt an D_2O besitzt als das gewöhnliche Wasser. Bei stetigem Nachfüllen eines solchen Gefäßes wird die D_2O -Konzentration dann nicht mehr steigen, also einen stationären Zustand annehmen, wenn das entweichende Gas gerade dieselbe Zusammensetzung hat wie das nachgefüllte natürliche Wasser. In diesem Zustand ist der D_2O -Gehalt des Wassers

im Elektrolysegefäß um den Faktor q erhöht. Für die Herstellung schweren Wassers wird man daher mit Vorteil das Wasser aus technischen Elektrolyseuren als Ausgangsprodukt verwenden.

Die laboratoriumsmäßige Herstellung von D_2O hat heute deshalb an Interesse verloren, weil dieses im Handel zu einem Preise zu erhalten ist, der etwa dem des Platins entspricht. Es soll daher in diesem Bericht darauf verzichtet werden, die Einzelheiten der laboratoriumsmäßigen Anordnungen zur Herstellung schweren Wassers zu beschreiben. In einer großen Zahl von Abhandlungen über den schweren Wasserstoff ist darüber eingehend berichtet worden, insbesondere darf hier auf den Artikel von R. FRERICHS in Bd. 13 der Erg. exakt. Naturwiss. (2) verwiesen werden. Die technische Herstellung geschieht im wesentlichen in den Elektrolyseuren der großen schwedischen und norwegischen Wasserstoffabriken, die bei einer stündlichen Entwicklung von 20000 cbm H_2 imstande sind, täglich 10 t reines schweres Wasser zu erzeugen.

10. Abhängigkeit des Trennfaktors von den Versuchsbedingungen.

Die Abhängigkeit des Trennfaktors von den Versuchsbedingungen ist in vielen Arbeiten untersucht worden. Die Messungen zeigen zwar alle ähnliche Ergebnisse, doch scheinen sehr geringe Unterschiede in den Versuchsbedingungen sehr wesentliche Einflüsse auf das Ergebnis hervorzubringen. In Tabelle 1 ist eine Reihe von Versuchen von EUCKEN und BRATZLER (30) wiedergegeben, aus denen in Übereinstimmung mit anderen Autoren folgendes festzustellen ist:

Die Trennfaktoren, die an verschiedenen *Elektrodenmetallen* erhalten werden, schwanken etwa zwischen 3 und 20. Ein Zusammenhang zwischen dem Trennfaktor und einer spezifischen Eigenschaft eines Metalls, etwa der von der Theorie des Trennvorgangs viel diskutierten Überspannung (s. unten), scheint nicht zu bestehen. Die *Stromdichte* hat im allgemeinen den Einfluß, daß sie bei Erhöhung auch den Trennfaktor vergrößert (Versuch 1 a bis f). Der Zustand der *Elektrodenoberfläche* beeinflußt den Trennfaktor ganz erheblich. Eine frisch eingesetzte Elektrode ergibt einen viel höheren q -Wert als eine auch nur kurze Zeit betriebene (Versuch 4 a bis c, 5 a, b). *Kurzdauernde anodische Polarisation* der Kathode, d. h. eine Beladung mit einem Oberflächenoxyd, das bei dem darauffolgenden normalen Stromdurchgang sofort wieder reduziert wird, erhöht den Trennfaktor bedeutend (Versuch 4 d, 5 c, 8 c). Demgemäß liefert eine Elektrolyse mit kommutiertem Gleichstrom (Versuch 7 b bis d) auch höhere q -Werte. *Starke anodische Polarisation* hingegen (Bildung von PbO_2 in Versuch 8 b) erniedrigt q auf einen Wert 3 bis 3,5. Dieser Wert wird immer auch dann erreicht, wenn eine *Vergiftung* des Elektrolyten mit einer organischen Verbindung, die allgemein katalysehemmend wirkt (α -Naphthachinolin in Versuch 5 d) vorgenommen wird. Eine Ausnahme macht das Quecksilber, das einen sehr niedrigen Trennfaktor aufweist und weder von einer Polarisation noch von einer Vergiftung beeinflußt wird.

Tabelle 1. Abhängigkeit des Trennfaktors von den Versuchsbedingungen.
 [Nach EUCKEN und BRATZLER (30).]

Nr.	Metall	Zeit (min)	Stromdichte A/cm ²	q Trennfaktor	Elektrolyt	Bemerkungen
1a	Platin, blank	55	0,015	6,8	NaOH 1,0 norm. 24,5 % D ₂ O	Elektroden vor jedem Versuch abgeschmirgelt.
b		16	0,040	8,7		
c		12	0,089	7,0		
d		5	0,218	6,7		
e		2	0,464	8,7		
f		3	0,306	8,2		
2		4	0,275	13,9	24,5 % D ₂ O	
3a	Silber	60	0,015	6,7	24,5 % D ₂ O	
b		1	1,04	7,3		
4a	Gold	70	0,020	5,2	24,5 % D ₂ O	Ohne Unterbrechung des Stromdurchgangs zwischen den Einzelversuchen.
b		2	0,500	5,2		
c		70	0,020	4,5		
d		2	0,500	9,3		
5a	Gold	14	0,100	12,8	H ₂ SO ₄ 1,5 norm. 14 % D ₂ O	Vorher 5 Minuten mit 0,2 A/cm ² anodisch polarisiert.
b		3	0,500	7,0		
c		3	0,500	11,8		
d		5	0,200	3,2		
6a	Gold	5	0,200	17,6	14 % D ₂ O 18,6 % D ₂ O	Kathode zunächst ausgeglüht, Lösung frisch eindestilliert.
b		5	0,200	11,3		
c		5	0,200	14,5		
7a	Gold	5	0,200	4,9	14,7 % D ₂ O	Lösung tags zuvor eindestilliert, luftfrei. Strom jede 5. Sekunde gewendet. Strom jede Minute gewendet.
b		5	0,200	9,4		
c		5	0,200	7,9		
d		5	0,200	6,8		
8a	Blei	4	0,200	5,2	15,0 % D ₂ O	Wie 7a. Oberfläche durch starke anod. Pol. mit PbO ₂ bedeckt. Vor dem Versuch schwach anodisch polarisiert.
b		4	0,200	3,3		
c		16	0,050	8,7		
9a	Quecksilber	4	0,050	4,3		Wie 7a. Wie 8c.
b		4	0,200	4,0		

Die Abhängigkeit des Trennfaktors vom *Elektrolyten* zeigt Tabelle 2 (29); auch hier ist kein ursächlicher Zusammenhang zu erkennen. Mit der *Konzentration* steigt der Trennfaktor leicht an, wie Tabelle 3 (26) beweist. Der Einfluß der *Temperatur* liegt in dem Sinne, daß q mit wachsendem T sinkt.

Tabelle 2. Abhängigkeit des Trennfaktors vom Elektrolyten. Ausgangslösung: 0,2 n in Wasser mit 0,1% D_2O nach BRODSKY und SKRINNİKOWA (29).

Elektrolyt	KCl	NaCl	Li_2SO_4	K_2CO_3	KOH	H_2SO_4
Trennfaktor q	8,2	8,3	10,6	9,1	5,6	6,3

Tabelle 3. Trennfaktor als Funktion der D_2O -Konzentration nach HARTECK (26).

Nr.	% D im Rückstand	% D im übergegangenem Wasser	Trennfaktor q
1	41,6	9,2	5,8
2	47,6	10,8	6,4
3	69,0	18,9	6,0
4	78,5	28,9	6,7
5	94	57,0	7,5
6	98—99	69,0	~ 9

11. Theorie des Trennvorgangs. Die Theorie der elektrolytischen Isotopentrennung ist bis jetzt wohl imstande, die beschriebenen Erscheinungen qualitativ zu deuten, und gibt auch Werte für den Trennfaktor, die etwa die gleiche Größe wie die gemessenen haben ($q_{\text{theor.}} = 5$ bis 10), doch ist es bis heute nicht möglich, die Abhängigkeit des Trennvorgangs von den Versuchsbedingungen quantitativ zu beschreiben. Es soll deshalb im folgenden versucht werden, von den Vorgängen, die bei der elektrolytischen Abscheidung zu einer Trennung von Isotopen führen können, ein möglichst anschauliches Bild zu entwerfen, unter Verzicht auf eine Aufzählung aller bisher gemachten theoretischen Ansätze; es ist klar, daß dieses Bild in keiner Weise vollständig sein kann.

4 Vorgänge können zur Deutung der Trennwirkung beim Wasserstoff¹ herangezogen werden:

1. Die Beweglichkeit der Ionen im Elektrolyten.
2. Die Entladung der Ionen an der Kathode.
3. Die Vereinigung der Atome zu Molekülen und die Befreiung (Desorption) derselben an der Kathode.
4. Die Austauschreaktion $H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2$.

¹ Für andere Elemente würde eine sinngemäße Anwendung der entwickelten Vorstellungen gelten.

Die Beweglichkeit der Ionen kann sicher keine Rolle spielen, da die Trennung in alkalischen Lösungen, wo der Transport der positiven Ladung durch ein Metallion übernommen wird, ebenso wirksam ist wie in sauren Lösungen.

Um den Beitrag des Entladungsmechanismus zu übersehen, sollen zunächst die Energiezustände des Elektrodenmetalls und des mit seiner Hydrathülle vor der Kathode angekommenen Ions $(\text{OH}_3)^+$ mit Bezug auf ein freies Elektron (Energie Null) betrachtet werden (18), der Einfachheit halber am absoluten Nullpunkt. In Abb. 10a sind die Elektronenzustände im Metall dargestellt. Sie sind bis zu einer Höhe W_i voll besetzt, die Austrittsarbeit φ hindert die Elektronen am Entweichen.

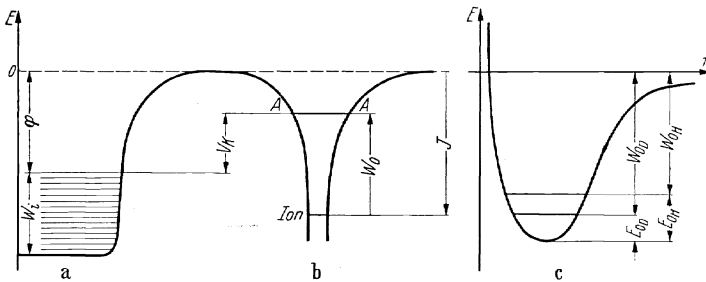


Abb. 10. Zur Theorie der elektrischen Isotopentrennung. a Energieteile im Metall; b Energieteile des hydratisierten Ions; c Potentialkurve des hydratisierten Ions (schematisch).

Das hydratisierte Ion befindet sich, ebenfalls bezogen auf ein freies Elektron (Energie Null), in dem Energiezustand $A-A$ (Abb. 10b). (Zu seiner Bildung wurde einem H-Atom die Ionisierungsarbeit J zugeführt, bei der folgenden Vereinigung mit einer Wassermolekel wurde die Energie W_0 gewonnen.) Soll ein hydratisiertes Ion, das sich unmittelbar vor der Kathode befindet, neutralisiert werden, so muß ein Elektron aus dem Metall an das Ion gelangen. Dem steht aber eine Potentialschwelle im Wege (vgl. Abb. 10). Sie kann dann durch einen Tunneleffekt durchstoßen werden und zu einer Neutralisierung führen, wenn im Metall ein Elektronenzustand von der Höhe des Niveaus $A-A$ besetzt ist, also wenn $J - W_0 > \varphi$. Ist dies nicht der Fall, so kann das Niveau $A-A$ dadurch gesenkt werden, daß zwischen das Metall und die unmittelbar anliegende Ionenschicht eine Spannung V_K (Überspannung¹)

¹ Die Spannung V_K ist nichts anderes als die in der Elektrolyse bekannte Überspannung. Dort findet man folgenden Sachverhalt: Zur Zersetzung (erstes Auftreten von Gasblasen) einer Normallösung genügt nicht die Spannung, die man erhält, wenn man ein Element aus einer Normalwasserstoff- und Normalsauerstoffelektrode baut, sondern es ist eine höhere Spannung nötig. Die Differenz der Elektrodenpotentiale der Zersetzungszone gegen die Normalwasserstoff- bzw. Normalsauerstoffelektrode nennt man Überspannung.

gelegt wird¹. Nun ist die Energie W_0 für 2 isotope Ionen, $(\text{OH}_3)^+$ und $(\text{OH}_2\text{D})^+$, nicht dieselbe, da sie wegen ihrer verschiedenen Massen eine verschiedene Nullpunktsenergie [vgl. Gleichung (1) und (4) $v=0, I=0$] besitzen ($W_{0\text{H}}$ bzw. $W_{0\text{D}}$ in Abb. 10c); das Niveau $A-A$ liegt also für H niedriger als für D. Beim absoluten Nullpunkt kann demnach die Spannung V_K so gewählt werden, daß eine vollständige Trennung der Isotopen eintritt. Bei höheren Temperaturen sind aber sowohl höhere Elektronenterme im Metall nach einer FERMI-Verteilung als auch höhere Rotations- und Schwingungsterme des hydratisierten Ions nach einer BOLTZMANN-Verteilung besetzt, und das hat zur Folge, daß neben den $(\text{OH}_3)^+$ -Ionen bei jeder Spannung V_K auch $(\text{OH}_2\text{D})^+$ -Ionen neutralisiert werden, letztere allerdings in geringerer Zahl. In diesem Falle führt eine Integration über alle Möglichkeiten zu einem Ausdruck für die Entladungsströme i_{H} bzw. i_{D} ; aus ihrem Verhältnis folgt der Trennfaktor. Wie die Rechnung (22) zeigt, geht in diesen nur die Differenz der Nullpunktsenergien der hydratisierten Ionen ein:

$$\ln q = \frac{E_{0\text{H}} - E_{0\text{D}}}{\gamma k T}. \quad (10b)$$

Die Größe γ in diesem Ausdruck berücksichtigt noch die potentielle Energie, die im Moment nach der Neutralisierung zwischen dem H-(D-) Atom und dem OH_2 -Molekül besteht.

Daß diese Theorie *allein* zum Verständnis der beobachteten Vorgänge nicht genügt, sieht man leicht daraus, daß in den gemessenen Trennfaktoren ein Zusammenhang mit der Überspannung nicht zu erkennen ist: Quecksilber hat große Überspannung und kleinen Trennfaktor, blankes Platin kleine Überspannung und großen Trennfaktor.

Der Entladungsvorgang kann aber auch in der Weise erfolgen, daß erst durch eine Aktivierungsenergie das Ion dehydratisiert wird, und daß anschließend ein Proton bzw. Deuteron durch die Potentialschwelle² dringt. Die Dehydratisierung wird wieder wegen der Nullpunktsenergie für H leichter möglich sein als für D ($W_{0\text{H}}$ bzw. $W_{0\text{D}}$ in Abb. 10c), die Rechnung liefert einen dem obigen analogen Ausdruck, allerdings ohne die Größe γ . Als weiterer möglicher isotopentrennender Vorgang (21) tritt hier noch die verschiedene Durchlässigkeit einer Schwelle für das Proton und Deuteron hinzu.

Die Vereinigung der Atome zu Molekülen an „aktiven“ Stellen der Kathode und die Desorption der letzteren von der Kathode kann ebenfalls einen Beitrag zur Trennung liefern. Die Desorption erfordert eine Aktivierungsenergie, die für isotope Moleküle um die Differenz ihrer Nullpunktsenergien im adsorbierten Zustand verschieden ist. Daß ferner der

¹ Man führe ein Elektron vom Metall zum Ion, dann sieht man dies leicht ein.

² Zur Konstruktion der Potentialschwelle wende man dasselbe Verfahren an wie oben.

Zustand der Kathodenoberfläche, ihre „Aktivität“, von großer Bedeutung ist, zeigen die Versuche von EUCKEN und BRATZLER. Durch kurzzeitige anodische Polarisation, die bei Wasserstoffentwicklung sofort wieder verschwindet, werden auf der Oberfläche nach der Deutung der genannten Verfasser aktive Stellen geschaffen, die die erwähnten Vorgänge begünstigen.

Schließlich spielt noch die Austauschreaktion $\text{H}_2\text{O} + \text{HD} = \text{HDO} + \text{H}_2$ eine wichtige Rolle. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist $K = \frac{[\text{HDO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HD}]} \approx 3$ (24, 27) bei 20°C. Dieser Wert wurde als unterer Grenzwert für den Trennfaktor gefunden; er stellt sich auch bei Vergiftung des Elektrolyten (Versuch 5 d, Tabelle 1) ein. Die untere Grenze $q = 3$ könnte also so gedeutet werden, daß der abgeschiedene Wasserstoff genügend lange auf der Kathode verweilt, um mit dem Wasser des Elektrolyten ins Gleichgewicht zu treten. Dementsprechend bestünde die Wirkung der Gifte darin (30), daß sich auf der Kathode relativ langlebige Verbindungen zwischen dem abgeschiedenen Wasserstoff und den organischen Molekülen bilden, und daß diese dann ihren Wasserstoff mit der Lösung austauschen bis zum Eintritt obigen Gleichgewichts.

Zusammenfassend ist wohl zu sagen, daß nicht einer dieser Vorgänge den elektrolytischen Trennvorgang beherrscht, sondern daß im Experiment alle mehr oder weniger beteiligt sein werden, was eine quantitative Erfassung des Problems sehr erschwert.

12. Elektrolytische Trennung von Sauerstoff und Lithium. Die elektrolytische Anreicherung anderer Isotope wurde mehrfach versucht. Die für das schwere Sauerstoffisotop O^{18} , das bei jeder Wasserelektrolyse in der Lösung mit angereichert wird, angegebenen Trennfaktoren (40 bis 46) schwanken zwischen 1,01 und 1,06. Sie sind jedenfalls zu klein, um bei einmaliger Anwendung des Prozesses eine wirksame Isotopenanreicherung zu erzielen. Die Dichteverschiebung, die man bei den erwähnten Versuchen erreicht hat, betrug nur etwa 10⁻³%.

Eine wirksame elektrolytische Anreicherung der Lithiumisotope führte HOLLECK (49) durch. Er elektrolysierte eine LiCl-Lösung (9 kg LiCl auf 18 l H_2O) mit etwa 30 Amp (0,07 Amp/cm²) bei 6–7 Volt an einer strömenden Quecksilberkathode (1000 g Hg pro Stunde). Das abgeschiedene Li bildete mit dem Hg sofort Li-Amalgam und wurde aus dem Behälter entfernt. In 3 Stufen wurden dabei jeweils 9/10 des vorhandenen Lithiums wegelektrolysiert, so daß aus dem restlichen Elektrolyten als Endprodukt 7 g Li gewonnen wurden. Während das Ausgangslithium ein Atomgewicht von 6,940 entsprechend einem Mischungsverhältnis $V_6^7 = 11,84$ hatte, wies das Endprodukt ein Atomgewicht von 6,89, entsprechend $V_6^7 = 6,93$ auf. Dieses Ergebnis konnte nur durch peinliche Reinigung des Lithiums von Beimengungen, insbesondere anderer Alkalien, erzielt werden (im Endprodukt waren 23% Na

enthalten). Aus dem Ergebnis dieses Versuchs errechnet sich nach Gleichung (10) ein elektrolytischer Trennfaktor für die Lithiumisotope von $q = 1,079$.

B. Trennung durch Diffusion.

Die Diffusionskonstante eines Gases bei irgendeinem Diffusionsprozeß ist von der Masse der diffundierenden Gasatome abhängig. Da es sich bei jedem Diffusionsprozeß, dem ein Gemisch von Teilchen verschiedener Masse unterworfen wird, um ein Wettrennen der schnelleren leichten Teilchen mit den langsameren schweren Teilchen handelt, werden die leichten Teilchen entsprechend ihrer molekularen Geschwindigkeit, also umgekehrt proportional der Wurzel aus ihrer Masse, schneller diffundieren als die schweren.

Diese Tatsache war eine der ersten, die zur Trennung von Isotopengemischen ausgenutzt wurde. HARKINS, MULLIKEN u. a. unternahmen Versuche großen Stils, um auf diese Weise eine Trennung der Chlorisotope zu erreichen. Sie konnten durch Diffusion von vielen tausend Litern HCl von Atmosphärendruck durch ein ungebranntes Porzellanrohr Chlorfraktionen herstellen, deren Mischungsverhältnisse 3,8:1 bzw. 2,9:1 gegenüber 3,28:1 beim natürlichen Chlor betragen. Eine höhere Anreicherung war auf Grund theoretischer Überlegungen bei einmaliger Anwendung eines Diffusionsprozesses auch gar nicht zu erwarten; nur eine sinnreiche Wiederholung des Einzelprozesses konnte zu einer wirksamen Isotopentrennung führen, und aus dieser Erkenntnis entwickelte HERTZ zwei Verfahren, die sich zu einer weitgehenden Trennung von Isotopen geeignet erwiesen.

13. Wirkungsweise des ersten HERTZschen Verfahrens. Das Element der HERTZschen Anordnung (61), ein „Trennungsglied“, ist in

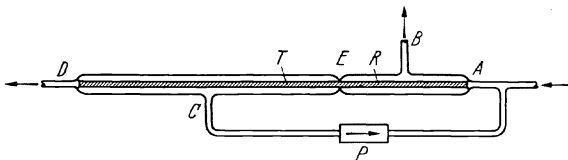


Abb. 11. Trennungsglied nach G. HERTZ (61).

Abb. 11 dargestellt. Es besteht aus zwei einzeln in Glasrohre eingeschmolzenen Tonrohren R und T , die hintereinander geschaltet sind, und einer Pumpe P . Das zu zerlegende Gasgemisch strömt von A nach D . Durch das Rohr R diffundiert ein gewisser Bruchteil f dieses Stromes; er ist an leichter Komponente angereichert und wird bei B abgepumpt. Der in das Rohr T eintretende Bruchteil $(1-f)$ des ursprünglichen Gemischstromes ist reicher an schwerer Komponente; er wird wiederum zerlegt in einen diffundierenden Teil, der bei C abgepumpt und, da er etwa die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsgemisch hat, wieder

bei A zugesetzt wird, während der Rest bei D das Trennungsglied verläßt. Derartige Glieder können in beliebiger Zahl hintereinander geschaltet werden (Abb. 12). Zu diesem Zweck wird das Rohr B mit der Saugseite der Pumpe des rechten Nachbargliedes verbunden, das Rohr D mit der Stelle A des links benachbarten Trennungsgliedes vereinigt. Auf diese Weise liefert jedes Glied leichtes Gemisch nach rechts, schweres Gemisch nach links. Da der Gesamtstrom durch jede Trennungsebene zwischen 2 Gliedern Null sein muß, und da sich Mischungsverhältnis und Druck von Glied zu Glied nur sehr wenig ändern, ist der bei B nach rechts strömende Teil gleich dem bei D nach links strömenden Teil,

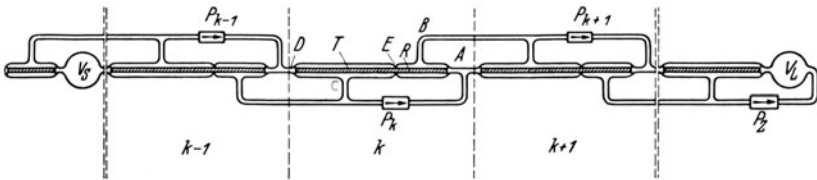


Abb. 12. Schema einer Apparatur mit Z hintereinandergeschalteten Trennungsgliedern nach G. HERTZ (61).

also je gleich $f \cdot n_A$, wenn n_A der Teilchenstrom an der Stelle A ist. Der bei C abgepumpte Teilstrom ist dann der Rest, also gleich $(1-2f) \cdot n_A$. Da andererseits die diffundierenden Anteile proportional den Rohrlängen l_R bzw. l_T sind, wird:

$$\frac{f \cdot n_A}{(1-2f) \cdot n_A} = \frac{\alpha \cdot l_R}{\alpha \cdot l_T} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{f} = \frac{l_T}{l_R} + 2,$$

der Bruchteil f ist also bestimmt durch die Rohrlängen.

Einer besonderen Besprechung bedürfen noch Anfang und Ende einer solchen mehrgliedrigen Apparatur. Auf der „leichten Seite“¹ (rechts in Abb. 12) wird das Gas durch ein Gefäß V_L hindurchgepumpt, so daß das hierin enthaltene Gas stets gut durchmischt wird. Vom linken Nachbarn und vom eigenen Element wird dauernd leichtes Gemisch über die Pumpe zugeführt. Das Element gibt schweres Gemisch nach links ab, so daß der Inhalt des Gefäßes dauernd leichter wird. Auf der „schweren Seite“ wird im Gefäß V_S das schwere Gemisch gesammelt; ebensoviel Gas, wie zuströmt, wird über ein Tonrohr, das lediglich als Strömungswiderstand dient und keine Trenneigenschaften besitzt, wieder dem rechten Nachbarn zugeführt.

Zu Beginn des Versuchs ist die ganze Apparatur mit normalem Gemisch gefüllt. Am Anfang der Trennung schafft jedes Glied (Nummer k) schweres Gemisch vom Mischungsverhältnis V_D nach links (bei D_k) und leichtes Gemisch von Mischungsverhältnis V_B nach rechts bei (B_k); jedes Glied entmischt also das Gas mit einem Trennfaktor

¹ Dieser Ausdruck soll stets für die Seite gebraucht werden, auf der das leichte Isotop angereichert wird; entsprechendes gilt für den Ausdruck „schwere Seite“ oder „schweres Ende“.

$q = V_D/V_B$. Abb. 13a zeigt diesen Anfangszustand schematisch. Am Ende der Trennung hat das Gemisch, welches das Glied k dem Glied $k+1$ zuführt (bei B_k), dieselbe Zusammensetzung wie dasjenige, das das Glied k vom Glied $k+1$ erhält (bei D_{k+1}). In diesem stationären Endzustand bestehen also zwischen den Gliedern Ströme konstanter Zusammensetzung, wie Abb. 13b veranschaulicht. Das Mischungsverhältnis der Isotope in diesen Strömen ist von Glied zu Glied um den Trennfaktor q des Einzelgliedes verschieden, d. h.:

$$\left(\frac{\sigma}{\lambda}\right)_k = q \cdot \left(\frac{\sigma}{\lambda}\right)_{k+1}. \quad (11)$$

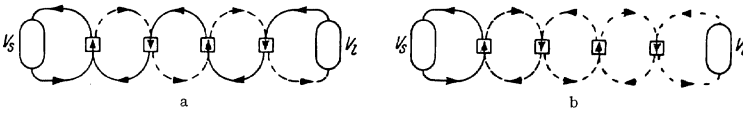


Abb. 13. Schematische Darstellung des Anfangszustandes (a) und des Endzustandes (b) einer mehrgliedrigen Apparatur. Nach G. HERTZ (61).

Das Mischungsverhältnis am Anfang der Apparatur in V_S verhält sich demnach zum Mischungsverhältnis am Ende der Apparatur in V_L bei Z Gliedern wie der *Gesamttrennfaktor*

$$Q = \frac{(\sigma/\lambda)_1}{(\sigma/\lambda)_Z} = q^Z. \quad (12)$$

Zu einer Abschätzung für q gelangt man, wenn man die Zusammensetzung der einzelnen Ströme an einem Trennungsglied betrachtet. Es soll die schwere Komponente $\sigma \ll 1$. Bei A (Abb. 11) sollen n_A Moleküle pro Sekunde eintreten, also $v_A = \sigma_A \cdot n_A$ schwere. Durch R diffundieren dann $n_B = f \cdot n_A$ Moleküle, während $n_E = (1-f) \cdot n_A$ Moleküle die Stelle E passieren; $n_D = f \cdot n_A$ von diesen verlassen das Rohr T wieder bei D . Verfolgen wir eine Schar von \mathfrak{N}_A Molekülen, die zur Zeit $t=0$ bei A eintreten, auf ihrem Weg von A nach D . Die Zahl der pro Zeiteinheit durch Diffusion aus der Schar ausscheidenden Moleküle ist proportional der Zahl der vorhandenen, also nimmt die Zahl der leichten ab wie:

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_A \cdot e^{-\alpha t},$$

die Zahl der schweren hingegen wegen ihrer verschiedenen Diffusionskonstante wie

$$\sigma \cdot \mathfrak{N} = \sigma_A \mathfrak{N}_A \cdot e^{-\mu \alpha t},$$

wenn $\mu = \sqrt{m_L/m_S}$ (m_L bzw. m_S = Masse des leichteren bzw. schwereren Moleküls) ist. Daraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen σ und \mathfrak{N} :

$$\sigma = \sigma_A \left(\frac{\mathfrak{N}}{\mathfrak{N}_A}\right)^{\mu-1}. \quad (13)$$

Bei Vernachlässigung der Diffusion in der Längsrichtung ist $\mathfrak{N}/\mathfrak{N}_A = n/n_A$; dann folgt für die Konzentration in E bzw. D aus Gleichung (13)

$$\sigma_E = \sigma_A (1-f)^{\mu-1} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_D = \sigma_A \cdot f^{\mu-1}.$$

Die Zahl der in der Zeiteinheit bei E bzw. D vorbeifließenden schweren Moleküle ist:

$$v_E = \sigma_E \cdot n_E = \sigma_A n_A (1-f)^\mu \quad \text{bzw.} \quad v_D = \sigma_D \cdot n_D = \sigma_A \cdot n_A \cdot f^\mu,$$

also beträgt die Zahl der bei B abgesaugten

$$v_B = v_A - v_E = \sigma_A \cdot n_A (1 - (1-f)^\mu).$$

Andererseits ist $v_B = \sigma_B \cdot n_B$, und durch Vergleich folgt

$$\sigma_B = \sigma_A \frac{(1 - (1-f)^\mu)}{f}.$$

Damit wird der Trennfaktor:

$$q = \frac{v_D}{v_B} = \frac{\sigma_D(1-\sigma_D)}{\sigma_B(1-\sigma_B)} \approx \frac{\sigma_D}{\sigma_B} = \frac{f^\mu}{1 - (1-f)^\mu}. \quad (14)$$

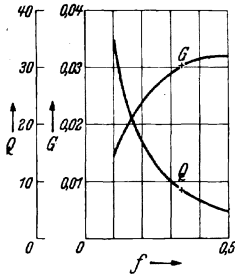


Abb. 14. Trennfaktor $Q = q^{24}$ und Trenngeschwindigkeit G für Neon als Funktion von f .
Nach G. HERTZ (61).

Von Bedeutung ist ferner die Geschwindigkeit der Trennung, d. h. die Zeit, nach der der Endzustand erreicht wird. Sie ist proportional dem Transport durch die Trennebene zwischen 2 Gliedern, im vorliegenden Fall ($\sigma \ll 1$) allein durch den Transport an schwerer Komponente:

$$T = (v_D)_{k+1} - (v_B)_k.$$

Er wird am Anfang der Trennung — bzw. an einem unendlich großen leichten Ende angenähert während der ganzen Trennung — wegen $(v_D)_{k+1} = (v_D)_k$

$$T = v_D - v_B = \sigma_A \cdot n_A [f^\mu - (1 - (1-f)^\mu)] = \sigma_A \cdot n_A \cdot G. \quad (15)$$

G soll als Geschwindigkeit der Trennung bezeichnet werden. Gleichung (15) kann — in Übereinstimmung mit späteren Verfahren — auch geschrieben werden:

$$T = v_D \left(1 - \frac{v_B}{v_D}\right) = \sigma_D \cdot n_D \left(1 - \frac{1}{q}\right) \quad [\text{Teilchen/sec}] \quad (15a)$$

oder mit $w_D = M \cdot n_D/L$ (L = LOSCHMIDTSche Zahl, M = Molekulargewicht)

$$T = \sigma_D \cdot w_D \left(1 - \frac{1}{q}\right) \approx \sigma_D \cdot w_D (q - 1) \quad [\text{g/sec}] \quad (15b)$$

(q ist nur wenig von 1 verschieden!).

In Abb. 14 sind der Gesamttrennfaktor $Q = q^{24}$ und die Geschwindigkeit G als Funktion von f dargestellt, wobei für q der Wert der Neonisotope eingesetzt ist ($\mu = 0,935$). Man sieht, daß mit wachsendem f die Geschwindigkeit zunimmt, der Trennfaktor hingegen sinkt.

Interessant ist noch der Fall $f=0$. Er wird dargestellt durch die in Abb. 15 wiedergegebene Anordnung. Hierfür wird nach Gleichung (14) der Trennfaktor unendlich groß¹, die Geschwindigkeit, d. h. der Transport, aber Null, weil das Gasgemisch in jedem Trennungsglied einzeln umläuft, ohne mit dem des Nachbargemisches in Austausch zu treten. Daß dieses Glied $f=0$ dennoch zur Trennung brauchbar ist, beruht auf der Längsdiffusion in der Rohrachse. HARMSEN (64) zeigte, daß diese

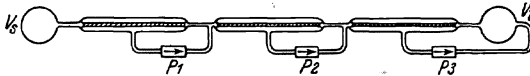


Abb. 15. Mehrgliedrige Apparatur aus Trennungsgliedern $f=0$. Nach G. HERTZ (61).

Längsdiffusion gerade durch einen effektiven f -Wert f^* beschrieben werden kann, so daß die entwickelten Formeln für Q und G auch für $f=0$ ihre Gültigkeit behalten.

Der Verlauf der Konzentration in einer mehrgliedrigen Apparatur im Endzustand ist nach SHERR (83) in Abb. 16 dargestellt². Er ist wesentlich abhängig von

der Größe der Endvolumina. Ist im oben betrachteten Fall (geringe Konzentration der schweren Komponente) das leichte Endvolumen klein, so tritt darin eine rasche Verarmung der schweren Komponente ein. Obwohl zwischen den Mischungsverhältnissen am schweren und leichten Ende das Verhältnis Q besteht, ist der Anreicherungsfaktor klein, da das schwere Gemisch nur wenig gegenüber

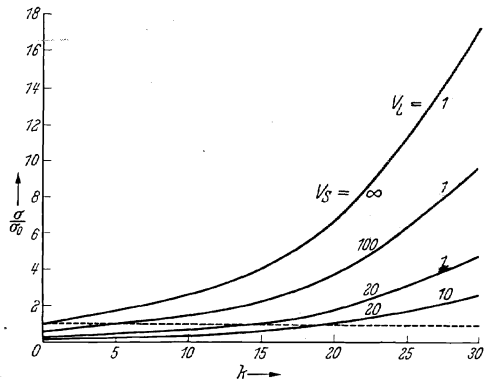


Abb. 16. Verlauf der Konzentration σ in einer 30gliedrigen Apparatur bei verschiedenen Anfangs- und Endvolumen. Die schwere Komponente ist in geringer Konzentration vorhanden. Nach R. SHERR (83).

dem normalen Ausgangsgemisch angereichert ist. Will man den Anreicherungsfaktor gleich dem Trennfaktor der Apparatur machen, so ist entweder das leichte Volumen sehr groß zu machen, oder der Verarmung an schwerer Komponente im leichten Ende ist dadurch vorzubeugen, daß von Zeit zu Zeit die Füllung dieses Volumens mit frischem Gemisch normaler Zusammensetzung vorgenommen wird.

¹ Man beachte hierbei $\mu < 1$!

² Die zugrunde liegende Funktion wurde von SHERR für das zweite HERTZsche Verfahren abgeleitet. Sie kann — bei geeigneter Betrachtungsweise — auch auf den vorliegenden Fall übertragen werden.

Gleichung (15) bzw. (15 a) zeigen ferner, daß der Transport und damit die Trennungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der seltenen Komponente ist. Da nun die Trenngeschwindigkeit der Gesamtapparatur durch den Wert an der Stelle der Apparatur mit kleinster Konzentration bestimmt ist, muß dafür gesorgt werden, daß dort auf Kosten des Trennfaktors der Transport groß gemacht wird, was durch Vergrößerung von f oder von n_A (Parallelschalten mehrerer Rohre) zu erreichen ist.

14. Ergebnisse des ersten HERTZschen Verfahrens. Neon (Ne^{20} : Ne^{21} : $\text{Ne}^{22} = 90:0,27:9,73$): Die erste Anwendung fand das beschriebene Verfahren bei der Trennung der Neonisotope durch HERTZ (61). Seine

Tabelle 4.
Zeitlicher Verlauf
der Neontrennung
nach HARMSSEN (64).

Zeit in Std.	V_{22}^{20}
0	9 : 1
2	2,5 : 1
4,5	1,3 : 1
11	1 : 1
14	1 : 1,3
20	1 : 2,5
24	1 : 2,5

Apparatur bestand aus 24 Gliedern; die Tonrohre, aus einer kaolinreichen Feinschamotte, hatten einen Innendurchmesser von 5 mm, R und T waren je 30 cm lang, so daß der Bruchteil f gleich $1/3$ war. Das leichte Ende hatte einen Inhalt von 30 l, das schwere von 400 ccm. Die Apparatur wurde mit Neon von 10 mm Druck gefüllt; im Betriebe stellte sich unter der Wirkung der Pumpen ein Druckunterschied von 2,5 mm Hg zwischen schwerem und leichtem Ende ein. Nach vierstündigem Betrieb wurde ein Endzustand erreicht, in dem, ausgehend vom normalen Gemisch $V_{22}^{20} = 9:1$, im schweren Volumen ein solches vom Mischungsverhältnis $V_{22}^{20} = 1,25:1$ entstanden war. Die Menge des dabei gewonnenen Endprodukts betrug 4 ccm von Atmosphärendruck.

Mit einer Apparatur, bestehend aus 19 Gliedern $f=0$, 5 Gliedern $f=1/6$, $V_L = 10$ l, $V_S = 50$ ccm, erhielt HARMSSEN (64) den in Tabelle 4 wiedergegebenen Verlauf der Trennung. Das Mischungsverhältnis stellte er durch HFS.-Beobachtung fest (vgl. Abb. 6). Tabelle 4 zeigt, daß im Sinne der oben entwickelten Theorie die Glieder $f=0$ einen größeren Trennfaktor ergeben, daß aber die Trennzeit viel größer wird¹.

Wasserstoff ($\text{H:D} = 99,98:0,02$): Die Reindarstellung des D_2 gelang HARMSSEN, HERTZ und SCHÜTZE (68) — nachdem HARMSSEN schon das Neon 22 rein erhalten hatte — mit einer 48gliedrigen Apparatur. Die ersten 6 Glieder hatten der Reihe nach f -Werte: $1/4$, $1/6$, $1/6$, $1/8$, $1/10$, $1/12$ und bestanden je aus 4 parallel geschalteten Tonrohren, die in einen Glasmantel eingeschlossen waren; dem größeren Transport entsprechend, waren diese Glieder auch mit größeren Pumpen versehen. Hierauf folgten 6 einfache Glieder mit $f=1/6$ und dann 36 mit $f=0$. Das leichte Ende hatte 20 l Inhalt, das schwere bestand lediglich aus einem Spektralrohr zur Beobachtung des schweren Gemisches. Der ein-

¹ HERTZ hatte bei gleicher Trennzeit viel größere Endvolumina.

gefüllte Wasserstoff war aus der Kalilauge einer technischen Wasserzeretzungsanlage durch Reduktion von Wasserdampf an Magnesium hergestellt und enthielt ungefähr 1% des schweren Isotops. Da dies vollständig ($H_2:HD:D_2 = x^2:2xy:y^2$, wenn $H:D = x:y$) als HD vorhanden ist, hätte die auf dieses Gemisch angewandte Trennung nur 50%iges D_2 ergeben können; deshalb wurde in der Mitte der Apparatur ein Entladungsrohr betrieben, das dauernd die HD-Moleküle zerschlug und damit an dieser Stelle die Einstellung des den Wahrscheinlichkeitsgesetzen entsprechenden Gleichgewichtes zwischen H_2 , HD und D_2 gewährleistete.

Schwierigkeiten ergaben sich durch Verunreinigungen. Diese sammelten sich, da sie schwerer als Wasserstoff sind, am schweren Ende der Apparatur, wo D_2 gewonnen werden sollte. Ein Ausfrieren mit Absorptionskohle war nicht möglich, da hierbei ein großer Teil des D_2 mit in die Kohle ging. Deshalb wurde dem Gemisch ein geringer Prozentsatz Neon zugefügt, der sich dann als Filter zwischen D_2 und die Verunreinigungen legte, so daß sich eine Konzentrationsverteilung gemäß Abb. 17 einstellte. Nun war es leicht, die Verunreinigungen auszufrieren, dann das Neon abzupumpen und den schweren Wasserstoff frei von Verunreinigungen zu erhalten.

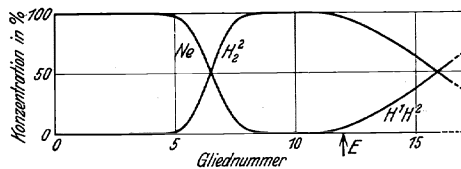


Abb. 17. Konzentrationsverteilung bei der Reindarstellung des schweren Wasserstoffs unter Neonzusatz. E = Stelle des Entladungsrohrs. Nach H. HARMSEN, G. HERTZ und W. SCHÜTZE (68).

Nach einer Betriebsdauer von 20 Stunden konnte zum erstenmal reines D_2 gewonnen werden; dann, nachdem die Apparatur zum großen Teil mit D gefüllt war, wurde alle 8 Stunden 1 ccm reines D_2 von Atmosphärendruck abgezapft.

Den Nachweis der Reinheit erbrachte die Aufnahme der BALMER-Linien; Abb. 5 zeigt eine solche Aufnahme, auf der neben der D_α auch die H_α zu sehen ist. Sie wurde zur Kontrolle mit einem gewöhnlichen Wasserstoffrohr auf dieselbe Platte belichtet. Bei der einen Aufnahme war das obere, bei der anderen das untere Drittel der Platte verdeckt.

Kohlenstoff ($C^{12} : C^{13} \approx 99 : 1$); **Stickstoff** ($N^{14} : N^{15} = 99,62 : 0,38$): Durch Anwendung des Verfahrens auf Methan gelang HERTZ (68) die Darstellung eines Gemisches mit mehr als 10% C^{13} . Weitere Versuche mit der HERTZschen Anordnung führten WOODBRIDGE und JENKINS (74, 75) und WOODBRIDGE und SMYTHE (76) durch. Sie erzielten mit einer 35gliedrigen Apparatur eine Anreicherung des Kohlenstoffs auf 13% C^{13} , d. h. um den Anreicherungsfaktor $A = 14$, und des Stickstoffs auf 3% N^{15} , d. h. um einen Faktor $A = 10$.

15. Mängel des ersten HERTZschen Verfahrens. Bei der Trennung der Wasserstoffisotope hatte sich gezeigt, daß sich am schweren Ende

der Apparatur trotz Füllung mit bestgereinigtem Gas Verunreinigungen sammeln, die hauptsächlich aus der großen inneren Oberfläche der Tonrohre stammen. Bei der Trennung des Methans waren diese Verunreinigungen so wesentlich, daß sie den Trennvorgang schon zum Stillstand brachten, ehe sich der theoretisch zu erwartende Endzustand einstellen konnte. Als weiterer Nachteil erwies sich die Adsorption des Füllgases an der Tonwand; sie verlängerte die Einstellzeit insofern beträchtlich, als jeweils ein Austausch der Isotopenzusammensetzung zwischen adsorbierter und gasförmiger Phase abgewartet werden mußte.

Eine Behebung dieser Mängel mußte daher notwendigerweise in der Beseitigung des Tonrohres bestehen. Deshalb konstruierte HERTZ (69) eine Diffusionspumpe, welche die Eigenschaft hat, aus einem Gasgemisch vorzugsweise den einen Bestandteil abzupumpen.

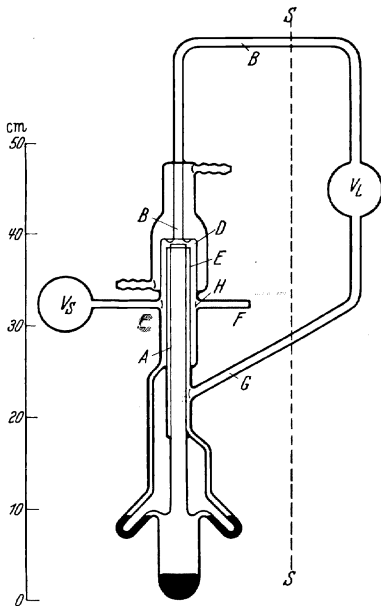


Abb. 18. Trennpumpe nach G. HERTZ (69).
(Statt E oberhalb A ist C zu lesen.)

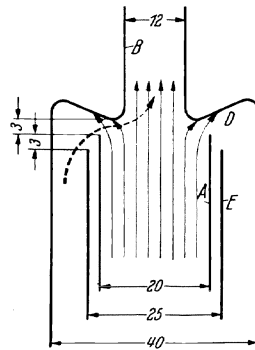


Abb. 19. Diffusionsspalt der HERTZschen
Trennpumpe.

16. Wirkungsweise des zweiten HERTZschen Verfahrens. Abb. 18 zeigt die Konstruktion einer solchen Pumpe, Abb. 19 speziell den Diffusionsspalt mit den von HERTZ gewählten Maßen. Ein Hg-Dampfstrahl strömt im Rohr A hoch und gelangt gegen den wassergekühlten glockenförmigen Mantel B. Dort wird er in 2 Teile zerlegt, der Kern strömt weiter im Rohr B und wird kondensiert, der Mantel des Strahls wird abgeschält und kondensiert an der Wand der Glocke. Befindet sich im Raum D ein Gasgemisch, so diffundiert dieses längs der gestrichelten Linie (Abb. 19) in den Dampfstrahl hinein, die leichtere Komponente schneller als die schwere, so daß in jedem Augenblick der Kern des Strahles gegenüber dem Mantel, also auch das in B fortgeführte Gemisch, an leichter Komponente angereichert ist, während das an der Stelle D

bei der Kondensation des Mantels ausgeschiedene Gemisch reicher an schwerer Komponente ist.

Das bei B abgeführte *leichte* Gemisch wird dem leichten Volumen V_L (Abb. 18) zugesetzt, eine gleichgroße Menge Gas strömt bei E dem Diffusionsspalt zu. Das *schwere* Gemisch sammelt sich in D und gleicht seine Konzentration allmählich über den Raum H durch Diffusion mit dem schweren Volumen V_S aus. Der Endzustand ist dadurch charakterisiert, daß das bei E zuströmende Gemisch dieselbe Zusammensetzung hat wie das bei B abgehende. Er wird erreicht, wenn das Gemisch D

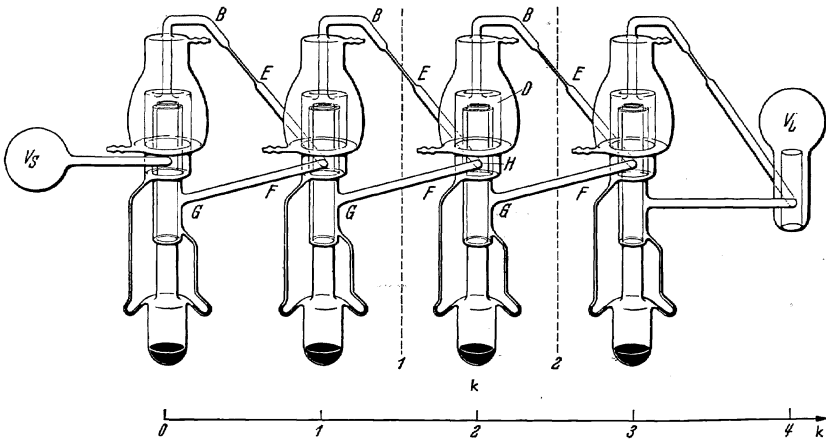


Abb. 20. Apparatur mit mehreren hintereinandergeschalteten Trennpumpen. Aus H. BARWICH (72).
(Statt E ist C zu lesen.)

so schwer geworden ist, daß durch die vermehrte Diffusion des schweren Anteils von D nach B das Leichterwerden des bei E einströmenden Gemisches gerade kompensiert wird.

Auch bei dieser Methode ist es möglich, eine beliebige Anzahl von Gliedern hintereinander zu schalten, indem man die leichte Seite des vorhergehenden sinnvoll mit der schweren des folgenden Gliedes verbindet, wobei man nur dafür zu sorgen hat, daß die Konzentrationen der verbundenen Seiten sich gut ausgleichen. Zu diesem Zwecke läßt man — auch um das Apparaturvolumen möglichst klein zu machen — das leichte Gemisch der k -ten Pumpe durch den Raum H der $(k+1)$ ten strömen, wie Abb. 20 zeigt. Zu Beginn des Versuchs ist wieder die ganze Apparatur mit normalem Gemisch gefüllt. Am Anfang der Trennung schafft das Glied k schweres Gemisch vom Mischungsverhältnis V_D durch Diffusion von D nach H und durch Konvektion von H zum $(k-1)$ ten Glied und leichtes Gemisch vom Mischungsverhältnis V_B zum $(k+1)$ ten Glied. Es entmischt also das Gas mit dem Trennfaktor $q = V_D/V_B$. Am Ende der Trennung ist im stationären Endzustand die Zusammensetzung der Ströme $B \rightarrow C$ und $F \rightarrow G$ (vgl. Abb. 20) dieselbe,

und ganz analog zum ersten HERTZschen Verfahren ändert sich das Mischungsverhältnis der Ströme durch die Trennebenen 1, 2 usw. von Glied zu Glied um den Faktor q :

$$\left(\frac{\sigma}{\lambda}\right)_k = q \left(\frac{\sigma}{\lambda}\right)_{k+1}. \quad (11)$$

Ebenso gilt für Anfang und Ende der Apparatur Gleichung (12): $Q = q^Z$.

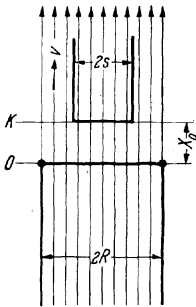


Abb. 21.
Modell des Diffusionsspalts der Trennpumpe zur Berechnung des Trennfaktors. Nach H. BARWICH (71).

Zu einer *theoretischen* Abschätzung der Größe des Trennfaktors eines Einzelgliedes dieser Art gelangte BARWICH (71) durch eine starke Vereinfachung des Diffusionsvorganges im Spalt der Pumpe. Er läßt nach Abb. 21 aus einer kreisförmigen Öffnung O einen homogenen Dampfstrahl mit der Geschwindigkeit v ausströmen; am Rande der Öffnung verteilt er gleichmäßig punktförmige Quellen, aus denen das Gasgemisch in den Dampfstrahl tritt. An diesem einfachen Modell berechnet er die Gasmengen, die bei der Diffusion in den strömenden Dampf innerhalb bzw. außerhalb des kreisförmigen Rohres K abgeführt werden. Diese Mengen sind für die verschiedenen Komponenten eines Gemisches verschieden groß; aus den Mengenverhältnissen folgt sofort der Trennfaktor. BARWICH erhält für q den Ausdruck

$$\ln q = \frac{v}{2} (R - s - x_0) \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) + \ln \frac{D_1}{D_2}, \quad (16)$$

wo D_1 und D_2 die Diffusionskonstanten zweier Komponenten sind. Die Bedeutung von R , s und x_0 ist aus Abb. 21 zu erkennen. Da in allen praktisch vorkommenden Fällen der 2. Summand klein gegen den 1. ist, müßte hiernach q exponentiell mit der Geschwindigkeit v des Dampfes, und da letztere ganz roh proportional mit der Heizleistung ist, auch exponentiell mit dieser steigen.

Eine noch weitgehendere Vereinfachung des Modells nimmt BLUMENTHAL (87) vor, indem er einen ebenen Diffusionsvorgang zwischen den Platten B , P und E der Abb. 22 seiner Rechnung zugrunde legt und ganz ähnlich wie BARWICH die zwischen B und P bzw. P und E abgeführten Gemische vergleicht. Er kommt dann zu einer Abhängigkeit des Trennfaktors von der Dampfgeschwindigkeit, die durch Kurve I der Abb. 23 dargestellt wird.

Für den Verlauf der Konzentration in einer mehrgliedrigen Apparatur und den Einfluß der Endvolumina auf diesen gilt dasselbe, was beim ersten HERTZschen Verfahren schon beschrieben wurde (vgl. Abb. 16).

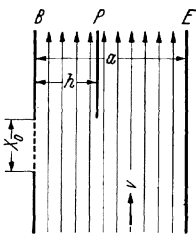


Abb. 22.
Modell des Diffusionsspalts der Trennpumpe zur Berechnung des Trennfaktors. Nach E. BLUMENTHAL (87).

Den zeitlichen Verlauf der Trennung übersieht man am besten an einer einzelnen Pumpe. Die Konzentration der leichten Komponente λ sei sehr klein, so daß also diejenige der schweren Komponente als unveränderlich angesehen werden kann. Der Transport der leichten Komponente durch die Schnittfläche SS (Abb. 18) erhöht einerseits die Konzentration λ_L in V_L , erniedrigt andererseits die Konzentration λ_S in V_S :

$$-\frac{d}{dt}(V_S \cdot \lambda_S) = T = a \cdot v (\lambda' - \lambda_L) \quad (17a)$$

$$\frac{d}{dt}(V_L \cdot \lambda_L) = T = a \cdot v (\lambda' - \lambda_L) \quad (17b)$$

v ist hierin die Strömungsgeschwindigkeit in den Rohren B, G , a deren Querschnitt; λ' bezeichnet die Konzentration des Gemisches in B^1 . Zwischen λ' und λ_S besteht — bei kleinen Konzentrationen — definitionsgemäß [vgl. Gleichung (11)] der Zusammenhang:

$$\lambda' = q \cdot \lambda_S. \quad (18)$$

Aus den Differentialgleichungen (17a, b) folgt in Verbindung mit (18) für die Konzentration λ_L

$$\lambda_L = \lambda_0 \left[\frac{V_S (1-q)}{V_S - q V_L} e^{-\alpha t} - q \frac{V_L - V_S}{V_S - q V_L} \right]$$

und für λ_S ein analoger Ausdruck, wobei λ_0 die Ausgangskonzentration und $\alpha = a \cdot v (q/V_S + 1/V_L) = 1/\tau$ ein Maß für die reziproke Trennzeit ist. Bildet man die Variation von $1/\tau$

$$\delta \left(\frac{1}{\tau} \right) = q \cdot \delta \left(\frac{1}{V_S} \right) + \delta \left(\frac{1}{V_L} \right),$$

so findet man folgenden interessanten Sachverhalt. Der Trennfaktor q ist gemäß Gleichung (18) größer als 1; für eine Apparatur mit Z Gliedern wird der Gesamttrennfaktor q^Z , also eine große Zahl (10—1000)². Somit ist also die Trennzeit sehr *stark* abhängig von dem *schweren* Endvolumen, dagegen nur *wenig* abhängig vom *leichten* Endvolumen. Dies gilt bei

¹ Der Ausdruck für den Transport am Anfang der Trennung — bzw. bei einer mehrgliedrigen Apparatur und unendlich großem schweren Ende angenähert während der ganzen Trennung — kann auch hier in die Form Gl. (15 b) $T = \lambda \cdot w (q - 1)$, wo w den Fluß des Gemisches in g/sec mißt, gebracht werden. Vgl. S. 195 und später.

² Daß die Übertragung der hier am einzelnen Trennungsglied gefundenen Ergebnisse auf eine Z -gliedrige Apparatur durch Einführung des Trennfaktors $Q = q^Z$ qualitativ zu rechtfertigen ist, zeigt eine Rechnung von SHERR (83), der für die Z -gliedrige Apparatur zu entsprechenden Ergebnissen kommt.

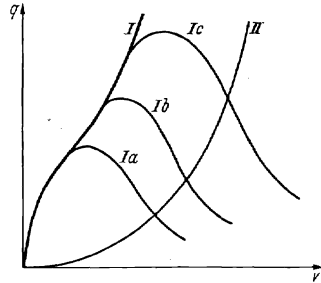


Abb. 23. Verlauf des Trennfaktors der Trempumpe in Abhängigkeit von der Heizleistung nach Einstellung des Endzustandes (Kurve I) oder nach fest gewählten Versuchszeiten τ_a, τ_b, τ_c (Kurve Ia, b, c). Zeit bis zur Einstellung des Endzustandes in Abhängigkeit von der Heizleistung (Kurve II). Nach E. BLUMENTHAL (87) (theoretisch).

Abtrennung einer schwach vorhandenen leichten Komponente; im Falle einer schwach vorhandenen schweren Komponente ergibt eine analoge Rechnung das Umgekehrte. Gerade dasjenige Endvolumen also, das bei

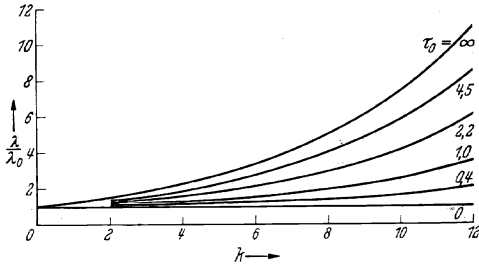


Abb. 24. Konzentrationsverlauf in einer 12gliedrigen Apparatur aus Trennpumpen bei Neontrennung nach verschiedenen Trennzeiten in Stunden. Nach H. BARWICH (71) (theoretisch).

großem Anreicherungsfaktor möglichst groß gemacht werden soll, bestimmt die Trennzeit wesentlich; andererseits ist es für die Trennzeit mehr oder weniger gleichgültig, ob man viel oder wenig Substanz gewinnen will.

Eine eingehende theoretische Untersuchung über den zeitlichen Verlauf der Trennung hat BARWICH (71) durchgeführt. Er setzt die Konzentrationsänderung in einer Pumpe gleich der Differenz der Ströme an leichtem Isotop durch die Schnittflächen 1 und 2 (Abb. 20) und erhält durch

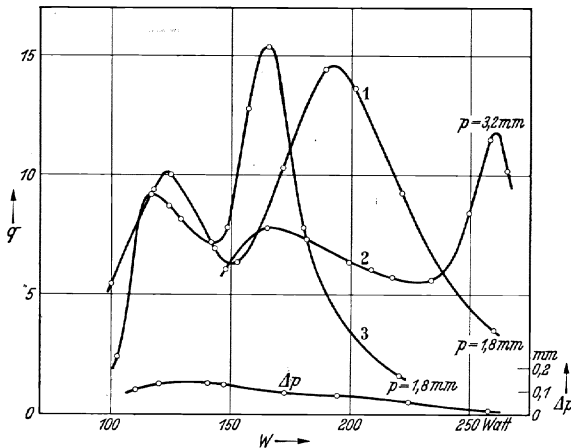


Abb. 25. Abhängigkeit des Trennfaktors einer einzelnen Trennpumpe von der Heizleistung. Δp Druckunterschied zwischen leichtem und schwerem Ende. Nach H. BARWICH (71) (experimentell).

Lösung der Differentialgleichung, wobei er als eine Randbedingung die konstante Konzentration am schweren Ende setzt, den in Abb. 24 dargestellten Verlauf. Die dort angegebenen Werte gelten für Neon ($q=1,2$) und eine 12gliedrige Apparatur. Man sieht, daß sich in diesem Sonderfall theoretisch nach $4\frac{1}{2}$ Stunden bereits recht nahe das Gleichgewicht eingestellt hat.

17. Abhängigkeit des Trennfaktors von den Versuchsbedingungen.

Die Trennungseigenschaften der einzelnen HERTZschen Trennpumpe

hat BARWICH (71) untersucht. Er arbeitete zu diesem Zweck mit einem Neon-Heliumgemisch mit 24% He und 76% Ne und bestimmte die jeweils erreichte Gaszusammensetzung der schweren und leichten Fraktion nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode.

Abb. 25 gibt die Abhängigkeit des Trennfaktors von der Heizleistung bei einer konstanten Versuchsdauer von 15 Minuten wieder. Kurve 1 zeigt die Messungen bei einem Druck von 1,8 mm. Sie steigt zunächst an, erreicht ein Maximum, geht durch ein Minimum, um nach einem 2. Maximum wieder abzusinken. Für den höheren Druck von 3,2 mm Hg ergibt sich ein ähnlicher Verlauf (Kurve 2). Eine andere Pumpe ganz gleicher Bauart gibt die Kurve 3; geringfügige, durch die Herstellung bedingte Unterschiede im Diffusionspalt scheinen demnach einen nicht unwesentlichen Einfluß auf den Trennfaktor zu haben.

Dieser Kurvenverlauf kann jedoch, wie BARWICH gezeigt hat, sehr einfach beeinflußt und günstiger gestaltet werden, wenn man in das Rohr B (Abb. 18) einen Strömungswiderstand einbaut. In Abb. 26 ist der Einfluß eines solchen auf den Verlauf des Trennfaktors dargestellt. Kurve 1 gibt die Verhältnisse ohne Rohrverengung wieder, bei Kurve 2 hatte diese einen Durchmesser von 3 mm und eine Länge von 5 cm, Kurve 3 ist mit einer Kapillaren von 3 cm Länge und 1 mm Dmr. gemessen, und bei Kurve 4 war eine Strömung des Gases durch Schließen eines Hahns, der im Rohr G (Abb. 18) lag, überhaupt unterbunden¹. Die Abbildung zeigt, daß mit höher werdendem Strömungswiderstand das Minimum mehr und mehr verschwindet, das verbleibende Maximum breiter und höher wird. Deshalb sind in der später zu besprechenden aus 48 Trennpumpen bestehenden

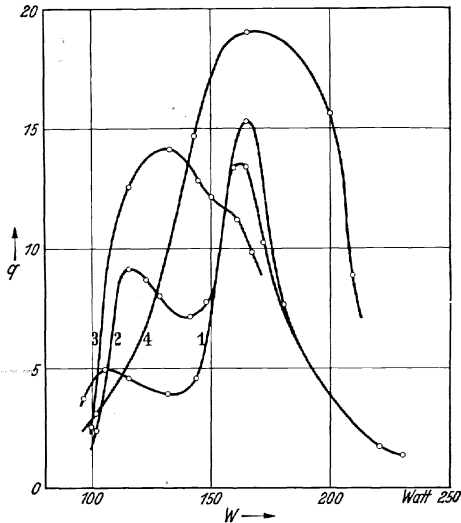


Abb. 26. Verlauf des Trennfaktors einer Trennpumpe in Abhängigkeit von der Heizleistung bei verschiedenen Rohrverengungen. Nach H. BARWICH (71).

¹ Daß in diesem Falle überhaupt eine Trennung auftritt und nicht nur ein starker Druckanstieg im leichten Volumen, ist bedingt durch geringe Schwankungen der Geschwindigkeit des Hg-Dampfstrahles. Wird dieser nämlich etwas niedriger, damit also auch der Staudruck kleiner, so entweicht das Gas aus dem leichten Volumen rückwärts durch B und den Diffusionspalt. Es stellt sich ein Zustand dauernden Pendelns ein, so daß auf diese Weise ein steter Austausch zwischen leichtem und schwerem Volumen eintreten kann.

Apparatur Strömungswiderstände von der Art wie bei Kurve 3 eingebaut, wobei der Heizwert der Pumpe auf den Wert gestellt ist, der dem Maximum von q entspricht. Bei Drucken bis zu 2 mm ist der Trennfaktor etwa konstant, mit weiter steigendem Druck sinkt er ab. Daher sind alle Trennungen, über die noch zu berichten ist, bei einem Füllgasdruck von etwa 2 mm Hg durchgeführt.

Dieses sonderbare Verhalten des Trennfaktors scheint mit der Gleichung (16) von BARWICH in Widerspruch zu stehen. Diese ist jedoch nur dann anwendbar, wenn sich bei einem Versuch tatsächlich der stationäre Endzustand eingestellt hat. BARWICH hat jedoch mit einer konstanten Versuchsdauer von 15 Minuten gearbeitet; er glaubte, aus

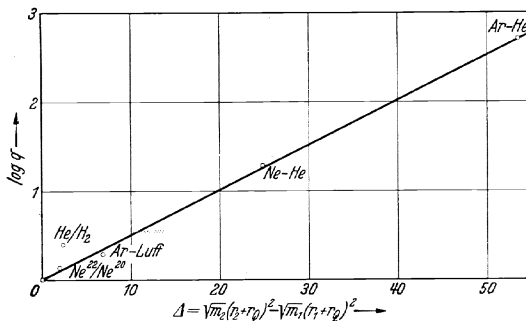


Abb. 27. Trennfaktor der Trennpumpe für verschiedene Gemische. Abszisse: $\Delta = 1/D_2 - 1/D_1$.
Nach H. BARWICH (71).

den Ergebnissen bei niederen Heizleistungen auf die Einstellung des Endzustandes in jedem Falle schließen zu dürfen. BLUMENTHAL (87) konnte aber zeigen, daß die Zeit bis zur Einstellung des Endzustandes exponentiell mit der Dampfgeschwindigkeit (Heizleistung) ansteigt (Kurve II in Abb. 23), und zwar stärker als der Trennfaktor. Das hat zur Folge, daß bei konstanter Trennzeit τ_0 der am Ende dieser Zeit gemessene scheinbare Trennfaktor q_{τ_0} von einer bestimmten Heizleistung ab wieder sinken muß, also für verschiedene Werte τ_0 den in Abb. 23, Kurve I a, b, c, dargestellten Verlauf zeigen muß, der die BARWICHschen Messungen bereits wesentlich besser wiedergibt.

BLUMENTHAL konnte auch die Möglichkeit der Entstehung eines Minimums erklären, indem er die Abhängigkeit des Trennfaktors vom Abstand h (Abb. 22) untersucht. Er beweist, daß bei der HERTZschen Anordnung (Abb. 19) mit steigendem v als Folge der Wirkung der Reibungs- und Stauwiderstände, die sich dem Hg-Strahl entgegenstellen, diese Größe h einen Verlauf wie die Kurven 1, 2 der Abb. 25 zeigt, was sich in einem ebensolchen Verlauf des Trennfaktors auswirkt.

Die Gültigkeit der Gleichung (16) für verschiedene Gasgemische zeigt Abb. 27. Da der Trennfaktor bei Gemischen mit sehr verschiedenen Massen stark von der Konzentration abhängt — bei Isotopen ist dies

gen.

at versucht (83), die bei der HERTZschen Anordnung schlecht und nach dem eben Gesagten offenbar stark von v abhängige t zwischen Kern und Mantel des Hg-Strahls durch die in

abelle 5. Trennfaktor
verschiedene Bautypen
HERTZschen Trennpumpe
nach SHERR (83).

Massen	Trennfaktor für Typ		
	A	B	C
16,17	1,107	1,105	1,061
20,22	1,198	1,183	1,183
36,40	1,154	1,140	1,057

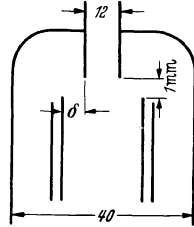


Abb. 28. Gestaltung des Diffusionspaltes der Trennpumpe nach R. SHERR (83).

gestellte Formgebung der Düse besser vorzugeben. Er fügt Typen (Typ A), 9 Pumpen seiner Bauart mit $\delta = 1$ mm und 8 solche mit $\delta = 2$ mm (Typ C) unter Zwischenschaltung von Röhren mit 3 cm Länge und 1 mm Durchmesser zu einer Apparatur an und mißt den Trennfaktor pro Pumpe. Die kleinen Tabellen zeigen die Ergebnisse; sie zeigen, daß die „HERTZschen“ Trenneigenschaften in keinem Falle erreicht werden.

Wie allerdings DE HEMPTINNE und CAPRON (84a), die den BARANALOGEN Untersuchungen an der einzelnen Trennpumpe dieser Bauart durchführten, nachweisen konnten, liegt der Mißbrauch gerade in der Einführung einer Kapillare in das Rohr B begründet. Ohne Kapillare erhielten die Genannten nämlich Typ B von SHERR einen Verlauf des Trennfaktors ähnlich dem in der Kurve 4 dargestellten, jedoch mit wesentlich breiterem Maximum der Kurve, während die Einschaltung einer Kapillare zu einer ein- und niedrigeren Kurve, also einer Verschlechterung der Trenneigenschaften zur Folge hat.

Ergebnisse des zweiten HERTZschen Verfahrens. Die ersten Versuche HERTZ (69) mit einer 6- bzw. 12gliedrigen Apparatur am 1. April 1911, wobei als leichtes Ende ein 8-Liter-Kolben, als schweres Ende ein Spektroskop zur Beobachtung der Anreicherung diente. Bei Versuchsbeginn von 6 Pumpen erzielte er einen Trennfaktor $Q = 3$, bei Versuchsbeginn von 12 Pumpen $Q = 10$, d. h. also pro Pumpe $q = 1,21$. Der Endzustand im Versuch mit 12 Pumpen ($V_{22}^{20} = 1:1$) stellte sich dabei in 45 Minuten ein, innerhalb dieser Zeit das leichte Gas durch normales ersetzt wurde. Weiter wurden folgende Resultate mit dem Verfahren erzielt:

Verhältnisses nach jeweils 12 Pumpen ergab einen konstanten Trennfaktor $q = 1,2$ pro Pumpe, also innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom Mischungsverhältnis.

Sauerstoff ($O^{16} : O^{17} : O^{18} = 99,76 : 0,04 : 0,20$): Da der Trennfaktor hauptsächlich durch die Differenz der Wurzeln aus den Isotopenmassen bedingt ist [Gleichung (16)], ist es vorteilhaft, eine Trennung der Sauerstoffisotope O^{16} und O^{18} mit H_2O -Dampf statt mit O_2 -Gas durchzuführen. BARWICH füllte zu diesem Zweck das (leichte) Endvolumen obiger Apparatur mit einer gesättigten $CaCl_2$ -Lösung, die beim Eispunkt einen Sättigungsdruck des H_2O -Dampfes von 2,5 mm Hg ergibt; das Anfangsvolumen hatte einen Inhalt von 1200 ccm. Nach 75stündigem Betrieb kam er auf $V_{18}^{16} = 500$ auf $V_{18}^{16} = 10$, was er durch eine massenspektroskopische Analyse feststellte. Seine Theorie verlangt bei einem Trennfaktor 1,23, den er aus seiner Formel und den Messungen am Neon berechnete, nach dieser Zeit ein $V_{18}^{16} = 7,4$. Für das Zurückbleiben des Versuchsergebnisses hinter diesem Wert macht BARWICH die Wasserhaut an den Glaswänden der Apparatur verantwortlich, die ja am schwereren Sauerstoff stets in Austausch mit der Gasphase tritt und dort neues O^{16} einbringt.

Argon ($A^{36} : A^{38} : A^{40} = 0,31 : 0,06 : 99,63$): Mit seiner Apparatur untersuchte BARWICH auch die Argonisotope A^{36} und A^{38} unter Verwendung von Endvolumina $V_S = 10$ l und $V_L = 1,1$ l an. In V_L brannte dabei während der 60stündigen Trenndauer ein Magnesiumbogen zur Reinigung des Gases; V_S wurde alle 3–4 Stunden mit normalem Argon neu gesättigt. Das angereicherte Gemisch untersuchte SCHÜTZE (11) massenspektroskopisch und fand statt der normalen Werte $V_{36}^{40} = 330$ und $V_{38}^{40} = 1660$ die Werte $V_{36}^{40} = 10,6$ und $V_{38}^{40} = 160$, woraus sich $q_{36}^{40} = 1,5$ und $q_{38}^{40} = 1,22$ ergibt.

Zur Erzielung eines Gemisches $V_{36}^{40} = 1$ wiederholten KOPFERMANN und KRÜGER (77) diese Versuche mit der gleichen Apparatur und erreichten in 300 Stunden, wobei alle 6 Stunden V_S frisch gefüllt wurde, ein ccm Gemisch vom Druck $p = 2$ mm Hg und dem Mischungsverhältnis $V_{36}^{40} = 1$ (Abb. 29).

Kohlenstoff ($C^{12} : C^{13} \approx 99 : 1$): Die erfolgreichste Anreicherung des Isotops, das im normalen Kohlenstoff im Verhältnis $V_{13}^{12} \approx 100$ vorhanden ist, führten DE HEMPTINNE und CAPRON (84a) mit 51 Gliedern Bauart B von SHERR an Methan durch. Das leichte Ende ihrer Apparatur bestand hierbei aus einem Absorptionsgefäß, das mit Silikagel gefüllt war und in flüssige Luft tauchte. Bei einer adsorbierten Menge von 700 l Methan stellte sich gerade der gewünschte Arbeitsdruck von 2 mm Hg ein. Vorversuche mit Gasgemischen hatten einen Trenn-

faktor $q_{17}^{16} = 1,18$ erwarten lassen; dieser wurde jedoch nicht erreicht, sondern es stellte sich nach etwa 30 Std. ein stationärer Endzustand ein, der auf der schweren Seite ein Gemisch vom Mischungsverhältnis $V_{13}^{12} = 3$ lieferte. Nach einer einmaligen Erneuerung des gesamten adsorbierten Methans stellte sich nach weiteren 30 Std. ein Gemisch mit $V_{13}^{12} = 1$ ($C_2^{12}:C_2^{13}:C_2^{13} = 1:2:1$) auf der schweren Seite ein. Zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses diente die Aufnahme der SWAN-Banden (vgl. Abb. 30). Besonders bemerkenswert an diesen Versuchen ist die durch den Wegfall der Kapillaren bedingte außerordentliche Verkürzung der Trennzeit.

Stickstoff ($N^{14}:N^{15} = 99,62:0,38$): KRÜGER (86) trennte in einer 42gliedrigen Hertzapparatur, ausgehend

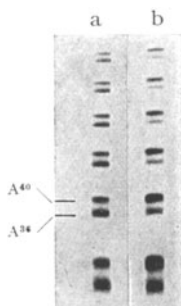


Abb. 29. Interferenzspektrum einer Linie von angereichertem Argongemischen: a $V_{38}^{40} = 0,8$; b $V_{38}^{40} = 2$ ($V_{38}^{40} \text{natürl.} = 330$). Nach H. KOPFERMANN und H. KRÜGER (77).

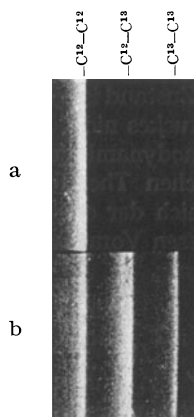


Abb. 30. Bandenspektrum (SWAN-Banden) von Kohlenstoffgemischen: a Natürliches Gemisch ($V_{13}^{12} = 100$); b angereichertes Gemisch ($V_{13}^{12} = 1$). Nach M. DE HEMPTINNE und P. CAPRON (84a).

von normalem Stickstoff $V_{15}^{14} = 250$, die Moleküle N_2^{14} und $N^{14}N^{15}$, für die theoretisch $q_{28}^{29} = 1,1$ erwartet wird, bei 42 Gliedern also ein Gesamttrennfaktor $Q = 50$. Mit $V_L = 25$ l, $V_S = 500$ ccm erhielt er in 120 Stunden ein Endgemisch $V_{15}^{14} = 4,4$, d. h. $Q = 28$ oder $q = 1,08$.

Da für spektroskopische Untersuchungen der Isotopieeffekte an Bandenspektren Gemische von $V \approx 1$ nötig sind ($N^{14}:N^{15} = x:y$ gibt $N_2^{14}:N^{14}N^{15}:N_2^{15} = x^2:2xy:y^2$!), ging er in einem zweiten Versuch von einem Stickstoff aus, der durch UREY bereits auf $V_{15}^{14} \approx 50$ angereichert war. Statt des erwarteten Mischungsverhältnisses $V_{15}^{14} \approx 3$ erhielt er nur ein Gemisch mit $V_{15}^{14} = 4$; Abb. 4 gibt eine Aufnahme des Bandenspektrums dieses Gemisches wieder.

Vergleich der beiden HERTZschen Methoden: Den Fortschritt der zweiten HERTZschen Methode gegenüber der ersten zeigt folgender Vergleich am Neon:

HERTZ I, $Z = 24$, 5 Glieder $f = 1/2$, 19 Glieder $f = 0$ gibt in 11 Stunden $V_{22}^{20} = 1,0$, wobei $q_{22}^{20} = 1,15$.

HERTZ II, $Z = 12$, gibt in 45 Minuten $V_{22}^{20} = 1$, wobei $q_{22}^{20} = 1,21$. Anfangs- und Endvolumen waren in beiden Fällen ungefähr dieselben.

C. Trennung durch fraktionierte Destillation.

19. Dampfdruck von Isotopen. Der Dampfdruck eines homogenen festen Körpers kann durch Integration der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung gefunden werden. Da der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme nur für den festen Körper aus der DEBYESchen Theorie folgt, ist diese Integration auch nur für den festen Körper vollständig durchführbar; dazu sind allerdings noch bestimmte Annahmen über den festen und gasförmigen Zustand der in Frage stehenden Substanz nötig (114). UREY, BRICKWEDDE und MURPHY z. B. (100) haben zur Berechnung des Dampfdruckes des hypothetischen festen Wasserstoffes folgende Annahmen gemacht: 1. Im festen Wasserstoff bleibt die Molekelstruktur erhalten; die Rotations- und Schwingungsenergie der Moleküle im festen und gasförmigen Zustand ist gleich groß und braucht daher bei der Berechnung des Dampfdruckes nicht berücksichtigt zu werden. 2. Die freie Energie — das thermodynamische Potential F — des festen Körpers kann aus der DEBYESchen Theorie berechnet werden. 3. Die freie Energie des Gases ist gleich der eines einatomigen idealen Gases.

Unter diesen Voraussetzungen finden sie folgende Form der Dampfdruckgleichung:

$$\ln p = \frac{E'}{RT} + \frac{\Phi}{R} + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T + \frac{C}{R} + \ln R - \frac{5}{2} - \frac{\chi}{RT}. \quad (19)$$

Hierin ist E' die Nullpunktenergie des festen Körpers, bedingt durch die Nullpunktschwingungen der Moleküle gegeneinander (die Nullpunktenergie der Eigenschwingung fällt heraus, da in fester und gasförmiger Phase nach Voraussetzung 1 gleich groß); $\Phi(M, T)$ ist ein aus der DEBYESchen Theorie zu entnehmendes Integral, das die Grenzfrequenz ν_g und damit die Masse enthält; ferner sind M das Molekulargewicht, C die Sackur-Tetrodekonstante und χ die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt.

Man sieht aus Gleichung (19), daß der Dampfdruck des festen Körpers von der Masse M abhängig ist, daß er also für festen Wasserstoff und festes Deuterium verschieden sein wird. Die Masse ist in Gleichung (19) in den drei ersten Gliedern enthalten, wenn man die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt χ für isotope Moleküle gleichsetzt. Macht man die Annahme, daß die DEBYESchen Grenzfrequenzen in reinem festem Wasserstoff und reinem festem Deuterium sich umgekehrt wie die Wurzeln aus den Massen verhalten, so kann man das Verhältnis der Dampfdrucke der beiden Substanzen angeben:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{RT} (E'_1 - E'_2) + \frac{1}{R} (\Phi_1 - \Phi_2) + \frac{3}{2} \ln \frac{M_1}{M_2}. \quad (20)$$

Hierin beziehen sich die Indices 1 bzw. 2 auf H bzw. D. Für die Moleküle H_2 und HD ergibt sich aus Gleichung (20) am Tripelpunkt (13,95° K) $p_{H_2} : p_{HD} = 2,69$.

Für die flüssige Phase kann der Dampfdruck im allgemeinen nicht berechnet werden, da der Verlauf der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen — wo große Differenzen in den Dampfdrücken der Isotopen zu erwarten sind — experimentell nicht bekannt ist und die Theorie nichts darüber auszusagen vermag. Doch ist anzunehmen, daß wenig oberhalb des Tripelpunktes das für den Tripelpunkt errechnete Dampfdruckverhältnis noch ungefähr gelten wird. Deshalb werden Fraktionierungen immer in der Nähe des Tripelpunktes durchgeführt.

Mit wachsender Masse wird das Verhältnis der Dampfdrucke isotoper Körper sehr rasch kleiner. Für Neon ergibt das Experiment (110) $\dot{p}_{\text{Ne}^{20}} : \dot{p}_{\text{Ne}^{22}} = 1,058$ in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

20. Verlauf und Ausbeute der Destillation. Liegt ein Isotopengemisch S , L vor, und nimmt man an, daß dies den Gesetzen einer idealen Lösung gehorcht, so ist die Konzentration der Komponente S in der Dampfphase proportional dem Dampfdruck der reinen Komponente S und der Konzentration der Komponente S in der Lösung; entsprechendes gilt für die Komponente L . Es wird also ganz analog den Verhältnissen bei der Elektrolyse:

$$\frac{(N_S/N_L)_{\text{flüssig}}}{(dN_S/dN_L)_{\text{dampf}}} = \frac{(V_L^S)_{\text{flüssig}}}{(V_L^S)_{\text{dampf}}} = \frac{\dot{p}_L}{\dot{p}_S} = q. \quad (21) \equiv (8)$$

Wird eine solche Lösung, ausgehend vom Anfangsvolumen V_0 , destilliert, so wird die flüchtigere Komponente bevorzugt im Destillat vorhanden sein. Im Rückstand mit dem Endvolumen V findet man die weniger flüchtige Komponente angereichert. Der Zusammenhang zwischen Anfangs- und Endkonzentrationen in der Destillierblase ist für den Fall, daß der Dampf dauernd im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit ist, gegeben durch die schon von der Elektrolyse bekannte RAYLEIGH-Formel:

$$\frac{[L]_0}{[L]} \left(\frac{[S]}{[S]_0} \right)^q = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{q-1}. \quad (22) \equiv (10)$$

Der Trennfaktor q ist nach Gleichung (21) das Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Komponenten. Er ist bei den meisten Isotopengemischen eine Größe, die nur wenig größer als 1 ist. Bei der Elektrolyse der Wasserstoffisotope, die einen Trennfaktor $q=5$ aufwies, war es aber nach Abb. 9 bereits nötig, das Volumen auf den 10^{-5} ten Teil zu verringern, um 98%iges schweres Wasser zu erhalten. Dementsprechend wird eine Destillation selbst unter Zurücklassung eines beliebig kleinen Restes nur zu einer mäßigen Anreicherung führen. Eine wirksame, auf dieser Methode aufgebaute Isotopentrennung erfordert daher, analog dem HERTZschen Verfahren, eine oftmalige Wiederholung des Prozesses; eine Versuchsanordnung, die dies leistet, ist aus der Technik der Gastrennung in Form der Rektifikationssäule bekannt.

21. Prinzip der Rektifikation. Abb. 31 zeigt das Prinzip einer Rektifikationssäule (R. S.). Ein senkrechtes Rohr ist in horizontale Kammern, die Böden unterteilt. Jeder Boden steht mit dem darunter liegenden durch ein Überlaufrohr R und mit dem darüber liegenden durch einen Kamin K in Verbindung. Die Böden sind bis zum Überlaufen mit dem zu trennenden flüssigen Gemisch gefüllt. Über jedem Boden befindet sich die Dampfphase im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit. Am oberen Ende der Säule ist ein Kondensator angebracht, der den Dampf in dieser Kammer stets kondensiert, am unteren Ende befindet sich ein Verdampfer, der stets für vollständige Verdampfung der dort vorhandenen Flüssigkeit sorgt.

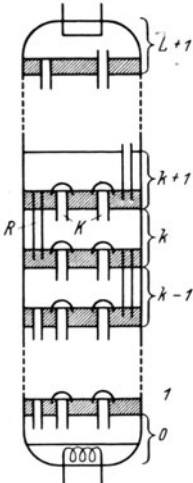


Abb. 31. Prinzipieller Aufbau einer Rektifikationssäule.

Die Säule sei mit einem Isotopengemisch, das eine geringe Menge schwerer Komponente enthält, gefüllt. Die Konzentration der schweren Komponente in der Flüssigkeit sei σ_k in der Gasphase Σ und dementsprechend die Konzentrationen der leichten Komponente $1-\sigma$ bzw. $1-\Sigma$. Dann besteht zwischen diesen Größen definitionsgemäß der Zusammenhang:

$$\frac{\Sigma/(1-\Sigma)}{\sigma/(1-\sigma)} = \frac{1}{q} = q'. \quad (21)$$

(q = Dampfdruck des leichten Isotops, dividiert durch Dampfdruck des schweren Isotops größer 1), der für kleine σ bzw. Σ lautet:

$$\Sigma = q' \cdot \sigma. \quad (22)$$

Im Boden k sollen sich M_k g des schweren Isotops befinden. Ferner sollen im Verdampfer pro Sekunde w g flüssiges Gemisch verdampft und im Kondensator w g gasförmiges Gemisch kondensiert werden (totaler Rückfluß), so daß ein Gasstrom w g/sec durch die Säule nach oben und ein Flüssigkeitsstrom w g/sec nach unten fließt. Jeder Boden empfängt so — in Analogie zu den einzelnen Gliedern der HERTZschen Anordnung — Gas vom darunter liegenden und Flüssigkeit vom darüber liegenden Boden und gibt gleiche Mengen Gas bzw. Flüssigkeit nach oben bzw. unten ab. Die Strömungsgeschwindigkeit soll so langsam sein, daß in jedem Boden zu jeder Zeit das durch Gleichung (23) beschriebene Gleichgewicht vorhanden ist. Die durch diese Ströme bedingte Änderung der Menge M_k ist dann gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dM_k}{dt} = w \cdot \sigma_{k+1} - w \sigma_k + w \Sigma_{k-1} - w \Sigma_k.$$

Im Anfangszustand ist die Säule überall mit gleichem Gemisch (Σ_a, σ_a) gefüllt, also gilt für alle k $\Sigma_k = q' \sigma_k$, und damit wird $\frac{dM_k}{dt} = 0$ für alle Glieder bis auf das erste und letzte. Im Kondensator ($k=Z+1$) ist

nämlich immer $\sigma_{Z+1} = \Sigma_{Z+1} = \Sigma_Z$, also wird für das Glied Z

$$\frac{dM_Z}{dt} = w (q' \sigma_{Z-1} - \sigma_Z)$$

oder, da im Anfang $\sigma_{Z-1} = \sigma_Z = \sigma_a$,

$$\frac{dM_Z}{dt} = w \cdot \sigma_a (q' - 1).$$

q' ist kleiner als 1, also nimmt die Menge an schwerer Substanz im Glied Z ab oder, anders gesagt, tritt ein Transport

$$T = w \cdot \sigma_a (1 - q') \quad (24) \equiv (15 \text{ b})$$

an schwerer Substanz nach unten auf. Ganz entsprechend findet man im Glied $k=1$ eine Zunahme

$$\frac{dM_1}{dt} = w \cdot \sigma_a (1 - q').$$

Schreitet der Vorgang fort, so werden, von den Enden ausgehend, allmählich die mittleren Kammern von einer Konzentrationsänderung erfaßt, bis schließlich die ganze Säule sich in einem stationären Endzustand befindet, der dadurch gekennzeichnet ist, daß in jeder Kammer k $\frac{dM_k}{dt} = 0$, also mit Gleichung (23)

$$\sigma_k (q' + 1) = \sigma_{k+1} + q' \sigma_{k-1}.$$

Führt man auch hier die Grenzbedingungen ein, am Verdampfer $\sigma_0 = \Sigma_0 = \sigma_1$ und am Kondensor $\sigma_{Z+1} = \Sigma_{Z+1} = \Sigma_Z$, so erhält man ganz allgemein für den Endzustand der Säule

$$\sigma_{k+1} = q' \sigma_k. \quad (11)$$

Entsprechende Konzentrationen in zwei aufeinanderfolgenden Böden unterscheiden sich also gerade um den Trennfaktor. Das Verhältnis der Konzentrationen am oberen und unteren Ende der Säule ist bei Z Böden wieder gegeben durch den Gesamttrennfaktor:

$$Q = \frac{\sigma_Z}{\sigma_1} = q'^Z \quad \text{oder genauer} \quad Q = \frac{\sigma_Z/\lambda_Z}{\sigma_1/\lambda_1} = q'^Z. \quad (12)$$

Ist die Bedingung, daß in jedem Boden während des ganzen Versuchs das durch Gleichung (21) bzw. (23) dargestellte Gleichgewicht herrscht, nicht genau erfüllt, so wird man dem dadurch Rechnung tragen können, daß man entweder einen „wirksamen Trennfaktor“ q_w oder eine „wirksame Bödenzahl“ Z_w definiert, indem man aus dem bei der Trennung sich ergebenden Gesamttrennfaktor nach Gleichung (12) die eine der Größen bei Vorgeben der anderen berechnet.

22. Versuchsanordnung. Da der Tripelpunkt der zu rektifizierenden Gase meist bei sehr tiefen Temperaturen liegt (H_2 13,95° K, Ne 24,57° K), ist das Problem der Isotopentrennung durch Rektifikation in solchen

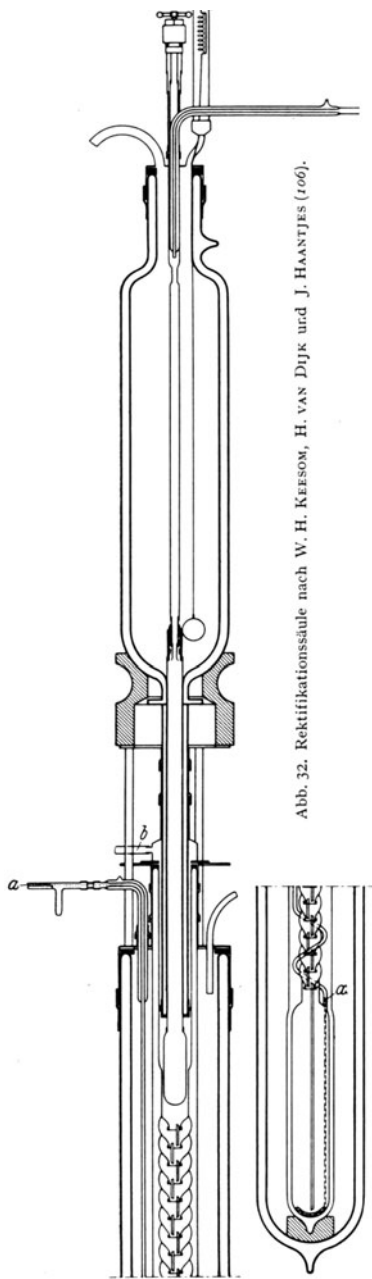


Abb. 32. Rektifikationssäule nach W. H. KEESOM, H. VAN DIJK und J. HAANTJES (106).

Fällen gleichzeitig ein kältetechnisches. Eine Anordnung von großer Vollkommenheit für diesen Zweck haben KEESOM und seine Mitarbeiter entwickelt (95, 101, 106, 110). Die Rektifikationssäule (Abb. 32) besteht aus Glas, das wegen seiner niedrigen Wärmeleitfähigkeit einen geringen Verbrauch an Kühlflüssigkeit gewährleistet. Sie enthält 85 Böden von je 1 cm Inhalt und trägt am unteren Ende einen Verdampfer mit einem Volumen von 250 ccm. Durch das Rohr *a*, das zur Entnahme von Gasproben aus dem Verdampfer dient, sind die Zuleitungen für eine Heizspirale eingeführt. Die Säule ist von einem evakuierten versilberten Glasmantel mit Sichtstreifen umgeben, das Ganze steckt in einem Devargefäß, das während des Betriebes mit flüssiger Luft gefüllt ist. Dem Kondensator am oberen Ende der Säule wird aus einem Reservebehälter, der sich über der Rektifikationssäule befindet, über einen automatischen Regler flüssiger Wasserstoff zugeführt. Die Höhe des Ganzen beträgt 3,5 m.

