

ERGEBNISSE DER EXAKTEN
NATURWISSENSCHAFTEN

SECHSTER BAND



VERLAG VON JULIUS SPRINGER • BERLIN

ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON DER
SCHRIFTFLEITUNG DER „NATURWISSENSCHAFTEN“

SECHSTER BAND

MIT 85 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1927

ISBN-13:978-3-642-93857-3 e-ISBN-13:978-3-642-94257-0
DOI: 10.1007/978-3-642-94257-0

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

COPYRIGHT 1927 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1927

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vogt , Professor Dr. H., Heidelberg. Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne	1
Freundlich , Professor Dr. Erwin, Potsdam. Die Energiequellen der Sterne	27
Steinhaus , Regierungsrat Dr. W., Charlottenburg. Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe.	44
Sponer , Privatdozent Dr. H., Göttingen. Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen	75
Cassel , Dr. H., Berlin. Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes	104
Braunbek , Dr. Werner, Stuttgart. Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers	124
Orthmann , Dr. W., Berlin. Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte .	155
Bonhoeffer , Dr. K. F., Berlin. Über die Eigenschaften der freien Wasserstoffatome	201
Brodhun , Geheimrat Prof. Dr. Eugen, Berlin. Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert.	231
Seliger , Topograph. Vermessungsdirigent a. D., Berlin-Lichterfelde. Das photographische Meßverfahren. — Photogrammetrie, II. Teil	279
Noddack , Dr. Ida, und Regierungsrat Dr. Walter, Berlin. Das Rhenium.	333
Inhalt der Bände 1—6	
I. Namenverzeichnis	374
II. Sachverzeichnis	376

Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne.

Von H. Vogt, Heidelberg.

1. Grundgleichungen des inneren Aufbaues der Sterne. Daß wir es bei den selbstleuchtenden Sternen mit großen Gasmassen in mehr oder weniger hohem Glühzustande zu tun haben, dürfte heute auf Grund unserer physikalischen und chemischen Erfahrungen so ziemlich außer Zweifel stehen. Und zwar wird man die Sterne — wenigstens wenn man von den Veränderlichen absieht — wegen ihrer außerordentlich langsam fortschreitenden Entwicklung in genügender Annäherung als Gasmassen ansehen können, welche sich in einem stationären Zustande befinden. Für das Studium des inneren Aufbaues einer solchen Gasmasse und damit eines Sternes stehen uns nun von vornherein zwei Prinzipien zur Verfügung. Das erste ist die Bedingung des mechanischen Gleichgewichtes. Diese verlangt, daß im Inneren der Gasmasse bzw. des Sternes der Druck in jedem Punkte dem Gewichte der darüberliegenden Massen das Gleichgewicht hält. Für den Fall, daß es sich um nichtrotierende und keinen äußeren Kräften unterworfenen sphärisch-symmetrischen Sterne handelt — und auf solche wollen wir uns zunächst beschränken —, läßt sich die Bedingung des mechanischen Gleichgewichtes ausdrücken durch die Gleichung

$$dP = -g \rho dr. \quad (1)$$

Das zweite Prinzip ist gegeben durch die Zustandsgleichung der Gase. Als solche kommen in Betracht die Gleichung für ideale Gase und die VAN DER WAALSsche Gleichung. Wir legen hier nur die erstere, die Zustandsgleichung für ideale Gase

$$p = \frac{\mathfrak{R} \cdot \rho \cdot T}{m} \quad (2)$$

zugrunde, da weiter unten zu besprechende Untersuchungen EDDINGTONS schließen lassen, daß sich die Materie im Sterninneren noch bei außerordentlich viel größeren Dichten als unter irdischen Verhältnissen wie ein ideales Gas verhält. \mathfrak{R} bedeutet in den obigen Gleichungen die Gaskonstante $8,26 \times 10^7$, und p, P, T, ρ, m, g der Reihe nach Gasdruck, Gesamtdruck, Temperatur, Dichte, Molekulargewicht und Schwerebeschleunigung im Abstände r vom Sternzentrum. Der Gesamtdruck P setzt sich dabei zusammen aus dem Gasdruck p und dem Strahlungsdruck q . Denn das Innere eines Sternes wird in allen Richtungen von Energiestrahlen durchheilt, und diese Energiestrahlen üben bei ihrer Absorption einen Druck auf die Materie aus, der zusammen mit dem Gasdruck der Gravitation entgegenwirkt. Und zwar erreicht dieser Druck,

der Strahlungsdruck, im Inneren von Sternen, wie zuerst EDDINGTON gezeigt hat, die Größenordnung des Gasdruckes und darf deshalb auch nicht in der Gleichung des mechanischen Gleichgewichtes (1) vernachlässigt werden.