Die Rektifikation geschieht wenig oberhalb des Tripelpunktes; beim Neon, mit dem KEESOM und seine Mitarbeiter hauptsächlich gearbeitet haben, erfordert dies eine Heizleistung von 1,52 cal/sec im Verdampfer, wobei sich am unteren Ende der Säule ein Druck von 35 cm Hg und am oberen ein solcher von 34 cm Hg einstellt.

23. Ergebnisse. Neon ($\text{Ne}^{20} : \text{Ne}^{21} : \text{Ne}^{22} = 90,0 : 0,27 : 9,73$). In einer ersten Versuchsreihe füllten KEESOM, VAN DIJK und HAANTJES (106) die beschriebene Rektifikationssäule mit 420 l Neon, das durch mehrmalige Destillation und Kondensation gereinigt war. Nach 18stündigem Betrieb, während dessen sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, wurde am oberen (leichten) Ende eine Probe I von 4 l Neon abgezapft. Während der folgenden 64 Stunden wurde fortlaufend leichtes

Neon, im ganzen 280 l, oben abgenommen, so daß am Ende dieser Periode nur noch wenig Flüssigkeit im Apparat war. In weiteren 10 Stunden konnte sich wieder ein Gleichgewichtszustand ausbilden, und am Ende dieser Zeit wurde aus dem Verdampfer (schweres Ende) eine Probe II von 5 l Neon entnommen. Während der ganzen Versuchsdauer waren im Kondensor 300 l flüssiger Wasserstoff verbraucht worden. Das Mischungsverhältnis der einzelnen Proben ergab sich aus Gasdichtebestimmungen zu: normales Neon At.-Gew. 20,183, $V_{22}^{20} = 10$; Probe I (leicht): At.-Gew. 20,091, $V_{22}^{20} = 21$; Probe II (schwer): At.-Gew. 20,574, $V_{22}^{20} = 2,5$. Da während der 2. Periode kein Gleichgewichtszustand in der Säule vorhanden war und die in den Perioden 1 bzw. 3 erreichten Mischungsverhältnisse am unteren bzw. oberen Ende nicht gemessen wurden, kann die wirksame Bödenzahl nicht angegeben werden. Rechnet man günstigstenfalls mit den erzielten Endgemischen, so erhält man aus $Q = V_I/V_{II} = q^Z$ mit $q = 1,058$ $Z_w = 37$ wirksame Böden.

In einer 2. Versuchsreihe wiederholten KEESOM und HAANTJES (110) den Trennprozeß 14mal, indem sie die leichten und schweren Fraktionen der einzelnen Rektifikationen geeignet zusammengaben und jeweils einer neuen Rektifikation unterwarfen. Dabei wurden insgesamt 6128 l Neon verarbeitet. Das leichteste hierbei erzielte Gemisch hatte eine Zusammensetzung $V_{22}^{20} = 46,5$, das schwerste $V_{22}^{20} = 0,73$. Die in größerer Menge abgezapften Fraktionen betragen 135 l mit $V_{22}^{20} = 1,57$ und 140 l mit $V_{22}^{20} = 21$.

Wasserstoff (H : D = 99,98 : 0,02). In einer der beschriebenen R. S. ähnlichen Säule mit 11 Böden erhielten KEESOM, VAN DIJK und HAANTJES (101), von 40 l Bombenwasserstoff mit $V_2^1 = 32000$ ausgehend, 2 l Wasserstoff mit $V_2^1 = 62$, also mit 3 % HD.

Anmerkung. Durch Eindampfen von flüssigem Wasserstoff auf 1/4000 seines Volumens [vgl. Gleichung (22)] konnten UREY, BRICKWEDDE und MURPHY (100) das Deuterium so weit anreichern ($V_2^1 = 500$), daß sie damit zum erstenmal den Nachweis des schweren Wasserstoffisotops erbringen konnten.

Wasser. Mit Hilfe einer fraktionierten Destillation bzw. Rektifikation des Wassers sollte es möglich sein, sowohl D als auch O¹⁸ anzureichern. WAHL und UREY (110a) fanden bei 23° C die Dampfdruckverhältnisse $p_{\text{HOH}} : p_{\text{HOD}} = 1,076$ und $p_{\text{H}_2\text{O}^{16}} : p_{\text{H}_2\text{O}^{18}} = 1,009^1$, was bei 100 Böden für HOD zu einem Trennfaktor $Q = 10$ und für H₂O¹⁸ zu $Q = 1,6$ führt. In dieser Größenordnung liegen auch die gemessenen Anreicherungs-faktoren (102, 103, 104, 109, 111, 112).

D. Trennung durch chemische Austauschreaktionen.

24. Chemische Gleichgewichte bei Reaktionen mit isotopen Molekülen. Bereits bei der Erklärung der Trennwirkung der Elektrolyse beim Wasserstoff wurde die Austauschreaktion $\text{HD} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{HDO}$

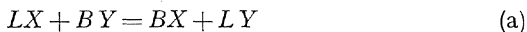
¹ Diese Dampfdruckverhältnisse wurden nach der RAYLEIGH-Formel bestimmt.

herangezogen; es handelte sich dabei um den Austausch eines D-Atoms der gasförmigen Phase mit einem H-Atom der flüssigen Phase. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion

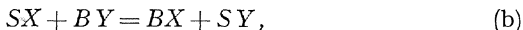
$$K = \frac{[\text{HD}][\text{HOH}]}{[\text{HOD}][\text{H}_2]}$$

war experimentell zu 3 bis 4 gefunden worden (24), während sie für den Fall, daß kein Austausch stattgefunden hätte, den Betrag 1 hätte annehmen müssen.

Sind ganz allgemein an einer chemischen Reaktion 2 Isotope L , S beteiligt, etwa in der Form



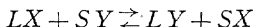
bzw.



so werden die Gleichgewichtskonstanten dieser beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen ein wenig voneinander verschieden sein, d. h. das Gleichgewicht der Reaktion (a) wird z. B. ein wenig mehr nach rechts verschoben sein als das der Reaktion (b) oder, anders ausgedrückt,

$$K_a = \frac{[LX][BY]}{[BX][LY]} \neq K_b = \frac{[SX][BY]}{[BX][SY]}.$$

Diese Tatsache kann man auch so beschreiben, daß die Austauschreaktion



eine von 1 verschiedene Gleichgewichtskonstante hat:

$$K = \frac{[LX][SY]}{[SX][LY]} = \frac{K_a}{K_b}$$

oder in etwas anderer Schreibweise

$$K = \frac{[LX]/[SX]}{[LY]/[SY]} \neq 1. \quad (25)$$

Der Zähler des Ausdruckes (25) ist nichts anderes als das Mischungsverhältnis der Isotope L und S in der Verbindung mit X , der Nenner dasjenige in der Verbindung mit Y , d. h. die Konstante K ist im Sinne der früheren Definition der Trennfaktor q der Austauschreaktion.

Zu einer Abschätzung für die Größenordnung von q gelangten UREY und GREIFF (122) auf folgende Weise: Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion ist gegeben durch das Verhältnis

$$K = \frac{f_{LX} \cdot f_{SY}}{f_{SX} \cdot f_{LY}}$$

wenn f_{LX} usw. die sog. Verteilungsfunktionen der Moleküle LX usw. sind:

$$f = M^{3/2} T^{5/2} \cdot Q \cdot \frac{(2\pi)^{3/2} h^{5/2}}{h^3 T^{3/2}}.$$

L ist hierin die LOSCHMIDTSche Zahl, Q die Zustandssumme, die für zweiatomige Moleküle

$$Q = \sum_{v,i} p_j e^{-\frac{E(I,v)}{kT}} \text{ ist.}$$

$E(I, v)$ stellt die Energie eines Quantenzustandes mit den Quantenzahlen I und v dar, die in erster Näherung durch die Gleichungen (4) und (4) gegeben ist. Man sieht — und das sollte gezeigt werden —, daß die Verteilungsfunktion f von der Masse abhängt, und zwar erstens im Gliede $M^{3/2}$ und zweitens in der Zustandssumme, wo sowohl die reduzierte Masse als auch das Trägheitsmoment des Moleküls eingehen.

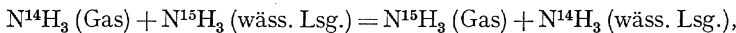
UREY und GREIF haben für eine ganze Anzahl von Reaktionen nach der skizzierten Methode die Gleichgewichtskonstanten und Trennfaktoren berechnet, wobei sie die Schwingungsfrequenzen und Trägheitsmomente der Moleküle aus spektroskopischen Daten entnommen haben; Tabelle 6

Tabelle 6. Gleichgewichtskonstanten und Trennfaktoren von Austauschreaktionen nach UREY und GREIFF (122).

	K		q	
	25° C	325° C	25° C	325° C
$\text{SO}_2^{16} + 2\text{H}_2\text{O}^{18} (g) \rightleftharpoons \text{SO}_2^{18} + 2\text{H}_2\text{O}^{16} (g)$	1,057	1,005	1,028 ¹	1,0025
$\text{SO}_2^{16} + 2\text{H}_2\text{O}^{18} (fl) \rightleftharpoons \text{SO}_2^{18} + 2\text{H}_2\text{O}^{16} (fl)$	1,028	—	1,014	—
$\text{CO}_2^{16} + 2\text{H}_2\text{O}^{18} (fl) \rightleftharpoons \text{CO}_2^{18} + 2\text{H}_2\text{O}^{16} (fl)$	1,110	1,028	1,054	1,014
$\text{C}^{12} + \text{C}^{13}\text{O} \rightleftharpoons \text{C}^{13} + \text{C}^{12}\text{O}$	1,074	1,030	1,037	1,015
$\text{Cl}_2^{37} + 2\text{HCl}^{35} \rightleftharpoons \text{Cl}_2^{35} + 2\text{HCl}^{37}$	1,006	1,0003	1,003	1,0002

gibt einen Auszug aus diesen Rechnungen. Wie man sieht, haben die Trennfaktoren, die mit solchen Austauschreaktionen zu erzielen sind, sehr kleine Werte.

Ähnlich kleine Werte des Trennfaktors liefert auch die verschiedene Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, wofür die Lösung von Ammoniak in Wasser ein Beispiel ist. Das den schweren Stickstoff enthaltende Ammoniakmolekül N^{15}H_3 hat eine größere Löslichkeit als das N^{14}H_3 , eine Tatsache, die ihren Ausdruck ebenfalls in Form einer Reaktionsgleichung finden kann:



und für die dementsprechend der Trennfaktor

$$q = \frac{(\text{N}^{15}\text{H}_3/\text{N}^{14}\text{H}_3)_{\text{wäss. Lsg.}}}{(\text{N}^{15}\text{H}_3/\text{N}^{14}\text{H}_3)_{\text{Gas}}} > 1 \text{ ist.}$$

25. Versuchsanordnung. Soll die Methode der Austauschreaktionen in wirksamer Weise, d. h. mit großem Gesamttrennfaktor, zur Isotopentrennung herangezogen werden, so ist wieder eine Hintereinanderschaltung

¹ Bei Reaktionen, an denen 2 Moleküle des austauschenden Isotops teilnehmen, ist $q = \sqrt{K}$.

von vielen Einzelprozessen nötig. Dies gelingt in ganz ähnlicher Weise wie die Rektifikation, wenn man als Reaktionspartner eine gasförmige und eine flüssige Phase verwendet und diese beiden wie im Rektifikationsprozeß im Gegenstrom aneinander vorbeiführt, was zunächst für den Fall Ammoniakgas — Ammoniaklösung beschrieben werden soll.

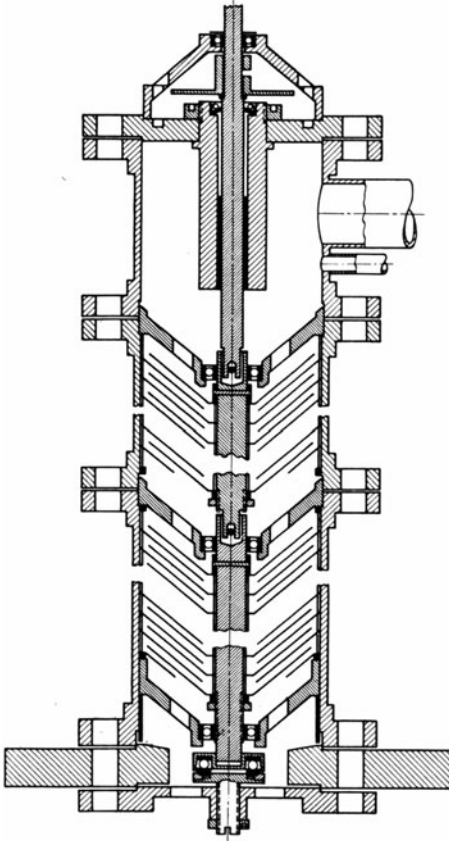


Abb. 33. Rektifikationssäule nach J. R. HUFFMANN und H. C. UREY (130).

Eine von UREY und seinen Mitarbeitern (130) zu diesem Zweck entwickelte Rektifikationssäule ist in Abb. 33 skizziert. In einem Stahlrohr von 15 cm innerem Durchmesser und 10,70 m Höhe sind 621 kegelförmige Einsätze angebracht. In der Achse dieses Rohres rotiert mit 200 bis 800 U/min eine oben, unten und zwischendurch mehrfach gelagerte Welle, die ebenfalls 621 Kegel trägt. Jeweils ein Kegelpaar vertritt die Aufgabe eines Bodens. Am oberen Ende der Säule wird ein konstanter Strom Ammoniaklösung zugeführt; er läuft auf den feststehenden Kegeln nach unten, gelangt auf den nächstfolgenden rotierenden Kegel, fließt auf diesem in einem dünnen Film nach außen und wird in feiner Verteilung abgesprüht. Am unteren Ende wird das gesamte Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben; das Lösungswasser gelangt in den Abfluß, das Ammoniak wird durch die Säule zurück zum oberen

Ende geführt. Auf seinem Wege tritt es in sehr intensiven Austausch mit der großen Oberfläche des Flüssigkeitsfilms und der zerstäubten Lösung; am oberen Ende verläßt das Gas die Säule ins Freie.

Man sieht leicht ein, daß die Säule auf diese Weise mit vollständigem Rückfluß arbeitet; ebenso viel Ammoniak wie entweicht, wird in Lösung zugeführt. Bei der oben geschlossenen Säule (vgl. § 21) tritt ein Transport an schwerem Isotop von oben nach unten auf, die Säule verarmt oben an dieser Komponente. Hier aber wird dauernd Gemisch der

natürlichen Zusammensetzung oben zugeführt, die Säule verhält sich also so, als ob am oberen Ende ein unendlich großes Anfangsvolumen angebracht wäre. Für die Trennung hat dies den großen Vorteil (vgl. Abb. 16), daß der Anreicherungsfaktor gleich dem Trennfaktor wird.

Ist wieder die schwere Komponente in geringer Konzentration vorhanden ($\sigma \ll 1$), so gilt für den Transport derselben am oberen Ende der Säule Gleichung (24), sofern nur im obersten Boden dauernd das Austauschgleichgewicht besteht, d. h. das Mischungsverhältnis des entweichenden Gases sich um den Faktor q' von dem der zugeführten Lösung unterscheidet; und zwar gilt hier die Gleichung (24) nicht nur im Anfangszustand, sondern während der ganzen Versuchsdauer bis zur Einstellung des stationären Zustandes. Der zeitliche Verlauf der Trennung (vgl. Abb. 34) wird also näherungsweise so zu beschreiben sein, daß zunächst der unterste Boden ($k=1$) seine Konzentration an schwerer Komponente erhöht, dann die weiteren Böden $k=2, 3 \dots$ (von $z=0$ bis z_0), während der Rest der Säule (oberhalb z_0) Gemisch der Ausgangskonzentration enthält. Der Teil der Säule, der bereits von der Anreicherung erfaßt ist, wird dabei eine Konzentrationsverteilung aufweisen, die einem partikulären Endzustand entspricht, d. h. für diesen Teil der Säule wird Gleichung (12) gelten. Nimmt man an, daß die Konzentration eine stetige Funktion der vom unteren Säulenende gezählten Koordinate z ist, so findet der beschriebene Sachverhalt Ausdruck in der Gleichung:

$$\int_0^{z_0} \sigma_t H^* dz - \int_0^{z_0} \sigma_0 H^* dz = T \cdot t, \quad (26)$$

wenn H^* der pro Zentimeter Säulenlänge tatsächlich von zu trennender Substanz erfüllte Raum, z_0 die Höhe der zur Zeit t bereits im partikulären Endzustand befindlichen Säule, T der Transport am oberen Ende und damit im ganzen nicht wirkenden Rest oberhalb z_0 der Säule ist; σ_0 ist die Konzentration des Ausgangsgemisches und σ_t die Konzentration am unteren Ende zur Zeit t . Setzt man den Trennfaktor $Q = q^{bz}$ ($b = \text{Zahl der Böden pro Zentimeter}$) als stetige Funktion der Koordinate z , so läßt sich unter Zuhilfenahme der Gleichung (12) die Gleichung (26) integrieren, und man erhält für die Zeitfunktion der Trennung:

$$(1 - \sigma_0) \ln \frac{(1 - \sigma_0)}{(1 - \sigma_t)} + \sigma_0 \ln \frac{\sigma_0}{\sigma_t} = \frac{Z \ln q}{H} \cdot T \cdot t = \frac{t}{\tau}. \quad (27)$$

Z ist hierin die Zahl der *wirksamen* Böden, H der Raum der *gesamten* Säule, der tatsächlich mit arbeitendem Material erfüllt ist, $T = w \cdot \sigma_0$

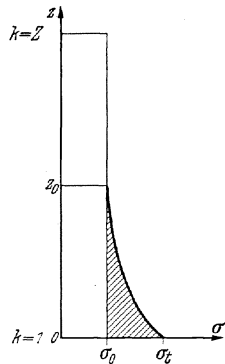


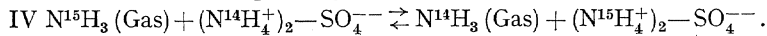
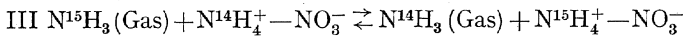
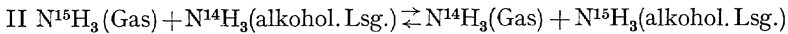
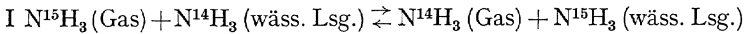
Abb. 34. Zur Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Trennung in der UREYSCHEN Rektifikationssäule.

$(1-q') \approx w \cdot \sigma_0(q-1)$ der Transport und q' der Trennfaktor des Einzelprozesses.

Die für die Trennzeit maßgebende Zeitkonstante $\tau = \frac{H}{Z \ln q} \cdot \frac{1}{\sigma_0 w (q-1)}$ ist also proportional dem Inhalt der Säule pro Boden (H/Z) und umgekehrt proportional dem Transport.

26. Abhängigkeit des Trennvorganges von den Versuchsbedingungen.

In einer Säule, die der beschriebenen in allen Teilen gleich war, jedoch nur 15 Kegelpaare enthielt, haben UREY und seine Mitarbeiter (131) die Abhängigkeit des Trennvorganges von den Versuchsbedingungen an den folgenden Austauschreaktionen näher studiert.



Bei den beiden ersten Reaktionen bewirkt die verschiedene Löslichkeit der Isotopenpartner die Trennung, während bei den beiden letzteren zu diesem Löslichkeitsunterschied noch der Austausch zwischen NH_3 in Lösung und dem NH_4^+ -Ion hinzukommt. In allen 4 Fällen ist das schwere Isotop N^{15} in der Flüssigkeit angereichert, so daß für alle 4 Reaktionen $q > 1$ ist. Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Trenneigenschaften der Rektifikationssäule in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen nach UREY (131).

Nr.	Lösung	Beschickung cm ³ /min	N ¹⁵ -Konz. am schweren Ende σ_0	Z log q	q	Z
1	NH ₄ OH	6,0	0,00396	0,0179	1,006	7
2	NH ₄ OH	6,3	399	212	1,006	8,1
3	CH ₃ OH—NH ₃	5,0	408	309	1,006	11,6
4	CH ₃ OH—NH ₃	10,2	397	186	1,006	7
5	(NH ₂) ₂ SO ₄ 5%	4,4	401	234	1,0067	8
6	(NH ₂) ₂ SO ₄ 14%	4,2	412	351	1,012	8
7	(NH ₂) ₂ SO ₄ 31%	4,4	449	725	1,021	8
8	(NH ₂) ₂ SO ₄ 34%	4,3	453	763	1,022	8

Die Säule wurde in jedem der dort aufgeführten Versuche so lange betrieben, bis sie den stationären Endzustand erreicht hatte; dann wurde die Konzentration am schweren Ende mit Hilfe eines BLEAKNEYschen Massenspektrographen bestimmt und mit diesem Wert aus Gleichung (12) der Wert $Q = \exp Z \cdot \ln q$ berechnet. Da weder die Zahl Z der wirksamen Böden noch die Größe des Trennfaktors q einzeln bestimmt werden konnten, mußte eine dieser Größen angenommen bzw. anderswoher genommen werden. Für die Reaktion I ist von ATEN und UREY

(127) mit Hilfe der RAYLEIGH-Formel Gleichung (10) ein Trennfaktor $q = 1,006$ bestimmt worden; er wurde auch für Reaktion II (Versuch 3 und 4) angenommen. Der Trennfaktor für Versuch 7 wurde aus den später zu beschreibenden Versuchen übernommen; er ergibt $Z = 8$ wirksame Böden, und diese Zahl wurde dann der Berechnung der q -Werte für die Versuche 5, 6 und 8 zugrunde gelegt. Die Tabelle zeigt folgendes: Mit zunehmender Beschickung (Versuche 3, 4) wird die wirksame Bödenzahl kleiner, weil die Einstellung des Gleichgewichts sich über eine längere Strecke der Säule hinziehen muß. Die Wirksamkeit der Reaktion IV ist besser als die von I und II, und zwar steigt der Trennfaktor

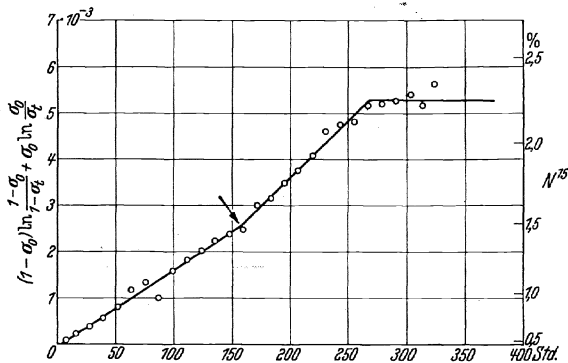


Abb. 35. Zeitlicher Verlauf der Trennung der Stickstoffisotope. Nach UREY, HUFFMANN, THODE und FOX (131).

mit steigender Konzentration der Lösung an. Ferner ergaben die Vorversuche, daß eine Erhöhung der Temperatur bei Prozeß I auf 60°C seine Wirksamkeit außerordentlich stark herabsetzt.

27. Trennung der Stickstoffisotope ($N^{14}:N^{15} = 99,62:0,38$). Mit der eingangs beschriebenen 10,60 m hohen Säule mit 621 Kegelpaaren führten UREY, HUFFMANN, THODE und FOX (131) einen Dauerversuch bis zum Eintreten des Gleichgewichtszustandes durch. Die Säule wurde mit 15 cm/min einer 35 % igen Ammoniumsulfatlösung, die mit Ammoniakgas gesättigt war, beschickt. Das Ammoniak konnte aus dieser Lösung in einer eigenen Waschsäule, die an das untere Ende der R. S. angeschlossen war, mit Natronlauge in der Hitze bis auf milliontel¹ Bruchteile ausgetrieben und der Säule wieder zugeführt werden. Der Druck in der Säule wurde vermittels einer Pumpe auf 8 cm Hg gehalten, was zu einer Verkleinerung des Inhalts H und damit der Trennzeit führte. Alle 8–12 Stunden wurde am unteren Ende eine Probe entnommen und das Mischungsverhältnis geprüft. In Abb. 35 ist der zeitliche Verlauf der Trennung aufgetragen. Abszisse ist dort die Zeit, Ordinate die linke Seite der Gleichung (27).

¹ Ein Verlust von $20 \cdot 10^{-6}$ Teilen würde den Gesamttrennfaktor bereits auf den Wert 7 begrenzen, unabhängig von der Wirksamkeit der Säule.

Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden, deren Neigung die reziproke Zeitkonstante $1/\tau$ ergibt. Zunächst ist zu erkennen, daß Gleichung (27) tatsächlich erfüllt ist. Das Herausfallen einzelner Meßpunkte aus der Geraden war jedesmal durch Störungen im Betrieb hervorgerufen. Nach etwa 160 Stunden ist der Lösung 5% Methylalkohol dauernd beigegeben worden; es zeigt sich ein Steilerwerden der Kurve — eine Verringerung der Zeitkonstanten — was auf die Auflösung eines Ölfilms, der auf der Flüssigkeitsoberfläche die Austauschreaktion behinderte; zurückzuführen ist. Nach 260 Stunden tritt bei einer Konzentration von 2,35% N^{15} am schweren Ende der stationäre Endzustand ein.

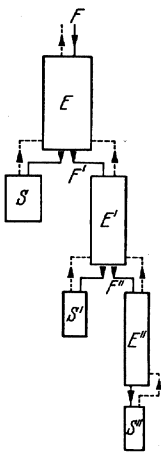


Abb. 36. Kaskadensäule mit konstantem Transport.

Nach H. G. THODE und H. C. UREY (137).

Zur Bestimmung von q in diesem Versuch bestehen mehrere Möglichkeiten. Nach Gleichung (23) ergibt sich aus dem Mischungsverhältnis der zugeführten Lösung und dem des oben entweichenden Gases der Trennfaktor; 10 Proben ergaben einen Mittelwert $q = 1,023$. Aus der gesamten von niedriger auf höhere Konzentration gebrachten Menge N^{15} kann man den Transport und hieraus nach Gleichung (24) ebenfalls q berechnen, was zu einem Wert von $q = 1,021$ führt. Da der natürliche Stickstoff 0,38% N^{15} und der am unteren Säulenende gewonnene 2,35% N^{15} enthält, ist der Gesamttrennfaktor der Säule $Q = 6,5$; dies ergibt mit einem Trennfaktor $q = 1,022$ $Z_w = 85$ wirksame Böden ($Z = 621!$).

Als Endprodukt aus zwei solchen Dauerversuchen wurden schließlich 61 g NH_4Cl mit 2,5% N^{15} , 244 g NH_4Cl mit 2% N^{15} und 1087 g NH_4Cl mit 0,7—1,5% N^{15} gewonnen.

Die Vergrößerung des Gesamttrennfaktors ist nur möglich durch eine Vergrößerung der Zahl der Böden, also durch eine Verlängerung der Säule. Da der Transport bei gegebener Beschickung durch die Konzentration der schweren Komponente am oberen Ende der Säule gegeben ist, also durch die Konzentration im natürlichen Gemisch, ist es vorteilhaft — schon in der ersten HERTZschen Apparatur wurde dieses Prinzip angewendet — eine kaskadenförmige Anordnung von Säulen zu verwenden, wie sie Abb. 36 darstellt. Säule E wird mit F ccm Lösung beschickt; sie soll die Konzentration im Endzustand um den Faktor $Q = 10$ erhöhen. Dann werden $F/10$ ccm des Produkts der Säule E einer kleineren Säule E' zugeführt, $9/10 F$ hingegen gelangen in die Waschsäule S , wo das Ammoniak ausgetrieben und zur Säule E zurückgeführt wird. Der Transport in Säule E' ist damit im stationären Endzustand gleich dem in Säule E gemacht: $w' = w/10$, $\sigma'_0 = 10 \sigma_0$. Am Ende der 2. Säule, die ebenfalls $Q = 10$ leisten soll, verfährt man ebenso: $F'/10$ gelangen in die Säule E'' , während $9/10 F'$ wieder vom Ammoniak befreit werden, das dann durch E' und E zurück zum oberen Ende von E strömt.

Will man am Ende der 3. Säule die Kaskade abbrechen, so läßt man die gesamte ausfließende Lösung in einer Waschsäule S'' vom Ammoniak befreien und führt dieses durch E'' , E' , E zurück. Die Kaskade arbeitet auf diese Weise mit totalem Rückfluß und konstantem Transport durch alle Glieder. Aus Gleichung (27) folgt ferner, daß die Einstellzeit bis zur Erreichung des Endzustandes für die kleinere Säule ungefähr die gleiche ist wie für die große, da $(H/Z)' = \frac{1}{10} (H/Z)$, $\sigma'_0 = 10 \sigma_0$.

THODE und UREY (137) haben nach diesem Prinzip eine äußerst wirksame Trennkaskade aufstellen können. Sie besteht aus: $4 \cdot 4,5 + 1,5$ m Glasrohr von 7 cm innerem Durchmesser (Säule E), $2 \cdot 4,5 + 3,0$ m Glasrohr von 2,2 cm innerem Durchmesser (Säule E') und $4,5 + 3,5$ m Glasrohr von 1 cm innerem Durchmesser (Säule E''). Alle Rohre sind mit Glasspiralen verschiedener Größe gefüllt, über die die Flüssigkeit wie über ein Gradierwerk herunterläuft¹. Die einzelnen Glasrohre stehen nebeneinander senkrecht in einem Raum. Die Überführung der Flüssigkeit von dem unteren Ende des einen Rohres zum oberen Ende des nächsten Rohres geschieht durch Pumpen.

Tabelle 8. Trennfaktoren der Kaskadensäule nach THODE und UREY (137).

Säule	Trennfaktor der Säule	% N^{15} am unteren Ende der Säule
E	7,04	2,61
E'	8,7	18,9
E''	11,5	72,8
Gesamt	702	

Die einzelnen Säulen sind getrennt auf ihre Wirksamkeit geprüft worden und erhalten dementsprechend nach Hintereinanderschaltung folgende Beschickung: Säule E 70 ccm/min einer Lösung von Ammoniumnitrat (60 Gewichtsprozent), Säule E' 7,5 ccm/min Lösung aus Säule E und Säule E'' 0,85 ccm/min aus Säule E' . Der Druck in Säule E wird auf 5 cm, der in E' und E'' auf 8 cm Hg gehalten. Mit diesen Betriebsbedingungen erreicht die Kaskade in etwa 30 Tagen einen Gleichgewichtszustand, der in Tabelle 8 wiedergegeben ist. Nach Erreichung dieses stationären Zustandes können bei dauernder Entnahme am unteren Ende von E'' täglich 2,2 g Stickstoff mit 70,6% N^{15} am schweren Ende der Säule E'' abgezapft werden².

28. Anreicherungsversuche an anderen Isotopengemischen. *Kohlenstoff* ($C^{12}:C^{13} \approx 99:1$). UREY, ATEN und KESTON (28) haben in der R. S. mit 621 Kegelpaaren bei einer Beschickung mit 50 ccm/min einer $KHCO_3$ -Lösung, Austreiben des CO_2 aus der Lösung am unteren Ende mit H_2SO_4 und Rückführung des CO_2 -Stromes durch die Säule in

¹ Von eigentlichen Böden kann man hierbei natürlich nicht mehr sprechen. Die Wirkung der Säule wird aber trotzdem durch eine „wirksame Bödenzahl“ pro Zentimeter Säulenlänge beschrieben werden können.

² In diesem Falle arbeitet die Säule nicht mehr mit totalem Rückfluß, worauf auch die geringe Verschlechterung des Mischungsverhältnisses des Endprodukts (70,6% N^{15} gegen 72,8% N^{15} im stationären Endzustand bei totalem Rückfluß) zurückzuführen ist.

45 Stunden eine KHCO_3 -Lösung mit 1,36% C^{13} ($V_{13}^{12} = 72$) gegenüber 1% C^{13} ($V_{13}^{12} = 100$) im natürlichen Gemisch erhalten. Der Trennfaktor des Einzelprozesses ergab sich hieraus zu 1,013; er konnte erst dadurch so groß gemacht werden, daß der Lösung ein reaktionsbeschleunigendes Enzym (Kohlensäureanhydrase) zugesetzt wurde.

Eine noch etwas wirksamere Austauschreaktion haben ROBERTS, THODE und UREY (136) in dem Gleichgewicht HCN (Gas) \rightleftharpoons NaCN (Lsg.) gefunden, das für Kohlenstoff einen Trennfaktor $q = 0,985$ und für Stickstoff $q = 1,003$ ergibt. Der schwere Kohlenstoff geht bei dieser Reaktion im Gegensatz zu allem bisher Bekannten in die Gasphase ($q < 1!$).

Schwefel ($\text{S}^{32} : \text{S}^{33} : \text{S}^{34} = 96:1:3$). Eine Anreicherung des Schwefelisotops S^{34} erzielten THODE, GORHAM und UREY (134) mit Hilfe der Austauschreaktion NaHSO_4 (Lsg.) \rightleftharpoons SO_2 (Gas) im 3. Glied (E'') der oben beschriebenen Kaskade in 7 Tagen. Das Ergebnis war ein Isotopengemisch mit 6,8% S^{34} ($V_{34}^{32} = 14$ gegen $V_{34}^{32 \text{ natürl}} = 32$), woraus sich der Trennfaktor der Einzelprozesse zu 1,015 ergibt.

E. Trennung durch Thermodiffusion (Trennröhrverfahren).

29. Wirkungsweise. CHAPMAN (141) und ENSKOG (139, 140) haben unabhängig voneinander auf einen Effekt hingewiesen, der von DOOTSON auch tatsächlich beobachtet werden konnte; er besteht darin, daß in einem Gasgemisch bei der Aufrechterhaltung eines Temperaturgradienten auch ein Konzentrationsgradient auftritt, der im Gleichgewicht gegeben ist durch die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_{\text{Gleichgew.}} = -\kappa \frac{\partial \ln T}{\partial x}. \quad (28)$$

Auf Grund dieses Effektes tritt bei Herstellung eines Temperaturgradienten im Gemisch ein Diffusionsstrom auf:

$$S = -D \frac{\partial \sigma}{\partial x} - \frac{D}{T} \kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial x},$$

der gerade bei Erfüllung der Bedingung (28) Null wird. Die Proportionalitätskonstante κ in dieser Gleichung wird als Thermodiffusionskonstante bezeichnet. Sie ist massen- und konzentrationsabhängig; für 2 Isotope mit den Massen m_1 und m_2 gilt nach CHAPMAN die Näherungsformel:

$$\kappa = \frac{17}{3} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \frac{\sigma(1 - \sigma)}{9,15 - 8,25 \sigma(1 - \sigma)}, \quad (28a)$$

die für den Fall, daß die schwere Komponente nur in geringer Menge vorhanden ist — dieser soll im folgenden allein betrachtet werden¹ — die Form annimmt:

$$\kappa \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \cdot \sigma.$$

¹ Eine für die Isotopentrennung sehr bedeutsame Tatsache enthält Gleichung (28a). Wie man sieht, enthält die Thermodiffusionskonstante das Produkt $\sigma \cdot \lambda$, ist also am größten für ein Mischungsverhältnis $V_L^s = 1$ und wird viel kleiner, wenn die Konzentration eines der Isotope klein wird.

In einem Temperaturfeld tritt also eine partielle Entmischung des Gasgemisches auf, die aber gerade im Fall der Isotopen außerordentlich klein ist. Betrachtet man einen kubischen Kasten (Abb. 37), dessen untere Wand auf der Temperatur T_k und dessen obere Wand auf der Temperatur T_w gehalten wird, so gibt Gleichung (28) für diesen Fall einen Konzentrationsunterschied:

$$\sigma_k - \sigma_w = \bar{\sigma} \frac{2}{3} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \ln \frac{T_w}{T_k},$$

aus dem man leicht den Trennfaktor einer solchen Zelle zu

$$q = \frac{\sigma_k}{\sigma_w} = 1 + \frac{\bar{\sigma}}{\sigma_w} \cdot \frac{2}{3} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \ln \frac{T_w}{T_k}$$

findet. Da sich σ_w von der mittleren Ausgangskonzentration $\bar{\sigma}$ kaum unterscheidet, kann $\bar{\sigma}/\sigma_w = 1$ gesetzt werden, also

$$q = 1 + \frac{2}{3} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \ln \frac{T_w}{T_k}. \tag{29}$$

Für ein natürliches Neongemisch ($v_{22}^{20} = 9$) ergibt Gleichung (29) bei den Temperaturen $T_w = 900^\circ \text{K}$, $T_k = 300^\circ \text{K}$, $q = 1,035$.

Man sieht aus diesem Beispiel, daß der Trennfaktor des Thermodiffusionsprozesses in der gleichen Größenordnung wie die Trennfaktoren der früher besprochenen Prozesse liegt, daß also auch hier nur eine geeignete Wiederholung des Einzelprozesses zu einer wirksamen Isotopentrennung führen kann. Zu diesem Zweck stellt man in geeigneter Weise eine Anzahl Kammern der Abb. 37 nebeneinander (Abb. 38) und sorgt dafür, daß jede Kammer — genau wie es beim

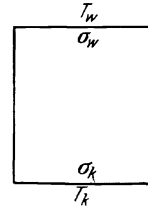


Abb. 37. Thermodiffusionszelle.

HERTZschen Verfahren und beim Rektifikationsprozeß besprochen wurde — leichtes Gemisch an den linken Nachbarn abgibt bzw. vom rechten Nachbarn empfängt und schweres Gemisch an den rechten Nachbarn abgibt bzw. vom linken empfängt, daß also eine Strömung in der Pfeilrichtung durch die Kammern fließt. Dann kann man die an der R. S. durchgeführten Betrachtungen wörtlich auf dieses Modell übertragen. Im Anfang der Trennung geschieht in den mittleren Kammern — immer vorausgesetzt, daß das Thermodiffusionsgleichgewicht in den einzelnen Kammern nicht gestört wird — keine Änderung der Konzentration, da zu- und abfließendes Gemisch oben und unten gleiche Zusammensetzung haben. An den Enden hingegen tritt eine Anreicherung an schwerer bzw. leichter Komponente auf, bedingt durch einen Transport $T = w \cdot \sigma (q - 1)$ an diesen Enden.

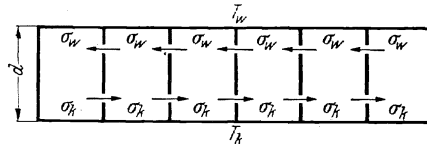


Abb. 38. Schema einer Apparatur zur Isotopentrennung durch Thermodiffusion. Hintereinanderschaltung mehrerer Einzelglieder. Nach W. KUHN und H. MARTIN (vgl. Anm. 1, S. 208).

Der stationäre Endzustand wird wiederum dadurch gekennzeichnet sein, daß zwischen dem schweren und dem leichten Ende ein Unterschied

in den Mischungsverhältnissen:

$$\frac{\sigma_S/1-\sigma_S}{\sigma_L/1-\sigma_L} = Q = q^Z$$

besteht, wo Z die Zahl der Glieder und σ_S bzw. σ_L die Konzentrationen der schweren Komponente am schweren bzw. leichten Ende sind. Bei geeigneter Wahl der Endvolumina — großes Endvolumen am leichten Ende und Volumen Null am schweren Ende — wird sich sogar die Zeitgleichung der Trennung Gleichung (27) in einer Näherung, die durch die Einstellung des Thermodiffusionsgleichgewichtes gegeben ist, auf den Vorgang übertragen lassen.

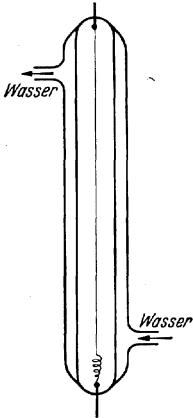


Abb. 39. Trennrohr. Nach K. CLUSIUS und G. DICKEL (143).

Die gleichzeitige Herstellung eines Temperaturgradienten und einer Umlaufströmung haben CLUSIUS und DICKEL (143) in der in Abb. 39 dargestellten äußerst einfachen und billigen Anordnung erreicht. In einer senkrecht gestellten Glasröhre, die von einem wassergekühlten Mantel umgeben ist, ist axial ein geheizter Draht ausgespannt. Das Rohr ist mit dem zu trennenden Gemisch von Atmosphärendruck gefüllt. Zwischen dem Heizdraht und der kalten Wand stellt sich der für die Erzeugung des Thermodiffusions-effektes nötige Temperaturgradient ein; das warme Gas am Draht steigt hoch, das kalte an der Wand sinkt nach unten, es entsteht also durch Thermosyphonwirkung die gewünschte Umlaufströmung.

Eine sehr einfache und durchsichtige Theorie von KUHN und MARTIN¹ ersetzt Draht bzw. Rohr durch eine heiße bzw. kalte ebene Wand im Abstand d und läßt einen Gasstrom von der Breite $d/2$ mit der Geschwindigkeit u nach oben bzw. unten strömen. Die Bilanz zwischen Konvektionsstrom und Diffusionsstrom in der Strömungsrichtung und Thermodiffusionsstrom quer zur Strömungsrichtung ergibt dann folgende Aussagen: 1. Der Gesamt-trennfaktor (für kleine σ) ist

$$Q = \sigma_S/\sigma_L = q^{h/2d},$$

wo h die Höhe der Anordnung bedeutet; d. h. im oben gewählten Bild (Abb. 38) ist die Breite einer Kammer = 2mal ihrer Höhe d zu machen; bzw. die „Zahl der Böden“ ist $Z = h/2d$. 2. Die für die Erreichung eines möglichst großen Gesamttrennfaktors günstigste Konvektionsgeschwindigkeit u ist so zu wählen, daß sie gleich der Diffusionsgeschwindigkeit $v = d/\tau_D$ eines Teilchens wird; τ_D ist dabei die Zeit, die es zur Diffusion von der kalten zur heißen Wand braucht. Hieraus können Schlüsse über die Dimensionierung der Anordnung gezogen werden.

¹ Vorgetragen im Physikalischen und Chemischen Kolloquium der Universität Kiel. Herrn Prof. KUHN und Herrn Dr. MARTIN danke ich für die Überlassung des Manuskripts.

Eine genauere Theorie unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung im Diffusionsstrom haben WALDMANN (150) und später FURRY, CLARK JONES und ONSAGER (150a) aufgestellt.

30. Ergebnisse¹. *Chlor* ($\text{Cl}^{35}:\text{Cl}^{37} = 76:24$): CLUSIUS und DICKEL (144) konnten mit dem von ihnen angegebenen Verfahren — neben einer Anzahl beträchtlicher Anreicherungen bei anderen Gas- und Isotopengemischen — in einem 36 m langen Trennrohr die Chlorisotope in Form von HCl weitgehend trennen. Auf der schweren Seite erhielten sie täglich 8 cm³ Chlorwasserstoff mit einem Gehalt von 99,4% Cl^{37} , auf der leichten täglich 25 cm³ mit einem Gehalt von 95,5% Cl^{35} . Neuerdings gelang ihnen (144a) auch die Isolierung des leichten Isotops Cl^{35} vom Atomgewicht 34,971 in einem 20 m langen Trennrohr. Bei einer täglichen Entnahme von 28 cm³ HCl am leichten Ende erhielten sie ein Produkt vom Atomgewicht 35,021, bei einer Entnahme von 16 cm³ täglich ein solches vom Atomgewicht 34,979, welches letzteres einem Gehalt von 99,6% Cl^{35} entspricht.

Kohlenstoff ($\text{C}^{12}:\text{C}^{13} \approx 99:1$): Über Versuche zur Trennung der Kohlenstoffisotope nach dem Trennrohrverfahren, die von G. G. JORIS ausgeführt wurden, berichtete H. S. TAYLOR (145a). JORIS arbeitete mit Methan von verschiedenen Drucken in verschiedenen dimensionierten Trennröhren; insbesondere verwendete er auch die Anordnung von BREWER und BRAMLEY (145), die den Draht durch ein geheiztes Rohr, das konzentrisch in einem gekühlten Rohr steht, ersetzten. Er fand, daß die Trennwirkung bei etwa 20–30 cm Hg in dem von ihm untersuchten Bereich ein Optimum erreichte. In einem Rohr von 1,5 m Länge, 7,5 mm Abstand zwischen heißer und kalter Wand, einer mittleren Temperatur von 400° K und einer Temperaturdifferenz von 450° stellte sich nach 1 Std. ein Gleichgewicht mit einem Gesamttrennfaktor $Q = 1,21$ ein. Röhre verschiedener Dimensionen mit 3 m Länge lieferten bestenfalls in 5 Std. $Q = 2$. Schließlich wurde in einem 12 m langen Eisenrohr mit axial gespanntem Draht in 48 Std. bei 6 Amp. Heizstrom ein Gesamttrennfaktor $Q = 3$ und bei 9 Amp. $Q = 20$ gefunden. Im letzteren Falle enthielt das untere (schwere) Ende 2,1% C^{13} und das obere (leichte) Ende 0,1% C^{13} . Irgendwelche Endvolumina wurden in diesen Versuchen nicht verwendet.

Xenon ($\text{X}^{124}:\text{X}^{126}:\text{X}^{128}:\text{X}^{129}:\text{X}^{130}:\text{X}^{131}:\text{X}^{132}:\text{X}^{134}:\text{X}^{136} = 0,094:0,088:1,91:26,23:4,06:21,18:26,98:10,55:8,95$). W. GROTH (147) erhielt in einem CLUSIUSschen Trennrohr von 2,5 m Länge und 0,5 cm innerem Durchmesser bei einer Drahttemperatur von 1750° in 160 Std. eine Differenz der Atomgewichte zwischen schwerem und leichtem Ende von 1,57 Einheiten, was er durch eine Analyse nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode feststellte.

¹ Diese liegen bisher nur in kurzen, vorläufigen Mitteilungen ohne nähere Angaben über Einzelheiten der Versuchsanordnungen vor.

Weitere Versuche. Auch auf *Flüssigkeitsgemische und flüssige Isotopengemische* wurde das Verfahren bereits mit Erfolg angewandt. CLUSIUS und DICKEL (144) konnten in einem 20 mm breiten und 1 mm weiten Blechkasten von 1,5 m Länge, dessen eine Seite durch Dampf geheizt, dessen andere Seite durch kaltes Wasser gekühlt wurde, ein $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ -Gemisch bei einer Temperaturdifferenz von 80° in 8 Stunden in seiner Zusammensetzung so verschieben, daß am unteren Ende ein D_2O -Gehalt von 64,5% und am oberen ein solcher von 62,9% auftrat. KORSCHING und WIRTZ (148, 149) erzielten in *Flüssigkeitsgemischen* recht erhebliche Verschiebungen im Mischungsverhältnis. Auch bei den Isotopen des Zinks ($\text{Zn}^{64} : \text{Zn}^{66} : \text{Zn}^{67} : \text{Zn}^{68} : \text{Zn}^{70} = 50,9 : 27,3 : 3,9 : 17,4 : 0,5$) gelang ihnen eine Anreicherung; sie füllten zwischen 2 Platten von 90 cm Länge und $d = 0,025$ cm Abstand, zwischen denen eine Temperaturdifferenz von 50° aufrechterhalten wurde, eine ZnSO_4 -Lösung und fanden, ausgehend vom natürlichen $V_{68}^{64} = 2,93$, am schweren Ende $V_{68}^{64} = 2,7$ und am leichten Ende $V_{68}^{64} = 3,2$.

F. Trennung nach dem Schleuderverfahren (Zentrifuge).

31. Wirkungsweise. In einem Beschleunigungsfeld beliebiger Art nimmt ein homogenes Gas eine örtlich variable Dichteverteilung an. Im Falle des Zentrifugalfeldes ist diese Dichteverteilung leicht anzugeben. Ist ρ die Dichte, p der Druck, ω die Winkelgeschwindigkeit und r der Radius des Feldes, dann ist — bei Vermeidung von Konvektion — der Zuwachs des Drucks längs r :

$$d p = \rho \cdot d r \cdot r \cdot \omega^2; \quad (29)$$

andererseits gilt für ein ideales Gas mit dem Molekulargewicht M die Gasgleichung:

$$p = \frac{RT}{M} \cdot \rho. \quad (30)$$

Aus (29) und (30) folgt bei konstanter Temperatur im ganzen Feld durch Integration sofort für die Druckverteilung:

$$p = p_0 e^{\frac{M \omega^2 r^2}{2RT}}$$

bzw. für die Zahl der Teilchen pro Kubikzentimeter

$$n = n_0 \cdot e^{\frac{M \omega^2 r^2}{2RT}}. \quad (31)$$

Betrachtet man nicht ein homogenes Gas, sondern ein Gasgemisch, so wird im Zentrifugalfeld nur dann ein stationärer Zustand herrschen, wenn für jede Komponente des Gemisches der Zustand stationär ist, also die Gleichung (31) für die Komponente L mit dem Molekulargewicht M_L als auch für die Komponente S mit dem Molekulargewicht M_S einzeln gilt. Dann wird aber, wenn in der Achse $(n_L)_0$ bzw. $(n_S)_0$ Moleküle pro

Kubikzentimeter vorhanden sind, in der Entfernung r von der Achse das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten ein anderes sein, und zwar wird

$$\frac{n_S}{n_L} = \frac{(n_S)_0}{(n_L)_0} e^{\frac{(M_S - M_L) \omega^2 r^2}{2 RT}} \quad (31 a)$$

sein. Im Sinne der früheren Definition des Trennfaktors besteht also zwischen Achse $r=0$ und Peripherie $r=R$ des Feldes ein Trennfaktor

$$q = \frac{n_S/n_L}{(n_S)_0/(n_L)_0} = e^{\frac{(M_S - M_L) \omega^2 R^2}{2 RT}}, \quad (32)$$

und damit ist die Möglichkeit gegeben, durch Zentrifugieren Gas- und Isotopengemische zu trennen¹.

Während bei den allermeisten anderen Verfahren der Trennfaktor von irgendeiner Potenz des Massenverhältnisses abhängt, also mit wachsendem Atomgewicht der zu trennenden Elemente rasch kleiner wird, hängt er hier, wie Gleichung (32) zeigt, von der Massendifferenz der beiden Komponenten ab. Das ist für die Isotopentrennung von elementarer Bedeutung; denn das Schleuderverfahren ist hiernach für die leichten und schweren Elemente gleich wirksam, und zwar gleichgültig, ob das Element als solches oder in einer noch so komplizierten organischen oder anorganischen Verbindung hohen Atomgewichts vorliegt. Man wird also für jedes Element eine Verbindung finden können, die bei den gewünschten Versuchstemperaturen in Gas- oder Dampfform vorliegt und damit der Anwendung des Verfahrens zugänglich ist. Die Versuchstemperatur wird man dabei möglichst niedrig wählen, da der Trennfaktor nach Maßgabe der Gleichung (32) um so größer wird, je kleiner die Temperatur ist.

Schließlich ist der Trennfaktor eine Funktion der Größe $\omega^2 r^2$, also der Umfangsgeschwindigkeit v der Zentrifuge. Ihr Höchstwert ist, wie eine Festigkeitsbetrachtung zeigt, allein gegeben durch die Bruchfestigkeit des Werkstoffes. Bei Verwendung der besten heute zur Verfügung stehenden Chrom-Molybdänstähle liegt diese Grenze etwa

Tabelle 9. Trennfaktoren für verschiedene Massendifferenzen und Temperaturen, bei einer Umfangsgeschwindigkeit von $v = 5 \cdot 10^4$ cm/sec. [Nach J. W. BEAMS (4)].

$M_S - M_L$	300° K	200° K	90° K	20° K
1	1,05	1,08	1,18	2,13
2	1,11	1,16	1,40	4,53
3	1,16	1,25	1,65	9,68
4	1,22	1,35	1,95	20,7

¹ Für flüssige Gemische, insbesondere suspendierte Lösungen, wurde theoretisch und experimentell eine ganz analoge Beziehung gefunden; hier soll nur auf Gasgemische näher eingegangen werden.

bei $v = 8 \cdot 10^4$ cm/sec. In Tabelle 9, die den Trennfaktor q in Abhängigkeit der Massendifferenz der Isotope und der Temperatur gibt, ist deshalb eine Umfangsgeschwindigkeit $v = 5 \cdot 10^4$ cm/sec in Rechnung gesetzt.

32. Ultrazentrifuge für Isotopentrennung. Die wirksame Trennung von Isotopen durch Zentrifugieren im Einzelprozeß ist, wie eben gezeigt wurde, an die Erzeugung äußerst hoher Umfangsgeschwindigkeiten, d. h. an die Durchbildung einer geeigneten Ultrazentrifuge, gebunden. Abb. 40 zeigt eine solche von BEAMS und seinen Mitarbeitern für diesen Zweck entwickelte Ultrazentrifuge¹. In einer evakuierbaren Kammer V sitzt der Läufer R , der aus einem etwa 30 cm langen Chrom-Molybdänrohr von 10 cm äußerem Durchmesser und 12 mm Wandstärke besteht und durch 2 Deckel K_1 und K_2 verschlossen ist. Er wird durch 2 flexible Röhrchen S_1 und $S_2 + S_3$ (ineinander) getragen; diese Röhrchen sind durch die Preßölstopfbuchsen G_1 und G_2 durch Deckel und Boden der Kammer V durchgeführt.

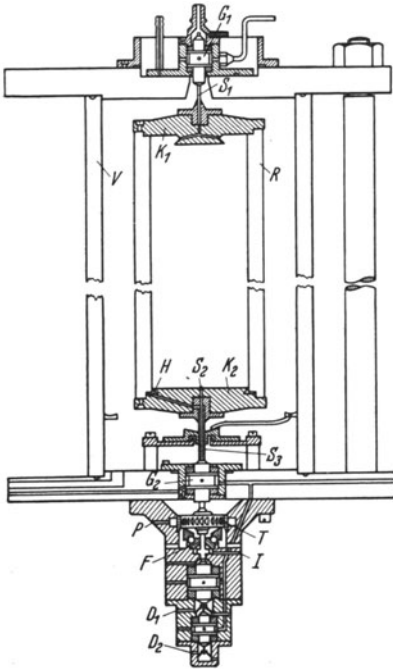


Abb. 40. Ultrazentrifuge zur Isotopentrennung.
Nach J. W. BEAMS (4).

Die axiale Lagerung des Läufers erfolgt durch das kalottenförmige Spurlager F , das von unten durch den Kanal I mit Preßluft angeblasen wird. Die Stärke des Preßluftstromes ist so gewählt, daß der gesamte Läufer durch den Staudruck getragen wird. Zwischen den Gleitflächen des Spurlagers F sitzt also ein Luftpolster, wodurch die Reibung in diesem Lager äußerst gering wird. Der Antrieb des Läufers erfolgt durch die Preßluftturbine T über die Einlaßöffnung P .

Das zu trennende Gasgemisch wird durch S_1 zugeführt und kann am Boden von R in 2 Fraktionen abgenommen werden: Die schwere am Rande durch den Kanal H und das Rohr S_3 am Auslaß D_1 , die leichte in der Mitte durch S_2 und den Auslaß D_2 .

33. Ausführung der Trennung; Ergebnisse. Tabelle 9 zeigt, daß unter normalen Versuchsbedingungen — langsame Einführung eines

¹ Bezüglich aller Einzelheiten moderner, insbesondere dem vorliegenden Zweck dienender Ultrazentrifugen wird auf den vor kurzem erschienenen zusammenfassenden Bericht von J. W. BEAMS über „Höchstgeschwindigkeits-Ultrazentrifugen“ verwiesen (4).

Gasgemisches durch S_1 , langsame Entnahme der schweren bzw. leichten Fraktion durch S_2 bzw. S_3 — die Verschiebung des Mischungsverhältnisses in der Zentrifuge äußerst gering ist. Deshalb hat bereits MULLIKEN (56) vorgeschlagen, die Zentrifugierung mit einer Verdampfung zu vereinigen und auf diese Weise zu höheren Anreicherungen zu kommen. Der Prozeß geht folgendermaßen vor sich: Der Läufer der Zentrifuge wird teilweise mit einem Flüssigkeitsgemisch (z. B. CCl_4) gefüllt und in Rotation versetzt. Unmittelbar an der Oberfläche der Flüssigkeit, die sich bei rotierendem Läufer an die Läuferwand anlegt, ist der Dampfdruck der beiden Isotopenkomponenten — bis auf den vernachlässigbaren früher besprochenen Isotopieeffekt — gleich. In der Dampf-atmosphäre tritt aber eine Trennung auf, derart daß in der Achse der Dampfdruck der schweren Komponente gemäß Gleichung (31a) stets kleiner ist als derjenige der leichten. Pumpt man in der Achse das dort befindliche Gemisch dauernd ab, so daß, ausgehend von V_0 ccm Flüssigkeit, nach einer bestimmten Zeit nur noch V ccm übrig sind, wobei man dafür sorgen muß, daß stets das durch Gleichung (31a) beschriebene Sedimentationsgleichgewicht aufrecht erhalten wird, so werden Anfangs- und Endzustand wieder — wie früher — durch die RAYLEIGH-Gleichung verbunden sein:

$$\frac{[L_0]}{[L]} \left(\frac{[S]}{[S]_0} \right)^q = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{q-1}, \quad (10)$$

wo q jetzt das Verhältnis der Dampfdrucke in der Achse, also der durch Gleichung (32) definierte Trennfaktor ist.

SKARSTROM, CARR und BEAMS (159) haben auf diese Weise 30mal hintereinander 105 ccm CCl_4 in der oben beschriebenen Zentrifuge bei 1000 U/sec — durch stetiges Abpumpen von $\frac{1}{2}$ ccm Flüssigkeit/min durch das Rohr S_1 — auf den 30. Teil eingengt und anschließend die hierbei gewonnenen 105 ccm Rückstand abermals auf den 30. Teil verringert. Das nach dem 2. Prozeß aus dem Läufer entnommene CCl_4 hatte ein Mischungsverhältnis von $V_{37}^{35} = 2,93$ gegenüber $V_{37}^{35} = 3,08$ beim natürlichen Chlor.

G. Massenspektroskopische Trennung.

Der Massenspektrograph in jeder seiner Formen ist nichts anderes als ein Apparat zur Trennung von Isotopen, mit dem man diese in beliebiger Reinheit gewinnen kann, wenn man an die Stelle der photographischen Platte oder des Faradaykäfigs einen Auffänger stellt. Bei den in der Isotopenforschung gebräuchlichen Apparaten sind jedoch die auf diese Weise erzielbaren Mengen außerordentlich klein — nur von der Größenordnung 10^{-9} bis 10^{-10} g/Std. —, so daß es notwendig ist, für die Zwecke der Isotopentrennung eigene Konstruktionsprinzipien zu verfolgen.

34. Prinzipielle Gesichtspunkte für Massenspektrographen hoher Intensität. Seit man gelernt hat, die Bewegung von elektrisch geladenen

Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern in Analogie zur geometrischen Optik zu beschreiben, stellt sich das Problem der Massenspektroskopie folgendermaßen dar: Ein Spalt S wird mit Ionen verschiedener Masse und Geschwindigkeit beleuchtet. Ein vom Spalt ausgehendes Bündel geringer Divergenz durchläuft eine geeignete Kombination einer elektrischen und magnetischen Zylinderlinse und wird dabei derart zerlegt, daß Teilchen einer ganz bestimmten Masse jeweils ein Bild des Spaltes S entwerfen.

Eine magnetische Zylinderlinse in diesem Sinne wird z. B. dargestellt durch die in Abb. 41 wiedergegebene Begrenzung eines zur Zeichenebene senkrechten magnetischen Feldes. Ein Teilchen der Masse m_0 und der

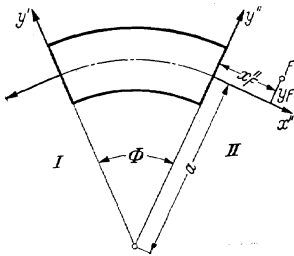


Abb. 41. Magnetische Zylinderlinse.
Nach R. HERZOG (170a).

Geschwindigkeit v_0 läuft längs der x' -Achse, gelangt durch die y' -Ebene in das durch entsprechend geformte Polschuhe erzeugte magnetische Feld, durchläuft eine Kreisbahn vom Radius a (was durch geeignete Wahl der magnetischen Feldstärke immer zu erzielen ist) und verläßt das Feld nach Durchlaufen des Polarwinkels Φ wieder durch die Ebene y'' , um seinen Weg längs der Achse x'' fortzusetzen. Solch eine Anordnung hat, wie

HERZOG (170a) gezeigt hat, die Eigenschaft, den Raum I punktweise in den Raum II abzubilden. Sie besitzt einen Brennpunkt für alle im Raum I parallel x' verlaufenden Teilchenbahnen mit der Abszisse $x''_F = a \cdot \text{ctg } \Phi$; dieser liegt jedoch nur für die ausgezeichnete Masse m_0 auf der x'' -Achse, während für eine Masse $m = m_0 \cdot (1 + \gamma)$ seine Ordinate $y_F = a \cdot \gamma$ ist. Die Brennweite der Anordnung beträgt $f = a / \sin \Phi$.

Will man einen Massenspektrographen bauen mit dem Ziel, Isotope in wägbarer Menge zu gewinnen, so ist folgendes zu beachten. Die zur Verfügung stehenden Ionenquellen liefern alle eine nur relativ kleine spezifische Emission, ihre Fläche muß daher zur Erzielung hoher Gesamtstromstärke möglichst groß gemacht werden. Deshalb muß an die Stelle des Spaltes eine möglichst große emittierende Fläche treten, und diese ist durch geeignete Zusammenstellung einer elektrischen und magnetischen Linse so abzubilden, daß die in der Bildebene des Spektrographen austretenden isotopen Ionenbündel gerade voneinander getrennt sind.

Beleuchtet man eine magnetische Zylinderlinse mit einem breiten Ionenbündel, dessen Strahlen die maximale Neigung α gegen die x' -Achse haben, so erhält man in der Brennebene ein Bild — der im Unendlichen liegenden Ionenquelle — von der Größe $y = f \cdot \text{tg } \alpha$. Enthält das Bündel 2 isotope Ionenarten der Massen m_0 und $m_1 = m_0 \cdot (1 + \gamma)$, so entstehen nebeneinander 2 Bilder im Abstand $y_F = a \cdot \gamma$. Sollen sich diese Bilder nicht überschneiden, d. h. also, sollen die Isotope m_0 und m_1 voneinander getrennt werden, so muß $y = f \cdot \text{tg } \alpha \leq y_F / 2$ sein, d. h. der

Winkel α , den die beleuchtende Strahlung mit der Achse bildet, darf nicht größer als $\operatorname{tg} \alpha = \gamma_F/2f$ sein. Immer konstante Geschwindigkeiten v_0 aller Teilchen vorausgesetzt, erhält man also die Beziehung:

$$\operatorname{tg} \alpha \leq \frac{a \cdot \gamma}{2a} \cdot \sin \Phi = \operatorname{const} \sin \Phi, \quad (33)$$

und man erkennt hieraus, daß man die Strahlneigung α im beleuchtenden Bündel dann maximal machen kann, wenn man den Winkel $\Phi = 90^\circ$ wählt, die Teilchen also einen Viertelkreis im Magnetfeld durchlaufen läßt. Die Brennebene, d. h. also die Auffangebene für die Isotope, liegt in diesem Falle bei $x'' = a \cdot \operatorname{ctg} 90^\circ = 0$, also in der Begrenzungsene y'' der Magnetpolschuhe.

Die weitere Aufgabe ist nun die, ein elektrisches Linsensystem zu bauen, das die *gesamte Emission einer flächenhaften Ionenquelle* in einen *parallelen Strahlengang* verwandelt, dessen maximale Strahlneigung gegen die optische Achse durch den Winkel $\alpha \approx \operatorname{tg} \alpha = \gamma/2$ gegeben ist. Dies leistet z. B. das in Abb. 42 dargestellte Linsensystem. Es besteht aus einer ebenen Anode (1) und 4 Loch- bzw. Schlitzblenden (2—5), die auf verschiedenen Spannungen liegen. U ist die Beschleunigungsspannung, die die Ionen auf ihre Endgeschwindigkeit v_0 bringt, E_L eine variable Spannung, mit der die Brennweite der Linse auf einen geeigneten Wert ($f = \infty$) gebracht werden kann. Die Anode emittiert in jedem Punkt Ionen mit der thermischen Voltgeschwindigkeit ε ($\approx 0,13$ Volt für eine Anodentemperatur von 1000°K) unter allen Winkeln von $0-90^\circ$ gegen die Achse, das Potentialfeld der Linse faßt diese zu einem Bündel gleich schneller Teilchen zusammen, das mit einer maximalen Strahlneigung

$$\beta \approx \sqrt{\frac{\varepsilon}{U}}$$

die Linse verläßt. Wie man sieht, kann diese Strahlneigung durch geeignete Wahl der Beschleunigungsspannung U leicht kleiner als die durch die Auflösung der magnetischen Linse vorgeschriebene Schranke α gemacht werden. Für die Rubidiumisotope ist $\gamma = \Delta m/m = 2/86$, woraus $U > 1000$ Volt folgt.

Für die *Wahl des Radius a* des Magnetfeldes ist zu bedenken, daß bei gegebener Sättigungsmagnetisierung des Eisens und damit gegebener maximaler Feldstärke H des Magnetfeldes die Spannung U um so größer gemacht werden kann, je größer der Radius a ist; damit kann die Bedingung (33) für größere Massen erfüllt werden, also ist der Massenspektrograph zur Trennung um so schwererer Elemente brauchbar. Eine Vergrößerung des Radius a bedeutet dabei weiter eine der Vergrößerung proportionale Intensitätssteigerung.

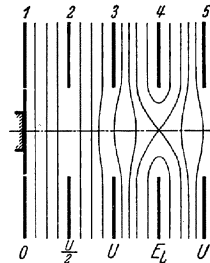


Abb. 42. Elektrisches Linsensystem zur Erzeugung „paralleler“ Ionenstrahlen. Nach W. WALCHER (169).

35. Massenspektrographen hoher Intensität. Ein nach diesen Gesichtspunkten ausgeführter Massenspektrograph (169) ist in Abb. 43 skizziert. 2 viertelkreisförmige Eisenplatten von 35 mm Stärke und 150 mm Breite im Abstand 60 mm mit einem mittleren Radius $a = 100$ cm

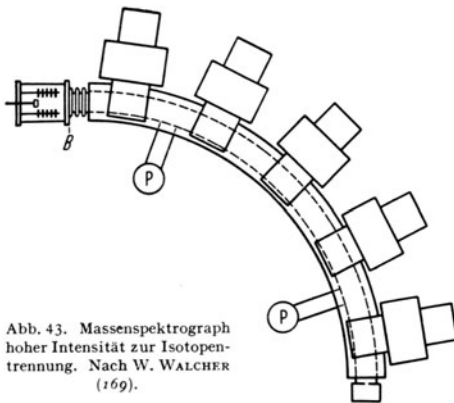


Abb. 43. Massenspektrograph hoher Intensität zur Isotopentrennung. Nach W. WALCHER (169).

sind durch 5 hufeisenförmige Joche verbunden, deren jedes 2 Spulen von 1500 Windungen trägt. Ein Strom von 2,5 Amp. in den Spulen erzeugt eine Feldstärke $H = 1325$ Oe, welche die mit 10kV beschleunigten Rb-Ionen gerade auf dem mittleren Radius $a = 100$ cm führt.

Zwischen den Polen befindet sich ein entsprechend gebogenes, dauernd an den Pumpen P liegendes Messingrohr, das am einen Ende einen

Auffänger, am anderen Ende die Ionenquelle mit Linsensystem trägt. Die Ionenquelle besteht aus einem heizbaren Töpfchen von 12 mm Dmr., das mit Wolframpulver und Alkalichlorid gefüllt ist und bei etwa 1000° K einen Ionenstrom von etwa 0,1 mA liefert. Abb. 44 zeigt die in der Brennebene des Magnetfeldes mit einem Auffängerspalt von 5 mm Breite aufgenommene Intensitätsverteilungskurve der Rubidiumisotope und ihre Zerlegung in die Verteilungskurven der einzelnen Isotope; man erkennt hieraus, daß mit dieser Spaltbreite die Isotope nahezu rein gewonnen werden können.

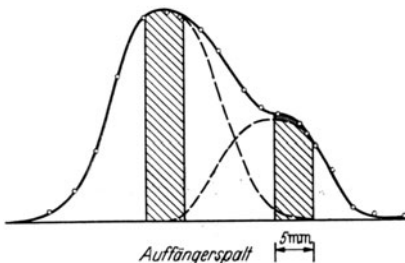


Abb. 44. Intensitätsverteilung der Rubidiumisotope in der Auffängerebene (Meßspalt = Auffängerspalt). Nach W. WALCHER (169).

Eine andere Bauart eines Massenspektrographen hoher Intensität stammt von SMYTHE, RUMBOUGH und WEST (163), die durch geeignete Wahl der Polschuhbegrenzung des Magnetfeldes eine Fokussierung eines parallelen Strahlenbündels — bezüglich der maximalen Strahlneigung sind ganz ähnliche Bedingungen wie oben zu stellen — erreichen. In Abb. 45 ist die strichpunktiierte Linie die Polschuhform. Die parallelen Ionenstrahlen treffen auf den Kreis K' (Mittelpunkt M' , Radius r'), gelangen hier in ein Magnetfeld, das sie — konstante Geschwindigkeit aller Teilchen vorausgesetzt — auf einer Kreisbahn mit dem Radius r , deren Mittelpunkt auf K'' (Mittelpunkt M , Radius r') liegt, bis zum

Schnittpunkt mit dem Kreis M (Mittelpunkt M , Radius r) führt. Aus geometrischen Gründen treffen sie senkrecht auf K , vereinigen sich also nach Verlassen des Magnetfeldes im Mittelpunkt M des Kreises K . Die Auflösung dieser Anordnung ($y_F : y$) ist für die verschiedenen Teile des Bündels verschieden groß, sie ist bestenfalls (für ein enges Strahlenbündel um die Bahn $M'M$) halb so groß wie die der oben beschriebenen Anordnung; deshalb ist der für das parallele Bündel zugelassene maximale Winkel der Strahleneigung $\alpha < \gamma/4$.

Die Anordnung der Ionenquelle mit dem zugehörigen Beschleunigungs- und Linsensystem zeigt Abb. 46. In einer elektrisch geheizten zylindrischen Wanne ist die emittierende Substanz in Form zweier länglicher Barren aufgetragen, zwischen 1 und 2 liegt die Beschleunigungsspannung U . Die Form der Mulde und damit die Form des Potentialfeldes ist so gewählt, daß die von den emittierenden Flächen ausgehenden Teilchen nach Verlassen der Blende 2 parallel zur Achse $A-A$ laufen, kleine Abweichungen hiervon können durch Anlegen einer passenden Linsenspannung E_L an Blende 3 korrigiert werden. Die Parallelität der Teilchenbahnen in der Ebene senkrecht zur Zeichenebene — die beim ausgeführten Massenspektrographen mit der Zeichenebene der Abb. 43 zusammenfällt — wird allein durch die Höhe der Beschleunigungsspannung U reguliert; in dieser Richtung ist $\alpha \approx \sqrt{\frac{\varepsilon}{U}}$

Der Abstand der Polschuhe des ausgeführten Spektrographen beträgt 0,635 cm, die Feldstärke im Spalt 2000 Oe bei einem Strom von 5 Amp. durch 890 Windungen der Erregerspule. Die Beschleunigungsspannung hat eine Höhe von 4000 Volt. Die gesamte emittierende Fläche ist 30 cm² groß.

36. Ergebnisse. *Lithium* ($\text{Li}^6 : \text{Li}^7 = 7,9 : 92,1$). RUMBOUGH und HAFSTAD (6) haben mit dem beschriebenen Massenspektrographen 20 μg Li^6 und 200 μg Li^7 für Zertrümmerungsversuche hergestellt. Der Abstand der Maxima der Intensitätsverteilung betrug dabei $d = 3$ cm.

Kalium ($\text{K}^{39} : \text{K}^{40} : \text{K}^{41} = 93,2 : 0,012 : 6,8$). SMYTHE und HEMMENDINGER (166) erzielten mit einem Auffängerschlitze von 4 mm Breite und

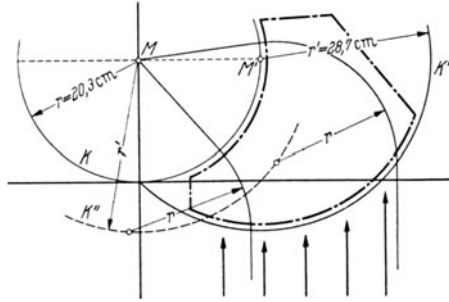


Abb. 45. Magnetfeld für einen Massenspektrographen hoher Intensität. Nach W. R. SMYTHE, L. H. RUMBOUGH und S. S. WEST (163).

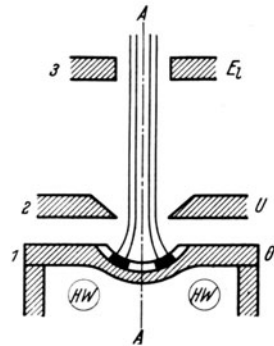


Abb. 46. Ionenquelle und Beschleunigungssystem zum Massenspektrographen nach W. R. SMYTHE, L. H. RUMBOUGH und S. S. WEST (163). HW = Heizwicklung.

einer Beschleunigungsspannung von 5000 Volt einen Schlitzstrom im K^{89} -Maximum der Verteilungskurve von 0,12 mA, d. h. 0,17 mg K^{39} /Std. Dabei war der Abstand der Maxima K^{39}/K^{41} etwa 10 mm.

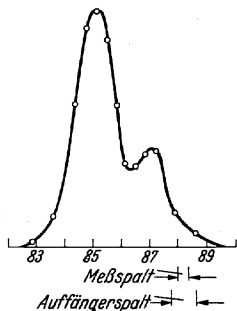


Abb. 47. Intensitätsverteilung der Rubidiumisotope in der Auffängerebene des Massenspektrographen. Nach W. R. SMYTHE, L. H. RUMBROUGH und S. S. WEST (163).

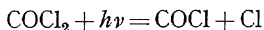
Rubidium ($Rb^{85}:Rb^{87}=72,7:27,3$). HEMMENDINGER und SMYTHE (167) erhielten bei einem Magnetfeld von 4200 Oe und 4000 Volt Beschleunigungsspannung insgesamt 2 mg Rb^{85} . Die Breite des Auffängerschlitzes betrug 2 mm, der Abstand der Maxima der Intensitätsverteilungskurve war $d=5,2$ mm (vgl. Abb. 47). WALCHER (169) fing mit seinem Massenspektrographen $6\ \mu\text{g}$ Rb^{85} bzw. $2\ \mu\text{g}$ Rb^{87} pro Stunde in einem Kohlezylinder auf (vgl. Abb. 44, Abstand der Maxima $d=14$ mm) und wies die Güte der Trennung mit $90\ \mu\text{g}$ Rb^{85} bzw. $30\ \mu\text{g}$ Rb^{87} spektroskopisch nach (Abb. 7). Die Reinheit der Produkte entsprach den Mischungsverhältnissen $V_{87}^{85}>200$ und $V_{87}^{85}<0,05$.

H. Photochemische Trennung.

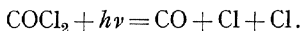
Im Abschnitt I wurde gezeigt, daß sich die Linienspektren wie auch die Rotationsschwingungs- und Bandenspektren isotoper Atome bzw. Moleküle voneinander unterscheiden. Insbesondere ergab sich dort, daß die Bandenköpfe isotoper Moleküle gegeneinander ausgerückt sind, wie Abb. 4 am Beispiel des Stickstoffs erkennen ließ.

Denkt man sich eine photochemische Reaktion, die nur durch Anregung eines an der Reaktion beteiligten Moleküls in Gang gebracht werden kann, so muß prinzipiell die Möglichkeit bestehen, Isotope dadurch zu trennen, daß man zur Anregung dieses Partners eine Linie verwendet, die nur von einem bestimmten isotopen Molekül absorbiert werden kann; in Abb. 4 würde das eine Linie sein — wenn man die Abb. 4 für dieses Beispiel als ein Absorptionsspektrum ansieht — die mit einer Rotationslinie des N_2^{15} zusammenfällt. Voraussetzung für das Gelingen einer solchen Trennung ist natürlich, daß die Reaktion mit dem Ausscheiden des einen Moleküls ihren Abschluß findet, daß also nicht eine Kettenreaktion ausgelöst wird.

37. Trennung der Chlorisotope. Eine auf diesem Prinzip beruhende Trennung der Chlorisotope haben KUHN und MARTIN (171) ausgeführt unter Verwendung der photochemischen Dissoziation des Phosgens:



bzw.



Die Absorptionsbanden des Phosgens zeigen nämlich eine Triplettstruktur, die von den isotopen Molekülen $\text{COCl}^{35}\text{Cl}^{35}$, $\text{COCl}^{35}\text{Cl}^{37}$ und

$\text{COCl}^{37}\text{Cl}^{37}$ herrührt und den 3 Teilbanden der Abb. 4 entspricht. Eine dieser Teilbanden, die dem $\text{COCl}^{35}\text{Cl}^{35}$ zugehört (bei $\lambda = 2816,66 \text{ \AA}$), fällt sehr genau mit der ziemlich isoliert liegenden Linie des Aluminiums $\lambda = 2816,179 \text{ \AA}$ zusammen. KUHN und MARTIN haben deshalb aus dem Spektrum eines Aluminiumfunken durch Flüssigkeitsfilter diese Linie weitgehend ausgesondert und in einem Reaktionsgefäß, das den Funken kugelförmig umgibt, $6\frac{1}{2}$ Monate lang mit einem Tagesdurchschnitt von 22 Stunden Phosgen bestrahlt. Das Phosgengas ($p = 1000 \text{ mm Hg}$) wird mit bei Zimmertemperatur gesättigtem Joddampf versetzt und zirkuliert dauernd über festes trockenes Quecksilberjodid. So besteht für das freigemachte Chlor die Möglichkeit — zur Vermeidung von Sekundärreaktionen — im Gasraum sich zu Chlorjod zu vereinigen; am Quecksilberjodid kann das gesamte photochemisch freigemachte Chlor quantitativ abgeschieden werden, während das Phosgen in keinerlei Reaktion mit dem Quecksilberjodid tritt.

Auf diese Weise sind in der genannten Zeit 0,55 g Cl in Form von Quecksilberjodid gewonnen worden. Das Atomgewicht dieses Produkts ergab eine sehr präzise Atomgewichtsbestimmung zu $A = 35,430$ ($V_{37}^{35} = 3,32$) gegenüber $A = 35,455$ ($V_{37}^{35} = 3,08$) beim natürlichen Chlor.

Der äußerst schlechte Wirkungsgrad des Verfahrens — zunächst sollte man ja eine quantitative Trennung erwarten — hat verschiedene Ursachen. Die Gesamtabsorption des Phosgens in dem bei der Bestrahlung verwendeten Teil des Spektrums besteht nämlich nur zu 24% aus selektiver Absorption des $\text{COCl}^{35}\text{Cl}^{35}$ -Moleküls; der Rest von 76% rührt von einem kontinuierlichen Untergrund, den Ausläufern der Gesamtheit der Banden, her, in dem natürlich die Isotopen Moleküle gemäß ihrer Häufigkeit absorbieren, so daß also dieser Teil zu einer Isotopentrennung keinen Beitrag liefern kann. Immerhin müßte, wenn dies die einzige Störung wäre, eine Verschiebung des Atomgewichts um 0,12 Einheiten auftreten. Die weitere Verschlechterung der Trennung dürfte von einer großen Mannigfaltigkeit von Sekundärreaktionen herrühren, die alle auf einen chemischen Austausch zwischen dem freigemachten Cl^{35} und dem in der Verbindung Phosgen gebliebenen Cl^{37} hinauslaufen.

Eine Anreicherung der Quecksilberisotope nach der photochemischen Reaktion $(\text{Hg} + h\nu) + \text{O}_2 = \text{HgO} + \text{O}$ hat ZUBER (172) ausgeführt. Er gelangte zu einer Verschiebung des Mischungsverhältnisses der Isotope 200 + 202 gegen die Restgruppe um einen Faktor 4, die gewonnenen Mengen waren aber nur 10^{-8} g .

III. Vergleichende Wertung der heute üblichen Verfahren.

38. Zwei Prinzipien der Isotopentrennung. Überblickt man die Verfahren zur Isotopentrennung, die zu einer beträchtlichen Anreicherung der einzelnen Komponenten geführt haben, so sieht man, daß die *erfolgreichen* Verfahren von 2 *Prinzipien* beherrscht sind, die jeweils auf den

zugrunde gelegten Einzelprozeß angewandt werden. Diese 2 Prinzipien sollen das *Restprinzip* und das *Vervielfachungsprinzip* genannt werden.

Das *Restprinzip* besteht darin, daß, ausgehend von einem gewissen Volumen V_0 des Isotopengemisches, unter ständiger Wahrung des Gleichgewichts des Einzelprozesses die Gemischmenge mit Hilfe des Einzelprozesses auf ein gewisses Restvolumen V verringert wird. Anfangs- und Endzustand sind dabei durch die RAYLEIGHsche Formel der idealen fraktionierten Destillation verbunden:

$$\frac{[L]_0}{[L]} \left(\frac{[S]}{[S]_0} \right)^q = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{q-1} \quad (10)$$

bzw.

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^q = \left(\frac{N_0}{N} \right)^{q-1}. \quad (10a)$$

Das *Vervielfachungsprinzip* besteht in der Wiederholung des Einzelprozesses in einer Hintereinanderschaltung vieler Glieder, in deren jedem ein Gleichgewicht des Einzelprozesses dauernd zur Ausbildung kommt. Jedes Glied empfängt in der mehrfach beschriebenen Weise von seinen beiden Nachbarn Gemisch und gibt eine gleiche Menge an sie ab, wobei sich jedoch die Konzentrationen dieser zu- bzw. abgeführten Gemische um den Trennfaktor q unterscheiden. Der Zusammenhang des Anfangs- und Endzustandes bei Z hintereinander geschalteten Gliedern ist dabei gegeben durch die Beziehung

$$\frac{(\sigma/\lambda)_1}{(\sigma/\lambda)_Z} = q^Z. \quad (12)$$

Diese beiden Prinzipien sind anwendbar auf jeden Einzelprozeß, wenn man das massenspektroskopische und das photochemische Verfahren, deren Trennfaktor ja theoretisch unendlich groß ist, zunächst außer Betracht läßt.

39. Vergleich der besprochenen Verfahren. Eine vergleichende Wertung der einzelnen Verfahren ist mit Hilfe der in der Einleitung aufgestellten Kriterien möglich; dort wurde verlangt, daß der Anreicherungs-faktor genügend hoch und die in der Zeiteinheit gewonnene Menge am Isotop möglichst groß sein sollte. Als weiterer wichtiger Wertungspunkt werden die Kosten des Verfahrens heranzuziehen sein.

1. Der Anreicherungs-faktor wird bei geringsten Kosten dann ein Maximum, wenn bereits der Trennfaktor des Einzelprozesses genügend hoch ist. In Tabelle 10 sind die Trennfaktoren der Einzelprozesse der beschriebenen Verfahren noch einmal zusammengestellt, wobei zum Vergleich die Werte für Stickstoff (N_2^{14} — $N^{14}N^{15}$) zahlenmäßig aufgeführt sind. Die meisten Prozesse liefern einen Trennfaktor, der mit wachsender Masse sehr rasch kleiner wird, nur das Schleuderverfahren besitzt einen massenunabhängigen Trennfaktor und ist demnach für schwere Elemente das aussichtsreichste.

Tabelle 10. Trennfaktoren der Einzelprozesse.

Einzelprozeß	Trennfaktor	Gl.	Bemerkungen	$q_{\frac{25}{28}}^{\frac{25}{28}}$ (Stickstoff)
Elektrolyse . .	$\ln q = (E_{01} - E_{02}) / \gamma k T$	(10b)	$E_0 =$ Nullpunktsenergie	—
Diffusion I . .	$q = f^\mu / (1 - (1 - f)^\mu)$	(14)	$\mu = \sqrt{m_1/m_2}$	1,092
Diffusion II . .	$\ln q = \text{const } v (\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})$	(16)		1,1
Thermodiffusion	$q = 1 + \frac{2}{3} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \ln \frac{T_w}{T_k}$	(29)		1,012
Destillation . .	$\ln q = (E_{01} - E_{02}) / R T + (\Phi_1 - \Phi_2) / R$ $+ 3/2 \cdot \ln m_1/m_2$	(20)		(1,02)
Zentrifuge . .	$\ln q = (m_1 - m_2) \omega^2 R^2 / 2 k T$	(32)	bei 300° K	1,05
Austauschreaktion	$q = K$	(25)	$K =$ Gleichgew.konstante	1,02

2. Die in der Zeiteinheit erzielbare Menge des anzureichernden Isotops hängt zunächst von dem auf den Einzelprozeß angewendeten Prinzip ab. Das Restprinzip wird zur Darstellung größerer Mengen nur dann in Frage kommen, wenn der Trennfaktor sehr groß ist, d. h. wie bei der Elektrolyse des Wassers Werte von 4—8 hat. Für die Darstellung anderer Isotope in möglichst hoher Anreicherung wird es niemals mit Vorteil angewandt werden können.

Bei dem Vervielfachungsprinzip erlaubt die — bei geeigneter Wahl vom Anfangs- und Endvolumen immer in gleicher Weise gültige — Transportgleichung (24) einen Vergleich¹. Sie liefert die pro Zeiteinheit von niedriger (natürlicher) zu höherer (durch den Anreicherungsfaktor gegebener) Konzentration beförderte Menge eines seltenen Isotops. Tabelle 11 gibt für die vier heute zu hoher Vollkommenheit entwickelten Verfahren einen ungefähren Überblick über die entsprechenden Werte. Zunächst ist festzustellen, daß die einzelnen Verfahren pro Meter Apparatlänge einen nicht allzu sehr verschiedenen Trennfaktor zeigen.

Den höchsten spezifischen Transport weist das Destillationsverfahren (KEESOM) auf. Es hat jedoch den Nachteil, daß es sehr schwierig sein dürfte wegen der tiefen Temperaturen, mit großen Apparatlängen zu arbeiten (für $Q = 250$, was einem Stickstoffendprodukt $\sqrt[14]{15} = 1$ entspräche, wären 16 m, also 8 KEESOMSche Säulen nötig). Den nächstgünstigsten Wert des spezifischen Transports liefert das UREYSsche Verfahren. Es hat den Vorteil, daß eine flüssige Phase einer gasförmigen entgegenströmt und damit die der Säule zugeführte Menge durch die infolge der Schwerkraft nach unten fließende Flüssigkeitsmenge leicht reguliert werden kann. Das CLUSIUSSche Verfahren arbeitet bei günstigsten Bedingungen mit wesentlich kleinerem Transport, es ist aber immerhin

¹ Dieser Vergleich kann hier natürlich nicht in allen Einzelheiten durchgeführt werden; er soll nur einen orientierenden Überblick gewähren.

Tabelle 11. Vergleich der heutigen Verfahren.

Verfahren	W cm ³ /sec	σ %	$q - 1$	T cm ³ N ¹⁵ /Tag	F^1 cm ²	T/F^1 cm ³ N ¹⁵ / Tag cm ²	u cm/sec	p mm Hg	Trennfaktor pro Meter Apparatur
HERTZ I	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$	0,4	0,092	$\sim 0,1$	~ 1	$\sim 0,1$	—	10	—
HERTZ II	$5 \cdot 10^{-3}$	0,4	0,1	0,2	~ 1	$\sim 0,2$	2,5	2	1,3
KEESOM	~ 45	0,4	$\sim 0,02^2$	300	$\sim 0,5$	~ 600	—	35	1,4 (?)
							110	50	1,087
UREY	90	0,4	0,02	530	~ 12	~ 45	75	90	1,198
							35	90	1,385
CLUSIUS	0,5	0,4	0,012	2	~ 1	~ 2	0,5	760	1,25 ⁴

noch um eine Zehnerpotenz besser als das HERTZsche Verfahren⁵. Hinsichtlich der Bau- als auch der Betriebskosten dürfte das CLUSIUSsche Verfahren das billigste sein.

Schließlich wäre noch das massenspektroskopische Verfahren in Vergleich mit den anderen zu setzen. Es liefert, wie früher gezeigt wurde, nahezu reine Isotope. Die heute vorhandenen Massenspektrographen sind auch in der Lage, für physikalische Untersuchungen ausreichende Mengen zu liefern, sofern die Intensität der Ionenquelle, d. h. ihre spezifische Emission, groß genug ist. Bis jetzt stehen intensive Ionenquellen — bei homogener Geschwindigkeit der Teilchen und geringer Divergenz ihrer Bahnen — nur zur Verfügung für die Alkalien in Form der KUNSMAN-Anoden. Die hiermit erzielten maximalen Mengen (165) sind von der Größenordnung 2 mg des häufigeren K^{39} ($V_{41}^{39} = 13,7$) pro Tag. Bei der Trennung eines selteneren Isotops würden nur entsprechend kleinere Mengen zu gewinnen sein.

40. Anwendbarkeit. Schlußfolgerung. Die Möglichkeit der Anwendung der Verfahren auf die verschiedenen Elemente ist im voraus schwer zu übersehen. Das HERTZsche Verfahren hat sich bei den Edelgasen bewährt, wird aber wahrscheinlich bei anderen Gasen — Molekulgase werden in der Entladung, die in der Düse der Pumpen immer auftritt, sehr häufig dissoziiert — nicht so günstige Erfolge erzielen. Das UREYSche Verfahren ist abhängig von geeigneten Austauschreaktionen, die, wie es scheint, sich für die leichteren Elemente finden lassen. Sehr aussichtsreich erscheint das CLUSIUSsche Verfahren, nachdem es sich auch auf Flüssigkeiten anwenden läßt, doch wird der Trennfaktor für

¹ Der transportierende Querschnitt der Säulen ist geschätzt. Die Werte F und T/F sind also nicht genauer als $\pm 50\%$.

² Dieser Wert ist für Stickstoff geschätzt. Die übrigen Werte für das KEESOMSche Verfahren sind der Neontrennung (vgl. S. 196) entnommen.

³ Die 3 Zahlen gelten für die Glieder E , E' und E'' der Kaskade.

⁴ Aus den wenigen bisher veröffentlichten Angaben abgeschätzt.

⁵ Nach den Versuchen von DE HEMPTINNE und CAPRON scheint allerdings das HERTZsche Verfahren in der dort angewendeten Form (vgl. S. 189) diese Zehnerpotenz aufzuholen.

schwere Elemente auch hier sehr klein sein. Das Schleuderverfahren ist noch wenig entwickelt, verspricht aber gerade bei den schweren Elementen Erfolge, während das massenspektroskopische Verfahren, wie bereits bemerkt, von der Auffindung geeigneter Ionenquellen abhängig ist.

Der Aufbau eines leistungsfähigen Verfahrens zur Isotopentrennung wird nach all dem Gesagten so zu geschehen haben, daß auf einen geeigneten Einzelprozeß das Verfielfachungsprinzip angewandt wird und gewisse Elemente einer auf diese Weise entstehenden Apparatur zu einer Kaskade zusammengefügt werden.

Literaturverzeichnis.

Das Literaturverzeichnis enthält von den älteren Arbeiten (etwa vor 1932) eine Auswahl, die auch heute noch eine gewisse Bedeutung hat; von den neueren Arbeiten sind alle wichtigen aufgeführt. Ein vollständiges Verzeichnis der älteren Literatur findet sich bei G. CHARPENTIER (1). Zum Abschnitt „Elektrolytisches Verfahren“ findet man ein ausführliches Verzeichnis bei R. FRERICHS (2) und bei A. FARKAS: Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen. Cambridge 1935; im vorliegenden Verzeichnis sind außer den im Artikel zitierten Arbeiten nur die nach 1934 erschienenen genannt.

Zusammenfassende Berichte.

1. CHARPENTIER, G.: Séparation des Isotopes. Bull. Soc. Chim. (5), 3 1701 (1936).
2. FRERICHS, R.: Das Wasserstoffisotop. Erg. exakt. Naturwiss. 13, 257—309 (1934).
3. REITZ, Ö.: Methoden und Ergebnisse der Anwendung der Isotopen in der Chemie. Z. Elektrochem. 45, 100—116 (1939).
4. BEAMS, J. W.: High Speed Ultracentrifuging. Rev. mod. Physics 10, 245—263 (1938).
5. HEVESY, G. v.: Der schwere Wasserstoff in der Biologie. Naturwiss. 23, 775—780 (1935).

Zu § 1—2.

6. RUMBOUGH, L. H. and L. R. HAFSTAD: Physic. Rev. 50, 681 (1936).
7. HEYDEN, M. u. H. KOPFERMANN: Z. Physik 108, 232 (1938).
8. HAHN, O., F. STRASSMANN u. E. WALLING: Naturwiss. 25, 189 (1937).
9. POLANYI, M. and M. L. SZABO: Trans. Faraday Soc. 30, 508 (1934).

Zu § 3—8.

10. LUKANOW, H. u. W. SCHÜTZE: Z. Physik 82, 610 (1933).
11. SCHÜTZE, W.: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 16, H. 3, 89 (1937).
12. BLEAKNEY, W.: Physic. Rev. 40, 496 (1932).
13. — Physic. Rev. 41, 32 (1932).
14. LEWIS, G. N. and D. B. LUTEN jr.: J. amer. chem. Soc. 55, 5061 (1933).
15. GILFILLAN, E. S. jr.: J. amer. chem. Soc. 56, 406 (1934).
16. — u. M. POLANYI: Z. physik. Chem. (A) 166, 255 (1933).
17. FARKAS, A. and L. FARKAS: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 144, 467 (1934).

Zu § 9—12.

18. GURNEY, R. W.: Proc. roy. Soc. Lond. 134, 137 (1931).
19. WASHBURN, E. W. and H. C. UREY: Proc. nat. Acad. Amer. 18, 496 (1932).

20. LEWIS, G. N.: J. amer. chem. Soc. **55**, 1297 (1933).
21. POLANYI, M.: Naturwiss. **21**, 316 (1933).
22. BELL, R. P.: J. Chem. Physics **2**, 164 (1934).
23. FARKAS, A. and L. FARKAS: Proc. roy. Soc. Lond. **146**, 623 (1934).
24. — — J. Chem. Physics **2**, 468 (1934).
25. GOLDFINGER, P. et L. SCHEEPERS: J. Chem. Physics **31**, 628 (1934).
26. HARTECK, P.: Proc. physic. Soc. Lond. **46**, 277 (1934).
27. TOPLEY, B. et H. EYRING: J. Chem. Physics **2**, 217 (1934).
28. BOWDEN, F. P. and H. F. KENYON: Nature (Lond.) **135**, 105 (1935).
29. BRODSKY, A. E. i. N. P. SKRINNIKOWA: Acta Physicochim. USSR. **2**, 809 (1935).
30. EUCKEN, A. u. K. BRATZLER: Z. physik. Chem. (A) **174**, 273 (1935).
31. ODDIE, T. H.: Proc. physic. Soc. Lond. **47**, 1060 (1935).
32. SAWYER, W. W.: Proc. Cambridge philos. Soc. **31**, 116 (1935).
33. APPLEBEY, M. P. and G. OGDEN: J. chem. Soc. Lond. **1936**, 163.
34. HIROTA, K. and J. HORIUTI: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **30**, 151 (1936).
35. WALTON, H. F. and J. H. WOLFENDEN: Nature (Lond.) **138**, 468 (1936).
36. FARKAS, A.: Trans. Faraday Soc. **33**, 552 (1937).
37. WALTON, H. F. and J. H. WOLFENDEN: J. chem. Soc. Lond. **1937**, 1677.
38. BUTLER, J. A. V.: Z. Elektrochem. **44**, 55 (1938).
39. WALTON, H. F. and J. H. WOLFENDEN: Trans. Faraday Soc. **34**, 436 (1938).
40. GREENE, C. H. and R. J. VOSKUYL: J. amer. chem. Soc. **56**, 1649 (1934).
41. WASHBURN, E. W., E. R. SMITH and F. A. SMITH: Bur. Stand., J. Res. **13**, 599 (1934).
42. HALL, W. H. and H. L. JOHNSTON: J. amer. chem. Soc. **57**, 1515 (1935).
43. OGDEN, G.: Nature (Lond.) **136**, 912 (1935).
44. SELWOOD, P. W., H. S. TAYLOR, J. A. HIPPLE and W. BLEAKNEY: J. amer. chem. Soc. **57**, 642 (1935).
45. SMITH, E. R. and M. WOJCIECHOWSKI: Bur. Stand., J. Res. **15**, 187 (1935).
46. TRONSTAD, L. and J. BRUN: Trans. Faraday Soc. **34**, 766 (1938).
47. EUCKEN, A. u. K. BRATZLER: Z. physik. Chem. (A) **174**, 269 (1935).
48. TAYLOR, T. J. et H. C. UREY: J. Chem. Physics **5**, 597 (1937).
49. HOLLECK, L.: Z. Elektrochem. **44**, 111 (1938).
50. SELWOOD, P. W., H. S. TAYLOR, W. W. LOZIER and W. BLEAKNEY: J. amer. chem. Soc. **57**, 780 (1935).

Die Arbeiten Nr. 40—46 beziehen sich auf die Trennung der Sauerstoffisotope, Nr. 47—49 auf die Lithiumisotope.

Zu § 13—18.

51. LINDEMANN, F. A. and F. W. ASTON: Philos. Mag. **37**, 523 (1919).
52. STERN, O. u. M. VOLMER: Ann. Physik **59**, 225 (1919).
53. HARKINS, W. D. and A. HAYES: J. amer. chem. Soc. **43**, 1803 (1921).
54. HERTZ, G.: Physik. Z. **23**, 433 (1922).
55. MULLIKEN, R. S. and W. D. HARKINS: J. amer. chem. Soc. **44**, 37 (1922).
56. — J. amer. chem. Soc. **44**, 1033 (1922).
57. HARKINS, W. D.: J. Franklin Inst. **195**, 67 (1923).
58. HERTZ, G.: Z. Physik **19**, 35 (1923).
59. HARKINS, W. D. and F. A. JENKINS: J. amer. chem. Soc. **48**, 58 (1926).
60. — u. C. E. BROEKER: Z. Physik **50**, 537 (1928).
61. HERTZ, G.: Z. Physik **79**, 108 (1932).

62. HERTZ, G.: *Naturwiss.* **20**, 493 (1932).
 63. LANGER, R. M.: *Physic. Rev.* **40**, 1047 (1932).
 64. HARMSSEN, H.: *Z. Physik* **82**, 589 (1933).
 65. HARRIS, L., W. JOST et R. W. B. PEARSE: *Proc. nat. Acad. Amer.* **19**, 991 (1933).
 66. HERTZ, G.: *Naturwiss.* **21**, 884 (1933).
 67. FINK, C. G., H. C. UREY et D. B. LAKE: *J. Chem. Physics* **2**, 105 (1934).
 68. HARMSSEN, H., G. HERTZ u. W. SCHÜTZE: *Z. Physik* **90**, 703 (1934).
 69. HERTZ, G.: *Z. Physik* **91**, 810 (1934).
 70. LOMBARD, V. et C. EICHNER: *C. r. Acad. Sci. Paris* **198**, 932 (1934).
 71. BARWICH, H.: *Z. Physik* **100**, 166 (1936).
 72. — u. W. SCHÜTZE: *Naturwiss.* **24**, 667 (1936).
 73. SHERR, R. and W. BLEAKNEY: *Physic. Rev.* **49**, 882 (1936).
 74. WOODBRIDGE, D. E. and F. A. JENKINS: *Physic. Rev.* **49**, 404 (1936).
 75. — — *Physic. Rev.* **49**, 704 (1936).
 76. — and W. R. SMYTHE: *Physic. Rev.* **50**, 233 (1936).
 77. KOPFERMANN, H. u. H. KRÜGER: *Z. Physik* **105**, 389 (1937).
 78. BARWICH, H. u. W. SCHÜTZE: *Z. Physik* **105**, 395 (1937).
 79. SHERR, R.: *Physic. Rev.* **51**, 1007 (1937).
 80. MACGILLAVRY, D.: *Trans. Faraday Soc.* **33**, 433 (1937).
 81. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **56**, 330 (1937).
 82. KRÜGER, H.: *Naturwiss.* **26**, 445 (1938).
 83. SHERR, R.: *J. Chem. Physics* **6**, 251 (1938).
 84. CAPRON, P., J. M. DELFOSSÉ, M. DE HEMPTINNE and H. S. TAYLOR: *J. Chem. Physics* **6**, 656 (1938).
 84a. DE HEMPTINNE, M. et P. CAPRON: *J. Physique et le Radium* **10**, 171 (1939).
 85. RIESENFELD, E. H. u. T. L. CHANG: *Ark. Kemi, Min. och Geol.* (A) **12**, H. 5 (1938).
 86. KRÜGER, H.: *Z. Physik* **111**, 467 (1939).
 87. BLUMENTHAL, E.: *Philos. Mag.* **27**, 341 (1939).
- Zu § 19—23.
88. LINDEMANN, F. A.: *Philos. Mag.* **38**, 173 (1919).
 89. MULLIKEN, R. S. and W. D. HARKINS: *Physic. Rev.* **17**, 386 (1921).
 90. BRONSTED, J. N. u. G. HEVESY: *Z. physik. Chem.* **99**, 189 (1922).
 91. MULLIKEN, R. S.: *J. amer. chem. Soc.* **44**, 2387 (1922).
 92. HARKINS, W. D. and B. MORTIMER: *Philos. Mag.* **6**, 601 (1928).
 93. HEVESY, G. v. u. M. LÖGSTRUP: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **171**, 1 (1928).
 94. GRIMM, H. G.: *Z. physik. Chem.* (B) **2**, 181 (1929).
 95. KEESOM, W. H. en H. VAN DIJK: *Proc. Amsterdam* **34**, 42 (1931). — *Physica* **11**, 203 (1931).
 96. KALLMANN, H. u. W. LASAREFF: *Naturwiss.* **20**, 472 (1932).
 97. MEISSNER, W. u. K. STEINER: *Z. Physik* **79**, 601 (1932).
 98. UREY, H. C., F. G. BRICKWEDDE and G. M. MURPHY: *Physic. Rev.* **39**, 164 (1932).
 99. — — — *Physic. Rev.* **39**, 864 (1932).
 100. — — — *Physic. Rev.* **40**, 1 (1932).
 101. KEESOM, W. H., H. VAN DIJK en J. HAANTJES: *Proc. Amsterdam* **36**, 248 (1933). — *Comm. Leiden* Nr 224.
 102. LEWIS, G. N. and R. E. CORNISH: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 2616 (1933).
 103. WASHBURN, E. W. and E. R. SMITH: *J. chem. Soc.* **1**, 426 (1933).
 104. HALL, N. F. and T. O. JONES: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 749 (1934).
 105. HUGHES, E. D., K. C. INGOLD and C. L. WILSON: *Nature* (Lond.) **134**, 142 (1934).

106. KEESOM, W. H., H. VAN DIJK en J. HAANTJES: *Physica* **1**, 1109 (1934). — *Comm. Leiden* Nr 234.
 107. KLAR, R. u. A. KRAUSS: *Naturwiss.* **22**, 119 (1934).
 108. SMITH, E. R.: *J. Chem. Physics* **2**, 298 (1934).
 109. HARADA, M. u. T. TITANI: *Bull. chem. Soc. Jap.* **10**, 39 (1935).
 110. KEESOM, W. H. u. en HAANTJES: *Physica* **2**, 981 (1935). — *Comm. Leiden* Nr 239.
 110a. WAHL, M. H. und H. C. UREY: *J. Chem. Physics* **3**, 411 (1935).
 111. BRODSKY, A. E., O. CH. SCARRE i V. A. ALEXANDROWITSCH: *Acta Physicochim. USSR.* **7**, 469 (1937).
 112. — — — *Acta Physicochim. USSR.* **9**, 208 (1938).
 113. KEESOM, W. H. et H. VAN DIJK: *Actes VII^e Congr. Int. Froid* **2**, 103 (1937).
 114. HERZFELD, K. F. and E. TELLER: *Physic. Rev.* **54**, 912 (1938).

Zu § 24—28.

115. DILLON, T., R. CLARKE and V. M. HINCHY: *Proc. Dubl. Soc.* **17**, 53 (1922).
 116. EYRING, H. and A. SHERMANN: *J. Chem. Physics* **1**, 345 (1933).
 117. FARKAS, A. and L. FARKAS: *Nature (Lond.)* **133**, 139 (1934).
 118. HUGHES, E. D., C. K. INGOLD and C. L. WILSON: *Nature (Lond.)* **133**, 291 (1934).
 119. — — — *J. chem. Soc.* **1934**, 493.
 120. TAYLOR, H. S. and A. J. GOULD: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1823 (1934).
 121. WAHL, M. H., J. F. HUFFMANN and J. A. HIPPLE: *J. Chem. Physics* **3**, 434 (1935).
 122. UREY, H. C. and L. GREIFF: *J. amer. chem. Soc.* **57**, 321 (1935).
 123. BRADLEY, R. S.: *Nature (Lond.)* **137**, 403 (1936).
 124. LEWIS, G. N. and R. T. MACDONALD: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 2519 (1936).
 125. OGAWA, E.: *Bull. chem. Soc. Jap.* **11**, 425 (1936).
 126. PEGRAM, G. B., H. C. UREY and J. HUFFMANN: *Physic. Rev.* **49**, 883 (1936).
 127. UREY, H. C. and A. H. W. ATEN: *Physic. Rev.* **50**, 575 (1936).
 128. — — and A. S. KESTON: *J. Chem. Physics* **4**, 622 (1936).
 129. — G. B. PEGRAM and J. HUFFMANN: *J. Chem. Physics* **4**, 623 (1936).
 130. HUFFMANN, J. R. and H. C. UREY: *Ind. Chem.* **29**, 531 (1937).
 131. UREY, H. C., J. R. HUFFMANN, H. C. THODE and M. FOX: *J. Chem. Physics* **5**, 856 (1937).
 132. COHN, M. and H. C. UREY: *J. Chem. Physics* **6**, 175 (1938).
 133. THODE, H. G., J. E. GORHAM and H. C. UREY: *Physic. Rev.* **53**, 920 (1938).
 134. — — — *J. Chem. Physics* **6**, 296 (1938).
 135. UREY, H. C.: *J. Chem. Physics* **6**, 172 (1938).
 136. ROBERTS, I., H. G. THODE and H. C. UREY: *J. Chem. Physics* **7**, 137 (1939).
 137. THODE, H. G. and H. C. UREY: *J. Chem. Physics* **7**, 34 (1939).
 138. UREY, H. C., A. MILLS, I. ROBERTS, H. C. THODE and J. R. HUFFMANN: *J. Chem. Physics* **7**, 138 (1939).

Zu § 29—30.

139. ENSKOG, D.: *Physik. Z.* **12**, 533 (1911).
 140. — *Ann. Physik* **38**, 731 (1912).
 141. CHAPMAN, S.: *Philos. Mag.* **38**, 182 (1919).

142. IBBS, T. L.: *Physica* **4**, 1133 (1937).
 143. CLUSIUS, K. u. G. DICKEL: *Naturwiss.* **26**, 546 (1938).
 144. — — *Naturwiss.* **27**, 148 (1939).
 144a. CLUSIUS, K. und G. DICKEL: *Naturwiss.* **27**, 487 (1939).
 145. BREWER, A. K. and A. BRAMLEY: *Physic. Rev.* **55**, 590 (1939).
 145a. TAYLOR, H. S.: *Nature (Lond.)* **144**, 8 (1939).
 146. VAN DER GRINTEN, W.: *Naturwiss.* **27**, 317 (1939).
 147. GROTH, W.: *Naturwiss.* **27**, 260 (1939).
 148. KORSCHING, H. u. K. WIRTZ: *Naturwiss.* **27**, 110 (1939).
 149. — — *Naturwiss.* **27**, 367 (1939).
 150. WALDMANN, L.: *Naturwiss.* **27**, 230 (1939).
 150a. FURRY, W. H., R. CLARK JONES and L. ONSAGER: *Physic. Rev.* **55**, 1083 (1939).
 150b. — — — *Physic. Rev.* **55**, 1137 (1939).
 150c. ONSAGER, L.: *Physic. Rev.* **55**, 1136 (1939).
 150d. GILLESPIE, L. J.: *J. Chem. Physics* **7**, 438 (1939).
 150e. ATKINS, B. E., R. E. BASTICK and T. L. IBBS: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **172**, 142 (1939).
 151. WIRTZ, K.: *Naturwiss.* **27**, 369 (1939).
 151a. GROTH, W. und P. HARTECK: *Naturwiss.* **27**, 584 (1939).

Zu § 31—33.

152. JOLY, J. and J. H. J. POLE: *Philos. Mag.* **39**, 372 (1920).
 153. BEAMS, J. W. and F. B. HAYNES: *Physic. Rev.* **49**, 644 (1936).
 154. — — *Physic. Rev.* **50**, 491 (1936).
 155. — and A. V. MASKET: *Physic. Rev.* **51**, 384 (1937).
 156. ARCHIBALD, W. J.: *Physic. Rev.* **53**, 746 (1938); **53**, 923 (1938); **54**, 371 (1938).
 157. HUMPHREYS, R. F.: *Physic. Rev.* **55**, 674 (1939).
 158. BEAMS, J. W.: *Physic. Rev.* **55**, 591 (1939).
 159. SKARSTROM, C., H. E. CARR and J. W. BEAMS: *Physic. Rev.* **55**, 591 (1939).
 159a. BEAMS, J. W. and C. SKARSTROM: *Physik. Rev.* **56**, 266 (1939).

Zu § 34—36.

160. MORAND, M.: *Ann. de Physique (10)* **7**, 103 (1927).
 161. JAKOWLEW, K. P.: *Z. Physik* **64**, 378 (1930).
 162. OLIPHANT, M. L., E. S. SHIRE and B. M. CROWTHER: *Proc. roy. Soc. Lond.* **146**, 922 (1934).
 163. SMYTHE, W. R., L. H. RUMBOUGH and S. S. WEST: *Physic. Rev.* **45**, 724 (1934).
 164. RUMBOUGH, L. H.: *Physic. Rev.* **49**, 882 (1936).
 165. SMYTHE, W. R. and A. HEMMENDINGER: *Physic. Rev.* **51**, 146 (1937).
 166. — — *Physic. Rev.* **51**, 178 (1937).
 167. HEMMENDINGER, A. and W. R. SMYTHE: *Physic. Rev.* **51**, 1052 (1937).
 168. WALCHER, W.: *Physik. Z.* **38**, 961 (1937). — *Z. techn. Physik* **18**, 535 (1937).
 169. — *Z. Physik* **108**, 376 (1938).
 170. YATES, E. L.: *Proc. roy. Soc. Lond.* **168**, 148 (1938).
 170a. HERZOG, R.: *Z. Physik* **89**, 447 (1934).

Zu § 37.

171. KUHN, W. u. H. MARTIN: *Z. physik. Chem. (B)* **21**, 93 (1933).
 172. ZUBER, K.: *Helvet. physica Acta* **8**, 488 (1935); **9**, 285 (1936).
 173. FARKAS, A. and L. FARKAS: *Trans. Faraday Soc.* **43**, 1120 (1938).

Verschiedene Einzelprozesse.

174. SAMESHIMA, J., K. AIHARA and T. SHIRAI: *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **12**, 149 (1923).
175. KENDALL, J. and J. F. WHITE: *Proc. nat. Acad. Amer.* **10**, 458 (1924).
176. JETTE, E. R.: *Philos. Mag.* **3**, 258 (1927).
177. TAYLOR, H. S., A. J. GOULD and W. BLEAKNEY: *Physic. Rev.* **43**, 496 (1933).
178. BRUNI, G.: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 2013 (1934).
179. — e M. STRADA: *Lincei Rend.* **19**, 453 (1934).
180. SCILARD, L. and T. A. CHALMERS: *Nature (Lond.)* **134**, 462 (1934).
181. ERBACHER, O. u. K. PHILIPP: *Z. physik. Chem. (A)* **176**, 169 (1936).
182. RIESENFELD, E. H. u. T. L. CHANG: *Chem. Ber. (B)* **69**, 1302 (1936).
183. BERNAMONT, J. et M. MAGAT: *C. r. Acad. Sci. Paris* **205**, 367 (1937).
184. KENDALL, J.: *Proc. roy. Soc. Edinbourgh* **57**, 182 (1937).
185. PETERS, K. u. W. LOHMAR: *Z. physik. Chem. (A)* **180**, 51 (1937).
186. STERN, O.: *Physic. Rev.* **51**, 1028 (1937).
187. GRAHAME, D. C. and G. T. SEABORG: *Physic. Rev.* **54**, 240 (1938).
188. GOVAERTS, J.: *Nature (Lond.)* **141**, 871 (1938).
189. STEIGMANN, J.: *Physic. Rev.* **53**, 771 (1938).
190. THYSSEN, St. v.: *Naturwiss.* **26**, 198 (1938).
191. GROTH, W. und P. HARTECK: *Naturwiss.* **27**, 390 (1939).

Graphit und Graphitverbindungen.

Von U. HOFMANN, Rostock.

Mit 10 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Graphitalkaliverbindungen	230
II. Graphitfluorid	232
III. Graphitoxyd	234
IV. Verbindungen von Graphit mit Säuren	244
V. Vergleichende Übersicht	252
Literaturverzeichnis	255

In den letzten zehn Jahren sind eine Reihe von Verbindungen beschrieben worden, die durch Einlagerung in das Graphitgitter entstehen, ohne daß das Sechsecknetz der C-Atome in den Schichtebenen zerstört wird. Der Graphit reagiert dabei so, wie wenn seine Schichtebenen selbständige Makromoleküle oder Makroionen wären. Über diese Verbindungen soll hier ein kurzer Überblick gegeben werden, der möglichst vollständig den heutigen Stand unserer Kenntnisse wiedergibt.

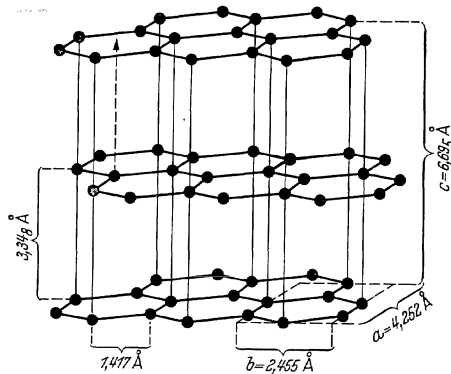


Abb. 1. Kristallstruktur des Graphit.

Dabei sollen nur die Verbindungen behandelt werden, deren Existenz durch eingehende Untersuchungen bereits gesichert ist. Dies sind die Graphitalkaliverbindungen, das Graphitfluorid, das Graphitoxyd und die Verbindungen des Graphit mit starken Säuren.

Die Grundlage für diese Verbindungen gibt die *Kristallstruktur des Graphit* (1—7), wie sie Abb. 1 zeigt. Die C-Atome bilden ebene Netze von Sechsecken, die parallel und in gleichem Abstand übereinander gelagert sind. Die jeweils 2. Schichtebenen liegen in identischer Lage übereinander. Die Schichtebenen dazwischen sind in Richtung der Sechseckkanten um eine Sechseckkante verschoben. So liegen in jeder Schichtebene die eine Hälfte der C-Atome zwischen 2 C-Atomen und die andere Hälfte zwischen 2 Sechseckmitten der benachbarten Ebenen.

Die Atome lassen sich einem orthohexagonalen Elementarkörper einordnen mit den Achsen $a = 4,252$; $b = \frac{a}{\sqrt{3}} = 2,455$; $c = 6,69_5 \text{ \AA}$ (8—10).

Hieraus ergibt sich die Entfernung zweier C-Atome in den Schichtebenen zu $1,417 \text{ \AA}$ und der Abstand zweier Schichtebenen voneinander zu $3,35 \text{ \AA}$. Die Bindungsverhältnisse im Gitter lassen sich am besten dadurch wiedergeben, daß man die einzelnen Schichtebenen einem ins Riesenhafte vergrößerten aromatischen Molekül vergleicht, aber mit der Besonderheit, daß die jeweils 4. Valenzelektronen der C-Atome mindestens zum Teil wie die Leitungselektronen in einem Metall den Zusammenhalt der Schichtebenen miteinander und das metallische Leitvermögen bewirken. Man kann damit ebenso gut den Graphit als ein Metall beschreiben, dessen Ionen die einzelnen Schichtebenen sind.

I. Graphitalkaliverbindungen.

Die eigenartigen Verbindungen von Graphit mit Alkalimetallen sind zuerst von FREDENHAGEN, CADENBACH und SUCK (11, 12) dargestellt und untersucht worden. Ihre Kristallstruktur wurde von SCHLEEDE und WELLMANN (13) bestimmt. Sie sollen hier an erster Stelle beschrieben werden, da ihre Struktur gut erforscht ist und ein verhältnismäßig einfaches Bild liefert.

Die Verbindungen werden erhalten durch Einwirkung von geschmolzenem Kalium, Rubidium oder Caesium auf Graphit im Vakuum oder in einer indifferenten Atmosphäre. Der Graphit bläht sich auf und zerfällt unter Wärmeentwicklung. Bei Überschuß an geschmolzenem Kalium werden etwa 1500 cal pro Grammatom Kohlenstoff frei. Durch Verdampfen des überschüssigen Kaliums erhält man zuerst ein Produkt mit der Zusammensetzung C_8K bzw. C_8Rb , C_8Cs . Die Farbe dieser Verbindung ist kupferrot bis bronzefarben, je nachdem feiner- oder gröberkristalliner Graphit angewendet wird. Bei weiterem Erhitzen entsteht ein Produkt mit der Zusammensetzung $C_{16}K$, $C_{16}Rb$, $C_{16}Cs$ und blauschwarzer bis stahlblauer Farbe. Durch stärkeres Erhitzen läßt sich auch der Rest des Alkalimetalls austreiben. Es hinterbleibt Graphit, dessen Kristalle aber längs den Schichtebenen feiner aufgeteilt sind (13) als zuvor. Der Übergang der beiden Verbindungen C_8Me und $C_{16}Me$ ineinander erfolgt in beiden Richtungen bei einem ziemlich gut definierten Dampfdruck des Alkalimetalls, der mit der Temperatur ansteigt (12). Die Verbindungen können demgemäß auch aus Graphit und dem Alkalimetalldampf hergestellt werden.

Die Alkalimetallverbindungen entzünden sich an der Luft unter Oxydation des Alkalimetalls. Sie werden auch durch Wasser und Wasserdampf zersetzt. Dabei wurde bisher keine Entwicklung von Kohlenwasserstoffen beobachtet, insbesondere konnte Azetylen mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Mit Quecksilber kann das Metall vollständig ausgewaschen werden.

Die Kristallstruktur der bronzefarbenen Verbindung C_8K zeigt Abb. 2. Zwischen je 2 Kohlenstoffschichtebenen des Graphits ist eine Alkaliatomebene eingeschoben. Aus Schichtliniendiagrammen von Einkristallen (die aus Graphiteinkristallen hergestellt wurden) folgen die Identitätsperioden $a = 8,54$; $b = 4,94$ Å, also gleich den doppelten Werten des Graphits, und $c = 21,345$ Å. Die mikroskopische Vermessung der Dicke eines Graphiteinkristalles senkrecht zu den Schichtebenen und des daraus hergestellten Alkaligraphitkristalles ergab, daß die c -Identitätsperiode 4 Kohlenstoffschichtebenen umfaßt. Die Berücksichtigung des Volumenbedarfs der Alkaliatome und der groben Intensitäten der $(00l)$ -Interferenzen [es treten auf (004) und (008)] sowie deren Änderung beim Übergang zu C_8Rb und C_8Cs zeigte, daß 4 Alkaliatomebenen zwischen die 4 Kohlenstoffschichtebenen in einfacher Abwechslung eingeschoben sind. Die Anordnung der Kohlenstoffebenen und der Alkaliatome in der a - und b -Ebene, so wie sie in der Abbildung angegeben sind, ist mit den Intensitäten aller Interferenzen verträglich. Sie ist durchaus plausibel, wenn auch etwas andere Lagen mit den Intensitäten vereinbar wären. In der gewählten Anordnung liegen die Kohlenstoffebenen übereinander wie im Graphit, also abwechselnd um eine Sechseckkante gegeneinander verschoben. Der Abstand zweier Kohlenstoffebenen beträgt $5,34$ Å. Die Alkaliatome bilden in jeder Ebene ein Netz von gleichseitigen Dreiecken. Sie haben voneinander einen Abstand von $4,94$ Å und liegen in Richtung der c -Achse zwischen einem C-Atom und der Mitte eines C-Sechsecks. C_8Rb und C_8Cs besitzen dieselbe Kristallstruktur, doch ist der Abstand zweier Kohlenstoffschichtebenen auf $5,68$ bzw. $5,94$ Å vergrößert, entsprechend dem größeren Platzbedarf der Rubidium- und Caesiumatome.

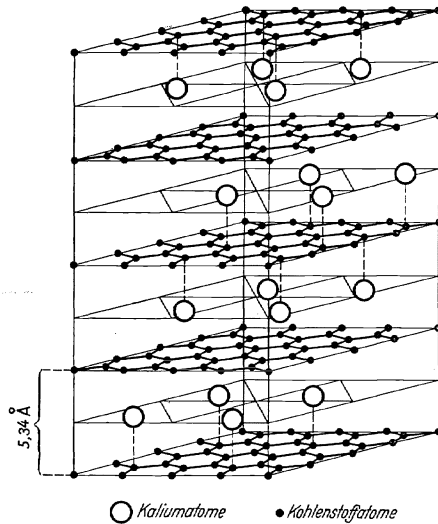


Abb. 2. Kristallstruktur der Graphit-Kaliumverbindung C_8K .

Die stahlblaue Verbindung $C_{16}K$ besitzt die gleichen Identitätsperioden a und b , aber eine Identitätsperiode $c = 17,48$ Å. Dieser Wert sowie die groben Intensitäten der $(00l)$ -Interferenzen [es treten auf (002) , (004) , (006) und (008)] und ihre Änderung beim Übergang zu $C_{16}Rb$ und $C_{16}Cs$ ergeben, daß die Kristallstruktur aus der von C_8K dadurch folgt, daß in Richtung der c -Achse jede 2. Alkalimetalalebene aus

dem Gitter ausgetreten ist und die beiden jetzt benachbarten Kohlenstoffebenen sich auf den Abstand des Graphit von 3,35 Å genähert haben. $C_{16}Rb$ und $C_{16}Cs$ haben dieselbe Struktur mit einer etwas größeren c -Identitätsperiode von 17,95 bzw. 18,51 Å.

Die *Zusammensetzung* C_8Me bzw. $C_{16}Me$ ist letzten Endes aus der Kristallstruktur erschlossen worden. Die Analysen sind damit verträglich, würden aber auch andere Werte, insbesondere mit niedrigerem Alkaligehalt, zulassen. Dies ist kein Widerspruch, da man beim Erhitzen von C_8K Produkte fassen kann, die schon die blauschwarze Farbe von $C_{16}K$ zeigen, aber noch die Röntgeninterferenzen von C_8K geben. Es sind also Verbindungen möglich, deren Alkalimetalbenen Lücken enthalten.

Auch *feinkristalline Kohlenstoffe* wie Ruß und Aktivkohlen geben mit K, Rb und Cs die gleichen Verbindungen allerdings von durchweg schwarzer Farbe (11, 12). Die Bildung aus dem Alkalimetaldampf erfolgt langsamer. Die Interferenzen dieser Verbindungen werden in gleichem Maße unschärfer wie die Interferenzen des Kohlenstoffs, aus dem sie hergestellt werden. Die Kristallgröße bleibt also bei der Umwandlung praktisch unverändert (14). Es geht immer ein Kohlenstoffkristall in einen Kristall der Verbindung über.

Die Darstellung dieser Verbindungen aus feinkristallinem Kohlenstoff, wie Kohlenoxydkohlenstoff, Ruß und Carboraffin, war ein besonders deutlicher Beweis dafür, daß diese äußerlich amorphen Kohlenstoffformen ein dem Graphit ähnliches Gitter besitzen. Die Analyse dieser Verbindungen, die die gleiche Zusammensetzung ergibt, wie sie für die Verbindungen aus Graphit gefunden wird, beweist, daß amorpher Kohlenstoff auch nicht als Beimengung in beträchtlicher Menge vorhanden ist, denn dieser würde kaum eine solche Verbindung bilden, bestimmt aber nicht die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung ergeben (14).

Feinkristalline Kohlenstoffe, wie Ruß und Aktivkohle, reagieren auch mit *Natrium*, das auf grobkristallinen Graphit nicht einwirkt (11, 12). TAMMANN und SWORYKIN (15) haben aus der zerstörenden Einwirkung von Natrium- und Kaliumdampf auf Graphit und Kohleelektroden bei Temperaturen über 400° geschlossen, daß beide Metalle eine feste Lösung in dem Kohlenstoff bilden. Diese Einwirkung ist bei 1000° sehr deutlich. Da die Alkalimetallverbindungen C_8Me und $C_{16}Me$ bei hohen Temperaturen nur bei sehr hohem Alkalidampfdruck beständig sein können, ist es freilich fraglich, ob es hier zur Ausbildung dieser Verbindungen kommt.

II. Graphitfluorid.

Diese Verbindung, *das Kohlenstoffmonofluorid*, wurde von O. RUFF (16, 17, 18) entdeckt und untersucht in Mitarbeit von O. BRETSCHNEIDER und F. EBERT. Sie entsteht durch *Einwirkung von Fluor auf Graphit* unterhalb der Temperatur, bei der Verbrennung zu CF_4 erfolgt. Um

eine Entzündung zu vermeiden, geht man dabei am besten von im Hochvakuum bei 1000° von Sauerstoff und Wasserdampf befreitem Graphit aus. So entstand bei 420° nach mehrstündiger Einwirkung als Endprodukt ein mattgraues kristallines Pulver von der Zusammensetzung CF. Im *Röntgenbild* dieses Reaktionsproduktes wurden nur die beiden intensiven Prismeninterferenzen des Graphit $(200) = (110)$ und $(020) = (310)$ (in orthohexagonaler Indizierung) gefunden. Aus dem Auftreten und der ungeänderten Lage dieser beiden Interferenzen läßt sich schließen, daß die Sechseckebenen des Graphit erhalten geblieben sind. Aus dem spezifischen Gewicht des CF von 2,39 folgt dann, daß der Abstand der Sechseckebenen etwa $8,2 \text{ \AA}$ beträgt.

Auch aus der Aktivkohle *Norit* wurde die gleiche graue Verbindung hergestellt. Wegen der größeren Reaktionsfähigkeit dieses feinkristallinen Kohlenstoffes wurde der Norit vorher im Hochvakuum bei 1000° gereinigt und dann sorgfältig von Sauerstoff gereinigtes Fluor bei einem verminderten Druck von 25 mm und bei 280° übergeleitet. Das Röntgenbild zeigt wieder die Prismeninterferenzen (200) und (020) , aber verbreitert, wie es die geringe Kristallgröße des Kohlenstoffes verlangt.

Durch höhere Temperatur wird das Kohlenstoffmonofluorid zersetzt. Bei raschem Erhitzen der aus Graphit hergestellten Verbindung erfolgt bei etwa 460° unter starker Wärmeentwicklung *explosionsartiger Zerfall* zu flüchtigen Kohlenstofffluoriden und zu rußartigem Kohlenstoff. Bei langsamem Erhitzen im Hochvakuum findet eine allmähliche Abgabe von Kohlenstofffluoriden, besonders bei $500\text{--}600^\circ$, statt. Bei 1000° hinterbleibt reiner Graphit.

Bei rascher Zersetzung überwiegt in den abgegebenen Fluoriden CF_4 , bei langsamer Zersetzung überwiegen höhere Kohlenstofffluoride.

Die aus Norit hergestellte Verbindung zersetzt sich ähnlich, aber bei raschem Erhitzen weniger heftig und bei tieferen Temperaturen.

Wie die Zersetzung auch verläuft, es wird kein elementares Fluor abgegeben.

Das Kohlenstoffmonofluorid wird von Wasser nicht *benetzt*, wohl aber von organischen Flüssigkeiten, wie Benzol, Alkohol u. a. Mit alkoholischer NaOH bildet es braune kolloide Lösungen. Es ist *chemisch sehr beständig*. Eine völlige Zerstörung konnte außer durch Erhitzen nur durch oxydierende Schmelzen wie Na_2O_2 oder durch metallisches Natrium und schließlich durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig erreicht werden. Gegen Wasserstoff bei 400° und gegen Jodwasserstoff in wässriger Lösung ist das CF unempfindlich.

Zur Analyse wurde das Kohlenstoffmonofluorid mit metallischem Natrium in Eisenröhrchen eingeschweißt und auf 900° erhitzt. In dem dabei gebildeten NaF wurden die F-Ionen durch Fällung als PbClF bestimmt. Die besten Werte ergaben für ein Präparat aus Graphit 59,3% F, also ein Atomverhältnis C:F = 1,085; für ein Präparat aus Norit 57,3% F, also ein Atomverhältnis C:F = 1,18.

Der spezifische elektrische Widerstand des mit 140 Atmosphären gepreßten CF beträgt über 3000 Ohm. Das Leitvermögen des Graphit ist also verlorengegangen. Kohlenstoffmonofluorid, aus Norit dargestellt, besitzt noch ein geringes Adsorptionsvermögen für gelöste Stoffe, besonders für NaOH in alkoholischer Lösung. Bei höheren Konzentrationen bildet diese mit CF, wie schon erwähnt, braune kolloide Lösungen. Das CF zeigt also in alkoholischer Lösung saure Eigenschaften.

Daß es sich bei dem Kohlenstoffmonofluorid um eine *chemische Verbindung* zwischen Fluor und Kohlenstoff handelt, ist wohl unbestreitbar, wenn man den großen Unterschied in den Eigenschaften, besonders im Aussehen, im Röntgenbild und im elektrischen Leitvermögen, gegenüber Graphit betrachtet und berücksichtigt, daß bei der thermischen Zersetzung kein elementares Fluor frei wird. Das Röntgenbild und die Rückbildung des Graphit bei langsamer Zersetzung beweisen weiter, daß die Sechseckebenen des ursprünglichen Kohlenstoffs erhalten geblieben sind.

Die aus dem spezifischen Gewicht berechnete Aufweitung des Schichtebenenabstandes auf 8,2 Å bietet gerade genügend Platz, um das Fluor als *Fluorionen* mit dem Radius 1,33 Å unterzubringen, wie O. RUFF und F. EBERT gezeigt haben (17). Allerdings müssen dann 6 Ebenen aus Fluorionen übereinander zwischen je 2 C-Ebenen eingeordnet werden, was wegen der Abstoßung der gleich geladenen F-Ionen ungewöhnlich erscheint. Bei einer Atombindung zwischen *Fluoratomen* und den C-Atomen der Schichtebenen, wie sie wohl auch im CF₄ vorliegt, würden sich keine Platzschwierigkeiten ergeben. Wenn auf jeder Seite einer Kohlenstoffschichtebene jedes zweite C-Atom ein F-Atom bindet, könnte der Abstand der Fluoratome voneinander 2,455 Å betragen. Das wäre mehr als der Abstand der F-Atome im CF₄, der 2,3 Å beträgt, wenn man einen C—F-Abstand von 1,41 Å annimmt¹.

Auch hier ist es wieder wie bei den Alkali-Graphitverbindungen interessant, daß aus feinkristallinem Kohlenstoff, wie es der Norit ist, dieselbe Verbindung entsteht wie aus grobkristallinem Graphit mit gleicher Zusammensetzung und entsprechenden Eigenschaften. Die Zusammensetzung der Verbindung CF, die bis auf C:F=1,085 erreicht wird, zeigt, daß nur eine Valenz der C-Atome durch Fluor abgesättigt wird, wie es für C-Atome selbstverständlich ist, die in einem Sechsecknetz der Graphitschichtebenen gebunden sind.

III. Graphitoxyd.

Das Graphitoxyd, oft auch *Graphitsäure* genannt, ist schon von BRODIE (20) dargestellt und untersucht worden. Seitdem ist eine so große Anzahl von Arbeiten über diese Verbindung ausgeführt worden, daß hier keine vollständige Literaturübersicht gegeben werden soll.

¹ Vgl. F. LAVES: Naturwiss. 25, 705 (1937).

Auf den konstitutiven Zusammenhang zwischen Graphit und Graphitoxyd hat mit besonderem Nachdruck zuerst V. KOHLSCHÜTTER (23) hingewiesen. In den letzten 10 Jahren wurde dann die Struktur des Graphitoxyds eingehend von U. HOFMANN mit A. FRENZEL und E. CSALÁN sowie mit E. KÖNIG und R. HOLST (26, 27, 28, 29, 30, 31) untersucht und die Kenntnis des kolloid-chemischen Verhaltens durch die Arbeiten von H. THIELE (32, 33, 34, 35) gefördert.

Graphitoxyd wird am besten nach einem von STAUDENMAIER (22) angegebenen Verfahren *dargestellt* durch Oxydation von Graphit in einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure mit Kaliumchlorat. Auch andere Oxydationsmittel wirken in den konzentrierten Säuren wie Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat oder gasförmiges Chlordioxyd (27). Auch die anodische Oxydation von Graphit, z. B. in konzentrierter Salpetersäure, kann zum Graphitoxyd führen. Diese kräftig wirkenden Oxydationsmittel lösen stets auch Kohlenstoffatome aus dem Gitter unter Bildung von Nebenoxydationsprodukten. Bei sorgfältigem Arbeiten kann man aber den Graphit zu 96% seines C-Gehaltes in Graphitoxyd überführen.

Auch aus feinkristallinen Kohlenstoffen, wie es die Kohlenoxyd-kohlenstoffe und der Retortengraphit sind, kann man Graphitoxyd herstellen. Dabei erhält man schlechtere Ausbeute von 80—85%, da die Nebenoxydation rascher verläuft (27).

Das Graphitoxyd wird am besten durch Auswaschen, Ausdekantieren und Dialysieren mit Wasser von dem Säuregemisch und den Salzen gereinigt. Dieses Auswaschen muß sehr lange fortgesetzt werden, um die Säure annähernd vollständig zu entfernen. — Nach bestem Trocknen erhält man bei der Verbrennung stets noch Wasser in Mengen von über 4% der Einwaage. Da das Graphitoxyd sehr hygroskopisch ist, kann dieses Wasser zum Teil von festgehaltenem molekularem Wasser stammen. Andererseits ist auch die Existenz von chemisch gebundenen Hydroxylgruppen bewiesen. Der Versuch, das molekulare Wasser durch Ausschütteln mit Azeton oder ähnlichen Flüssigkeiten zu entfernen, führt nicht zum Ziel. Vielmehr bleiben dabei stets außer dem Wasser noch organische Lösungsmittel zwischen den Schichtebenen. So kann man infolge des unsicheren Gehaltes an Wassermolekülen oder OH-Gruppen aus der Analyse nicht die genaue Zahl der gebundenen O-Atome errechnen. Wohl kann man aber den *Oxydationsgrad* ermitteln, wenn man das bei der Verbrennung gefundene Wasser als solches abzieht. So erhält man einen Oxydationsgrad, der bei bestoxydierten Präparaten einem Atomverhältnis C:O von 2,13 entspricht (31), also nahezu das theoretische Verhältnis von 2 erreicht, das sich ergäbe, wenn die eine freie Valenz jedes C-Atoms mit Sauerstoff abgesättigt wäre. Oft erhält man aber auch niedrigere Oxydationsgrade wie C:O = 2,5 bis 3,5.

Das *Röntgenbild des Graphitoxyds* zeigt außer Interferenzen, die dem Schichtebenenabstand zugehören, die Interferenzen des Sechsecknetzes

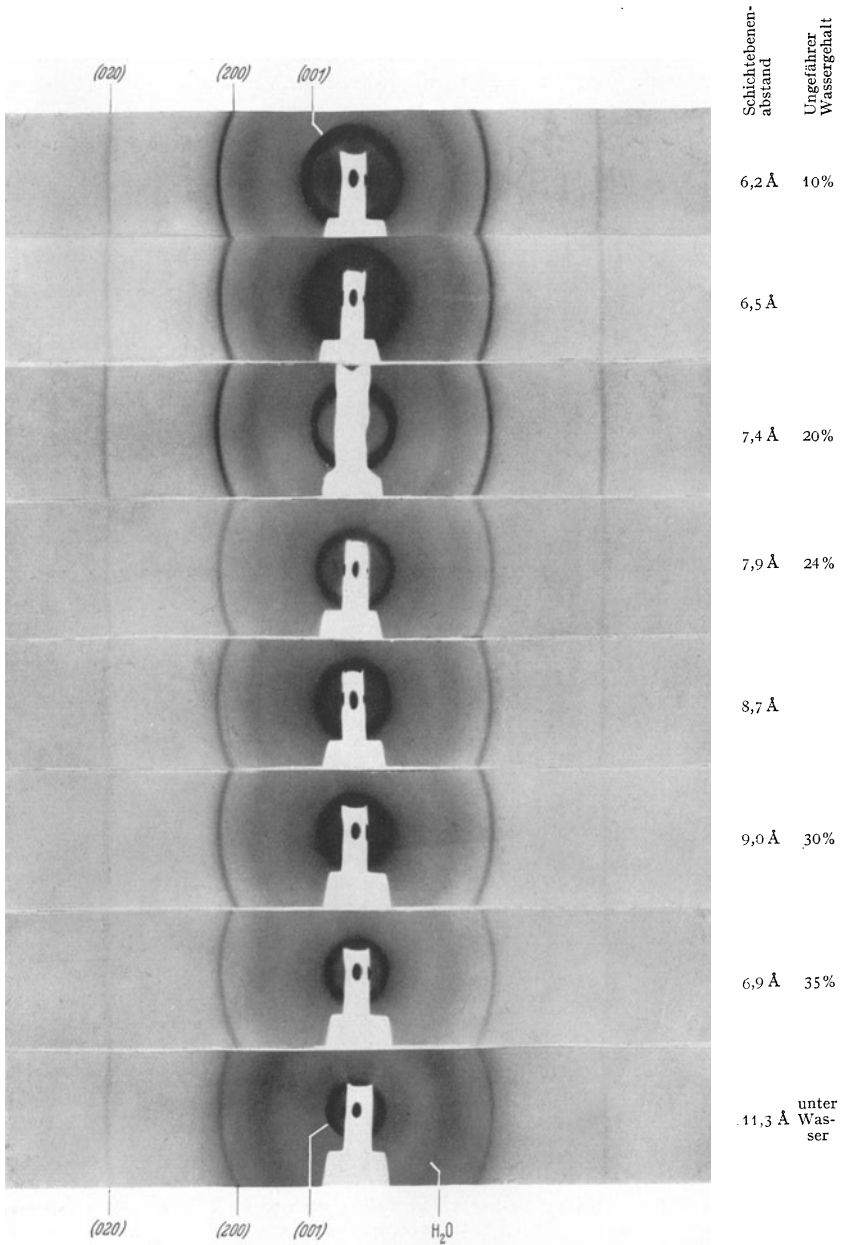


Abb. 3. Röntgenbilder der innerkristallinen Quellung von Graphitoxyd.

der C-Atome im Graphitgitter (200), (020), (220) und (420). Da sich auch Einkristalle von Graphit in Graphitoxyd verwandeln lassen, ohne daß die Lamellen der Kristallblättchen beträchtlich beschädigt werden, muß man schließen, daß die Schichtebenen des Graphit erhalten bleiben. Nur die Ausdehnung des Sechsecknetzes ist etwas größer geworden, wie die *a*- und *b*-Achse mit 4,290 bzw. 2,477 Å zeigen. Dagegen ist eine beträchtliche Aufweitung senkrecht zu den Schichtebenen erfolgt. Der Schichtebenenabstand beträgt bei gut getrocknetem Graphitoxyd etwas über 6 Å, wie übereinstimmend aus dem spezifischen Gewicht und der Zusammensetzung sowie aus den (00 *l*)-Interferenzen bewiesen werden konnte. Dieser Abstand wächst aber mit zunehmender Aufnahme von Wasser reversibel und wahrscheinlich kontinuierlich. Bei

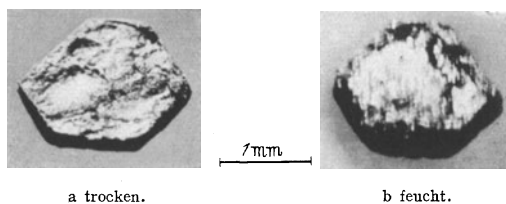


Abb. 4. Einkristall von Graphitoxyd.

Eintragen in destilliertes Wasser erreicht er 11 Å und bei alkalischen Lösungen noch größere Werte unter *eindimensionaler Quellung des Kristalls* (27, 28, 29). Die Abstände der C-Atome in den Schichtebenen und diese selbst bleiben bei dieser Quellung unverändert.

Abb. 3 zeigt die Verlagerung der innersten (00 *l*)-Interferenz (001) im Röntgenbild durch die Wasseraufnahme, also die innerkristalline Quellung.

Abb. 4 zeigt an einem Einkristall das Aufquellen des ganzen sechseckigen Kristallblättchens senkrecht zur Plättchenebene, also senkrecht zu den Sechseckebenen im Kristallgitter.

In Wasser erfolgt im weiteren Verlauf dieser Quellung besonders bei schwach alkalischer Reaktion oft eine Aufteilung der einzelnen Kristallblättchen in zieharmonikaartige Gebilde, deren einzelne Kristalllamellen nur noch an den Kanten oder Ecken zusammenhalten, wie es die Abb. 5 zeigt.

Beim Eintragen von getrocknetem Graphitoxyd in Wasser wird eine Quell- und Benetzungswärme von 19 cal/g Graphitoxyd frei (29).

Diese innerkristalline Quellung erfolgt nicht nur in Wasser, sondern auch in sehr vielen Flüssigkeiten, die polare Gruppen enthalten, wie Eisessig, Alkohol, Äther, Azeton u. a. m., dagegen nicht in Kohlenwasserstoffen wie Xylol, Benzol, Paraffinöl u. a. m.

Die Farbe des Graphitoxyps ist von dem Wassergehalt abhängig. Oft sehen trockene Präparate schön grün aus und werden beim Befeuchten

braun. Es können aber auch schon die trockenen Präparate braune bis fast schwarze Farbe besitzen. In dem konzentrierten Säuregemisch nach der Darstellung ist die Farbe meist leuchtend grün. Sehr gut oxydierte Präparate werden beim Auswaschen zunächst ganz blaß gelb, fast weiß, aber beim weiteren Auswaschen wieder braun.

Man könnte den Eindruck gewinnen, als ob die Farbe um so tiefer braun wird, je mehr das Riesenmolekül der Schichtebenen durch Befeuchten und Eintrocknen verzerrt wird.

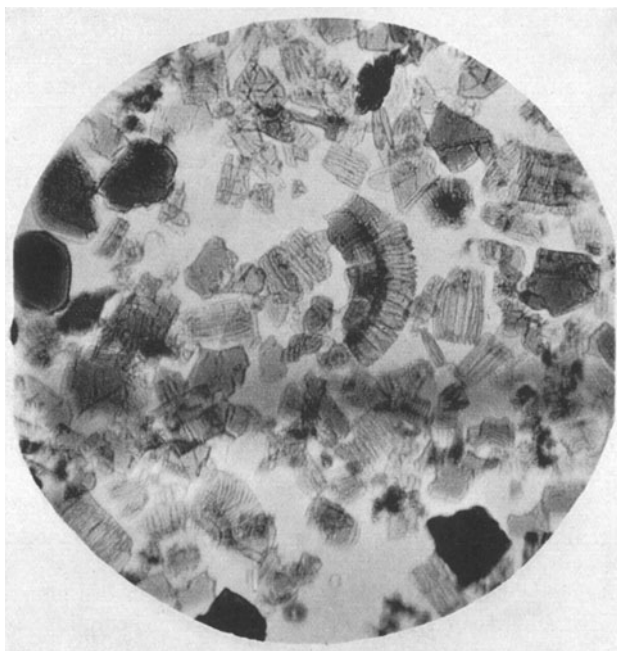


Abb. 5. Kristalle von Graphitoxyd in verd. NaOH gequollen.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die einzelnen Plättchen, von der Seite gesehen, deutlich Doppelbrechung.

Beim Erwärmen *verpufft* das Graphitoxyd bei 150—200° unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von H_2O , CO , CO_2 und rußähnlichem Kohlenstoff, der wesentlich feiner zerteilt ist als der ursprüngliche Graphit (23, 25, 26, 27, 29). Beim langsamen Erwärmen erfolgt *der Zerfall* allmählich unter Rückbildung der ursprünglichen Graphitkristalle. Nur an den Rändern sind diese Kristalle etwas angefressen, da hier der Sauerstoff unter Bildung von CO und CO_2 entweicht. Das Verhältnis $CO:CO_2$ beträgt bei raschem Zerfall etwa 1,5:1, bei langsamem Zerfall sinkt es auf etwa 0,25:1.

Niemals konnte beim Zerfall die Bildung von molekularem Sauerstoff beobachtet werden.

Der zurückbleibende rußähnliche oder graphitähnliche Kohlenstoff enthält stets noch Reste von Sauerstoff. Man bezeichnet ihn in der Literatur manchmal als *Pyrographitsäure*.

Graphitoxyd läßt sich sehr leicht *reduzieren*, z. B. in wässriger Lösung durch Sn^{2+} , Fe^{2+} , H_2S , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder durch kathodische Reduktion. Auch aromatische Amine wirken reduzierend, wie RILEY gezeigt hat (36). Es hinterbleibt bei der Reduktion immer graphitähnlicher Kohlenstoff, der aber noch mehr oder weniger Sauerstoff gebunden hält (29, 30). Die Reduktion erfolgt unter Wegnahme von Sauerstoff ohne Anlagerung von Wasserstoff.

Graphitoxyd kann wegen seiner oxydierenden Wirkung als *Depolarisator* in galvanischen Elementen dienen (39). Doch ist es noch zu keiner Anwendung in technischem Maßstab gekommen. Ein definiertes Oxydationspotential läßt sich dabei nicht messen. Es scheinen für das Potential nur die jeweils am Außenrand gebundenen O-Atome bestimmend zu sein.

Die Untersuchung der *Verbrennungswärme* (29) ergab ein überraschendes Ergebnis. Wie Tabelle 1 zeigt, ist die Verbrennungswärme des Graphitoxyps praktisch so groß wie die des in ihm enthaltenen Kohlenstoffs.

Das bedeutet, daß die Bildung von Graphitoxyd aus Graphit und molekularem Sauerstoff, falls sie durchführbar wäre, eine äußerst kleine Wärmetönung haben würde¹. Dies erklärt auch, daß bei dem Zerfall unter Bildung von CO und CO₂ eine beträchtliche Wärme frei wird.

Graphitoxyd zeigt einen hohen *elektrischen Widerstand*, der vom Sauerstoffgehalt abhängig ist. So betrug der spezifische Widerstand von Pastillen, die mit einem Druck von 130 at gepreßt worden waren, bei einem C:O-Verhältnis von 3 mehr als $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, bei einem C:O-Verhältnis von 3,5 $4000 \Omega \cdot \text{cm}$ (27, 29).

Tabelle 1.
Verbrennungswärme von Graphitoxyd.

1	2	3	4
Präparat	Cal/g Graphitoxyd	C-Gehalt des Graphitoxyps, aus dem CO ₂ der Verbrennungsbombe berechnet	Verbrennungswärme von 1 g C im Graphitoxyd, aus 2 und 3 berechnet
1.	4678 } 4705 }	59,7 %	7870
2.	4883 } 4895 }	62,6 } 62,28 }	7850
3.	4653 } 4666 }	59,34 } 59,41 }	7840
5.	4765 } 4776 } 4764 }	60,5 } 60,4 } 60,3 }	7880
		Graphit	7840

¹ Vgl. auch die hieran anknüpfenden thermochemischen Betrachtungen von O. RUFF (18).

Graphitoxyd besitzt ein beträchtliches *Kationenaustauschvermögen* (34, 30, 31). Nach normaler Darstellung und Reinigung tauscht es Wasserstoffionen aus. Es neutralisiert so Laugen oder setzt aus Neutralsalzen Säuren in Freiheit.

Das Graphitoxyd besitzt also die Eigenschaften einer Säure, wie dies auch in dem Namen *Graphitsäure* zum Ausdruck kommt (34).

Im Austausch gegen konzentrierte Alkalilaugen können 600 mval H-Ionen pro 100 g Graphitoxyd gemessen werden und manchmal noch mehr. Gleich hohe Werte werden auch bei grobkristallinem Graphitoxyd gefunden, dessen Schichtebenen über 1 mm im Durchmesser betragen. Die saure Reaktion kann darum nicht allein auf COOH- oder saure OH-Gruppen an den Rändern der Schichtebenen zurückgeführt werden, wenn auch solche dort vorhanden sind, sondern muß zum größten Teil auf OH-Gruppen zurückgeführt werden, die an C-Atome im Innern der Schichtebenen gebunden sind.

Diese Hydroxylgruppen lassen sich auch durch *Methylierung* mit Diazomethan veräthern (31). Die Methoxylbestimmung gibt dann Werte bis zu 500 mval pro 100 g Graphitoxyd. Diese methoxylierten Graphitoxys besitzen noch das innerkristalline Quellvermögen. Nach bestem Trocknen zeigen sie aber einen Schichtebenenabstand von 8,5–9 Å gegenüber etwa 6 Å im nicht methylierten Graphitoxyd, ein Beweis dafür, daß Methoxylgruppen im Innern der Schichtebenen gebunden sind.

Der Kationenaustausch und die Methylierung können im Innern der Schichtebenen erfolgen, weil die innerkristalline Quellung den Raum zwischen den Schichtebenen zugänglich macht.

Da der Kationenaustausch zum großen Teil zwischen den Schichtebenen erfolgt, wird auch verständlich, daß der maximale Schichtebenenabstand in wässrigen Lösungen von der Art der eingetauschten Kationen, von der Konzentration der Salzlösung und von dem p_H abhängt (46).

Infolge der Dissoziation der H-Ionen oder der dafür eingetauschten Kationen zeigen die Graphitoxyd kristalle in Suspension bei der Elektrolyse negative Ladung und wandern an die Anode (33).

Für die Ermittlung der *Struktur des Graphitoxys* gibt die Röntgenuntersuchung nur wenig Anhaltspunkte. Es treten keine Interferenzen mit (hkl) $l \neq 0$ auf. Damit ist keine Identitätsperiode in Richtung der *c*-Achse zu ermitteln. Das Fehlen der (hkl) -Interferenzen legt den Gedanken nahe, daß die Schichtebenen nicht mehr in *a*- und *b*-Richtung zueinander regelmäßig orientiert sind, sondern nur noch parallel und in ziemlich gleichmäßigem Abstand übereinander liegen (30), also eine ähnliche Anordnung zeigen, wie sie für feinkristallinen Kohlenstoff als sicher gelten darf (8). Der Unterschied ist aber, daß bei den feinkristallinen Kohlenstoffen diese Gitterstörung erst bei einem Durchmesser der Schichtebenen unter 200 Å beträchtlich wird, während die Schichtebenen des Graphitoxys mehrere Millimeter im Durchmesser betragen können. Diese Anordnung der Schichtebenen hat zur Folge, daß das

Graphitoxyd Interferenzen gibt, die dem Schichtebenenabstand zugehören und den $(00l)$ -Interferenzen des Graphit entsprechen. Dazu treten noch Interferenzen der einzelnen Schichtebenen auf, die als *Kreuzgitterinterferenzen* mit den Indizes (hk) zu indizieren sind, aber bei den entsprechenden ϑ liegen wie die (hkO) -Interferenzen des Graphit. Diese (hk) -Interferenzen (20) , (02) , (22) und (42) zeigen auch den für Kreuzgitterinterferenzen zu erwartenden allmählichen Abfall der Intensität nach größerem ϑ (30, 38).

Für die Struktur der einzelnen Schichtebenen folgt aus den auftretenden (hk) -Interferenzen eine Elementarfläche von $4,29 \times 2,477 \text{ \AA}$. Dies sind fast dieselben Dimensionen wie im Graphit. Das spezifische Gewicht und die Zusammensetzung verlangen, daß in dieser Fläche 4 C-Atome liegen. WEISSENBERG-Aufnahmen von Einkristallen ergeben für die Schichtebenen normale eine sechszählige Symmetrie. All dies ist im Einklang mit der ja auch sonst sehr plausiblen Annahme, daß das Sechsecknetz der C-Atome des Graphit erhalten geblieben ist.

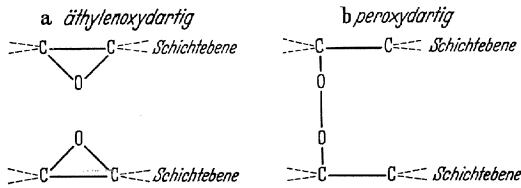


Abb. 6. Schema der Bindung der Sauerstoffatome.

Der Ort der Bindung der Sauerstoffatome und Hydroxylgruppen an das Sechsecknetz ist noch nicht sicher bekannt. Daß der Sauerstoff chemisch an die C-Atome gebunden ist, darf als sicher gelten. Das Aussehen, die oxydierende Wirkung, die innerkristalline Quellung, der hohe elektrische Widerstand und vor allem die Tatsache, daß bei der Zersetzung kein elementarer Sauerstoff abgegeben wird, lassen sich kaum anders erklären. Naheliegend erscheint die Annahme von HOFMANN, FRENZEL und CSALÁN, daß die O-Atome in äthylenoxydartiger Bindung an je 2 benachbarte C-Atome des Sechsecknetzes gebunden sind (29). Dies soll Abb. 6 darstellen.

RILEY (37) hat eine dem Triphenylmethylperoxyd entsprechende Bindung für den Sauerstoff vorgeschlagen, weil die C-Atome der Schichtebenen eine ähnliche Umgebung besitzen wie das zentrale C-Atom in Triarylmethylen (Abb. 6 und 10). Dabei würden die $—O—O—$ -Gruppen jeweils 2 C-Atome zweier übereinander liegender Schichtebenen verknüpfen. Diese Annahme erscheint weniger naheliegend, z. B. müßten dann bei der innerkristallinen Quellung die $\geq C—O—O—C \leq$ -Bindungen an einer Stelle aufgespalten werden.

Eine sichere Entscheidung über die Art der Sauerstoffbindung kann zur Zeit noch nicht getroffen werden. Doch scheint es am wahrscheinlichsten, daß Sauerstoffatome gebunden sind, weil kein molekularer Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden kann, und daß das einzelne Sauerstoffatom jeweils an eine Schichtebene gebunden ist, weil der Schichtebenen-

abstand durch die innerkristalline Quellung so leicht auf das Doppelte und noch mehr erweitert werden kann.

Für die O-Atome gäbe es sehr viele Möglichkeiten einer regelmäßigen Anordnung. Da weder die Röntgenanalyse noch die anderen bisher ausgeführten Untersuchungen irgendeine dieser regelmäßigen Anordnungen festzulegen gestatten, erscheint es vorläufig als die beste Annahme, daß die O-Atome regellos alle möglichen Plätze ober- und unterhalb der Schichtebenen besetzen.

Außer den Sauerstoffatomen sind auch noch Hydroxylgruppen gebunden. Ihre Menge ist beträchtlich geringer. Die Methylierung gibt bis zu 1 OH auf 9 C. Die Analyse bestgetrockneter Graphitoxydpräparate gibt z. B. 5% H₂O auf 58% C und 35% O, also ebenfalls etwa 1 H auf 9 C-Atome. Das ergäbe ungefähr ein Verhältnis C:O:OH wie 9:4:1. Es ist aber zu beachten, daß bei gering oxydierten Präparaten ein großer Teil der C-Atome keine O-Atome oder OH-Gruppen gebunden hat, z. B. bei einem Oxydationsgrad C:O = 3 mindestens jedes dritte C-Atom.

Bei regelloser Verteilung der O-Atome und OH-Gruppen auf alle möglichen Plätze einer Schichtebene würde die hexagonale Symmetrie der Graphitoxyschichtebene erhalten bleiben, und es würden keine Interferenzen auftreten, die einen größeren Elementarraum als $4,29 \times 2,477 \text{ \AA}$ verlangten, den der Röntgenbefund ergibt.

WEINSCHENK hat an Einkristallen von Graphitoxyd das *Achsenbild* eines optisch einachsigen Kristalls gefunden (21, 24). Auch dies wäre mit der hexagonalen Symmetrie verträglich.

Bei einer Bindung der O-Atome in jeweils 2 C-Atome im Graphitoxyd wäre der größte Teil der C-Atome an 4 andere Atome gebunden, nämlich an 3 C-Atome und 1 O-Atom. Dann würde die Schichtebene einem riesenhafte vergrößerten *hydroaromatischen Molekül* gleichen. Dies legt die Möglichkeit nahe, daß das Sechsecknetz der C-Atome nicht mehr eben ist, sondern dem Tetraederwinkel entsprechend gewellt. Die Lage der (*hk*)-Interferenzen würde dadurch kaum beeinflusst. Sie gibt nur die Projektion des Sechsecknetzes auf die Ebene an. Wenn das Sechsecknetz gewellt wäre mit einem C-C-Abstand von 1,54 Å, wie er für eine einfache C-C-Bindung üblich ist, betrüge die Projektion des C-C-Abstandes auf die Ebene 1,45 Å. Die Lage der (20)- und (02)-Interferenzen gibt 1,43 Å. In der flachen Ebene des Graphit liegt der C-C-Abstand aber auch bei 1,417 Å, so daß die geringen Unterschiede keine sichere Entscheidung darüber geben, ob das C-Sechsecknetz gewellt ist oder nicht.

Recht sonderbar ist schließlich die *Umwandlung des Graphitoxys in Graphit*, wenn man sie langsam durchführt, dadurch daß die Temperatur sehr langsam gesteigert wird (Tabelle 2) (29).

Dabei wird zunächst Wasser abgegeben. Von etwa 150° an, manchmal auch schon bei tieferer Temperatur, wird CO und CO₂ frei. Wenn das

C:O-Verhältnis dadurch über 5 gestiegen ist, geht allmählich das innerkristalline Quellvermögen verloren. Mit der Abnahme des O-Gehaltes sinken der elektrische Widerstand und der Schichtebenenabstand im trockenen Zustand, bis bei 850° beide Werte denen des Graphit sehr nahe kommen. Hier sind aber noch etwa 5% Sauerstoff im Graphitoxyd enthalten. Auch fehlen im Röntgenbild noch die (*hkl*)-Interferenzen des Graphit mit höherem *l*-Index. Auch nach Erhitzen auf 1800° gleicht das Röntgenbild noch nicht vollkommen dem des Graphit.

Tabelle 2. Umwandlung von Graphitoxyd in Graphit beim thermischen Abbau.

Stufe	Temperatur °C	% H ₂ O	C:O	Verbrennungswärme		Schichtebenenabstand		Spez. Widerstand	
				Cal/g Graphitoxyd	Cal/g C i. d. Graphitoxyd	trocken Å	unter Wasser Å	trocken Ω·cm	feucht Ω·cm
1	20	9,3 9,6	3,5	4883 4895	7801 7847	6,14	11,0	3860 (5·10 ⁷)	
2	160	8,5	3,6	—	—	5,90	10,7	251	
3	160	4,8 5,3	4,25	5375 5391	7700	5,76	10,0	1,85	3,4
4	180	4,2	5,53	—	—	4,67	4,97	2,2	3,6
5	200	2,9 1,7	7,1	6144 6136	7740 7725	4,41	4,67	0,39	
6	320	2,2 1,9	8,5	6398 6404	7805 7820	4,05	4,05	0,20	
7	500	3,1	12	6705	7870	3,61	3,61	—	
8	850	2,0 3,2	21	7047 7048	7910 7970	3,38	3,38	0,05	
Graphit		—	—	—	7840	3,35	—	0,023	

Es lassen sich keine Anzeichen einer diskontinuierlichen Umwandlung finden, vor allem treten niemals im Röntgenbild etwa Interferenzen des Graphit neben denen von Graphitoxyd auf. Die *Umwandlung scheint in einer Phase* zu verlaufen. Offenbar sind alle oder sehr viele Zwischenzustände zwischen Graphitoxyd und Graphit existenzfähig. Diese Zwischenformen sind unterschieden durch die geringere Zahl von O-Atomen (und OH-Gruppen), die an die Schichtebenen gebunden sind, und davon ist abhängig, ob die Eigenschaften mehr dem Graphitoxyd oder dem Graphit gleichen.

Interessant ist z. B., daß die Zwischenstufe 3 der Tabelle mit C:O = 4,25 noch fast unvermindertes Quellvermögen besitzt, aber dabei schon ein recht beachtliches elektrisches Leitvermögen zeigt, und daß dieses mit wachsendem Schichtebenenabstand, also mit der Wasseraufnahme zwischen die Schichtebenen abnimmt. Zweifelsohne handelt es sich im wesentlichen um ein Elektronenleitvermögen.

IV. Verbindungen von Graphit mit Säuren.

SCHAFHEUTL (40) und BRODIE (19) haben als erste darauf hingewiesen, daß Graphit, in konzentrierter Schwefelsäure suspendiert, auf Zusatz geringer Mengen Oxydationsmittel in der Aufsicht stahlblauen Glanz annimmt, in der Durchsicht dagegen purpurfarben erscheint. Ohne von diesem Hinweis zu wissen, machte A. FRENZEL (27) die gleiche Beobachtung und fand bei der Röntgenuntersuchung, daß die blaue Form eine veränderte Struktur besitzt. Die darauf begonnene nähere Untersuchung durch U. HOFMANN, A. FRENZEL, E. CSALÁN und W. RÜDORFF bewies, daß dieser „blaue Graphit“ seine Entstehung einer chemischen Reaktion des Graphit mit der Säure verdankt (48, 41, 42).

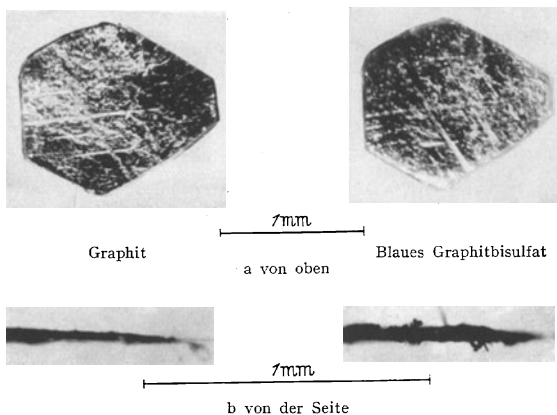


Abb. 7. Umwandlung eines Einkristalls von Graphit in Graphitbisulfat.

Wie zum Teil auch von H. THIELE (43) gezeigt wurde, erfolgt die *Bildung der Graphitschwefelsäureverbindung* in konzentrierter Schwefelsäure durch zahlreiche Oxydationsmittel, z. B. HNO_3 , CrO_3 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, PbO_2 , MnO_2 , HJO_3 , HJO_4 , Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Salze u. a. m., sowie durch anodische Oxydation. Auch andere konzentrierte Säuren geben mit Graphit bei Oxydation analoge Verbindungen, z. B. Überchlorsäure, Selensäure, Salpetersäure und in weniger vollständigem Maße Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Arsensäure. Alle diese Verbindungen sind nur unter konzentrierten Säuren beständig, bei Zutritt von Wasser — wozu schon die Luftfeuchtigkeit genügt — erfolgt Zersetzung.

Die *Umwandlung von Einkristallen* (Abb. 7) in die blaufärbten Produkte und die unveränderte Lage der Prismeninterferenzen (200) und (020) im Röntgenbild beweisen, daß die Sechseckebenen des Graphit bei der Umwandlung erhalten geblieben sind. Drehkristallaufnahmen gaben senkrecht zu den Sechseckebenen — in Richtung der *c*-Achse — eine Identitätsperiode von $7,94 \text{ \AA}$ bei der Perchlorsäureverbindung,

7,84 Å bei der Salpetersäureverbindung und 8,25 Å bei der Selensäureverbindung. Bei der Schwefelsäureverbindung existieren eine α -Modifikation mit $I_c = 7,98$ Å und eine β -Modifikation mit $I_c = 2 \times 7,98$ Å.

An Einkristallen zeigt sich mikroskopisch bei der Bildung eine Volumenvergrößerung in Richtung der c -Achse auf das 2- bis 3fache (Abb. 7).

Eine quantitative Reindarstellung der Präparate ist zwar bis jetzt noch nicht gelungen, da sich die anhaftende Säure nicht ohne Zersetzung oder chemische Veränderung der Graphitverbindung entfernen läßt, indirekt läßt sich aber zeigen, daß Säure in das Graphitgitter aufgenommen worden ist, und zwar z. B. durch Messung der Volumenänderung des Gemisches von Graphit und Schwefelsäure bei der Umwandlung im Pyknometer und durch Abwaschen der Verbindung mit sirupöser Pyrophosphorsäure und analytische Bestimmung der nicht abwaschbaren Schwefelsäure.

Die Berechnung der Intensität der (00 l)-Interferenzen (41) gab befriedigende Werte bei der Annahme, daß der Abstand der C-Schichten auf etwa 8 Å vergrößert worden ist, und daß zwischen je 2 C-Schichten eine Säureschicht eingelagert ist, wie es Abb. 8 zeigt. Diese Anordnung gibt auch die Unterschiede der (00 l)-Intensitäten zwischen den Verbindungen des Graphit mit Schwefelsäure, mit Selensäure und mit Salpetersäure richtig wieder, wie es dem verschiedenen Streuvermögen der Säurereste entspricht.

Unter Berücksichtigung dieses Schichtebenenabstandes konnte pyknometrisch ermittelt werden, daß etwa 1 Säuremolekül auf 8 C-Atome aufgenommen wird.

Die Bildung der blauen Säureverbindungen erfolgt nur bei Oxydation. Durch geeignete Reduktionsmittel und durch kathodische Reduktion werden die Verbindungen wieder zu Graphit reduziert. Da die Oxydation und die Reduktion rasch und glatt verlaufen, ließ sich der Verbrauch an Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln quantitativ bestimmen und so eine indirekte Analyse durchführen. Bei der Schwefelsäureverbindung betrug der Verbrauch an Oxydationsmitteln [CrO₃ bzw. Mn₂(SO₄)₃] für die Darstellung etwa 1 Äquivalent pro 27—21 C-Atome.

Tabelle 3. Oxydationsgrad der Stufen des Graphitbisulfats in Äq: C-Atome.

Stufe	Verbrauch an		SO ₂ H-Gehalt nach tagelängem Auswaschen mit P ₂ O ₅ H ₂
	Oxydationsmittel CrO ₃ bzw. Mn ₂ (SO ₄) ₃	Reduktionsmittel FeSO ₄ bzw. SnSO ₄	
1	1: 27—1: 21	1:26—1:23	etwa 1:27
2	1: 54—1: 46	1:57—1:55	1:55—1:54
3	1: 89—1: 82	—	1:83
4	1:120—1:115	—	—
5	etwa 1:144	—	—
6	etwa 1:168	—	—

Der Verbrauch an Reduktionsmitteln (FeSO_4 bzw. SnSO_4) bei der Reduktion betrug etwa 1 Äquivalent pro 26—23 C-Atome.

Damit stimmt überein, daß nach tagelangem Auswaschen mit Pyrophosphorsäure die Analyse noch etwa 1 Mol SO_4H_2 auf 27 C-Atome ergab.

Diese Werte sprechen dafür, daß die Verbindung ein *Graphitbisulfat* ist von der stöchiometrischen Zusammensetzung etwa $\text{C}_{24}^+ \cdot \text{SO}_4\text{H}^-$.

Für die Bildung des Perchlorats wurde derselbe Verbrauch an Oxydationsmitteln ermittelt. Auch entsteht das Perchlorat reversibel aus dem Bisulfat durch Auswaschen mit den konzentrierten Säuren ohne erkennbare Nebenreaktionen, so daß es denselben Oxydationsgrad besitzen muß. Auch Nitrat und Bisulfat lassen sich durch Auswaschen ineinander überführen.

Aus der oben erwähnten pyknometrischen Bestimmung folgt dann, daß außer den Säureanionen noch Säuremoleküle zwischen die Schichtebenen aufgenommen werden. Wäscht man mehrere Millimeter große Einkristalle von Graphitbisulfat mit Pyrophosphorsäure sorgfältig, aber nur kurze Zeit ab, so ergibt der Schwefelsäuregehalt auch etwa 1 Säuremolekül auf 8 C-Atome.

Als beste Deutung erscheint demnach, daß auf 24 C-Atome 2 Moleküle und 1 Anion (SO_4H^- , NO_3^- , ClO_4^- usw.) der Säure ins Gitter aufgenommen werden, z. B. entsprechend der Formel $\text{C}_{24}^+ \cdot \text{HSO}_4^- \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ oder $\text{C}_{24}^+ \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 2 \text{HClO}_4$.

Die Schwankungen in den Analysenzahlen können auf unvermeidbaren Fehlern der ungenauen indirekten Bestimmung beruhen; sie können aber auch daher kommen, daß je nach den Umständen die Zusammensetzung etwas von den Idealwerten abweicht. Insbesondere wird häufig ein zu geringer Gehalt von Anionen im Gitter enthalten sein.

Die Bildung der blauen Verbindungen aus Graphit und ebenso ihre Reduktion erfolgt über eine Reihe von *Zwischenstufen* mit definierter Struktur. Jede einzelne Stufe wird erhalten bei einer bestimmten Menge angewendeter Oxydations- oder Reduktionsmittel.

Wir bezeichnen die Stufen in der Reihenfolge der Reduktion. Die höchst oxydierte blaue Form als 1. Stufe, die daraus zuerst entstehende, äußerlich schon graphitähnliche schwarze Form als 2. Stufe usw.

Die Röntgenanalyse ergibt, daß in der 2. Stufe nur noch jede 2. Schichtebenenlücke auf etwa 8 Å aufgeweitet ist, während die anderen den Abstand des Graphit von etwa 3,4 Å eingenommen haben. Es ist also jede 2. Anionenschicht ausgetreten. Vgl. Abb. 8.

In der 3. Stufe ist nur noch jede 3. Schichtlücke aufgeweitet geblieben, und es kommt entsprechend nur noch auf 3 C-Schichten eine Anionenschicht.

In entsprechender Anordnung folgen die 4., 5. und weitere Stufen. Damit stimmt auch der Verbrauch an Oxydations- und Reduktionsmitteln sowie der Gehalt an Anionen recht gut überein, wie es Tabelle 3 am Beispiel des Graphitbisulfats zeigt.

Die Einheitlichkeit der Stufen mußte bei dieser Untersuchung im allgemeinen durch das Röntgenbild ermittelt werden. Bei der 2. Stufe ermöglichte der Umstand, daß die Oxydation mit Chlor nur bis zur 2. Stufe führt, eine besonders zuverlässige Bestimmung der Reduktionswerte und des SO_4H^- -Gehaltes.

Die Werte der einzelnen Stufen stehen befriedigend im Verhältnis $\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \frac{1}{5} : \frac{1}{6}$. Doch scheint von der 2. Stufe an der Gehalt an Anionen in der einzelnen Säureschicht etwas niedriger zu sein als bei der 1. Stufe.

Besonders auffällig ist, daß sich schon der Übergang von der 2. in die 3. Stufe nicht mehr allein durch Austritt von Anionenschichten aus

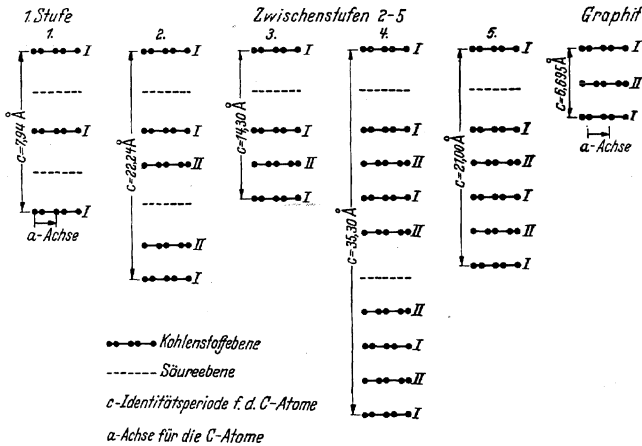


Abb. 8. Anordnung der Schichtebenen der Säuregraphitverbindungen, Graphitperchlorat. Schnitt senkrecht zu den Schichtebenen.

dem Gitter bewerkstelligen läßt. Vielmehr müssen alle Anionenschichten austreten und sich neue Anionenschichten aus der umgebenden Säure wieder einordnen, so daß in jeder Stufe die Abstände der Anionenschichten gleich sind. Diese Struktur folgt aus dem Fehlen von (00 l)-Überstrukturlinien, die bei ungleichen Abständen der Anionenschichten auftreten müßten.

Bei allmählicher Oxydation oder Reduktion werden beim Übergang zwischen 2 Stufen vorübergehend beide Stufen nebeneinander im Röntgenbild sichtbar. Es ließen sich dabei keine anderen Zwischenstufen finden, als die bei gleichem Abstand der Anionenschichten allein möglichen, die hier als 2., 3., 4. und folgende Stufen bezeichnet sind.

Außer *Graphitbisulfat*, *-biselenat*, *-perchlorat* und *-nitrat* sind noch einige weitere Säureverbindungen bekannt, die aber trotz bester Oxydation nicht in der höchstoxydierten, blauen 1. Stufe erhalten wurden,

und zwar die 2. Stufe eines *Graphitphosphats*, die 2. Stufe eines *Pyrophosphats* und etwa die 5. Stufe eines *Arsenats*.

Nach dem raschen oder langsamen Austausch der Anionen beim Auswaschen einer Verbindung mit einer anderen Säure und aus der Schwierigkeit der direkten Darstellung ergibt sich folgende *Reihenfolge abnehmender Beständigkeit*:

1. Graphitperchlorat, Graphitbisulfat,
2. Graphitnitrat, Graphitselenat,
3. Graphitphosphat, Graphitpyrophosphat,
4. Graphitarsenat.

Die *Kristallstruktur* dieser Säuregraphitverbindungen konnte von W. RÜDORFF (42) in jüngster Zeit weitgehend aufgeklärt werden nach umfangreichen Vorarbeiten von A. FRENZEL und E. CSALÁN.

Die Parameter der C-Atome und der Säuremoleküle und -Anionen in Richtung der *c*-Achse wurden durch Berechnung der (00 *l*)-Interferenzen bei der 1. Stufe aller Verbindungen ermittelt, ferner ebenso für die 2. und 3. Stufe der Schwefelsäure-, Salpetersäure- und Perchlorsäureverbindung und für die 4. und 5. Stufe der Salpetersäureverbindung.

Die Abstände der C-Schichtebenen gibt die folgende Tabelle 4 und die Abb. 8 wieder.

Tabelle 4. Abstände der C-Schichtebenen
der Säuregraphitverbindungen (in Å).

Stufe	Salpetersäureverbindung	Schwefelsäureverbindung	Überchlorsäureverbindung	Selensäureverbindung
1	7,84	7,98	7,94	8,25
2	7,79 + 1 · 3,35	7,98 + 1 · 3,35	7,77 + 1 · 3,35	—
3	7,79 + 2 · 3,35	7,98 + 2 · 3,35	7,60 + 2 · 3,35	—
4	7,79 + 3 · 3,35	7,98 + 3 · 3,35	7,60 + 3 · 3,35	—
5	7,79 + 4 · 3,35	7,98 + 4 · 3,35	7,60 + 4 · 3,35	—
6	—	7,98 + 5 · 3,35	—	—

Die Gitterweite steigt also mit dem Platzbedarf der Säurereste vom Nitrat zum Biselenat an.

Die Säuremoleküle und -anionen mit 4 O-Ionen im Anion liegen genau in der Mitte zwischen den beiden C-Ebenen mit dem großen Abstand. 2 Kanten des O-Tetraeders liegen parallel zur *a-b*-Ebene.

Bei den Salpetersäureverbindungen liegen die Dreiecke der NO₃-Ionen parallel der *a-b*-Ebene, aber nicht genau in der Mitte zwischen 2 C-Ebenen, sondern abwechselnd auf etwa 2,94 Å an die obere oder untere C-Ebene herangerückt.

Bei allen Säureresten muß der Streufaktor der O-Ionen etwas abgewertet werden, entsprechend einer Wärmerotation oder -schwingung der Anionen oder Säuremoleküle.

Bei der Salpetersäure- und Perchlorsäureverbindung konnten weiter auch die Parameter der C-Atome in Richtung der *a*- und *b*-Achse bestimmt werden für die 1.—5. Stufe. Die Abb. 8 zeigt, daß die Sechseckebenen, die über und unter der Säureebene liegen, die gleichen C-Parameter in *a*- und *b*-Richtung haben, also sich decken. Daraus folgt, daß die C-Identitätsperiode in der *c*-Richtung bei der 1. Stufe nur eine C-Ebene enthält. Beim Eintreten und Austreten der Säuremoleküle bei der Oxydation oder Reduktion verschieben sich also die C-Ebenen gegeneinander. Doch würde in jedem Fall eine Verschiebung um $\frac{a}{3} = 1,417 \text{ \AA}$ genügen.

Die 1. Stufe der α -Modifikation der Schwefelsäureverbindung besitzt dieselbe Anordnung der C-Ebenen, wie sie die 1. Stufe der Salpetersäureverbindung zeigt. Bei der 1. Stufe der β -Modifikation haben dagegen die C-Ebenen zueinander dieselbe Lage wie im Graphitgitter.

Drehaufnahmen der 1. Stufe der Graphitschwefelsäureverbindung zeigen oft wenige schwache Überstrukturinterferenzpunkte, die von den Säuremolekülen und Anionen herrühren und nach dem Gitter der C-Atome mit $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} l)$, $(10l)$ zu indizieren sind. In Übereinstimmung mit der analytischen Zusammensetzung der Verbindung läßt sich daraus folgern, daß die Säuremoleküle und Anionen in jeder Schicht ein Netz von regulären Dreiecken bilden mit einer Kante parallel der *b*-Achse des Kohlenstoffgitters. Die Kantenlänge beträgt $4,91 \text{ \AA}$ gleich dem Doppelten der *b*-Achse des Graphit.

Ein einziger Kristall der β -Modifikation gab bei der Drehaufnahme um die *c*-Achse Schichtlinienpunkte dieser Überstrukturinterferenz, deren Lage und Intensität für diesen Fall eine vollständigere Kristallstrukturermittlung durchführen ließ. Das Ergebnis bringt Abb. 9. Die Identitätsperiode der Säureschichten beträgt $23,94 \text{ \AA}$, die des ganzen Kristalls $47,9 \text{ \AA}$. Diese umfaßt 6 Säureschichten und 6 C-Schichten. Interessant ist, daß die Aufeinanderfolge der Säureschichten ausschließt, daß die Säureanionen jedesmal über den Sechseckmitten einer C-Ebene liegen, aber zuläßt, daß sie jedesmal über einem C-Atom liegen. Es muß aber betont werden, daß zwar das Kohlenstoffgitter und das Gitter der Schwefelsäuremoleküle und -anionen jedes für sich so ermittelt werden konnte, wie es Abb. 9 zeigt, daß aber die Orientierung der beiden Gitter zueinander in *a*- und *b*-Richtung nicht festgelegt werden konnte.

Bei allen anderen Drehaufnahmen um die *c*-Achse waren die Überstrukturinterferenzen stets miteinander zusammengefloßen zu Schichtlinien zweiter Art.

Die Tatsache, daß keine höheren Ordnungen der Überstrukturinterferenzen zu beobachten sind und damit übereinstimmend die Säuremoleküle und Anionen keinen deutlichen Einfluß auf die Intensität der (hkl) -Interferenzen des Kohlenstoffgitters ausüben, während ihr Einfluß auf die Intensität der $(00l)$ -Interferenzen sehr stark ist, zeigt, daß

die Ordnung der Säuremoleküle und Anionen in Richtung der Schichtebenen unregelmäßiger ist und wahrscheinlich durch Wärmebewegung stärker gestört wird als senkrecht dazu, was bei dem lamellaren Bau der Verbindungen und dem leichten Ein- und Austritt der Säureebenen bei der Oxydation und Reduktion auch sehr verständlich ist.

Die *Umwandlung* von Graphit in die Säureverbindung läßt sich *elektrochemisch reversibel ausführen*:

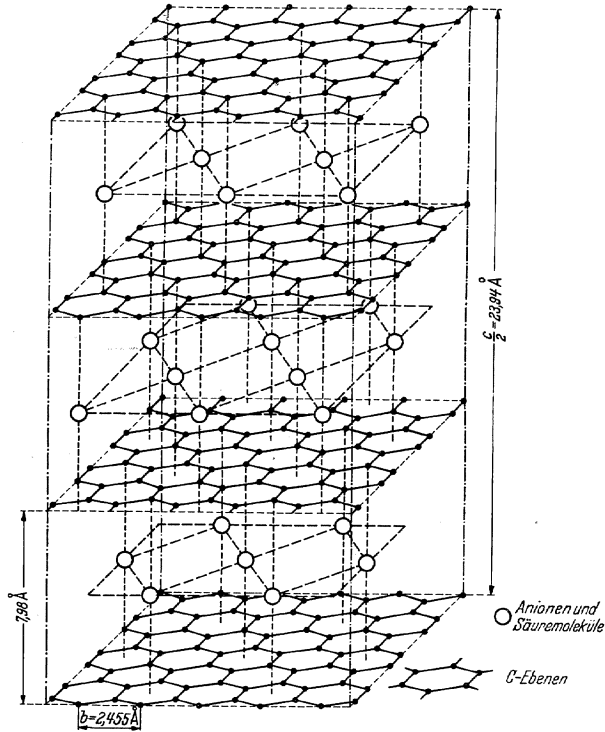
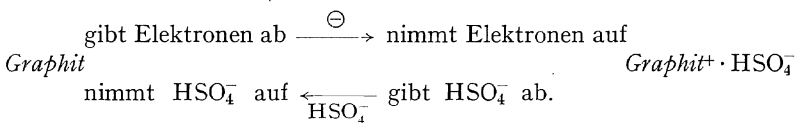


Abb. 9. Kristallstruktur der 1. Stufe des Graphitbisulfates, β -Modifikation.