Die Beziehungen (1) und (2) genügen nun natürlich noch nicht, um den inneren Zustand (Dichte-, Druck- und Temperaturverteilung) eines Sternes von vorgegebener Masse und vorgegebenem Durchmesser zu bestimmen. Es ist hierzu, selbst wenn man das Molekulargewicht m als bekannt voraussetzt, mindestens noch eine dritte unabhängige Beziehung zwischen den Zustandsgrößen nötig. In den älteren Theorien des inneren Aufbaues der Sterne mußte man bei der Ableitung der dritten Beziehung von mehr oder weniger willkürlichen Annahmen ausgehen. Es ist ebenfalls ein Verdienst EDDINGTONS, diese Willkür zum großen Teil wenigstens behoben zu haben, und zwar indem er den Gedanken des sogenannten Strahlungsgleichgewichtes auf das Sterninnere anwandte¹.

Es ist so gut wie sicher, daß bei den hohen Temperaturen, wie sie im Inneren eines Sternes herrschen, der Energietransport von einem Teil des Sternes zum anderen vorwiegend durch Strahlung erfolgt und daß der Transport durch Leitung und durch Strömungen im allgemeinen nur eine untergeordnete und zu vernachlässigende Rolle spielt. Im stationären Zustand wird dabei die Energiemenge, welche ein Massenelement von der hindurchgehenden Strahlung in der Zeiteinheit absorbiert, plus der Energiemenge, welche es in der Zeiteinheit durch irgendwelchen Prozeß selbst erzeugt, gleich der Energiemenge sein müssen, welche dasselbe Massenelement in der Zeiteinheit ausstrahlt, oder auch es wird, wie man sagt, Strahlungsgleichgewicht herrschen müssen.

Betrachten wir irgendeinen Punkt im Inneren eines Sternes, so wird dieser in allen Richtungen von Energiestrahlen durchkreuzt. Aber es wird keine vollkommene sphärische Symmetrie der Strahlung in bezug auf den Punkt bestehen, da ja ein resultierender Nettostrom von Strahlungsenergie nach außen fließt. Es wird vielmehr die Dichte der Energie, welche nach einer bestimmten Richtung durch den Punkt fließt, eine Funktion dieser Richtung sein. Bezeichnet man mit $\frac{E d\Omega}{4\pi}$ die Energiedichte der Strahlung, welche in Richtungen strömt, die innerhalb eines Raumwinkels $d\Omega$ liegen, außerdem mit α, β, γ die Richtungskosinus der Achse von $d\Omega$ in bezug auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem und mit c die Lichtgeschwindigkeit, so ist der Nettostrom an Energie,

¹ EDDINGTON, A. S.: On the Radiative Equilibrium of the Stars. Monthly notices 77, 16 u. 596. 1916. In verbesserter und erweiterter Form dargestellt in: Das Strahlungsgleichgewicht der Sterne. Zeitschr. f. Physik 7, 351. 1921 und vor allem in: The Internal Constitution of the Stars. Cambridge 1926.

welcher längs eines Vektors s mit den Richtungskosinus α' , β' γ' in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit fließt, gleich

$$H_s = \frac{c}{4\pi} \int E (\alpha\alpha' + \beta\beta' + \gamma\gamma') d\Omega, \quad (3)$$

wobei sich das Integral über alle Raumwinkel der Einheitssphäre erstreckt.

Andererseits absorbiert ein Massenelement, dessen Masse gleich der Masseneinheit und dessen Massenabsorptionskoeffizient gleich k ist, von den Strahlen, welche es in Richtungen passieren, die innerhalb eines Raumwinkels $d\Omega$ liegen, in der Zeiteinheit den Energiebetrag $\frac{c \cdot k \cdot E \cdot d\Omega}{4\pi}$ und erfährt dadurch einen Impuls in der Richtung der einfallenden Strahlen von der Größe $\frac{k \cdot E \cdot d\Omega}{4\pi}$. Und von den Strahlen, welche es in allen Richtungen durchsetzen, wird auf das Massenelement in der Zeiteinheit ein Gesamtimpuls ausgeübt, dessen Komponente in der Richtung des Vektors s gleich $\frac{k}{4\pi} \int E (\alpha\alpha' + \beta\beta' + \gamma\gamma') d\Omega$ ist.