Bringt man Graphit mit einer Graphitverbindung in der entsprechenden Säure miteinander in Berührung, so reduziert der Graphit die Verbindung zu einer dem Mengenverhältnis entsprechenden Zwischenstufe.

Diese Reaktion erfolgt auch, wenn man die Graphitverbindung mit dem Graphit leitend, z. B. durch einen Platindraht, verbindet. Die Reaktion verläuft so, wie es das Schema zeigt:



Die Elektronen treten vom Graphitkristall zur Graphitverbindung über, und dementsprechend scheiden Säureanionen (und Moleküle) aus der Verbindung aus und treten in den Graphitkristall ein. Die EMK zwischen der 1. Stufe des Bisulfats und Graphit beträgt etwa 0,6 Volt, doch ist sie schwer zu messen, da das Potential des Graphits je nach seiner Vorbehandlung stark schwankt. Zum Beispiel kann man dieses durch anodische Oxydation der Oberfläche leicht um über 1 Volt erhöhen. Das Potential der 1. Stufe gegen eine Platinwasserstoffelektrode in konzentrierter Schwefelsäure beträgt 0,49 Volt.

Die Potentialdifferenz zwischen der 1. und 2. Stufe beträgt bei Graphitbisulfat 0,26 Volt, bei Graphitperchlorat 0,28 Volt.

Da man umgekehrt aus den resultierenden Zwischenstufen durch Aufladung wieder Graphit und die erste Stufe der Graphitverbindung herstellen kann, bilden diese beiden in der entsprechenden Säure einen *Akkumulator*.

Die rasche und reversible Bildung dieser Verbindungen und die leichte Überführbarkeit ineinander durch Anionenaustausch spricht dafür, daß diese Verbindungen Ionenverbindungen und dementsprechend nicht Ester, sondern *Salze des Graphit* sind. Dies läßt auch verstehen, daß die Anionenschichten in den Zwischenstufen gleiche Abstände voneinander haben, weil sie sich durch die gleiche Ladung abstoßen, und weil diese elektrostatische Abstoßung durch die metallischen Graphitschichten auch auf die teilweise sehr weite Entfernung übertragen wird.

Wie die rasche und reversible elektrochemische Umwandlung zeigt, scheint aber das metallische Leitvermögen des Graphit auch in der Verbindung noch zum Teil erhalten zu sein. Die Salzbildung beansprucht ja auch höchstens nur ein Valenzelektron jedes 24ten C-Atoms.

Auch die blaue metallisch glänzende Farbe der 1. Stufen ähnelt der Eigenfarbe eines Metalls. Wie bei einem Metall zeigt das in der Durchsicht durch den Kristall tretende Licht ungefähr die Komplementärfarbe braunrot bis purpurrot. Es sind also salzartige Verbindungen, die in das Metallgitter des Graphit eingelagert sind.

Daß nur ein Anion auf etwa 24 C-Atome aufgenommen wird, kann durch die elektrostatische Abstoßung der wenig polarisierbaren Säureanionen bedingt sein. Da bei dieser Zusammensetzung sehr viel Platz zwischen den Anionen bleibt, treten noch auf jedes Anion 2 Säuremoleküle ins Gitter ein. So wird der Raum der Säureschicht gut und regelmäßig ausgefüllt.

Diese Verbindungen zeigen, daß die Schichtebenen des Graphit auch als Makrokationen wie die Ionen eines Metalls mit Säuren Salze zu bilden vermögen. Der Vergleich der Potentiale der blauen Salze gegen Graphit und gegen die Platinwasserstoffelektrode gibt für das elektrochemische Potential des Metalls Graphit in den konzentrierten Säuren einen ähnlichen Wert wie für den metallisierten Wasserstoff.

V. Vergleichende Übersicht.

Die Bildung dieser Verbindungen aus Graphit gibt schöne Beispiele für die von V. KOHLSCHÜTTER gezeigte Besonderheit *topochemischer Umsetzungen* (44). Die Eigenschaften der Verbindungen sind außer durch ihre besondere Natur auch durch die Form des festen Ausgangsproduktes, durch die Größe der Graphitkristalle bedingt. Insbesondere ist der Ablauf der Reaktion durch das Schichtgitter des Graphit in bestimmte Bahnen gelenkt. Auch für die von Wo. OSTWALD gegebene Systematik der *Zerteilungsformen* geben diese Verbindungen einen wichtigen Grenzfall. Bei den Reaktionen wird der Graphit lamellardispers aufgeteilt bis zum äußerst möglichen Maße, bis die einzelne Lamelle nur noch die Dicke einer Schichtebene besitzt.

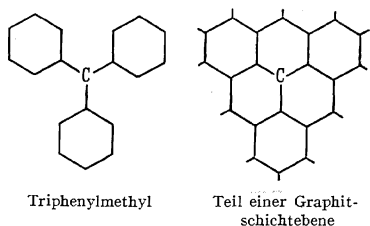


Abb. 10.

Die Graphitverbindungen geben die Möglichkeit, das Reaktionsvermögen des Kohlenstoffatoms zu studieren, wenn es im Innern des Sechseckverbandes einer Schichtebene gebunden ist. Es liegt dabei heute nahe, *Vergleiche zwischen den Graphitschichtebenen und aromatischen Molekülen* zu ziehen. Die aromatischen Sechsringsmoleküle, wie

Benzol, Naphthalin und Anthrazen, sind flach wie die Graphitschichtebene. Nach der Theorie der aromatischen Verbindungen, die besonders von E. HÜCKEL (45) gefördert worden ist, gehören die „aromatischen“ 4. Elektronen der C-Atome gemeinsam dem ganzen Molekül an, also 6 dem Benzol, 10 dem Naphthalin, 14 dem Anthrazen. Man kann für diese „Elektronen zweiter Art“ nur die statistische Ladungsdichte für jeden Ort des Moleküls angeben, und diese ist nicht so stark in der Nähe bestimmter Atome angehäuft wie für die Elektronen einer einfachen —C—C-Bindung. Mit zunehmendem Umfang des aromatischen Moleküls gehen diese „Elektronen zweiter Art“ schließlich in die Leitungselektronen der Graphitschichtebene über.

Bei den *salzartigen Säure-Graphitverbindungen* liegt es nahe, daran zu denken, daß das zentrale Kohlenstoffatom des Triphenylmethyls, das eine ähnliche Umgebung besitzt wie die C-Atome der Graphitebenen, auch salzartige Karboniumverbindungen bildet, deren Anionen sich austauschen lassen (Abb. 10). Auch im Triphenylmethyl dürften die 3 Phenylringe um das zentrale C-Atom eine ebene Anordnung annehmen. In beiden Fällen liegt also das reagierende C-Atom in einer Ebene, umgeben von „Elektronen zweiter Art“, deren Einfluß wohl bewirkt, daß das C-Atom als positives Ion in die salzartige Verbindung eingeht.

Die *Verbindungen von Alkalimetall und Graphit* könnten als *intermetallische Verbindungen* gedeutet werden. Dafür spricht auch die

Beobachtung von FREDENHAGEN, daß aus C_8K das Kalium vollständig mit Quecksilber ausgewaschen werden kann. Die Aufweitung des Abstandes der Kohlenstoffebenen von $3,35 \text{ \AA}$ auf etwa $5,34 \text{ \AA}$ scheint freilich etwas gering für den Platzbedarf der Alkalimetallatome.

Unter Berücksichtigung, daß ein Kaliumatom im C_8K zwischen einem Kohlenstoffatom und einer Sechseckmitte liegt, ergibt sich ein Abstand $C-K = 2,86 \text{ \AA}$. Für eine metallische Verbindung kann man den Radius des K-Atoms bei einer Koordinationszahl = 8 zu $2,29 \text{ \AA}$ ansetzen¹. Nimmt man den Radius des C-Atoms mit $0,77 \text{ \AA}^2$ an, so erhielte man zusammen $3,06 \text{ \AA}$, also einen größeren Abstand.

Wie W. BILTZ³ gezeigt hat, ergibt auch die raumchemische Betrachtung für die Alkaliatome ein Volumeninkrement, das wesentlich unter dem Atomvolumen des reinen Alkalimetalls liegt. Der Rechnung ist allerdings zugrunde gelegt, daß der Raumbedarf der C-Ebenen in der Verbindung $C_{16}K$ ebenso groß ist, wie in der Verbindung C_8K , also praktisch ebenso groß ist wie im Graphit. Dies würde einem Halbmesser der C-Atome senkrecht zu den Schichtebenen von $1,675 \text{ \AA}$ entsprechen, also wesentlich mehr, als unserer Rechnung oben zugrunde gelegt wurde. Sehr interessant ist aber weiter das Ergebnis, daß das Volumeninkrement der K-Atome (und ebenso der Rb- und Cs-Atome) denselben Wert besitzt wie in quecksilberreichen Amalgamen, und daß sich allgemein die Alkalimetalle bei der Bildung intermetallischer Verbindungen stark kontrahieren. Auch der aus der Kristallstruktur ermittelte Radius unedler Metalle zeigt in vielen Fällen in intermetallischen Verbindungen eine Verkürzung, worauf ZINTL⁴ kürzlich hinwies.

Diese Kontraktion des unedlen Metalls deutet gleichsam einen Übergang der intermetallischen Verbindung in Richtung auf eine Ionenverbindung an, bei der der edlere Teil, in unserem Falle der Graphit, mehr und mehr den Charakter des Anions gewinnt.

Der Grenzzustand nach dieser Seite hin wäre eine salzartige Verbindung aus positiven Alkaliionen und entsprechend negativ geladenen Graphitschichtebenen ähnlich dem Triphenylmethylnatrium, vielleicht auch mit mehr oder weniger deutlichem Übergang der Ionenbindung zu einer Atombindung zwischen den Alkalimetallatomen und je einem C-Atom. Solche Übergangszustände dürften allgemein bei den alkalimetallorganischen Verbindungen bestehen. Doch bleibt eine sichere Entscheidung noch der Zukunft überlassen.

Nahe verwandt erscheinen *Graphitfluorid und Graphitoxyd*. Beide Verbindungen sind an Luft beständig und nicht so zersetzlich wie die

¹ Vgl. F. LAVES: Naturwiss. **25**, 705 (1937).

² Dieser Radius kommt für C in Legierungen vor. Vgl. G. HÄGG: Z. physik. Chem. **12**, 33 (1931).

³ W. BILTZ: Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig: Leopold Voss 1934.

⁴ ZINTL, E.: Angew. Chem. **52**, 1 (1939).

Alkali- und Säuregraphitverbindungen. Die stöchiometrische Zusammensetzung entspricht einander. Sie erreicht in beiden Fällen fast das Atomverhältnis CF und C₂O¹. Beide leiten den elektrischen Strom nicht, was gut dazu stimmt, daß in beiden Fällen fast alle Elektronen zweiter Art des Graphit in Reaktion getreten sein können. Im Röntgenbild beider Verbindungen treten keine Interferenzen auf von Netzebenen schräg zur *c*-Achse, was beim Graphitoxyd und vielleicht auch beim Graphitfluorid eine unregelmäßige Orientierung der Schichtebenen in *a*- und *b*-Richtung anzeigt. Dagegen besitzt bei den Säuregraphitverbindungen wenigstens das Gitter der C-Atome und bei den Alkaliverbindungen das ganze Gitter eine in allen 3 Dimensionen periodisch regelmäßige Anordnung.

Auch die thermische Zersetzung des Graphitfluorids und Graphitoxys erfolgt ganz ähnlich, wie dies O. RUFF (18) sehr schön geschildert hat. Bei langsamer Temperaturerhöhung erfolgt ein Platzwechsel der F- bzw. O-Atome, die nun an die Peripherie der Schichtebene wandern und dort die Kohlenstofffluoride und -oxyde bilden, die mit dem geringst möglichen Arbeitsaufwand sich ablösen können. Erfolgt die Temperatursteigerung zu rasch, so bilden sich schon im Innern der Schichtebenen flüchtige Verbindungen, und das Gitter wird explosionsartig zerrissen.

Der Zerfall erfolgt bei dem Graphitfluorid erst bei höherer Temperatur. Dieses ist beständiger als das Graphitoxyd. Es wird auch leicht aus Fluor und Graphit erhalten, während die Darstellung von Graphitoxyd aus Graphit und molekularem Sauerstoff noch nicht gelungen ist.

Besonderes Interesse verschafft dem Graphitoxyd neben dem anscheinend einphasigen Übergang in Graphit beim thermischen Abbau die ungewöhnliche innerkristalline Quellung, deren Studium für die Erforschung der Quellung allgemein Bedeutung gewinnen dürfte.

Die besondere Ähnlichkeit mit organischen Verbindungen in seinen Reaktionen, z. B. in der leichten Bildung von Methoxyverbindungen, eröffnet die Möglichkeit, aus dem Graphitoxyd noch eine Reihe weiterer Verbindungen herstellen zu können, wobei die einzelne Schichtebene als ein zweidimensionales organisches Makromolekül reagiert.

Ungewöhnlich erscheint bei Graphitoxyd die saure Natur der Hydroxylgruppen, die doch aller Wahrscheinlichkeit nach an tertiäre C-Atome gebunden sind. Weiter ist auffallend, daß die Reduktion des Oxydes zu Kohlenstoff führt, und daß die Wärmetönung der Sauerstoffbindung so niedrig ist. Hier zeigen allerdings Rechnungen von HÜCKEL, daß der aromatische Zustand mit steigender Molekülgröße immer stabiler wird, weil die Koppelungsenergie der „Elektronen zweiter Art“ zunimmt, so daß die reine Kohlenstoffebene des Graphit gegenüber allen Verbindungen besonders beständig wird.

¹ Wenn man die OH-Gruppen des Graphitoxys in O-Atome umrechnet.

Die *magnetochemische Untersuchung* dieser Verbindungen könnte von großem Interesse werden sowohl für die Aufklärung der einzelnen Strukturen wie für das ungewöhnlich magnetische Verhalten des Graphit selbst. Sie ist erschwert dadurch, daß die Verbindungen zum Teil nicht ganz rein darzustellen sind und die Verunreinigungen berücksichtigt werden müssen. Die bisherigen Versuche brachten noch keine sicheren Ergebnisse (47), doch darf man von der Fortsetzung in Zukunft Interessantes erwarten.

Literaturverzeichnis.

Graphit.

1. DEBYE, P. u. P. SCHERRER: *Physik. Z.* **18**, 291 (1917).
2. HULL, A. W.: *Physic. Rev.* **10**, 661 (1917).
3. HASSEL, O. u. H. MARK: *Z. Physik* **25**, 317 (1924).
4. BERNAL, J. D.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **106**, 749 (1924).
5. MAUGUIN, C.: *J. Physique* **6**, 38 (1925). — *Bull. Soc. franç. Min.* **48**, 32 (1926).
6. EBERT, F.: *Diss. Greifswald* 1925.
7. OTT, H.: *Ann. Physik* **85**, 81 (1928).
8. HOFMANN, U., D. WILM u. E. CSALÁN: *Z. Elektrochem.* **42**, 504 (1936).
9. TRZEBIATOWSKI, W.: *Roczniki Chem.* **17**, 73 (1937). — *C. B.* **37** II, 1139.
10. BLAYDEN, H. E., H. L. RILEY and A. TAYLOR: *J. chem. Soc. Lond.* **1939**, 67.

Graphitalkaliverbindungen.

11. FREDENHAGEN, K. u. G. CADENBACH: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **158**, 249 (1926).
12. — u. H. SUCK: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **178**, 353 (1929).
13. SCHLEDE, A. u. M. WELLMANN: *Z. physik. Chem. (B)* **18**, 1 (1932).
14. HOFMANN, U. u. P. NOBBE: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 1822 (1932).
15. TAMMANN, G. u. A. SWORYKIN: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168**, 218 (1927).

Graphitfluorid.

16. RUFF, O.: *Angew. Chem.* **46**, 739 (1933).
17. — O. BRETSCHNEIDER u. F. EBERT: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **217**, 1 (1934).
18. — *Z. Elektrochem.* **44**, 333 (1938).

Graphitoxyd.

20. BRODIE, B. C.: *A* **114**, 6 (1860).
21. WEINSCHENK, E.: *Z. Kristallogr.* **28**, 291 (1897).
22. STAUDENMAIER, L.: *Ber.* **31**, 1484 (1899).
23. KOHLSCHÜTTER, V. u. P. HAENNI: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **105**, 121 (1918).
24. GAUBERT, P.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **177**, 1123 (1923).
25. RUFF, O., P. MAUTNER u. F. EBERT: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **167**, 185 (1927).
26. HOFMANN, U.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 435 (1928).
27. — u. A. FRENZEL: *Ber.* **63**, 1248 (1930).
28. — — *Z. Elektrochem.* **37**, 613 (1931). — *Kolloid-Z.* **58**, 8 (1932); **61**, 297 (1932); **68**, 149 (1934); **69**, 351 (1934).
29. — — u. E. CSALÁN: *Ann.* **510**, 1 (1934).
30. — u. E. KÖNIG: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **234**, 311 (1937).
31. — u. R. HOLST: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 754 (1939).

32. THIELE, H.: Z. anorg. u. allg. Chem. **190**, 145 (1930).
33. — Kolloid-Z. **56**, 130 (1931).
34. — Kolloid-Z. **80**, 1 (1937).
35. — Trans. Faraday Soc. **34**, 1033 (1938).
46. DERKSEN, J. C. et J. R. KATZ: Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) **53**, 652 (1934).
36. CARTER, A. H., L. DE V. MOULDS and H. L. RILEY: J. chem. Soc. Lond. **1937**, 1305.
37. BALFOUR, A. E., H. L. RILEY and R. MORRIS ROBINSON: J. chem. Soc. Lond. **1936**, 456.
38. LAUE, M. v.: Z. Kristallögr. **82**, 127 (1932).
39. BROWN, B. K.: Trans. amer. Electr. Soc. **53**, 113.

Säuregraphitverbindungen.

- Siehe Nr. 27, 28, 35.
40. SCHAFHEUTL: J. prakt. Chem. **21**, 155 (1841); **76**, 300 (1859).
 19. BRODIE, B. C.: Ann. chem. Physics (3) **45**, 351 (1855).
 48. A. FRENZEL u. U. HOFMANN: Z. f. Elektrochemie **40**, 511 (1934).
 41. RÜDORFF, W. u. U. HOFMANN: Z. anorg. u. allg. Chem. **238**, 1 (1938).
HOFMANN, U. u. W. RÜDORFF: Trans. Faraday Soc. **34**, 1017 (1938).
 42. RÜDORFF, W.: Z. physik. Chem. (im Druck).
 43. THIELE, H.: Z. anorg. u. allg. Chem. **206**, 407 (1932). — Z. Elektrochem. **40**, 26 (1933).
 44. KOHLSCHÜTTER, H. W. u. L. SPRENGER: Angew. Chem. **52**, 197 (1939).
 45. HÜCKEL, E.: Z. Elektrochem. **43**, 752, 827 (1937).
 47. BAHTNAGAR: Kolloid-Z. **80**, 265 (1937) — KRISHNAN und GONGULI: Z. f. Krist. **100**, 530 (1939).

Der Plasmazustand der Gase.

Von **R. ROMPE**, Berlin und **M. STEENBECK**, Berlin-Siemensstadt.

Mit 14 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	257
I. Experimentelle Erfahrung: Langmuirsonden, Quasineutralität, isothermes und nichtisothermes Plasma	259
II. Energieaustausch zwischen den Plasmapartnern durch Coulombfelder; Mikrofeld; Relaxationsstrecken	273
III. Elektrische Leitfähigkeit des Plasmas bei Gleichfeldern	286
IV. Mittlere Erniedrigung der Ionisierungsarbeit im Plasma; Austrittsarbeit; Kohäsionskräfte	293
V. Plasmaschwingungen	297
A. Elektrostatische Elektronenschwingungen	297
B. Berücksichtigung des Elektronendruckes	300
C. Ionenschwingungen	303
D. Auftreten der Plasmaschwingungen	307
VI. Dielektrische und magnetische Eigenschaften des Plasmas	310
A. Dielektrische Eigenschaften	311
B. Magnetische Eigenschaften	321
VII. Berücksichtigung der individuellen Atomeigenschaften	325
VIII. Das isotherme Plasma	328
A. Berechnung der Komponentenkonzentrationen	328
B. Die spezifische Wärme des Plasmas	334
C. Die Elementarprozesse im isothermen Plasma	336
D. Der Wärmeleitungskoeffizient des Plasmas	341
E. Beeinflussung der Atomeigenschaften durch das Plasma	348
IX. Das nichtisotherme Plasma	354
A. Der Begriff „Temperatur“ in einem nichtisothermen Plasma	355
B. Die Elementarprozesse im nichtisothermen Plasma	357
C. Die Energiebilanz des nichtisothermen Plasmas	363
Literaturverzeichnis	365

Einleitung.

Ein Gas, das zu einem merklichen Bruchteil aus elektrisch geladenen Teilchen besteht, also ein *hochionisiertes Gas*, zeigt in vielfacher Hinsicht ein Verhalten, welches von dem eines gewohnten Gases stark abweicht. So weist z. B. ein solches Gas weitgehende Parallelen auf zu Elektrolyten und leitenden festen Stoffen, Halbleitern sowohl wie Metallen. Es besitzt aber überdies teilweise sehr merkwürdige und sonst in der Natur nicht vorkommende Eigenschaften, die sich entweder aus den starken inneren

elektrischen Feldern zwischen den geladenen Teilchen ergeben oder von der — mit hoher Ionisation notwendig verbundenen — Anwesenheit zahlreicher angeregter Teilchen herrühren. LANGMUIR, dem wir einen großen Teil unserer Kenntnis über solche hochionisierte Gase verdanken, hat ihnen einen besonderen Namen „Plasma“ gegeben. Diese Bezeichnung soll ausdrücken, daß man das Plasma in vielfacher Hinsicht als einen selbständigen Zustand der Materie mit sehr weitgehender, allerdings nicht vollständiger Strukturlosigkeit ansehen kann, der uns z. B. in Sternatmosphären, aber auch in der Ionosphäre der Erde, in Gasentladungen, in hochoberhitzten Gasen, in Flammen, bei Explosionen usw. begegnet. FARADAY¹ hat schon in den Jahren 1816 und 1819 durch Extrapolation der Eigenschaften der Materie über die beim Erhitzen durchlaufene Reihe fest-flüssig-gasförmig hinaus nach einem vierten Aggregatzustand gesucht, und CROOKES² glaubte 1879 diesen „vierten Aggregatzustand oder die strahlende Materie“ in seinen Entladungsrohren gefunden zu haben. Unter Zubilligung einiger historischer Unschärfe kann man darin so etwas wie eine Vorahnung des Plasmazustandes sehen.

Unser Gesamtbild vom Plasma ist heute nach etwa 15jähriger eingehenderer Forschungsarbeit zwar in sehr vielen Einzelheiten noch durchaus unvollständig; immerhin aber scheint es uns ausreichend geklärt zu sein, um einen ersten Gesamtbericht³ zu ermöglichen, wie wir ihn mit der vorliegenden Arbeit zu geben versuchen. Wir nehmen dabei den Plasmazustand eines Gases als gegeben an, ohne uns im einzelnen mit seiner Erzeugung zu befassen; denn das würde unter anderem ein Eingehen auf die gesamten Erscheinungen beim Stromdurchgang durch Gase erfordern; lediglich im ersten Kapitel wird davon zur Orientierung kurz die Rede sein. Den größten Teil unserer Kenntnisse vom Plasma verdanken wir nämlich dem Studium von genügend stromstarken Gasentladungen, wo typische Plasmen stets in Gebieten auftreten, die von Elektroden und Wänden hinreichend weit entfernt sind. Aber auch die Untersuchung über den Durchgang elektromagnetischer Wellen durch die Ionosphäre, die spektroskopische Untersuchung von Sternen und Flammen haben wertvolle Beiträge geliefert.

Grundsätzlich wollen wir als typische Plasmaeigenschaften nur solche verstehen, deren Ursache in der dauernden Wechselwirkung bzw. dem Zusammenwirken von zahlreichen Plasmapartnern beruht. Dagegen soll alles, was sich lediglich als Summe von Eigenschaften ergibt, wie sie die Einzelteilchen für sich allein auch schon aufweisen, unberücksichtigt

¹ Zitiert nach Fußnote 2.

² W. CROOKES: Vortrag 1879, deutsche Übersetzung von H. GRETSCHEL. 5. Neudruck. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1912.

³ Vgl. Literaturverzeichnis. An zusammenfassenden, durchweg aber weit weniger eingehenden Berichten über das Plasma sind u. a. zu nennen (466, 468, 467, 120, 497, 71, 510, 62, 63, 527).

bleiben; müßte doch sonst der Aufsatz ein Lehrbuch über die gesamte Atomphysik sein. Der behandelte Stoff läßt sich in zwei große Gruppen aufteilen: Zunächst — Abschnitt I bis VI — werden diejenigen Erscheinungen gebracht, die sich lediglich aus der Anwesenheit sehr vieler positiver und negativer Ladungen und deren COULOMBScher Wechselwirkung ergeben, ohne daß dabei die Art des ionisierten Gases eine wesentliche Rolle spielt; die letzten drei Abschnitte dagegen behandeln Eigenschaften des Plasma, die von der individuellen Natur der angeregten und ionisierten Atome abhängen.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, behandeln wir nur zeitlich stationäre und räumlich homogene Plasmen, und auch hierbei nur eine Auswahl solcher Erscheinungen, die auf experimentell oder theoretisch einigermmaßen erkannten Problemen beruhen. Selbst dann noch ist das vorliegende Material so groß und so rasch anwachsend, daß die Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen werden kann, daß einzelne wichtige Untersuchungen unberücksichtigt geblieben sind.

Um eine Übersicht über die in Frage kommenden Größenordnungen der behandelten Plasmaeigenschaften zu ermöglichen, haben wir bei manchen Abschnitten am Schluß diese für eine Anzahl typischer Entladungplasmen zusammengestellt, wobei auf die der Berechnung zugrunde gelegten Formeln rückverwiesen ist; gelegentlich sind zum Vergleich auch die gleichen Größen bei bekannten Stoffen — Nichtplasmen — mit angeführt. Zahlenbeispiele haben wir im Text aus Raumgründen dagegen nicht durchgerechnet.

I. Experimentelle Erfahrung: Langmuirsonden, Quasineutralität, isothermes und nichtisothermes Plasma.

Ein hochionisiertes Gas hat wegen des Gehaltes an leicht beweglichen Ladungen eine starke — allerdings im allgemeinen nicht einfach ohmische — Leitfähigkeit, die sich in manchen Fällen, etwa bei Hochstrombogen, der Größenordnung der metallischen Leitfähigkeit nähern und jedenfalls weit über der elektrolytischen Leitfähigkeit liegen kann. In einem ungestörten Plasma, das soll heißen, in einem Plasma, das genügend weit von störenden Wänden oder Elektroden entfernt ist, können daher große Potentialunterschiede nicht auftreten, weil diese durch Verschiebung der Plasmaladungen sich sofort weitgehend ausgleichen, genau so, wie es in der Elektrostatik für Metalle angenommen wird. Das bedeutet unter anderem, daß im ungestörten Plasma keine großen elektrostatisch wirksamen Raumladungen auftreten können. Es ist also nicht möglich, daß in einzelnen Gegenden des Plasmas wesentlich mehr positive als negative Ladungsträger vorhanden sind oder umgekehrt; vielmehr muß — im über nicht zu kleine Gebiete erstreckten Mittel — die Konzentration beider Ladungspolaritäten am gleichen Ort annähernd die gleiche sein. Wir bezeichnen daher die Anzahl der positiven

Ladungen in der Volumeneinheit N_+ und diejenige der negativen N_- weiterhin oft mit dem gemeinsamen Symbol N

$$N_+ \approx N_- \approx N \quad (1,1)$$

$$|N_+ - N_-| \ll N. \quad (1,1a)$$

Dabei kann N natürlich irgendeine Funktion von Raum und Zeit sein. Wir bezeichnen die durch (1,1) bzw. (1,1a) ausgedrückte Eigenschaft des Plasmas, keine prozentual großen wirksamen Raumladungen zu bilden, nach SCHOTTKY als *Quasineutralität*. In dem gleichen Sinn und aus den gleichen Gründen wie ein Plasma sind auch konzentrierte flüssige Elektrolyte quasineutral; auch das Metall mit seinem Elektronengas, dessen Raumladung durch die des Ionengitters gerade kompensiert wird, ist eine Art quasineutrales Plasma.

Wir können ein Plasma geradezu dadurch definieren, daß es stets quasineutral sein *muß*, daß also überhaupt nur prozentual kleine Unterschiede in den Konzentrationen seiner beiden Ladungspolaritäten auftreten können.

Diese Definition führt dazu, bei Laboratoriumsversuchen eine Mindestionenkonzentration von einigen 10^9 cm^3 bis etwa $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ zu fordern, damit ein Gas als „Plasma“ bezeichnet werden kann. Bei sehr weit ausgedehnten ionisierten Gebieten ist die Quasineutralität aber schon bei viel niedrigeren Konzentrationen notwendig erfüllt; denn da ja nach der POISSON-Gleichung die von Raumladungen herrührenden Felder linear mit der geometrischen Ausdehnung des Raumladungsgebietes wachsen, können sich eben in sehr großen ionisierten Zonen entsprechend nur sehr kleine effektive Raumladungen halten. In der sich über viele Kilometer Dicke erstreckenden Ionosphäre der Erde mit $N \approx 10^6 \text{ cm}^3$ müssen wir daher bereits eine sehr weitgehende Erfüllung der Quasineutralitätsbedingung (1,1a) annehmen in dem Sinne, daß die Konzentrationsunterschiede $|N_+ - N_-|$ noch um mehrere Größenordnungen kleiner als 10^6 cm^{-3} sind. Trotzdem können wir in kleinen Ausdehnungen im Laboratorium die gleiche Konzentration 10^6 cm^{-3} etwa in einer Ionisationskammer durchaus als unipolare Ladungsdichte eines Gases erzeugen, das dann also alles andere als ein Plasma ist.

Um den hohen Ionisationsgrad im Plasma stationär aufrecht erhalten zu können, müssen die Trägerverluste ersetzt werden, die durch Rekombination entgegengesetzter Ladungen und durch Abdiffusion der Träger nach ladungsarmen Randpartien bewirkt werden. Davon steigt der Abdiffusionsverlust linear mit der Konzentration an, der Verlust durch Rekombination aber mindestens quadratisch. Um hohe Ionisationsgrade zu erreichen, gilt es also vor allem, die Trägerrekombination klein zu halten, was zunächst bei tiefen Drucken möglich ist, weil hier der Rekombinationskoeffizient druckproportional und damit nur klein ist. Da außerdem der Rekombinationskoeffizient von *Elektronen* mit positiven Ionen

nach unserer, wenn auch durchaus lückenhaften Kenntnis¹ merklich kleiner ist als der Rekombinationskoeffizient zwischen *negativen Ionen* und positiven Ionen, so treten typische Plasmen mit hohem Ionisationsgrad vor allem in reinen Edelgasen oder Metaldämpfen bei niedrigen Drucken (10^{-3} bis 1 Torr) auf, in denen die Bildungswahrscheinlichkeit für negative Ionen (Anlagerung² eines Elektrons an ein Neutralatom) am geringsten ist³. In nicht edlen Gasen gibt es typische Plasmen z. B. in Bogenentladungen, in denen das gesamte Gas auf so hohe Temperaturen kommt, daß man wieder vom Vorhandensein negativer Ionen absehen kann, weil diese wegen ihrer nur kleinen Bildungsarbeit bei den hohen Bogentemperaturen sofort wieder in ein freies Elektron und ein Neutralatom dissoziieren⁴. Es ist üblich geworden, als negative Ladungen im Plasma nur freie Elektronen zu berücksichtigen und das Vorhandensein negativer Ionen überhaupt ganz zu vernachlässigen. Auch wir werden in den folgenden Abschnitten meist diese Annahme machen; aber wir wollen bemerken, daß eine Anzahl der zitierten Arbeiten auch in Edelgas- und Metaldampfniederdruckentladungen (s. unten) auf das Vorhandensein einer sehr großen Menge negativer Ionen deuten, die unter Umständen sogar mehrfach größer ist als die Zahl freier Elektronen (Verunreinigungen wie HgH^- ?). Daß die Existenz *negativer Ionen* in solcher Anzahl überhaupt umstritten sein kann, liegt daran, daß die meisten Plasmaeigenschaften (Leitfähigkeit, Austrittsarbeit, Kohäsionskraft, Plasmaschwingungen, dielektrische und magnetische Eigenschaften, optisches Verhalten usw.) praktisch nur vom Gehalt an *freien Elektronen* herrühren, daß man sich also die negativen Ionen — und aus Gründen der Quasineutralität die gleiche Anzahl positiver Ionen — aus dem Plasma herausgenommen denken kann, ohne die Eigenschaften des Plasmas quantitativ oder gar qualitativ wesentlich zu ändern. Nur wenn die negativen Ionen größenordnungsmäßig an Zahl die freien Elektronen überwiegen — so vielleicht in der untersten ionisierten Schicht der Ionosphäre — können die Ionen bestimmend für die Plasmaeigenschaften werden.

Das Plasma weist also ausgesprochene Ähnlichkeiten auf sowohl mit einem Metall wie mit einem Elektrolyten: Die Ähnlichkeit mit dem Metall liegt vor allem darin, daß mehr oder weniger frei bewegliche Elektronen einen Raum erfüllen, in dem die elektrostatische Raumladungswirkung dieser Elektronen durch eingebettete positive Ionen gleicher Konzentration aufgehoben wird, wobei die Ionen zwar nicht ein festes geordnetes Gitter bilden wie im Metall, aber infolge ihrer großen

¹ Vgl. Literaturverzeichnis (465, 323, 344). Eine Auswahl von neueren Arbeiten, in denen Zahlenangaben über die Rekombination zu finden sind, ist im folgenden zusammengestellt (335, 360, 361, 362, 266, 167, 337, 326, 263, 152). ✓

² (344, 17, 18, 19, 20, 480, 481, 118, 325, 34, 327, 491, 492, 216). ✓

³ Einatomige Gase! keine Molekülrotations- und Schwingungsenergien!

⁴ Siehe z. B. W. ROGOWSKI (433). ✓

Masse, verglichen mit den Elektronen, gegenüber raschen Vorgängen als unbeweglich festliegend angesetzt werden können. Das positive Ionen-„Gitter“ im Plasma ist dabei also statistisch ungeordnet, außerdem sind die Ladungsträgerkonzentrationen so gering und die mittleren kinetischen Energien der Elektronen so groß, daß eine Entartung des Elektronengases noch nicht auftritt. Hier mag die Bemerkung eingefügt werden, daß Entartungserscheinungen des Elektronengases bisher in den Entladungen niemals eine Rolle gespielt haben und vermutlich auch niemals spielen werden, weil sich die erforderlichen Konzentrationen auch bei Hochdruckentladungen wohl kaum werden schaffen lassen¹. Mit einer Ausnahme² sind die kinematischen Wechselwirkungen der Plasmateilchen aus dem gleichen Grunde stets klassisch zu behandeln³. Das Plasma hat also Ähnlichkeit vor allem mit dem alten klassischen Metallmodell (s. Abschnitt III). Die vorhin genannte Ähnlichkeit des Plasmas mit einem Elektrolyten beruht darauf, daß Ladungsträger beider Vorzeichen in gleicher Konzentration sich in einem reibenden Medium, nämlich dem immer noch vorhandenen neutralen Gas, bewegen, wobei die elektrostatische Wechselwirkung der Ladungsträger aufeinander so groß ist, daß durchaus Erscheinungen auftreten, wie wir sie von der DEBYE-HÜCKELschen Theorie starker Elektrolyte her kennen⁴.

Die elektrostatische Koppelung zwischen den positiven und negativen Ladungen äußert sich in einer dem Plasma eigentümlichen Weise z. B. bei Diffusionsvorgängen. Wenn in einem Plasma [mit $N_+ \approx N_- \approx N$ entsprechend (1,1)] die Konzentration N ortsabhängig ist — wegen der Quasineutralität für positive und negative Teilchen notwendig in gleicher Weise —, so tritt ein Ausgleich der Trägerkonzentration dadurch ein, daß die Teilchen von Gebieten mit hoher Konzentration zu solchen mit niedriger Konzentration hin diffundieren. Nun ist der Diffusions-

¹ Hg 1000 Atm., 10 A oder mehr sollte eine Plasmatemperatur in der Größenordnung der Entartungstemperatur liefern.

² Vgl. Abschnitt IV, Schluß.

³ Vgl. die Abschnitte II und IV.

⁴ Vgl. Abschnitt VIII E. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß ein vollständig stetiger Übergang von der bekannten elektrolytischen Leitung — beispielsweise von der einer schwachen wässrigen Lösung von Kochsalz — zu der Plasmaleitung einer Gasentladung möglich ist. Erhitzt man nämlich die richtige Menge einer Salzlösung in einem druckfesten Gefäß über die kritische Temperatur hinaus, so daß die Flüssigkeit stetig in die Gasphase übergeht, so bleibt auch in der Gasphase noch ein Teil des Salzes gelöst und dissoziiert, so daß die elektrolytische Leitfähigkeit stetig von der flüssigen Phase zur Gasphase übergeht [A. HAGENBACH: Ann. Physik (4) 5, 276 (1901); 8, 568 (1902); P. EVERSHEIM: Diss. Bonn 1902; CH. A. KRAUS: Phys. Rev. 18, 40, 89 (1904)]. Schickt man durch diesen „gasförmigen Elektrolyten“ stärkere Ströme, so beginnt ganz allmählich die Ionenvermehrung durch Stossionisation, die dann schließlich zu einer selbständigen Gasentladung führt. Bei diesem Übergang ist eine scharfe Grenze zwischen elektrolytischer Leitung und Leitung in einem Gasentladungsplasma nicht mehr zu ziehen.

koeffizient im allgemeinen für positive und negative Teilchen nicht der gleiche; besonders groß ist der Unterschied dann, wenn die negativen Teilchen freie Elektronen sind, und das wollen wir annehmen. Es diffundieren in den ja gleichen Konzentrationsgefällen für positive und negative Teilchen die Teilchenart mit dem größeren Diffusionskoeffizienten, hier also die Elektronen, zunächst rascher als die positiven Ionen. Durch dieses Voraneilen der Elektronen entstehen nun — prozentual sehr geringe! — Konzentrationsunterschiede zwischen den Ionen und Elektronen in dem Sinne, daß an Stellen hoher Konzentration die langsamen vorläufig noch zurückgebliebenen positiven Ionen, an Stellen niedriger Konzentration die zum Teil schon vorangeeilten Elektronen überwiegen. Es bilden sich also Raumladungen aus und ergeben damit Felder solcher Richtung, daß die zu rasch diffundierenden Elektronen in ihrer Diffusionsströmung gehemmt und die zu langsam diffundierenden Ionen beschleunigt werden. Solange die Elektronen trotz des hemmenden elektrischen Feldes noch rascher abfließen können als die Ionen, verstärken sich noch die Raumladungen und damit die die Elektronen hemmenden Felder; der stationäre Zustand ist erst dann erreicht, wenn das Feld so stark geworden ist, daß es Elektronen und Ionen in gleichen Mengen von Gebieten hoher zu solchen niederer Konzentration abfließen läßt. Wie SCHOTTKY (473, 474, 475) gezeigt hat, erfolgt auch dieser Trägerausgleich mit den sich spontan bildenden Feldern nach den gewöhnlichen Diffusionsgesetzen mit einer für beide Trägerarten gleichen Geschwindigkeit, also mit einem gemeinsamen, *ambipolaren Diffusionskoeffizienten* D_a , der aus den Diffusionskoeffizienten der Träger für sich, D_+ und D_- , im Verhältnis der Trägerbeweglichkeiten b_+ und b_- gemittelt ist¹.

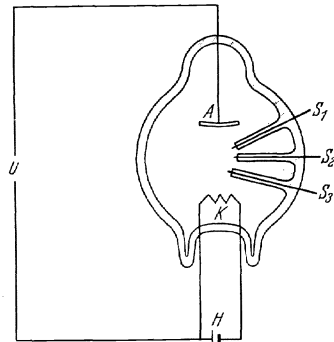


Abb. 1. Niederdruck-Entladungsrohr mit 3 Sonden.

$$D_a = \frac{D_- b_+ + D_+ b_-}{b_+ + b_-} \tag{1,2}$$

¹ Ableitung: Man setzt die positiven und negativen Teilchenströmungsdichten n_+ bzw. n_- (als Summe von Feld- und Diffusionsstrom) einander gleich ($=n$):

$$n_+ = +b_+ N_+ \mathcal{E} - D_+ \text{grad } N_+ = +b_+ N \mathcal{E} - D_+ \text{grad } N = n$$

$$n_- = -b_- N_- \mathcal{E} - D_- \text{grad } N_- = -b_- N \mathcal{E} - D_- \text{grad } N = n$$

Beachtet man in jeder Zeile nur das letzte Gleichheitszeichen und löst die beiden Gleichungen (mit den Unbekannten n und \mathcal{E}) nach n auf, so folgt

$$n = - \frac{D_- b_+ + D_+ b_-}{b_+ + b_-} \text{grad } N \text{ und damit (1,2).}$$

Einige Folgerungen aus diesem Verhalten werden weiter unten noch gezogen.

Für die weitere Diskussion der allgemeinen Plasmaeigenschaften wollen wir zur besseren Anschauung eine Versuchsanordnung annehmen, wie sie Abb. 1 zeigt, wo wir das Plasma durch eine Gasentladung erzeugen. K sei eine genügend ergiebige Glühkathode, von der Batterie H geheizt, und A sei irgendeine Anode. Beide Elektroden stehen sich in einem weiten, etwa kugeligen Entladungsraum gegenüber, so daß die Wände möglichst weit von dem Gebiet zwischen den Elektroden entfernt sind. Bei Füllung mit Hg-Dampf oder Edelgas von etwa 10^{-2} bis 10^{-1} Torr kann dann von der Batterie U eine Entladung aufrechterhalten werden, die bei Strömen von einigen Ampere eine Brennspannung zwischen K und A von etwa 5—15 Volt erfordert. Dabei bildet sich im ganzen Entladungsraum ein Plasma aus, das sich mit stetiger Abnahme seiner Ionisationsdichte bis zu der Gefäßwand erstreckt.

Daß im Plasmaminnern tatsächlich keine großen Potentialdifferenzen auftreten, kann man beweisen, wenn man einige kleine Elektroden, sogenannte Sonden $S_1 \dots S_n$, isoliert in das Plasma taucht und z. B. elektrometrisch ihre Spannung mißt. In der Tat betragen in der angegebenen Versuchsanordnung die Unterschiede der Sondenspannungen nur einige Zehntel Volt; eine genauere Untersuchung zeigt, daß die Spannungsdifferenz von 5—15 Volt zwischen Kathode und Anode fast völlig in der unmittelbaren Elektrodennähe abfällt, vor allem vor der Kathode, daß aber abgesehen von diesen „Störgebieten“ das Plasma selbst überall praktisch gleiches Potential aufweist. Wir dürfen allerdings nicht das an der isolierten Sonde gemessene Potential gleich dem tatsächlichen Potential des Plasmas in der Sondenumgebung sehen; vielmehr besteht zwischen Plasma und Sonde ein ganz beträchtliches „Kontaktpotential“ in dem Sinne, daß die Sonde um mehrere Volt negativ gegen das Plasma aufgeladen wird. Wenn nämlich eine isolierte Sonde in das Plasma eintaucht, so wird sie vom Plasma her sowohl mit Elektronen wie mit positiven Ionen beschossen, und da aus der isolierten Sonde ja keinerlei Ströme abfließen, muß sie ihr Potential so einstellen, daß im Mittel ebenso viele positive Ionen wie Elektronen auf die Sonde treffen. Wir wissen wohl, daß die Konzentration von positiven Ionen und Elektronen im Plasma etwa die gleiche ist; wegen der verschiedenen Massen von Elektronen und Ionen sind dagegen die Elektronengeschwindigkeiten natürlich sehr viel größer als die Ionengeschwindigkeiten. Eine wirklich auf Plasmapotential befindliche Sonde wird daher von sehr viel mehr Elektronen getroffen als von Ionen, und weil die Sonde wegen ihres Isoliertseins diesen Überschuß auftreffender Elektronen nicht abführen kann, lädt sie sich negativ auf. Diese negative Aufladung steigt so lange an, bis die Sonde den größten Teil der aus dem Plasma auf sie zufliegenden Elektronen abstößt und nur von den raschesten Plasmaelektronen noch getroffen werden kann. Durch diese Verminderung des Elektronen-

einstroms stellt sich schließlich ein Zustand ein, bei dem Elektroneneinstrom und Ioneneinstrom gleich groß sind, und auf dieses Potential laden sich also isolierte Sonden auf. Wir geben den genauen Wert des Kontaktpotentials Sonde-Plasma unten noch an.

LANGMUIR und Mitarbeiter (292, 293, 294, 299, 295, 300, 301, 302, 304, 306, 307, 298, 523) haben einen Weg gezeigt, wie mit derartigen Sondenmessungen nicht nur das wahre Plasmapotential, sondern darüber hinaus die meisten Plasmakenngrößen ermittelt werden können; wir müssen auf dieses auch sonst bereits

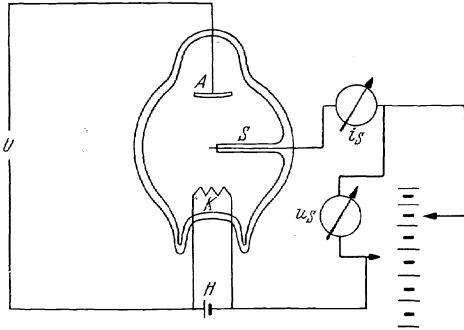


Abb. 2. Anordnung zur Messung einer Sondencharakteristik.

oft dargestellte¹ Verfahren jedenfalls kurz eingehen, um einige wichtige Begriffe einzuführen, von denen weiterhin vielfach die Rede sein wird.

LANGMUIR mißt nicht einfach das Potential der isolierten Sonde; vielmehr drückt er der Sonde verschiedene Spannungen U_s auf — in der Schaltung Abb. 2 gegen die Kathode gemessen — und mißt dabei den in die Sonde fließenden Strom i_s . Aus der „Sondencharakteristik“ $i_s = f(U_s)$ lassen sich dann sehr weitreichende Schlüsse über den Plasmaaufbau ziehen. Ist die Sonde stark negativ gegen das Plasmapotential U_p in der Sondenumgebung („Raumpotential“), so stößt die Sonde alle Elektronen — und alle negativen Ionen, von denen wir aber hier absehen wollen — zurück, und es können nur positive Ionen auf die Sonde treffen. Der (positive) Ionenstrom hat also die Richtung Plasma-Sonde (Abb. 3, linkes Gebiet). Wird das Sondenpotential positiver gemacht, wobei es aber immer noch negativ gegenüber dem Raumpotential sein soll, so können die raschesten Elektronen bereits gegen die Sondenspannung anlaufen. Es tritt also ein zusätzlicher Elektroneneinstrom in die Sonde auf, der sich dem ebenfalls weiterfließenden Ionen-

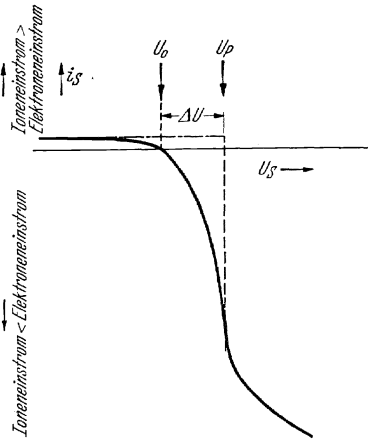


Abb. 3. Beispiel einer Sondencharakteristik.

¹ Siehe z. B. A. v. ENGEL u. M. STEENBECK: Gasentladungen, Bd. 2, S. 25—38.

strom überlagert und den Gesamtstrom schwächt (Abb. 3, mittleres Gebiet). Bei der Spannung, bei welcher Ionen- und Elektronenstrom gerade gleich groß sind, fließt insgesamt kein Strom; diesen Spannungswert U_0 nimmt also eine isolierte Sonde ein. Dabei ist aber die Sonde immer noch negativ gegen das Raumpotential U_p , wie wir oben bereits ausführten. Wenn das Sondenpotential noch weiter ins Positive verlagert wird, bleibt der Elektroneneinstrom also zunächst noch ein Anlaufstrom. Aber da der Elektronenanlaufstrom für $U_0 < U_s < U_p$ bereits größer ist als der Ioneneinstrom, hat der (positive) Summenstrom nunmehr die Richtung Sonde—Plasma. Erst wenn die Sondenspannung U_s das Raumpotential U_p durchläuft, geht der Elektronenstrom von einem Anlaufstrom in einen Ansaugstrom über, bei welchem die Elektronen vom Plasma zur Sonde gezogen werden. Der Ansaugstrom folgt anderen Gesetzen als der Anlaufstrom; deswegen zeigt sich bei $U_s = U_p$ ein — meist allerdings nicht sehr plötzlicher — Knick in der Sondencharakteristik, und dieser Knick dient zur Festlegung¹ des Raumpotentials U_p und damit auch zur Bestimmung der oben schon besprochenen Kontaktspannung $\Delta U = U_0 - U_p$.

Aus der Sondencharakteristik im Anlaufgebiet kann man durch Differentiation² die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Plasma gewinnen; diese Methode unterscheidet sich dabei im Prinzip durch nichts von dem bekannten Gegenfeldverfahren für Geschwindigkeitsanalyse etwa von Photoelektronen. Das überraschende Ergebnis einer solchen Untersuchung ist nun die Tatsache, daß die Elektronen im Plasma mit oft erstaunlicher Genauigkeit einer MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung genügen. Diese Verteilung ist bei dem Elektronengas des Plasma experimentell sogar weitaus genauer gesichert als etwa bei den Molekülen eines gewohnten neutralen Gases. Eine MAXWELL-Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten ist der erste Hinweis auf eine sehr intensive Wechselwirkung zwischen den Elektronen des gesamten Plasmas; bedeutet sie doch die Gleichgewichtsverteilung für ein Gas in *völligem thermischen Gleichgewicht*. Die dieser Verteilung entsprechende Temperatur, die „Elektronentemperatur“ T_e , ist in der

¹ LANGMUIR hat noch ein anderes, genaueres Verfahren angegeben, das sich aus der Gesetzmäßigkeit des Ansaugstromes ergibt, dessen Darlegung hier aber zu weit in die Entladungsphysik führen würde. Siehe darüber z. B. Fußnote 1 auf S. 265.

² Ein Verfahren, das diese Differentiation bereits bei der Aufnahme der Kennlinie selbständig ausführt und das mit einer U_s überlagerten Wechselspannung arbeitet, beschreiben R. H. SLOANE und E. I. R. MCGREGOR: *Philosophic. Mag.* **18**, 193 (1934); s. a. A. H. VAN GORCUM: *Physica* **3**, 207 (1936). — Verfahren zur Erleichterung der Aufnahme einer Sondencharakteristik: P. K. HERMANN: *Z. techn. Physik* **17**, 482 (1936). Untersuchung über den Einfluß rasch veränderter Sondenspannungen auf die Messung: W. P. J. VAN BERKEL: *Physica* **5**, 230 (1938). Messung rasch veränderlicher Entladungen: W. KOCH: *Physik. Z.* **36**, 855 (1935). — *Z. techn. Physik* **16**, 461 (1935).

beschriebenen Versuchsanordnung größenordnungsmäßig höher als die Temperatur des neutralen Gases, in dem ja die Entladung stattfindet. Bei niedrigen Drucken kann T_- bis 80000° betragen (mittlere kinetische Energie eines Elektrons ≈ 10 Volt) bei einer Neutralgastemperatur von nur wenig über Zimmertemperatur. Im übrigen hängt die sich einstellende Elektronentemperatur stark von den jeweiligen Entladungsbedingungen ab¹. Wir haben hier also den merkwürdigen, durchaus singulären Fall vorliegen, daß zwei sich völlig vermischende Gase — das Neutralgas und das Elektronengas — gleichzeitig am selben Ort stationär zwei vollkommen verschiedene Temperaturen aufweisen. Ein solches Plasma nennen wir kurz *nichtisotherm* zum Unterschied von anderen Plasmen, bei denen alle Plasmapartner etwa auf gleicher Temperatur sind, und die daher als *isotherme*² Plasmen bezeichnet werden.

Nachdem aus der Sondenmessung die Elektronengeschwindigkeit gegeben ist, kann die Elektronenkonzentration N aus dem in die Sonde einfließenden Strom bestimmt werden. Wenn die Sondenspannung U_s gerade gleich dem Plasmapotential U_p ist, werden die Elektronen von der Sonde weder angezogen noch abgestoßen. Daher treffen alle Elektronen mit ihrer thermischen Geschwindigkeit auf die Sonde, und die je Zeiteinheit auf die Oberflächeneinheit der Sonde auftreffende Teilchenzahl n ist dann nach einfachen gaskinetischen Gesetzen durch $n = \frac{Nw}{4}$ gegeben (w = mittlere thermische Geschwindigkeit $= \sqrt{\frac{8kT_-}{\pi m}}$). Da T_- bekannt und n als j/e aus der bei $U_s = U_p$ in die Sonde fließenden Stromdichte bestimmt werden kann, ist somit die Elektronenkonzentration N berechenbar.

Wenn eine Sonde (Draht, Durchmesser d) stark negativ gegen das Plasma geladen ist, stößt sie alle Elektronen — und negativen Ionen — aus ihrer Nachbarschaft fort und umgibt sich mit einer nur positive Ionen enthaltenden Raumladungsschicht. Die positiven Ladungen in dieser Schicht schirmen für weiter außen liegende Gebiete die Wirkung der negativen Sondenladungen ab. Die Ionenschicht wird deswegen gerade so dick (Außendurchmesser $= a$), daß in ihr die gleiche Menge an positiver Ladung vorhanden ist, wie sich an negativer Ladung auf der Sonde befindet; außerhalb dieser Schicht befindet sich dann (annähernd) ungestörtes Plasma, auf das von der Sonde keinerlei elektro-

¹ Siehe auch Anmerkung 1 auf S. 274. Berechnung der sich einstellenden Elektronentemperatur bei A. v. ENGEL u. M. STEENBECK: Gasentladungen, Bd. 2, S. 85f.

² Die Ausdrücke *isotherm* und *nichtisotherm* sind vielleicht nicht ganz glücklich gewählt, weil man mit ihnen zunächst entsprechend ihrer Bedeutung in der Thermodynamik an bestimmte Arten von Zustandsveränderungen denkt, nicht an bestimmte, stationäre Zustände. Da der Ausdruck aber bereits in der Literatur oft gebraucht ist und eine andere ähnlich kurze Bezeichnung noch nicht geprägt ist, wollen wir die Ausdrücke hier in der im Text angegebenen Bedeutung verwenden.

statische Kraft mehr ausgeübt wird¹. Deswegen ist es eigentlich falsch, zu sagen, daß eine negative Sonde die positiven Ionen aus dem Plasma herauszieht; vielmehr gelangen die Ionen nur infolge ihrer schon im Plasma ohnehin vorhandenen Eigengeschwindigkeit aus dem Plasma an die äußere Grenze der Raumladungszone und werden erst hier von den negativen Sondenladungen erfaßt und auf die Sonde zu gezogen. Der positive Ionenstrom zu einer negativen Sonde ist daher ein Diffusionsstrom der Dichte

$$j_+ = e \frac{Nw_+}{4}, \quad (1,3)$$

wobei w_+ die mittlere ungeordnete Geschwindigkeit der Ionen im Plasma ist. Der gesamte zur Sonde fließende Ionenstrom ist von der Sonden-
spannung U_s nur in dem Maß abhängig, wie sich der äußere Umfang der Raumladungsschicht mit U_s ändert. Die Dicke $s = 1/2 (a-d)$ der Raumladungsschicht berechnet sich aus dem LANGMUIR-CHILDSchen $V^{3/2}$ -Raumladungsgesetz

$$j_+ = \frac{1}{9\pi} \sqrt{\frac{2e}{M}} \cdot \frac{(U_p - U_s)^{3/2}}{s^2}, \quad (1,4)$$

jedenfalls wenn $s \ll d$ ist. Für genügend hohe Plasmadichten N ist nach (1,3) j_+ groß und s also klein, so daß der Umfang der Raumladungsschicht nicht merklich größer ist als der Umfang der Sonde: Dann ist also der Ionenstrom zur Sonde praktisch unabhängig von der Sonden-
spannung, solange nur die Sonde negativ gegen das umgebende Plasma bleibt. Daher ist der linke Teil der Sondencharakteristik, wo die Sonde negativ genug ist, um keinen Anlaufelektronenstrom mehr zu gestatten, annähernd horizontal. Der sich bei weniger stark negativen Sonden ausbildende Elektronenstrom kann dann gegen den — in Abb. 3 strichpunktiert gezeichneten — extrapolierten Verlauf des Ionenstroms genügend genau abgegrenzt werden, so daß eine Trennung des Gesamtstromes in Ionen- und Elektronenanteil möglich ist. Alle diese Aussagen gelten allerdings nur bei sehr niedrigem Druck des neutralen Gases, so daß die freie Weglänge sehr groß ist gegen die Schichtdicke s ; denn nur dann kann man die — streng nur für Hochvakuum geltende Gleichung (1,4) anwenden; Zusammenstöße innerhalb der Schicht stören nicht nur die Gleichung (1,4) zugrunde liegenden Gesetze des freien

¹ Im allgemeinen ist die Schicht so dünn, daß sie nicht beobachtet werden kann. Unter geeigneten Versuchsbedingungen [kleine Ionenkonzentration im Plasma, stark negative Sondenspannung, s. unten Gleichung (1,4)], ist die Schicht aber dick genug und hebt sich dann als dunkle Zone von dem leuchtenden Plasma ab. Dunkel ist die Schicht, weil alle Elektronen aus ihr fortgehalten werden und daher kein Anregungsleuchten möglich ist. Umgekehrt zeigt sich um eine positive Sonde eine leuchtende Schicht, weil sich hier eine überschüssige negative Raumladung durch angezogene und dazu noch besonders beschleunigte Elektronen ausbildet. — Ganz analoge Raumladungsschichten entwickeln sich übrigens auch in sehr verdünnten Elektrolyten um kleine eingebrachte Sonden.

Falles, sondern beeinflussen, wenn sie zu Ionisationen führen, auch das sich einstellende Raumladungsgleichgewicht¹.

Wenn das Plasma keine negativen Ionen, sondern nur positive Ionen und Elektronen enthält, so ist aus den Sondenmessungen eine sehr vollständige Beschreibung des Plasmas möglich. Wir hatten bereits oben Elektronengeschwindigkeit (entsprechend T_-) und Elektronenkonzentration N bestimmt. Unter der genannten Voraussetzung ist dann auch die Konzentration der positiven Ionen $= N$ und damit bekannt (Quasineutralität!); dann kann man über den gemessenen Ionenstrom j_+ nach Gleichung (1,3) auch die mittlere ungeordnete Ionen­geschwindigkeit w_+ bestimmen und damit so etwas wie eine „Ionen­temperatur“ nach $w_+ = \sqrt{\frac{8kT_+}{\pi M}}$ angeben, allerdings mit der Einschränkung, daß die Ionen keine MAXWELLSche Geschwindigkeits­verteilung erfüllen müssen. Diese Auswertung führt aber in vielen Fällen² zu unmöglich hohen Werten der mittleren kinetischen Energie der Ionen, die wir — siehe unten Abschnitt II — keineswegs größer annehmen dürfen als die mittlere „thermische“ Energie der Elektronen. Um dennoch die beobachteten Ströme positiver Ionen erklären zu können, muß man dann also annehmen, daß in diesen Fällen die *Konzentration* der positiven Ionen wesentlich höher ist als die der Elektronen, und das zwingt wegen der Notwendigkeit der Quasineutralität zu der Folgerung, daß große Mengen negativer Ionen im Plasma vorhanden sind, selbst in Metall­dampf- und Edelgasplasmen. In der Tat haben Analysen der Plasmateilchen vorwiegend nach der Kanalstrahlmethode auch die Anwesenheit negativer Ionen ergeben³. Eine direkte Bestimmung etwa nach Art des Sondenmeßverfahrens, wieviel negative — und daher auch zusätzlich positive — Ionen im Plasma tatsächlich vorhanden sind, ist vorläufig noch nicht möglich, und es ist für die meisten Plasma­eigenschaften auch ziemlich nebensächlich, da diese doch vorzugsweise nur vom Gehalt an freien Elektronen bestimmt werden.

¹ Vielfach ist die Sondenmessung auch bei höheren Drucken angewendet worden, wo diese Voraussetzungen nicht mehr erfüllt sind. Wir nennen hier als Beispiele NOTTINGHAM (377), A. SIBOLD (476), R. C. MASON (343), C. v. FRAGSTEIN u. M. ARNDT (157), J. L. MYER (576), bei welchen Arbeiten ein frei in der Atmosphäre brennender Lichtbogen untersucht wurde, weiter F. H. NEWMAN (373), K. SOMMERMEYER (490) u. F. BORGNIS (40), die sich teils theoretisch, teils experimentell mit Entladungen geringerer Dichte befassen. Siehe auch GRANOVSKY, B. KLARFELD u. FABRIKANT (177, 178). Hier­nach scheint unter gewissen Einschränkungen eine Auswertung vor allem hinsichtlich der Elektrentemperatur noch möglich, während die Konzen­trationsangaben sehr unsicher werden müssen.

² Siehe z. B. J. KÖMMNICK (252); bereits früher haben einen Überschuß positiver Ionen gefunden: J. LANGMUIR u. H. MOTT-SMITH (305), K. T. COMPTON, L. A. TURNER u. W. H. MCCURDY (64). Siehe über das Auftreten negativer Ionen Fußnote 2 auf S. 261.

³ (334, 500, 374).

Das Kontaktpotential ΔU zwischen Plasma und stromloser Sonde ist ausgezeichnet durch Gleichheit von Elektronen- und Ioneneinstrom. Der Elektroneneinstrom ist um den BOLTZMANN-Faktor $e^{-\frac{e\Delta U}{kT_-}}$ kleiner als der Einstrom $\frac{Nw_-}{4} = \frac{N}{4} \cdot \sqrt{\frac{8kT_-}{\pi m}}$ in eine Sonde auf Plasmapotential; der Ioneneinstrom behält seinen Wert $\frac{Nw_+}{4} = \frac{N}{4} \cdot \sqrt{\frac{8kT_+}{\pi M}}$. Aus $\frac{N}{4} \cdot \sqrt{\frac{8kT_-}{\pi m}} \cdot e^{-\frac{e\Delta U}{kT_-}} = \frac{N}{4} \sqrt{\frac{8kT_+}{\pi M}}$ findet man für das Kontaktpotential

$$\Delta U = \frac{kT_-}{2e} \cdot \ln \frac{T_- M}{T_+ m}. \quad (1,5)$$

Die LANGMUIRSchen Sonden sind naturgemäß in einer sehr großen Anzahl von Arbeiten als Hilfsmittel zur Untersuchung von Entladungen angewandt worden, doch würde auch nur deren Aufzählung den hier gesteckten Rahmen überschreiten. Wir wollen daher nur hier auf einige Arbeiten hinweisen, die eine Erweiterung¹ oder eine Kritik oder Angaben über den Gültigkeitsbereich des Meßverfahrens² enthalten, oder die auf anderen Wegen mit Sonden ähnliche Resultate ergeben³.

Im Gegensatz zu dem eben behandelten nichtisothermen Plasma einer Niederdruckentladung stellen sich bei Entladungen in Gasen von hohem Druck sehr viel geringere Unterschiede zwischen der Temperatur der Elektronen und der der übrigen Plasmapartner ein (Grund hierfür s. Abschnitt II). So ist z. B. das Plasma einer Hg-Hochdrucklampe ($p \approx 25$ atm) und das eines gewöhnlichen, in atmosphärischer Luft brennenden Lichtbogens anscheinend weitgehend isotherm in dem Sinne, daß zwischen der höchsten im Plasma vorkommenden Temperatur, der der Elektronen T_- , und der niedrigsten Temperatur, der des neutralen Gases T_0 , nur noch ein prozentual geringer Unterschied besteht⁴. Die Bestimmung der Temperatur des neutralen Gases ist nach vielen Methoden⁵ durchgeführt; sie erweist sich als äußerst stark abhängig

¹ (421, 493, 101, 206). ✓

² (115, 58, 82, 81, 76, 449, 471, 260). ✓

³ M. GORSCHKOW u. J. MASLAKOWEZ (174), W. MOLTHAN (364), J. JOHANNESON (234), D. v. OETTINGEN (378); als früher Vorläufer eines gerichteten Sondenmeßverfahrens: K. BROCKMANN: Diss. Berlin 1915.

⁴ So vermutet R. MANNKOPFF (341) in einem frei in Luft brennenden Lichtbogen einen Unterschied $T_- - T_0$ von weniger als 20° bei einer Bogen-temperatur von $6000-8000^\circ$. Nach mündlicher Mitteilung von MASON glaubt dieser jedoch nach neueren von ihm im Utrechter Institut durchgeführten Messungen auf einen wesentlich größeren Unterschied schließen zu müssen. ✓

⁵ Übersicht über die Arbeiten mit optischer Temperaturbestimmung aus dem Intensitätsvergleich von Linien oder Banden siehe Fußnote 1 auf S. 356. Übersicht über andere Verfahren Abschn. VII, S. 328 oben. Außerdem sind zu nennen die Arbeiten E. F. RICHTER (423), A. v. ENGEL u. M. STEENBECK: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 10, 155 (1931) u. 12, 74 (1933) sowie (1,30) (dort

von den äußeren Kühlungsbedingungen¹ und liegt für Luftlichtbogen zwischen etwa 5000 und 18000°. Die Elektronentemperaturbestimmung erfolgte gelegentlich durch Sonden², häufiger ebenfalls spektroskopisch; hierüber wird noch näheres im Abschnitt VII und VIII ausgeführt. Einen sehr starken Hinweis für die weitgehende Isothermie solcher Hochdruckbogen liegt in der Tatsache, daß sich ihr elektrisches Verhalten sowohl bei stationärem Bestehen³ wie bei dynamischen Veränderungen⁴ gut verstehen läßt aus der Annahme, daß der Ionisierungsgrad und damit die Leitfähigkeit des Gases im Gleichgewicht steht mit der jeweiligen Gastemperatur („Thermische Ionisierung“ des Gases, s. Abschnitt VIIIa).

Bei den von EGGERT und SAHA aufgestellten Formeln über diese isotherme Ionisierung, die als das Gleichgewicht der chemischen Dissoziation nach der Reaktion Neutralatom + Ionisationsarbeit = Ion + Elektron berechnet wird, tritt der Druck des Elektronengases und des Ionengases völlig gleichwertig auf neben dem Druck der übrigen Plasmapartner; die Summen der Partialdrucke aller Teilchenarten liefern erst den Gesamtdruck, unter dem das Gas steht. Es ist bemerkenswert, daß man das gleiche Verhalten auch für ein nichtisothermes Plasma begründen kann (577). Wir knüpfen dazu an die bei der ambipolaren Diffusion gemachten Ausführungen an. In einem Konzentrationsgefälle diffundieren positive und negative Teilchen in gleicher Richtung und in gleicher Anzahl $n = -D_a \text{ grad } N$. Sie reiben sich im Neutralgas und übertragen daher auf dessen Volumeneinheit eine Kraft $n(\varrho_+ + \varrho_-)$, wobei die ϱ , die Reibungskoeffizienten, die Reibungskraft angeben, die jeweils ein Teilchen der Geschwindigkeit Eins im Neutralgas erfährt. Im Neutralgas muß im stationären Fall also durch ein Gefälle im Neutraldruck p_0 eine hydrodynamische Kraft $-\text{grad } p_0$ auftreten, die der von den Ionen übertragenen Reibungskraft $n(\varrho_+ + \varrho_-) = -D_a(\varrho_+ + \varrho_-) \text{ grad } N$ entgegengesetzt gleich ist. Aus dem Ansatz $\text{grad } p_0 = -D_a(\varrho_+ + \varrho_-) \text{ grad } N$ findet man durch Integration $p_0 + D_a(\varrho_+ + \varrho_-) N = \text{const}$. Nun ist⁵ $\varrho = e/b$; weiter gilt allgemein die TOWNSENDSche Beziehung⁶ $\frac{D}{b} = \frac{kT}{e}$ für jede Teilchenart. Berücksichtigt man diese beiden Zusammenhänge und führt für D_a den Ausdruck $\frac{D_+ b_- + D_- b_+}{b_+ + b_-}$ nach Gleichung (1,2) ein, so findet man sofort $p_0 + NkT_- + NkT_+ = \text{const}$ oder,

¹ Dieser Kühlungseinfluß liegt in der zunächst paradoxen Richtung, daß der Bogen bei geringer Kühlung relativ niedrige Temperaturen hat (und sehr dick ist), während er bei intensiver Kühlung sich als sehr heißer (dünner) Strompfad ausbildet. Siehe hierüber B. KIRSCHSTEIN u. F. KOPPELMANN (242).

² Siehe über derartige Arbeiten Fußnote 1 auf S. 269.

³ (396, 126, 223).

⁴ (128, 507); siehe auch I. SLEPIAN, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. 49, 421 (1930).

⁵ Ableitung: Anmerkung 3, S. 315.

⁶ Ableitung z. B. MÜLLER-POUILLET: IV (3), S. 318. Braunschweig 1933.

Tabelle 1. Übersicht über ungefähre Richtwerte

Nr.	Gas	Vorkommen als	Druck	Entladungsstrom/A
I	Hg-Dampf	Niederdruckglühkathodenentladung	$5 \cdot 10^{-3}$ Torr	$\approx 0,1$
II	Luft	Heavisideschicht	$\leq \approx 1 \cdot 10^{-2}$ Torr ¹	—
III	Hg-Dampf	Hg-Glasgleichrichter	$5 \cdot 10^{-2}$ Torr	50—100
IV	Neon	Reklameneonrohr	1—5 Torr ²	≈ 1
V	Luft	Lichtbogen in freier Luft	1 Atm.	≈ 10
VI	Hg-Dampf	Normale Quecksilberlampe	1 Atm.	≈ 5
VII	Hg-Dampf	Hg-Hochdrucklampe	10 Atm.	≈ 5
VIII	Hg-Dampf	Hg-Höchstdrucklampe	100 Atm.	≈ 2

Tabelle 2. Übersicht über die Zahlenwerte einiger in Abschnitt I besprochenen Plasmakenngrößen.

Plasma Nr. (nach Tabelle 1)	Partialdruck der Elektronen ³ Torr	Kontaktspannung/Volt Gl. (1,5)	Ungeordnete Elektronenstromdichte/A cm ⁻² $\left(e \frac{Nw_-}{4}\right)^5$	Ungeordnete Ionenstromdichte/A cm ⁻² $\left(e \frac{Nw_+}{4}\right)$ Gl. (1,3)	Dicke der Raumladungsschicht bei Sonde 20 Volt negativ gegen Plasma Gl. (1,4) cm	Freie Weglänge der Gasmoleküle (und Ionen)
I	$3,1 \cdot 10^{-5}$	— 20,9	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,16	0,363
II	$2,6 \cdot 10^{-11}$	— 0,12	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$	21,2 ⁶	0,423
III	$1,6 \cdot 10^{-2,4}$	— 9,7	30	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-2}$
IV	$1,3 \cdot 10^{-2}$	— 14,4	19	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
V	$6,7 \cdot 10^{-2}$	— 3,05	$2 \cdot 10^2$	0,85	$1 \cdot 10^{-3,6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
VI	$6,7 \cdot 10^{-1}$	— 3,58	$2 \cdot 10^3$	3,3	$3 \cdot 10^{-4,6}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
VII	7,5	— 4,13	$2,1 \cdot 10^4$	34	$1 \cdot 10^{-4,6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
VIII	82	— 4,37	$2,2 \cdot 10^5$	360	$3 \cdot 10^{-5,6}$	$6 \cdot 10^{-7}$

da NkT_- und NkT_+ die Partialdrücke des Elektronen- und des Ionengases sind, das Gesetz von der Konstanz der Partialdrucksumme im stationären Zustand auch für ein nichtisothermes Plasma. Insbesondere kann der Druck des Elektronengases in einem Niederdruckplasma bei den dort auftretenden hohen Elektronentemperaturen beträchtlich sein. Das bedeutet, daß an Stellen hoher Ionisierung und damit hohen „elektrischen“ Partialdruckes $NkT_- + NkT_+$ auch der *Druck* des Neutralgases, nicht nur — etwa bei Erwärmung in der Entladung — die Neutralgasdichte zurückgeht. Vermutlich liegt in dem Elektronendruck auch die

¹ In den folgenden Tabellen ist der Wert $1 \cdot 10^{-2}$ Torr benutzt.

² In den folgenden Tabellen ist der Wert 1 Torr benutzt.

³ = NkT_- ; zur Umrechnung auf Torr noch multiplizieren mit $\frac{1}{981 \cdot 1,36}$.

⁴ Also von der Größenordnung des Gesamtdruckes!

⁵ Siehe Text S. 267.

⁶ Da wesentlich größer als freie Weglänge; Verstoß gegen die Voraussetzungen der Ableitung! Saubere Sondenmessung hier also prinzipiell nach LANGMUIR-Verfahren nicht möglich.

von häufigen typischen Plasmen.

Ausdehnung/cm	Elektronen- konzentration/cm ⁻³	Elektronen- temperatur/° K	Ionen- temperatur/° K	Neutralgas- temperatur/° K
Kugel \varnothing 15	$1 \cdot 10^{10}$	30 000	1000 ?	300
$> 10^6$	$\leq 10^6$ ¹	≈ 250	≈ 250	≈ 250
Rohr \varnothing 6	$1 \cdot 10^{13}$	15 000	1500 ?	425
Rohr \varnothing 2	$5 \cdot 10^{12}$	25 000	1500 ?	400
Säulen \varnothing 1	$1 \cdot 10^{14}$	≈ 6500	≈ 6500	≈ 6500
Säulen \varnothing 0,5	$1 \cdot 10^{15}$	≈ 6500	≈ 6500	≈ 6500
Säulen \varnothing 0,2	$1 \cdot 10^{16}$	≈ 7500	≈ 7500	≈ 7500
Säulen \varnothing 0,1	$1 \cdot 10^{17}$	≈ 8000	≈ 8000	≈ 8000

Erklärung [L. TONKS (517)] für die großen mechanischen Kräfte, die als Reaktionsdrucke zwischen Kathode und Plasma beobachtet wurden [TANBERG (503), RISCH und LÜDI (432) u. a.], die hier insbesondere deswegen groß werden, weil vor der Kathode nicht nur die Elektronenenergie $\approx kT_-$ groß ist (Beschleunigung im Kathodenfall!), sondern auch die Elektronendichte.

II. Energieaustausch zwischen den Plasmapartnern durch Coulombfelder; Mikrofeld; Relaxationsstrecken.

Die im vorigen Absatz berichteten Tatsachen — Existenz einer wohldefinierten Elektronentemperatur, die sich im nichtisothermen Plasma durchaus größenordnungsmäßig von der Temperatur der übrigen Plasmapartner unterscheiden kann — sind *qualitativ* ziemlich leicht zu verstehen [siehe z. B. M. STEENBECK (496), W. UYTERHOVEN (530), K. SOMMERMEYER (487)]. Das äußere elektrische Feld, das von der Spannung zwischen den Elektroden herrührt, übt zwar auf Elektronen und Ionen gleiche Kräfte aus, aber da die leichten Elektronen diesen Kräften viel rascher folgen als die schweren Ionen, ist die in der Zeiteinheit aus dem Feld aufgenommene Energie für ein Elektron weitaus größer als für ein Ion (Verhältnis bei Mitteilung über längere Zeiten $\sqrt{\frac{m_+}{m_-}}$). Im stationären Fall müssen Elektronen und Ionen die ihnen zugeführte Leistung durch Stöße gegen energieärmere Plasmapartner — das sind vor allem die neutralen Gasmoleküle — wieder abgeben. Da aber aus Impulsgründen von einem Elektron beim elastischen Stoß gegen ein Atom nur ein sehr geringer Bruchteil der Elektronenenergie auf das Atom übertragen werden kann — im Höchstfall der Bruchteil $4m_-/M_0$, also $2 \cdot 10^{-3}$ bei H_1 , $1 \cdot 10^{-5}$ bei Hg — so muß eben im Mittel die kinetische Elektronenenergie so groß gegen die Energie des Neutralgases sein, daß selbst dieser

¹ In den folgenden Tabellen ist der Wert 10^6 cm^{-3} benutzt.

kleine Bruchteil zur Wiederabgabe der im Feld aufgenommenen Leistung ausreicht. Daran ändern auch die unelastischen, anregenden oder ionisierenden Stöße nicht viel; diese sind nämlich so selten, daß sie insgesamt auch nur eine Energieabgabe des Elektronengases von der Größenordnung des elastischen Stoßverlustes bewirken¹. Die Ionen können dagegen wegen ihrer Massengleichheit ihre ganze kinetische Energie schon bei einem einzigen Stoß verlieren; ihre mittlere kinetische Energie ist daher nur etwa um den Betrag der auf der letzten freien Weglänge aufgenommenen Energie größer als die der neutralen Moleküle².

Wir entnehmen diesem einfachen Bilde nicht nur, daß die mittlere kinetische Energie der Elektronen viel größer sein kann als diejenige der Ionen und der neutralen Atome, sondern auch, daß sie um so weniger die der Neutralatome übersteigen wird, je mehr Zusammenstöße die Elektronen mit den neutralen Gasmolekülen in der Zeiteinheit erleben, je höher also der Druck des Gases ist, in welchem die Entladung stattfindet. So ist in einem in atmosphärischer Luft brennenden Bogen das Plasma nahezu isotherm³ (je nach den Bedingungen 5000—20000°),

¹ Wir haben hier so getan, als ob bei einer Entladung das äußere elektrische Feld das primär gegebene sei und sich danach eine entsprechend hohe Elektronentemperatur einstellen müsse. In Wirklichkeit wird durch die Entladungsbedingungen primär die Höhe der Elektronentemperatur vorgeschrieben, die ausreichend viel Ionisierungsprozesse ergeben muß, um die durch Rekombination und vor allem Abdiffusion bedingten Ladungsträgerverluste gerade zu ersetzen; das Elektrodenfeld stellt sich dann in solcher Höhe ein, daß es diese Elektronentemperatur gegenüber den Stoßverlusten aufrecht erhält. Das ändert aber nichts an den Darlegungen über das Verhältnis der Temperaturen.

² M. STEENBECK: Physik. Z. 33, 809 (1932), weist darauf hin, daß ein merklicher Bruchteil der Elektronenenergie möglicherweise wegen der weitreichenden Coulombkräfte zunächst auf die Ionen als kinetische Energie übertragen wird und erst dann durch die einen intensiven Energieaustausch der Ionen mit neutralen Atomen zulassenden Zusammenstoß auf das Neutralgas weitergeleitet wird. K. SOMMERMEYER (488) wandte sich gegen die quantitative Bedeutung dieser Möglichkeit mit der Begründung, daß die im Abschnitt III behandelte Leitfähigkeit dann nicht mehr lediglich durch die gewohnte Beweglichkeit beschrieben werden könne, die nur Wechselwirkungen zwischen Elektronen und neutralen Teilchen berücksichtigt, wobei er auf die Versuche von ELENBAAS Bezug nimmt. Aber gerade neuere Arbeiten von ELENBAAS (s. Abschnitt III) zeigen, daß der gewohnte Beweglichkeitsausdruck den Versuchsergebnissen nicht mehr gerecht wird, wenn die Ionenkonzentration sehr groß ist. Damit wird dann der von STEENBECK vorgeschlagene Mechanismus eines Energieüberganges Elektronengas—Ionen-gas—Neutralgas doch von Bedeutung.

³ Für die Isothermie von atmosphärischen Bogenentladungen sprechen z. B. Versuche von ORNSTEIN und Mitarbeitern, von v. ENGEL u. STEENBECK, von KIRSCHSTEIN u. KOPPELMANN und LOCHTE-HOLTGREVEN, die allerdings die Elektronentemperatur nicht unmittelbar mit Sonden machten, sondern aus Anregungs- oder Ionisationszuständen erschlossen. Unmittelbare Sondenmessungen (z. B. MASON) lassen auch hier noch die Möglichkeit merklicher Temperaturdifferenz zwischen Elektronengas und Neutral-

während bei einer Entladung in Quecksilberdampf von einigen 10^{-8} Torr Druck Elektronentemperaturen von $60000-80000^\circ$ auftreten können bei Gastemperaturen, die nahezu gleich der Zimmertemperatur sind. Der „Wärmekontakt“ zwischen dem Elektronengas einerseits und dem Ionen- und Neutralgas andererseits ist im letzteren Fall trotz der vollständigen Durchmischung der Gase also sehr schlecht.

Es ist ebenfalls qualitativ leicht einzusehen, daß die einzelnen Plasmaelektronen untereinander ihre Energie zu einer MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung austauschen müssen, wenn die Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit nicht zu klein ist gegen die der neutralen Moleküle. Ein Elektron kann ja schon bei einem einzigen „Zusammenstoß“ mit einem anderen Elektron seine ganze kinetische Energie abgeben; wenn also die Zusammenstöße der Elektronen untereinander nur einigermaßen vergleichbar häufig erfolgen mit den Zusammenstößen der Elektronen mit den Neutralatomen (mindestens etwa 10^{-3} bis 10^{-2} mal so oft), so ist der Energieaustausch von Elektron zu Elektron weit größer als die Energieabgabe von Elektron auf Neutralatom bzw. auf Ion. Ein gegen sonstige Störungen überwiegender wechselseitiger Energieaustausch der einzelnen Teilchen eines Gases reicht aber hin, um eine MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung zwischen diesen Teilchen zu ergeben. Unter diesen Bedingungen hat es dann auch Sinn, von einer Elektronen-„Temperatur“ zu sprechen, die bei hoher mittlerer kinetischer Energie der Elektronen natürlich entsprechend hoch ist. Analog überlegt man leicht, daß dem Ionengas nur dann eine einigermaßen definierte „Temperatur“ zugeschrieben werden kann, wenn es isotherm mit dem Neutralgas ist¹.

Dieses qualitativ so einfache Bild wird aber sehr undurchsichtig, wenn man nun *quantitativ* versucht, die Einstellung der Elektronentemperatur zu verfolgen. Bei der klassischen Ableitung von MAXWELL reichen einige wenige Zusammenstöße bereits hin, um ein Teilchen mit ungewöhnlich großer oder ungewöhnlich kleiner kinetischer Energie wieder auf eine mittlere Energie zu bringen; irgendeine Störung der MAXWELL-Verteilung gleicht sich also innerhalb einer Zeit, in der jedes Teilchen nur einige wenige Zusammenstöße erlebt, schon wieder weitgehend aus. Die Durchführung einer analogen Betrachtung für das Elektronengas des Plasmas krankt an der Unmöglichkeit, mit den beliebig ausgedehnten COULOMBSchen Kraftfeldern so etwas wie einen „Stoß“ zu definieren, wie es bei neutralen Teilchen mit ihren nach einer hohen Potenz

gas zu, die allerdings wegen starker Fehler der Sondenmeßmethode bei diesen Verhältnissen (s. Abschnitt I) nicht genau bestimmbar sind. Weiteres hierüber und über die auch bei „isothermen“ Plasmen in Entladungen prinzipiell nötigen Temperaturunterschiede zwischen Elektronen und den übrigen Plasmapartnern siehe Abschnitt IX c.

¹ Siehe über den Temperaturbegriff im nichtisothermen Plasma allgemeiner Abschnitt IX a.

abfallenden Kraftfeldern ohne Schwierigkeit möglich ist. In den Formeln der kinetischen Gastheorie treten im Falle COULOMBScher Wechselwirkung nämlich divergente Integrale auf; hierbei divergieren die Integrale bei großen Abständen der Teilchen. Das bedeutet, daß die wesentliche Rolle gerade die Stöße mit großen Stoßabständen spielen. In großen Abständen werden aber die Teilchen nur um kleine Winkel mit kleiner Geschwindigkeitsänderung abgelenkt, daß also *die Stöße wichtig sind, bei denen sich der Geschwindigkeitsvektor nur wenig ändert* [L. LANDAU (285)]. Man könnte natürlich zur groben ersten — und nach dem eben Gesagten bei weitem nicht ausreichenden — Abschätzung versuchen, als „Stoß“ eine Annäherung zweier Elektronen auf einen so kleinen Abstand p aufzufassen, daß dabei ein merklicher Bruchteil — etwa die Hälfte — der Energie kT_- übertragen werden kann, und alle anderen Wechselwirkungen außer Acht lassen (T_- Elektronentemperatur); dann wäre $\frac{e^2}{p} \approx \frac{1}{2} kT_-$, der Stoßquerschnitt $Q = p^2 \pi \approx \frac{4\pi e^4}{(kT_-)^2}$; bei einer Konzentration von N Elektronen in der Volumeneinheit wäre die freie Weglänge $\lambda \approx \frac{1}{NQ} = \frac{(kT_-)^2}{4\pi N e^4}$ und die „Relaxationsstrecke“ s , d. i. die Flugstrecke, die ein Elektron zurücklegen muß, um sich ins MAXWELLSche Gleichgewicht zu setzen, wie bei Gasen einige (etwa 4) freie Weglängen, also

$$s_1 \approx \frac{(kT_-)^2}{\pi N e^4} = \gamma_1 \cdot \frac{(kT_-)^2}{N e^4} \quad (2,1)$$

Sicherlich reicht die so berechnete Flugstrecke s_1 aus, um die MAXWELL-Verteilung einzustellen; sicherlich genügt hierzu sogar ein merklich kürzerer Weg. Tatsächlich erfolgt auch die Einstellung der Verteilung viel rascher als nach (2,1). LANGMUIR und MOTT-SMITH (303) fanden z. B. in einem Hg-Plasma, mit $N = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und $T_- = 36000^\circ$, daß sich schon in 3 cm Abstand von einer Störode, die alle raschen Elektronen aus dem Plasma auffing, bereits wieder eine vollständige MAXWELL-Verteilung ausgebildet hatte mit allerdings abgesenkter Temperatur (Energieentzug, weil alle *raschen* Elektronen fortgefangen!); nach Gleichung (2,1) berechnen wir aber für diese Bedingungen eine Relaxationsstrecke von einigen 10^4 cm , und das ist bei allen annehmbaren Umwegen des Elektronenfluges mindestens um den Faktor 10^3 zu viel. Der Energieaustausch erfolgt eben nicht nur zwischen jeweils zwei besonders benachbarten Elektronen, sondern gleichzeitig zwischen jeweils einem Elektron und der Gesamtheit aller übrigen, mindestens aber zwischen dem „Auf“-Elektron und einer großen Anzahl von Nachbarn. Wir müssen also die Energieänderung einer Ladung im elektrischen Feld des Plasmainnern untersuchen und wollen deswegen zunächst dieses Feld selbst näher behandeln. Wir müssen allerdings zugeben, daß trotz zahlreicher Ansätze zur Beschreibung dieses Feldes unsere Kenntnisse noch durchaus nicht ausreichen, um einen derart intensiven Energieaustausch zu verstehen, wie ihn der genannte Versuch zeigt.

Wie schon eingangs bemerkt, ist bei einigermaßen großer Elektronenkonzentration N das Feld im Plasmainnern weitaus überwiegend durch die Plasmaladungen und nicht durch die der Elektroden bestimmt. Für das momentane Felddbild sind die Ionenladungen und die Elektronenladungen von gleicher Bedeutung (annähernd gleicher Wirkungsquerschnitt von Elektronen und Ionen für den *Impulsaustausch*); für den *Energieaustausch* spielen dagegen die Ionenladungen wegen der großen Ionenmassen nur eine untergeordnete Rolle (großer Wirkungsquerschnitt der Elektronen, kleiner der Ionen). Weil wir die Ionen gegenüber der Elektronenbewegung praktisch als stillstehend annehmen können, bewirken die Ionen lediglich eine vergrößerte Richtungsstreuung der Elektronen, also einen vergrößerten Umweg, nicht aber einen vergleichbaren Energieübergang zwischen einzelnen Plasmapartnern. Der mittlere Abstand zweier Ladungen ist von der Größe $N^{-1/3}$, das Feld also mindestens von der Größe $4eN^{2/3}$, das sind bei einer Quecksilberdampfvakuum-entladung mit $N = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ rund 60 V/cm und damit mehr als 100mal so viel wie das die Entladung aufrechterhaltende Elektrodenfeld, von dem wir daher weiterhin absehen können¹. Diese Felder zwischen den einzelnen Plasmaladungen sind natürlich abhängig von der zufälligen momentanen Lage aller Ladungsträger gegeneinander; sie ändern sich also fortgesetzt nach Größe und Richtung. Eine Feldstärkenangabe erstreckt sich also jeweils nur über einen sehr kleinen Raum und ein sehr kleines Zeitintervall. Wir bezeichnen deswegen dieses gewissermaßen zerknitterte Felddbild als „*Mikrofeld*“. Eine sehr unruhige Wasseroberfläche, deren einzelne Gebiete in wilder, gegeneinander ungeordneter Weise auf- und niederschwappen, ist ungefähr ein zweidimensionales Analogon zu dem Potentialgebirge im Plasma (s. jedoch unten Abschnitt V über das Fehlen bzw. untergeordnete Auftreten fortlaufender Wellen!). Eine Kugel, die in ihrer Mitte ein Elektron enthält, und die so klein ist, daß sich im Mittel gerade auch nur dieses eine Elektron in ihr befindet, wollen wir kurz eine Mikrofeldzelle nennen. Innerhalb einer solchen Zelle treten dann nicht mehr prozentual starke Feldstärken-schwankungen auf.

Wir wollen nun zunächst die späterhin korrigierte Annahme machen, daß die Plasmaladungen vollständig unregelmäßig im Volumen verteilt seien, daß also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron in einem Volumen unabhängig von der momentanen Lage der übrigen Elektronen sei.

Die arithmetischen *Mittelwerte der Feldstärken* im Mikrofeld sind natürlich Null, weil die Feldstärke $-\mathcal{E}$ ebenso häufig auftritt wie die

¹ Jedenfalls für die *momentanen* Beschleunigungen. Für die Energieaufnahme des Elektronengases ist das über das ganze Entladungsgebiet beschleunigende Elektrodenfeld entscheidend, während das „*Mikrofeld*“, das nach Größe und Richtung ständig schwankt, im Mittel dem gesamten Elektronengas keine Energie zuführt.

Feldstärke $+\mathcal{E}$. Dagegen hat der lineare Mittelwert der absoluten Beträge der Feldstärke $|\overline{\mathcal{E}}|$ einen angebbaren Wert; er muß, wie oben im Text schon abgeschätzt, von der Dimension $eN^{2/3}$ sein. GABOR (162) berechnet ihn weitgehend unabhängig von der genauen Ladungskonfiguration zu

$$|\overline{\mathcal{E}}| = 12,2 eN^{2/3}. \quad (2,2)$$

LANGMUIR (296) gibt $13,7 eN^{2/3}$ — mit hier nachträglich erfolgter Miteinrechnung der Ionenfelder — an. v. ENGEL und STEENBECK (121) finden ihn größer als $12 \cdot (\pi/3)^{2/3} eN^{2/3}$ und schätzen ihn auf etwa $20 eN^{2/3}$. Für einen im Plasmaraum festgehaltenen Aufpunkt ändern sich diese Feldstärken nach Größe und Richtung mit einer Frequenz, die etwa der mittleren Flugdauer eines Elektrons über den mittleren Abstand zweier Plasmaladungen entspricht.

Auch ein Effektivwert der Feldstärke $\sqrt{\overline{\mathcal{E}^2}}$ läßt sich angeben. Allerdings wird dieser unendlich, wenn wir zulassen, daß ein — punktförmiges — Elektron den Aufpunkt, in dem wir die Feldstärke bestimmen wollen, erreichen kann. Wenn wir aber um den Aufpunkt eine Kugel vom Radius a als für Plasmaladungen unpassierbares Gebiet ansetzen, außerhalb dieser Kugel aber mit gleichmäßiger Aufenthaltswahrscheinlichkeit rechnen, ergibt sich nach HOLTSMARK und besonders einfach nach ORNSTEIN (384) als effektiver Feldstärkenwert in vorgegebener Richtung — etwa als x -Richtung bezeichnet —

$$\sqrt{\overline{\mathcal{E}_x^2}} = \sqrt{\frac{4 \pi e^2 N}{3 a}} \quad (2,3)$$

Der Effektivwert der Feldstärke in irgendeiner *beliebigen* Richtung ist als geometrische Summe der 3 Komponenten $\sqrt{3}$ mal so groß. Die mathematisch notwendige Einführung des Mindestabstandes a ist auch physikalisch unbedenklich; für die Wirkung des Feldes etwa auf die Emission eines angeregten Atoms entspricht πa^2 dem Wirkungsquerschnitt des Atoms; für die Beeinflussung eines Elektrons im Nullpunkt ist $a = \frac{e^2}{kT}$ zu setzen, also gleich dem kleinsten Abstand, auf welchen sich ein weiteres Elektron mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit einer MAXWELL-Verteilung dem — festgehaltenen — Auf-Elektron nähern kann¹.

Die arithmetischen *Mittelwerte der Potentiale* sind ebenfalls Null (bzw. konstant). Wir können aber die Schwankung des arithmetischen

¹ Diese Interpretation ergibt sich, wenn man die ORNSTEINSche Ableitung nicht für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit O für $0 < r < a$ und konstant für $r > a$ ansetzt, sondern mit der BOLTZMANN-Wahrscheinlichkeit im Feld der Zentralladung durchführt. Trotzdem ist sie natürlich nicht exakt, weil die Wechselwirkung der übrigen Elektronen aufeinander nach wie vor nicht berücksichtigt wird. Die gleiche Formel gibt bereits J. LANGMUIR: Proc. nat. Acad. Sci. 14, 627 (1928) an.

Potentialmittelwertes in einer Kugel vom Radius a bestimmen. In unserem zweidimensionalen Plasmamodell, der Wasseroberfläche, bedeutet das die Höhenschwankung eines auf dem Wasser schwimmenden Holzstückes vom Radius a , im wirklichen Plasma der Potentialschwankung einer im Plasma schwebenden leitenden Kugel vom Radius a , die dann allerdings, um das Plasma nicht zu stören, im Temperaturgleichgewicht mit den Plasmaelektronen ebensoviel Elektronen in das Plasma emittieren muß (z. B. thermisch), wie auf sie aus dem Plasma auftreffen, oder die für die Plasmaelektronen durchlässig sein muß. Im Mittel enthält eine solche Kugel dann $\frac{4}{3} a^3 \pi N$ Elektronen; die durch statistische Schwankungen bedingte effektive Abweichung $\sqrt{\frac{4}{3} a^3 \pi N}$ ergibt eine effektive Ladung $e \sqrt{\frac{4}{3} a^3 \pi N}$ und damit ein Effektivpotential

$$\sqrt{U^2} = \frac{1}{a} \cdot e \sqrt{\frac{4}{3} a^3 \pi N} = \sqrt{\frac{4 \pi e^2 N}{3}} \cdot a. \quad (2,4)$$

Die Schwankungsgeschwindigkeit des Potentials $\sqrt{U^2}$ läßt sich aus der statistischen Schwankung des Ladungsein- und -ausstromes der Kugel berechnen. Als mittlerer zeitlicher Abstand zweier Nulldurchgänge von $\sqrt{U^2}$ ergibt sich so bis auf einen Zahlenfaktor der Größe ≈ 1 die Zeit, die ein Elektron mittlerer Geschwindigkeit braucht, um den Kugelradius zu durchfliegen, ein auch physikalisch ohne weiteres verständliches Resultat. Mit derartigen Ansätzen ist gelegentlich versucht worden, den Energieaustausch zwischen einem durch das Plasma fliegenden Auf-Elektron und dem Plasma näher zu kommen. Das ist aber sicher unzulässig; denn Gleichung (2,4) liefert entschieden zu große Potentialschwankungen, die ja für beliebig große Kugeln sogar beliebig groß werden sollen!

In Wirklichkeit wird ein Teil der Elektronen, die in eine ungeladene Kugel aus der Umgebung eindringen würden, von einer etwa negativ geladenen Kugel abgestoßen und am Eindringen verhindert; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons für irgendeinen Ort darf also tatsächlich nicht ohne Rücksicht auf die Lage der benachbarten Elektronen als überall im Raum konstant angesetzt werden, wenn die Elektronentemperatur endlich ist. In der Nachbarschaft eines positiven Ions z. B. ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron größer als für den ganzen Raum gemittelt; daher ist auch die mittlere negative Raumladungsdichte hier größer, als der Quasineutralität entspricht. Im statistischen Mittel bildet sich daher um jede positive Ladung eine überschüssige negative Raumladungswolke aus und umgekehrt. Durch diese ungleichnamige Ladungswolke wird die Wirkung der zentralen Ladung nach außen abgeschirmt. Die Durchrechnung, die lediglich die Poisson-Gleichung und das BOLTZMANN-Prinzip verwendet, entspricht vollständig

der DEBYE-HÜCKELschen Theorie starker Elektrolyte¹. Sie ergibt, daß das Potential der Zentralladung nicht, wie im Vakuum, mit $1/r$ abfällt, sondern viel schneller, nämlich mit $1/r \cdot e^{-\frac{r}{D}}$, wobei

$$D = \sqrt{\frac{k T_-}{4\pi N e^2}} \quad (2,5)$$

als DEBYEScher Radius bezeichnet wird (T_- Elektronentemperatur). Für Abschätzungen wird diese Abschirmung der Zentralladung durch die entstehende Plasmapolarisation vielfach so angesetzt, als ob innerhalb des DEBYESchen Radius das ungestörte Zentralfeld, außerhalb gar kein Zentralfeld mehr wirke. Damit die der Rechnung zugrunde liegende statische Mittelung berechtigt ist, muß gefordert werden, daß die Anzahl der Plasmaladungen innerhalb einer Kugel vom DEBYESchen Radius groß ist gegen 1, also

$$N \cdot \frac{4}{3} D^3 \pi = \frac{(\hbar T)^{3/2}}{6 \pi^{1/2} e^3 N^{1/2}} \gg 1, \quad (2,6)$$

wobei dann im Mittel die Anzahl der zur Zentralladung ungleichnamigen Ladungen um eine Einheit größer ist als die Anzahl der gleichnamigen. Gleichung (2,6) ist praktisch in allen vorkommenden Entladungsplasmen erfüllt. Von Zahlenfaktoren abgesehen, fordert (2,6) $kT \gg e^2 N^{1/3}$; die thermische Elektronenenergie muß also groß sein gegen die mittlere potentielle Energie zwischen zwei benachbarten Plasmaladungen (Abstand $\approx N^{-1/3}!$).

Gleichung (2,2) soll nach GABOR mit guter Annäherung auch für ein Plasma mit endlicher Elektronentemperatur gelten; eine der Gleichung (2,3) entsprechende Gleichung für die effektive Feldstärke im Plasma ist unseres Wissens unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Plasmaelektronen noch nicht aufgestellt. Dagegen ist es sehr leicht, die effektiven Schwankungen der über eine Kugel vom Radius a gemittelten Potentiale als Ersatz für (2,4) aufzustellen. Eine auf die Spannung U geladene, im Plasma hängende Kugel (Radius a)

¹ Sie unterscheidet sich von der von DEBYE und HÜCKEL für Elektrolyte durchgeführten Rechnung quantitativ nur dadurch, daß in einem Elektrolyten die ungleichnamige Raumladung um ein Ion sich zu gleichen Teilen aus einem Überschuß von ungleichnamigen Ladungen und einem Defizit an gleichnamigen zusammensetzt, während im Plasma, jedenfalls im nicht-isothermischen, die positiven Ladungsträger praktisch gar nicht zur Raumladungswolke beitragen, diese also stets nur aus einem Überschuß oder einem Defizit an Elektronen besteht. Auch im isothermen Plasma beteiligen sich die positiven Ionen nur an dem Aufbau einer negativen Raumladungswolke um ein positives Auf-Ion durch Fortwandern aus dessen Nachbarschaft; am Aufbau einer positiven Raumladung um ein Elektron können sie dagegen nicht teilnehmen, weil sie dafür zu träge sind. Für ein isothermes Plasma ist der DEBYE-Radius um ein Ion daher um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ kleiner als nach (2,5); s. auch Abschnitt IV.

stellt einen Freiheitsgrad für potentielle Energie $\frac{1}{2}aU^2$ dar; sie muß also nach dem Äquipartitionsprinzip die Energie $\frac{1}{2}kT$ aufnehmen, woraus unmittelbar

$$\sqrt{U^2} = \sqrt{\frac{kT_-}{a}} \quad (2,7)$$

folgt. Die Schwankungsgeschwindigkeit ist analog dem in Anschluß an Gleichung (2,4) erwähnten Verfahren zu berechnen. Für große Radien a liefert (2,7) kleinere Spannungsschwankungen als (2,4); für kleinere Kugeln ergibt (2,7) dagegen größere Werte. Nun sind aber größere Ladungsschwankungen als die nach (2,4) ohne jede Rückwirkung berechneten sicher nicht möglich, so daß bei kleinen Radien Gleichung (2,4) den richtigeren Wert liefern muß. Das Versagen der thermodynamischen Ableitung von (2,7) beruht hier auf der geringen Teilchenzahl im Kugellinnern, für die eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes ja zulässig ist. Das Übergangsgebiet für die Gültigkeit von (2,4) bzw. (2,7) ist bis auf einen unwesentlichen Zahlenfaktor von der Größe des DEBYE'schen Radius D nach Gleichung (2,5).

Mit diesen Kenntnissen vom Plasmafeld sind nun eine Reihe genauerer Abschätzungen der Relaxationsstrecke möglich. — Zwei benachbarte Gebiete, jedes von der Größe des DEBYE-Radius, beeinflussen sich gegenseitig in erster Näherung nicht mehr (s. oben); ihre Potentialschwankungen z. B. führen sie daher voneinander unabhängig aus, und deswegen ist ihre relative effektive Potentialschwankung $\sqrt{2}$ mal so groß wie der Wert der Gleichung (2,7) mit $a=D$. Ein Elektron, das also zwei benachbarte DEBYE-Gebiete durchfliegt, hat im Plasmafeld eine Energieänderung $\sqrt{2} \cdot e \sqrt{\frac{kT_-}{D}}$ erfahren. Hat es auf einer Flugstrecke $s = n \cdot 2D$ also n DEBYE-Gebiete durchflogen, so hat es eine Energieänderung $\sqrt{n} \cdot e \sqrt{\frac{kT_-}{D}}$ erlebt, und wenn diese Energieänderung etwa $= kT_-$ ist, so können wir diese Flugstrecke s als Relaxationsstrecke ansetzen. Aus $kT_- = \sqrt{\frac{s}{2D}} \cdot e \sqrt{\frac{kT_-}{D}}$ finden wir mit (2,5)

$$s_2 = \frac{(kT_-)^2}{2\pi e^4 N} = \gamma_2 \cdot \frac{(kT_-)^2}{e^4 N} \quad (2,8)$$

von halber Größe und gleichem funktionalen Zusammenhang mit den Plasmakenngrößen wie das oben in (2,1) abgeschätzte s_1 . Auch dieser Mechanismus trägt also zum Energieaustausch nicht ausreichend bei, um die experimentelle Erfahrung zu verstehen. Merkwürdig weiter führt eine Rechnung, die die COULOMBSchen Kräfte von weiter voneinander entfernten Elektronen mit berücksichtigt, als wir es bei der ersten Abschätzung (2,1) getan haben. Dabei wird die Energieübertragung zwischen dem Auf-Elektron und jeweils nur einem weiteren Plasmaelektron als für sich isolierter Zweierstoß betrachtet und die Wechselwirkung mit den übrigen Plasmaelektronen lediglich in der Weise

berücksichtigt, daß Elektronen, deren Stoßabstand größer als etwa die DEBYE-Länge D ist, als sich nicht mehr beeinflussend angesehen werden. DRUYVESTYEN (97) findet

$$s_3 \approx \frac{9\sqrt{6}}{2\pi \ln\left(2,7 \frac{kT_-}{e^2 N^{1/3}}\right)} \cdot \frac{(kT_-)^2}{e^4 N} = \gamma_3 \frac{(kT_-)^2}{e^4 N}. \quad (2,9)$$

Das hinter dem Logarithmus stehende Glied ist im wesentlichen wieder das Verhältnis von der mittleren thermischen Energie der Elektronen zu der mittleren potentiellen Energie zweier benachbarter Plasma-ladungen, von dem wir schon im Anschluß an Gleichung (2,6) sprachen und dabei feststellten, daß es in gewohnten Plasmen groß ist gegen 1.

LANDAU (285) berechnet unter ähnlichen Annahmen

$$s_4 \approx \frac{1}{3 \cdot \ln\left(\frac{kT_-}{e^2 N^{1/3}}\right)} \cdot \frac{(kT_-)^2}{e^4 N} = \gamma_4 \frac{(kT_-)^2}{e^4 N}. \quad (2,10)$$

Aus einer Untersuchung von DAVYDOV (75) findet man

$$s_5 = \frac{2}{3\pi \cdot \ln\left(0,43 \frac{kT_-}{e^2 N^{1/3}}\right)} \cdot \frac{(kT_-)^2}{e^4 N} = \gamma_5 \frac{(kT_-)^2}{e^4 N}. \quad (2,11)$$

Auch THOMAS (508) und GVOSDOVER (196)¹ geben nur unwesentlich andere Werte an. v. ENGEL und STEENBECK (122) schätzten aus den Feldstärken nach (2,2) in den einzelnen Mikrofeldzellen, die in jeder Zelle als von der Feldstärke in der Nachbarzelle unabhängig angesehen wurde [nach Berücksichtigung eines Rechenfehlers vom Faktor 9 — nämlich $(\frac{3}{2} kT_-)^2$ gegen $(\frac{1}{2} kT_-)^2$]

$$s_6 \approx \frac{1}{20} \frac{(kT_-)^2}{e^4 N} = \gamma_6 \cdot \frac{(kT_-)^2}{e^4 N}. \quad (2,12)$$

Auf gänzlich anderem Weg, nämlich unter Berücksichtigung des Plasmafeldes, das bei Plasmaschwingungen auftritt, und das in Abschnitt IV besprochen wird, fand LANGMUIR (297)

$$s_7 \approx \frac{4}{\pi^2 \ln\left(0,29 \frac{kT_-}{e^2 N^{1/3}}\right)} \cdot \frac{(kT_-)^2}{e^4 N} = \gamma_7 \cdot \frac{(kT_-)^2}{e^4 N}. \quad (2,13)$$

Es ist auffällig, daß diese auf teilweise ganz verschiedenen Mechanismen beruhenden Ergebnisse alle praktisch zum gleichen funktionellen Zusammenhang mit T und N führen und die vier letzten bei den praktisch vorkommenden Plasmen auch etwa zum gleichen Zahlenwert. Selbst aber, wenn man die Vorgänge, die zu den Werten s_1, s_3, \dots, s_6 und s_7 führten, als grundsätzlich verschieden, unabhängig und sich gegenseitig unter-

¹ Siehe auch S. J. PEKAR (401).

stützend ansieht, ist die aus $1/s = \sum 1/s_i$ berechnete Relaxationsstrecke noch um einen Faktor ≈ 30 zu groß gegen die gemessene Länge¹.

Man könnte zunächst denken, daß die immer noch zu gering berechnete Wechselwirkung zwischen den Elektronen dann richtig herauskäme, wenn man die Integration über die Wirkung entfernter Teilchen nicht beim DEBYE-Radius abbricht, sondern sie etwa bis zu den äußeren Apparatedimensionen, also über das ganze vorhandene Plasma erstreckt; doch machte das meistens noch nicht einmal einen lange nicht ausreichenden Faktor 2 aus und steht mit den Vorstellungen, die man sich sonst konsequenterweise über den Plasmazustand machen muß, nicht in Einklang. Im Prinzip wird zwar die Wechselwirkung (logarithmisch) unendlich groß und damit s unendlich klein, wenn man die Integration bis ins Unendliche erstrecken könnte²; doch ist dieser Ausweg zur Erklärung der beobachteten kleinen Relaxationsstrecken nicht gangbar. Es gibt nun noch eine Reihe weiterer Prozesse, die einen Energieaustausch im Elektronengas bewirken können; das sind z. B. alle Stöße zweiter Art³ mit angeregten Neutralteilchen. Aber auch die nützen als Ausweg aus dem Dilemma der zu groß berechneten Relaxationslänge nichts, da ja s sogar klein sein kann gegen die freie Weglänge gegenüber gewöhnlichen Neutralatomen, erst recht also gegen den mittleren Flugweg zwischen zwei Stößen gegen angeregte Atome. Auch der von SCHERZER (458) erwähnte Energieaustausch zweier Elektronen im Feld eines Neutralatoms im Dreierstoß scheidet deswegen als Erklärungsursache aus. — Vielleicht ergibt allerdings eine — anscheinend bisher noch nicht durchgeführte — Nachprüfung experimentell doch noch eine größere Relaxationsstrecke, als oben angegeben.

Daß bei der Berechnung von s aus Einzelstößen gegen irgendwelche Wirkungsquerschnitte der funktionelle Zusammenhang $\frac{(kT_-)^2}{e^4 N}$ auftreten muß, ist leicht verständlich. Wenn nämlich wie bei Einzelstößen $s \approx 1/N$ sein muß, so läßt sich aus Dimensionsgründen aus kT , N und e eine Länge überhaupt nur in dieser Form zusammensetzen. Das besagt aber wohl noch nicht, daß ein anderer Mechanismus des Energieaustausches, bei dem gleichzeitig mehr als 2 Elektronen zusammenwirken, nicht auch einen anderen funktionalen Zusammenhang ergeben könnte; wir glauben daher im Gegensatz zu LANDAU nicht, daß eine Formel

¹ Berücksichtigt man, daß die Plasmaschwingungen in der Tat viel intensiver auftreten können, als dem Gleichgewicht mit T_- entspricht (s. unten Abschnitt V d), so kann (2,13) natürlich ein viel kleineres s , ergeben; vielleicht liegt hier noch ein Ausweg.

² Die Festsetzung einer oberen Integrationsgrenze ist hier ebenso nötig wie etwa später in Abschnitt VIII a das Abbrechen des Termschemas für die Berechnung der Konzentration der angeregten Plasmateilchen und findet auch mit ähnlicher Begründung statt.

³ Über den Einfluß metastabiler Zustände auf die Elektronentemperatur siehe z. B. G. SPIWAK u. E. REICHRUDEL: *Physica* 3, 301 (1936).

Tabelle 3. Mikro-

Plasma-Nr. (nach Tabelle 1)	DEBYE-Radius um		Ladungszahl in DEBYE-Kugel (um Elektronen) Gl. (2,6)	Mittlere wechselseitige potentielle: mittlerer kinetischer Energie der Elektronen $e^2 N^{1/2} / k T_-$	Linearer Mittelwert des Betrages der Mikrofeldstärke Gl. (2,2) Volt/cm
	Elektronen Gl. (2,5) cm	Ionen Gl. (2,5) ¹ cm			
I	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	8,2
II	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,018
III	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	810	$2,4 \cdot 10^{-3}$	820
IV	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	510
V	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	73	$1,2 \cdot 10^{-2}$	3900
VI	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	23	$2,6 \cdot 10^{-2}$	17 500
VII	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	9	$4,8 \cdot 10^{-2}$	82000
VIII	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	3^2	$9,7 \cdot 10^{-2}$	390000

mit anderem funktionalen Zusammenhang a priori auf falschen Voraussetzungen beruhen muß. Das gilt z. B. zunächst auch für zwei von GABOR (163, 164, 165) angegebene Ausdrücke für die Relaxationsstrecke, von denen der zweite jüngeren Datums ist und von GABOR daher wohl als der richtigere angesehen wird. Da die Ableitung, vor allem die der 2. Formel, mathematisch ungewöhnlich anspruchsvoll ist und auch die zugrunde liegenden physikalischen Voraussetzungen offensichtlich nicht einfach gefaßt und daher vorerst auch nicht mit Erfolg diskutiert werden können, begnügen wir uns mit der Notiz der Ausdrücke ohne nähere Diskussion der Ableitung, wobei wir nur die eingehenden Konstanten als dimensionsbehaftet eingeführt haben. GABOR findet

$$s_8 = 0,43 \frac{(kT_-)^{5/4}}{e^{5/2} N^{3/4}} \quad (2,14)$$

und

$$s_9 = 125 \frac{(kT_-)^{1/2}}{e N^{1/2}} \quad (2,15)$$

Weder eine nähere Diskussion dieser Formeln noch eine experimentelle Prüfung der Abhängigkeit von T_- und N scheint bisher versucht zu sein; trotz der großen Schwierigkeit solcher Messungen könnte ein derart großer Unterschied der Potenzen, wie er insbesondere in (2,15) gegen die oben besprochenen Formeln auftritt, wohl zu finden sein. Gleichung (2,14) gibt für das oben genannte LANGMUIR-MOTT-SMITHSche Beispiel als Relaxationsstrecke 64 cm, Gleichung (2,15) sogar nur 2,8 cm, wobei noch zu berücksichtigen bleibt, daß das Elektron die Relaxationsstrecke zurücklegt mit einem Umwegfaktor, den GABOR zu 3—5 berechnet. Die GABORSchen Ausdrücke geben in diesem einen Fall also eine merklich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment; um so mehr bleibt zu

¹ Unter Berücksichtigung von Fußnote 1 auf S. 280.

² Ungleichung (2,6) nicht mehr gut erfüllt; hier Grenze der Gültigkeit der Überlegungen des Abschnitts II!

feldgrößen.

Effektivwert der Mikrofeld- stärke (2,3) ¹ Volt/cm	Mittlere Platz- wechselfrequenz $w_- \cdot N^{1/3}$ sec ⁻¹	Relaxationsstrecken			
		s ₁ Gl. (2,1) cm	s ₂ Gl. (2,11) cm	s ₃ Gl. (2,14) cm	s ₄ Gl. (2,15) cm
215	2,3·10 ¹¹	1,0·10 ⁴	8,7·10 ²	3,7·10 ¹	5,4
0,2	1·10 ⁹	7,2·10 ³	7,4·10 ²	9,4·10 ¹	4,9·10 ¹
4860	1,6·10 ¹²	2,6	3,3·10 ⁻¹	9,0·10 ⁻²	1,2·10 ⁻¹
4380	1,7·10 ¹²	14	1,6	2,8·10 ⁻¹	2,2·10 ⁻¹
10000	2,3·10 ¹²	4,8·10 ⁻²	9,0·10 ⁻³	5,5·10 ⁻³	2,5·10 ⁻²
33600	5,0·10 ¹²	4,8·10 ⁻³	1,1·10 ⁻³	9,8·10 ⁻⁴	7,9·10 ⁻³
106000	1,2·10 ¹³	6,5·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻³
350000	2,6·10 ¹³	7,4·10 ⁻⁵	3,3·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵	8,8·10 ⁻⁴

bedauern, daß die Unübersichtlichkeit ihrer Ableitung eine Prüfung ihrer Stichhaltigkeit so gut wie ausschließt. — GABOR berücksichtigt in seiner zweiten Arbeit das elektrostatische Gegenfeld, das die unsymmetrische Verteilung der DEBYE-HÜCKELschen Raumladungsschicht um ein bewegtes Elektron ergibt: Vor dem fliegenden „Auf“-Elektron haben die übrigen Plasmaelektronen noch nicht Zeit gehabt, auszuweichen, so daß hier die positive Raumladungsschicht noch nicht vollständig ausgebildet ist, und hinter dem Auf-Elektron haben die Elektronen noch nicht Zeit gefunden, ihren Platz, aus dem das Auf-Elektron sie verdrängte, wieder einzunehmen. In der Tat muß eine solche Ladungsverteilung den jeweils vorhandenen Flug des Auf-Elektrons abbremsen, also seine kinetische Energie auf die Gesamtheit der übrigen Plasmaelektronen übertragen².

Eine solche Gegenfeldstärke gegen die momentane Flugrichtung kann man übrigens auch dann definieren, wenn man wie unter anderem DRUYVESTEYN³ nur die COULOMBSche Wechselwirkung zwischen Einzel-elektronen behandelt. Weil nämlich einem bewegten Auf-Elektron von vorne im Mittel mehr und gegen das Auf-Elektron im Mittel raschere Plasmaelektronen begegnen, als es von hinten überholen, muß auch in diesem Fall eine Abbremsung der vorhandenen Geschwindigkeit erfolgen. Die Gegenfeldstärke ist für die Geschwindigkeit Null natürlich Null; für sehr rasche Auf-Elektronen nimmt sie ebenfalls wieder ab, weil die kurze Dauer der Begegnung mit einem Plasmaelektron keine große

¹ Mit $a = \frac{e^2}{\hbar T}$, siehe Text. Es wird also der Effektivwert der Feldstärke am Ort eines Aufelektrons ohne Berücksichtigung des Eigenfeldes des Aufelektrons selbst berechnet.

² Es scheint den Referenten allerdings möglich zu sein, aus der Normierung einer für diesen Fall aufstellbaren (nicht veröffentlichten) Gleichung zu schließen, daß auch diese Bremskraft zu einem $s \sim \frac{(\hbar T_-)^2}{e^4 N}$ führt, so daß der LANDAUSche Einwand für diesen Fall doch begründet zu sein scheint.

³ a. a. O.

Impulsübertragung mehr zuläßt. Das dazwischen liegende Maximum erreicht das Auf-Elektron etwa bei der mittleren thermischen Geschwindigkeit. Das Bremsfeld seitens der unsymmetrischen DEBYESchen Ladungswolke verhält sich genau so; vermutlich sind beide Felder überhaupt identisch. — Zahlenmäßig findet DRUYVESTEYN¹ für ein Auf-Elektron der Energie $mv^2/2 \gg 3kT_-/2$ eine Gegenfeldstärke

$$G = \frac{6\pi N e^4}{m v^2} \cdot \ln \left(\frac{m v^2}{2 \sqrt[3]{\pi N e^2}} \right). \quad (2,16)$$

Eine quantitative Prüfung dieses Ausdruckes mit dem Versuchsmaterial von LANGMUIR (294, 295) und seinen Mitarbeitern, die die allmähliche Geschwindigkeitsänderung an einem in ein Plasma hineingeflossenen Elektronenstrahl beobachtet haben, scheidet daran, daß die zur Beobachtung nötigen Strahlintensitäten vermutlich unter den Strahlelektronen selbst eine wesentliche, hier störende Wechselwirkung bedingten. Qualitativ gibt (2,16) aber sicher die Verhältnisse richtig wieder.

Abschließend müssen wir also bedauernd feststellen, daß von den ungeheuer verwickelten, die Einstellung der MAXWELL-Verteilung bewirkenden Vorgängen im Plasma zwar eine ganze Anzahl von Problemen erkannt sind, daß aber zum wirklichen quantitativen Verstehen Experiment und Theorie noch eine große Arbeit vor sich haben.

III. Die elektrische Leitfähigkeit des Plasmas bei Gleichfeldern.

Wenn einem Plasma ein äußeres elektrisches Feld überlagert wird, so werden die positiven und negativen Ladungen des Plasmas in Richtung bzw. gegen die Richtung des Feldes beschleunigt, und der ungeordneten thermischen Bewegung der Ladungen überlagert sich eine gerichtete Strömung. Die gesamte elektrische Stromdichte setzt sich zwar additiv aus derjenigen der Elektronen und derjenigen der Ionen zusammen, doch sind die Elektronenströmungsgeschwindigkeiten wegen der geringen Elektronenmasse weitaus überwiegend. Wenn die Elektronenkonzentration gleich oder wenigstens vergleichbar mit der Ionenkonzentration ist — was wegen der Quasineutralität immer dann erfüllt ist, wenn nicht größenordnungsmäßig mehr negative Ionen als Elektronen vorhanden sind — so wird daher die Stromdichte praktisch ausschließlich von Elektronen getragen

$$j \approx j_- = eNv_-. \quad (3,1)$$

¹ Da rasche Elektronen keine echte DEBYE-Schicht mehr um sich bilden können, mußte, um ein trotz der Coulombfelder konvergierendes Integral zu erhalten, eine Art Ersatzschicht definiert werden, die naturgemäß etwas willkürlich ist. Quantitativ spielt diese Unsicherheit keine Rolle, da die Größe der Ersatzschicht nur in das Logarithmusglied von (2,16) eingeht.

Um eine „Leitfähigkeit“ $\sigma = j/\mathcal{E}$ des Plasmas definieren zu können, müssen wir also — bei bekanntem N — lediglich die Elektronenwanderungsgeschwindigkeit v_- als Funktion der Feldstärke, also die Beweglichkeit $b_- = v_-/\mathcal{E}$ kennen.

$$\sigma = eN_- b_- \quad (3,2)$$

Wir beschränken uns in diesem Abschnitt auf den Fall reiner Gleichfelder oder so langsamer Wechselfelder, daß wir die momentane Geschwindigkeit aus der momentanen Feldstärke und der Beweglichkeit für Gleichfelder berechnen können; für hohe Frequenzen ist die Bewegung der Plasmaladungen im Abschnitt VI a, Dielektrische Eigenschaften des Plasmas, behandelt.

Um das Typische der Plasmaleitung herausstellen zu können, knüpfen wir an bekannte Überlegungen [E. RIEKE (424), P. DRUDE (92), P. LANGEVIN (288)] über die Bewegung von Ladungen in einem *neutralen* Gas an. Zwischen 2 Zusammenstößen mit neutralen Gasmolekülen fällt dann das Elektron frei lediglich unter dem Einfluß des äußeren Feldes \mathcal{E} mit der Beschleunigung $\frac{e\mathcal{E}}{m}$. Wenn das Feld \mathcal{E} genügend¹ schwach ist, so gewinnt das Teilchen in der Zeit τ zwischen 2 Zusammenstößen im Mittel nur wenig an kinetischer Energie gegenüber der schon vorhandenen thermischen Energie $3/2 kT_-$; die Flugzeit ist deswegen begrenzt durch die thermische Geschwindigkeit w und die freie Weglänge λ ; sie ist gegeben durch $\tau = \lambda/w$. Der in der Zeit τ in Feldrichtung zurückgelegte Fallweg $z = \frac{1}{2} \frac{e\mathcal{E}}{m} \tau^2$ führt also zu einer mittleren Wanderungsgeschwindigkeit $v_- = \frac{z}{\tau} = \frac{1}{2} \frac{e\lambda}{mw} \cdot \mathcal{E}$ oder bei richtiger Mittelung über die ja statistisch verteilten Flugwege zu $v_- = \frac{e\lambda}{mw} \cdot \mathcal{E} = b_- \cdot \mathcal{E}$ mit λ als „mittlerer“ freier Weglänge.

Nun ist die Definition der „mittleren“ freien Weglänge bei — wie hier — stetig verlaufenden Kraftfeldern zwischen den stoßenden Teilchen stets davon abhängig, bis zu wie kleinen Ablenkswinkeln man eine Wechselwirkung beim Aneinandervorbeifliegen noch als Stoß ansehen will; lediglich bei starren elastischen Kugeln als Stoßpartnern ist man von dieser Willkür frei. Weiter — wenn auch in engem Zusammenhang damit — basiert die eben im Prinzip abgeleitete vereinfachte DRUDE-LANGEVIN-Formel auf der Annahme, daß nach einem Zusammenstoß im Mittel keinerlei gerichtete Geschwindigkeit von dem vorangehenden Freiflug übrigbleibt², eine Annahme, die zwar auch wieder beim Stoß einer leichten gegen eine schwere starre elastische Kugel zutrifft, im allgemeinen aber durchaus nicht erfüllt ist. Deswegen bleibt in der Berechnung der Beweglichkeit ein unsicherer Faktor α von der Größe

¹ Die genauere Definition geben wir weiter unten (Fußnote 2 auf S. 288).

² Der Fallweg ist nur dann $z = g/2 t^2$, wenn das Teilchen zu Beginn ruhte!

≈ 1 notwendig bestehen, wenn man nicht für jeden Einzelfall die sehr umständliche Berechnung unter Berücksichtigung der Häufigkeitsverteilung der Ablenkungswinkel abhängig von der Stoßgeschwindigkeit (RAMSAUER-Effekt!) durchführen will; dazu fehlen außerdem in den meisten Fällen noch die genügend genauen experimentellen Grundlagen. Ein weiterer Grund für die Einführung eines Unsicherheitsfaktors α liegt darin, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen nur dann eine MAXWELLSche ist, wenn die Elektronen in starkem wechselseitigen Energieaustausch stehen, wozu naturgemäß bereits eine beträchtliche Trägerkonzentration nötig ist (s. vorangehenden Abschnitt). Bei geringeren Elektronenkonzentrationen ist die sich im Feld einstellende Geschwindigkeitsverteilung anders und wieder abhängig von der durchwanderten Gasart; wenn man bei einer solchen Geschwindigkeitsverteilung für w in die Beweglichkeitsformel einfach den arithmetischen Mittelwert einsetzt, bedeutet auch dies einen weiteren Fehler der Größenordnung 1. Man rechnet aus diesen Gründen mit

$$b = \alpha \frac{e \lambda}{m w}, \quad (3.3)$$

meist mit $\alpha \approx 0,75$ angesetzt¹.

Bei sehr kleinen Feldstärken entspricht die thermische Geschwindigkeit w der Gastemperatur; dann ist b feldstärkenunabhängig und $v \sim \mathcal{E}$. Bei großen Feldstärken ist T_- etwa $\sim \mathcal{E}$, w also etwa $\sim \sqrt{\mathcal{E}}$ und damit b etwa $\sim 1/\sqrt{\mathcal{E}}$ und v etwa $\sim \sqrt{\mathcal{E}}^2$. Da man z. B. aus Sondenmessungen die Elektronentemperatur aber ermitteln kann, ist die Beweglichkeit nach (3.3) mit dem Unsicherheitsfaktor α und damit nach

¹ Eine Übersicht über die sehr vielen älteren Versuche, unter den verschiedenen Annahmen den Faktor α genauer zu bestimmen, gibt K. PRZIBRAM in GEIGER-SCHEEL: Handbuch der Physik, Bd. 22, S. 349—363. 1926. Desgleichen gibt L. B. LOEB (324) einen zusammenfassenden Überblick. An neueren Arbeiten, die sich entweder mit λ oder mit der Geschwindigkeitsverteilung befassen, sind in diesem Zusammenhang zu nennen: G. MIERDEL (349), M. J. DRUYVESTEYN (96, 95), J. S. TOWNSEND (524, 525), W. P. ALLIS u. H. W. ALLEN (2), H. W. ALLEN (1), B. DAVYDOV (74), A. V. HERSHEY (212), L. G. H. HUXLEY (228), F. B. PIDDUCK (407), B. DAVYDOV (75), L. TONKS (519), L. G. H. HUXLEY (229), J. A. SMIT (485), R. LICHTENSTEIN (311), P. M. MORSE, L. W. P. ALLIS u. LAMAR (367), M. DIDLAUKIS (87, 88), F. M. PENNING (404), H. BARTELS u. H. NOACK (26), B. DAVYDOV (73), H. B. WAHLIN (532).

² Auch bei so hohen Feldstärken daß v etwa $\sim \sqrt{\mathcal{E}}$ wird, darf man noch durchaus mit der Beweglichkeitsformel (3.3) — allerdings mit dem der tatsächlichen Elektronentemperatur entsprechenden w — rechnen, wenn nur die bei der Ableitung gemachte Voraussetzung erfüllt ist, daß die Freiflugdauer τ (s. oben S. 287) durch die ungeordnete Geschwindigkeit bestimmt wird, daß also bestimmte Fallzeiten vorgeschrieben sind, nicht bestimmte Fallwege. Wenn das Elektron nach seinem Zusammenstoß einen beträchtlichen Teil seiner kinetischen Energie behält, diese ihrer Richtung nach aber ungeordnet in den Raum gestreut wird, so ist die Geschwindigkeit nach dem

(3,2) bei ebenfalls durch Sonden gemessenem N auch die Leitfähigkeit σ bekannt, sobald man λ kennt¹.

Ist die Ladungskonzentration im Plasma klein und die Dichte der neutralen Moleküle genügend groß, so wird ein Elektronenflug praktisch stets durch einen Stoß gegen ein neutrales Molekül begrenzt. Dann ist λ zu berechnen aus

$$\frac{1}{\lambda} = N_0 \cdot Q, \quad (3,4)$$

worin N_0 die Konzentration der neutralen Moleküle (in cm^{-3}) und Q den Wirkungsquerschnitt (in cm^2) eines Moleküls gegenüber Elektronen bedeutet, der etwa aus den Messungen von RAMSAUER und seinen Mitarbeitern (250) entnommen werden kann; bei stark elektronengeschwindigkeitsabhängigem Q muß dann noch entsprechend der Elektronengeschwindigkeitsverteilung gemittelt werden (349). Bei höheren Elektronen und Ionenkonzentrationen, also im eigentlichen, typischen Plasma aber spielen natürlich die „Stöße“ zwischen den Plasmaladungen untereinander eine wichtige und bei sehr hohen Ionisationsgraden sogar entscheidende Rolle, die letzten Endes aus den gleichen Gründen wie im vorigen Abschnitt bei der Berechnung der Relaxationsstrecke sehr schwer zu erfassen ist.

Stoß als eine Art „thermische“ Geschwindigkeit zu werten. Formel (3,3) kann also immer auch dann angewendet werden, wenn das Elektron bei einem Stoß im Mittel nur einen kleinen Teil seiner kinetischen Energie verliert, was automatisch erfüllt ist, wenn das Elektron gegenüber elastischen Stößen nur relativ selten unelastische, also anregende oder ionisierende Stöße erlebt, d. h. praktisch in allen Fällen (G. HERTZ: Verh. dtsch. physik. Ges. 1917, 284). — Anders ist es, wie hier nebenbei bemerkt werden mag, mit den Ionen, die aus Impulsgründen auch bei einem elastischen Zusammenstoß ihre gesamte Energie verlieren und daher einen neuen Flug mit der Geschwindigkeit Null beginnen können. Hier ist in hohen Feldern die Flugzeit durch den Fallweg λ gemäß $\lambda = \frac{e \mathcal{E}}{2m} \tau^2$ gegeben. Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $v = \lambda/\tau$ wird dann auch proportional $\sqrt{\mathcal{E}}$, aber eigentlich aus ganz anderen Gründen wie nach Gleichung (3,3) mit $T \sim \mathcal{E}$ [W. ROGOWSKI: (434)]. Im letzten Fall ist ja von einer eigentlichen Temperaturbewegung, ja sogar überhaupt nur von einer wesentlichen ungeordneten Bewegung der Ionen nicht mehr die Rede.

¹ Umgekehrt kann man λ berechnen, wenn man die Elektronentemperatur, die Elektronenkonzentration und die Leitfähigkeit mißt; siehe z. B. A. v. ENGEL u. M. STEENBECK: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 15 (3), 42 (1936); dort weitere Literatur. Siehe auch T. J. KILLIAN: Physic. Rev. 35, 1238 (1930). Diese Art der Bestimmung von λ ist deswegen besonders interessant, weil hiermit Anomalien in der neutralen Gasdichte, die die Entladung bewirkt, untersucht werden können. So sind die von v. ENGEL und STEENBECK gefundenen anomal großen Werte von λ sicher ein Hinweis auf solche Störungen, wie z. B. Saugeffekte der Entladung [nicht gefunden von L. TONKS: Physic. Rev. 55, 674 (1939)] oder — wohl wahrscheinlicher — Verminderung des neutralen Gasdruckes infolge eines hohen Elektronenpartialdruckes [s. oben, Abschnitt I und (577)].

Machten schon bei den Zusammenstößen zwischen Elektronen und neutralen Molekülen die doch noch ziemlich rasch mit der Entfernung abfallenden wechselseitigen Kräfte gegenüber dem Stoß zwischen elastischen Kugeln die Einführung eines Unsicherheitsfaktors α notwendig [Gleichung (3,3)], so kann man eben den „Stoß“ zwischen 2 Plasmaladungen noch weit weniger auf das Bild von starren, mit definiertem Wirkungsquerschnitt zusammenstoßenden Kugeln zurückführen. Allerdings sind wir hier insofern in einer glücklicheren Lage, als wir das Kraftgesetz — das COULOMBSche — genau kennen und dieses auch nicht — wie beim Stoß zwischen Elektron und Neutralatom — von der Natur des vorhandenen Ions abhängt. Man braucht hier also nicht einen zu α analogen neuen „Unsicherheitsfaktor“ einzuführen, sondern kann die Rechnung mit einiger Genauigkeit eben wirklich durchführen, wenn auch ebenfalls keineswegs völlig willkürfrei.

Man kann natürlich in grober Annäherung mit folgendem Ersatzbild rechnen. Die Wirkung der Mikrofelder des Plasmas besteht darin, daß die Elektronen nach einer Flugstrecke s , der Relaxationsstrecke, wie wir sie oben berechnet haben, gewissermaßen keine Erinnerung mehr haben an ihre frühere Geschwindigkeit, weder nach Größe noch Richtung. Es ist also etwa so, als ob sie immer im Mittel auf der Länge s einen Zusammenstoß erlebten, der die vorhandene Geschwindigkeit auslöscht. Der diesen Ersatzstößen entsprechende Wirkungsquerschnitt $1/s$ muß dann zu dem Wirkungsquerschnitt $N_0 \cdot Q$ der Neutalmoleküle hinzugezählt werden, um die „effektive“ freie Weglänge im Zusammenwirken von Mikrofeld und neutralen Teilchen zu ergeben:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = N_0 \cdot Q + \frac{1}{s} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{s}. \quad (3,5)$$

Da nach Abschnitt II die Größe s durch $\gamma \cdot \frac{(kT_-)^2}{e^4 N}$ gegeben ist mit einem je nach der Berechnungsweise schwankenden Zahlenfaktor γ , ergibt sich so eine Beweglichkeit der Form

$$b = \alpha \cdot \frac{e}{m w} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{e^4}{(kT_-)^2} \cdot N}. \quad (3,6)$$

Dieser Berechnungsweg $\left(\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{s}\right)$ wurde z. B. von v. ENGEL und STEENBECK (123) angegeben. Eine genauere Analyse zeigt allerdings, daß diese Art zu rechnen trotz ihrer tatsächlichen Übereinstimmung mit der korrekten Formel in ihrer Begründung noch prinzipiell falsch ist. Im vorangehenden Abschnitt wurde s berechnet aus der Wechselwirkung der Plasmaelektronen untereinander; dabei wurde die Wirkung der Ionen außer acht gelassen, weil diese mit ihrer großen Masse nur die Richtung, also den Impuls, aber so gut wie gar nicht die kinetische Energie der Elektronen beeinflussen und daher für die Berechnung der

Relaxationsstrecke, die sich ja auf den *Energie*austausch bezieht, unwichtig sind. Für die Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit ist nun gerade umgekehrt die *Impuls*abgabe der Elektronen, ihr Abgelenktwerden, das Entscheidende, nicht der Energieverlust. Bei im einzelnen ganz beliebiger Wechselwirkung lediglich zwischen Elektronen bleibt deren Impuls $\Sigma mv = m\Sigma v$ ungeändert, und daher auch der von ihnen getragene Stromanteil $\Sigma ev = e\Sigma v$ [DRUYVESTEYN (97)]. Zusammenstöße zwischen Elektronen haben auf den Stromtransport, also auf die Leitfähigkeit und damit auf die Beweglichkeit überhaupt keinen Einfluß. Dagegen wirkt gerade die Streuung an einem positiven Ion als Hemmnis für den Stromtransport, weil hierbei eine fliegende Ladung aus ihrer Flugrichtung abgelenkt wird, ähnlich wie nach einem Zusammenstoß mit einem Neutralatom¹. Daß auch für die Streuung eine effektive Flugstrecke von der Größenordnung der Relaxationsstrecke resultiert, liegt einfach an der gleichen Konzentration von Ionen und Elektronen und — abgesehen vom Vorzeichen — der Gleichheit des Kraftgesetzes zwischen Elektronen untereinander einerseits und zwischen Elektronen und Ionen andererseits.

KIRSCHSTEIN und KOPPELMANN (242) haben die Streuwirkung von *einzelnen* positiven Ionen abgeschätzt und dabei als Radius der wechselseitigen Wirkungssphäre denjenigen Abstand gewählt, innerhalb dessen die mittlere Geschwindigkeit nach einem Stoß gerade keine Komponente in ursprünglicher Flugrichtung besitzt². Die Durchrechnung, die im einzelnen von KIRSCHSTEIN und KOPPELMANN nicht mit publiziert wurde, führt, wie man leicht verifiziert, in der Tat auf eine Gleichung (3,6); dabei wird $\gamma \approx 80$.

Aber genau so, wie sich im vorangehenden Abschnitt die *Energie*übertragung als Folge der wenigen intensiven Einzelstöße viel zu gering ergab und vielmehr die Wirkung der viel zahlreicheren Begegnungen mit geringer Wechselwirkung entscheidend war, ist auch bei der für die Beweglichkeit bestimmenden *Impuls*übertragung die eben skizzierte Berechnung nicht ausreichend. Eine Berücksichtigung auch der geringen

¹ Die Sachlage erinnert an Metalle, bei welchen auch nicht die intensive Wechselwirkung der Elektronen untereinander, sondern die Streuung der Elektronen an (Unregelmäßigkeiten im Aufbau der) Ionen den Widerstand bestimmt.

² Beim zentralen oder annähernd zentralen Stoß wird das Elektron in die Richtung, aus der es ankommt, reflektiert: Es verbleibt also eine Komponente in ursprünglicher Flugrichtung, allerdings mit *negativem* Vorzeichen. Bei einem Vorbeiflug in großem Abstand wird das Elektron kaum abgelenkt; es verbleibt also eine Komponente in ursprünglicher Flugrichtung mit *positivem* Vorzeichen. Bei dem von *Kirschstein* und *Koppelman*n definierten Wirkungsquerschnitt heben sich bei Mittelung über dessen gesamte Fläche die negativen Flugkomponenten bei zentralem Stoß und die positiven in den Randpartien gerade auf. Für die Wirkung von Einzelstreuungen in Coulombfeldern ist dies wohl die ungezwungenste Definition eines Wirkungsquerschnittes, der dem Bild stoßender Kugeln entspricht.

Tabelle 4. Elektrische Leitfähigkeit des Plasmas.

Plasma-Nr. (nach Tabelle 1)	Leitfähigkeit ohne Berücksichtigung des Ionenfeldes Gl. (3,2) und (3,3) $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Verminderung der Leitfähigkeit durch Berücksichtigung der Streuung an Ionen in %	Leitfähigkeit experimentell
I	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	In der berechneten Größenordnung
II	$3 \cdot 10^{-5}$	4	Nicht gemessen
III	2	30	In der berechneten Größenordnung
IV	3	17	"
V	$2 \cdot 10^{-1}$	7	"
VI	$3 \cdot 10^{-1}$	8	"
VII	$3 \cdot 10^{-1}$	6	"
VIII	$4 \cdot 10^{-1}$	4	"
Akkumulatortensäure	—	—	$\approx 0,5$
Graphit	—	—	≈ 150

Streuung weiter entfernter Ionen ist von GVOSDOVER (194, 195)¹ durchgeführt. Die äußere Begrenzung der Wirkungssphäre, die auch hier wie bei allen Problemen mit Coulombkräften nötig ist, geschieht im Prinzip so, wie es schon im vorangehenden Abschnitt bei der Berechnung der Relaxationsstrecke ausgeführt wurde. GVOSDOVER findet eine Gleichung wie (3,6) mit

$$\gamma = \frac{1}{\frac{\pi}{2} \ln \left(\frac{3}{2} \frac{kT_-}{e^2 N^{1/3}} \right)}, \quad (3,7)$$

wobei wie in Abschnitt II hinter dem Logarithmus im wesentlichen wieder das Verhältnis von thermischer zur mittleren wechselseitigen Energie zweier benachbarter Plasmaladungen steht.

Für die von Ionen gestreuten Elektronen findet GVOSDOVER bei kleinen Feldern eine konstante Beweglichkeit, also Proportionalität von v_- und \mathcal{E} ; bei hohen Feldstärken wird v_- wieder $\sim \sqrt{\mathcal{E}}$, doch sind die Ursachen hierfür nicht einfach analog zu denjenigen bei der Streuung durch neutrale Moleküle.

Experimentelle Prüfungen dieser Ausdrücke sind unter anderem noch nicht in ausreichendem Maße durchgeführt. ELENBAAS (114) findet eine recht gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, allerdings auf einem reichlich indirekten Weg. BOECKNER und MOHLER (36) finden einen Einfluß der Ionen (etwa von der erwarteten Größe, jedoch etwas kleiner) auf die Elektronenbeweglichkeit in einem Cäsiumdampfplasma, wobei die Beweglichkeit aus gemessenen Werten der Feldstärke, von N und T_- berechnet wird. Bei einer Reihe anderer Arbeiten [B. KIRSCHSTEIN und F. KOPPELMANN (242), T. J. KILLIAN (240), A. V. ENGEL und M. STEENBECK (129)], die allerdings nicht direkt zur Prüfung

¹ Siehe auch L. A. SENA (471, 472).

dieser Zusammenhänge angestellt wurden, ist ein solcher Einfluß nicht oder doch nicht in dem Umfang aufgetreten, wie man ihn nach GvosDOVER erwarten sollte. Auch hier bleibt zur vollständigen Klärung der Fragen noch viel zu tun.

IV. Mittlere Erniedrigung der Ionisierungsarbeit im Plasma; Austrittsarbeit; Kohäsionskräfte.

Wir besprachen in Abschnitt II bereits die Vorstellung, nach der sich im statistischen Mittel um jede Plasmaladung eine Anhäufung ungleichnamiger Plasmaladungen ausbildet¹, und daß diese Ladungswolke das Feld der Zentralladung für weiter außen gelegene Gebiete abschirmt. Diese Abschirmung, die für das Potential im Abstand r von der Zentralladung zum gewohnten Verlauf $\sim 1/r$ noch ein Zusatzglied $e^{-r/D}$ bedingt, wirkt also wie eine „Absorption“ der von der Zentralladung ausgehenden Kraftlinien mit dem Absorptionskoeffizienten $1/D$ mit D nach Gleichung (2,5). In roher Näherung erstrecken sich die Kraftlinien also nur über eine Länge D und enden dann bereits auf einem ungleichnamigen Ladungspartner. Wir wollen in diesem Zusammenhang auf einige weitere Folgerungen hieraus aufmerksam machen.

Welche Arbeit müssen wir im Mittel leisten, um ein zunächst neutrales, unangeregtes Atom im Plasma zu ionisieren? Wir denken uns dazu ein Elektron aus dem Atomverband langsam entfernt. Wenn wir es auf den Abstand r vom zurückbleibenden positiven Atomrest, dem Ion, gebracht haben, hätten wir im Vakuum die Kraft e^2/r^2 zu überwinden. Im Plasma ist diese Kraft aber durch die sich ausbildende Ladungswolke verkleinert. Wir werden also im Plasma weniger Arbeit zu leisten haben, um das Elektron aus dem Atomverband zu lösen, die Ionisierungsarbeit wird im statistischen Mittel verkleinert. Da wir in grober Näherung so rechnen können, als ob außerhalb des Abstandes D die Feldstärke des zentralen Ions bereits vollständig abgeschirmt sei, muß sich die Arbeit, ein Elektron aus dem Atom ins Unendliche zu

¹ Diese Ladungsverteilung gibt dem Plasma eine gewisse Struktur, die um so verschmierter wird, je höher die Plasmatemperatur ist. Der andere Grenzfall ist ein „gasförmiger Kristall“ [EDDINGTON: Monthly Not. R.A.S. 88, 369 (1928)]. In der Tat ist ja diese gegenseitige Abschirmung der Ladungen etwa beim Steinsalzkristall ins Extrem gesteigert, bei welchem sämtliche nächsten Nachbarn eines Na^+ -Ions symmetrisch verteilte Cl^- -Ionen sind und umgekehrt. Die folgenden Überlegungen sind denn auch im Grunde nichts anderes als Übertragungen der Berechnung der potentiellen Gitterenergie (MADELUNG) und der Zerreißfestigkeit für solche Kristalle auf das Plasma, allerdings unter Fortlassung eines mit hoher Potenz abfallenden Abstoßungsgliedes, das wegen der gegenüber einem Kristall großen gegenseitigen Abstände der Plasmapartner nicht ins Gewicht fällt, das bei Kristallen aber erst den Aufbau festlegt. Die Struktur des Plasmas wird um so ausgeprägter, je größer das Verhältnis: mittlere wechselseitige potentielle Energie $e^2 N^{1/3}$ zur thermischen Energie $k T_-$ wird. Zahlenwerte s. Tabelle 3.

bringen, im Plasma gegenüber dem Vakuumfall erniedrigen um einen Arbeitsbetrag der ungefähren Größe e^2/D , den wir sonst noch aufwenden müßten, um das Elektron aus dem Abstand D ins Unendliche zu schaffen. Wir können eben im Plasma eine Ladung gar nicht in unendlichen Abstand von einer entgegengesetzten Ladung bringen, sondern diese Gegenladung findet sich stets schon in einem mittleren Abstand $\approx D$. Dieser Verminderung der *mittleren* Ionisierungsarbeit überlagert ist, auf die *einzelnen* Ionisierungsakte bezogen, eine starke Schwankung mit einer Breite der Größenordnung kT (beim nichtisothermen Plasma der Größe kT_-) wegen der starken statistisch bedingten Potentialschwankungen im Mikrofeld in der unmittelbaren Umgebung des betrachteten Atoms¹. Näheres über die Auswirkungen dieser Tatsachen auf den Ionisierungs- und Anregungszustand des Plasmas siehe VIII E.

Denkt man sich aus einem großen, aber endlichen Plasmavolumen erst irgendein Elektron und dann irgendein positives Ion herausgebracht und ins Unendliche geführt, so kann man dort durch Zusammenschließen dieser beiden Ladungen die volle Ionisierungsarbeit gewinnen, obwohl zur Trennung im Plasma nicht die volle Ionisierungsarbeit aufgewandt zu werden brauchte. Der Energiesatz fordert also, daß beim Entfernen der Ladungen aus dem Plasma eine „Austrittsarbeit“ geleistet werden muß², wobei die Summe der Austrittsarbeiten vom Elektron und Ion gleich der Differenz der Ionisierungsspannungen im Vakuum und im Plasma sein muß.

Bringt man aus einem quasineutralen, endlichen, aber sehr ausgedehnten Plasmavolumen nacheinander alle Ladungen, immer abwechselnd

¹ Eine Ionisierung durch einen ganz gewöhnlichen Elektroneneinzelstoß läßt sich in diesem Zusammenhang auch so auffassen, daß durch die starke Annäherung des „stoßenden“ Elektrons das Mikrofeld des Plasmas in der unmittelbaren Umgebung des betrachteten Atoms für genügend lange Zeiten eine so starke Potentialänderung erfährt, daß eins der Atomelektronen „von selbst“, also ohne Überwindung einer „Ionisierungsarbeit“ überhaupt, seinen Atomrest verläßt. Die Ionisierungsarbeit hat die Gesamtheit des Elektronengases aufgewandt, aus dem durch die in Abschnitt II beschriebenen Wechselwirkungen das „stoßende“ Elektron eine Energie bezog, die ausreichte, um in der Umgebung des betrachteten Atoms eine ausreichende Potentialamplitude im Mikrofeld zu liefern. — Für den Fall des reinen Einzelstoßes erscheint diese Formulierung allerdings gekünstelt; berücksichtigt man aber die Tatsache, daß sich in einem genügend hoch ionisierten Plasma dauernd mehrere Elektronen in naher Nachbarschaft von jedem Atom befinden, deren Störungen im Potential des Mikrofeldes sich addieren, so wird diese Vorstellung durchaus vernünftig (s. auch VIII e).

² Auch die Austrittsarbeit der Elektronen aus einem Metall läßt sich so ähnlich auffassen. Im periodischen Gitterfeld der positiven Metallionen befinden sich die Elektronen durchschnittlich näher an einem Ion, als dem rein geometrischen Abstandsmittel entspricht. Analog wird auch ein Leitungselektron in einem Halbleiter durch Polarisation der umgebenden Ionen mit einer Art DEBYE-HÜCKELschen Raumladungsschicht gebunden, weswegen auch hier zur Befreiung des Elektrons eine Austrittsarbeit zu leisten ist.

ein Elektron und ein Ion, ins Unendliche, so muß also ein gewisser Arbeitsbetrag aufgewandt werden. Die gleiche Arbeit muß geleistet werden, wenn man sich das Plasma als Ganzes auseinandergedehnt denkt, bis der Abstand der einzelnen Plasmaladungen voneinander groß genug ist, um jede wechselseitige Beeinflussung der Ladungen auszu-schließen. Die bei der Dilatation aufzuwendende Arbeitsleistung bedeutet also die Überwindung eines Kohäsionszuges. Dieser Kohäsionszug ist genau derselbe Zug, um welchen, bei starken Elektrolyten der osmotische Druck infolge der elektrostatischen interionischen Wirkungen verkleinert wird.

Der Kreisprozeß, aus welchem man diesen Zug und die damit eng verknüpften Austritts- und Ionisierungsarbeiten berechnen kann, ist völlig analog dem von DEBYE und HÜCKEL (78, 77)¹ für starke Elektrolyte durchgeführten; wir sehen deswegen von der Wiedergabe der Rechnungen ab. Der Unterschied gegen den Elektrolyten besteht, wie schon in Abschnitt II ausgeführt wurde, lediglich darin, daß die Raumladungszonen stets durch über- oder unterschüssige Elektronenkonzentrationen hervorgerufen werden und sich die Ionen *nur im isothermen* Plasma an der Raumladungsschicht *um Ionen* beteiligen, während im — stets isothermischen — Elektrolyten Träger beider Vorzeichen in völlig gleichem Ausmaß die Raumladungen bilden. Nur im isothermen Plasma ist D^+ daher wie im Elektrolyten gegeben durch $\sqrt{\frac{kT}{8\pi N e^2}}$, sonst stets durch den $\sqrt{2}$ mal größeren Wert der Gleichung (2,5). Die Durchrechnung führt zu einer Austrittsarbeit $\frac{1}{3} \frac{e^2}{D}$ sowohl für ein Elektron wie ein Ion, wenn das Plasma quasineutral ist; bei Ladungsüberschuß einer Polarität kommt die elektrostatische Arbeit gegen die Überschubladung unter Vorzeichenberücksichtigung hinzu. Die Verminderung der Ionisierungsarbeit $-e \cdot \Delta V^*$ ist dann die Summe der Austrittsarbeiten $\frac{1}{3} \frac{e^2}{D^+} + \frac{1}{3} \frac{e^2}{D^-}$, also für das nicht isothermische Plasma mit $D^+ = D^- = \sqrt{\frac{kT_-}{4\pi N e^2}}$

$$e \cdot \Delta V^* = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{D} = -\frac{4}{3} \sqrt{\pi} e^3 \sqrt{\frac{N}{kT_-}} \quad (4,1)$$

und für das isothermische Plasma um den Faktor $\left(\frac{1+\sqrt{2}}{2}\right)$ oder 20% größer². Die hiernach berechneten Verminderungen der Ionisierungsspannungen liegen in der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-3} Volt, sind also praktisch stets³ zu vernachlässigen und nur von prinzipiellem Interesse.

¹ Siehe auch H. R. FOWLER (156) und A. COEHN u. G. JUNG in MÜLLER-POUILLET (60).

² Siehe auch Fußnote 1 auf S. 280.

³ Möglicherweise spielt diese Austrittsarbeit eine Rolle bei dem Elektronenaustritt aus der Kathode eines „Feldbogens“, bei dem aus der Kathode Autoelektronen durch das hohe Feld der vorgelagerten positiven Ionenwolke

Tabelle 5. Erniedrigung der Ionisierungsarbeit; Austrittsarbeit, Kohäsionszug.

Plasma-Nr. (nach Tabelle 1)	Erniedrigung der mittleren Ionisierungsarbeit/e Volt	Austrittsarbeit für Elektronen/e Volt	Austrittsarbeit für Ionen/e Volt	Kohäsionszug/dyn cm ⁻² Polarisationsanteil Gl. (4,2)	Kohäsionszug/dyn cm ⁻² Austauschkräfte Gl. (4,3)
I	8·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁸	1·10 ⁻¹⁴
II	1·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁷	6·10 ⁻⁷	3·10 ⁻¹³	1·10 ⁻²⁰
III	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	2·10 ⁻⁸
IV	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁹
V	3·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	7·10 ⁻²	5·10 ⁻⁶
VI	7·10 ⁻³	3·10 ⁻³	4·10 ⁻³	2	5·10 ⁻⁴
VII	3·10 ⁻²	1·10 ⁻²	1·10 ⁻²	60	4·10 ⁻²
VIII	6·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3·10 ⁻³	2·10 ³	4

Der Kohäsionszug Z berechnet sich für das nicht isothermische Plasma zu

$$Z = \frac{kT}{24\pi D^3} = \frac{\sqrt{\pi}}{3} e^3 \frac{N^{3/2}}{(kT)^{1/2}}, \quad (4,2)$$

für das isotherme wieder um 20% mehr¹. Für einen isothermischen Luftlichtbogen (einige Ampere $N \approx 10^{14}$ cm⁻³, $T \approx 5000^\circ$ K) findet man nach (4,2) einen Zug von der Größenordnung Zehntel dyn/cm². Kräfte derartiger Kleinheit werden im allgemeinen durch sonstige Störungen (Luftströmungen, elektrodynamische Kräfte usw.) vollkommen überdeckt. Die Ausschaltung solcher Einflüsse versuchte STEENBECK (499) durch Untersuchung eines Luftlichtbogens im schwerefreien Raum (frei fallender Kasten) und fand dabei im Bogen in der Tat einen elastischen Längszug dieser Größenordnung, gemessen durch Auslenkung des Bogens in einem transversalen Magnetfeld. Ob dieser Längszug allerdings wirklich nur oder auch nur vorwiegend der nach (4,2) gerechnete elektrostatische Kohäsionszug ist, muß vorerst dahingestellt bleiben.

In diesem Zusammenhang muß auf eine Arbeit [TH. NEUGEBAUER (372)] hingewiesen werden, in der ein Kohäsionszug eines Plasmas mit Hilfe quantenmechanischer Austauschkräfte zwischen den Elektronen berechnet wird, und zwar für so kleine Konzentrationen der Elektronen, herausgerissen werden. Die Austrittsarbeit Kathode-Brennfleckplasma würde dadurch kleiner als die bisher stets angesetzte Austrittsarbeit Kathode-Vakuum und damit eine Elektronenemission schon bei kleineren Feldstärken möglich. Der Rand des SCHOTTKYSCHEN Potentialnapfes würde dann wesentlich flacher ansteigen als an der Grenze Metall-Vakuum und daher schon durch kleinere Feldstärken herabgebogen werden können. Extrem wäre diese Abflachung, wenn im Kathodenbrennfleck die kritische Temperatur des siedenden Kathodenmetalls erreicht würde mit dadurch praktisch stetigem Übergang vom Metall ins Brennfleckplasma. Vorerst ist dies jedoch lediglich als vage Hypothese anzusehen.

¹ B. KIRSCHSTEIN und F. KOPPELMANN (242) haben in ihrer zusammenfassenden Darstellung über die Eigenschaften von Hochstrombögen bereits diesen Zug in ihren Rechnungen berücksichtigt, wenn auch mit einem nicht korrekten Zahlenfaktor.

konzentrischer Kreise — gleichmäßig verschoben werden; dabei wandern aus jedem Volumenelement gerade ebensoviel Elektronen fort wie hinein, ohne daß irgendwo ein Elektronenüberschuß entsteht. Nun läßt sich jedes Vektorfeld $\mathfrak{s}(x, y, z)$ darstellen als die Summe von einem quellenfreien Wirbelfeld $\mathfrak{s}_{\text{rot}}(x, y, z)$ und einem wirbelfreien Quellenfeld $\mathfrak{s}_{\text{div}}(x, y, z)$. Wir nehmen jetzt an, daß in der Summe $\mathfrak{s}(x, y, z) = \mathfrak{s}_{\text{rot}}(x, y, z) + \mathfrak{s}_{\text{div}}(x, y, z)$ das Wirbelfeld $\mathfrak{s}_{\text{rot}}$ entweder schon von vornherein = Null ist, oder wir verstehen unter dem einfachen Zeichen \mathfrak{s} weiterhin doch nur den Vektor $\mathfrak{s}_{\text{div}}$ des Quellenfeldes.

Die entsprechend (5,1) gebildeten Raumladungen ergeben nun ein elektrisches Feld \mathfrak{E} , das mit ρ nach der POISSON-Gleichung

$$\text{div } \mathfrak{E} = 4\pi\rho \quad (5,2)$$

zusammenhängt. Ersatz von ρ aus (5,1) gibt

$$\text{div } \mathfrak{E} = 4\pi eN \text{ div } \mathfrak{s} \quad (5,3)$$

und (5,3) läßt sich jetzt integrieren, da wir unter \mathfrak{s} ja ein wirbelfreies Vektorfeld verstehen und \mathfrak{E} als von Raumladungen gebildet ebenfalls wirbelfrei ist. Die Integrationskonstante verschwindet, wenn wir annehmen, daß kein äußeres Feld überlagert sein soll, daß also ohne Verdrückung ($\mathfrak{s} = 0$) auch $\mathfrak{E} = 0$ sein soll:

$$\mathfrak{E} = 4\pi eN \cdot \mathfrak{s}. \quad (5,4)$$

Die Feldstärke \mathfrak{E} ist also nach Größe und Richtung mit der Verlagerung \mathfrak{s} proportional; sie übt auf jedes Elektron (Ladung $-e$!) eine Kraft $-e\mathfrak{E}$ aus, die der Verlagerung dieses Elektrons aus der Anfangslage proportional ist, aber umgekehrte Richtung hat wie \mathfrak{s} , also das Elektron in seine Ausgangslage zurückzutreiben sucht¹. In einem homogenen Plasma sind die Elektronen also quasielastisch an ihre „Ruhelage“ gebunden. Die Eigenfrequenz ergibt sich aus der Bewegungsgleichung

$$K = m \cdot \frac{d^2 \mathfrak{s}}{dt^2} = -e \mathfrak{E} = -4\pi e^2 N \cdot \mathfrak{s} \quad (5,5)$$

zu

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m}} \quad (5,6)$$

unabhängig von der Art der Verlagerung, wenn diese nur wirbelfrei ist, und unabhängig von der Größe des schwingenden Bereiches. War das Verlagerungsfeld aber ein reines Wirbelfeld, so treten überhaupt keine rücktreibenden quasielastischen Bindungskräfte auf und damit auch keinerlei Plasmaschwingungen. Wir werden von diesem Unterschied im Abschnitt: Dielektrische Eigenschaften noch mehrfach Gebrauch

¹ Sind also beispielsweise bei der anfänglichen Verlagerung Elektronen aus einem Gebiet herausgeschoben, so werden sie von der zurückbleibenden überschüssigen positiven Raumladung wieder zurückgezogen und umgekehrt.

machen. Für die üblichen Plasmen entspricht die Frequenz nach (5,6) etwa Dezimeter- bis Zentimeterwellen ($\nu_0 \approx 10^9$ bis 10^{11}). Mit dieser Plasmaelektroneneigenfrequenz¹ müßten also die Elektronen harmonische Schwingungen um eine Ruhelage ausführen können. Es ergeben sich also *nicht*, wie man in Analogie etwa zu einem kompressiblen Gas erwarten sollte, *fortschreitende Wellen* nach Art der Schallwellen, sondern voneinander in ihrer Phase unabhängige an den Ort gebundene Schwingungen, wie sie schon vor langer Zeit REYNOLDS in seinem Modell der unabhängigen Pendel² betrachtet hatte und woran sich dann die bekannten Diskussionen über Gruppengeschwindigkeiten, Energietransport usw. anschlossen [R. SEELIGER und M. STEENBECK (469), vgl. dazu L. TONKS (514)]. Wir werden hierauf unten noch näher eingehen.

Wir haben bei der Ableitung von (5,6) vorausgesetzt, daß sich die Elektronen vor ihrer Verlagerung in Ruhe befinden. Das ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall. Wenn durch die Verlagerung der Elektronen im Plasma *große* Gebiete mit einigermaßen einheitlicher Raumladungsdichte entstehen, so spielt es für die elektrostatische Wirkung dieser Raumladung allerdings keine Rolle, wenn die einzelnen Elektronen dieses Gebietes sich bewegen, wenn sie dabei das Gebiet nur nicht verlassen. Die thermische Bewegung der Elektronen führt aber dazu, daß sich *kleine* Gebiete, in denen sich durch die Elektronenverlagerung z. B. ein Elektronenüberschuß ausbilden sollte, in kurzer Zeit durch Fortwanderung der Elektronen — eine Art Abdiffusion — wieder an die mittlere Elektronendichte angleichen und damit die Ursache für die quasielastische Schwingung, eben die Raumladung, zu bestehen aufhört. Ist das betrachtete Gebiet so klein (Lineardimension etwa in x -Richtung Δ), daß die effektive thermische Geschwindigkeit in x -Richtung $w_x = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ den Elektronen seine Durchquerung in einer Zeit gestattet, die vergleichbar ist mit der reziproken Plasmafrequenz $1/\omega_0$, so zerrinnen die das Schwingungsfeld bildenden Raumladungen so rasch, daß eine ausgeprägte Plasmaeigenschwingung nicht mehr zustande

¹ J. LANGMUIR (296), L. TONKS und J. LANGMUIR (522). Siehe auch THOMSON (511), L. TONKS (515), J. KUNZ (275), J. J. THOMSON (509).

² Der Grund dafür, daß sich die Elektronen hier wie unabhängige Pendel verhalten, ist im Prinzip etwa folgender: Teilchen, die sich mit einer Kraft $\sim r^{-2}$ abstoßen, können für sich allein nicht wie Gasmoleküle ein *Volumen* erfüllen, sondern sammeln sich an der *äußeren Begrenzung* des Volumens an — man denke an die elektrostatischen Ladungen auf einem isolierten, geladenen Leiter. Daß die Moleküle eines gewöhnlichen Gases sich im Raum verteilen können, liegt also letzten Endes daran, daß ihre Abstoßungskraft, wie sie sich bei einem Zusammenstoß äußert, mit einer hohen Potenz des Abstandes abfällt. Ein Elektronengas kann also überhaupt nur dann wie im Plasma ein Volumen erfüllen, wenn die Elektronen durch eingebettete positive Ionen entgegen ihrer Eigenabstoßung ins Volumeninnere zurückgezogen werden. Das bedeutet aber eine Art Bindungskraft der Elektronen an einen Ort im Volumeninnern.

kommen kann. Die Ausdehnung eines einheitlich schwingenden Bereiches Λ_- im Plasma muß also merklich größer sein als w_x/ω_0

$$\Lambda_- > \frac{w_x}{\omega_0} = \frac{\sqrt{\frac{kT}{m}}}{\sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m}}} = \sqrt{\frac{kT}{4\pi e^2 N}} = D. \quad (5,7)$$

Das schwingende Gebiet muß also in jeder Richtung einige Male größer sein als die in Abschnitt II eingeführte DEBYESche Länge D [J. LANGMUIR (296)]. Eine einmal irgendwie angestoßene Schwingung wird durch das allmähliche Auseinanderlaufen der Raumladungen infolge der thermischen Elektronenbewegung gedämpft; man entnimmt dem hier gezeichneten Bild, daß die Dämpfung etwa proportional zu D/Λ_- sein muß. Die in der Plasmaschwingung zunächst vorhandene Energie wird dabei von den thermisch fortwandernden Elektronen mitgenommen, die ja in der schwingenden Zone des Plasmas kinetische und potentielle Energie erhalten haben. Die Energie einer Plasmaschwingung teilt sich auf diesem Wege also sehr bald dem gesamten Elektronenkollektiv mit. Andererseits muß man annehmen, daß die Plasmaschwingungen ihre Energie — ganz oder zum Teil, siehe unten — selbst wieder der Elektronentemperatur verdanken. Ein Gebiet der Größe Λ_- stellt ja einen Oszillator dar, dessen Energie je Freiheitsgrad (kinetisch und potentiell) $\frac{1}{2} kT_-$ sein muß, wenn es im thermischen Gleichgewicht mit der Elektronentemperatur steht; und das darf man hier wohl annehmen. Für gegebene Gebietsgröße Λ_- liegt danach die mittlere von der Plasmaschwingung herrührende Feldstärke fest und damit wieder die Energie, die im Mittel von den durch dieses Gebiet mit ihrer thermischen Geschwindigkeit hindurchfliegenden Elektronen mitgenommen wird. Den Energieaustausch der Elektronen untereinander auf diesem Wege hat J. LANGMUIR (296) berechnet; das Resultat (für $\Lambda_- = 2,8 D$) haben wir bereits im Abschnitt II mitgeteilt. Bereits vorher hat PENNING (403, 405) auf die Bedeutung der Plasmaschwingungen für den Energieaustausch der Elektronen in einer Entladung hingewiesen.

B. Berücksichtigung des Elektronendruckes.

Da die Elektronen im Plasma nicht ruhen, sondern eine der Elektronentemperatur T_- entsprechende Geschwindigkeit haben, so heißt das, daß nach einer Verrückung der Elektronen in einem zunächst homogenen Plasma in den Gebieten, in denen wegen überschüssiger Elektronendichten eine negative Raumladung entsteht, gleichzeitig eine Druckerhöhung des Elektronengases auftritt und umgekehrt. Diese Druckerhöhung Δp ist gegeben durch $kT_- \cdot \Delta N_-$, wenn ΔN_- die überschüssige, also den Mittelwert N übersteigende Elektronenkonzentration ist. Da — bei vor der Verrückung homogenem Plasma — dieser Elek-

tronenüberschuß ΔN_- gegeben ist durch $-N \operatorname{div} \mathfrak{s}$, wird der überschüssige Elektronendruck

$$\Delta p = -k T_- \cdot N \cdot \operatorname{div} \mathfrak{s}. \quad (5,8)$$

Es liegt nahe, nicht nur die zunächst ausschließlich betrachteten elektrostatischen Kräfte für die Elektronenschwingung zu berücksichtigen, sondern auch noch das hydrodynamische Kraftglied $-\operatorname{grad} p = -\operatorname{grad} \Delta p$. Dieses Glied gibt die Kraft an, mit der die Volumeneinheit des Elektronengases in Richtung von hohen zu niedrigen Drucken getrieben werden sollte, wenn wir das Elektronengas als gewöhnliches Molekülgas ansehen; die Berechtigung zu diesem Ansatz wird unten noch behandelt. Bei konsequenter Vernachlässigung quadratischer Glieder $\left(\frac{\Delta N_-}{N} \ll 1\right)$ erhalten wir dann zusätzlich zu der oben [Gleichung (5,5)] behandelten elektrostatischen Kraft $-4\pi e^2 N \cdot \mathfrak{s}$ für ein Elektron die Druckkraft $-1/N \cdot \operatorname{grad} p$ oder $k T_- \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{s}$. Da allgemein

$$\operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{s} = \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{s} + \Delta \mathfrak{s}$$

und wir wieder das Verlagerungsfeld als wirbelfrei annehmen wollen¹ — also $\operatorname{rot} \mathfrak{s} = 0$ — ergibt sich als gesamte auf ein Elektron wirkende Kraft

$$m \cdot \frac{\partial^2 \mathfrak{s}}{\partial t^2} = -4\pi e^2 N \cdot \mathfrak{s} + k T_- \cdot \Delta \mathfrak{s} \quad (5,9)$$

oder für den eindimensionalen Fall mit ξ als Verlagerung in x -Richtung:

$$m \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -4\pi N e^2 \cdot \xi + k T_- \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}. \quad (5,9a)$$

Da in (5,9) bzw. (5,9a) die zweite Ableitung nach der Zeit neben der zweiten Ableitung nach dem Ort steht, erhalten wir nunmehr in der Tat eine fortschreitende Welle. Das ist auch anschaulich sofort verständlich, wenn man überlegt, daß die Druckwirkung des Elektronengases allein zu Schallwellen im Elektronengas führen muß; die elektrostatische Koppelung der Elektronen an die liegen bleibenden Ionen führt dabei allerdings zu einer Modifikation dieser „Schallausbreitung“.

Bezeichnen wir die Wellenlänge mit $2\pi A_-$, so daß also A_- wieder wie oben ungefähr die Größe eines Gebietes mit einigermaßen einheitlicher Elektronenraumladung darstellt, so wird die Frequenz [E. G. LINDER (319, 320)], bezogen auf die in Gleichung (5,6) berechnete Eigenfrequenz ω_0

$$\omega = \omega_0 \cdot \sqrt{1 + \frac{k T_-}{4\pi e^2 N} \cdot \frac{1}{A_-^2}} = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{D}{A_-}\right)^2}. \quad (5,10)$$

¹ Da eine Wirbelverlagerung in einem homogenen Plasma nirgends einen Elektronenüberschuß ergibt, entsteht durch sie genau so wenig ein überschüssiger Elektronendruck wie eine Raumladung.

Man erhält (5,10) elementar, wenn man für $\xi = a \cdot \sin\left(\omega t + 2\pi \frac{x}{\lambda}\right) = a \sin\left(\omega t + \frac{x}{\Lambda}\right)$ in (5,9a) einsetzt und nach ω auflöst. Die Phasengeschwindigkeit v_p wird

$$v_p = \omega_0 \sqrt{\Lambda_-^2 + D^2} \quad (5,11)$$

und die Gruppengeschwindigkeit v_g

$$v_g = \frac{\omega_0 D}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Lambda_-}{D}\right)^2}}. \quad (5,12)$$

Da Λ_- bei tatsächlichen Plasmaschwingungen, wie wir im vorangehenden Abschnitt überlegten, mindestens mehrfach größer sein muß als D , ist die Frequenzänderung durch Hinzunahme des Elektronendruckgliedes nur klein (für $\Lambda_- = 10 D$ bereits nur $1/2\%$!). Daß die Frequenz durch Hinzunahme des Druckgliedes steigt, ist plausibel; denn das Druckgefälle treibt wie das elektrostatische Glied die Elektronen aus Gebieten zu hoher Konzentration heraus und in Gebiete mit zu kleiner Konzentration hinein; das Druckglied verstärkt also gewissermaßen die quasielastische elektrostatische Bindung. Daß die Wirkung des Druckgliedes bei sehr großen Wellenlängen verschwindet, ist auch verständlich; denn das Druckgefälle, die eigentliche treibende Ursache, wird ja um so flacher, je größer Λ_- wird. Die prinzipielle Bedeutung des Elektronendruckgliedes aber liegt darin, daß durch seine Wirkung die Schwingung sich durch das Plasma fortpflanzen kann und damit vielleicht eine Phasenkoppelung der einzelnen schwingenden Plasmabezirke bewirken kann, während ja die elektrostatische Wirkung allein zu einzelnen, voneinander völlig unabhängig schwingenden Bereichen führt. Allerdings ist die energietransportierende Gruppengeschwindigkeit für $\Lambda_- \gg D$ nach (5,12) nur klein.

Wir wollen jetzt noch kurz diskutieren, ob bzw. unter welchen Bedingungen dem Druckglied bei den Plasmaschwingungen überhaupt eine physikalische Realität zugeschrieben werden darf. Der kinematische Mechanismus einer Kompressionsschwingung in einem Gas ist der, daß Gasmoleküle aus einem Gebiet A , in dem sie in irgendeinem Augenblick in höherer Konzentration vorhanden sind als in der Umgebung B , mit ihrer thermischen Geschwindigkeit in die Umgebung hinausfliegen, dabei infolge von Zusammenstößen und der dabei stattfindenden Impulsübertragung die Gesamtheit der getroffenen Moleküle im Mittel gewissermaßen vor sich herschieben und so nunmehr in ihrer Nachbarschaft B ein Gebiet erhöhten Druckes schaffen. Solange aus dem Gebiet A noch mehr Moleküle herausfliegen, als aus der Umgebung zurückkehren, nimmt der Druck in A weiter ab; das tut er auch dann noch, wenn der Druck in A schon auf den Wert in der Nachbarschaft B abgesunken ist, weil die aus B nach A rückfliegenden, jetzt zahlreichen Moleküle eine

gewisse Zeit brauchen, um von B nach A zu kommen. Dabei sind die zurückkehrenden Moleküle zunächst außerdem noch langsamer, weil sie von einer Schicht im Mittel zurückweichender Moleküle reflektiert wurden (adiabatische Abkühlung bei Expansion). So entstehen Druckschwingungen mit fortlaufenden Wellen. Man entnimmt diesem Bild sofort, daß die Wellenlängen merklich größer sein müssen als die freien Weglängen der Gasmoleküle. Auf das Elektronengas des Plasmas angewandt, bedeutet dies, daß die Wellenlänge $2\pi\lambda_e$ merklich größer sein muß als die Relaxationsstrecke s , die wir in Abschnitt II abgeschätzt haben. Da nun in allen vorkommenden Fällen schon die Relaxationslänge s sehr groß ist gegen die DEBYE-Länge D — meist um mehrere Größenordnungen —, ist also um so mehr $\lambda_e \gg D$ und der Einfluß des Druckgliedes auf die Frequenz der Elektronenschwingungen im Plasma so gut wie stets völlig zu vernachlässigen. Die Koppelung der einzelnen Plasmaschwingbezirke wird wegen der für $\lambda_e \gg D$ praktisch auf Null zurückgehenden Gruppengeschwindigkeit ebenfalls sehr gering, wenn sie natürlich auch prinzipiell bestehen bleibt.

C. Ionenschwingungen.

Wir haben in Abschnitt A die Elektronen um eine Strecke ξ verschoben und dabei die trägen Ionen als in Ruhe bleibend angenommen. Es liegt nun nahe, zu fragen, was geschieht, wenn umgekehrt die Ionen um eine Strecke $\xi = \xi(x, y, z)$ verlagert werden, wobei wir wieder ein wirbelfreies ξ -Feld voraussetzen wollen. Dabei kann man natürlich nicht annehmen, daß — wie wir es oben für den umgekehrten Fall getan haben — jetzt die Elektronen in Ruhe bleiben bzw. eine homogene negative Ladungsdichte im Raum bilden. Vielmehr werden die Elektronen nach denjenigen Stellen hingezogen, an denen durch die Ionenverlagerung eine positive Überschußraumladung entsteht, und da die leichten Elektronen diesen Kräften auch folgen können, neutralisieren sie einen Teil der positiven Raumladung dadurch, daß sie sich selbst an der gleichen Stelle anhäufen. Hätten die Elektronen keine thermische Eigengeschwindigkeit, so wäre die Neutralisation der Raumladung sogar vollständig; wegen der endlichen Elektronentemperatur werden die Konzentrationsunterschiede im Elektronengas aber kleiner als die der Ionen, in weitgehender Analogie zu dem eingangs über die ambipolare Diffusion Gesagten¹. Da die Ionenverlagerungen nur sehr viel langsamer erfolgen können als die der Elektronen, hat das Elektronengas Zeit, sich der jeweiligen, durch die momentane Ionenlage gebildeten Potentialverteilung entsprechend dem BOLTZMANN-Gesetz ins Gleichgewicht zu setzen.

¹ Bei starken örtlichen Konzentrationsänderungen der Ionen sind die Konzentrationsgefälle der Elektronen kleiner, weil der hohe Elektronendiffusionskoeffizient bzw. das hohe Partialdruckgefälle des Elektronengases einen teilweisen Ausgleich in der Elektronenkonzentration bewirkt.

Der Einfachheit halber bringen wir die Rechnung für den eindimensionalen Fall. Sei ξ die Verrückung der positiven Ionen in x -Richtung, so ist der Ionenüberschuß ΔN_+ über den konstanten Mittelwert N gegeben durch

$$\Delta N_+ = -N \cdot \frac{\partial \xi}{\partial x}. \quad (5,13)$$

Sei am Ort x das Potential U (gemessen gegen das Potential am gleichen Ort bei völlig homogener Verteilung von Elektronen und Ionen, also völliger Abwesenheit irgendwelcher effektiver Raumladungen), so ist entsprechend der BOLTZMANN-Verteilung die Konzentration der Elektronen hier $N + \Delta N_- = N \cdot e^{\frac{eU}{kT_-}}$, also für kleine Verlagerungen und daher auch kleine Werte von U (also $\frac{eU}{kT} \gg 1$)

$$\Delta N_- = N \left(e^{\frac{eU}{kT_-}} - 1 \right) \approx N \frac{eU}{kT_-} \quad (5,14)$$

Für die Raumladungsdichte ρ ergibt sich

$$\rho = e(\Delta N_+ - \Delta N_-) = -N \cdot e \left\{ \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{eU}{kT_-} \right\},$$

also mit der POISSON-Gleichung $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = -4\pi\rho$:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = 4\pi e N \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{eU}{kT_-} \right). \quad (5,15)$$

Die auf ein Ion ausgeübte Kraft ist $e\mathfrak{E} = e \cdot -\frac{\partial U}{\partial x}$:

$$M \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -e \frac{\partial U}{\partial x} \quad (5,16)$$

mit M als Ionenmasse.

Differenziert man (5,15) einmal partiell nach x und ersetzt die dabei entstehenden Ausdrücke $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$ und $\frac{\partial U}{\partial x}$ aus (5,16), den ersteren dabei nach 2maliger partieller Differentiation von (5,16) nach x , so erhält man für die Ionenschwingungen die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\ddot{\xi} + \frac{4\pi Ne^2}{M} \xi \right) - \frac{4\pi Ne^2}{kT_-} \ddot{\xi} = 0, \quad (5,17)$$

wobei die partielle Differentiation nach der Zeit durch übergesetzte Punkte angedeutet ist. Da hier die partielle zweite Ableitung nach der Zeit wieder linear neben der partiellen zweiten Ableitung nach dem Ort steht, bedeutet (5,17) das Auftreten einer *fortschreitenden Welle*; ist die Wellenlänge $2\pi\Lambda_+$, wobei also Λ_+ die ungefähre Größe eines Gebietes mit einigermaßen gleichmäßiger Verlagerung der positiven Ionen bedeutet, so wird die Frequenz, wie man wieder mit dem Ansatz $\xi = a \sin \left(\omega t + \frac{x}{\Lambda_+} \right)$ leicht realisiert,

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{M \left(1 + \frac{4\pi Ne^2}{kT_-} \Lambda_+^2 \right)}} = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{M}} \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + \left(\frac{\Lambda_+}{D} \right)^2}}. \quad (5,18)$$

Die Phasengeschwindigkeit v_p der Welle ist $v \cdot \lambda = \omega \cdot \Lambda_+$;

$$v_p = \sqrt{\frac{kT_-}{M}} \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + \left(\frac{D}{\Lambda_+}\right)^2}} \quad (5,19)$$

und die Gruppengeschwindigkeit v_g aus der Beziehung $v_g = v_p - \lambda \cdot \frac{dv_p}{d\lambda}$:

$$v_g = \sqrt{\frac{kT_-}{M}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{1 + \left(\frac{D}{\Lambda_+}\right)^2}\right)^3}. \quad (5,20)$$

Für sehr kleine Ausdehnung der schwingenden Bezirke $\Lambda_+ \ll D$ entspricht die Frequenz der oben [Gleichung (5,6)] berechneten Elektronenplasmaeigenfrequenz lediglich mit Ersatz von m durch M . Sie entsteht, wie bei der Ableitung von (5,6) vorausgesetzt, nur mit Vertauschung der Rollen von Ionen und Elektronen, wenn die Elektronendichte trotz der Verlagerung der Ionen konstant bleibt. In der Tat hat auch eine sehr kleine Zone positiver Raumladung kaum einen Einfluß auf die Verteilung der Elektronenkonzentration im Plasma, so daß diese ziemlich gleichmäßig bleiben muß und daher die obere Frequenzgrenze von ω_+ verständlich ist. Es mag hier erwähnt werden, daß man bei Ionenschwingungen Λ_+ durchaus auch kleiner annehmen darf als D im Gegensatz zu dem oben für Elektronenschwingungen ausgeführten, jedenfalls wenn die mittlere kinetische Energie der Ionen wesentlich kleiner ist als die der Elektronen (also „Iontemperatur“ \ll Elektronentemperatur, nichtisothermes Plasma). Dann ist nämlich die Zeit einer Schwingung — trotz der kleineren Frequenz der Ionenschwingung — zu kurz, als daß die Ionen infolge ihrer ungeordneten Eigenbewegung in merklicher Zahl die Schwingbereiche verlassen könnten. Für größere Schwingbereiche, also längere Wellen mit $\Lambda_+ \gg D$ erreichen Gruppen- und Phasengeschwindigkeit sehr bald den — konzentrationsunabhängigen!