Fassen wir nun einmal einen kleinen Massenzylinder ins Auge, dessen Achse in die Richtung des Vektors s fällt, dessen Querschnitt gleich der Flächeneinheit, dessen Länge gleich ds und dessen Masse also gleich ρds ist. q sei der auf die Grundfläche dieses Zylinders und $q - dq$ der auf die gegenüberliegende Fläche wirksame Strahlungsdruck. Dann muß jedenfalls die Abnahme $-dq$ des Strahlungsdruckes längs der Strecke ds gleich dem Impuls sein, welchen der Massenzylinder in der Zeiteinheit durch die ihn passierenden Energiestrahlen in der Richtung des Vektors s erfährt, d. h. es muß nach dem vorausgehenden

$$dq = -\frac{k \cdot \rho \cdot ds}{4\pi} \int E (\alpha\alpha' + \beta\beta' + \gamma\gamma') d\Omega \quad (4)$$

sein. Damit aber geht der Ausdruck (3) für den Nettostrom an Strahlungsenergie durch ein Flächenstück, welches senkrecht zum Vektor s steht und dessen Flächeninhalt gleich der Flächeneinheit ist, über in

$$H_s = -\frac{c}{k\rho} \frac{dq}{ds}. \quad (5)$$

Und da im stationären Zustand der Unterschied zwischen der pro Zeiteinheit aus einem Volumenelement ausströmenden und der pro Zeiteinheit in das Volumenelement einströmenden Energie gleich der Energiemenge sein muß, welche von der in dem Volumenelement eingeschlossenen Materie pro Zeiteinheit durch irgendwelchen Prozeß erzeugt wird, so muß, wenn man mit ε die pro Massen- und Zeiteinheit erzeugte Energiemenge bezeichnet

$$\rho\varepsilon = \frac{dH_x}{dx} + \frac{dH_y}{dy} + \frac{dH_z}{dz} = -c \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{k\rho} \frac{dq}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{k\rho} \frac{dq}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{k\rho} \frac{dq}{dz} \right) \right] \quad (6)$$

sein.

Wäre in der Umgebung eines Punktes P im Sterninneren und zwar innerhalb des Bereiches, in dem die Strahlen, welche durch P gehen, sowohl emittiert als auch wieder absorbiert werden, die Temperatur konstant, so hätten wir es in P mit isotroper Strahlung zu tun und es müßte dann bekanntlich $\frac{E \cdot d\Omega}{4\pi}$ gleich $\frac{a \cdot T^4 \cdot d\Omega}{4\pi}$ und der Strahlungsdruck q gleich $\frac{a \cdot T^4}{3}$ bzw. gleich $\frac{1}{3}$ der Gesamtenergiedichte sein (a bedeutet die STEFANSche Konstante $7,64 \times 10^{-15}$)¹. Die angegebene Bedingung ist aber im Inneren eines Sternes mit sehr großer Annäherung erfüllt. Der Massenabsorptionskoeffizient ist sehr groß und das Temperaturgefälle nur sehr klein. EDDINGTON findet z. B., daß im Inneren der Capella, wenn man deren mittlere Dichte zugrunde legt, ein Energiestrahle auf einer Strecke von ungefähr $\frac{1}{2}$ m praktisch vollkommen absorbiert wird und daß die Temperatur im Inneren der Capella, welche von der Größenordnung 10^6 — 10^7 Grad ist, im Durchschnitt nur einen Gradienten von ungefähr 1° pro Kilometer besitzt.

An Stelle von (5) und (6) kann man also auch mit sehr großer Annäherung

$$H_s = -\frac{ac}{3kq} \frac{dT^4}{ds} \quad (7)$$

$$\text{und} \quad \varepsilon = -\frac{ac}{3q} \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{kq} \frac{dT^4}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{kq} \frac{dT^4}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{kq} \frac{dT^4}{dz} \right) \right] \quad (8)$$

setzen, wenigstens wenn man von den oberflächennahen Sternschichten absieht, aus denen ein beträchtlicher Teil der ausgestrahlten Energie ohne dazwischenliegende Absorption und Reemission in den Raum entweicht.