— Wert $\sqrt{\frac{kT_-}{M}}$; er entspricht der Schallgeschwindigkeit eines Gases mit Molekülen der Ionenmasse und Elektronentemperatur, wenn von der adiabatischen Abkühlung bei der Expansion komprimierter Zonen abgesehen wird. Auch das ist anschaulich leicht verständlich: Große Gebiete erhöhter Ionenkonzentration haben sich praktisch völlig mit Elektronen „vollgesogen“, so daß die Raumladungen sich gegenseitig kompensieren — daher fällt die Ladung e für $\Lambda_+ \gg D$ aus den Formeln heraus. Es entstehen also lediglich Kompressionswellen, wobei die treibende Kraft der Elektronendruck ist, der sich — genau wie bei der ambipolaren Diffusion — auf die Ionen durch elektrostatische Kopplung überträgt. Dynamisch entspricht das Verhalten einer solchen komprimierten Plasmazone also völlig dem eines Gases vom Druck des

Elektronengases und von der Trägheit, also der Masse des Ionengases¹. Daß die Temperaturverminderung durch adiabatische Expansion unberücksichtigt bleiben muß, liegt an dem intensiven Energieaustausch aller Plasmaelektronen untereinander. In einem isothermischen Plasma ist der Druck des Ionengases gleich dem des Elektronengases; hier wird dann die „Schallgeschwindigkeit“ um den Faktor $\sqrt{2}$ größer sein als nach (5,19) bzw. (5,20) für $A_+ \gg D$. Dies entspricht der Tatsache, daß das „mittlere Molekulargewicht“ eines Gemisches von gleichen Zahlen von Ionen und Elektronen nur die Hälfte von dem der Ionen allein ist.

Im Gegensatz zu den Elektronenschwingungen, bei denen der Elektronendruck und damit das Auftreten von fortschreitenden Wellen nur eine untergeordnete Rolle spielten, können die Ionenschwingungen einen — vielleicht sogar intensiven — Energieaustausch der einzelnen Plasmazonen untereinander bewirken. Es sind Eigenfrequenzen von

sehr hohen Werten — $\omega = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{M}}$ entspricht für übliche Plasmen etwa 10—100 m-Wellen — herunter bis etwa zu den akustischen Eigen-tönen des Entladungsgefäßes möglich. Über die Bedingungen, unter denen sie merklich auftreten, sind jedoch noch keine eingehenden Untersuchungen angestellt worden. Einiges hierüber und die — noch ziemlich spärlichen — experimentellen Befunde wird im Abschnitt D besprochen.

Wir haben uns hier stets nur mit homogenen Plasmen befaßt ($N = \text{const}$). Für den experimentell wichtigen Fall des ortsabhängigen N werden die Beziehungen außerordentlich kompliziert; hierfür liegen bisher auch erst einige Ansätze vor [L. TONKS (515, 516)], auf die wir nur verweisen, ohne genauer darauf eingehen zu können.

D. Auftreten der Plasmaschwingungen.

Wohl die erste Beobachtung ausgeprägter selbständig auftretender Eigenschwingungen in einem Entladungsplasma ist von PENNING (403, 405) gemacht. Auf einem an die Elektroden angeschlossenen LECHER-System konnten scharfe Maxima und Minima erhalten werden, die Wellenlängen von 50—100 cm entsprachen. Das liegt durchaus in dem Bereich der erwarteten Elektroneneigenschwingungen. TONKS und LANGMUIR (522) konnten auf einem mittels zweier Außenelektroden kapazitiv an ein Entladungsplasma angekoppelten LECHER-System ebenfalls Schwingungen mit Wellenlängen zwischen etwa 25 und 80 cm nachweisen, die ungefähr den Gleichung (5,6) entsprechenden Wert und auch den richtigen Gang mit der Elektronendichte im Plasma aufwiesen. In ganz ähnlicher Anordnung, lediglich mit zwei an das Plasma unmittelbar angrenzenden Elektroden, hat der eine von uns² zwischen gemessener

¹ Hätte man in den Gleichungen (5,13) ff. auch die Reibung am neutralen Gas berücksichtigt, so hätte man für genügend starke Dämpfung einen aperiodischen Druckausgleich erhalten, der für den Grenzfall starker Reibung den Gleichungen für die ambipolare Diffusion entspricht.

² M. STEENBECK, sonst nicht veröffentlicht.

und nach (5,6) berechneter Wellenlänge eine Übereinstimmung innerhalb etwa 15% gefunden; das ist vermutlich besser, als der Sondenmeßgenauigkeit entspricht. Eine große Anzahl weiterer einschlägiger Arbeiten sind in dem Kapitel: Dielektrische Eigenschaften des Plasmas, berücksichtigt. Die Existenz sauberer Elektroneneigenschwingungen, die von einem Plasma *emittiert* werden von dem der Gleichung (5,6) entsprechenden Typ, steht außer jedem Zweifel.

Keine ebenso präzisierete Aussage können wir dagegen über die Ionenplasmaschwingungen machen. Das liegt sicher zu einem Teil daran, daß die Ionenschwingungen über einen sehr weiten-Frequenzbereich verteilt sein können und daher nur schwer von dem Spektrum des allgemeinen statistischen Rauschens einer Entladung unterschieden werden können. Beinahe in jeder Versuchsanordnung mit Entladungsstrecken kann man daher irgendwelche Frequenzen finden¹. Wir erwähnen hier WEBB und PARDUE (536, 537), die Frequenzen von einigen 10^2 sec^{-1} bis zu einigen 10^8 sec^{-1} fanden, also in dem ganzen Bereich, in welchem Ionenschwingungen sollten auftreten können. Einen deutlicheren Hinweis auf ausgeprägte Eigenschwingungen gibt eine Arbeit von GERBER (169), der in einem Bogen ausgesprochen resonanzdispersionsartige ziemlich scharf begrenzte Anomalien in Absorptionsschaltungen bei Frequenzen von 10^8 bis 10^6 sec^{-1} fand, die vielleicht durch Resonanz mit Ioneneigenschwingungen erklärt werden könnten². Für genauere Aussagen fehlt uns vorerst aber noch das genügend vielseitige experimentelle Material.

LANGMUIR hat die Frage aufgeworfen, wieso es überhaupt gelingen kann, Elektronenplasmaschwingungen in Emissionsschaltung, also etwa durch Anregung eines LECHER-Systems durch ein Entladungsplasma, nachzuweisen. Wenn nämlich die Energie der Schwingung im thermischen Gleichgewicht mit dem Elektronengas steht, so sollte auch das LECHER-System nur auf einen Energieinhalt kT_e aufgeschaukelt werden können, und das ist trotz der hohen Elektronentemperatur zum Nachweis weitaus zu gering. Da nun aber tatsächlich der Nachweis möglich ist, müssen unter Umständen Elektronenschwingungen auftreten können, die ihre Energie nicht einfach dem zufälligen statistischen Differenzeffekt der allgemeinen thermischen Unordnung im Plasma verdanken, sondern die sich irgendwie systematisch aufschaukeln. Schon PENNING vermutete eine deutliche Mitwirkung der Elektroden. Es mag vielleicht an folgendem liegen: Die an das Plasma grenzenden Wände nehmen fortgesetzt Elektronen aus dem Plasma auf, die, wenn sie auf eine Elektrode treffen, weiterfließen, und die sich, wenn die Wand isoliert, mit ebenfalls eingefangenen Ionen rekombinieren. Schwingt nun eine größere Menge

¹ Siehe etwa L. BLOK (35).

² Größenordnungsmäßig stimmt die Frequenz mit der akustischen Grundeigenschwingung eines Gases mit $T \approx 10^4$ ° und der Masse der Stickstoffionen einem Rohr von einigen Millimeter Länge — Bogenlänge — überein.

Tabelle 6. Plasma-

Plasma-Nr. (nach Tabelle 1)	Elektroneneigenfrequenz Gl. (5,6) und (5,21)		Grenzwert der Ionen. Frequenz für $D \gg \lambda_+$	
	ν sec ⁻¹	Wellenlänge c/ν cm	ν sec ⁻¹	Wellenlänge c/ν cm
I	$9 \cdot 10^8$	33	$1,5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^4$
II	$9 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^5$
III	$2,8 \cdot 10^{10}$	1,1	$4,6 \cdot 10^7$	$6,7 \cdot 10^2$
IV	$2 \cdot 10^{10}$	1,5	$1 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^2$
V	$9 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^8$	$7,6 \cdot 10^1$
VI	$2,8 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^1$
VII	$9 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^1$
VIII	$2,8 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^9$	6,7
(Cäsium ¹)	$8,3 \cdot 10^{13}$	3600 Å	—	—
(Silber ¹)	$2,2 \cdot 10^{14}$	1380 Å	—	—

Elektronen in dem an die Wand angrenzenden Bezirk des Plasmas einheitlich senkrecht zur Wand, dann ist der Elektroneneinstrom in die Wand sicher dann am größten, wenn die Schwingbewegung der Elektronen gerade ihre maximale Amplitude auf die Wand zu hat. Dieser periodisch schwankende Elektroneneinstrom gibt nun auf der Wand Potentialschwankungen gerade von solcher Phasenlage, daß die Elektronenschwingung im Plasma angefacht wird², wie eine Rechnung leicht ergibt. Damit ist eine ordnende Ursache für die Plasmaschwingungen aufgezeigt; ob es die einzige oder überhaupt die wichtigste ist, soll dahingestellt bleiben.

Es ist auffällig, daß die spontan emittierten Elektronenplasmaschwingungen in allen bisher beobachteten Fällen in das Dezimeterwellenlängengebiet fallen, trotzdem nach Gleichung (5,6) bei genügend hoher Elektronenkonzentration doch auch viel höhere Frequenzen, entsprechend etwa Zentimeter- oder Millimeterwellen müßten auftreten können. Gerade das letztere wäre aus technischen Gründen sehr erwünscht. Der Grund dafür, daß jedenfalls spontane Plasmaschwingungen großer Energie nur im Dezimetergebiet auftreten, liegt vielleicht darin, daß hier die relative Dämpfung besonders klein ist. Die Plasmaschwingungen treten natürlich um so intensiver auf, je geringer die Anzahl störender Zusammenstöße ist, die ein Elektron während einer Schwingungsperiode erlebt. Sehr langsame Elektronenschwingungen scheiden deswegen aus, weil dann die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, mit

¹ Mit q (= Anzahl der Leitungselektronen je Atom) = 1.

² Haben die Elektronen gerade ihre maximale Amplitude auf die Wand, so ist — ohne Änderung der Oberflächenladung — das Potential der Wand besonders negativ, weil sich negative Ladungen gerade in besonderer Nähe finden. Gerade in diesem Augenblick erfolgt auch der maximale Elektroneneinstrom. Das bedeutet aber für den Elektroneneinstrom eine *negative* Charakteristik und damit in bekannter Weise eine spontane Anfächung von Schwingungen.

schwingungen.

Grenzwert der Phasen- und Gruppengeschwindigkeit für $A \gg D$ Gl. (5,19) und (5,20) und Text S. 305 cm/sec	Anzahl der thermischen Elektronenstöße gegen Neutralatome oder Ionen in einer Periode der Elektronenschwingung	
	Stöße gegen Neutralatome ¹	„Stöße“ gegen Ionen
$1,1 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$3,7 \cdot 10^4$	$< 6 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
$7,7 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$
$3,1 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
$1,9 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$
$7,2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
$7,7 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
$8,0 \cdot 10^4$	2	$8,0 \cdot 10^{-2}$
—	—	—
—	—	—

einem Gasmolekül oder der Wand des Entladungsgefäßes zusammenstoßen, zu groß ist; sehr rasche Elektronenschwingungen mit der dazu erforderlichen hohen Elektronen- und Ionendichte führen zu einer steigenden Anzahl von Streuungen der schwingenden Elektronen an positiven Ionen, die eben in Wirklichkeit nicht eine im Raum verschmierte Raumladung darstellen, wie wir bei der Ableitung von (5,6) angenommen haben. Da die Anzahl der Zusammenstöße mit positiven Ionen in der Zeiteinheit proportional zur Ionenkonzentration selbst zunimmt (s. Abschnitt III), da andererseits aber die Zeitdauer einer Schwingung nur umgekehrt mit der Wurzel aus der Ionenkonzentration abnimmt, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron innerhalb einer Schwingung durch einen Zusammenstoß mit einem positiven Ion außer Tritt geworfen wird, um so größer, je höher die Ionenkonzentration, je höher damit also die Plasmaeigenfrequenz ist. Aus diesem Grunde setzen auf einem LECHER-System beobachtete Plasmaschwingungen aus, sobald entweder die Neutralgasdichte gesteigert oder der Entladungsstrom und damit also die Elektronenkonzentration zu stark erhöht wird. Das auf die Schwingungsdauer bezogene Stoßdämpfungsminimum scheint, wie auch eine rohe Überschlagsrechnung zeigen kann, etwa in das Gebiet der Dezimeterwellen zu fallen.

Zum Schluß sollen noch zwei optische Beispiele kurz erwähnt werden. KLUMB (244) fand in einem Wasserstoffplasma eine besonders starke Absorption von 3, 9 und 28 cm-Wellen, die er auf 3 Elektronenübergänge im Termschema des Wasserstoffatoms mit sehr geringer Energiedifferenz zurückführte; diese sollten spektroskopisch bei 2,74 cm, 9,25 cm und 24,75 cm liegen. Wenn diese Deutung zutrifft, so hat diese Absorption mit den hier behandelten Plasmaeigenschaften allerdings nichts zu tun. — M. STEENBECK (495) hat die Gleichung (5,6)

¹ Gerechnet mit einer Elektronenweglänge bei 1 Torr und 273° K in Hg: $3 \cdot 10^{-3}$ cm, in Ne: $2 \cdot 10^{-1}$ cm, in N₂: $2 \cdot 10^{-2}$ cm.

versuchsweise auf das „Plasma“ eines Metalls angewandt, in dem ja ebenfalls weitgehend frei bewegliche Elektronen in einer festliegenden positiven Raumladung — hier nur in Gitterstruktur — eingebettet sind, so daß das ganze quasineutral ist. Die unmittelbare Übertragung von (5,6) führt dann zu „Plasmaschwingungen“, die einer optischen Wellenlänge im Ultraviolett entsprechen, welche sich zu

$$\lambda = 431 \sqrt{\frac{A}{q}} \text{ \AA} \quad (5,21)$$

ergibt. Darin bedeutet A das Atomvolumen und q die Anzahl der je Atom abgespaltenen Leitungselektronen. — Falls eine solche Plasmaschwingung in Metallen überhaupt möglich ist, bei der man die klassischen Gleichungen auf das — doch entartete — Elektronengas anwenden darf, müßten also bei einer (5,21) entsprechenden Wellenlänge selektive Anomalien für Absorption und Reflexion des Lichtes zu erwarten sein, trotzdem man vom reinen Wirbelfeld einer ungestörten Lichtwelle zunächst auch nur reine Wirbelverlagerungen der Plasmaelektronen erwarten könnte, die dann also keine Plasmaschwingung ergeben sollten. Eine genauere Analyse zeigt aber, daß das Wirbelfeld des elektrischen Vektors der auffallenden Lichtwelle ein Verlagerungsfeld ergibt, das praktisch ein wirbelfreies Quellenfeld ist, wenn der elektrische Vektor senkrecht auf der Metalloberfläche steht; das hängt ursächlich mit der starken Absorption der Lichtwellen im Metall zusammen. Liegt dagegen der elektrische Vektor in der Oberfläche — also z. B. bei senkrechter Inzidenz — so treten nur Wirbelverlagerungen der Leitungselektronen und damit keinerlei Anregung von Plasmaschwingungen auf. In der Tat zeigten nun ältere Messungen sowohl für Reflexion wie Absorption von Licht bei vielen Metallen im Ultravioletten Anomalien, wie sie nach dieser Vorstellung zu erwarten waren, so daß daraus auf eine gewisse Berechtigung der entwickelten Ansicht geschlossen werden konnte. Durch neuere Messungen von SMAKULA (484) — allerdings anscheinend meist mit ziemlich steilem Einfall — wird diese Vorstellung wieder in Frage gestellt, weil hier die genannten Anomalien nicht auftraten.

VI. Dielektrische und magnetische Eigenschaften des Plasmas.

Dielektrische und magnetische Eigenschaften zeigt das Plasma aus 2 Gründen. Erstens haben die neutralen Moleküle, die angeregten Atome, die Ionen und die angeregten Ionen eigene oder induzierte elektrische und magnetische, die Elektronen nur magnetische Momente, deren mehr oder weniger vollständige Ausrichtung in einem äußeren Feld ähnliche Wirkungen ergeben muß wie im neutralen Grundgas allein. Unterschiede gegen das neutrale Grundgas treten im Plasma dadurch auf, daß die Größen der atomaren Dipole durch den Anregungszustand geändert werden. Von den hierdurch bewirkten dielektrischen und magnetischen

Eigenschaften des Plasmas soll weiterhin jedoch *nicht* die Rede sein. Zweitens treten durch die Verschiebung der freien Plasmaladungen dielektrische und, bei durch äußere Magnetfelder gekrümmten Flugbahnen, auch magnetische Eigenschaften des Plasmas auf, die sich prinzipiell von denen des neutralen Grundgases unterscheiden. Nur diese sollen im folgenden behandelt werden, weil sie unter geeigneten Bedingungen Wirkungen ergeben, die weit größer sind als die der atomaren Dipolmomente.

A. Dielektrische Eigenschaften.

Die Dielektrizitäts-, „Konstante“ ε des Plasmas definieren wir hier in üblicher Weise als

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi, \quad (6,1)$$

wobei χ die Summe der in der Volumeneinheit vom äußeren Feld \mathfrak{E} induzierten Dipolmomente bedeutet; wenn wir das Dipolmoment einer Ladung beim Feld \mathfrak{E} mit \mathfrak{M} bezeichnen, so ist für $\mathfrak{M} \sim \mathfrak{E}$

$$\chi = N \cdot \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{E}} = N \cdot \frac{e\mathfrak{r}}{\mathfrak{E}}, \quad (6,2)$$

wobei \mathfrak{r} die vom Feld \mathfrak{E} bewirkte Verlagerung der Ladung e ist. Wenn mehrere Ladungsträgerarten mit den Konzentrationen N_1, N_2, \dots, N_i auftreten, ist χ gegeben durch $\frac{1}{\mathfrak{E}} \sum_i N_i \mathfrak{M}_i$. Zum Unterschied etwa von quasielastisch genügend fest gebundenen Ladungen ist bei den freien Ladungen des Plasmas das Moment \mathfrak{M} keineswegs nur durch die Feldstärke \mathfrak{E} schon bestimmt; legen wir an ein Plasma ein Gleichfeld an, so wandern die Ladungen in diesem Feld mit der Zeit ansteigend beliebig große Verschiebungsstrecken: Für die Frequenz $\omega = 2\pi\nu = 0$ läßt sich also ein endliches Moment \mathfrak{M} und damit eine Dielektrizitätskonstante gar nicht definieren; genau wie bei einem Elektrolyten deckt hier die Leitfähigkeit alle dielektrischen Eigenschaften zu. Wirkt dagegen ein Wechselfeld $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cdot \sin \omega t$ auf eine *freie* Ladung e mit der Masse m , so ist der aus der Kraft $m \cdot d^2\mathfrak{s}/dt^2 = e \cdot \mathfrak{E}_0 \cdot \sin \omega t$ berechnete Weg \mathfrak{s} eine Schwingung $\mathfrak{s} = -\frac{e}{m\omega^2} \mathfrak{E}_0 \cdot \sin \omega t$. Das induzierte Moment $\mathfrak{M} = e\mathfrak{s} = -\frac{e^2}{m\omega^2} \cdot \mathfrak{E}$ ist also der erzeugenden Feldstärke proportional, aber von *umgekehrten Vorzeichen*. Die aus (6,1) und (6,2) berechnete Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \quad (6,3)$$

[„ECCLESSche Beziehung“ (102)]¹ liegt also für $\omega > \omega_0$ zwischen 1 und 0 und ist stark frequenzabhängig². Wegen der in (6,3) im Nenner stehenden

¹ Siehe auch J. SALPETER: Physik. Z. **14**, 201 (1913); Jb. drahtl. Telegr. **8**, 247 (1914).

² Experimentell gefunden von B. VAN DER POOL: Diss. Utrecht 1920. Siehe z. B. auch L. BERGMANN u. W. DÜRING: Ann. Physik **1**, 1041 (1929).

Masse sind die dielektrischen Eigenschaften vorwiegend durch die freien Elektronen im Plasma bedingt. Nur wenn die Ionenkonzentration sehr viel größer ist als die der Elektronen — wozu wegen der erforderlichen Quasineutralität die Annahme großer Mengen negativer Ionen gehört — kann der Ausdruck $\frac{N e^2}{m}$ für Ionen gegenüber dem für Elektronen bedeutsam werden [G. GOUBAU (176)]. Wegen der nur quadratisch eingehenden Ladung e addieren sich die Wirkungen der einzelnen Ladungen auch bei verschiedenen Vorzeichen. Berücksichtigt man, daß die Elektronen außer ihrer Bewegung im elektrischen Wechselfeld noch eine ungeordnete thermische Bewegung ausführen, so erhält man doch wieder den Ausdruck (6,3). Das gleiche gilt für alle weiter unten abgeleiteten Ausdrücke mit Ausnahme der die Dämpfung behandelnden. Nur dort werden wir also die thermische Bewegung der Elektronen explizit berücksichtigen.

Wenn ein Plasma mit genügend kleinem N — also genügend kleinem ω_0^2 — in den Zwischenraum zwischen 2 Kondensatorplatten gebracht wird, so wird nach (6,3) also der Ladestrom des Kondensators verkleinert. Das ergibt sich anschaulich sofort dadurch, daß der durch freie, pendelnde Ladungen bedingte Strom seiner Phasenlage nach ein induktiver Blindstrom ist und deswegen den eigentlichen kapazitiven Ladungsstrom schwächt; wegen der Massenträgheit folgt die Bewegung der Plasmaladungen verzögert dem angelegten Feld; der von den Plasmaladungen getragene Strom hinkt also der angelegten Spannung nach. Ist dieser induktive Strom der Ladungen größer als der kapazitive Ladestrom der Kondensatorplatten, so wirkt die ganze Anordnung als Induktivität, also als negativer Kondensator. Das ist die Bedeutung der nach (6,3) für großes ω_0 möglichen negativen Dielektrizitätskonstante. Der Zähler in (6,3) muß die Dimension Quadrat einer Frequenz haben; daß er zufällig¹ gleich dem Quadrat der Plasmaeigenfrequenz [vgl. Gleichung (5,6)] ist, besagt nicht, daß etwa die Plasmaladungen mit der Eigenfrequenz quasielastisch an eine Ruhelage gebunden in die Rechnung eingehen; denn bei der Ableitung wurden ja ausdrücklich *freie* Ladungen angenommen. Nimmt man dagegen die quasielastische Plasma-Bindungskraft mit hinzu, so ergibt sich als Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2}, \quad (6,4)$$

ein Ausdruck, der für genügend kleines N mit (6,3) praktisch identisch ist. Ob in einem gegebenen Beispiel mit (6,3) oder (6,4) gerechnet werden muß, hängt nach dem im Abschnitt V Gebrachten von der Art der Elektronenverlagerung ab; ist diese divergenzfrei, gilt (6,3), ist sie rotationsfrei, gilt (6,4); ist sie keines von beiden, so ist eine eindeutige Definition

¹ Das Auftreten des Ausdrucks $\frac{N e^2}{m}$ ist insofern allerdings kein Zufall, als sich aus N , e und m ein Ausdruck der Dimension ω^2 überhaupt nur in dieser Form bilden läßt.

einer Dielektrizitätskonstante selbst für gegebenes N und ω nicht mehr möglich.

Wenn in einer Meßanordnung mit einem plasmaerfüllten Kondensator resonanzartige Erscheinungen auftreten¹, so bedeutet das allerdings noch durchaus nicht, daß eine echte Plasmaresonanz etwa nach (6,4) angestoßen wird². Vielmehr kann eine solche Resonanz durch Zusammenwirken eines bei der verwandten Frequenz ω induktiven Plasmakondensators ($\epsilon < 0$) und irgendeiner parasitären Kapazität der jeweiligen Versuchsordnung zustande kommen. Während aber APPLETON (13, 14, 11) und SIGRIST (477) das Auftreten einer echten Plasmaresonanz lediglich bei inhomogenem Plasma annehmen, glauben die Referenten an die Möglichkeit von Plasmaschwingungen auch bei homogenem Plasma (s. oben Abschnitt V); eine Anregungsmöglichkeit dieser Schwingungen in der Ionosphäre wird weiter unten noch besprochen.

Von größter Bedeutung ist die Dielektrizitätskonstante von ionisiertem Gas für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in der Ionosphäre der Erde. Trifft eine solche Welle der Frequenz ω aus einem nichtionisierten Gas auf die ebene Grenzfläche eines homogenen Plasmas mit N Elektronen in der Volumeneinheit, wobei wir zunächst $\omega_0^2 = \frac{4\pi N e^2}{m} < \omega^2$ annehmen wollen, so ist jedenfalls $\epsilon < 1$, aber noch positiv; der Übergang der Welle vom nichtionisierten in das ionisierte Gas entspricht also wegen der Beziehung $n^2 = \epsilon$ zwischen Brechungsindex n und Dielektrizitätskonstante ϵ dem Übergang in ein optisch dünneres Medium. Es tritt demnach Totalreflexion der Welle ein, wenn der Einfallswinkel α (gegen das Lot gemessen) größer ist als $\text{arc sin } \sqrt{\epsilon}$. Für $\epsilon = 0$ wird also eine Welle selbst bei senkrechtem Einfall total reflektiert, jedenfalls dann, wenn die Plasmaschichtdicke groß ist gegen die Wellenlänge³. Diese Reflektion von Kurzwellen der drahtlosen Telegraphie wird in der Tat beobachtet⁴. Kann die Welle wegen $\epsilon > 0$ in das Plasma eindringen, so ist die Phasengeschwindigkeit $v_p > c$, die Gruppengeschwindigkeit v_g aber stets $< c$. Da eine elektromagnetische Welle mit ihren divergenzfreien elektrischen Feldern auch nur divergenzfreie Elektronenverlagerungen ergibt (jedenfalls dann, wenn sie auf der Strecke λ nur wenig absorbiert wird, Gegensatz optische Absorption durch Metalle, s. oben S. 310), tritt für die Berechnung von ϵ keine

¹ Zum Beispiel v. H. GUTTON u. J. CLÉMENT (188, 189, 190), E. V. APPLETON u. E. C. CHILDS (13), E. V. APPLETON u. F. W. CHAPMAN (14), E. V. APPLETON (11).

² P. O. PEDERSON (399); siehe auch den umfangreichen Bericht von K. K. DARROW (70). — J. RYBNER (451).

³ Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kann — analog wie beim wellenmechanischen Tunneleffekt — ein Teil der Strahlungsenergie das Plasma durchdringen.

⁴ Siehe z. B. das zusammenfassende Referat von W. DIEMINGER in Erg. exakt. Naturwiss. 17, 282 (1938).

Plasmabindungskraft auf; ϵ ist also nach (6,3) zu bestimmen¹. Wird dagegen die Dielektrizitätskonstante im Kondensatorfeld bestimmt und — etwa durch negative Gleichvorspannung der Elektroden gegen das Plasma — dafür gesorgt, daß die schwingenden Plasmaladungen nicht oder nur wenig auf die Elektroden gelangen können, so ist in diesem rotationsfreien Potentialfeld die Plasmabindungskraft wirksam und muß etwa entsprechend (6,4) berücksichtigt werden².

Ist die Elektronenkonzentration im Plasma N so groß, daß $\omega_0^2 \geq \omega^2$ wird, so ist ein Durchgang elektromagnetischer Strahlung ausgeschlossen³. Für die Erscheinungen in der Ionosphäre ist dieser Fall belanglos, weil die Welle schon vorher beim Eindringen in noch nicht ganz so hoch ionisierte Gebiete total reflektiert wird. Zwischen Kondensatorplatten ist die Untersuchung eines solchen Plasmas aber natürlich möglich. Die Resonanzdispersion zeigt im wesentlichen den nach (6,4) vermuteten Verlauf [W. SIGRIST (477)], allerdings durch die bisher völlig vernachlässigte Dämpfung und die notwendigerweise auftretende Plasma-inhomogenität stark verschliffen.

¹ Auf das Fehlen von Plasmabindungskräften für die Vorgänge in der Ionosphäre weist z. B. W. SIGRIST: *Helvet. physica Acta* **10**, 73 (1937) hin, wenn auch mit etwas abweichender Begründung. Die Frage, ob die Plasmabindungskräfte für diesen Fall berücksichtigt werden müssen, hat in der Literatur mehrfach eine Rolle gespielt; siehe z. B. den zusammenfassenden Bericht von H. R. MIMNO in *Rev. Modern Physics* **9**, 1 (1937).

² W. SIGRIST (s. S. 314, Fußnote 1) findet daher die Plasmabindungskraft in einer solchen Anordnung tatsächlich auch wirksam, doch nicht in vollem Umfang; die von ihm vermutete Deutung weist auf die örtliche Inhomogenität der Plasmawolke zwischen den Elektroden als Ursache hin. Die Auswertung von Experimenten mit einer Versuchsanordnung, bei welcher mit einem negativ gegen das Plasma vorgeladenen Kondensator ein Wechselstromfeld in einer Plasmazone erzeugt wird, ist im allgemeinen überhaupt ziemlich kompliziert. Für sehr langsame Frequenzen ist das Plasma einfach ein Leiter, der einen Teil des Kondensatorzwischenraumes kurzschließt, so daß hier die Anordnung als Kondensator wirkt, trotzdem für kleines ω sowohl (6,3) wie (6,4) ein negatives D , also ein induktives Verhalten erwarten lassen. Formel (6,3) und (6,4) waren aber abgeleitet unter der Voraussetzung völlig freier bzw. nur durch die quasielastische Plasmabindungskraft gebundener Elektronen. Erleben innerhalb einer Periode der aufgedrückten Schwingung die Elektronen — z. B. infolge ihrer thermischen Geschwindigkeit — Zusammenstöße mit Gasmolekülen oder merkliche Streuung an Ionen (s. oben Abschnitt III), so ist diese Voraussetzung verletzt; für so langsame Frequenzen wirkt dann das Plasma einfach als Leiter. — Messungen über das Verhalten einer sauberen Versuchsanordnung dieser Art sind bisher anscheinend noch nicht über den ganzen Frequenzbereich veröffentlicht; sie lassen mit steigender Frequenz sehr merkwürdige Übergänge von kapazitiven zu induktiven und wieder zurück zu kapazitivem Verhalten erwarten, das noch durch möglicherweise dabei angeregte Ionen- und Elektronenplasmaeigenschwingungen weiter kompliziert wird.

³ So findet z. B. P. KECK: *Ann. Physik (V)* **15**, 903 (1932) keinen Durchgang einer 4 cm-Welle bei hohen Elektronenkonzentrationen ($N > \approx 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) durch eine Plasmaschicht von 20 cm Dicke.

Eine Dämpfung der Elektronenschwingung erfolgt aus verschiedenen Ursachen. Die schwingenden Elektronen senden z. B. ihrerseits als Dipole elektromagnetische Strahlungsenergie aus (Strahlungsdämpfung). Weit wichtiger als diese Strahlungsdämpfung, weil bei den Frequenzen HERTZscher Wellen um viele Zehnerpotenzen größer, sind aber die Energieverluste, die die schwingenden Elektronen beim Zusammenstoß mit neutralen Gasmolekülen erfahren. Ein elastischer Zusammenstoß zwischen Elektron und Gasmolekül, der die Energie des Elektrons praktisch ungeändert läßt, aber das Elektron in eine andere Flugrichtung ablenkt, bedeutet demnach für die Schwingung einen vollständigen Verlust dieser Elektronenenergie, weil diese aus der geordneten Schwingungsbewegung in eine ungeordnete, also thermische Bewegung übergeht¹. Die Anzahl ν der Zusammenstöße in der Zeiteinheit ist bei geringer Schwingamplitude im wesentlichen durch die thermische Geschwindigkeit w und die freie Weglänge λ mit $\nu = w/\lambda$ gegeben. Hat ein Elektron in der Schwingung eine (kinetische und potentielle) Energie $m v_s^2$, wobei v_s die Effektivgeschwindigkeit seiner harmonischen Oszillation ist und hier — schwache Felder! — als klein gegen die thermische Geschwindigkeit w angenommen wird, so verliert die Schwingung also in der Zeiteinheit pro Elektron eine Energie $\nu \cdot m v_s^2$ durch *Stoßdämpfung*². Man kann diesen Energieverlust *formal* auch als Reibungsverlust der Schwingungsbewegung in einem Kontinuum auffassen, wenn man mit einer geschwindigkeitsproportionalen Reibungskraft $-\rho \cdot v$ rechnet; der Reibungsverlust in der Zeiteinheit ergibt sich dann zu ρv^2 . Wir können also die bekannten Gleichungen eines unter dem Einfluß einer äußeren Wechselkraft schwingenden, reibenden Massenpunktes für die Bestimmung der Größe der tatsächlich im Plasma auftretenden Dipole benutzen, wenn wir als NEWTONschen Reibungskoeffizienten

$$\rho = \nu \cdot m = \frac{w \cdot m}{\lambda} \quad (6,5)$$

ansetzen³. Die elementare Durchrechnung führt dann in bekannter Weise zu einer komplexen Dielektrizitätskonstante und damit zu einer

¹ Die nähere Bedingung für einen *vollständigen* Verlust dieser Energie ist allerdings, daß eine Streuung um den Winkel ϑ ebenso häufig ist wie um den Winkel $\pi - \vartheta$, was exakt z. B. beim Zusammenstoß elastischer Kugeln erfüllt wäre. Siehe darüber H. DÄNZER: Ann. Physik (5) 2, 27 (1929).

² Siehe auch Abschnitt VIII e bezüglich der optischen weitgehend analogen Stoßdämpfung.

³ Die Größe des Zahlenfaktors (hier 1) wird etwas verschieden angegeben. Das ergibt sich schon aus dem engen Zusammenhang zwischen ρ und der Elektronenbeweglichkeit. Für niedrige Frequenzen — Gleichfelder — übt ein Feld \mathcal{E} eine Kraft $e \mathcal{E}$ aus und ergibt eine Geschwindigkeit $b \cdot \mathcal{E}$ und demnach eine der treibenden Kraft $e \mathcal{E}$ dem Betrag nach gleiche Reibungskraft $\rho \cdot b \cdot \mathcal{E}$. Aus $\rho \cdot b \cdot \mathcal{E} = e \mathcal{E}$ folgt für $\rho = e/b$. Unsere Ableitung zeigt, daß wir in (6,5) mit einem nur wenig ändern ρ rechnen, als sich mit b aus (3,3) ergibt ($\alpha = 1$ statt 0,75!).

Dämpfung elektromagnetischer Wellen bzw. beim Kondensatorversuch zur Einführung eines parallel geschalteten Ersatzwiderstandes. Die komplexe Dielektrizitätskonstante ergibt sich zu

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - i \omega \varrho} \quad (6,6)$$

für fehlende Plasmabindungskraft [vgl. Gleichung (6,3)] bzw.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i \omega \varrho} \quad (6,7)$$

bei Berücksichtigung der Plasmabindungskraft [vgl. Gleichung (6,4)]. Wichtig an Gleichung (6,5) bzw. (6,6) oder (6,7) ist für uns hier nur, daß man aus Intensitätsmessungen der „total“reflektierten HERTZschen Wellen eine Möglichkeit zur Bestimmung von ϱ und damit von der Gasdichte ($\lambda!$) in der Ionosphäre hat. Die Übereinstimmung ist größenordnungsmäßig. — Auf die Möglichkeit einer anderen Reibungskraft soll noch kurz hingewiesen werden. Bei der Diskussion der Relaxationsstrecke haben wir schon betont, daß sich infolge der unsymmetrischen DEBYESchen Ladungswolke um eine bewegte Plasmaladung auf diese eine rücktreibende Relaxationskraft ergibt; diese muß, weil die Ausbildung der Ladungswolke um eine schwingende Ladung Zeit erfordert, eine Phasenverschiebung gegen die Schwinggeschwindigkeit aufweisen. Wenn ein Plasma mit relativ sehr viel neutralen Molekülen ($\lambda < D$) vorliegt, kann die Ausbildungszeit der DEBYE-Schicht um eine Plasmaladung aus dem Reibungskoeffizienten der Ionen berechnet werden. Die so berechnete Relaxationskraft entspricht dann tatsächlich vollständig der für starke, verdünnte Elektrolyte ermittelten, frequenzabhängigen Bremskraft¹. Die so entstehende komplexe Dämpfung ist aber für sämtliche in der Ionosphäre auftretende Erscheinungen vernachlässigbar [K. F. NIESSEN (375)], sowohl hinsichtlich des Energieentzuges verglichen mit der Stoßdämpfung Gleichung (6,5), wie für die Amplitude der sich ausbildenden Dipolmomente. Bei Laboratoriumsversuchen könnte sie dagegen vielleicht gelegentlich zu beachten sein.

Besonders interessant ist die Ausbreitung HERTZscher Wellen in einem Plasma, dem gleichzeitig ein homogenes Magnetfeld überlagert wird. Hier treten Wirkungen auf, die weitgehend analog sind zu dem klassischen ZEEMAN-Effekt, und die, wie dort, eine Bestimmung der spezifischen Ladung der im Plasma schwingenden Ladungen und damit ihre Identifizierung als freie Elektronen gestatten [H. GUTTON (186, 187)]. Es ist zu erwarten, daß durch die Überlagerung eines Magnetfeldes das Plasma optisch anisotrop wird, etwa wie ein doppelbrechender Kristall, aber auch, daß sich sehr verwickelte Verhältnisse ergeben, wenn man den allgemeinen Fall betrachtet, in dem Magnetfeld und Strahlrichtung

¹ P. DEBYE und E. HÜCKEL (79), L. ONSAGER (382, 383). Nicht stationärer Fall P. DEBYE und H. FALKENHAGEN (80).

einen beliebigen Winkel miteinander bilden. Wir wollen uns zur Anschaulichmachung daher auf die Durchrechnung von zwei einfachen Fällen beschränken, daß nämlich 1. das Magnetfeld rein longitudinal gerichtet ist, also parallel zum Strahl steht, und 2. auf den rein transversalen Fall mit senkrecht aufeinander stehendem Strahl und Magnetfeld. Dabei wollen wir außerdem von jeglicher Elektronenreibung absehen, so daß keine komplexen Ausdrücke entstehen; die Berücksichtigung der Dämpfung ist im übrigen ganz elementar möglich und bietet prinzipiell nichts Neues.

Ein frei in einem homogenen Magnetfeld fliegendes Elektron wird durch die elektrodynamischen Kräfte bekanntlich ohne Geschwindigkeitsänderung zu einer Wendelbahn abgelenkt, deren Achse die Richtung des Magnetfeldes hat. Die Umlauf(kreis)frequenz ist dabei unabhängig von seiner Geschwindigkeit

$$\omega_H = \frac{eH}{mc} \quad (6,8)$$

mit e — wie immer — im elektrostatischen Maß. Wir betrachten nun zuerst den longitudinalen Fall.

Es ist aus Symmetriegründen plausibel, daß sich hier besonders einfache Verhältnisse ergeben, wenn wir den Durchgang einer zirkular polarisierten Welle betrachten, bei der sich also der elektrische und der magnetische Vektor mit der Schwingungsfrequenz um die Strahlrichtung als Achse drehen, ohne ihre Amplitude zu ändern. — Den Drehsinn (rechtsdrehend oder linksdrehend) wollen wir so benennen, wie er sich bei Betrachtung in der Fortpflanzungsrichtung zeigt.

Wenn eine solche Welle auf ein freies Elektron in einem zunächst noch magnetfeldfreien Raum wirkt, so beschreibt das Elektron eine Kreisbahn im Drehsinn und mit der Umlauffrequenz der Welle. Dieses Verlagerungsfeld ist dem elektrischen Wirbelfeld der Welle nach Größe und Richtung proportional und damit selbst quellenfrei; es treten also keine Plasmabindungskräfte auf; wir rechnen also analog der Gleichung (6,3) mit freien Elektronen. Sei \mathfrak{E} der Betrag der Feldstärke und ω die Frequenz, so ergibt sich der Bahnkreisradius r aus der Forderung, daß die Zentrifugalkraft $mr\omega^2$ entgegengesetzt gleich der elektrostatischen Kraft $e\mathfrak{E}$ sein muß: $r = -\frac{e\mathfrak{E}}{m\omega^2}$. Entsprechend Gleichung (6,1) und (6,2) wird dann bei N Ladungen in der Volumeneinheit die Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + 4\pi N \cdot e r / \mathfrak{E} = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$$

genau wie Gleichung (6,3).

Wenn nun ein longitudinales Magnetfeld vorhanden ist, so wird die Zentrifugalkraft nicht allein von der elektrischen Feldstärke der Welle kompensiert, sondern es tritt als weiteres Glied die elektrodynamische Kraft $\frac{e v H}{c}$ hinzu, die je nach dem Drehsinn der Welle — und damit

des Elektrons — die elektrostatische Kraft verstärkt oder schwächt. Aus der Bedingung $-m v \omega^2 = e \mathcal{E} \pm \frac{e v H}{c} = e \mathcal{E} \pm \frac{e r \omega H}{c}$ ergibt sich dann die Dielektrizitätskonstante zu

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 \pm \omega \omega_H}, \quad (6,9)$$

wobei das obere Vorzeichen gilt, wenn der Drehsinn der Welle und der Drehsinn, mit dem ein freies Elektron im Magnetfeld kreist, übereinstimmen, das untere, wenn sie einander entgegengerichtet sind.

Schickt man also eine linear polarisierte Welle in Richtung eines Magnetfeldes durch ein homogenes Plasma, so ist für die beiden entgegengesetzt zirkular polarisierten Wellen, in die man die lineare Welle aufspalten kann, die Dielektrizitätskonstante und damit auch Brechungsindex und Fortpflanzungsgeschwindigkeit verschieden. Nach Wiederaustritt aus dem Plasma haben die beiden zirkularen Wellen also einen Phasenunterschied und setzen sich daher im allgemeinen nicht wieder zu einer linear, sondern zu einer elliptisch polarisierten Welle zusammen, wobei die große Achse um einen Winkel gegen die einfallende lineare Welle verdreht ist. Dieser „Magneto-optische FARADAY-Effekt“ ist vorhanden, z. B. P. KECK (236); Erfahrung und Theorie sind in gutem Einklang.

Auch bei der Behandlung des Durchgangs einer elektromagnetischen Welle *senkrecht* zu einem homogenen Magnetfeld durch ein Plasma empfiehlt es sich, von bestimmten Polarisationszuständen der einfallenden Welle auszugehen, in die man sich eine beliebige Welle ja zerlegt denken kann. Wenn wir in Strahlrichtung auf ein im Magnetfeld kreisendes Elektron blicken, sehen wir hochkant auf seine Kreisebene; das Elektron erscheint als linear schwingender Dipol. Wir gehen also zweckmäßig von zwei linear polarisierten Wellen aus, bei denen der elektrische Vektor entweder a) in Richtung des überlagerten Magnetfeldes schwingt oder b) senkrecht dazu in Richtung der Elektronendipole. Der Fall a) kann sich nicht von dem Fall unterscheiden, in dem ein Magnetfeld überhaupt nicht vorhanden ist: Ein in Magnetfeldrichtung schwingendes Elektron erfährt ja keinerlei elektrodynamische Kräfte. Für diesen „ordentlichen“ Strahl gilt also Gleichung (6,3).

Schwingt aber der elektrische Vektor der Welle senkrecht zum Magnetfeld, so erteilt dieser den Elektronen im Plasma auch periodische Geschwindigkeiten senkrecht zum Magnetfeld, so daß elektrodynamische Kräfte wirksam werden. Diese Kräfte stehen senkrecht zum Magnetfeld und senkrecht zum elektrischen Vektor der Welle, also longitudinal, d. h. parallel zur Strahlrichtung. Diese Kräfte bewirken, daß die Elektronen abwechselnd in Strahlrichtung und gegen die Strahlrichtung verlagert werden: Es entsteht ein *Kompressionsfeld* im Elektronengas mit sich im Abstand einer halben Wellenlänge abwechselnden Zonen erhöhter und erniedrigter Elektronendichte. Dieses Verlagerungsfeld

ist aber bei einer ausgedehnten ebenen Welle ein reines rotationsfreies Quellenfeld. Für die longitudinale Verlagerung und auch nur für diese müssen wir daher die quasielastischen Plasmabindungskräfte [s. oben Abschnitt V, Gleichung (5,5)] berücksichtigen¹. In diesem Fall wird also die Elektronenplasmaeigenschwingung unmittelbar angeregt, trotzdem das ursprüngliche erregende elektrische Feld der Welle divergenzfrei ist.

Die Fortpflanzungsrichtung der Welle möge die z -Richtung sein; das Magnetfeld vom Betrag H stehe in y -Richtung, und die Welle sei linear polarisiert, so daß der elektrische Vektor \mathfrak{E}_x in der x -Richtung schwingt. Die Bewegungsgleichungen für das Elektron lauten dann — mit über die Koordinaten gesetzten Punkten als Symbole für Differentiationen nach der Zeit:

$$m \ddot{x} = e \cdot \mathfrak{E}_x \pm \frac{eH}{c} \dot{z} \quad (6,10)$$

= Feldkraft + elektrodynamische Kraft

$$m \ddot{z} = -m\omega_0^2 \cdot z \mp \frac{eH}{c} \dot{x} \quad (6,11)$$

= quasielastische Plasmabindungskraft +
elektrodynamische Kraft.

Dabei gilt, je nach der Richtung des Magnetfeldes, entweder das obere oder das untere Vorzeichen. Unter der Annahme, daß die Bewegungen rein periodisch mit der Wellenfrequenz ω erfolgen, setzen wir $x = \xi e^{i\omega t}$ und $z = \zeta e^{i\omega t}$, führen die Differentiationen durch und lösen nach x auf. Wir erhalten

$$x = -\frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E}_x \frac{1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}}{\left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right) - \frac{\omega_H^2}{\omega^2}} \cdot \frac{1}{\omega^2}$$

und somit als Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon = -1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \cdot \frac{1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}}{1 - \frac{\omega_0^2 + \omega_H^2}{\omega^2}}, \quad (6,12)$$

und zwar trotz der beiden Vorzeichen in (6,10) und (6,11) nur eine Lösung. Der Brechungsindex dieses „außerordentlichen“ Strahles unterscheidet sich also von dem des „ordentlichen“ Strahles.

Ein longitudinales Magnetfeld trennt eine Welle demnach in zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte auf, ein transversales spaltet sie in zwei aufeinander senkrecht stehende linear polarisierte Wellen mit jeweils anderen Brechungsindices.

¹ Über Eigenfrequenzen in Plasmen im Magnetfeld siehe auch TH. V. IONESCU: C. r. Acad. Sci. Paris 203, 57 (1936).

Der allgemeine Fall mit beliebigem Winkel zwischen Magnetfeld und Strahlrichtung läßt sich genau so behandeln; auch die Hinzunahme eines Reibungsgliedes ϱ [s. oben Gleichung (6,5)] bietet keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten. Das allgemeine Resultat ergibt eine Aufspaltung in zwei elliptisch polarisierte Wellen mit aufeinander senkrecht stehenden großen Achsen und mit einem für beide Wellen gleichen Achsenverhältnis.

Der komplexe Brechungsindex ist

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \cdot \frac{1}{1 - i\nu/\omega - \frac{\omega_T^2/\omega^2}{2(1 - \omega_0^2/\omega^2 - i\nu/\omega)} \left[1 \pm \sqrt{1 + 4 \frac{\omega_L^2 \omega^2}{\omega_T^2} \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} - i \frac{\nu}{\omega}\right)^2} \right]}$$

darin bedeuten

$$\omega_T = \frac{e H_T}{m c}; \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m}}$$

$$\omega_L = \frac{e H_L}{m c}; \quad \nu = \frac{w}{\lambda}$$

H_T = Transversalkomponente }
 H_L = Longitudinalkomponente } des Magnetfeldes.

Die übrigen Bezeichnungen sind die gewohnten. Gleichung (6,13) enthält alle schon berechneten Fälle als Grenzfälle mit. Der außerordentliche Strahl — die Benennung ergibt sich durch Übergang in den rein transversalen Fall, für den wir diese dort naheliegende Bezeichnung angeben — hat für $\omega > \omega_H$ den kleineren Brechungsindex. Gleichung (6,13) ist im wesentlichen die APPLETON-HARTREESCHE Formel (9, 204) [s. auch G. BREIT (43)], die sie jedoch auf anderem Wege abgeleitet haben und die vor allem den LORENTZSCHEN Polarisationsfaktor mit berücksichtigt haben, dessen Fortlassung jedoch gerechtfertigt erscheint [C. G. DARWIN (72)]. Der Drehsinn der elliptisch polarisierten Strahlen ergibt sich anschaulich stets aus dem Übergang in den rein longitudinalen Fall. Es treten also jeweils 2 Brechungsindices auf; das Plasma ist doppelbrechend. Da wir jede auftreffende Welle aus passend gewählten rechts- und linksdrehend elliptisch polarisierten Strahlen zusammensetzen können, enthält die hier gegebene Beschreibung der Wellenfortpflanzung bereits alle möglichen Fälle.

Die allgemeine Diskussion dieser Formel (39, 153, 175, 354, 504, 505) ist wegen der vielen unabhängigen Parameter (ω , ω_0 , ω_T , ω_L und ν) außerordentlich kompliziert; wir gehen daher darauf im einzelnen nicht ein. Ihre große Wichtigkeit liegt in der Deutung der beim Durchgang HERTZSCHER Wellen durch die Ionosphäre im erdmagnetischen Feld auftretenden Erscheinungen. Die Grenze zwischen Kurzwellen und gewöhnlichen Radiowellen wird durch die Werte von ω_H und ω_0 , wie sie in der Ionosphäre auftreten, bestimmt. Dadurch, daß sich die Ionosphäre aus verschiedenen Schichten mit verschiedenen Konzentrationen N und Stoßzahlen ν zusammensetzt, werden die Erscheinungen äußerst unübersichtlich; es

scheint aber, als ob die Vorgänge sich jedenfalls prinzipiell aus den hier gebrachten Vorstellungen über die dielektrischen Eigenschaften des Plasmas heraus verstehen lassen. Die Berechnung der Wellenfortpflanzung durch ein stetig inhomogenes Medium, wie es die Ionosphäre darstellt, ist sehr umständlich. Man kann Näherungslösungen bekommen, indem man sich die Ionosphäre in einzelne parallele, homogene Schichten zerlegt denkt¹. Damit sind die Echoerscheinungen HERTZscher Wellen weitgehend verständlich geworden²; für nähere Angaben müssen wir auf die Spezialliteratur³ hinweisen. Erwähnen wollen wir noch, daß aus dem Polarisationsgrad der reflektierten Wellen die Größe des Erdfeldes in 200 km Höhe mit 0,42 Gauß durchäus im Einklang mit der Theorie gemessen werden konnte. Es scheint für die niedrigste Schicht der Ionosphäre, in der natürlich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten negativer Ionen besonders groß ist, nicht mehr zulässig zu sein, die dielektrischen Wirkungen der Ionen gegenüber denen der Elektronen völlig zu vernachlässigen [G. GOUBAU (176)]. Auch im Laboratoriumsversuch sind Wirkungen negativer Ionen vermutet [V. P. МИУ (350)]. Hierauf näher einzugehen, würde aber ebenfalls den Rahmen des Referates überschreiten.

B. Magnetische Eigenschaften.

Wie schon eingangs dieses Kapitels erwähnt, sollen hier nur diejenigen magnetischen Eigenschaften behandelt werden, die sich aus der Bahnkrümmung der fliegenden Plasmaladungen unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes ergeben, nicht aber diejenigen, die durch Ausrichtung schon vorhandener oder induzierter Dipolmomente der einzelnen Plasmapartner selber entstehen. Wegen der stärkeren Krümmung der Elektronenflugwege gegenüber derjenigen der Ionenbahnen beruhen diese magnetischen Eigenschaften des Plasmas so gut wie ausschließlich auf der Beeinflussung der Elektronenbahnen.

Wird einem Plasma ein äußeres magnetisches Feld überlagert, so fliegen die einzelnen Plasmaladungen auf Kreis- bzw. Wendelbahnen; diese Bahnen stellen stromumflossene Flächen und daher Dipolmomente dar von solcher Richtung, daß sie, unabhängig vom Vorzeichen der Ladung, das Plasma diamagnetisch machen müßten. Bei niedrigem Druck, also großer freier Weglänge bzw. bei hohen Magnetfeldern sind die durchlaufenen Bahnen Vollkreise; ist die freie Weglänge vergleichbar oder kleiner als der Bahnradius, so sind die die Dipolmomente der Bahnen

¹ Siehe z. B. K. FÖRSTERLING und H. LASSEN (153).

² Siehe z. B. die Arbeiten E. V. APPLETON: Quart. J. roy. met. Soc. Suppl. 62, 22 (1936); Nature (Lond.) 136, 52 (1935); Proc. roy. Soc. Lond. A 126, 542 (1930). E. V. APPLETON u. R. NAISMITH: Proc. roy. Soc. Lond. A 150, 685 (1935). E. V. APPLETON u. INGRAM: Nature (Lond.) 136, 548 (1935).

³ Zum Beispiel aus dem zusammenfassenden Bericht von W. DIEMINGER: Erg. exakt. Naturwiss. 17, 282 (1938). Siehe auch (402, 575, 573, 574, 575, 172, 183, 579, 357, 59).

bestimmenden Flächenstücke aus 2 Kreisbogen der Länge λ zusammengesetzt.

Ein mit homogenem isothermen Plasma erfüllter Kasten, dessen Wände ebenfalls auf Plasmatemperatur gehalten werden, sollte also diamagnetisch sein, wenn lediglich die Bahnmomente der kreisenden Ladungen im Plasmainnern wirksam wären (s. Abb. 4, Bahnen im Uhrzeigersinn). Wie jedoch BOHR (37) zeigte, tritt am Rand des vom Plasma eingenommenen Gebietes ein *entgegengesetzter* Ringstrom auf, der sich aus den unvollständig durchlaufenen Kreisbahnen derjenigen Elektronen zusammensetzt, die infolge ihrer Randnähe nicht mehr ihre ganze Kreisbahn im Plasmainnern durchlaufen können und die im thermischen

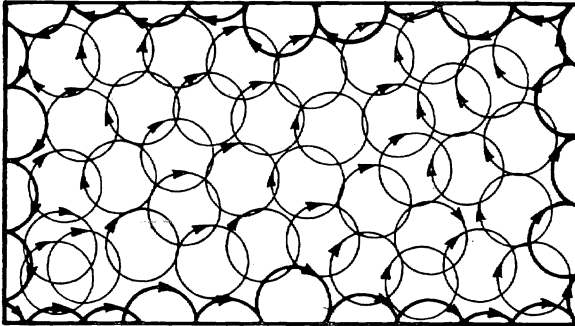


Abb. 4. Diamagnetische Bahnmomente und — stark ausgezogen — paramagnetischer Randstrom.

Gleichgewicht daher an der Plasmagrenzschicht zurückgeworfen werden (stark ausgezogene Kreisbahnstrecken in Abb. 4 ergeben insgesamt Umlauf gegen den Uhrzeiger). Wenn — im thermischen Gleichgewicht — die Konzentration der Elektronen am Rand ebenso groß ist wie in der Mitte des Plasmas, so heben sich klassisch die magnetischen Wirkungen der diamagnetischen Bahnmomente im Innern und die Wirkung des entgegengesetzt umlaufenden, also ein paramagnetisches Moment ergebenden Randstroms gerade auf. Es ist diese Aufhebung der magnetischen Momente eine Folge des viel allgemeineren Satzes, daß die klassische Mechanik im thermischen Gleichgewicht überhaupt keinen Platz für magnetische Eigenschaften hat [H. A. LORENTZ (333)]. Dementsprechend kann ein Gas, das in einem Kasten eingeschlossen ist und auf so hohe Temperaturen gebracht wird, daß es ionisiert und damit ein Plasma wird, keinerlei Bahndiamagnetismus zeigen, genau so wenig, wie ein Bahndiamagnetismus der Leitungselektronen in einem Stück Metall nachzuweisen ist ¹.

¹ Mehr formal, aber sehr viel allgemeiner läßt sich die Situation auch folgendermaßen beschreiben. Durch die Bahnkrümmung der fliegenden Plasmaladungen in einem zeitlich konstanten Magnetfeld wird keinerlei Veränderung der magnetischen Eigenschaften des Gases erzielt, da die Elek-

Wenn das Plasma aber nicht in einem statischen Gleichgewichtszustand besteht, wenn also z. B. die aus dem Plasma auf die Wand auftreffenden Ladungsträger nicht reflektiert, sondern von der Wand absorbiert werden, so kann der paramagnetische Randstrom nicht entstehen. Die diamagnetischen Bahnmomente werden nicht mehr kompensiert, so daß ein solches Plasma also stark diamagnetisch sein muß. Um einen solchen Zustand stationär zu halten, müssen allerdings die an der Wand verloren gehenden Ionen dauernd durch Ionisationsprozesse — etwa durch eine Entladung — im Plasmavolumen neu gebildet werden. Das ist aber gerade der Fall bei der positiven Säule einer Niederdruckentladung, die etwa in einem langen, zylindrischen Glasrohr aufrecht erhalten wird und der ein axiales Magnetfeld überlagert wird. Hier fängt die Glaswandung alle oder doch einen großen Teil der aus dem Volumen auf sie zuströmenden Ladungsträger auf [W. SCHOTTKY (473, 474), W. SCHOTTKY und I. v. ISSENDORF (475)] und unterbindet damit das Auftreten eines paramagnetischen Wandstromes. In der Tat ist ein solches Plasma stark diamagnetisch [M. STEENBECK (498)]. Da mit steigendem Magnetfeld der Krümmungsradius der Elektronenbahnen und damit die vom Elektron umflogene Fläche immer kleiner wird, nimmt das diamagnetische Bahnmoment eines Elektron mit steigendem Feld ab; der Diamagnetismus des Plasmas wird entsprechend bei hohen Feldstärken kleiner, so daß hier das Plasma *differential paramagnetisch* ist, absolut genommen aber diamagnetisch bleibt (s. Abb. 5). Bei kleinen Feldstärken, bei denen der Bahnkrümmungsradius groß ist gegen die freie Weglänge bzw. die Relaxationsstrecke der Elektronen, steigt dagegen das Bahnmoment mit steigendem äußeren Magnetfeld linear an¹. Das Experiment zeigt qualitativ das erwartete Verhalten (Abb. 5), zahlenmäßig besser als größenordnungsmäßig. Ein Rückschluß auf die Plasmakenngrößen ist aus derartigen Messungen möglich; doch fehlt vorerst noch eine quantitativ genügend weit ausgeführte Theorie.

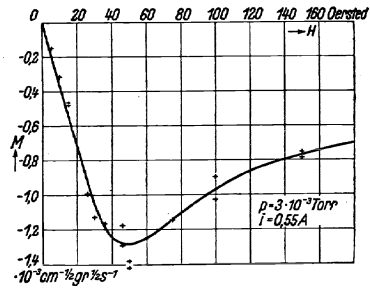


Abb. 5. Magnetische Momentendichte M in einem Hg-Plasma, abhängig vom Magnetfeld H (498).

tronen und Ionen aus dem Magnetfeld keine Energie aufnehmen können. Dieser Tatbestand ist allerdings nur zutreffend im Rahmen der klassischen Theorie. Nach der Quantentheorie muß die *Larmor*-Bewegung der Plasmateilchen gequantelt werden, so daß also auch die Energie gequantelt wird. Damit wird aber die Energie selbst eine Funktion des Magnetfelds. Diese Veränderung führt gemäß der Formel $E - E_0 = 1/2 \chi H^2$, demnach zu einer endlichen diamagnetischen Suszeptibilität χ der Elektronenbahnbewegung.

¹ Das von zwei Kreisbogen der Länge λ mit dem Krümmungsradius R eingeschlossene Flächenstück steigt für $\lambda \ll R$ an, wenn die beiden Bogen sich mit abnehmendem R , also zunehmendem H weiter ausbauchen.

Das hier beschriebene Experiment läßt sich übrigens auch auf andere Weise deuten, die allerdings letzten Endes mit der zunächst gebrachten Erklärung doch identisch ist. Es fließt hier dauernd eine Strömung von Ladungen beider Vorzeichen vom Volumeninnern an den Plasmarand. Diese radiale Strömung wird durch das axiale Magnetfeld in tangentialer Richtung abgelenkt, und zwar für Ladungen verschiedener Vorzeichen in entgegengesetzten Richtungen. Diese tangentialen Bewegungskomponenten der Ladungen ergeben insgesamt zirkuläre Ströme, die in axialer Richtung ein magnetisches Moment erzeugen, und eben dieses magnetische Moment, das sich *additiv* aus den Trägerströmen der beiden Vorzeichen zusammensetzt, bedingt den induzierten Diamagnetismus des Plasmas. Diese Vorstellung macht besonders anschaulich, daß die bahndiamagnetischen Eigenschaften des Plasmas an einen Nichtgleichgewichtszustand gebunden sind und einen ständigen radialen Diffusionsstrom voraussetzen.

Diese Deutung schließt sich eng an die des CORBINO-Effektes (65, 370) an, bei welchem ein radialer elektrischer Stromfluß in einen Kreiszyylinder unter dem Einfluß eines axialen Magnetfeldes eine tangentiale HALL-Spannung ergibt, die dann ihrerseits einen zirkulären Strom zur Folge hat und ein magnetisches Moment ergibt¹.

Es liegt sehr nahe, die HALL-Spannung in einem stromdurchflossenen Plasma unmittelbar zu messen, und das ist auch in einer großen Zahl vor allem älterer Arbeiten² geschehen. Trotzdem an sich (wegen der gegenüber Metallen viel geringeren Elektronenkonzentration und damit wegen der bei gleicher Stromdichte viel größeren gerichteten Geschwindigkeiten der Elektronen) ziemlich große HALL-Spannungen im Plasma auftreten müßten, sind die Störungen bei den Spannungsmessungen so groß, daß die erhaltenen Resultate hinsichtlich ihrer Auswertbarkeit immer ziemlich unbefriedigend blieben. Die Störungen liegen einmal in der unverhältnismäßigen Größe des nicht ausreichend konstanten „Kontaktpotentials“ Sonde-Plasma (s. oben Abschnitt I) und weiter in der starken Beeinflussung des Entladungsstromes und damit des Plasmas selber durch ein überlagertes Magnetfeld. Die meisten Messungen sind daher auch nicht an einem Gasentladungsplasma gemacht worden, sondern an dem Plasma im heißen Gas einer Flamme, das sich unabhängig vom Stromdurchgang bildet und daher durch ein überlagertes

¹ Ein grundsätzlicher Unterschied gegen den CORBINO-Effekt besteht allerdings darin, daß beim CORBINO-Effekt wie eben stets beim HALL-Effekt die beiden entgegengesetzten Trägerströme sich schwächen, also nur einen Differenzeffekt geben, während in dem behandelten Plasmabeispiel ihre Wirkungen sich addieren, also einen Summeneffekt liefern. Das liegt letzten Endes daran, daß in einem *elektrischen* Strom positive und negative Ladungen in entgegengesetzten Richtungen fließen, während sie in der hier vorliegenden elektrisch wirkungslosen ambipolaren *Diffusionsströmung* gleichgerichtet wandern.

² H. A. WILSON (548, 549), J. J. THOMSON (512), E. MARX (342), H. A. WILSON (550), J. S. WATT (534), P. E. BOUCHER (42); siehe auch H. SIRK (478).

Magnetfeld kaum beeinflusst wird. Vielleicht ermöglichen es die neueren Untersuchungen über die Trägerbewegung im Magnetfeld¹ aber doch noch einmal, eine so unmittelbar am Stromtransport angreifende Wirkung wie den HALL-Effekt erfolgreicher als bisher zur Vertiefung unserer Kenntnisse über das Plasma auszunutzen.

Wir haben uns bisher nur mit dem wegen des Nichtgleichgewichtes erst möglichen klassischen Bahndiamagnetismus eines Plasmas befaßt. Wenn ein solcher überhaupt auftritt, so ist er dann auch meist weitaus größer als die auch im Gleichgewichtszustand möglichen quantentheoretischen Wirkungen. Das liegt daran, daß dem klassischen Bahnmoment eine umschlossene Fläche entspricht, die einen Umfang von der Größenordnung der freien Weglänge haben kann; dagegen geben quantentheoretische Effekte für eine Ladung stets nur Momente von der Größenordnung eines BOHRschen Magnetons $eh/4mc$, und das entspricht einer viel kleineren umflogenen Bahnfläche von nur atomaren Dimensionen. Es haben die Elektronen, wie wir aus den Atomspektren und vielen anderen Tatsachen wissen, ein eigenes magnetisches Moment dieser Größe. Es wurde von LANDAU² und L. POSENER³ nachgewiesen, daß dieses Eigenmoment einen Paramagnetismus erzeugt, der dem quantentheoretischen Diamagnetismus der Bahn überwiegt (s. Fußnote 1 auf S. 323), und zwar derart, daß im thermischen Gleichgewicht pro Elektron ein magnetisches Moment von der Größe $\frac{2}{3}$ BOHRsches Magneton übrig bleibt. Insgesamt also müßte das Plasma im völligen Gleichgewichtszustand paramagnetisch sein. Es wäre allerdings möglich, daß sich hier noch irgendwelche diamagnetische Eigenschaften in ähnlicher Weise überlagern wie im Falle des Wismut und einiger anderer Metalle.

Ob allerdings die quantentheoretischen magnetischen Eigenschaften eines Gleichgewichtsplasma überhaupt beobachtet werden können, ob sie nicht vielmehr durch die größenordnungsmäßig größeren klassischen Wirkungen stets überdeckt werden, die sofort auftreten, wenn das Plasma nicht im völligen Gleichgewichtszustand vorliegt, ist wohl fraglich.

VII. Berücksichtigung der individuellen Atomeigenschaften.

Wir gehen nunmehr auf die Eigenschaften eines Plasmas ein, welche aus den individuellen Eigenschaften seiner atomaren Bestandteile erwachsen. Wie im Abschnitt I ausgeführt, ist ein Plasma ein Gas, in welchem außer den ungeladenen Atomen bzw. Molekülen sich ständig noch angeregte Atome, Ionen und Elektronen in merklicher Konzentration befinden, und in dem eine gewisse Strahlungsdichte vorhanden ist. Die Realisierungsmöglichkeiten einer derartigen gasförmigen Substanz sind vielgestaltig⁴; die übersichtlichste ist wohl die Erhitzung eines beliebigen

¹ L. TONKS und W. P. ALLIS (521), W. A. ALLIS und H. W. ALLEN (2), A. SLUTZKIN (483).

² L. LANDAU: Z. Physik 64, 629 (1930).

³ L. POSENER: Z. Physik 75, 809 (1932).

⁴ Siehe hierzu Abschnitt I.

Gases auf hohe Temperatur, praktisch auf einige 1000°. Das Plasma stellt demnach einen Zustand eines Gases dar, welches sich durch einen höheren Energieinhalt gegenüber dem eines normalen Gases auszeichnet. Dementsprechend läßt sich der Plasmazustand nur aufrechterhalten, wenn dafür gesorgt wird, daß jeglicher Energieverlust unmöglich gemacht oder ständig nachgeliefert wird. Bei der Erhitzung in einem allseitig geschlossenen Ofen hat man die erste Möglichkeit, bei der Herstellung des Plasmazustandes durch eine Gasentladung die zweite.

Die Überführung eines normalen Gases, wie es etwa bei Zimmertemperatur vorliegt, in ein Plasma mit seinen durchaus neuen Eigenschaften geschieht bei Temperaturerhöhung in leicht verfolgbare Weise. Wir betrachten der Einfachheit halber ein Atomgas mit den Anregungsenergien $E_1 \dots E_k$ und der Ionisierungsenergie E^* . Solange $kT \ll E_1 \dots E_k$ ist, wird bei den Stößen der Atome gegeneinander lediglich kinetische Energie ausgetauscht. Sobald jedoch kT vergleichbar mit $E_1 \dots E_k$ wird, erfolgt die Bildung angeregter Atome. Sobald kT vergleichbar ist mit $(E^* - kT \ln p)$, wobei p der Druck ist, wird die Ionisation der Atome, d. h. die Entstehung geladener Teilchen einsetzen. Die Anregung der Atome hat gleichzeitig die Emission von Strahlung zur Folge. Liegt statt des Atomgases ein komplizierteres, etwa 2atomiges vor, so treten mehr Wechselwirkungsmöglichkeiten auf. Wir wollen im folgenden das Plasma als hocheerhitztes Gas auffassen und zunächst, im Abschnitt VIII, den Fall des vollständigen termischen Gleichgewichtes in einem solchen Gas, das sogenannte isotherme Plasma, betrachten. In dem letzten Abschnitt unseres Berichtes, IX, gehen wir dann auf die Eigenschaften eines nichtisothermen Plasmas ein.

Die Berücksichtigung individueller Eigenschaften liefert uns experimentell einige weitere Möglichkeiten zur Ermittlung der ein Plasma kennzeichnenden Größen, beispielsweise der Konzentrationen der angeregten Atome, der Ionen und der Temperaturen der Energieformen (s. IXa). Diese Verfahren sind sämtlich optischer Art.

Quantitative Absorptionsmessungen erlauben, wenn der Absorptionskoeffizient aus den Atomkonstanten berechnet oder experimentell ermittelt werden kann, die Absolutzahl der in einer Schicht absorbierenden Atome zu bestimmen (276, 277, 422, 540, 179, 180, 572, 259, 278, 464, 264). Bei derartigen Absorptionsmessungen am Plasma stört die Eigenemission desselben, deren Einfluß durch optische Kunstgriffe erfaßt (345) oder beseitigt (179) werden kann. Im Plasma von Entladungen bei kleinen Drucken kann man die Konzentration der metastabilen Atome dadurch bestimmen, daß man die Entladung mit Wechselstrom betreibt und die Absorptionsmessung während der sogenannten „Dunkelpause“ (132) ausführt (346, 347, 91). Die eleganteste Lösung stellt allerdings die „Wechsellichtmethode“ dar, bei welcher in einem stationären Plasma moduliertes Licht zur Absorption gelangt und die Trennung des Eigenlichtes (Gleichlicht) vom Licht der Absorptionslichtquelle (Wechsellicht) hinter einer Photozelle auf elektrischem Wege erfolgt (226, 264).

Anomale Dispersion. Nach der Dispersionstheorie nimmt der Brechungsindex auf der langwelligen Seite einer Absorptionsstelle stark zu, auf der kurzwelligen stark ab, wobei eine quantitative Beziehung zwischen der Änderung des Brechungsindex und der Größe \mathfrak{N} besteht¹. \mathfrak{N} ist mit den Konzentrationen der Atome im oberen (N_k) und unteren (N_i) Term der Absorptionslinie durch die Beziehung verbunden (279, 280, 276, 277):

$$\mathfrak{N} = N_i \cdot f_{ki} \left(1 - \frac{N_k}{N_i} \cdot \frac{g_i}{g_k} \right), \quad (7.1)$$

wobei g_i, g_k die statistischen Gewichte der Terme (s. VIIIa), f die Oszillatorstärke des Überganges (s. VIIIc) sind.

Die Bestimmung des Verlaufes des Brechungsindex erfolgt meist mit einem Interferenzapparat nach JAMIN und ROSCHDESTWENSKY (444, 445).

Der Methode der anomalen Dispersion verdanken wir die zuverlässigsten Messungen der Konzentrationen angeregter Atome.

Messungen in Emission. In optisch dünner Schicht [keine Reabsorption (s. Abschnitt IX b)] ist die Emission J_{nm} pro cm^3 von N_n angeregten Atomen gegeben durch:

$$J_{nm} = N_n A_{nm} \cdot h \nu_{nm}, \quad (7.2)$$

wenn n der Ausgangs-, m der Endterm der Emission, A_{nm} die Übergangswahrscheinlichkeit und ν_{nm} die ausgestrahlte Frequenz ist. Die Messung der Absolutintensität einer Linie liefert uns also bei bekanntem A_{nm} ² eine Möglichkeit zur Bestimmung der Konzentration angeregter Atome. Absolutmessungen an einzelnen Spektrallinien sind aus Intensitäts- und Eichungsgründen außerordentlich schwierig und wurden deshalb nur selten durchgeführt (191—193, 565, 391, 208, 111, 112, 269, 267, 268, 447, 338).

Etwas einfacher verhalten sich Messungen der Intensitätsverhältnisse zweier oder mehrerer Linien. Im Falle des isothermen Plasmas gilt die Beziehung (s. VIIIa):

$$\frac{J_{nm}}{J_{kr}} = \frac{N_n}{N_k} \cdot \frac{A_{nm}}{A_{kr}} \cdot \frac{\nu_{nm}}{\nu_{kr}} = \frac{g_n}{g_k} \cdot e^{-\frac{E_n - E_k}{kT}} \cdot \frac{A_{nm}}{A_{kr}} \cdot \frac{\nu_{nm}}{\nu_{kr}}, \quad (7.3)$$

wenn E_n und E_k die Anregungsenergien der beiden Ausgangsterme der Emission sind. Gleichung (7,3) liefert also ein Verfahren, die Temperatur des isothermen Plasmas zu bestimmen.

Über die Bedeutung der entsprechenden Größe „ T “ für den Fall eines nichtisothermen Plasmas wird im Abschnitt IXa berichtet.

Die Brauchbarkeit aller solcher Messungen in Emission hängt davon ab, wie gut eine Reabsorption vermieden ist, da sich andernfalls die A_{nm} in schwer übersehbarer Weise verändern³ (s. Abschnitt IXb).

¹ Vgl. hierzu: A. UNSÖLD: Physik der Sternatmosphäre. Berlin 1938. A. C. G. MITCHELL u. M. W. ZEMANSKY: Resonance Radiation. Cambridge 1934. — M. BORN: Optik. Berlin 1933.

² Eine Zusammenstellung der bisher bekannten Werte A_{nm} findet sich bei (355, 246, 527).

³ Vgl. hierzu (278, 377, 355, 527).

Mit Hilfe dieser Verfahren, hauptsächlich aus dem Intensitätsverlauf der Rotationslinien von Molekülbanden (VIII a), sind eine große Anzahl von Temperaturbestimmungen in Plasmen durchgeführt worden (395, 388, 390, 387, 393, 385, 389, 392, 394, 224, 546, 321, 322).

VIII. Das isotherme Plasma.

A. Berechnung der Komponentenkonzentrationen.

1-atomiges Gas. Durch die Annahme des vollständigen thermischen Gleichgewichtes besitzen wir die Möglichkeit, die Komponenten des Plasmas, d. h. die Konzentration der angeregten Atome, der Ionen und Elektronen, zu berechnen. Die Berechnung der Konzentration der Lichtquanten läßt sich einfach durchführen für den Fall, daß die optische Ausdehnung des Plasmas so groß ist, daß man die Strahlung als „schwarz“ ansehen kann. Es herrscht dann im Plasma die Strahlungsdichte des Hohlraumes derselben Temperatur (409, 309, 527). Es ist jedoch die Schwärzung der Strahlung keine notwendige Bedingung für thermisches Gleichgewicht (s. Abschnitt IX a).

Erforderlich für die Berechnung der Konzentrationen ist außer der Angabe der Temperatur T lediglich die Größe der Energiestufen E_ν , der Ionisierungsspannung E^* und des Druckes p bzw. der Atomkonzentration $N\text{cm}^{-3}$. Außerdem können wir natürlich in bekannter Weise aus der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung die Relativgeschwindigkeit bzw. Relativenergien der Atome, Ionen und Elektronen berechnen.

Für die Berechnung der Zahl der angeregten Atome liefert die statistische Thermodynamik zunächst die Gleichung (8a,1), die BOLTZMANNsche Verteilung:

$$N_\nu = N_0 \cdot \bar{g}_\nu \cdot e^{-\frac{E_\nu}{kT}}, \quad (8a,1)$$

wobei N_ν die Anzahl der Atome im Term der Energie E_ν (gemessen gegen den Grundzustand), N_0 die Zahl der Atome im Grundzustand, \bar{g}_ν das Gewichtsverhältnis und k die BOLTZMANNsche Konstante ist. Das Gewichtsverhältnis \bar{g}_ν ist gegeben durch den Quotienten der statistischen Gewichte des Terms ν und des Grundzustandes. Für Atome mit einem oder zwei Leuchtelektronen lassen sich diese aus dem Totalimpuls j des Terms berechnen:

$$g_\nu = 2j_\nu + 1. \quad (8a,2)$$

Die Größen j_ν können dem Termschema (182, 59) entnommen werden und sind z. B. für den Grundterm des Natriumatoms 2, des Hg-Atoms 1.

Diese Gleichung ist praktisch gut brauchbar, solange man annehmen kann, daß die überwiegende Anzahl der Atome sich im Grundzustand aufhält, so daß man also N_0 gleich N , der als bekannt angenommenen Gesamtzahl der Atome, setzen darf. Diese Annahme wird in zweierlei Weise beschränkt: Einmal werden bei kleinen $\frac{E_\nu}{kT}$ eine nicht zu vernach-

lässigende Anzahl Atome sich in den angeregten Zuständen befinden, sodann wird aber auch durch Ionisation die Zahl der Atome verringert, wobei:

Zahl der Atome + Zahl der Ionen = Zahl der Atome bei kleinen Temperaturen ist.

Die Anzahl der Ionen bzw. Elektronen läßt sich, ebenfalls unter der Annahme, daß die Zahl der angeregten Atome vernachlässigbar klein ist gegenüber der Zahl der Atome im Grundzustand, aus der SAHA-Formel berechnen¹ (119, 397, 527, 452, 105, 426):

$$\frac{c^2}{1-c^2} = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3 \cdot p} \cdot (kT)^{5/2} \cdot e^{-\frac{E^*}{kT}}; \quad (8a,3)$$

hierin ist c der Ionisationsgrad, d. h. das Verhältnis der Zahl der Ionen zur Zahl der insgesamt im kalten Zustand vorhandenen Atome, m die Elektronenmasse, k die BOLTZMANN-Konstante, T die Temperatur, E^* die Ionisierungsspannung, h die PLANCKSche Konstante und p der Druck. Aus der Gleichung (8a,3) ist zu ersehen, daß die Zahl der Ionen bei genügend hohen Temperaturen oder niedrigen Drucken größer werden kann als die der Atome, so daß der durch Vernachlässigung der Ionisation bei der Berechnung der Absolutzahl der angeregten Atome begangene Fehler sehr beträchtlich werden kann (430).

Zur Berücksichtigung der angeregten Atomterme hinsichtlich ihrer Besetzungszahl gehen wir von der Wahrscheinlichkeit A_i eines Atomtermes i aus:

$$A_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z} \cdot g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (8a,4)$$

wobei g_i das Gewicht des Terms i bedeutet. Da $g_i/g_0 = \bar{g}_i$ ist, bedeutet Gleichung (8a,4) hinsichtlich der *relativen* Verteilung der Atome auf die angeregten Terme dasselbe wie (8a,1).

Die Größe Z in Gleichung (8a,4) ist die Zustandssumme; diese ist:

$$Z = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (8a,5)$$

und läßt sich, solange man die Summation nur auf die tiefsten Terme der Atome beschränkt, berechnen. Exakt ist diese Berechnung nicht durchführbar, da die Summe, bis zu unendlich hohen Laufzahlen ausgeführt, divergiert. Zur Behebung dieser Schwierigkeiten sind von verschiedener Seite Vorschläge gemacht worden (214, 135, 28, 154). Diese Verfahren gehen von der Vorstellung aus, daß bei vorgegebener Dichte den einzelnen Atomen nur ein beschränktes Volumen zur Verfügung steht, und daß daher hochangeregte Atomterme, entsprechend sehr weiten Bahnen

¹ Falls die Atome bzw. Moleküle der klassischen Statistik gehorchen, muß die rechte Seite der Gleichung (8a,3) mit $e = 2,718$ multipliziert werden; vgl. E. SCHRÖDINGER: Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1925, Nr. 19/24, 435; M. PLANCK: Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1925, Nr. 19/24, 442.

der Elektronen, infolge Störungen mit den Nachbaratomen nicht existieren sollten. Da man jedoch aus Untersuchungen über Linienbreiten (136, 3, 160) weiß, daß, selbst wenn die Bahn eines Atomelektrons sehr viele neutrale Nachbaratome umfaßt, nur eine relativ geringfügige Störung des Atomterms auftritt, ist die Wahl des Terms, bei welchem die Summation abgebrochen werden soll, einigermaßen willkürlich. Nur in den Fällen starker intermolekularer Feldstärken, d. h. hoher Trägerkonzentrationen, könnte eine solche Überlegung sinnvoll sein (s. VIIIe).

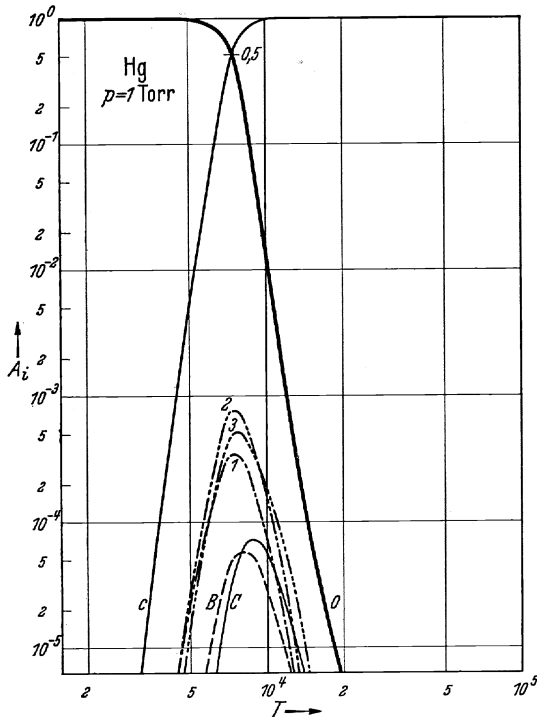


Abb. 6. Quecksilber, $p=1$ Torr. Relative Wahrscheinlichkeit A_i der Terme: 0:1 1S_0 ; 1:2 3P_0 ; 2:2 3P_1 ; 3:2 3P_2 . B: alle Terme zwischen 6,1 und 8,1V. C: alle Terme zwischen 8,1 und 9,8V; c: Ionisationsgrad (358).

Für alle in der Praxis vorkommenden Fälle ist jedoch ein Abbrechen der Zustandssumme bei Laufzahlen von 5—7 erlaubt, wenn man nach PLANCK (410) von vornherein bei der Berechnung der relativen Wahrscheinlichkeit eines Atomterms die Verminderung der Atomkonzentration infolge der einsetzenden Ionisation in Rechnung setzt. Man hat dann als verallgemeinerte Zustandssumme \tilde{Z} folgenden Ausdruck zu verwenden¹:

$$\tilde{Z} = \left(\frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{c^2 \cdot N \cdot h^3} \right)^c \cdot \left(\frac{1}{1-c} \cdot \sum_{\nu} g_{\nu} \cdot e^{-\frac{E_{\nu}}{kT}} \right)^{1-c}. \quad (8a,6)$$

¹ Für den Fall klassischer Statistik ist in die erste Klammer der Gleichung (8a,6) wieder der Faktor $e=2,718\dots$ einzuführen [s. Anm. zu Gleichung (8a,3)].

Hierin bedeutet m die Elektronenmasse, N die Konzentration der Atome im kalten Zustand, $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$; E_v die von der Ionisationsenergie aus negativ zu rechnende Termenergie und c den Ionisationsgrad, der etwa aus Gleichung (8a,3) entnommen werden kann. Falls auch bei der Ionisation der Einfluß der angeregten Terme nicht vernachlässigt werden soll, ist Gleichung (8a,3) zu ersetzen durch:

$$\frac{c^2}{1-c^2} = \frac{g_0(2\pi m)^{3/2} \cdot (kT)^{5/2} \cdot e^{-E^*/kT}}{h^3 \cdot p \cdot (\sum_n g_n \cdot e^{-E_n/kT})} \quad (8a,7)$$

Hierbei ist die im Nenner stehende Zustandssumme schon bei der Laufzahl etwa 5 abzubrechen.

Man ersieht aus (8a,7), daß der Ionisationsgrad am höchsten ist, wenn sämtliche Atome im Grundzustand sind; es ist dann: $Z = \sum_n = g_0$; sind in merklicher Anzahl angeregte Atome vorhanden, so ist $\sum_n > g_0$, d. h. der Ionisationsgrad wird *kleiner*.

Auf diese Weise gelingt es, falls Anregungsspannung, Ionisationsspannung und Termgewichte bekannt sind, sämtliche Besetzungszahlen mit jeder praktisch erforderlichen Genauigkeit zu berechnen. In den Abb. 6 bis 9 sind zwei bereits durchgerechnete Fälle (430), Quecksilber und Wasserstoff, dargestellt. Man

ersieht aus den Bildern, daß bei kleinem Druck (1 Torr) die Gesamtzahl der angeregten Atome bei Temperaturen über etwa 10000° immer sehr klein ist gegenüber der Zahl der Ionen, bei Quecksilber etwa 10^{-3} , bei Wasserstoff 10^{-5} . Bei hohem Druck, für Hg etwa 10^4 Torr, können die angeregten Atome etwa 10% der Zahl der Ionen ausmachen, und die Zahl der im Grundzustand befindlichen Atome kann bei Temperaturen über $5 \cdot 10^4$ kleiner werden als die Zahl der angeregten und die der ionisierten Atome.

Dieselbe Betrachtungsweise erlaubt es natürlich, auch die Anregung und Ionisation des Ions selbst zu berechnen und so fort. Solche Rechnungen haben vor allem für die Astrophysik interessierende Plasma der Sternatmosphären Bedeutung und liegen der Sternklassifikation

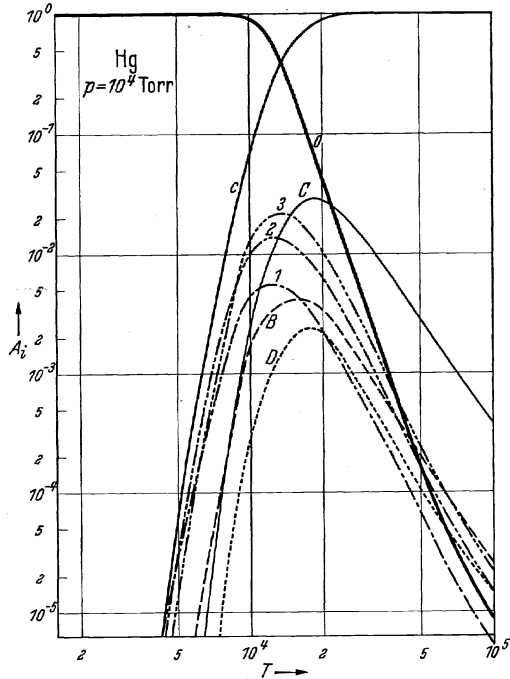


Abb. 7. Quecksilber, $p = 10^4$ Torr. Bezeichnungen wie Abb. 1 (356).

zugrunde (527, 453, 450). Bei irdischen Verhältnissen sind solche Fälle in Entladungen bei extrem kleinen Drucken, wie sie etwa bei Hochfrequenzbetrieb möglich sind, zu erwarten, vgl. z. B. (348).

Bei diesen Rechnungen ist stillschweigend angenommen, daß das Plasma selbst keinerlei Rückwirkung auf die Atomkonstanten, d. h. die

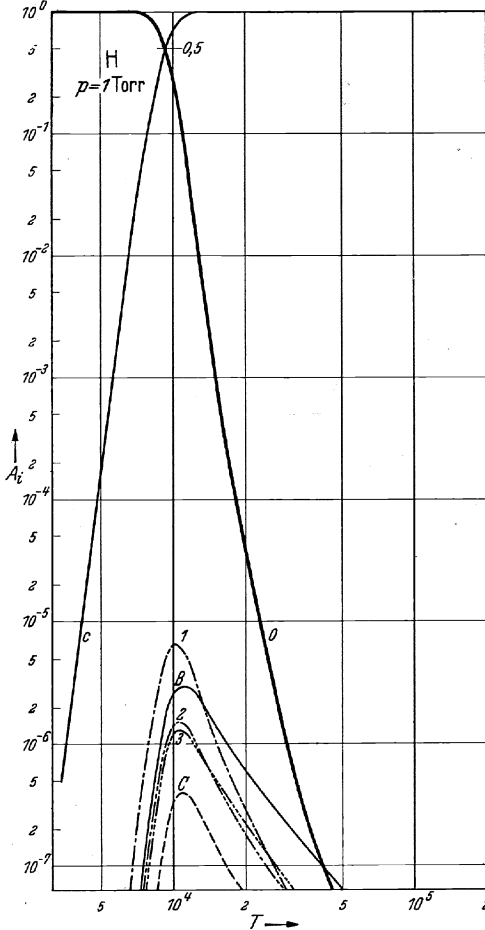


Abb. 8. Besetzungszahlen A_i der H -Terme bei einem Druck von 1 Torr. Bezeichnungen s. Abb. 9.

Größe der Anregungsspannungen und der Ionisierungsspannung, besitzt. Dieses ist nur bedingt richtig.

Wie im Abschnitt II unseres Artikels gezeigt wurde, bestehen innerhalb des Plasmas beträchtliche elektrische Feldstärken. Diese können eine Größe erreichen, die ausreichend ist, um die Bindungsfestigkeit eines Elektrons zu beeinflussen. Vornehmlich dann, wenn das Elektron sich in einer hohen Bahn befindet, wenn also die Anziehungskräfte des Atomrestes klein sind. Ferner können auch durch die Wechselwirkung der einzelnen Komponenten des Plasmas, z. B. durch die Bildung von Molekülen, die im Grundzustand nicht beständig sind, Anregungsenergien wesentlich modifiziert werden. Es existierten sehr direkte und starke Hinweise, da z. B. die Größe der Ionisierungsspannung in gewissen Fällen von dem für das isolierte Atom ermittelten Wert abweicht, und zwar kleiner ist. Wir werden diesen Sachverhalt weiter unten ausführlicher behandeln (s. VIII e).

zatomige Gase. In einem Gas z atomiger Moleküle haben wir uns außer mit der Besetzungszahl der Elektronenterme und der Ionisation noch mit den Besetzungszahlen der Kernschwingungs- und Rotationsniveaus und mit dem Dissoziationsgrad zu befassen.

Eine exakte Berechnung, welche wie bei den Atomgasen streng der Koexistenz der einzelnen Komponenten Rechnung trägt, ist bisher nicht

durchgeführt worden, ist jedoch prinzipiell durchaus möglich. Wir wollen uns hier darauf beschränken, die Ausdrücke für die relative Wahrscheinlichkeit der Kernschwingungsniveaus, Rotationsniveaus und der Dissoziationsphase anzugeben (563, 544, 134). Für die Verteilung der Moleküle auf die Kernschwingungsterme gilt die BOLTZMANNsche Verteilung:

$$N_n = N_0 \cdot e^{-\frac{\omega_n}{kT}}, \quad (8a,8)$$

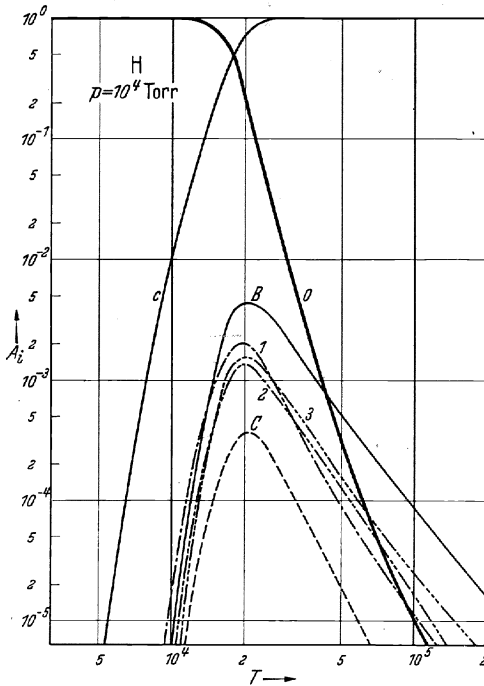


Abb. 9. Besetzungszahlen A_i der H -Terme bei einem Druck von 10^4 Torr. o : Grundzustand; 1 : Hauptquantenzahl $n=2$; 2 : $n=3$; 3 : $n=4$; B : $n=5+6$; C : $n=7$ bis ∞ ; c : Ionisationsgrad.

wobei ω_n die Energie des Terms n , N_0 die Zahl der Moleküle im tiefsten Kernschwingungsterm bedeuten. Für einen harmonischen Oszillator gilt für die Kernschwingungsenergie:

$$\omega_n = \frac{hc}{2\pi} \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right); \quad v = 1, 2, 3 \dots$$

wo ω_0 die Grundkernschwingung der Moleküle ist; für die Besetzungszahl der Rotationsterme gilt (${}^1\Sigma$ -Term):

$$\left. \begin{aligned} N_j &= 2(j+1) e^{-\frac{c h B}{k T} j(j+1)} & B &= \frac{h}{8 \pi^2 c \cdot J} \\ j &= 1, 2, 3 \dots; \quad J \text{ ist das Trägheitsmoment des Moleküls.} \end{aligned} \right\} \quad (8a,9)$$

Für den Dissoziationsgrad gilt für den Fall von Molekülen aus gleichartigen Atomen näherungsweise die der Gleichung (8a,3) analoge Beziehung (246):

$$\frac{x^2}{1-x^2} \cdot p = \frac{(2\pi)^{1/2}}{8} \cdot \frac{h^{3/2}}{h} \left(1 - e^{-\frac{Q_{\text{Diss}}}{kT}}\right) \cdot \frac{M^{3/2}}{J} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{Q_{\text{Diss}}}{kT}}, \quad (8a,10)$$

wobei Q_{Diss} die Dissoziationsarbeit, M die Atommasse, J das Trägheitsmoment des Moleküls bedeutet. In Gleichung (8a,10) ist die *Rotation* des Moleküls berücksichtigt, die *Kernschwingung* hingegen nicht. Eine strenge Berechnung des Dissoziationsgrades unter Berücksichtigung der Kernschwingung und Rotation ist mit Hilfe der von RIEWE aufgestellten allgemeinen Zustandssumme eines 2atomigen Moleküls möglich¹.

Der allgemeine Verlauf der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Komponenten wird etwa derselbe sein wie bei der Ionisation. Es ist nur wegen der in der Dissoziationsformel vorkommenden Masse der schweren Teilchen eine Verarmung der Moleküle schon bei sehr viel kleineren Temperaturen zu erwarten, als es bei einer Ionisation mit derselben charakteristischen Temperatur der Fall ist.

Mehratomige Gase. In diesen Fällen ist die Berechnung sehr viel schwieriger und meist wegen ungenügender Kenntnis der betreffenden Molekülkonstanten streng nicht durchführbar. Ein qualitativer Überblick ist jedoch auf Grund des über 1- und 2atomige Gase Ausgeführten durchaus möglich.

B. Die spezifische Wärme des Plasmas.

Die spezifische Wärme eines Gases bei konstantem Volumen ist gegeben durch:

$$c_v = \frac{dE}{dt}. \quad (8b,1)$$

Wobei E der Energieinhalt des Gases und T die Temperatur desselben ist; c_p , die spezifische Wärme eines idealen Gases bei konstantem Druck ergibt sich hieraus bekanntlich zu:

$$c_p = c_v + \frac{3}{2} N k. \quad (8b,2)$$

Für kleine Temperaturen ist c_v für ideale Gase eine Konstante, da der Energieinhalt lediglich in kinetischer Energie der Atome besteht und diese proportional T ist. Für nichtideale Gase, z. B. für 2- oder mehratomige Gase, können bei erhöhten Temperaturen die Energien der Kernschwingung bzw. der Rotation der Moleküle hinzukommen. Die spezifische Wärme besitzt dann einen charakteristischen Anstieg mit der Temperatur, welcher sich für 2atomige Moleküle, teilweise unter

¹ Eine Zusammenstellung der für diese etwas langwierige Berechnung benötigten Formeln findet sich in: K. H. RIEWE: Z. physik. Chem. (A), im Druck, ferner (235, 427, 428).

Benutzung spektroskopisch ermittelter Molekülkonstanten ω_0 , J , Q_{Diss} (s. VIIIa) in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen läßt¹.

Genau so, wie bei Molekülgasen eine Erhöhung der spezifischen Wärme infolge der Anregung der inneren Freiheitsgrade auftritt, ist eine entsprechende Erscheinung auch für Atomgase zu erwarten, wenn die Temperaturen so hoch werden, daß eine Anregung bzw. Ionisation der Atome stattfinden kann. Ebenso bewirkt naturgemäß auch das Einsetzen einer Dissoziation eine weitere Steigung der spezifischen Wärme bei Molekülgasen. Wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei kleinen Drucken schon bei relativ geringen Temperaturen sehr starke Änderungen des Ionisations- und Dissoziationsgrades mit der Temperatur auftreten können, und daß die bei jeder Ionisation bzw. Dissoziation freiwerdende Energie ein außerordentlich hohes Vielfaches der Kernschwingungs- und Rotationsenergie ist, so wird man erwarten, daß in solchen Fällen die spezifische Wärme eines Gases eine außerordentlich starke Zunahme erfährt. Dabei tritt, wie von MÖGLICH, RIEWE und ROMPE (363) festgestellt wurde, ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Verhalten der spezifischen Wärme bei Berücksichtigung der inneren Freiheitsgrade der Moleküle auf. Während sich hier z. B. bei Anregung der Kernschwingung eines Moleküls die spezifische Wärme c_v von $\frac{3}{2}k$ auf $\frac{5}{2}k$ vergrößert und bei weiterer Temperaturerhöhung konstant bleibt, steigt bei Berücksichtigung der Ionisation bzw. Dissoziation die spezifische Wärme zunächst bis auf Werte bis zu $250 \cdot \frac{k}{2}$ an, um dann wieder auf den normalen Wert, allerdings den der vermehrten Teilchenzahl entsprechenden, wieder abzusinken (vgl. Abb. 10).

Dieser Umstand läßt sich unschwer verstehen: Während die Anregung innerer Freiheitsgrade eine Erhöhung des Energieinhaltes bei konstanter Teilchenzahl darstellt und dadurch eine Zunahme der spezifischen Wärme hervorruft, bewirkt die Abnahme der Zahl ionisierbarer bzw. dissoziierbarer Teilchen bei wachsender Temperatur eine Wiederabnahme der spezifischen Wärme.

Dieser Umstand läßt sich unschwer verstehen: Während die Anregung innerer Freiheitsgrade eine Erhöhung des Energieinhaltes bei konstanter Teilchenzahl darstellt und dadurch eine Zunahme der spezifischen Wärme hervorruft, bewirkt die Abnahme der Zahl ionisierbarer bzw. dissoziierbarer Teilchen bei wachsender Temperatur eine Wiederabnahme der spezifischen Wärme.

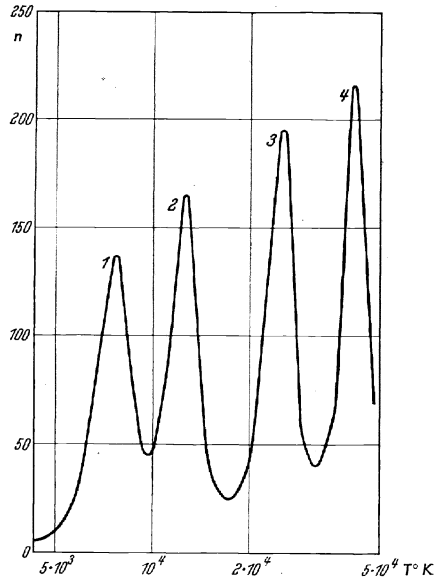


Abb. 10. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_p für die ersten 4 Ionisationsstufen des Hg-Atoms, n sind Vielfache von $k/2$ (nach 297).

¹ Wir verweisen auf einige zusammenfassende Arbeiten (460, 287, 235, 566—570).

Das Maximum wird bei Ionisations- bzw. Dissoziationsgraden von etwa 0,6 erreicht.

Die Berechnung der spezifischen Wärme unter Berücksichtigung von Ionisation und Dissoziation geht von der Beziehung aus:

$$c = k \cdot \frac{d}{dT} \left(T^2 \cdot \frac{d}{dT} \ln Z \right), \quad (8b,3)$$

wobei Z die Zustandssumme ist; für die Berücksichtigung der Ionisation wird die von PLANCK angegebene benutzt, Gleichung (8a,6), für die Dissoziation die von RIEWE (427, 428) berechnete.

C. Die Elementarprozesse im isothermen Plasma.

Die im Abschnitt VIIIa berechneten Konzentrationen der Komponenten des Plasmas stellen zeitliche Mittelwerte dar, welche sich um so genauer ermitteln lassen, je länger die Beobachtungsperiode ist. Wir gehen jetzt daran, uns ein detailliertes Bild von dem Aufbau des Plasmas zu verschaffen. Hierzu müssen wir auf die Wechselwirkungen eingehen, welche dauernd zwischen den verschiedenen Komponenten des Plasmas stattfinden¹. In einem Gase befinden sich bekanntlich die einzelnen Bestandteile in ständiger Bewegung, wobei es von Zeit zu Zeit vorkommt, daß die Abstände zwischen 2 Partikeln sehr klein werden, etwa ein 1000stel bis 1/10000stel des mittleren.

Die zwischen den ungeladenen Partikeln wirksamen Kräfte fallen nun sämtlich mit dem Abstand so stark ab, daß die Einwirkung der Teilchen auf Entfernungen von der Größe der mittleren Abstände praktisch gleich 0 ist. Erst wenn sich die Teilchen auf einen Bruchteil dieser Größe genähert haben, vermag eine Kraftwirkung zwischen ihnen aufzutreten. Als Folge dessen werden zunächst einmal die Bahnbewegungen verändert, d. h. es tritt ein Austausch von Impuls und kinetischer Energie auf. Eine derartige Wechselwirkung bezeichnet man als elastischen Stoß, vergleichbar dem Stoß zweier elastischer Kugeln; das Kraftgesetz, welches diese Vorstellung ermöglicht, sind die zwischen zwei neutralen Teilchen bei Abständen von wenigen Å-Einheiten auftretenden, exponentiell mit dem Abstand abfallenden Valenzabstoßungskräfte (207). Die Steilheit des Abfalles gestattet es, von einer definierten Ausdehnung des Atoms bzw. Moleküls zu sprechen und den „gaskinetischen Radius“ der Elementarteilchen einzuführen, welche in der Berechnung der Stoßzahl nach dem mechanischen Stoßmodell einzusetzen ist. Als Korrektur dieses Modells treten bekanntlich schwache Anziehungskräfte auf, die sogenannten v. D. WAALSchen Kräfte, welche auf der Polarisierbarkeit der Atome beruhen und mit der 7. Potenz des Abstandes abnehmen (328, 329); zwischen gleichartigen Atomen treten die v. D. WAALSchen Kräfte in der speziellen Art der „Dipol-Resonanzkräfte“ auf, welche mit $1/r^4$ gehen. Sind beide Stoßpartner geladene Teilchen, so sind die

¹ Zusammenfassende Darstellungen (158, 368, 181, 527).

COULOMBSchen Kräfte, die elektrische Anziehung bzw. Abstoßung von Ladungen, maßgebend. In allen diesen Fällen läßt sich ein wirksamer Radius, der dem gaskinetischen entsprechen würde, nun über dem Umweg einer komplizierteren Mittelwertbildung einführen¹.

Bei höheren Relativenergien der Teilchen ist außer der Übertragung von Impuls und kinetischer Energie noch die Anregung einer Energiestufe in den Atomen oder Molekülen bzw. der Ionisation oder Dissoziation möglich; diese Stöße werden als „unelastische“ bezeichnet, weil bei ihnen die kinetische Relativenergie der Teilchen ganz oder zum Teil in innere Energie der Atome umgesetzt wird. Die wirksamen Radien R der Atome für derartige Vorgänge werden so festgelegt, daß

$$\pi R^2 = \frac{Z}{N^2 \cdot v} \quad (8c,1)$$

ist, wenn N die Zahl der Atome, Z die Zahl der Anregungen bzw. Ionisationen pro Sekunde und v die Relativgeschwindigkeit der Teilchen ist.

Wir werden im folgenden zur Kennzeichnung von Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen des Plasmas eine Größe „ S “ verwenden — S ist die Zahl der pro Sekunde im Mittel erfolgenden Vorgänge, z. B. der Anregungen oder Ionisationen, bezogen auf ein stoßendes und ein gestoßenes Teilchen —, welche mit R bzw. v folgendermaßen zusammenhängt:

$$S = \int_0^{\infty} \pi R^2(v) N(v) v dv, \quad (8c,2)$$

wobei $R(v)$ der gegebenenfalls von der Relativgeschwindigkeit abhängende wirksame Radius, $N(v)$ die Verteilungsfunktion der Relativgeschwindigkeiten der Teilchen ist².

Damit wird etwa die Gesamtzahl der Stöße, beispielsweise solcher, bei welchen Atome aus dem Grundzustand durch einen Stoß mit einem Elektron in den angeregten Term k gebracht werden, gleich sein:

$$Z_{0k} = N_0 \cdot N_- \cdot S_{0k}, \quad (8c,3)$$

wobei N_0 die Zahl der Atome im Grundzustand, N_- die Gesamtzahl der Elektronen, $S_{0k} = \int \pi R_{0k}^2 N_-(v) v dv$ und R_{0k} der für die Anregung durch Elektronenstoß maßgebende Radius, $N_-(v)$ die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist. Entsprechende Ausdrücke ergeben sich für die Anregung durch Atomstöße, für die Ionisation usw. Die wirksamen Stoßzahlen Z sind jeweils gegeben durch die Konzentrationen der Stoßpartner, deren relative Geschwindigkeiten und die für die betreffenden

¹ Siehe hierzu auch Abschnitt II (Mikrofeld).

² Eine Berechnung der Größe S für die unelastischen Stöße insgesamt (Anregung + Ionisation) in Edelgasen wurde von MIERDEL (349) unter Zugrundelegung der von MAIER-LEIBNITZ ermittelten wirksamen Radien (339) durchgeführt. Weitere, experimentell ermittelte wirksame Radien finden sich bei (251), ferner bei (119).

Vorgänge maßgebenden Stoßradien. Da in einem Plasma die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eine MAXWELLSche oder angenähert eine solche ist, sind die für die einzelnen Vorgänge maßgebenden Größen die S und nur indirekt die „Anregungsfunktionen“ $R(v)$, wie sie bei kleinen Dichten und monochromatischen Teilchenenergien ermittelt werden¹. So kann es kommen, daß ein Vorgang, welcher mit kleineren Werten der Anregungsfunktion behaftet ist als ein anderer, trotzdem in einem Plasma sehr viel häufiger in Erscheinung tritt, weil für ihn infolge günstigerer Lage zur Geschwindigkeitsverteilung der stoßenden Teilchen die Größe „ S “ einen größeren Wert hat.

Durch die Wechselwirkung der Atome, der Ionen und Elektronen untereinander findet eine dauernde Neuerzeugung von angeregten Atomen, Ionen und Elektronen statt. Da aber im stationären Fall des isothermen Plasmas die Konzentrationen dieser Teilchen konstante, nur von der Temperatur abhängende Größen sind, müssen gleichzeitig Wechselwirkungsvorgänge vorhanden sein, welche durch dauernden Abbau die Neubildung kompensieren. Wir wollen dieses an dem Verhalten angeregter Atome im Plasma studieren; die betrachteten angeregten Atome sollen sich im Term k mit der Energie E_k befinden. Es werden dann eine große Zahl von Vorgängen existieren, durch welche dauernd Atome in den k -Term gelangen, und solche, durch welche Atome aus dem k -Term entfernt werden. Die ersteren sind:

1. Stöße von Atomen in Termen $i < k$, $E_i < E_k$ mit Elektronen, wobei die Atome unter Aufnahme von Energie $E_k - E_i > 0$, welche den Elektronen entzogen wird, in den k -Term übergehen. Derartige Stöße nennt man Stöße 1. Art, ihre Zahl pro Sekunde ist:

$$\text{Zahl der Stöße 1. Art} = \sum_0^{k-1} N_i \cdot N_- \cdot S_{ik}^I, \quad (8c,4)$$

wobei N_i die Konzentration der Atome in den Termen i ist, N_- die Zahl der Elektronen, S_{ik}^I die wirksame Stoßzahl eines Elektrons pro Sekunde und Atom darstellt, welche unter Energieabgabe eine Überführung eines Atoms i in ein Atom k bewirkt.

2. Es werden Atome aus Zuständen größerer Energien E_j , $E_j - E_k > 0$ durch Stöße mit Elektronen unter Energieabgabe an die Elektronen in den k -Term gelangen. Die Zahl dieser Prozesse pro Sekunde ist:

$$\text{Zahl der Stöße 2. Art} = \sum_{k+1}^{\infty} N_j N_- S_{kj}^{II}, \quad (8c,5)$$

wobei N_j die Konzentration der Atome in den Zuständen j , S_{kj}^{II} die wirksame Stoßzahl der Elektronen mit den Atomen j darstellt; hierbei gewinnen die Elektronen die Energie $E_j - E_k$ pro Stoß. Solche Vorgänge nennt man Stöße 2. Art.

¹ Über Anregungsfunktionen vgl. W. HANLE u. K. LARCHÉ: Erg. exakt. Naturwiss. 10, 285 (1931).

3. Weiterhin sind entsprechende, die Besetzungszahl des k -Terms beeinflussende Vorgänge 1. und 2. Art durch Wechselwirkung von Atomen mit Ionen, mit Lichtquanten und mit neutralen Atomen möglich, ferner auch von Ionen und Elektronen durch Rekombination in den k -Term. Für diese Vorgänge lassen sich entsprechende Gleichungen aufstellen.

Außer diesen, die Zahl N_k dauernd vermehrenden Vorgängen finden sich auch solche, durch die die Zahl N_k dauernd vermindert wird. Für die Wechselwirkung mit den Elektronen seien diese wieder angegeben. Es gehen pro Sekunde durch Stöße 1. Art von Atomen N_k in höhere Terme über:

$$\text{Stöße 1. Art aus dem } k\text{-Term} = N_k \cdot N_- S_{kj}^I. \quad (8c,6)$$

Ebenso durch Stöße 2. Art in tiefere Terme:

$$\text{Stöße 2. Art aus dem } k\text{-Term} = N_k N_- S_{ki}^{II}, \quad (8c,7)$$

und derartige Beziehungen lassen sich für sämtliche anderen Wechselwirkungen in gleicher Weise aufstellen.

Unsere Forderung, daß die N_k , über längere Zeiten gesehen, konstant sein sollen, bedeutet zunächst nur, daß der Gesamtzuwachs an Atomen N_k im zeitlichen Mittel gleich der Gesamtabnahme sein muß. Eine wesentlich weitergehende Aussage stellt hier das Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes auf. Es besagt, daß nicht nur die Summe aller einen Term ab- und aufbauenden Vorgänge sich zu Null ergänzt, sondern daß auch jeder einzelne, einen Zustand k aufbauende Vorgang im zeitlichen Mittel durch einen genau invers verlaufenden ausgeglichen wird. Betrachten wir also eine ganz bestimmte Art von Stößen 1. Art, zwischen Elektronen und Atomen, etwa diejenigen, bei welchen ein Elektron der Energie $\varepsilon > |E_k - E_i|$ durch einen Stoß mit einem Atom i ein Atom k erzeugt. Die Zahl dieser Stöße ist dann gleich:

$$N_i \cdot N_-(\varepsilon) \cdot S_{ik}^I(\varepsilon). \quad (8c,8)$$

Vor einem solchen Stoß haben wir ein Atom i und ein Elektron der Energie ε , nach dem Stoß ein Atom k und ein Elektron mit der Energie $\varepsilon - (E_k - E_i)$. Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes verlangt nun, daß die Häufigkeit der Stöße 2. Art von Elektronen der Energie $\varepsilon - (E_k - E_i)$ mit Atomen k genau gleich der durch Gleichung (8c,8) gegebenen ist, d. h.:

$$N_k N_-(\varepsilon - E_k + E_i) \cdot S_{ki}^{II}(\varepsilon - E_k + E_i) = N_i \cdot N_-(\varepsilon) \cdot S_{ik}^I(\varepsilon). \quad (8c,9)$$

Da nun die Quotienten $\frac{N_k}{N_i}$ und $\frac{n(\varepsilon)}{n(\varepsilon - E_k + E_i)}$ nach Abschnitt VIIIa berechenbar sind, liefert die Gleichung (17) eine Verknüpfung zwischen den die Stöße 1. und 2. Art kennzeichnenden Größen S^I und S^{II} . Für den praktisch häufig interessierenden Fall, daß nach dem Verhältnis

der Stöße 1. und 2. Art mit Elektronen *sämtlicher* Energien gefragt wird, ergibt sich aus der Anwendung des Prinzipes des detaillierten Gleichgewichtes:

$$N_k \cdot N_- S_{ik}^I = N_i N_- S_{ki}^II \quad \text{oder} \quad \frac{S_{ik}^I}{S_{ki}^II} = \frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} \cdot e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}}. \quad (8c,10)$$

Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes ist von BOLTZMANN (38) für die Wechselwirkung von Translationsenergien streng bewiesen worden. Dieser Beweis dürfte sich wohl auch für die Wechselwirkung zwischen kinetischer Energie und gequantelten Energieformen ausdehnen lassen, für welche seine Gültigkeit von KLEIN und ROSSELAND (243) (Atom, Elektron), EINSTEIN (107) (Atom, Strahlung), MILNE (351) (Ionisation durch Strahlung), FOWLER (155) (Ionisation durch Elektronenstoß) angenommen wurde.

Für das Studium des Plasmas besitzt das Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes ganz überragende Bedeutung. Es rechtfertigt nämlich die Zusammenfassung der großen Zahl der vorkommenden Elementarprozesse in gewissen Zyklen. Das Schema des Aufbaus eines solchen Zyklus oder „vollständigen Mechanismus“ [MILNE (351)] ist stets dasselbe; es wird die Zahl der einen bestimmten Zustand auf eine ganz bestimmte Art schaffenden Vorgänge gleichgesetzt der Zahl der unter genauer Umkehrung der Bedingungen vor Einsetzen der Wechselwirkung zerstörenden gesetzt, wie wir es oben für die Wechselwirkung mit Elektronen gesehen haben.

Hierbei sind sämtliche Zyklen, die auf der Wechselwirkung von Partikeln beruhen, zweigliedrig, d. h. es existiert ein erzeugendes und ein vernichtendes Glied, während die Zyklen, in denen die Wechselwirkung mit Strahlung vorkommt, sämtlich dreigliedrig sind. Und zwar existieren zwei zerstörende Glieder, von denen das eine den inversen Vorgang zu dem aufbauenden Glied, das andere hingegen die spontane Zerstörung, d. h. spontane Emission von Strahlung darstellt (107). Werden z. B. N Atome in ein Strahlungsfeld der Dichte ϱ_ν gebracht (ν gleich der Frequenz der Resonanzlinie), so gehen pro Sekunde $N \cdot \varrho_\nu \cdot B_1$ Atome durch Absorption in den angeregten Zustand über. Die Zahl der durch den inversen Vorgang, die „erzwungene Emission“ oder „negative Absorption“, in den Grundzustand zurückgehenden Atome ist $N_i \cdot \varrho_\nu \cdot B_2$, wenn N_i die Zahl der angeregten Atome, B_2 der Absorptionskoeffizient für erzwungene Emission ist.

Hinzu kommt noch die spontane Emission, $N_i \cdot A$, wobei A die Übergangswahrscheinlichkeit ist, so daß also im stationären Fall sein muß:

$$N \cdot \varrho_\nu \cdot B_1 = N_i \cdot A + N_i \cdot B_2 \cdot \varrho_\nu. \quad (8c,11)$$

Absorption und erzwungene Emission eines gequantelten Oszillators sind dem Verhalten eines klassischen, gedämpften Oszillators in einem Strahlungsfeld analog: Dieser kann sowohl Energie aufnehmen wie durch

eigene, mit dem einfallenden Strahlungsfeld in definierter Phasen- und Amplitudenbeziehung stehende Schwingungen wieder abstrahlen. Die spontane Emission besitzt hingegen kein klassisches Gegenstück; bei ihr existiert wegen ihres statistischen Charakters keine Phasenbeziehung zum Strahlungsfeld mit Ausnahme des Falles sehr hoher Dichten¹.

Die Überlegungen dieses Abschnittes gelten naturgemäß nur für den Fall des thermischen Gleichgewichtes. Im Fall der Abweichung vom thermischen Gleichgewicht, des nicht isothermen Plasmas, ist die Möglichkeit der rein schematischen Aufteilung der Elementarprozesse in einzelnen Zyklen nicht gegeben. Wir werden diese Verhältnisse im Kapitel IX b behandeln.

D. Der Wärmeleitungskoeffizient des Plasmas.

In der kinetischen Gastheorie wird der Wärmeleitungskoeffizient aus der sogenannten Transportgleichung abgeleitet². Wir betrachten ein Gas, in welchem sich als Folge eines Energietransportes ein schwaches Temperaturgefälle ausgebildet hat. N sei die Konzentration der Atome am Orte x . Es werden dann folgende Annahmen gemacht:

1. Am Orte x herrscht thermisches Gleichgewicht, d. h. die Geschwindigkeitsverteilung der Atome und ihre mittlere Energie ist durch die Angabe der Temperatur am Orte x vollständig festgelegt. Die Temperatur ist hierbei eine Funktion des Ortes.

2. Es wird angenommen, daß für $x + \lambda$, wo λ die freie Weglänge eines Gasatoms ist, die Annahme 1. ebenfalls gilt, so daß man also von $T(x + \lambda)$ sprechen darf, wobei $T(x) \neq T(x + \lambda)$, und zwar je nach Richtung des Energieflusses größer oder kleiner ist.

Diese beiden Annahmen machen die klassische Theorie des Wärmeleitungskoeffizienten zu einer Näherung, die eigentlich nur dann berechtigt ist, wenn die auftretenden Temperaturdifferenzen sich als kleine Störungen eines bestehenden strengen Temperaturgleichgewichtes auffassen lassen³.

Man erhält auf diese Weise die durch die Flächeneinheit hindurchfließende Leistung L :

$$L = \sum_{\epsilon} \epsilon \cdot N \cdot D_T \cdot \frac{dA_{\epsilon}}{dT} \cdot \text{grad } T \quad \text{mit} \quad D_T = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot \bar{v}. \quad (8d,1)$$

Hier ist N die gesamte Zahl der Atome, A_{ϵ} die relative Wahrscheinlichkeit eines Atoms mit der Energie ϵ , D_T der Diffusionskoeffizient, welcher letzterer als nur schwach von T abhängig angenommen wird.

¹ Ist die Zahl der absorbierenden Atome groß, etwa 1000 pro Wellenlängen kubus, so bildet sich wieder eine Phasenbeziehung zwischen einfallender und reemittierter Strahlung aus. Hierdurch entsteht eine der metallischen Reflexion analoge Erscheinung. R. W. WOOD: Physik. Z. 10, 425 (1909); 13, 333 (1912). — V. WEISSKOPF: Ann. Physik 9, 23 (1931).

² Vgl. hierzu K. F. HERZFELD: Kinetische Theorie der Wärme, MÜLLER-PUILLETs Lehrbuch der Physik, Bd. 3, 2. Braunschweig 1925.

³ Wir verweisen hierzu auch auf den Abschnitt IX a, b.

Die Wärmeleitungskoeffizient σ wird hieraus definiert zu:

$$\sigma = \sum_{\epsilon} \epsilon \cdot N \cdot D_T \cdot \frac{dA_{\epsilon}}{dT}. \quad (8d,2)$$

Für den Fall, daß die transportierte Leistung lediglich auf dem Austausch kinetischer Energie beruht, ergibt sich der klassische Wärmeleitungskoeffizient¹:

$$\sigma_{kl} = \frac{3 \cdot 2^{3/2} \cdot k^{3/2} \cdot T^{1/2}}{\pi^{5/2} \cdot d^2 \cdot \sqrt{m}}, \quad (8d,3)$$

wo d der gaskinetische Durchmesser, m die Atommasse sind.

Wie bereits von NERNST (371) festgestellt wurde, ist in einem Plasma der Energietransport nicht auf die kinetische Energie allein beschränkt. Wenn z. B. an einer Stelle x ein Ion gebildet wird und dieses Ion rekombiniert an einer Stelle $x+a$, so bedeutet das einen Transport der Ionisationsenergie, also einen Energietransport zusätzlicher Art in Richtung der x -Achse. Genau dasselbe gilt auch für die Bildung und Vernichtung eines angeregten Atoms oder für die Emission oder Absorption eines Lichtquanten.

Wie in Abschnitt VIIIa gezeigt wurde, können wir bei vorgegebener Temperatur die Wahrscheinlichkeiten A_{ϵ} der einzelnen Komponenten des Plasmas berechnen. Die Gleichung (8d,2) gibt uns also ein Mittel an die Hand, aus dA_{ϵ}/dT den Wärmeleitungskoeffizienten der anderen Energieformen des Plasmas auszurechnen. Wir wollen im folgenden eine Reihe von derartigen nicht-klassischen Wärmeleitungsmöglichkeiten besprechen, und zwar die durch angeregte Atome, durch Diffusion von Lichtquanten, durch Ionen und Elektronen und durch dissoziierte Moleküle. Hierbei berechnet sich $\frac{dA_{\epsilon}}{dT}$ für die Diffusion von Anregungsenergie und von Lichtquanten aus der Gleichung (8a,1) für die Konzentration angeregter Atome. Für die Ionisations- und Dissoziationswärmeleitung hat man entsprechend von der Gleichung (8a,3 bzw. 8a,10) auszugehen und für A_{ϵ} den Wert des Ionisations- bzw. Dissoziationsgrades einzusetzen.

Wir betrachten zunächst den Anteil der tiefsten Terme (obere Terme der Resonanzlinien) und nehmen an, daß wir die Konzentration der angeregten Atome nach Gleichung (8a,1) berechnen können. Es ist dann:

$$A_{\epsilon} = \bar{g}_{\epsilon} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (8d,4)$$

wenn ϵ die Termenergie ist.

Für den Wärmeleitungskoeffizienten ergibt sich:

$$\sigma = \epsilon \cdot N \cdot D_T \cdot \frac{\epsilon}{kT^2} \cdot A_{\epsilon} = \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \cdot k \cdot D_T \cdot N_{\epsilon}. \quad (8d,5)$$

¹ In der Arbeit (431) ist versehentlich $\frac{m}{2} v^2 = kT$ an Stelle von $\frac{3}{2} kT$ gesetzt worden, so daß l dort ein zu kleiner Zahlenfaktor: $\left(\frac{2}{\pi}\right)^{5/2}$ in σ_{kl} steht.

Bei der Berechnung von D_T ist zu berücksichtigen, daß die freie Weglänge für die Diffusion der Anregungsenergien gegeben ist durch den Vorgang des Energieaustausches (Stoß 2. Art) zwischen gleichartigen Atomen¹, da das Kennzeichen, die Anregung, bei einem solchen Stoß in beliebiger Weise seine Fortbewegungsrichtung ändern kann. Der wirksame Querschnitt für solche Stöße ist von FURSSOW und WLISSOW (161) berechnet worden zu²:

$$\pi R_0^2 = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{f}{2\pi\nu_0} \cdot \frac{1}{v}. \quad (8d,6)$$

wobei N die Atomkonzentration, e Elektronenladung, m die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit, ν_0 die Eigenfrequenz des Elektrons, v die Relativgeschwindigkeit, f die Oszillatorenstärke³ bedeuten.

Für Terme mit $f \approx 1$ ergeben sich in guter Übereinstimmung von Experiment und Rechnung (437) Querschnitte von etwa 10^{-12} cm². Da die für die Diffusion von kinetischer Energie maßgebenden gaskinetischen Querschnitte etwa 10^{-15} bis 10^{-16} cm² betragen, ist also die Diffusion von Anregungsenergie um den entsprechenden Betrag langsamer als die von kinetischer Energie. Eine für das Hg-Plasma mit einer Atomkonzentration von $1,85 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ Atomen und 8000° durchgeführte Abschätzung (439) ergab für die Wärmeleitung des 2^1P_1 -Terms (oberer Term der Resonanzlinie 1848 Å) mit $f = 1,3$:

$$\sigma_{2^1P_1} < 3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{Grad}}$$

und für den 2^3P_{210} -Term, dessen f -Wert 0,025 beträgt,

$$\sigma_{2^3P_{210}} < 2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Watt}}{\text{cm Grad}},$$

während unter denselben Bedingungen $\sigma_{kl} \approx 10^{-4}$ Watt/cm beträgt.

Wie man sieht, könnten Terme mit noch kleinerem f -Wert, also solche mit metastabilem Charakter, gegebenenfalls einen merklichen Beitrag

¹ Vgl. hierzu A. C. MITCHELL und M. W. ZEMANSKY (355).

² Nach Überlegungen von WEIZEL (vorgetragen auf der Tagung über Linienbreiten, Bonn 28. Nov. 1938) und W. V. HOUSTON: Physic. Rev. **54**, 884 (1938) ist der von WEISSKOPF: Z. Physik **75**, 287; **77**, 398 (1932); Physik. Z. **34**, 1 (1933) berechnete „optisch wirksame“ Querschnitt für Stöße gleichartiger Atome identisch mit dem für Stöße 2. Art. Er unterscheidet sich von dem in Gleichung (8d,6) angegebenen lediglich um den Faktor 4/3.

³ Die Bedeutung der Oszillatorenstärke ist folgende: Nach der klassischen Theorie ist die Zahl der an einer Atomschwingung beteiligten Elektronen stets ganzzahlig, also 1, 2, 3 . . . Nach der Quantentheorie können auch Dezimalbrüche vorkommen, also etwa 0,5 . . . oder 0,9, 1,3 usw. Eine Zusammenstellung der bisher ermittelten f -Werte findet sich in KNOLL-OLLENDORFF-ROMPE: Gasentladungstabellen, 1934. Siehe auch Anm. 2 auf S. 327.

zur Wärmeleitung leisten. Dieses ist jedoch nur bei extrem kleinen Drucken zu erwarten, da die Lebensdauer metastabiler Terme in einem Plasma praktisch durch die Stoßzahl bestimmt ist.

Die Wärmeleitung der angeregten Terme hängt von der Relativzahl der angeregten Atome ab; diese wächst, wie aus Abb. 7 bis 9 entnommen werden kann, mit dem Druck etwas und mit der Temperatur stark an, während die klassische Wärmeleitung druckunabhängig ist und mit der Wurzel aus der Temperatur geht. Bei der oben angegebenen Dichte von $1,85 \cdot 10^{19}$ würde bei etwa 15000° die Wärmeleitung des 2^3P_{210} -Terms des Hg-Atoms von derselben Größenordnung sein wie die klassische.

Bei der Berechnung des Anteils der Diffusion von Strahlungsquanten ist dieselbe Größe A_g maßgebend, wie sie oben verwendet wurde. Die beiden Vorgänge unterscheiden sich lediglich im Übertragungsmechanismus: Während im Falle der Diffusion der Anregungsenergie ein strahlungsloses Auswechseln der Anregungsenergie angenommen wird, soll im Falle der Lichtquantendiffusion die Übertragung auf dem Wege der Emission und Absorption von Strahlung erfolgen. Man muß demnach hierfür einen anderen Diffusionskoeffizienten verwenden. Da die freie Flugzeit eines Lichtquanten in Dimensionen der mittleren Abstände der Atome als unendlich kurz angenommen werden kann, ist als Fluggeschwindigkeit sinngemäß die Größe:

$$\frac{\lambda}{\tau}$$

zu verwenden, wo λ die freie Weglänge, τ die mittlere Verweilzeit¹ des Lichtquanten in einem angeregten Zustand bedeuten. Die freie Weglänge setzen wir gleich:

$$\frac{1}{N \cdot q_{\text{opt}}},$$

wo N die Atomkonzentration, q_{opt} den Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Lichtquanten bedeuten. Aus der Dispersionstheorie kann abgeleitet werden, daß ein gebundenes Elektron aus einer einfallenden Strahlung ebensoviel herausabsorbiert wie ein schwarzes Scheibchen der Fläche: $\pi \frac{c^2}{\nu^2}$,² wo ν die Eigenfrequenz des Elektrons ist. Dieses gilt dann, wenn die Absorption nur innerhalb der natürlichen, durch die Strahlungsdämpfung bewirkten Linienbreite erfolgt. Ist eine zusätzliche Verbreiterung der Absorptionslinie, etwa durch Dopplereffekt

¹ Die mittlere Verweilzeit steht mit der Übergangswahrscheinlichkeit A (s. Abschnitt VIII c) in der einfachen Beziehung $\tau = 1/A$. A ist proportional der Oszillatorstärke f , siehe z. B. M. BORN: Optik. Berlin 1933.

² Diese Größe ist sinngemäß mit der Oszillatorstärke f zu multiplizieren, wenn es sich um Atomelektronen handelt.

³ Vgl. hierzu: (462).

oder Stoßdämpfung, vorhanden³, so erniedrigt sich der Wirkungsquerschnitt im Verhältnis $\gamma: \Gamma$, wobei γ die natürliche, Γ die tatsächlich vorliegende Breite der Linie ist.

Damit erhalten wir für den Wärmeleitungskoeffizienten durch Strahlungsdiffusion:

$$\sigma_{\text{opt}} = \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \cdot k \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{\lambda^2}{\tau} \cdot N \cdot A_\varepsilon = \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \cdot k \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{N \cdot q_{\text{opt}}^2} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot A_\varepsilon \quad (8d,6)$$

Für das Verhältnis der Wärmeleitung angeregter Atome durch Stöße 2. Art und durch Strahlung erhalten wir hieraus:

$$\frac{\sigma_{\text{anger}}}{\sigma_{\text{opt}}} = \frac{N \cdot q_{\text{opt}}^2 \cdot \tau \cdot \bar{v}}{q_{\text{stoß}}} \quad (8d,7)$$

Wenn wir annehmen, daß die Dopplerbreite klein ist gegen die Stoßdämpfungsbreite, die für gleichartige Atome proportional f ist, so ist $q_{\text{opt}} \sim f$, $\tau \sim 1/f$, $q_{\text{stoß}} \sim f$, so daß in diesem Fall der Quotient unabhängig von der f -Zahl wird; also z. B. für den 2^1P_1 -Term des Hg denselben Wert hat wie für die 2^3P_{210} -Terme. Solange Γ nicht proportional f gesetzt werden kann, also bei kleinen Dichten, wo die Dopplerbreite überwiegt, ist $\sigma_{\text{anger}}/\sigma_{\text{opt}} \sim f$. Unter der Bedingung $N = 1,85 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³ und 8000° (Hg) ist $\sigma_{\text{anger}}/\sigma_{\text{opt}} \approx 1$; bei höheren Dichten überwiegt der Anteil der Stöße, bei kleinerer Dichte der der Strahlung. Diese Überlegungen gelten naturgemäß nur für die Resonanzlinien. Der Fehler, welcher durch die Vernachlässigung der höheren Terme begangen wird, ist für die bei irdischen Verhältnissen erreichbaren Temperaturen für isotherme Plasmen unbedeutend, da die Konzentration der höheren Terme gegenüber den oberen Termen der Resonanzlinien sehr stark zurückgeht. Andererseits ist die Ausstrahlung der höheren Terme meistens so wenig reabsorbiert, daß die Strahlung praktisch ohne Diffusion das Plasma verläßt.

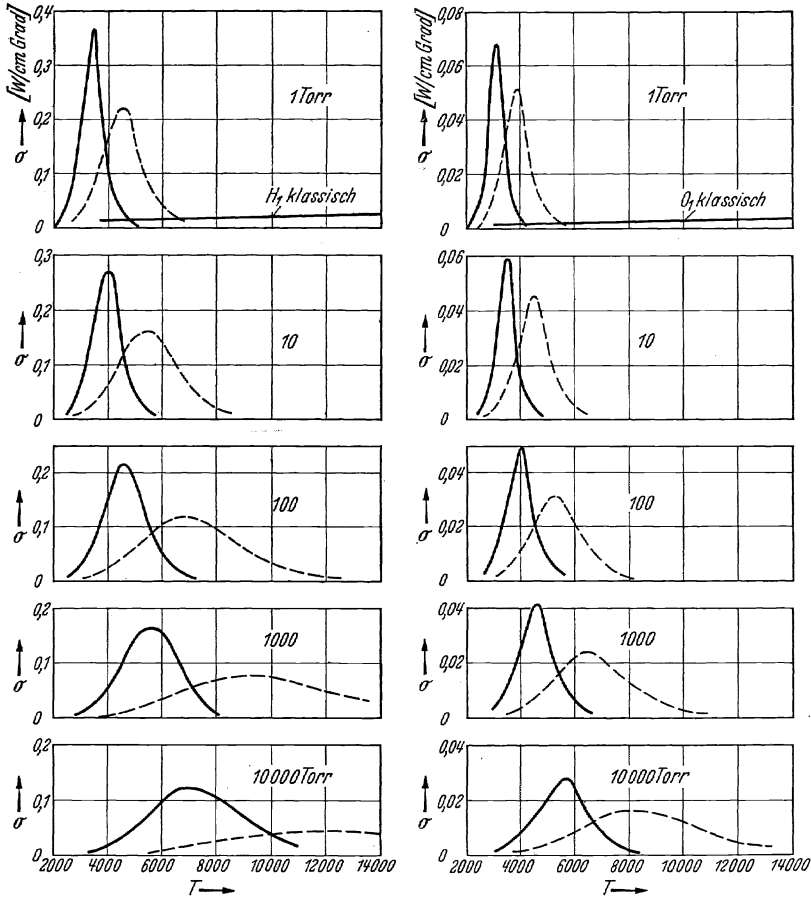
Der Anteil der Ionisation bzw. Dissoziationsleitung wird durch folgende Gleichungen erfaßt (431) (s. Anm. 1 auf S. 334):

$$\sigma = \varepsilon N D \frac{\partial c}{\partial T} = \frac{\varepsilon N D p c}{2 T (p + G)} \left(\frac{5}{2} + \frac{\Theta_j}{T} - \frac{Z'_i}{Z_i} \right) \quad (8d,8)$$

In Gleichung (8d,8) ist ε die Ionisations- bzw. Dissoziationsenergie, N die Konzentration der Atome bzw. Moleküle im kalten Zustand, D der Diffusionskoeffizient, c der Ionisations- bzw. Dissoziationsgrad, $G = \frac{c^2}{1-c^2} \cdot p$; p der Druck, $\Theta_j = \frac{\varepsilon}{k}$, Z_i die Zustandsumme der inneren Freiheitsgrade (Anregung bzw. Kernschwingung und Rotation) $Z'_i = \frac{\partial Z_i}{\partial T}$.

Eine besondere Diskussion ist wieder für die Größe D erforderlich. Für die Diffusion der durch Dissoziation entstandenen Atome kann

man unbedenklich den gaskinetischen Durchmesser verwenden, wobei der Tatsache der Koexistenz von Atomen und Molekülen Rechnung zu tragen ist. Für die Diffusion der Ionen und Elektronen darf wohl angenommen werden, daß sie bestimmt ist durch die Diffusionskonstante

Abb. 11. Dissoziationswärmeleitung des H_2 (432).Abb. 12. Dissoziationswärmeleitung des O_2 (432).

der langsamer laufenden Ionen. Der für die Ionen maßgebende Querschnitt ist der für die Umladung, der allerdings nur um einen Faktor innerhalb einer Größenordnung größer zu sein scheint als der gaskinetische¹.

In den Abb. 11—14 sind Beispiele von berechneten Ionisations- und Dissoziationswärmeleitungen dargestellt. Sie zeigen übereinstimmend

¹ Siehe hierzu (386).

einen Verlauf mit einem steilen Maximum, welches sich mit wachsendem Druck nach höheren Temperaturen verschiebt und verbreitert. Dieser Verlauf läßt sich auch qualitativ verstehen: Bei kleinen Temperaturen

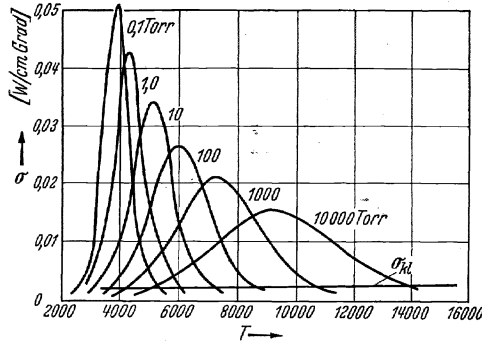


Abb. 13. Ionisationswärmeleitung des Na (432).

ist der Ionisationsgrad klein, so daß der Einfluß der Ionisation vernachlässigt werden kann. Bei hohen Temperaturen ist der Ionisationsgrad in der Nähe von 100%, so daß die Änderungen des Ionisationsgrades

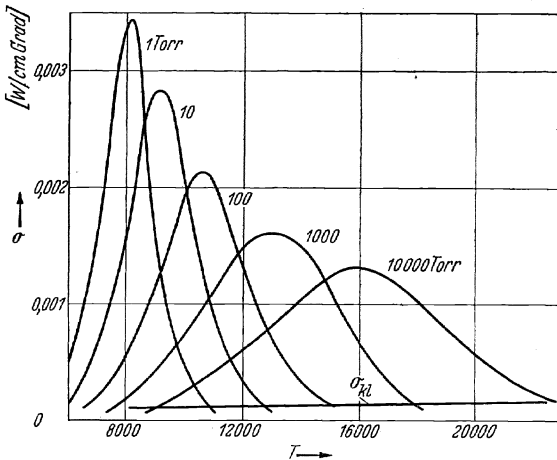


Abb. 14. Ionisationswärmeleitung des Hg (431).

mit der Temperatur klein werden $\left(\frac{dA_\epsilon}{dT}\right)$ und die Wärmeleitung wieder eine klassische wird, wobei allerdings die vermehrte Teilchenzahl zu berücksichtigen ist. Die maximal auftretenden Wärmeleitungskoeffizienten kommen an diejenigen von Metallen heran, z. B. $H_2 \leftrightarrow 2H$ bei 1 Torr und 3000° : 0,37 Watt/cm Grad. Zum Vergleich Al 2,1; Fe 0,6 Watt/cm Grad. Experimentell sind derartige nichtklassische Wärme-

leitungen bei H_2 und J_2 beobachtet worden, wo sie zur Berechnung der Dissoziationsenergie verwendet worden sind (232, 289—291). Für das Vorkommen von Ionisationsleitung in Entladungsplasmen sprechen einige Befunde an Hg-Hochdruckentladungen (439).

E. Beeinflussung der Atomeigenschaften durch das Plasma.

Die Eigenschaften eines Atoms erfahren Veränderungen in einem Plasma. Diese können herrühren aus der Wechselwirkung mit den anderen Plasmapartnern oder aus der Beeinflussung durch das innere Feld des Plasmas. Als für das Plasma typische Veränderungen der Atomeigenschaften kann man ansehen:

Die Linienverbreiterung durch Elektronenstoß bzw. Ionenstoß; die Bildung von Molekülen unter Mitwirkung angeregter Atome; die Erniedrigung der Ionisierungsspannung; das Verschwinden höherer Serienglieder¹; das Auftreten verbotener Linien; das Auftreten von Rekombinationskontinua in Emission. Außerdem tritt noch ein spezielles, dem Plasma eigentümliches kontinuierliches Spektrum auf, das eine gewisse Ähnlichkeit hat mit dem kontinuierlichen Spektrum leitender fester Substanzen.

Andere, den angeführten ähnlichen Erscheinungen, die Bildung von v. D. WAALSchen Molekülen, Linienverbreiterung infolge hoher Dichte und dergleichen mehr, sind nicht typisch für ein Plasma, da sie auch bei Gasen geringerer Temperatur beobachtet werden.

Elektronen- und Ionenstoßverbreiterung. Nähert sich einem angeregten Atom ein Elektron oder Ion, so erfährt infolge der Einwirkung des COULOMBSchen Feldes des Elektrons bzw. Ions das emittierende Atom eine Frequenzänderung. Da die Dauer, innerhalb der eine merkliche Änderung der Frequenzen erfolgt, von der Größenordnung 10^{-13} sec ist, kann man diese kurzzeitige Frequenzenverstimmung auffassen als einen Phasensprung in der Emission des Atoms, wobei der zeitliche Abstand zwischen zwei solchen Phasensprüngen groß ist gegen die „Stoßdauer“². Die Durchführung der FOURIER-Analyse liefert nach UNSÖLD

¹ Diese sowie die beiden folgenden Erscheinungen werden in unserem Bericht nicht explicite behandelt; wir verweisen auf die Literatur: Für das Verschwinden höherer Serienglieder (85, 274, 273, 283, 284, 136, 3). Zusammenfassende Darstellungen über verbotene Linien (27, 448, 376). Rekombinationskontinua (398, 265, 266, 239, 23, 233, 254, 255, 435, 436). Zusammenfassende Darstellung W. FINKELNBURG: Kontinuierliche Spektren. Berlin 1938.

² Vgl. hierzu P. SCHULZ: Physik. Z. 39, 412 (1938). Die Stoßdauer τ ist gegeben durch die Zeit, in welcher die Stoßpartner in Wechselwirkung stehen. Größenordnungsmäßig ergibt sie sich zu: $2 \frac{R}{v}$, wobei R der Wirkungsradius (s. Abschnitt VIIIc) und v die Relativgeschwindigkeit ist. τ liegt im allgemeinen zwischen 10^{-12} und 10^{-15} sec.

eine Linienverbreiterung mit einer Dispersionsverteilung, deren Halbwertsbreite gegeben ist durch (528):

$$\delta = \frac{1}{2\pi c} \cdot 2^{3/2} \cdot \pi^{13/6} \cdot C^{2/3} (kT)^{1/6} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^{1/6} N_- \quad (8e,1)$$

Hierin bedeutet N_- die Zahl der Elektronen bzw. Ionen pro cm^3 , M die Masse des strahlenden Atoms, m die des Elektrons, k die BOLTZMANN-Konstante, C die Konstante für den quadratischen STARK-Effekt. Setzt man an Stelle von m die Maße des Ions, so erhält man die Ionenstoßverbreiterung, die jedoch wegen der größeren Masse der Ionen entsprechend kleiner ist. Für Quecksilber ist sie beispielsweise um den Faktor 7,5 kleiner als die Elektronenstoßbreite. Aus Gleichung (8e,1) geht hervor, daß in einem Plasma vorgegebener Temperatur bzw. vorgegebener Elektronenkonzentration die Verbreiterung der verschiedenen Terme im wesentlichen durch die Konstante C bestimmt ist. Diese ist um so größer, je wasserstoffähnlicher die Terme sind, d. h. also je höher die Hauptquantenzahl des Terms, und bei fester Hauptquantenzahl, je höher der Bahnpuls des Termes ist. Die Verbreiterung, die auf diese Weise zustande kommt, beträgt in Übereinstimmung mit Gleichung (8e,1) z. B. für den 3D-Term des Quecksilbers bei einer Elektronenkonzentration von ungefähr $3,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (438), also etwa das 3000fache der natürlichen Linienbreite¹.

Instabile Moleküle. Im angeregten Zustand sind die meisten Atome in einem valenzmäßig gebundene, 2atomige Moleküle mit einem artgleichen oder artfremden Partner zu bilden; es werden deshalb in einem Plasma Spektren beobachtet, die chemisch nicht bekannten Verbindungen, wie z. B. Hg_2 (533, 199, 406, 420, 551—554, 201, 459, 419), He_2 (221, 222, 210, 544, 545, 526), HgHe , HgAr (379—381, 270, 271, 413, 414) zugeordnet werden müssen².

Die Bildung eines Moleküls aus einem angeregten und einem nicht-angeregten Atom kann nur erfolgen, wenn die freiwerdende Verbindungswärme entweder abgestrahlt oder durch einen 3. Partner in einem sogenannten Dreierstoß abgeführt wird (159). In den meisten Fällen entsteht hierbei ein angeregter Molekülzustand, welcher durch Ausstrahlung in den nichtstabilen Grundzustand des Moleküls, bestehend aus den nicht-angeregten Atomen, übergeht. Die Lebensdauer eines solchen Moleküls

¹ Da die Dauer der Schwankungen des Mikrofeldes (s. Abschnitt II) von derselben Größenordnung ist wie die Stoßdauer (10^{-12} bis 10^{-15} sec), sind wir der Ansicht, daß die Beeinflussung der Linienbreiten durch Elektronen und Ionen durch eine „Stoßdämpfungstheorie“ treffender beschrieben wird, als durch eine „statistische“. Eine solche ist von HOLTSMARCK [Physik. Z. **20**, 160 (1919); **25**, 73 (1924); Ann. Physik **58**, 577 (1919)] unter der Annahme sehr langsamer Feldstärkeänderungen durchgeführt worden. Lediglich für den Fall eines nichtquasineutralen Plasmas mit großem Ionenüberschuß könnte u. E. eine statistische Theorie eine adäquate Beschreibung darstellen.

² Vgl. hierzu W. FINKELNBURG: Kontinuierliche Spektren. Berlin 1938.

ist also von der Größenordnung der mittleren Verweilzeit τ des angeregten Zustandes. Wesentlich größer dürfte jedoch die Anzahl der „Stoßmoleküle“ sein, welche bei einem Zusammenstoß eines angeregten und eines nichtangeregten Atoms für die Dauer des Stoßes ($2R/\bar{v}$, siehe Anm. 2 auf S. 348 und VIII C) entstehen. Die Konzentration solcher Moleküle ist gegeben durch:

$$\left. \begin{aligned} \text{Zahl der Stoßmoleküle im cm}^3 &= \text{Stoßzahl} \times \text{Stoßdauer} = \\ N_a \cdot N \cdot \pi R^2 \cdot \bar{v} \cdot \frac{2R}{\bar{v}} &= N_a \cdot N \cdot \pi R^3. \end{aligned} \right\} \quad (8e,2)$$

wobei N_a die Zahl der angeregten Atome, N die der unangeregten bedeutet; der Stoßquerschnitt R für eine derartige Molekülbildung dürfte zwischen dem gaskinetischen und dem für einen Stoß 2. Art liegen. Jedenfalls ist das Verhältnis: Zahl der Moleküle zur Zahl der angeregten Atome meistens von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-10} , so daß diese Moleküle sich anders als spektroskopisch kaum bemerkbar machen.

Man muß jedoch betonen, daß dieses keine grundsätzliche Eigenschaft einer derartigen Molekülbildung ist, es ist vielmehr durchaus möglich, daß aus einem angeregten und einem nichtangeregten Atom ein stabiler Molekülzustand, allerdings nur im Dreierstoß, entstehen kann. Leider sind die Erfahrungen über eine derartige „chemische Synthese“ im Plasma noch sehr spärlich¹.

Das kontinuierliche Spektrum des Plasmas. Wenngleich die Bildung instabiler Moleküle zu einer Emission von sich meist an starke Atomlinien anlagernden, kontinuierlichen Banden führt (145), so wollen wir als das eigentliche kontinuierliche Spektrum des Plasmas dasjenige behandeln, welches im engsten Zusammenhang mit seiner Leitfähigkeit, d. h. dem Vorhandensein von freibeweglichen Elektronen steht. Diese können in verschiedener Weise zu einer kontinuierlichen Absorption bzw. Emission Veranlassung geben (146). Zunächst kann ein Elektron direkt aus dem Strahlungsfeld Energie aufnehmen, d. h. im elektrischen Feld der einfallenden Strahlung beschleunigt werden. Dieser Vorgang, der als „frei-frei“-Absorption bezeichnet wird, ist vollständig gleich dem Absorptionsvorgang der Metallelektronen in der RIECKE-DRUDESCHEN

¹ Das auf diesem wichtigen Gebiet vorliegende Material ist an sich umfangreich; leider sind die Bedingungen, unter denen es gewonnen wurde, meistens nicht übersichtlich genug, als daß es zur Grundlage für theoretische Überlegungen gemacht werden könnte.

Für die ältere Literatur verweisen wir auf: E. TIEDE u. F. RICHTER: Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. II, 2. Berlin u. Leipzig 1925. Ferner Literaturverzeichnis (184, 137—144, 312—317, 44—55, 547, 220). Eine statistische Theorie der chemischen Reaktionen in Entladungen, welche von ähnlichen Überlegungen ausgeht wie wir in den Abschnitten VIIIc, IX b, ist von K. G. EMELEUS u. R. WINSTANLEY LUNT [Trans. Faraday Soc. 32, 1504 (1936); Nature 137, 404 (1936)] gemacht worden.

Theorie¹ (424, 425, 92—94, 330, 37), die das Vorhandensein eines nicht entarteten Elektronengases in einem Metall annahm. 2. kann ein Elektron von einem Ion eingefangen werden, wobei die kinetische Energie des Elektrons gemeinsam mit der Rekombinationsenergie, welche gleich der Ionisierungsspannung des betreffenden Terms ist, abgestrahlt wird. Es entsteht hierbei ein sich an eine langwellige, scharfe Grenze anschließendes Band; dieses ist die „frei-gebunden“-Emission; in Absorption stellt dieser Vorgang die Photoionisation des betreffenden Atomterms dar.

Als 3. kommt ein Zwischenstadium der Elektronen hinzu: Wie wir im nächsten Abschnitt zeigen wollen, sind die Elektronen in den höheren Atomtermen, energetisch bis zu etwa 1 Volt unter der Seriengrenze, als „quasifrei“ anzusehen. Diese Elektronen stehen sowohl unter dem Einfluß des Mikrofeldes des Plasmas, welches für solche Bahnen etwa die gleiche Feldstärke besitzt wie das zentrale Feld des Atomrestes, als auch der Elektronen- und Ionenstöße, so daß die eindeutige Zuordnung eines bestimmten Elektrons zu einem bestimmten Atom nicht mehr möglich ist. Dieser Zustand ist als Übergang des Verhaltens der Elektronen in einem Gase zu dem in einem festen Körper aufzufassen. Es beginnt sich dicht unterhalb der Seriengrenze eine Art Elektronenband auszubilden; wobei allerdings wegen der hohen Temperaturen das Band keine definierte Breite besitzt, und Schwankungen der energetischen Breite von der Größenordnung kT aufweist. Erfahrungsgemäß tritt in einem Plasma eine derartige Verschmierung der Atomterme bei kleinen Atomkonzentrationen, 10^{16} cm⁻³, von etwa 1/100 Volt und bei 10^{19} cm⁻³ von etwa 1 Volt auf. Diese Verhältnisse entsprechen etwa den typischen Niederdruck- und Hochdruckentladungen.

Die Intensität der kontinuierlichen Absorption bzw. Emission ist von UNSÖLD (529) unter der Annahme eines wasserstoffähnlichen Verhaltens der höheren Terme berechnet worden. Es ergibt sich für den kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten K_ν aller 3 Verhaltensarten der Elektronen zusammen:

$$k_\nu = \gamma \cdot \frac{16\pi^2}{3 \cdot \sqrt{3}} \cdot \frac{e^6 \cdot Z_{\text{eff}}^2}{c \cdot h \cdot k^2} \cdot \frac{e^{-U_i}}{T^2} \cdot \frac{e^{u+\Delta u}}{u^3} \quad (8e, 3)$$

Hierbei ist γ ein Gewichtungsfaktor, Z_{eff} die effektive Kernladung,

$$U_i = \frac{E^*}{kT}, \quad E^*, \text{ die Ionisierungsspannung, } u = \frac{h\nu}{kT},$$

$$\Delta u = \frac{\Delta E}{kT}, \quad \text{wobei } \Delta E \text{ die energetische Breite der Verschmierung ist.}$$

¹ Die Parallele zwischen einem Plasma und einem „klassischen“ Metall erstreckt sich auch auf die Leitfähigkeit: die Beweglichkeit der Elektronen im Metall ist durch ein Gesetz nach Art des LANGEVINSCHEN gegeben (s. Abschnitt III).

Dieser Gesamtabsorptionskoeffizient verteilt sich auf die 3 Bestandteile wie folgt:

$$\left. \begin{array}{lll} \text{frei-frei} & \text{frei-gebunden} & \text{Verschmierung} \\ 1 & e^u - 1 & e^{u+4u} - e^u \end{array} \right\} (8e,4)$$

Hierbei umfaßt der Anteil der Verschmierung sowohl den Übergang aus dem verschmierten Teil des Spektrums in einen diskreten Term („quasifrei-gebunden“) wie die in den kontinuierlichen Teil („quasifrei-frei“). Durch die Einführung der Verschmierung werden auch die Beeinflussungen der höheren Terme durch STARK-Effekt im Plasmafeld (274, 266, 24, 25, 21, 3, 470) und das Auftreten verbotener Serienglieder erfaßt.

Man ersieht aus (8e,4), daß für das sichtbare Spektrum bei ungefähr 4000 Å und einer Temperatur von 6000° ($U =$ ungefähr 6), die frei-frei-Absorption im Vergleich zu der frei-gebundenen Strahlung keine Rolle spielt und die Verschmierung für $\Delta E \approx 1$, d. h. bei 6000° etwa 0,5 Volt, den größten Beitrag zur Absorption liefert.

Entsprechendes gilt für die Emission, für welche sich pro cm^3 , Frequenzeinheit und Raumwinkel 4π ergibt:

$$4\pi \varepsilon_\nu = \gamma \frac{128 \pi^3}{3 \sqrt{3}} \cdot \left(\frac{e^2}{h c} \right)^3 \cdot Z_{\text{eff}}^2 e^{-u_1 + 4u} \cdot p. \quad (8e,5)$$

Es ergibt sich also eine Frequenzunabhängigkeit der Emission, welche von langen Wellen bis zur Grenze der Hauptserien sich erstreckt. Derartige kontinuierliche Emissionsspektren werden vor allem in Entladungen bei hohen Drucken beobachtet¹. Die Frequenzunabhängigkeit ist anscheinend nicht exakt vorhanden, vielmehr besitzen die Kontinua eine wellige Struktur, welche auf die Entstehung dieser Strahlung durch Überlappung verschiedener kontinuierlicher Spektralbereiche hinweist, sie ist aber z. B. für ein Hg-Plasma in dem Sinne vorhanden, als das Verhältnis der Emission zweier verschiedener Spektralbereiche zwar nicht gleich 1 ist, sich aber bei Variation von Druck und Temperatur nicht verändert. Die relative Temperatur- und Druckabhängigkeit ist experimentell bestätigt worden (440). Für den Absolutwert der Intensität liefert Gleichung (8e,5) zu kleine Werte (529), es ist jedoch wahrscheinlich, daß diese Diskrepanz zum Teil auf einer zu niedrig angenommenen Temperatur des Plasmas beruht (440).

Neben dieser charakteristischen Absorption des Plasmas existiert noch eine weitere, auf den Schwingungen der freien Plasmaelektronen und -ionen beruhende, welche in dem Abschnitt V behandelt wurde.

¹ Für das Auftreten von kontinuierlichen Spektren in stationären Entladungen vgl. (365, 241, 227, 200, 253, 168, 170, 111, 112, 446, 440). Nichtstationäre Entladungen (Funken, explodierende Drähte usw.) (561, 562, 149, 150, 151, 308, 202, 5, 7, 8, 336, 486, 457, 103, 253, 68, 501, 564). Zusammenfassende Darstellung (145).

Veränderung der Ionisierungsspannung im Plasma. Die Veränderung der Ionisierungsspannung im Plasma steht im engen Zusammenhang mit der im vorangehenden Abschnitt behandelten Verschmierung des Spektrums an der Seriegrenze, denn ein Elektron, welches nicht mehr definiert an ein bestimmtes Atom gebunden ist, unterliegt dem elektrischen Feld und beteiligt sich an der Leitfähigkeit. Die Zahl der Elektronen, die bei vorgegebener Temperatur des Plasmas aus der SAHA-Formel berechnet wird, fällt also zu klein aus; das Defizit kann durch eine entsprechende Herabsetzung der Ionisierungsspannung ausgeglichen werden.

Eine Herabsetzung der Ionisierungsspannung wurde von MANNKOPF (340, 339) im Luftbogen beobachtet. ROMPE und SCHULZ haben in einem Hg-Hochdruckplasma von 20 Atm. Druck aus der Verbreiterung STARK-Effektempfindlicher Terme durch Elektronenstoß auf eine Elektronendichte geschlossen, welche auf eine Herabsetzung der Ionisierungsspannung um 1—1,5 V führt (438). Dieselbe Erniedrigung der Ionisierungsspannung ergab sich aus der Stromstärkeabhängigkeit der Intensität des Kontinuums desselben Hg-Plasmas nach Gleichung (8e,5) (440).

Die beobachtete Verringerung der Ionisierungsspannung wird sich wahrscheinlich zusammensetzen aus verschiedenen, voneinander zum Teil unabhängigen Einflüssen, deren Beiträge zwar einzeln abgeschätzt werden können, deren Anteil an dem Gesamteffekt sich zur Zeit jedoch noch kaum angeben läßt.

Als erstes ist die „statistische“ Erniedrigung der Ionisierungsspannung zu nennen, hervorgerufen durch die Einbettung des Atoms in das Mikrofild des Plasmas. Wir haben diese Erscheinung bereits in Abschnitt IV behandelt und festgestellt, daß die *mittlere* Erniedrigung sehr klein ist, wie die in Tabelle 5 angeführten Werte zeigen. Sie beträgt etwa für das Plasma VII: $3 \cdot 10^{-2}$ V, während nach (440) und (438) experimentell sich etwa 1,2 V ergeben. Wie bereits in Abschnitt IV erwähnt, scheint die tatsächliche auftretende Erniedrigung von den Potentialschwankungen in der unmittelbaren Umgebung des Atoms ($r < D$) herzurühren, welche den Betrag kT (im nichtisothermen Plasma kT_+) annehmen können.

Eine ganz rohe Abschätzung ermöglicht folgende Überlegung: Man kann ein Elektron als praktisch frei ansehen, wenn die Feldstärke des Zentralfeldes von derselben Größe wird wie das Mikrofild [(96) und Abschnitt II]. Wenn also gilt:

$$\frac{e}{r^2} = 20e \cdot N_-^{2/3}, \quad (8e,6)$$

e die Elektronenladung, r der Abstand des Leuchtelektrons vom Atomrest in cm, N_- die Elektronenkonzentration.

Andererseits gilt für den Radius einer BOHRschen Bahn:

$$r_a = 0,528n^2 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

wenn n die Hauptquantenzahl des H-Atoms ist. Es ergibt sich hieraus, daß alle Elektronenzustände mit Hauptquantenzahlen n größer als

$$n = 0,7 \cdot 10^4 \cdot N_-^{-1/6} \quad (8e,7)$$

als quasifrei anzusehen sind.

Es sind also für Elektronenkonzentration von ungefähr 10^{18} pro cm^3 die Terme mit einer Laufzahl größer als 7 schon nicht mehr vorhanden. In einem Quecksilberplasma, wo derartige Elektronendichten sich herstellen lassen, sind in der Tat Linien von Termen mit Laufzahlen größer als 5 praktisch nicht mehr zu beobachten (437, 438); die der Laufzahl 6 entsprechende Differenz gegen die Ionisierungsspannung beträgt etwa 0,5 Volt, die tatsächlich beobachtete Erniedrigung der Ionisierungsspannung liegt bei 1 Volt, so daß ein Einfluß der Schwankungen der Mikrofeldstärke auf die Ionisierungsspannung als durchaus annehmbar erscheint. Allerdings läßt sich naturgemäß auf Grund einer derart rohen Abschätzung nicht sagen, ob der Gesamteffekt auf diesen Einfluß zurückgeht.

Die Einwirkung des Plasmafeldes hat die Dauer der Flugzeit τ eines Elektrons über eine Strecke des mittleren Abstandes der Elektronen, d. h. bei einer Elektronenkonzentration von 10^{18} cm/sec und einer Elektronentemperatur von ≈ 1 Volt $\approx 10^8$ cm/sec: $\tau \approx 10^{-14}$ sec, so daß man die Einwirkung des Plasmafeldes auch als Stoßverbreiterung der höheren Terme auffassen kann, bei der diese zu einem kontinuierlichen Band verschmiert werden¹.

Schließlich sei noch erwähnt, daß als weitere Ursache der Verkleinerung der Ionisierungsspannung noch die sogenannte Präionisation in Frage kommt (283, 284), d. h. strahlungslose Übergänge der Atomelektronen durch quantenmechanischen Tunneleffekt in das Gebiet der freien Elektronen. Bei den in einem normalen Plasma auftretenden Potentialdifferenzen ist jedoch ein nennenswerter Einfluß dieser Erscheinung noch nicht zu erwarten.

IX. Das nichtisotherme Plasma.

Wie im Abschnitt VII gesagt, kann man experimentell ein vollständig oder beinahe isothermes Plasma z. B. dadurch erzeugen, daß man ein Gas in einem Ofen auf Temperaturen von einigen 1000° erhitzt, wobei die Öffnungen des Ofens, durch welche die Strahlung des Plasmas ungehindert herauskommen kann, nur klein gegen die Oberfläche des Ofens sind (schwarzer Körper). Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so wirkt das Plasma wegen seines Strahlungsvermögens als Zwischenträger eines Energieflusses, und man kann streng nicht mehr von einem Zustand des termischen Gleichgewichtes sprechen. Ent-

¹ Vgl. hierzu Abschnitt II und Anm. 2 auf S. 348. Ebenso wie für Linienverbreiterung erscheint also auch für die Erniedrigung der Ionisierungsspannung die „Stoßdämpfung“ wirksamer als der „statistische“ Einfluß. Vgl. hierzu Anm. 1 auf S. 349.

sprechendes gilt auch dann, wenn die Leistungszufuhr nicht durch „Wärmekontakt“, das ist durch Zustrahlung und Übertragung kinetischer Energie, sondern durch Beschleunigung der Plasmaelektronen in einem äußeren elektrischen Feld durchgeführt wird.

Das Verhalten eines Plasmas in solchen Fällen präsentiert sich demnach als ein Wärmeleitproblem komplizierter Art, dessen erschöpfende Behandlung nach dem bekannten Verfahren der Gastheorie nur in den seltensten Fällen¹ zu vernünftigen Resultaten führt. Eine der Ursachen des Versagens der Wärmeleitungsansätze ist die im Abschnitt VIII D erwähnte Annahme des „lokalen thermischen Gleichgewichtes“, die offenbar meistens unzulässig ist, eine weitere, daß zum Teil die Energie das Plasma ohne Diffusionsvorgang verläßt. Dieses ist z. B. der Fall für nicht-reabsorbierte Anstrahlung, so daß damit Größen wie „Freie Weglänge“ oder „Diffusionskoeffizient“ ihren Sinn verlieren. Dennoch erscheint es als durchaus möglich, eine thermodynamisch strenge Wärmeleitungstheorie *ohne* die genannten Einschränkungen durchzuführen². Leider ist dies bis heute noch nicht so weit gediehen, daß wir hier darüber berichten möchten.

Trotzdem die quantitative Theorie noch aussteht, ist ein weitgehendes qualitatives Bild des nichtisothermen Plasmas durchaus möglich.

A. Der Begriff „Temperatur“ in einem nichtisothermen Plasma.

Für den Fall des Gleichgewichtes ist der Begriff Temperatur durch die Thermodynamik festgelegt. Er gibt bestimmte Aussagen über die Verteilungsfunktionen, über die raumzeitliche Verteilung der Teilchen, ferner über den Anteil der einzelnen Energieformen am gesamten Energieinhalt (Gleichverteilungssatz).

Wir wollen zunächst das Problem untersuchen, wie man praktisch feststellen kann, ob oder wann ein Plasma im thermischen Gleichgewicht sich befindet. Diese Frage kann natürlich nur durch Messungen entschieden werden. Führen wir an irgendeinem vorgegebenen System eine Messung der Temperatur aus, so wird diese im allgemeinen nur die mittlere Energie einer bestimmten Energieform anzeigen (408, 29). Verwenden wir z. B. eine optische Methode, etwa Pyrometrie, so erhalten wir eine Zahl, die uns angibt, welche Temperatur ein schwarzer Körper haben muß, um in dem Spektralbereich der Untersuchung dieselbe Ausstrahlung zu ergeben. Wir erhalten die „schwarze Temperatur“ eines Spektralbereiches und damit, unter gewissen Annahmen über den Emissionsmechanismus, die mittlere Energie gewisser Atomterme. Führen wir eine Bestimmung der Dopplerbreite einer Spektrallinie aus, so erhalten wir die mittlere Energie der translatorischen Energieform. Machen wir die Messung mit einem Kontaktthermometer, so zeigt dieses,

¹ Sehr hohen Atomkonzentrationen, Hochdruckplasma.

² Eine kritische Würdigung dieses Problems findet sich bei P. u. TH. EHRENFEST: *Enz. math. Wiss.* 4, 32, 82; vgl. auch K. F. HERZFELD (215).

wenn es die auffallende Strahlung vollständig reflektiert, eine Temperatur an, welche in einer durch den Wärmeübergang von Gas und die Wärmeableitung gegebenen Weise mit der der kinetischen Energieform zusammenhängt. Falls es auch Strahlung absorbiert, kann ein Mittelwert aus der Energie der Strahlung und der Translation angezeigt werden. Es soll hier nicht die Genauigkeit oder überhaupt die Möglichkeit von Temperaturmessungen¹ in Gasen diskutiert werden. Wir wollen vielmehr nur folgendes feststellen:

Aus einer Temperaturmessung nach *einem* einzigen Verfahren kann niemals die Frage beantwortet werden, ob ein System im thermischen Gleichgewicht ist oder nicht. Wird die Temperatur nach mehreren, der Art nach an verschiedenen Energieformen angreifenden Verfahren ermittelt, so wollen wir dann, wenn sämtliche dieser Verfahren auf *denselben* Wert führen, die Aussage machen, daß das betrachtete Plasma streng im thermischen Gleichgewicht ist. Ergeben sich hingegen verschiedene Werte, so können wir eine Aussage dieser Art nicht machen, da zum mindesten eine einzige Temperatur mit ihrer vollen thermodynamischen Bedeutung in dem Plasma sich nicht angeben läßt. Es ist trotzdem üblich geworden, den einzelnen, durch Temperaturmeßverfahren ermittelten Größen auch in dem Falle ihres Nichtübereinstimmens die Bezeichnung „Temperaturen“ beizulegen und etwa von Elektronentemperaturen, Termtemperaturen, Translationstemperaturen und Ionisationstemperaturen zu sprechen. Gemeint ist damit stets nur der Wert der Temperatur, welche in einem System im thermischen Gleichgewicht die beobachtete Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, Atome, den Ionisationsgrad oder die relative Termbesetzungszahl richtig wiedergeben würde. Aus diesem Grunde möchten wir uns vielen gegen die Verwendung des Wortes „Temperatur“ in derartigen Fällen gerichteten Bedenken nicht anschließen, da ja dann auch längst eingebürgerte Begriffe wie die „schwarze Temperatur“, die „Farbtemperatur“ (309) von Lichtquellen oder die Temperatur einer Strahlung (409) aus den gleichen Gründen abzulehnen wären.

Wie im Abschnitt I gezeigt wurde, sind die in einem Plasma auftretenden Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht graduell für die einzelnen Energieformen verschieden.

Wir haben unserer praktischen Definition des thermischen Gleichgewichtes im wesentlichen den Gleichverteilungssatz zugrunde gelegt. Bei der Beurteilung der einzelnen Energieformen, z. B. der Translationsenergie der Elektronen oder der Atome, konnten wir außerdem aus dem Vorliegen der MAXWELL-Verteilung bei der Sondenmessung (vgl. Abschnitt I) bzw. der Dopplerverteilung bei Linienbreitenuntersuchungen auf die Temperatur dieser Energieformen schließen.

¹ Wir verweisen auf (209, 309, 310, 502, 130, 272, 245, 125—127, 408, 29). Über die spektroskopischen Verfahren finden sich Literaturangaben bei Abschnitt VII auf S. 327 und 328.

Es kann aber auch noch ein mehr indirektes Kriterium herangezogen werden: Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts (vgl. VIIIC). Wenn festgestellt werden kann, daß das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts für die Wechselwirkung zweier Energieformen erfüllt ist, so kann daraus geschlossen werden, daß diese beiden sich im Gleichgewicht *untereinander* befinden. Wenn also, wie wir im Abschnitt IXb zeigen werden, etwa das Elektronengas und die Terme der Atome für sich das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts erfüllen, so kann behauptet werden, daß sich die Elektronen und die Atomterme ins Gleichgewicht gesetzt haben. Dabei kann gleichzeitig durchaus diese Aussage etwa für die Wechselwirkung der Elektronen mit der Translationsenergie der Atome keine Gültigkeit besitzen.

In dem Falle, daß alle Energieformen untereinander das detaillierte Gleichgewicht erfüllen, wird man von einem strengen thermischen Gleichgewicht sprechen. Die Strahlungsdichte im Plasma kann hierbei erheblich kleiner sein als die des Hohlraumes gleicher Temperatur¹, ohne daß dieses eine Beeinträchtigung des Gleichgewichtszustandes bedeutet (409). Insbesondere ist die Tatsache, daß ein Plasma ein Linienspektrum, d. h. ein stark von einem „schwarzen“ abweichendes besitzt, nicht als Argument gegen die Existenz eines thermischen Gleichgewichtes im Plasma anzusehen.

B. Die Elementarprozesse im nichtisothermen Plasma.

Wir wollen wieder an die Überlegungen des Abschnittes VIIID anknüpfen. Der Vorgang der Energieübertragung vom Elektronengas über die Atome und Ionen aus dem Plasma heraus spielt sich im allgemeinen so ab, daß die Elektronen bei Stößen mit Atomen ihre im elektrischen Feld erworbene Energie an diese abgeben. Dabei kann (s. Abschnitt VIIIC) entweder in einem elastischen Stoß die kinetische Energie des Atoms erhöht werden oder in einem unelastischen Stoß ein angeregtes Atom oder ein Ladungsträgerpaar gebildet werden. Während der stationäre Zustand eines isothermen Plasmas dadurch gekennzeichnet ist, daß sowohl die mittlere kinetische Energie der Atome, wie die Anzahl der angeregten Atome und Ionen einen bestimmten, durch die Temperatur des Plasmas festgelegten Wert hat, liegt diese Bestimmtheit im Falle des *nichtisothermen* Plasmas nicht vor. Eine Folgerung hieraus ist, daß das Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes, welches den Auf- und Abbau der Komponenten des Plasmas regelt, nicht mehr einschränkungslos angewendet werden kann.

Wir betrachten ein vereinfachtes Modell eines nichtisothermen Plasmas: Es bestehe aus Elektronen, Atomen und Ionen.

¹ Der Absorptionskoeffizient eines näherungsweise isothermen Plasmas kann bei bestimmter Temperatur aus dem Verhältnis der Leuchtdichte zu der des schwarzen Körpers geschätzt werden. Es ergeben sich Werte von etwa 0,1 bis 0,001.

Wie im Abschnitt II gezeigt wird, kann man infolge der Mikrofeldwechselwirkung immer annehmen, daß die Elektronen eine MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung haben, der man eine Temperatur T_- zuordnen kann. Diese Temperatur T_- soll durch ein äußeres Feld aufrechterhalten werden. Die unmittelbare Energieaufnahme der Ionen aus dem Feld soll vernachlässigbar klein sein. Wir machen ferner die Annahme, daß der Energieaustausch zwischen den einzelnen Energieformen der Atome bzw. Ionen vernachlässigbar klein ist gegen den mit Elektronen, daß also z. B. angeregte Terme praktisch nur durch anregende Stöße mit Elektronen, eventuell noch durch Rekombination, aber nicht durch Atom- oder Ionenstöße entstehen sollen. Die vom Atom- und Ionengas aufgenommene Energie verläßt durch Ausstrahlung oder durch Wärmeleitung allgemeiner Art¹ das Plasma.

Betrachten wir z. B. einen Atomterm k ; die Energie, die durch seine Vermittlung das Plasma verläßt, besteht in Ausstrahlung, gegebenenfalls in Übertragung von Anregungsenergien. Wir beschränken uns zunächst auf die Ausstrahlung. Die pro Sekunde durch den Term abgestrahlte Energie ist:

$$N_k \sum_i A_{ki} h\nu_{ki},$$

wenn N_k die Konzentration der Atome, A_{ki} Übergangswahrscheinlichkeiten und ν_{ki} die Frequenzen der von k ausgehenden Emissionslinien sind. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß von k aus eine Linie ausgestrahlt wird, und zwar nach dem Grundterm 0. Der Term k entstehe durch Elektronenstoß aus dem Grundterm. Die Zahl der Zugänge pro Sekunde sei:

$$N_0 N_- S_{10}^I.$$

Im stationären Fall ist:

$$h\nu_{k0} \cdot N_0 N_- S_{10}^I = N_k A_{k0} h\nu_{k0}. \quad (9b,1)$$

Diese Beziehung besagt, daß die durch den Term k den Elektronen entzogene Energie restlos abgestrahlt wird. Bei Vergrößerung von N_- kann N_k jeden beliebigen Wert annehmen. Ordnet man der Besetzungszahl N_k des k -Terms eine Temperatur zu (s. IX a), welche durch $N_k:N_0$ definiert ist, so könnte diese Temperatur einen Wert erreichen, welcher über dem der Elektronentemperatur liegt. Hieraus kann man, falls man die Gültigkeit des 2. Hauptsatzes für stationäre, aber nicht im thermischen Gleichgewicht befindliche Vorgänge annimmt, folgern, daß die Beziehung (9b,1) nicht vollständig ist, sondern durch ein von der Elektronenkonzentration abhängendes Glied auf der rechten Seite zu ergänzen ist, das man im Sinne der Überlegungen des Abschnittes VIII C als die Elektronenstöße 2. Art zu deuten hätte. Die Bilanzgleichung (9b,1) wäre also zu ersetzen durch (258, 99, 137):

$$N_0 N_- S_{10}^I = N_k A_{k0} + N_k N_- S_{10}^{II}. \quad (9b,2)$$

¹ Wir wollen hierzu auch die Diffusion von angeregten Atomen und Ionen (s. VIII D), besonders auch die ambipolare Diffusion rechnen (s. Abschnitt I).

Für die Annahme der Anwendbarkeit des 2. Hauptsatzes auf das nichtisotherme Plasma spricht vor allem das Experiment. Wie KOPFERMANN und LADENBURG (256, 257) gezeigt haben, steigt die Konzentration angeregter Atome in dem nichtisothermen Plasma einer Niederdruckentladung nicht unbegrenzt an bei Vergrößerung der Elektronenkonzentration (und konstante Elektronentemperatur), sondern nähert sich einem Sättigungswert, der näherungsweise durch $\frac{N_k}{N_0} \approx e^{-\frac{h\nu_{k0}}{kT_-}}$ gegeben ist.

Dieser Befund ist inzwischen durch eine Reihe weiterer Arbeiten, die teils direkt die Konzentration angeregter Atome gemessen haben (264 und Literatur Abschnitt VII, S. 327), teils auf indirektem Wege diese erschlossen haben (441), bestätigt worden. Er ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis des nichtisothermen Plasmas, da er die Anwendung eines näherungsweise gültigen detaillierten Gleichgewichtes nach Art der Gleichung (9b,2) ermöglicht¹.

Wir wollen unter Annahme der Gültigkeit des 2. Hauptsatzes für unser vereinfachtes Modell eines nichtisothermen Plasmas folgende Schlüsse ziehen:

1. Eine Energieform, welche an dem Energietransport nach außen weder direkt noch über Zwischenprozesse beteiligt ist, nimmt eine Temperatur an, welche genau gleich der Elektronentemperatur ist, sofern sie mit den Elektronen in Wechselwirkung tritt. So nimmt also ein metastabiler Term eine Besetzungszahl entsprechend der Elektronentemperatur an. Bei sehr guter Wärmeisolation müssen die Translationsenergien der Atome und Ionen T_- entsprechen oder bei Verhinderung der Rekombination an den Wänden der Ionisationsgrad sich mittels der SAHA-Formel aus der Elektronentemperatur berechnen lassen.

2. Beteiligt sich eine Energieform am Energietransport, so liegt die Temperatur *unter* der Elektronentemperatur, und zwar um so mehr, je fester ihre Kopplung mit der Außenwelt und je loser die mit den Elektronen ist.

So ergibt sich für die Temperatur eines Terms für den Fall so kleiner Elektronenkonzentrationen, daß die Stöße 2. Art vernachlässigt werden können:

$$kT_{k0} = \frac{eE_{k0}}{\ln A_{k0} - \ln N_- S_{k0}^I}. \quad (9b,3)$$

Je fester die Kopplung mit den Elektronen, d. h. je größer die effektive Stoßzahl $N_- S_{k0}^I$, desto höher ist T_{k0} , und sie ist um so niedriger, je größer die Übergangswahrscheinlichkeit A_{k0} ist.

¹ Überlegungen, wie wir sie in diesem Abschnitt bringen, werden neuerdings auch in der Astrophysik zur Klärung des Emissionsmechanismus in Nebeln und in äußeren Sternatmosphären benutzt; vgl. K. WURM: Z. Astrophysik 14, 321 (1937); O. STRUVE u. K. WURM: Astroph. J. 88, 84 (1938).

In entsprechender Weise ist es in unserem Modell möglich, die Temperaturen aller vorkommenden Energieformen zu berechnen. Man erhält so viel verschiedene Temperaturen, als Energieformen vorhanden sind; hierbei sind die einzelnen Elektronenterme als verschiedene Energieformen zu werten, solange ihr energetischer Abstand voneinander nicht $\ll kT_-$ ist¹.

3. Bei konstanter T_- und steigendem N_- besitzen sämtliche Energieformen die Tendenz, sich T_- zu nähern. Der Grad der Annäherung wird hierbei bestimmt durch Bilanzgleichung nach Art von (9b,2) unter Berücksichtigung der Stöße 2. Art, wobei (9b,3) übergeht in:

$$kT_{k0} = \frac{e E_{k0}}{\ln(A_{k0} + N_- S_{k0}^{\text{II}}) - \ln N_- S_{k0}^{\text{I}}} \quad (9b,4)$$

Das Plasma nähert sich hierbei immer mehr dem Zustand des thermischen Gleichgewichtes mit dem Elektronengas. Für die Erreichung dieses Gleichgewichtszustandes sind nach Gleichung (9b,4) maßgebend die Größen A_{k0} und S_{k0}^{II} .

Die Übergangswahrscheinlichkeiten A sind Atomkonstanten, die mit den f_{k0} -Zahlen² bzw. den mittleren Lebensdauern τ_{k0} der Terme durch die Beziehung:

$$A_{k0} = \frac{8\pi e^2}{3m c^3} \cdot \nu_{k0}^2 \cdot f_{k0} = \frac{1}{\tau_{k0}}; \quad \nu_{k0} = \frac{E_{k0}}{h} \quad (9b,5)$$

verknüpft sind. Wird das von einem Atom emittierte Lichtquant im Plasma selbst wieder reabsorbiert, so wirkt sich das wie eine Herabsetzung von A bzw. eine Vergrößerung der mittleren Lebensdauer der strahlenden Atome aus.

Wie von MILNE (352) gezeigt wurde, kann man als Maß für den Einfluß der Reabsorption eine „wirksame“ Übergangswahrscheinlichkeit A_{eff} einführen, welche im Gegensatz zu A_{k0} in Gleichung (8b,5) eine Druckabhängigkeit aufweist und, mit zunehmendem Druck vom Werte $A_{\text{eff}} = A_{k0}$ ausgehend, um einige Größenordnungen abnimmt, dann aber infolge der einsetzenden Linienverbreiterung wieder bis auf den Wert A_{10} anwächst³. Der Atomkonzentrationsbereich, in welchem dieses Verhalten zu beobachten ist, liegt zwischen 10^{14} und 10^{16} absorptionsfähiger Atome pro cm^{-3} , so daß er also für angeregte Atome bei entsprechend höheren Gesamtkonzentrationen der Atome zu finden ist. Für ein Hg-Plasma von etwa 6000° , bei welchem fast ausschließlich die höheren, von den 2^3S , 3^3D -Termen ausgehenden Linien abgestrahlt werden, liegt er bei

¹ Terme mit kleiner energetischer Differenz (Multiplette) nehmen relative Besetzungszahlen an, die ihren statistischen Gewichten entsprechen. Siehe H. KOPFERMANN, R. LADENBURG (257).

² Siehe auch Anm. 3 auf S. 343.

³ Vgl. hierzu besonders (355), ferner (205, 535, 538, 539, 571, 237, 238).

10^{17} bis 10^{20} Atome cm^{-3} , in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen¹ an Entladungen.

Die A_{k0} bzw. A_{eff} liegen etwa in den Größenordnungen 10^9 bis 10^4 .

Die Größen S_{k0} (s. Abschnitt 8c) kann man näherungsweise erhalten durch Multiplikation der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen mit einem gemittelten Stoßquerschnitt für die Anregung. Bei einer Elektronengeschwindigkeit von 10^8 cm/sec (entspricht etwa 1 Volt) und einem mittleren Anregungsquerschnitt von 10^{-16} cm^2 ist $S_{K0} \approx 10^{-8}$ cm^3/sec .