Für sphärisch-symmetrische Sterne schließlich geht (8) in die Form

$$\varepsilon = -\frac{ac}{3qr^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{kq} \frac{dT^4}{dr} \right) \quad (9)$$

¹ Bedeutet θ den Einfallswinkel eines Energiestrahles, so ist der Strahlungsdruck, welcher senkrecht auf die Flächeneinheit wirkt, gleich $\frac{1}{4\pi} \int E \cos^2 \theta d\Omega$. Wie man hieraus ersieht, ist der Strahlungsdruck auch noch gleich $\frac{1}{3}$ der Gesamtenergiedichte, wenn die Energiemenge, welche von einem Punkte aus nach irgendeiner Richtung fließt, nur auf Kosten der in der entgegengesetzten Richtung fließenden zu groß ist, oder auch wenn die Strahlung zwar nicht isotrop ist, aber die Summe der Energiemengen je zweier nach entgegengesetzten Richtungen fließenden Strahlen einen konstanten Wert hat. Die letzte Bedingung ist im Inneren eines Sternes ebenfalls mit großer Annäherung erfüllt, so daß man also erst recht q gleich $\frac{1}{3}$ der Gesamtenergiedichte setzen kann. Der Fehler, den man begeht, wenn man für das Innere eines Sternes $q = \frac{aT^4}{3}$ setzt, ist von der Größenordnung $\frac{1}{c \cdot E}$ oder ungefähr 10^{-18} . Vgl. hierzu EDDINGTON, A. S.: The Internal Constitution of the Stars, Chap. II u. V. — JEANS, J. H.: The exact equations of radiative equilibrium. Monthly Notices 86, 574. 1926.

über, während sich aus (7) als Ausdruck für den längs des Radius in der Entfernung r vom Sternzentrum durch die Flächeneinheit nach außen fließenden Nettostrom

$$H_r = - \frac{ac}{3kq} \frac{dT^4}{dr} \quad (10)$$

ergibt.

Bedeutet nun (sphärisch-symmetrische Sterne vorausgesetzt) M_r die Masse innerhalb der Kugel mit dem Radius r und

$$L_r = 4\pi r^2 H_r,$$

die in der Zeiteinheit durch die ganze Niveauläche im Abstand r vom Sternzentrum nach außen fließende Energiemenge, so muß natürlich im stationären Zustand L_r auch gleich der pro Zeiteinheit innerhalb der Masse M_r erzeugten Energiemenge sein. Oder wenn man

$$\frac{4\pi}{M_r} \int_0^r \epsilon \rho r^2 dr = Q$$

setzt, d. h. mit Q die durchschnittliche pro Massen- und Zeiteinheit innerhalb der Kugel mit dem Radius r erzeugte Energiemenge bezeichnet, so muß

$$L_r = M_r \cdot Q = - \frac{4\pi ac r^2}{3kq} \frac{dT^4}{dr} \quad (11)$$

sein [wo (11) übrigens auch das erste Integral von (9) ist]. Und (11) mit (1) kombiniert wieder ergibt, wenn man noch berücksichtigt, daß $g = \frac{GM_r}{r^2}$ ist ($G =$ Gravitationskonstante)

$$dP = \frac{4\pi acG}{3k} \cdot \frac{M_r}{L_r} dT^4 = \frac{4\pi acG}{3kQ} \cdot dT^4. \quad (12)$$

In (12) aber [eigentlich bereits in (11)] haben wir die noch ausstehende dritte Beziehung. Es muß hier zwar gleich darauf hingewiesen werden, daß in (12) eine noch zunächst unbekannte Funktion, das Produkt $k \cdot Q$, eingeht, deren Abhängigkeit von r oder auch von Temperatur, Druck und Dichte aber bekannt sein muß, wenn sich der innere Aufbau eines Sternes an Hand der Beziehungen (1), (2) und (12) bestimmen lassen soll.