Man wird also bei Elektronenkonzentrationen von 10^{12} cm^3 und mehr in das Gebiet der Annäherung an das Gleichgewicht gelangen. Solche Elektronenkonzentrationen lassen sich bei Atomkonzentrationen von etwa 10^{13} cm^{-3} aufwärts herstellen. Für die Übertragung kinetischer Energie sind die Stoßquerschnitte — entsprechend der in Abschnitt VIII C gegebenen Definition der Größen S — etwa 10^{-20} cm^2 , so daß etwa 10^4 mal größere Elektronenkonzentrationen benötigt werden, um auch die Translationsenergie der Atome in Gleichgewicht mit den Elektronen zu bringen. Diese lassen sich bei Atomkonzentrationen von 10^{19} cm^{-3} erreichen. Die Ionisation durch Elektronenstoß schließlich besitzt einen wirksamen Querschnitt, welcher bei 10^{-18} bis 10^{-19} cm^2 liegen dürfte, so daß sich Sättigungserscheinungen im Atomkonzentrationsbereich von 10^{17} bis 10^{18} cm^{-3} bemerkbar machen. Diese Angaben kennzeichnen gleichzeitig den Unterschied zwischen dem „Niederdruckplasma“ — nur die Atomterme zeigen Sättigungserscheinungen — und dem Hochdruckplasma — alle Energieformen zeigen Sättigungserscheinungen. Bei Atomkonzentrationen von über 10^{19} cm^{-3} kann man das Vorliegen von *lokalem* thermischen Gleichgewicht² als gesichert ansehen, wie man aus den Ergebnissen der Arbeiten von MANNKOPF (341), WITTE (555), HÖRMANN (223) und ELENBAAS (110—114) entnehmen kann.

4. Der Energiefluß, welcher unter Mitwirkung einer Energieform das Plasma verläßt, kann trotz Annäherung an das Gleichgewicht mit dem Elektronengas beträchtliche Werte erreichen. Betrachten wir beispielsweise wieder die Anregung eines Atomterms, wobei die Gleichung (9b,2) gelten soll:

$$N_0 N_- S_{01}^I = N_1 A_{10} + N_1 N_- S_{10}^{II}. \quad (9b,2)$$

Dann ist unsere Gleichgewichtsbedingung erfüllt, wenn $N_0 N_- S_{01}^I \approx N_1 N_- S_{01}^{II} \gg N_1 A_{10}$ ist; es ist dann auch $N_1 \approx N_0 e^{-\frac{E_{10}}{kT}}$.

¹ W. A. FABRIKANT und F. BUTAEWA (133), R. ROMPE und W. THOURET (443, 437). Während bei Hg-Entladungen von etwa 1 Atm. Druck die Reabsorption noch durchaus merklich ist, kann man sie bei über 20 Atm. weitgehend vernachlässigen.

Die Wiederzunahme der Übergangswahrscheinlichkeit bei Vergrößerung der Linienbreite läßt sich anschaulich etwa so verstehen, daß die Wahrscheinlichkeit, zwei genau in derselben Frequenz strahlende Atome aufzufinden, abnimmt.

² Es empfiehlt sich, von lokalem thermischen Gleichgewicht zu sprechen, weil in den Entladungsplasmen, die bei den zitierten Untersuchungen verwendet wurden, ein starkes Temperaturgefälle nach außen vorhanden ist.

Die Ausstrahlung σ des Terms wird dargestellt durch:

$$\sigma = h \nu_{10} \cdot \bar{g}_{10} \cdot A_{10} \cdot N_0 \cdot e^{-\frac{h \nu_{10}}{kT}}. \quad (9b,6)$$

Die Gültigkeit der Beziehung (9b,6), welche das WIENSche Strahlungsgesetz für den Fall kleiner Absorptionskoeffizienten darstellt, ist immer dann gegeben, wenn die Reabsorption im Plasma selbst zu vernachlässigen ist (s. oben). Legen wir beispielsweise die in Hg-Höchstdruckplasmen vorkommenden Verhältnisse zugrunde: $N_- \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $S^I \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$; $N_0 \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, dann ist die linke Seite von Gleichung (9b,2) $\approx 10^{29}$, d. h. es werden pro Sekunde und cm^{-3} 10^{29} strahlungsfähige angeregte Atome geschaffen. Das die Ausstrahlung kennzeichnende Glied $N_1 \cdot A_{10}$ ist, wenn wir für $N_1/N_0 \approx 10^{-4}$ und für $A_{10} \approx 10^8$ setzen, etwa 10^{23} . Es erfolgt also auf 10^6 anregende Stöße ein Ausstrahlungsakt; daraus ist ersichtlich, daß die Energieabgabe durch Ausstrahlung nur eine sehr kleine Störung des Gleichgewichtes darstellt und die Zahl der Stöße 2. Art praktisch gleich der 1. Art sein muß. Bei einer mittleren Energie der abgestrahlten Quanten von $0,5 \cdot 10^{-19} \text{ Watt/sec}$ haben wir einen Strahlungsfluß aus einem cm^{-3} zu erwarten, welcher immerhin etwa $5 \cdot 10^3 \text{ Watt}$ beträgt. Praktisch beobachtet wird unter den genannten Bedingungen für den Strahlungsfluß des gesamten Spektrums (108, 109) ungefähr $20 \cdot 10^3 \text{ Watt/cm}^{-3}$, so daß unsere Abschätzung durchaus plausible Werte ergibt.

Naturgemäß muß ein gewisser, wenn auch nur sehr kleiner Überschuß der Elektronentemperatur über die Gastemperatur vorhanden sein, solange das Plasma Energie nach außen abgibt. Experimentell haben MANNKOPF und WITTE (341, 555) diesen auf $20\text{--}100^\circ$ bei 6000° Elektronentemperatur geschätzt. Zu einem ähnlichen Wert, nämlich zu einem Verhältnis Gastemperatur : Elektronentemperatur = 0,97, kommt SOMMERMEYER rechnerisch unter Benutzung einer von CRAVATH (66) angegebenen Formel für die elastisch unter Berücksichtigung der inversen Prozesse von Elektronengas an das Atomgas abgegebene Leistung (488). Es ist danach auch anzunehmen, daß die Erhitzung des Gases in einem Hochdruckplasma in einatomigen Gasen zu einem großen Teil auf elastischen Stößen der Elektronen mit den Gasatomen beruht¹.

Diese Überlegungen sind durchaus nicht auf das Plasma bei sehr hohen Drucken beschränkt, sondern lassen sich ebenso für kleine Drucke durchführen. Es ist allerdings dann im allgemeinen die Angleichung der Translationsenergie an die Elektronentemperatur nicht vorhanden.

Man ersieht jedenfalls, daß die absolute Größe des ein Plasma durchsetzenden Energieflusses keinerlei Rückschlüsse auf den thermodynamischen Zustand desselben gestattet, daß sogar im allgemeinen bei kleinen Energieflüssen (kleine Elektronenkonzentrationen!) die Abweichungen

¹ Über den Einfluß elastischer Stöße von Elektronen mit Ionen, s. Anm. 2 auf S. 274.

vom thermischen Gleichgewicht groß, bei hohen Energieflüssen klein werden. Als Maß für die Annäherung an das Gleichgewicht empfiehlt es sich vielmehr, das Verhältnis der einzelnen Glieder der Bilanzgleichungen nach Art von (9b,2) zu verwenden. Ist die insgesamt von den Elektronen auf das Atomgas in Stößen 1. Art übertragene Leistung („Gesamtleistung“) von derselben Größenordnung wie diejenige, die in Form von Stößen 2. Art an das Elektronengas zurückübertragen wird („Speicherleistung“)¹, so haben wir eine gute Annäherung an das thermische Gleichgewicht; die das Plasma verlassende Leistung („Wirkleistung“) kann hierbei, da unser Kriterium unabhängig von dem Betrage von Gesamtleistung und Speicherleistung gelten muß und diese sehr große Werte annehmen können (s. oben, S. 362), als Differenz zweier sehr großer, größenordnungsmäßig gleicher Zahlen, noch sehr erhebliche Beträge annehmen.

C. Die Energiebilanz des nichtisothermen Plasmas.

Die Energiebilanz des Plasmas erhält man, indem man die von den Elektronen aus dem elektrischen Feld entnommene Leistung gleich setzt der Summe aller im Plasma sich ergebenden Wirkleistungen der einzelnen Energieformen. Für den Fall, daß für eine Energieform die Speicherleistung klein ist gegen die Wirkleistung, kann an Stelle der Wirkleistung auch die Gesamtleistung eingesetzt werden, die in den meisten Fällen rechnerisch leichter zu erfassen ist als jene. Diese Vernachlässigung darf bei Atomkonzentrationen unter etwa 10^{17} cm^{-3} und Ionisierungsgraden unter 10^{-2} ohne weiteres für die Energieformen der kinetischen Energie der Atome und der Ionisation gemacht werden, bei kleinen Elektronenkonzentrationen, wie aus den Arbeiten von MIERDEL (349) hervorgeht, auch für die Wirkleistung insgesamt.

Man teilt im allgemeinen die Wirkleistung eines nichtisothermen Plasmas in drei, typischen Energieformen entsprechende Teile ein: Den Transport kinetischer Energie, d. h. die klassische Wärmeleitung; die Ausstrahlung von Anregungsenergie; den Transport von Ionisationsenergie durch ambipolare Diffusion oder Ionenwärmeleitung.

Die Leistungsaufnahme der Elektronen aus dem im nichtisothermen Plasma herrschenden Feld ist nach Abschnitt III

$$N_e \cdot b_e \cdot E^2,$$

wobei b_e die Beweglichkeit der Elektronen, E die Feldstärke ist.

Wir erhalten somit:

$$N_e \cdot b_e \cdot E^2 = L_{\text{Strahlung}} + L_{\text{Ion}} + L_{\text{kin. Energie}}. \quad (9c,1)$$

¹ Wir verwenden hier an Stelle der von ROMPE und SCHÖN [Z. Physik 108, 265 (1938)] für die Gesamtheit der pro Sekunde durch inverse Vorgänge umgesetzten Energie vorgeschlagenen Bezeichnung „Blindleistung“ das Wort „Speicherleistung“, um Verwechslungen mit der vektoriellen „Blindleistung“ der Wechselstromtechnik auszuschließen.

Tabelle 7 (nach VIIC und IX B).

	$v_{\text{cm}} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	Zahl der Anregungen pro cm^3 und sec		Zahl der Ionisationen pro cm^3 und sec		Zahl der spontanen Ausstrahlung pro cm^3 und sec		Zahl der freien Rekombination pro cm^3 und sec ⁴	
		S^1	S^2	S^2	S^2	S^3	S^3	S^3	S^3
I	$\approx 10^8$	10^{-8}	$1,8 \cdot 10^{16}$	10^{-10}	$1,8 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{16}$	10^{-13}	10^7	
II	$\approx 5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^4$	
III	$\approx 6 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	10^{20*}	$6 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{12}$	
IV	$\approx 9 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^{-9}$	10^{21}	$9 \cdot 10^{-11}$	10^{19}	bis 10^{21*}	$9 \cdot 10^{-14}$	$2,3 \cdot 10^{12}$	
V	$\approx 4 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{24}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{22}$	10^{22}	$4 \cdot 15^{-14}$	$4 \cdot 10^{14}$	
VI	$\approx 4,5 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{24}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{22}$	10^{22}	$4 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{16}$	
VII	$\approx 4,5 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{26}$	$4,5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{24}$	10^{23}	$4,5 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{18}$	
VIII	$\approx 5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{-9}$	10^{28}	$5 \cdot 10^{-11}$	10^{26}	10^{24}	$5 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{20}$	

Tabelle 8.

	Zahl cm^{-3} der Atome im Grundzustand	Gesamtzahl cm^{-3} der anger. Atome	Zahl cm^{-3} der Ionen	Zahl der cm^{-3} dissoziierter Atome	Ionisationstemperatur	mittl. Abstr. ⁴ pro cm^3 in W
I	$1,8 \cdot 10^{14}$	bis $\approx 10^8$ ⁵	$1 \cdot 10^{10}$		3000	bis $\approx 10^{-3}$
II	$\leq 3,6 \cdot 10^{14}$	$\approx 10^3$	$\leq 10^6$	≈ 0	2500	10^{-8}
III	$1,8 \cdot 10^{15}$	$\approx 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$		6500	10^2
IV	$3,7 \cdot 10^{16}$ bis $1,8 \cdot 10^{17}$	bis $\approx 10^{13}$ ⁵	$5 \cdot 10^{12}$		7500	bis $\approx 100^7$
V	$5 \cdot 10^{18}$	$\approx 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$	$\approx 5 \cdot 10^{18}$	≈ 6500	≈ 400
VI	$5 \cdot 10^{18}$	$\approx 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$		≈ 6800	≈ 500
VII	$5 \cdot 10^{19}$	$\approx 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$		≈ 7500	≈ 5000
VIII	$5 \cdot 10^{20}$	$\approx 10^{16}$	$1 \cdot 10^{17}$		≈ 8000	≈ 50000

L_{Ion} tritt bei niedrigen Drucken als Rekombinationswärme von an der Wand rekombinierenden Ionen und Elektronen auf, L_{kin} als Erwärmung des Gases, hauptsächlich hervorgerufen durch die elastischen Stöße der Elektronen mit den Atomen (487). Die Energiebilanz des Niederdruckplasmas ist hauptsächlich von SOMMERMEYER (Ne, 487, 488), DRUYVESTEYN (Na, 95, 98, 100) und MOHLER (Cs, 358) untersucht worden. Es

¹ Als wirksamer Querschnitt für die Anregungen wurde 10^{-16} cm^2 angenommen.

² Als wirksamer Querschnitt für die Ionisierung wurde 10^{-18} cm^2 angenommen.

³ Als wirksamer Querschnitt für die freie Rekombination wurde 10^{-21} cm^2 angenommen.

⁴ Bei sehr kleinen Elektronengeschwindigkeiten dürfte der Querschnitt für freie Rekombination größer sein als angegeben.

⁵ Die praktisch beobachteten Werte sind wegen der Reabsorption kleiner.

⁶ Falls Gleichgewicht mit Elektronentemperatur erreicht wird, s. IX b.

⁷ Nach Gleichung (9b, 6).

⁸ Die praktisch beobachtbaren Werte sind wegen der durch Reabsorption hervorgerufenen Verkleinerung von A (s. IX B) um 100—1000 kleiner!

ergibt sich eine starke Abhängigkeit der relativen Größe der drei Glieder der rechten Seite der Gleichung (9c,1) von den Parametern der Entladungen: Druck, Rohrdurchmesser und Stromstärke. Bei konstantem Rohrdurchmesser überwiegt bei kleinem Druck L_{Ion} , bei höherem Druck $L_{\text{kin. Energie}}$. Der Einfluß der Stromstärke bestimmt die Charakteristik der Entladung und ist von ROMPE und SCHÖN diskutiert worden (441, 442).

Für den Druckbereich 1 bis 8 Atm. in Hg ist von ELENBAAS eine Leistungsbilanz experimentell ermittelt worden (111—113).

$$\mathfrak{E} = f \cdot (L - A), \quad (9c,2)$$

wobei A der Anteil der Wirkleistung ist, welcher auf dem Wege der klassischen Wärmeleitung das Plasma verläßt. L ist die Wirkleistung, S die Gesamtstrahlung, f eine Konstante, welche z. B. für Hg 0,72 beträgt. Es ist kürzlich darauf hingewiesen worden, daß die Leistungsbilanz (9c,2) auch geschrieben werden kann (439):

$$\mathfrak{E} = L - (1-f) \cdot L - f \cdot A, \quad (9c,3)$$

wobei das Glied $(1-f)L$ als der Anteil der Wirkleistung zu deuten wäre, welcher auf dem Wege der Ionisationswärmeleitung das Plasma verläßt. Da einige andere Beobachtungen an derartigen Entladungen für die Auffassung (9c,3) sprechen, kann man wohl auch für hohe Drucke eine (9c,1) analoge, dreigliedrige Leistungsbilanz als gültig annehmen. Das Glied $(1-f)L$ muß bei konstanter Temperatur und wachsendem Druck kleiner werden. Ein Hinweis darauf findet sich in der von ELENBAAS ermittelten Leistungsbilanz von Höchstdrucklampen, wobei der Wert $(1-f)$ mit wachsendem Druck abnimmt (111).

Literaturverzeichnis.

1. ALLEN, H. W.: *Physic. Rev.* (2) **52**, 707 (1937).
2. ALLIS, W. P. and H. W. ALLEN: *Physic. Rev.* (2) **52**, 703 (1937).
3. AMALDI, E. and E. SEGRÈ: *Cim.* **11**, 145 (1934).
4. — — *Nature* (Lond.) **132**, 444 (1933).
5. ANDERSON, J. A.: *Proc. nat. Acad. Amer.* **6**, 42 (1920).
6. — *Proc. nat. Acad. Amer.* **8**, 231 (1922).
7. — *Astrophys. J.* **51**, 37 (1920); **75**, 394 (1932).
8. — and S. SMITH: *Astrophys. J.* **64**, 295 (1926).
9. APPLETON, E. V.: *Proc. URSI Washington 1927*.
10. — *Proc. roy. Soc. Lond. A* **126**, 542 (1930).
11. — *URSI London Congr. 1934*.
12. — *Nature* (Lond.) **136**, 52 (1935).
13. — and E. C. CHILDS: *Philosophic. Mag.* **10**, 969 (1930).
14. — and F. W. CHAPMAN: *Proc. physic. Soc. Lond.* **44**, 246 (1932).
15. — and INGRAM: *Nature* (Lond.) **136**, 548 (1935).
16. — and R. NAISMITH: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **150**, 685 (1935).
17. ARNOT, F. L.: *Nature* (Lond.) **138**, 162 (1936).
18. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **156**, 538 (1936).
19. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **158**, 137 (1937).
20. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **158**, 157 (1937).

21. BAKKER, C. J.: Proc. Amsterdam **36**, 589 (1933).
22. BACHER, R. W. and S. GOUDSMIT: Atomic Energie States. New York 1932.
23. BARTELS, H.: Physik. Z. **28**, 727 (1927).
24. — Physik. Z. **33**, 932 (1932).
25. — Z. Physik **79**, 345 (1932).
26. — u. H. NOACK: Z. Physik **64**, 465 (1930).
27. BECKER, F. u. W. GROTRIAN: Erg. exakt. Naturwiss. **7**, 8 (1928).
28. BECKER, R.: Z. Physik **18**, 328 (1923).
29. BENNETT, J. G. and M. PIRANI: Symposium on Gas Temperature Measurements. J. Inst. Fuel. Lond. **1938**.
30. BERGMANN, L. u. W. DÜRING: Ann. Physik **1**, 1041 (1929).
31. VAN BERKEL, W. P. J.: Physica **5**, 230 (1938).
32. BERKEY, W. E. and R. C. MASON: Physic. Rev. **37**, 1679 (1931).
33. — — Physic. Rev. **38**, 943 (1931).
34. BLOCH, F. and N. E. BRADBURY: Physic. Rev. **48**, 689 (1935).
35. BLOK, L.: Philips techn. Rdsch. **1**, 87 (1936).
36. BOECKNER, C. and F. L. MOHLER: Bur. of Stand. J. of Res. **10**, 357 (1933).
37. BOHR, N.: Diss. Kopenhagen 1911.
38. BOLTZMANN, L.: Gastheorie, 1923.
39. BOOKER, H. G.: Proc. roy. Soc. Lond. **147**, 352 (1934).
40. BORGNIS, F.: Ann. Physik **31**, 497 (1938).
41. BORN, M.: Optik. Berlin 1933.
42. BOUCHER, P. E.: Physic. Rev. (2) **26**, 807 (1925).
43. BREIT, G.: Proc. Inst. Radio Engrs **15**, 709 (1927).
44. BREWER, A. K. and J. W. WESTHOVEN: J. physic. Chem. **33**, 883 (1929).
45. — — J. physic. Chem. **34**, 153 (1930).
46. — — J. physic. Chem. **34**, 554 (1930).
47. — — J. physic. Chem. **34**, 1280 (1930).
48. — — J. physic. Chem. **34**, 2343 (1930).
49. — — and P. D. KUECK: J. physic. Chem. **35**, 1281 (1931).
50. — — — J. physic. Chem. **35**, 1293 (1931).
51. — — — J. physic. Chem. **36**, 2133 (1932).
52. — — — J. physic. Chem. **36**, 2395 (1932).
53. — J. physic. Chem. **37**, 889 (1933).
54. — J. physic. Chem. **37**, 897 (1933).
55. — J. physic. Chem. **38**, 889 (1934).
56. — J. physic. Chem. **38**, 1051 (1934).
57. BROCKMANN, K.: Diss. Berlin 1915.
58. BUCHMANN, E. F.: Z. techn. Physik **15**, 180 (1934).
59. CHAPMAN, S.: Proc. roy. Soc. Lond. A **132**, 353 (1931).
60. COEHN, A. u. G. JUNG: MÜLLER-POUILLET, 11. Aufl., Bd. 4, 4, S. 492ff. 1934.
61. COMPTON, K. T.: Physic. Rev. **36**, 706 (1930).
62. — et J. LANGMUIR: Rev. Modern Physics **2**, 123 (1930).
63. — — Rev. Modern Physics **3**, 191 (1931).
64. — L. A. TURNER and W. H. McCURDY: Physic. Rev. **24**, 597 (1924).
65. CORBINO, A. M.: Physik. Z. **12**, 561 (1911).
66. CRAVATH, A. M.: Physic. Rev. **36**, 248 (1930).
67. CROOKES, W.: Vortrag 1879, deutsche Übersetzung v. H. GRETSCHEL, 5. Neudruck. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1912.
68. CURIE, M.: C. r. Acad. Sci. Paris **177**, 1021 (1923).
69. DÄNZER, H.: Ann. Physik (5) **2**, 27 (1929).
70. DARROW, K. K.: Bell Syst. techn. J. **11**, 576 (1932).

71. DARROW, K. K.: *Electrical Phenomena in Gases*. Baltimore 1932.
72. DARWIN, C. G.: *Proc. roy. Soc. Lond.* **146**, 17 (1934).
73. DAVYDOV, B.: *Physik. Z. USSR.* **8**, 59 (1935).
74. — *Physik. Z. USSR.* **9**, 433 (1936).
75. — *Physik. Z. USSR.* **12**, 269 (1937).
76. — u. L. ZMANOVSKAJA: *Techn. Physik USSR.* **3**, 715 (1936).
77. DEBYE, P.: *Physik. Z.* **25**, 97 (1924).
78. — u. E. HÜCKEL: *Physik. Z.* **24**, 185 (1923).
79. — — *Physik. Z.* **24**, 305 (1923).
80. — u. H. FALKENHAGEN: *Physik. Z.* **29**, 401 (1928).
81. DENECKE, W.: *Ann. Physik.* (5) **27**, 597 (1936).
82. — u. E. LÜBCKE: *Physik. Z.* **37**, 347 (1936).
83. DEWEY, J. M.: *Physic. Rev.* **35**, 155 (1930).
84. — *Physic. Rev.* **35**, 1439 (1930).
85. — and H. P. ROBERTSON: *Nature (Lond.)* **121**, 709 (1928).
86. — — *Physic. Rev.* **31**, 973 (1928).
87. DIDLAUKIS, M.: *Z. Physik* **74**, 624 (1932).
88. — *Z. Physik* **77**, 352 (1932).
89. — *Z. Physik* **82**, 709 (1933).
90. DIEMINGER, W.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **17**, 282 (1938).
91. DORGELO, H. B.: *Z. Physik* **34**, 766 (1925).
92. DRUDE, P.: *Ann. Physik* (4) **1**, 566, 575 (1900).
93. — *Ann. Physik* (4) **3**, 369 (1900).
94. — *Ann. Physik* (4) **7**, 687 (1902).
95. DRUYVESTEVN, M. J.: *Physik. Z.* **33**, 856 (1932).
96. — *Physica* **4**, 464 (1937).
97. — *Physica* **5**, 561 (1938).
98. — *Z. Physik* **81**, 571 (1933).
99. — et W. DE GROOT: *Physica* **12**, 153 (1932).
100. — and N. WARMOLTZ: *Philosophic. Mag* (7) **17**, 1 (1934).
101. DSHERPETOW, CH. A. u. G. SPIWACK: *J. exper. theor. Physik USSR.* **6**, 1125 (1936).
102. ECCLES, W. E.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **87**, 79 (1912).
103. ECKSTEIN, L. u. J. M. FREEMAN: *Z. Physik* **64**, 547 (1930).
104. EDDINGTON, A. S.: *Monthly Not. R.A.S.* **88**, 369 (1928).
105. EGGERT, J.: *Physik. Z.* **20**, 570 (1919).
106. EHRENFEST, P. u. TH.: *Ergebnisse der Mathematischen Wissenschaft*, Bd. 4, S. 32, 82.
107. EINSTEIN, A.: *Physik. Z.* **14**, 121 (1917).
108. ELENBAAS, W.: *Physica* **1**, 211 (1934).
109. — *Physica* **1**, 673 (1934).
110. — *Physica* **2**, 169 (1935).
111. — *Physica* **3**, 859 (1936).
112. — *Physica* **4**, 279 (1937).
113. — *Physica* **4**, 413 (1937).
114. — *Physica* **5**, 568 (1938).
115. EMELEUS, K. G. and W. L. BROWN: *Philosophic. Mag.* **22**, 898 (1936).
116. — and R. W. LUNT: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1504 (1936).
117. — — *Nature (Lond.)* **137**, 404 (1936).
118. — and J. SAYERS: *Proc. roy. Irish Acad.* **44**, 87 (1938).
119. ENGEL, A. v. u. M. STEENBECK: *Elektrische Gasentladungen*, 1932.
120. — — *Gasentladungen*, Bd. 2, S. 17ff. 1934.
121. — — *Gasentladungen*, Bd. 2, S. 20. 1934.
122. — — *Gasentladungen*, Bd. 2, S. 23. 1934.
123. — — *Gasentladungen*, Bd. 2, S. 25—28. 1934.

124. ENGEL, A. v. u. M. STEENBECK: Gasentladungen, Bd. 2, S. 85ff. 1934.
125. — — Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 10, 2 (1931).
126. — — Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 10, 155 (1931).
127. — — Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 12, 1 (1933).
128. — — Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 12, 74 (1933).
129. — — Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 15, 42 (1936).
130. — — Arch. techn. Messen 2161—1 (1933).
131. EVERSHEIM, P.: Diss. Bonn 1902.
132. EWEST, H.: Z. techn. Physik 14, 478 (1933).
133. FABRIKANT, W. A. u. F. BUTAEWA: Sowjet Physik 9, 383 (1936).
134. FERMI, E.: Moleküle und Kristalle. 1938.
135. — Z. Physik 26, 54 (1924).
136. — Cim. 11, 157 (1934).
137. FINCH, G. J. u. L. G. COWEN: Proc. roy. Soc. Lond. A 111, 257 (1926).
138. — — Proc. roy. Soc. Lond. A 116, 529 (1927).
139. — u. D. L. HODGE: Proc. roy. Soc. Lond. A 124, 303 (1929).
140. — — Proc. roy. Soc. Lond. A 125, 532 (1929).
141. — — Proc. roy. Soc. Lond. A 129, 656 (1930).
142. — u. W. L. PATRIK: Proc. roy. Soc. Lond. A 133, 173 (1931).
143. — u. E. A. J. MAHLER: Proc. roy. Soc. Lond. A 143, 482 (1934).
144. — J. chem. Soc. Lond. 57, 32 (1935).
145. FINKELNBURG, W.: Kontinuierliche Spektren. Berlin 1938.
146. — Z. Physik 88, 297 (1934).
147. — Z. Physik 88, 763 (1934).
148. — Z. Physik 88, 768 (1934).
149. — Physic. Rev. 45, 341 (1934).
150. — Physic. Rev. 88, 297 (1934).
151. — Physic. Rev. 88, 768 (1934).
152. FISCHER, H.: Ann. Physik (5) 27, 81 (1936).
153. FÖRSTERLING, K. u. H. LASSEN: Ann. Physik 18, 26 (1933).
154. FOWLER, R. H.: Philosophic. Mag. 45 (6), 1 (1923).
155. — Philosophic. Mag. 47 (6), 257 (1924).
156. — Trans. Faraday Soc. 23, 434 (1927).
157. FRAGSTEIN, C. v. u. M. ARNDT: Ann. Physik 33, 532 (1938).
158. FRANCK, J. u. P. JORDAN: Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1926.
159. BORN, M. u. J. FRANCK, Z. Physik 31, 411 (1925).
160. FÜCHTBAUER, CH., P. SCHULZ u. A. F. BRAND: Z. f. Physik 90, 403 (1934).
161. FURSSOW, W. u. A. WLIASSOW: Physik. Z. Sowjet Union 10, 378 (1936).
162. GABOR, D.: Z. Physik 84, 493 (1933).
163. — Z. Physik 84, 474 (1933).
164. — Z. techn. Physik 13, 560 (1932).
165. — Physik. Z. 34, 38 (1933).
166. GANGOPADHYAYA, S. and R. KHARTGIR: Philosophic. Mag. (7) 25, 883 (1938).
167. GARDNER, M. E.: Physic. Rev. 51, 144 (1937).
168. GEHLHOFF, G.: Z. techn. Physik 1, 37 (1920).
169. GERBER, E.: Ann. Physik (5) 20, 529 (1934).
170. GERDIEN, H. u. A. LOTZ: Z. techn. Physik 4, 157 (1923).
171. — — Z. techn. Physik 5, 515 (1924).
172. GOODALL, W. M.: Proc. Inst. Rad. Eng. 25, 1414 (1937).
173. VAN GORCUM, A. H.: Physica 3, 207 (1936).
174. GORSCHKOW, M. u. J. MASLAKOWEZ: Techn. Physik USSR. 3, 824 (1936).
175. GOUBAU, G.: Hochfrequenz u. Elektroakustik 45, 179 (1935).
176. — Hochfrequenz u. Elektroakustik 46, 37 (1935).

177. GRANOVSKY, B. KLARFELD u. W. A. FABRIKANT: J. techn. Physik 7, 1895 (1937).
178. — — — J. techn. Physik 8, 971 (1938).
179. GROOT, W. DE: Z. Physik 50, 559 (1928).
180. — Z. Physik 55, 52 (1929).
181. — u. F. M. PENNING: GEIGER-SCHEELS Handbuch der Physik, Bd. 22. Berlin 1936.
182. GROTRIAN, W.: Graphische Darstellung der Linienspektren. Berlin 1923.
183. — Naturwiss. 27, 555 (1939).
184. GÜNTHERSCHULZE, A.: Z. Elektrochem. 30, 283 (1924).
185. — Z. Elektrotechn. 30, 386 (1924).
186. GUTTON, H.: Ann. de Physique 13, 62 (1930).
187. — C. r. Acad. Sci. Paris 188, 385 (1929).
188. — et J. CLÉMENT: C. r. Acad. Sci. Paris 184, 441 (1927).
189. — — C. r. Acad. Sci. Paris 184, 676 (1927).
190. — — Onde elektr. 6, 137 (1927).
191. GUY, G. L.: Ann. Chim. Physique 18, 5 (1879).
192. — C. r. Acad. Sci. Paris 88, 420 (1879).
193. — C. r. Acad. Sci. Paris 134, 1764 (1912).
194. GVOSDOVER, S. D.: J. exper. theor. Physik USSR. 7, 867 (1937).
195. — Physik. Z. Sowjet-Union 12, 164 (1937).
196. — Physik. Z. Sowjet-Union 12, 180 (1937).
197. HAGENBACH, A.: Ann. Physik (4) 5, 276 (1901).
198. — Ann. Physik (4) 8, 568 (1902).
199. — u. H. KONEN: Z. wiss. Photogr. 1, 342 (1903).
200. HALE, G. E. and N. A. KENT: Publ. Yerkes. Obs. 3 (I), 29 (1903).
201. HAMADA, H.: Philosophic. Mag. (7) 12, 50 (1931).
202. HAMOS, V. v.: Ann. Physik 7, 857 (1930).
203. HANLE, W. u. K. LARCHÉ: Erg. exakt. Naturwiss. 10, 285 (1931).
204. HARTREE, D. R.: Proc. Cambridge philos. Soc. 27, 143 (1931).
205. HAYNER, L. J.: Physic. Rev. 26, 364 (1925).
206. HEATLEY, A. H.: Physic. Rev. (2) 52, 235 (1937).
207. HEITLER, W. u. F. LONDON: Z. Physik 44, 455 (1927).
208. HELD, E. F. M. v. d. u. L. S. ORNSTEIN: Z. Physik 77, 459 (1932).
209. HENNING, F.: Thermometrie. Berlin 1926.
210. — Ann. Physik (5) 13, 599 (1932).
211. HERMANN, P. K.: Z. techn. Physik 17, 482 (1936).
212. HERSHEY, A. V.: Physic. Rev. (2) 51, 146 (1937).
213. HERTZ, G.: Verh. dtsh. physik. Ges. 1917, 284.
214. HERZFELD, K. F.: Ann. Physik (4) 51, 261 (1916).
215. — Kinetische Theorie der Wärme. MÜLLER-POUILLETs Lehrbuch der Physik, Bd. 3, S. 2. Braunschweig 1925.
216. HOLM, R.: Z. Physik 75, 171 (1932).
217. HOLTSMARCK: Physik. Z. 20, 162 (1919).
218. — Physik. Z. 25, 73 (1924).
219. — Ann. Physik (4) 58, 577 (1919).
220. HOLZ, W. u. R. MÜLLER: Ann. Physik 34, 489 (1939).
221. HOPFIELD, J. J.: Physic. Rev. 35, 1133 (1930).
222. — Physic. Rev. 36, 784 (1930).
223. HÖRMANN, H.: Z. Physik 97, 552 (1935).
224. HORST, TH. J. VAN u. C. KRYGSMAN: Physica 1, 114 (1934).
225. HOUSTON, W. V.: Physic. Rev. 54, 884 (1938).
226. HOUTERMANS, F. G.: Z. Physik 83, 19 (1933).
227. HUMPHREYS, W. J.: Astrophys. J. 26, 18 (1907).
228. HUXLEY, L. G. H.: Philosophic. Mag. (7) 23, 208 (1937).

229. HUXLEY, L. G. H.: *Philosophic. Mag.* (7) **23**, 210 (1937).
230. IONESCU, TH. V.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **203**, 537 (1936).
231. IONESCU, V. et C. MIKUE: *J. Physique* **6**, 35.
232. ISNARDI: *Z. Elektrotechn.* **21**, 404 (1912).
233. JANCKE, H.: *Z. Physik* **99**, 169 (1936).
234. JOHANNESSEN, J.: *Ann. Physik* **13**, 953 (1932).
235. JUSTI, E.: *Spez. Wärme . . . technischer Gase*. Berlin 1938.
236. KECK, P.: *Ann. Physik* (5) **15**, 903 (1932).
237. KENTY, C.: *Physic. Rev.* **42**, 823 (1932).
238. — *Physic. Rev.* **43**, 181 (1933).
239. KESSEL, H.: *Z. Physik* **70**, 614 (1931).
240. KILLIAN, T. J.: *Physic. Rev.* **35**, 1238 (1930).
241. KING, A. S.: *Astrophys. J.* **62**, 238 (1925).
242. KIRSCHSTEIN, B. u. F. KOPPELMANN: *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* **16** (3), 26 (1937).
243. KLEIN, O. u. K. ROSSELAND: *Z. Physik* **4**, 46 (1921).
244. KLUMB, H.: *Physik. Z.* **33**, 445 (1932).
245. KNOBLAUCH, O. u. K. HENCKY: *Anleitungen zu genauen technischen Temperaturmessungen*. München 1926.
246. KNOLL, M., F. OLLENDORFF u. R. ROMPE: *Gasentladungstabellen*. Berlin 1934.
247. KOBEL, E.: *Physic. Rev.* **36**, 1636 (1930).
248. KOCH, W.: *Physik. Z.* **36**, 855 (1935).
249. — *Z. techn. Physik* **16**, 461 (1935).
250. KOLLATH, R.: *Physik. Z.* **31**, 1002 (1930).
251. — *Physik. Z.* **31**, 985 (1930).
252. KÖMMNICK, B. J.: *Ann. Physik* **15**, 273 (1932).
253. KONEN, H.: *Ann. Physik* **9**, 742 (1902).
254. KONDRATJEW, V. u. A. LEIPUNSKY: *Z. Physik* **50**, 366 (1928).
255. — — *Z. Physik* **56**, 353 (1929).
256. KOPFERMANN, H. u. R. LADENBURG: *Z. Physik* **48**, 26 (1928).
257. — — *Z. Physik* **65**, 167 (1930).
258. — — *Naturwiss.* **19**, 513 (1931).
259. — u. W. TIETZE: *Z. Physik* **56**, 604 (1929).
260. KOVALENKO, W., D. ROZANSKY u. L. SENA: *Techn. Physik USSR.* **1**, 9 (1934).
261. KRAUS, CH. A.: *Physic. Rev.* **18**, 40 (1904).
262. — *Physic. Rev.* **18**, 89 (1904).
263. KRAUS, P.: *Ann. Physik* (5) **29**, 449 (1937).
264. KREBS, K.: *Z. Physik* **101**, 604 (1936).
265. KREFFT, H.: *Physik. Z.* **32**, 948 (1931).
266. — *Z. Physik* **77**, 752 (1932).
267. — *Techn. Wiss. Abh. Osram-Konz.* **4**, 33 (1936).
268. — L. LARCHE u. F. RÖSSLER: *Z. techn. Physik* **17**, 374 (1936).
269. — u. M. PIRANI: *Z. techn. Physik* **14**, 393 (1933).
270. — u. R. ROMPE: *Naturwiss.* **19**, 269 (1931).
271. — — *Z. Physik* **73**, 681 (1932).
272. KRÖNERT, J.: *Arch. techn. Messen* **242—1** (1931).
273. KUDAR, J.: *Z. Physik* **57**, 705 (1929).
274. KUHN, H.: *Z. Physik* **61**, 805 (1930).
275. KUNZ, J.: *Physic. Rev.* **39**, 183 (1932).
276. LADENBURG, R.: *Z. Physik* **4**, 451 (1921).
277. — *Z. Physik* **28**, 15 (1928).
278. — u. S. LEVY: *Z. Physik* **65**, 189 (1930).
279. — u. ST. LORIA: *Physik. Z.* **9**, 875 (1908).

280. LADENBURG, R.: *Physik. Z.* **27**, 789 (1926).
281. — u. G. WOLFSOHN: *Z. Physik* **63**, 616 (1930).
282. — — *Z. Physik* **65**, 207 (1930).
283. LANCZOS, C.: *Z. Physik* **68**, 204 (1931).
284. — *Z. Physik* **65**, 431 (1930).
285. LANDAU, L.: *Physik. Z. Sowjet-Union* **10**, 154 (1936).
286. — *Z. Physik* **64**, 629 (1930).
287. LANDOLD-BÖRNSTEIN: 3. Erg.-Bd., S. 2315.
288. LANGEVIN, P.: *Ann. Chim. Physique* **28**, 289 (1903).
289. LANGMUIR, J.: *J. amer. chem. Soc.* **34**, 860 (1912).
290. — *J. amer. chem. Soc.* **37**, 417 (1915).
291. — *J. amer. chem. Soc.* **38**, 1145 (1916).
292. — *Gen. electr. Rev.* **26**, 731 (1923).
293. — *J. Franklin Inst.* **196**, 751 (1923).
294. — *Physic. Rev.* **26**, 585 (1925).
295. — *Z. Physik* **46**, 271 (1928).
296. — *Proc. nat. Acad. Amer.* **14**, 627 (1928).
297. — *Proc. nat. Acad. Amer.* **14**, 634 (1928).
298. — and K. B. BLODGETT: *Physic. Rev.* **22**, 347 (1923).
299. — and H. MOTT-SMITH: *Physic. Rev.* **28**, 727 (1926).
300. — — *Gen. electr. Rev.* **27**, 449 (1924).
301. — — *Gen. electr. Rev.* **27**, 538 (1924).
302. — — *Gen. electr. Rev.* **27**, 616 (1924).
303. — — *Gen. electr. Rev.* **27**, 766 (1924).
304. — — *Gen. electr. Rev.* **27**, 762 (1924).
305. — — *Gen. electr. Rev.* **27**, 770 (1924).
306. — — *Gen. electr. Rev.* **27**, 810 (1924).
307. — — *Gen. electr. Rev.* **28**, 727 (1926).
308. LAWRENCE, E. O. and F. G. DUNNINGTON: *Physic. Rev.* **35**, 396 (1930).
309. LAX, E. u. M. PIRANI: *Lichttechnik auf physikalischer Grundlage. Handbuch der Physik, GEIGER-SCHEEL, Bd. XIX.* Berlin 1928.
310. — — *Temperaturmessung. ULLMANN's Ergebnisse der technischen Chemie.* Berlin 1934.
311. LICHTENSTEIN, R.: *Physik. Z.* **39**, 646 (1938).
312. LIND: *Trans. amer. Electr. chem. Soc.* **52**, 37 (1927).
313. — *J. amer. chem. Soc.* **50**, 1767 (1928).
314. — *J. amer. chem. Soc.* **51**, 365 (1929).
315. — *J. amer. chem. Soc.* **51**, 2811 (1929).
316. — *J. amer. chem. Soc.* **52**, 4450 (1930).
317. — *Trans. amer. Electr. chem. Soc.* **59**, 159 (1934).
318. — *Trans. amer. Electr. chem. Soc.* **59**, 165 (1934).
319. LINDER, E. G.: *Science (N.Y.)* **84**, 353 (1934).
320. — *Physic. Rev.* **49**, 753 (1936).
321. LOCHTE-HOLTGREVEN, W.: *Z. Physik* **64**, 443 (1930).
322. — — u. H. MÄCKER: *Z. Physik* **105**, 1 (1937).
323. LOEB, L. B.: *Trans. amer. Electr. chem. Soc.* **55**, 131 (1929).
324. — *Z. Physik* **75**, 555 (1932).
325. — *Physic. Rev.* **48**, 684 (1935).
326. — *Physic. Rev.* **51**, 1110 (1937).
327. — and N. E. BRADBURY: *J. Franklin Inst.* **213**, 181 (1932).
328. LONDON, F.: *Z. Physik* **63**, 245 (1930).
329. — *Z. physik. Chem.* **11**, 222 (1930).
330. LORENTZ, H. A.: *Proc. Amsterdam* **7**, 438 (1905).
331. — *Proc. Amsterdam* **7**, 575 (1905).
332. — *Proc. Amsterdam* **7**, 684 (1905).

333. LORENTZ, H. A.: Götting. Vortr. 1914.
334. LÜBCKE, E.: Physik. Z. 33, 890 (1932).
335. LUHR, O.: Physic. Rev. 36, 24 (1930).
336. LYMAN, TH.: Astrophys. J. 60, 1 (1924).
337. MÄCHLER, M.: Z. Physik. 104, 1 (1936).
338. MADDOCK, A. J.: Proc. physic. Soc. Lond. 48, 57 (1936).
339. MAIER-LEIBNITZ, F.: Z. Physik 95, 499 (1935).
340. MANNKOPFF, R.: Z. Physik 76, 396 (1932).
341. — Z. Physik 86, 161 (1933).
342. MARX, E.: Ann. Physik 2, 798 (1900).
343. MASON, R. C.: Physic. Rev. 51, 28 (1937).
344. MASSEY, H. S. W.: Cambridge Univ. Press 1938.
345. MEISSNER, K. W.: Ann. Physik 76, 124 (1925).
346. — Physik. Z. 26, 687 (1925).
347. — u. W. GRAFFUNDER: Ann. Physik 84, 1009 (1927).
348. MEYERN, W. v.: Z. Physik 111, 46 (1938).
349. MIERDEL, G.: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 17 (3), 71 (1938).
350. MIHU, V. P.: C. r. Acad. Sci. Paris 207, 52 (1938).
351. MILNE, E. A.: Philosophic. Mag. (6) 47, 209 (1924).
352. — J. Lond. math. Soc. 1, 1 (1926).
353. MIMNO, H. R.: Rev. Modern. Physics 9, 1 (1937).
354. — Rev. Modern Physics 9, 21 (1937).
355. MITCHELL, A. C. G. and M. W. ZEMANSKY: Resonance Radiation and Excited Atoms. Cambridge 1934.
356. MITRA, K. and G. BANERJES: Nature (Lond.) 136, 512.
357. MITRA, S. K.: Nature (Lond.) 142, 914 (1938).
358. MOHLER, F. L.: J. of Res. Nat. Bur. of Stand. 9, 25 (1932).
359. — J. of Res. Nat. Bur. of Stand. 9, 493 (1932).
360. — J. of Res. Nat. Bur. of Stand. 17, 849 (1937).
361. — J. of Res. Nat. Bur. of Stand. 19, 447 (1937).
362. — J. of Res. Nat. Bur. of Stand. 19, 559 (1937).
363. MÖGLICH, F., K. H. RIEWE u. R. ROMPE: Ann. Physik (5) 35, 735 (1939).
364. MOLTHAN, W.: Z. Physik 98, 227 (1935).
365. MOORE, B. E.: Astrophys. J. 54, 191 (1921).
366. — Astrophys. J. 54, 246 (1921).
367. MORSE, PH. M., W. P. ALLIS and E. S. LAMAR: Physic. Rev. 48, 412 (1935).
368. MOTT, N. F. and H. S. W. MASSEY: Theorie of Atomic Collisions. Oxford 1933.
369. MÜLLER-POUILLET: IV (3), S. 318. Braunschweig 1933.
370. — — IV (4), 11. Aufl., S. 122. Beitrag von A. EUCKEN u. A. ETZRODT. 1934.
371. NERNST, W.: BOLTZMANN-Festschrift, S. 904. Leipzig 1904.
372. NEUGEBAUER, TH.: Z. Physik 106, 474 (1937).
373. NEWMAN, F. H.: Philosophic. Mag. 15, 601 (1933).
374. NIELSEN, W. M.: Physica 16, 721 (1930).
375. NIESSEN, K. F.: Physik. Z. 33, 705 (1932).
376. NIEWODNICZAŃSKI, H.: Acta Physica Polonica 5, 111 (1936).
377. NOTTINGHAM, W. B.: J. Frankl.-Inst. 206, 43 (1928).
378. OETTINGEN, D. v.: Ann. Physik (5) 19, 513 (1934).
379. OLDENBERG, O.: Z. Physik 47, 184 (1927).
380. — Z. Physik 51, 605 (1928).
381. — Z. Physik 55, 1 (1929).
382. ONSAGER, L.: Physik. Z. 28, 277 (1927).
383. — Trans. Faraday Soc. 23, 341 (1927).

384. ORNSTEIN, L. S.: Proc. Amsterdam **38**, 3 (1935).
385. — u. H. BRINKMANN: Proc. Amsterdam **34**, 33 (1931).
386. — — Proc. Amsterdam **34**, 498 (1931).
387. — — u. A. BEUNES: Z. Physik **77**, 72 (1932).
388. — — u. D. VERMEULEN: Proc. Acad. Sci. Amsterdam **34**, 764 (1931).
389. — J. G. EYMERS u. J. WOUDE: Proc. Amsterdam **34**, 505 (1931).
390. — u. P. J. HARINGHUIZEN: Z. Physik **77**, 788 (1932).
391. — u. E. F. M. v. D. HELD: Ann. Physik **85**, 953 (1928).
392. — u. S. SAMBURSKY: Proc. Amsterdam **34**, 339 (1931).
393. — u. W. R. VAN WIJK: Proc. Amsterdam **33**, 44 (1930).
394. — — Z. Physik **49**, 315 (1928).
395. — Physik. Z. **32**, 517 (1931).
396. — u. H. BRINKMANN: Physica **1**, 797 (1934).
397. PANNEKOEK, M.: Handbuch der Astrophysik, Bd. 3.
398. PASCHEN, F.: Berl. Ber. **1926**, 135.
399. PEDERSON, P. O.: Ausbreitung von Radiowellen. Kopenhagen 1927.
400. PEIERLS, R.: Z. Physik **80**, 763 (1933).
401. PEKAR, S. J.: Bull. Acad. Sci. USSR. **4**, 467 (1938).
402. PENNDORF, R.: Naturwiss. **25**, 774 (1937).
403. PENNING, F. M.: Nature (Lond.) Aug. 1926.
404. — Physica **5** (4), 286 (1938).
405. — Physica **6**, 241 (1926).
406. PHILLIPS, F. S.: Proc. roy. Soc. Lond. **89**, 39 (1913).
407. PIDDUCK, F. B.: Physic. Rev. (2) **53**, 197 (1938).
408. PIRANI, M. and R. ROMPE: Trans. Amer. electrochem. Soc. **69**, 417 (1936).
409. PLANCK, M.: Wärmestrahlung. Leipzig 1930.
410. — Ann. Physik **75**, 673 (1924).
411. VAN DER POOL, B.: Diss. Utrecht 1920.
412. POSENER, L.: Z. Physik **75**, 809 (1932).
413. PRESTON, W. M.: Physic. Rev. **49**, 140 (1936).
414. — Physic. Rev. **51**, 298 (1937).
415. PROKOFJEW, W.: Z. Physik **50**, 701 (1928).
416. — u. G. GAMOW: Z. Physik **44**, 887 (1927).
417. — u. W. SOLOWJEW: Z. Physik **48**, 276 (1928).
418. PRZIBRAM, K.: GEIGER-SCHEELS Handbuch der Physik, Bd. 22, S. 349 bis 363. 1926.
419. LORD RAYLEIGH: Proc. roy. Soc. Lond. **114**, 620 (1927).
420. — Nature (Lond.) **123**, 488 (1929).
421. REICHRUDEL, E. u. G. SPIWAK: Z. techn. Physik USSR. **3**, 983 (1933).
422. REICHE, F.: Verh. dtsh. physik. Ges. **15**, 1 (1913).
423. RICHTER, E. F.: Z. Physik **81**, 539 (1933).
424. RIEKE, E.: Wiedemanns Ann. **66**, 376 (1898).
425. — Ann. Physik **66**, 545 (1898).
426. RIEWE, K. H.: Z. Physik **107**, 680 (1937).
427. — Z. Physik **109**, 753 (1938).
428. — Z. Physik **110**, 393 (1938).
429. — Z. physik. Chem. (A) im Druck.
430. — u. R. ROMPE: Z. Physik **111**, 79 (1938).
431. — — Z. Physik **105**, 478 (1937).
432. RISCH, R. u. F. LÜDI: Z. Physik **75**, 812 (1932).
433. ROGOWSKI, W.: Z. Physik **98**, 399 (1935).
434. — z. B. Arch. Elektrotechn. **26**, 649 (1932).
435. ROMPE, R.: Z. Physik **101**, 214 (1936).
436. — Z. techn. Physik **17**, 381 (1936).
437. — u. P. SCHULZ: Z. Physik **108**, 654 (1938).

438. ROMPE, R. u. P. SCHULZ: *Z. Physik* **110**, 223 (1938).
439. — — *Z. Physik* **113**, 10 (1939).
440. — — u. W. THOURET: *Z. Physik* **112**, 369 (1939).
441. — u. M. SCHÖN: *Z. Physik* **111**, 345 (1938).
442. — — *Z. Physik* **108**, 265 (1938).
443. — u. W. THOURET: *Z. techn. Physik* **19**, 352 (1938).
444. ROSCHDESTWENSKY, D.: *Ann. Physik* **39**, 307 (1912).
445. — *Trans. opt. Inst. Len.* **2**, Nr 313 (1921).
446. RÖSSLER, F.: *Z. Physik* **112**, 667 (1939).
447. — u. F. SCHÖNHERR: *Physik. Z.* **39**, 902 (1938).
448. RUBINOWICZ, A. u. J. BLATON: *Erg. exakt. Naturwiss.* **11**, 176 (1932).
449. RUSK, R. D. and A. L. PECKHAM: *Physic. Rev.* **46**, 425 (1934).
450. RUSSELL, H. N.: *Ap. J.* **55**, 119 (1922).
451. RYBNER, J.: *Onde élect.* **7**, 428 (1928).
452. SAHA, M. N.: *Philosophic. Mag.* **40**, 472 (1920).
453. — *Proc. roy. Soc. Lond. A* **99**, 135 (1931).
454. — *Z. Physik* **6**, 40 (1921).
455. SALPETER, J.: *Physik. Z.* **14**, 201 (1913).
456. — *J. drahtl. Telegr.* **8**, 247 (1914).
457. SAWYER, R. A. and L. BECKER: *Astrophys. J.* **57**, 98 (1923).
458. SCHERZER, O.: *Arch. Elektrotechn.* **33**, 207 (1939).
459. SCHMIDT, E.: *Z. Physik* **31**, 475 (1925).
460. SCHRÖDINGER, E.: *Handbuch der Physik*, Bd. 10.
461. — *Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss.* **1925**, Nr. 19/24, 435.
462. SCHULZ, P.: *Physik. Z.* **39**, 412 (1938).
463. — *Z. Physik*, im Druck.
464. SCHÜTZ, W.: *Z. Physik* **71**, 301 (1931).
465. SEELIGER, R.: *Physik. Z.* **30**, 329 (1929).
466. — *Naturwiss.* **20**, 711 (1932).
467. — *Einführung in die Physik der Gasentladungen*, 2. Aufl. 1934.
468. — *Angewandte Atomphysik*. Berlin 1938.
469. — u. M. STEENBECK: *Z. Physik*, im Erscheinen.
470. SEGRÈ, E. u. G. C. WICK: *Proc. Amsterdam* **36**, 534 (1933).
471. SENA, L.: *Techn. Physik USSR.* **1**, 551 (1935).
472. — *Bull. Acad. Sci. USSR.* **4**, 475 (1938).
473. SCHOTTKY, W.: *Physik. Z.* **25**, 342 (1924).
474. — *Physik. Z.* **25**, 635 (1924).
475. — u. J. v. ISSENDORF: *Z. Physik* **31**, 163 (1925).
476. SIBOLD, A.: *Helvet. physica Acta* **9**, 123 (1936).
477. SIGRIST, W.: *Helvet. physica Acta* **10**, 73 (1937).
478. SIRK, H.: *Ann. Physik* **44**, 437 (1914).
479. SLEPIAN, J. and R. C. MASON: *Physic. Rev.* **37**, 779 (1931).
480. SLOANE, R. H. and R. PRESS: *Nature (Lond.)* **141**, 872 (1938).
481. — — *Proc. roy. Soc. Lond. A* **168**, 284 (1938).
482. — and E. I. R. MCGREGOR: *Philosophic. Mag.* **18**, 193 (1934).
483. SLUTZKIN, A.: *Physik. Z. Sowjet-Union* **12**, 215 (1937).
484. SMAKULA, A.: *Z. Physik* **86**, 185 (1933).
485. SMIT, J. A.: *Physica* **3**, 543 (1936).
486. SMITH, S.: *Astrophys. J.* **61**, 186 (1925).
487. SOMMERMEYER, K.: *Ann. Physik* **13**, 315 (1932).
488. — *Ann. Physik* **28**, 240 (1937).
489. — *Z. Physik* **87**, 741 (1934).
490. — *Z. Physik* **90**, 232 (1934).
491. SPENCER-SMITH, J.: *Philosophic. Mag. (7)* **19**, 806 (1935).
492. — *Philosophic. Mag. (7)* **19**, 1016 (1935).

493. SPIWAK, G. u. E. REICHRUDEL: *Physik. Z. USSR* **9**, 655 (1936).
494. — — *Physica* **3**, 301 (1936).
495. STEENBECK, M.: *Z. Physik* **76**, 260 (1932).
496. — *Physik. Z.* **33**, 809 (1932).
497. — MÜLLER-POUILLET'S Lehrbuch der Physik, Bd. 4, Teil 3, S. 340. Braunschweig 1933.
498. — *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* **15** (2), 1 (1936).
499. — *Z. techn. Physik* **18**, 593 (1937).
500. STILLE, U.: *Ann. Physik* **17**, 635 (1933).
501. STUECKLEN, H.: *Z. Physik* **30**, 24 (1924).
502. Symposium on Gas Temperature Measurements. *J. Inst. Fuel. Lond.* **1938**.
503. TANBERG, R.: *Physic. Rev.* **35**, 1080 (1930).
504. TAYLOR, M.: *Proc. physic. Soc. Lond.* **45**, 245 (1933).
505. — *Proc. physic. Soc. Lond.* **46**, 408 (1934).
506. TELLER, É.: *Z. Physik* **67**, 311 (1931).
507. TERHORST, D. TH., H. BRINKMANN and L. S. ORNSTEIN: *Physica* **2**, 652 (1935).
508. THOMAS, L. H.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **121**, 464 (1928).
509. THOMSON, J. J.: *Philosophic. Mag.* **11**, 697 (1931).
510. — and G. P. THOMSON: *Conduction of Electricity through Gases*, 3. Aufl. 1928 u. 1933.
511. — — *Conduction of Electricity through Gases*, 3. Aufl., Bd. 2, S. 354f.
512. — — *Conduction of Electricity through Gases*, 2. Aufl., S. 244.
513. TIEDE, E. u. F. RICHTER: *Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie*, Bd. 2, 2. Berlin u. Leipzig 1925.
514. TONKS, L.: *Physic. Rev.* **33**, 239 (1929).
515. — *Physic. Rev.* **37**, 1458 (1931).
516. — *Physic. Rev.* **38**, 1219 (1931).
517. — *Physic. Rev.* **46**, 278 (1934).
518. — *Physic. Rev.* **51**, 744 (1937).
519. — *Physic. Rev.* **51**, 1025 (1937).
520. — *Physic. Rev.* **55**, 674 (1939).
521. — and W. P. ALLIS: *Physic. Rev.* (2) **52**, 710 (1937).
522. — and J. LANGMUIR: *Physic. Rev.* **33**, 195 (1929).
523. — H. MOTT-SMITH and J. LANGMUIR: *Physic. Rev.* **28**, 104 (1926).
524. TOWNSEND, J. S.: *Philosophic. Mag.* (7) **22**, 145 (1936).
525. — *Philosophic. Mag.* (7) **23**, 481 (1937).
526. — and M. H. PAKKALA: *Philosophic. Mag.* **14**, 418 (1932).
527. UNSÖLD, A.: *Physik der Sternatmosphären*. Berlin 1938.
528. — *Z. Astrophysik* **12**, 56 (1936).
529. — *Ann. Physik* **33**, 608 (1938).
530. UYTERHOVEN, W.: *Philips techn. Rdsch.* **3**, 161 (1938).
531. — *Elektrische Gasentladungslampe*. Berlin: Julius Springer 1938.
532. WAHLIN, H. B.: *Physic. Rev.* **37**, 260 (1934).
533. WARBURG, E.: *Wiedemanns Ann.* **40**, 14 (1890).
534. WATT, J. S.: *Physic. Rev.* (2) **25**, 25 (1925).
535. WEBB, J. S.: *Physic. Rev.* **24**, 113 (1924).
536. — and L. A. PARDUE: *Physic. Rev.* **31**, 1122 (1928).
537. — — *Physic. Rev.* **32**, 946 (1928).
538. — and H. A. MESSENGER: *Physic. Rev.* **33**, 319 (1929).
539. — — *Physic. Rev.* **40**, 466 (1932).
540. WEISSKOPF, V. u. E. WIGNER: *Z. Physik* **63**, 54 (1930).
541. — *Z. Physik* **75**, 287 (1932).
542. — *Z. Physik* **77**, 398 (1932).

543. WEISSKOPF, V.: *Physik. Z.* **34**, 1 (1933).
544. WEIZEL, W.: *Bandenspektren. Handbuch für Experimentalphysik, Erg.-Bd. 1.* 1931.
545. — *Physic. Rev.* **38**, 642 (1931).
546. VAN WIJK, W. R.: *Z. Physik* **64**, 315 (1930).
547. WILLEY, E. J. B.: *Trans. Faraday Soc.* **30**, 230 (1934).
548. WILSON, H. A.: *Proc. Cambridge philos. Soc.* **11**, 249 (1902).
549. — *Proc. Cambridge philos. Soc.* **11**, 391 (1902).
550. — *Physic. Rev. (2)* **3**, 375 (1914).
551. WINANS, J. G.: *Physic. Rev.* **38**, 583 (1931).
552. — *Physic. Rev.* **39**, 745 (1932).
553. — *Physic. Rev.* **41**, 388 (1932).
554. — *Physic. Rev.* **42**, 800 (1932).
555. WITTE, H.: *Z. Physik* **88**, 415 (1934).
556. WOLFSOHN, G.: *Z. Physik* **63**, 634 (1930).
557. — *Z. Physik* **83**, 234 (1933).
558. — u. R. LADENBURG: *Z. Physik* **65**, 207 (1930).
559. WOOD, R. W.: *Physik. Z.* **10**, 425 (1909).
560. — *Physik. Z.* **13**, 353 (1912).
561. WÜLLNER, A.: *Poggendorfs Ann.* **137**, 337 (1869).
562. — *Poggendorfs Ann.* **147**, 321 (1871).
563. WURM, K.: *Handbuch der Astrophysik, Bd. III, 2, Bandenspektren.* 1930.
564. WYNEKEN, J.: *Ann. Physik* **86**, 1071 (1928).
565. ZAHN, H.: *Verh. dtsh. physik. Ges.* **15**, 1203 (1913).
566. ZEISE, H.: *Z. Elektrochem.* **1933**, 758.
567. — *Z. Elektrochem.* **1933**, 895.
568. — *Z. Elektrochem.* **1934**, 662.
569. — *Z. Elektrochem.* **1934**, 884.
570. — *Z. Elektrochem.* **1935**, 267.
571. ZEMANSKY, M. W.: *Physic. Rev.* **29**, 513 (1927).
572. — *Physic. Rev.* **36**, 219 (1930).
573. ZENNECK, J.: *Verh. dtsh. physik. Ges. (3)* **18**, 33 (1937).
574. — *Erg. kosmet. Physik* **3**, 1 (1938).
575. — u. G. GOUBAU: *Hochfrequenztechn.* **37**, 207 (1931).
576. MYER, J. L.: *Z. Physik* **87**, 1 (1933).
577. STEENBECK, M.: *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* **1939**, im Druck.
578. SLEPIAN, J.: *Trans. Amer. Inst. electr. Engrs.* **49**, 421 (1930).
579. APPLETON, E. V.: *Quart. J. roy. Soc. Meet. Suppl.* **62**, 22 (1936).

Inhalt der Bände I—18.

(1922—1939.)

I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
Angenheister, G. , Bodenschwingungen	15	310—364
Auerbach, Friedrich , Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation	1	228—255
Auwers, O. v. , Ferromagnetismus	16	133—182
Backhaus, H. , Nichtstationäre Schallvorgänge	16	237—294
Bartels, J. , Die höchsten Atmosphärenschichten	7	114—157
— Geophysikalischer Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung	9	38—78
Becker, Fr. , Über interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum	9	1—37
— Das lokale Sternsystem	11	1—30
— und W. Grotrian , Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien	7	8—91
Benedicks, C. , Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität	8	25—68
Bjerrum, Niels , Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen	5	125—145
Blaton, J. , s. unter A. Rubinowicz		
Bodenstein, Max , Chemische Kinetik	1	197—209
— Photochemie	1	210—227
Boegehold, H. , Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit ABBE	8	69—146
Bonhoeffer, K. F. , Über die Eigenschaften der freien Wasser- stoffatome	6	201—230
Born, Max , Chemische Bindung und Quantenmechanik	10	387—444
Bothe, W. , s. unter R. Fleischmann		
Bottlinger, K. F. , Die Rotation der Milchstraße	11	31—63
Braunbek, W. , Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers	6	124—154
Brill, A. Die Strahlung der Sterne	3	1—37
Brodhun, E. , Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert	6	231—278
Brüche, E. , Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln — und W. Henneberg , Geometrische Elektronenoptik	8	185—228
	15	365—421
ten Bruggencate, P. , Die veränderlichen Sterne	10	1—83
v. Brunn, A. , Der empirische Zeitbegriff	4	70—85
Cassel, H. , Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes	6	104—123
Coehn, Alfred , Kontaktpotential	1	175—196
Czerny, M. und H. Röder , Fortschritte auf dem Gebiet der Ultraschalltechnik	17	70—107
Dehlinger, Ulrich , Röntgenforschung in der Metallkunde	10	325—386
Dieminger, W. , Die Ionosphäre und ihr Einfluß auf die Aus- breitung elektrischer Wellen	17	282—324
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. XVIII.		24a

	Band	Seite
Eckart, G. und H. Plendl , Die Ausbreitung der ultrakurzen Wellen	17	325—366
Eirich, F. und H. Mark , Hochmolekulare Stoffe in Lösung	15	1—43
Estermann, I. , Elektrische Dipolmomente von Molekülen	8	258—306
Eucken, A. , Der NERNSTSCHE Wärmesatz	1	120—162
Euler, H. und W. Heisenberg , Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung der kosmischen Strahlung	17	1—69
Falkenhagen, H. , Struktur elektrolytischer Lösungen	14	130—200
Farkas, L. , Über Para- und Orthowasserstoff	12	163—218
Finch, G. I. und H. Wilman , The Study of Surface Structure by Electron Diffraction	16	353—436
Fleischmann, R. und W. Bothe , Künstliche Kern- γ -Strahlen, Neutronen, Positronen	13	1—56
— — Künstliche Kernumwandlung	14	1—41
— — Langsame Neutronen	16	1—46
Franck, J. , Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstoßen von Atomen und Molekülen	2	106—123
Frerichs, Rudolf , Das Wasserstoffisotop	13	257—309
Freundlich, Erwin , Die Energiequellen der Sterne	6	27—43
Freundlich, H. , Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen	12	82—114
Frumkin, A. , Die Elektrokapillarkurve	7	235—275
Geib, K. H. , Atomreaktionen	15	44—105
Geiger, H. , Die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung	14	42—78
Geiringer, Hilda und Willy Prager , Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand	13	310—363
Gerlach, Walther , Magnetismus und Atombau	2	124—146
— Atomstrahlen	3	182—198
Grammel, R. , Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen	1	92—119
Grotian, W. , s. unter F. Becker		
Gudden, B. , Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle	3	116—159
— Elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter	13	223—256
Güntherschulze, A. , Elektrische Ventile und Gleichrichter	3	277—315
Guth, E. und H. Mark , Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe	12	115—162
Halpern, O. , s. unter Hans Thirring		
Hanle, W. , Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz	4	214—232
— und K. Larché, Die Lichtausbeute bei Stoßanregung	10	285—324
Heckmann, G. , Die Gittertheorie der festen Körper	4	100—153
Heisenberg, W. , s. unter H. Euler		
Henneberg, W. , s. unter E. Brüche		
Henning, F. , Wärmestrahlung	1	163—174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen	2	88—105
Hertz, Paul , Statistische Mechanik	1	60—91
Herzberg, Gerhard , Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen	10	207—284
Hess, R. , Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne	3	38—54
Hettner, G. , Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte	7	209—234
Hiedemann, E. , Ultraschall	14	201—263

	Band	Seite
v. Hippel, A. , Der elektrische Durchschlag in Gasen und festen Isolatoren	14	79—129
Hofmann, U. , Graphit und Graphitverbindungen	18	229—256
Hopmann, J. , Die Bewegungen der Fixsterne	2	1—18
— Die Verteilung der absoluten Helligkeiten der Sterne von verschiedenem Spektraltypus	18	1—25
Houtermans, F. G. , Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns	9	123—221
Hückel, E. , Zur Theorie der Elektrolyse	3	199—276
Hund, F. , Molekelbau	8	147—184
— Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen	15	189—228
Jeffreys, Harold , The origin of the solar system	7	1—7
Johnsen, A. , Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur	1	270—297
Joos, Georg , Die sichtbaren und ultravioletten Spektren fester Körper	18	78—98
Jordan, P. , Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand	7	158—208
— Fortschritte der Theorie der Atomkerne	16	47—103
Kallmann, H. und H. Mark , Der COMPTONSche Streuprozeß	5	267—325
— H. Schüler, Hyperfeinstruktur und Atomkern	11	134—175
Katz, J. R. , Die Quellung I. Teil	3	316—404
— Die Quellung II. Teil	4	154—213
Kienle, Hans , Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie	3	55—66
— Das kontinuierliche Spektrum der Sterne	16	437—464
Kirchner, F. , Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen	11	64—133
— Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne	13	57—88
— Die atomaren Konstanten e , m und h	18	26—77
Kirsch, G. , Atomzertrümmerung	5	165—191
Kneser, H. O. , Der aktive Stickstoff	8	229—257
Kohl, K. , Über ungedämpfte elektrische Ultrakurzwellen	9	275—341
Kohlrausch, K. W. F. , Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes	5	192—212
Kohlschütter, Arnold , Spektroskopische Parallaxenforschung	12	1—35
Kopfermann, Hans , Die Bestimmung von Kernmomenten mit Hilfe der Molekularstrahlmethode	15	229—261
Kopff, A. , Das Milchstraßensystem	2	50—81
→ Probleme der fundamentalen Positionsastronomie	8	1—24
Kossel, W. , Röntgeninterferenzen aus Gitterquellen	16	295—352
Kratzer, A. , Stand der Theorie der Bandenspektren	1	315—334
Lanczos, Cornel , Die neue Feldtheorie Einsteins	10	97—132
Landé, Alfred , Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt	2	147—162
Larché, K. , s. unter W. Hanle		
Laski, G. , Ultrarotforschung	3	86—115
v. Laue, M. , Röntgenstrahlenspektroskopie	1	256—269
— Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form	10	133—158
Mark, H. , s. unter H. Kallmann		
— s. unter F. Eirich		
— s. unter E. Guth		
— und F. Schosberger, Die Kristallstrukturbestimmung organischer Verbindungen	16	183—236
Masing, G. und M. Polanyi , Kaltreckung und Verfestigung	2	177—245

	Band	Seite
Matossi, F., Ergebnisse der Ultrarotforschung	17	108—163
Meissner, W., Supraleitfähigkeit	11	218—263
Meitner, Lise, Der Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlen	3	160—181
Meyermann, B., Die Schwankungen unseres Zeitmaßes	7	92—113
Minkowski, R. und H. Sponer, Über den Durchgang von Elek- tronen durch Atome	3	67—85
Müller, H., Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Materie	17	164—228
Noddack, I. und W., Das Rhenium	6	333—373
Orthmann, W., Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte	6	155—200
Paneth, Fritz, Das periodische System der chemischen Ele- mente	1	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium)	2	163—176
Pease, F. G., Interferometer Methods in Astronomy	10	84—96
Peierls, R., Elektronentheorie der Metalle	11	264—322
Pietsch, Erich, Gasabsorption unter dem Einfluß der elektri- schen Entladung — clean up — und verwandte Er- scheinungen	5	213—266
Plendl, H., s. unter G. Eckart		
Polanyi, M., s. unter G. Masing		
Prager, R., Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921	1	1—25
— Willy, s. unter Hilda Geiringer		
Prey, A., Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse	4	30—69
Pringsheim, Peter, Lichtelektrische Wirkung und Photolumi- neszenz	1	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen	5	146—164
Röder, H., s. unter M. Czerny		
Rompe, R. und M. Steenbeck, Der Plasmazustand der Gase	18	257—376
Rubinowicz, A. und J. Blaton, Die Quadrupolstrahlung	11	176—217
Rupp, E., Experimentelle Untersuchungen zur Elektronen- beugung	9	79—122
Sack, H., Dipolmoment und Molekularstruktur	8	307—366
Scheibe, Adolf, Genaue Zeitmessung	15	262—309
Schiebold, E., Kristallstruktur der Silikate	11	352—434
— Kristallstruktur der Silikate, II. Teil	12	219—296
Schmidt, Hermann, Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper	7	342—383
Schnauder, G., Entwicklung und Stand der Parallaxenfor- schung	2	19—49
Schoenberg, Erich, Über die Strahlung der Planeten	5	1—46
Schossberger, F. s. unter H. Mark		
Schüler, H., s. unter H. Kallmann		
Schulz, G. V., Kinetik der Polymerisationsprozesse	17	367—413
Schwab, Georg-Maria, Theoretische und experimentelle Fort- schritte auf dem Gebiet der heterogenen Gasreaktionen	7	276—341
Seliger, Paul, Das photographische Meßverfahren — Photo- grammetrie	5	47—95
— Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil	6	279—332
Siegbahn, M., Messung langer Röntgenwellen mit optischen Gittern	16	104—132
Simon, F., Fünfundzwanzig Jahre NERNSTScher Wärmesatz	9	222—274

	Band	Seite
Smekal, Adolf , Festigkeitseigenschaften spröder Körper . . .	15	106—188
Sponer, H. , Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen	6	75—103
— s. unter R. Minkowski.		
Steenbeck, M. s. unter R. Rompe.		
Steinhaus, W. , Über unsere Kenntnis von der Natur der ferro- magnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe	6	44—74
Steinke, E. G. , Die kosmische Ultrastrahlung	13	89—147
Stracke, G. , Die kleinen Planeten	4	1—29
Strömgren, B. , Die Theorie des Sterninnern und die Entwick- lung der Sterne	16	465—534
— Elis , Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem	4	233—242
Stuart, H. A. , Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau	10	159—206
Suhrmann, R. , Über den äußeren Photoeffekt an adsorbierten Schichten	13	148—222
Thirring, Hans , Die Relativitätstheorie	1	26—59
— Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926	7	384—431
— und O. Halpern , Die Grundgedanken der neueren Quanten- theorie. Zweiter Teil: Die Weiterentwicklung seit 1926	8	367—508
Tomaschek, Rudolf , Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft	12	36—81
Vegard, L. , Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre	17	229—281
Verleger, H. , Neuere Stark-Effekt-Forschungen	18	99—154
Vogt, E. , Magnetismus der metallischen Elemente	11	323—351
— H. , Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne . . .	6	1—26
Walcher, W. , Isotopentrennung	18	155—228
Wanach, B. , Die Polhöenschwankungen	2	82—87
Wegener, Alfred , Ergebnisse der dynamischen Meteorologie	5	96—124
Wehnelt, A. , Die Oxydkathoden und ihre praktischen An- wendungen	4	86—99
Wentzel, Gregor , Fortschritte der Atom- und Spektraltheorie	1	298—314

II. Sachverzeichnis.

Aggregatzustand , adsorbierter (H. Cassel)	6	104—123
Astronomie , Fortschritte im Jahre 1921 (R. Prager)	1	1—25
Atmosphärenschichten , höchste (J. Bartels)	7	114—157
Atom- und Spektraltheorie , Fortschritte (Gregor Wentzel)	1	298—314
Atomare Konstanten (F. Kirchner)	18	26—77
Atombau und Magnetismus (W. Gerlach)	2	124—146
Atome , Durchgang von Elektronen (R. Minkowski und H. Sponer)	3	67—85
— und Moleküle, Quantenhafter Energieaustausch bei Zu- sammenstößen (J. Franck)	2	106—123
Atomkern , Neuere Arbeiten über Quantentheorie des (F. G. Houtermans)	9	123—221
— Hyperfeinstruktur und (H. Kallmann und H. Schüler)	11	134—175
— Fortschritte der Theorie (P. Jordan)	16	47—103
Atomreaktionen (K. H. Geib)	15	44—105

	Band	Seite
Atomstrahlen (W. Gerlach)	3	182—198
Atomzertrümmerung (G. Kirsch)	5	165—191
Bandenspektren, Stand der Theorie (R. Kratzer)	1	315—334
β - und γ -Strahlen, Zusammenhang (Lise Meitner)	3	160—181
Bodenschwingungen (G. Angenheister)	15	310—364
Chemische Bindung und Quantenmechanik (Max Born)	10	387—404
Chemische Elemente, Periodisches System (Fritz Paneth)	1	362—403
Chemische Kinetik (Max Bodenstein)	1	197—209
Comptonischer Streuprozeß (H. Kallmann und H. Mark)	5	267—325
Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Materie (H. Müller)	17	164—228
Dipolmoment und Molekularstruktur (H. Sack)	8	307—366
Dipolmomente, elektrische, von Molekülen (I. Estermann)	8	258—306
Dissoziation, elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach)	1	228—255
Dissoziationswärme von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer)	6	75—103
Dreikörperproblem, Bewegungsformen (Elis Strömngren)	4	233—242
Druck, Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund)	15	189—228
Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden)	3	116—159
Elektrokapillarkurve (A. Frumkin)	7	235—275
Elektrolyse, Theorie (E. Hückel)	3	199—276
Elektrolyte, starke, Kritische Arbeiten zu ihrer elektrostatischen Theorie (W. Orthmann)	6	155—200
Elektrolytische Dissoziation, Neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach)	1	228—255
— Lösungen, Struktur (H. Falkenhagen)	14	130—200
Elektronen, Durchgang durch Atome (R. Minkowski und H. Sponer)	3	67—85
— freie, als Sonden des Baues der Molekeln (E. Brüche)	8	185—228
Elektronenbeugung, Experimentelle Untersuchungen (E. Rupp)	9	79—122
— The Study of Surface Structure by Electron Diffraction (G. I. Finch und H. Wilman)	16	353—436
Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen (F. Kirchner)	11	64—133
Elektronenoptik, geometrische (E. Brüche und W. Henne- berg)	15	365—421
Elektronentheorie der Metalle (R. Peierls)	11	264—322
Element 72 (Hafnium) (Fritz Paneth)	2	163—176
Elemente, chemische, Periodisches System (Fritz Paneth)	1	362—403
Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne (F. Kirchner)	13	57—88
Entwicklung der Sterne und Theorie des Sterninnern (B. Strömngren)	16	465—534
Feldtheorie, Einsteins neue (Cornel Lanczos)	10	97—132
Ferromagnetische Erscheinungen und magnetische Eigen- schaften der Stoffe (W. Steinhaus)	6	44—74
Ferromagnetismus (O. v. Auwers)	16	133—182
Feste Körper, Spektren (G. Joos)	18	78—98

	Band	Seite
Fester Körper, Gittertheorie (G. Heckmann)	4	100—153
— Wärmestrahlung (Hermann Schmidt)	7	342—383
— Zustandsgleichung und -begrenzung (W. Braunbek)	6	124—154
Festigkeitseigenschaften spröder Körper (Adolf Smekal)	15	106—188
Fixsterne, Bewegungen (J. Hopmann)	2	1—18
γ-Strahlen, Kern-, künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe)	13	1—56
Gasabsorption unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch)	5	213—266
Gasreaktionen, heterogene, theoretische und experimentelle Fortschritte (Georg-Maria Schwab)	7	276—341
Gitterquellen, Röntgeninterferenzen aus (W. Kossel) . . .	16	295—352
Gittertheorie, Feste Körper (G. Heckmann)	4	100—153
Gleichrichter und Ventile, elektrische (Güntherschulze)	3	277—315
Graphit und Graphitverbindungen (U. Hofmann)	18	229—256
Grenzflächen, Orientierung von Molekülen (H. Freundlich)	12	82—114
Hafnium (Element 72) (Fritz Paneth)	2	163—176
Halbleiter, elektronischer, elektrische Leitfähigkeit (B. Gudden)	13	223—256
Helligkeiten der Sterne von verschiedenem Spektraltypus (J. Hopmann)	18	1—25
Hochmolekulare Lösungen, Viskosität (E. Guth und H. Mark)	12	115—162
Hochmolekulare Stoffe in Lösung (F. Eirich und H. Mark)	15	1—43
Hyperfeinstruktur und Atomkern (H. Kallmann und H. Schüler)	11	134—175
Interferometer Methods in Astronomy (F. G. Pease) . . .	10	84—96
Interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum (Fr. Becker)	9	1—37
Ionen, Elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum)	5	125—145
Ionisierung, lichtelektrische, von Gasen (Peter Pringsheim)	5	146—164
Ionosphäre. Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre (L. Vegard)	17	229—281
— Einfluß auf die Ausbreitung kurzer Wellen (W. Dieminger)	17	282—324
Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey)	4	30—69
Isotopentrennung (W. Walcher)	18	155—228
Kaltreckung und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi)	2	177—245
Kern-γ-Strahlen, künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe)	13	1—56
Kernmomente, Bestimmung mit Hilfe der Molekularstrahlmethode (Hans Kopfermann)	15	229—261
Kernumwandlung, Künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe)	14	1—41
Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau (H. A. Stuart)	10	159—206
Kinetik der Polymerisationsprozesse (G. V. Schulz) . . .	17	367—413
Konstanten, atomare (F. Kirchner)	18	26—77
Kontaktpotential (Alfred Coehn)	1	175—196
Kosmische Strahlung, Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung (H. Euler und W. Heisenberg)	17	1—69
Kosmische Ultrastrahlung (E. G. Steinke)	13	89—147
— — Die Sekundäreffekte (H. Geiger)	14	42—78
Kristallisierte Stoffe, Elektrizitätsleitung (Bernhard Gudden)	3	116—159
Kristallstruktur, Fortschritte (A. Johnsen)	1	270—297

	Band	Seite
Kristallstruktur der Silikate (E. Schiebold)	11	352—434
— — II. Teil (E. Schiebold)	12	219—296
Kristallstrukturbestimmung organischer Verbindungen (H. Mark und F. Schossberger)	16	183—236
Kurzwellen, Ultra-, ungedämpfte elektrische (K. Kohl)	9	275—341
Lichtausbeute bei Stoßanregung (W. Hanle und K. Larché)	10	285—324
Lichtelektrische Ionisierung der Gase (Peter Pringsheim)	5	146—164
— Wirkung und Photolumineszenz (Peter Pringsheim)	1	335—361
Lichtquantenhypothese, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan)	7	158—208
Lichtzerstreuung und Molekülbau, Kerr-Effekt (H. A. Stuart)	10	159—206
Lösung, Hochmolekulare Stoffe in (F. Eirich und H. Mark)	15	1—43
Lösungen, besonders hochmolekulare, Viskosität (E. Guth und H. Mark)	12	115—162
— Struktur elektrolytischer (H. Falkenhagen)	14	130—200
Magnetische Eigenschaften und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe (W. Steinhaus)	6	44—74
Magnetismus und Atombau (W. Gerlach)	2	124—146
— der metallischen Elemente (E. Vogt)	11	323—351
Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund)	15	189—228
Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand (Hilda Geiringer und Willy Prager)	13	310—363
— statistische (Paul Hertz)	1	60—91
Messung langer Röntgenwellen mit optischen Gittern (M. Siegbahn)	16	104—132
Metalle, Elektronentheorie (R. Peierls)	11	264—322
Metallische Elemente, Magnetismus (E. Vogt)	11	323—351
Metallkunde, Röntgenforschung in der (Ulrich Dehlinger)	10	325—386
Meteorologie, dynamische, Ergebnisse (Alfred Wegener)	5	96—124
Milchstraße, Die Rotation der (K. F. Bottlinger)	11	31—63
Milchstraßensystem (A. Kopff)	2	50—81
Molekelbau (F. Hund)	8	147—184
— Freie Elektronen als Sonden (E. Brüche)	8	185—228
Molekularstrahlmethode, Zur Bestimmung von Kernmomenten (Hans Kopfermann)	15	229—261
Molekularstruktur und Dipolmoment (H. Sack)	8	307—366
Molekülbau und Lichtzerstreuung, Kerr-Effekt (H. A. Stuart)	10	159—206
Moleküle und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck)	2	106—123
— Elektrische Dipolmomente (I. Estermann)	8	258—306
— Orientierung an Grenzflächen (H. Freundlich)	12	82—114
Nebel, galaktische und Ursprung der Nebellinien (Fr. Becker und W. Grotrian)	7	8—91
Nernstscher Wärmesatz (A. Eucken)	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon)	9	222—274
Neutronen (R. Fleischmann und W. Bothe)	13	1—56
— langsame (R. Fleischmann und W. Bothe)	16	1—46
Nichtstationäre Schallvorgänge (H. Backhaus)	16	237—294
Nordlichterscheinungen. Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre (L. Vegard)	17	229—281

	Band	Seite
Oberflächenstruktur, The Study of Surface Structure by electron Diffraction (G. I. Finch und H. Wilman)	16	353—436
Optische Instrumente seit ABBE, ihre Theorie (H. Boegehold)	8	69—146
Organische Verbindungen, Kristallstrukturbestimmung (H. Mark und F. Schossberger)	16	183—236
Ortho- und Parawasserstoff (L. Farkas)	12	163—218
Oxydkathoden, Praktische Anwendungen (A. Wehnelt)	4	86—99
Parallaxenforschung, Entwicklung und Stand (G. Schnauder)	2	19—49
— spektroskopische (Arnold Kohlschütter)	12	1—35
Para- und Orthowasserstoff (L. Farkas)	12	163—218
Periodisches System, chemische Elemente (Fritz Paneth)	1	362—403
Photochemie (M. Bodenstein)	1	210—227
Photoeffekt, äußerer, an adsorbierten Schichten (R. Suhrmann)	13	148—222
Photographisches Meßverfahren (Paul Seliger)	5	47—95
— II. Teil (Paul Seliger)	6	279—332
Photolumineszenz und lichtelektrische Wirkung (Peter Pringsheim)	1	335—361
Photometrie, ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert (E. Brodhun)	6	231—278
Planeten, kleine (G. Stracke)	4	1—29
— Strahlung (Erich Schoenberg)	5	1—46
Plasmazustand der Gase (R. Rompe und M. Steenbeck)	18	257—376
Plastischer Zustand, Mechanik isotroper Körper im (Hilda Geiringer und Willy Prager)	13	310—363
Polarer Aufbau der Materie, Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit (H. Müller)	17	164—228
Polhöenschwankungen (B. Wanach)	2	82—87
Polymersitationsprozesse, Kinetik der (G. V. Schulz)	17	367—413
Positionsastronomie, fundamentale (A. Kopff)	8	1—24
Positronen (R. Fleischmann und W. Bothe)	13	1—56
Prädissoziation und verwandte Erscheinungen (G. Herzberg)	10	207—284
Quadrupolstrahlung (A. Rubinowicz und J. Blaton)	11	176—217
Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstoßen von Atomen und Molekülen (J. Franck)	2	106—123
Quantenhypothese, Licht-, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan)	7	158—208
Quantenmechanik und chemische Bindung (Max Born)	10	387—444
Quantentheorie des Atomkerns, Neuere Arbeiten (F. G. Houtermans)	9	123—221
— Grundgedanken I. Teil (Hans Thirring)	7	384—431
— — II. Teil (O. Halpern und Hans Thirring)	8	367—508
Quellung, I. Teil (J. R. Katz)	3	316—404
— II. Teil (J. R. Katz)	4	154—213
Radioaktives Zerfallsgesetz, Experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch)	5	192—212
Radiometerkräfte, Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen (G. Hettner)	7	209—234
Relativitätstheorie (Hans Thirring)	1	26—59
— allgemeine, Astronomische Prüfungen (Hans Kienle)	3	55—66
Resonanzfluoreszenz, Magnetische Beeinflussung (W. Hanle)	4	214—232
Rhenium (I. und W. Noddack)	6	333—373

	Band	Seite
Röntgenforschung in der Metallkunde (Ulrich Dehlinger)	10	325—386
Röntgeninterferenzen, Elektroneninterferenzen und (F. Kirchner)	11	64—133
— aus Gitterquellen (W. Kossel)	16	295—352
Röntgenstrahlenspektroskopie (M. v. Laue)	1	256—269
Röntgenstrahleninterferenzen, Die dynamische Theorie in neuer Form (M. v. Laue)	10	133—158
Röntgenwellen, Messung mit optischen Gittern (M. Siegbahn)	16	104—132
Schwerkraft, Messung der zeitlichen Änderungen (Rudolf Tomaschek)	12	36—81
Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung (H. Geiger)	14	42—78
Silikate, Kristallstruktur (E. Schiebold)	11	352—434
— — II. Teil (E. Schiebold)	12	219—296
Solar system, Thé origin (H. Jeffreys)	7	1—7
Sonnenstrahlung, Veränderungen, geophysikalischer Nachweis (J. Bartels)	9	38—78
Spektral- und Atomtheorie (Gregor Wentzel)	1	298—314
Spektroskopische Parallaxenforschung (Arnold Kohlschütter)	12	1—35
Spektren fester Körper (Georg Joos)	18	78—98
Spektrum, kontinuierliches der Sterne (H. Kienle)	16	437—464
Stark-Effekt-Forschungen (H. Verleger)	18	99—154
Sterne, absolute Helligkeiten der verschiedenen Spektraltypen (J. Hopmann)	18	1—25
Sterne, Energiequellen (E. Freundlich)	6	27—43
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt)	6	1—26
— kontinuierliches Spektrum der (H. Kienle)	16	437—464
— Statistik der Leuchtkräfte (R. Hess)	3	38—54
— Strahlung (A. Brill)	3	1—37
— veränderliche (P. ten Bruggencate)	10	1—83
Sterninneres, Theorie des Sterninnern und Entwicklung der Sterne (B. Strömgren)	16	465—534
Sternlicht, Absorption im Weltraum und interstellare Massen (Fr. Becker)	9	1—37
Sternsystem, lokales (Fr. Becker)	11	1—30
Stickstoff, aktiver (H. O. Kneser)	8	229—257
Stoßanregung, Lichtausbeute (W. Hanle und K. Larché)	10	285—324
Streuprozeß, COMPTONSCHER (H. Kallmann und H. Mark)	5	267—325
Supraleitfähigkeit (W. Meissner)	11	218—263
Surface Structure, Study by Electron Diffraction (G. I. Finch und H. Wilman)	16	353—436
Temperatur, Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund)	15	189—228
Temperaturen, tiefe, Erzeugung und Messung (F. Henning)	2	88—105
Thermoelektrizität, Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse (C. Benedicks)	8	25—68
Ultrakurzwellen, ungedämpfte elektrische (K. Kohl)	9	275—341
— Ausbreitung (G. Eckart und H. Plendl)	17	325—366
Ultrarotforschung (G. Laski)	3	86—115
— Ergebnisse der (F. Matossi)	17	108—163
Ultrarottechnik, Fortschritte auf dem Gebiet der (M. Czerny und H. Röder)	17	70—107

	Band	Seite
Ultraschall (E. Hiedemann)	14	201—263
Ultrastrahlung , kosmische (E. G. Steinke)	13	89—147
— Die Sekundäreffekte der kosmischen (H. Geiger)	14	42—78
— Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung der kosmischen Strahlung (H. Euler und W. Heisenberg)	17	1—69
Ventile und Gleichrichter , elektrische (Güntherschulze)	3	277—315
Veränderliche Sterne (P. ten Bruggencate)	10	1—83
Verfestigung und Kaltreckung (G. Masing und M. Polanyi)	2	177—245
Viskosität von Lösungen , besonders hochmolekularer (E. Guth und H. Mark)	12	115—162
Wärmesatz , NERNSTscher (A. Eucken)	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon)	9	222—274
Wärmestrahlung (F. Henning)	1	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt)	7	342—383
Wasserstoff , Para-, Ortho- (L. Farkas)	12	163—218
Wasserstoffatome , freie, ihre Eigenschaften (K. F. Bon- hoeffer)	6	201—230
Wasserstoffisotop (Rudolf Frerichs)	13	257—309
Wasserstoffkerne , schnelle, Elementumwandlung (F. Kirch- ner)	13	57—88
Wellen , Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender (R. Grammel)	1	92—119
— elektrische, Einfluß der Ionosphäre auf die Ausbreitung (W. Dieminger)	17	282—324
— Ultrakurze, Ausbreitung (G. Eckart und H. Plendl)	17	325—366
Zeemaneffekt , Fortschritte (A. Landé)	2	147—162
Zeitbegriff , empirischer (A. v. Brunn)	4	70—85
Zeitmaß , Schwankungen (B. Meyermann)	7	92—113
Zeitmessung , Genaue (Adolf Scheibe)	15	262—309
Zerfallsgesetz , radioaktives, Experimenteller Beweis für sta- tistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch)	5	192—212
Zustandsgleichung und -begrenzung des festen Körpers (W. Braunbek)	6	124—154