2. Allgemeine Beziehungen für homologe Sterne. Es werde jetzt einmal angenommen, daß $k \cdot Q$ in jedem Sterne so variere, daß die Sterne, miteinander verglichen, homolog aufgebaute Gaskugeln darstellen würden. Gaskugeln bzw. Sterne sind homolog aufgebaut, wenn für sie das Verhältnis ρ/ρ_m , d. h. das Verhältnis von Dichte an irgendeinem Punkte im Sterninneren zur mittleren Dichte des ganzen Sternes ein und dieselbe Funktion des in Einheiten des Sternradius ausgedrückten Abstandes $r \left(= \frac{r}{R} \right)$ vom Sternzentrum ist oder — was dasselbe ist — wenn die relative Massenverteilung bei allen Sternen die gleiche ist.

Kennt man nun die Dichte- und Druckverteilung für einen Stern mit der Gesamtmasse \mathfrak{r} , dem Radius \mathfrak{r} und dem mittleren Molekulargewicht \mathfrak{r} ,

so bekommt man die Lösung für einen homologen Stern mit der Gesamtmasse M , dem Radius R und dem mittleren Molekulargewicht m , indem man jede Variable mit einem geeigneten Faktor multipliziert, und zwar jede Länge mit R , jede Masse mit M und folglich ρ mit $\frac{M}{R^3}$, g mit $\frac{M}{R^2}$ und P dann auf Grund der Gleichung (1) mit $\frac{M^2}{R^4}$. Bezeichnet man demnach mit $\tau - \beta$ das Verhältnis von Strahlungsdruck zum Gesamtdruck, bzw. mit β das Verhältnis von Gasdruck zum Gesamtdruck, so muß für Punkte, welche in Einheiten des Sternradius denselben Abstand τ vom Sternzentrum haben

$$\frac{p}{p_\tau} = \frac{\beta \cdot P}{\beta_\tau \cdot P_\tau} = \frac{\beta}{\beta_\tau} \cdot \frac{M^2}{R^4} \quad (13)$$

$$\frac{q}{q_\tau} = \frac{T^4}{T_\tau^4} = \frac{(\tau - \beta) \cdot P}{(\tau - \beta_\tau) \cdot P_\tau} = \frac{(\tau - \beta)}{(\tau - \beta_\tau)} \cdot \frac{M^2}{R^4} \quad (14)$$

und außerdem, wie sich bei Berücksichtigung der Gasgleichung ($p = \beta P = \frac{\mathfrak{R} \cdot \rho \cdot T}{m}$) ergibt

$$\frac{T}{T_\tau} = \frac{\beta P q_\tau m}{\beta_\tau P_\tau q} = \frac{\beta}{\beta_\tau} \cdot \frac{M m}{R} \quad (15)$$

sein. Dabei beziehen sich die Größen mit dem Index τ auf einen Stern mit der Masse τ , dem Radius τ und dem mittleren Molekulargewicht τ und die Größen ohne Index auf einen homologen Stern mit der Masse M , dem Radius R und dem Molekulargewicht m . Durch Elimination von $\frac{T}{T_\tau}$ aus (14) und (15) folgt

$$\frac{\tau - \beta}{\beta^4} = \frac{\tau - \beta_\tau}{\beta_\tau^4} \cdot M^2 \cdot m^4 = \varphi(\tau) \cdot M^2 \cdot m^4, \quad (16)$$

wo $\varphi(\tau)$ für homologe Sterne ein und dieselbe Funktion des in Einheiten des Sternradius ausgedrückten Abstandes τ vom Sternzentrum ist. Man sieht, mit zunehmender Masse M wächst das Verhältnis $\tau - \beta$ von Strahlungsdruck zum Gesamtdruck und nähert sich schließlich, welches auch der Aufbau eines Sternes ist, im ganzen Sterninneren dem Werte τ . Aus (16) wieder folgt

$$\frac{\tau}{\tau - \beta} \cdot \frac{d(\tau - \beta)}{d\tau} = \frac{\beta}{4 - 3\beta} \cdot \frac{\tau}{\varphi(\tau)} \cdot \frac{d\varphi(\tau)}{d\tau}, \quad (17)$$

eine Gleichung, die zeigt, daß für homologe Sterne $\tau - \beta$ prozentual — und wenn man sich auf massigere Sterne beschränkt, so daß $\tau - \beta > \frac{1}{3}$ ist, auch absolut genommen — um so weniger im Sterninneren variiert, je kleiner der mittlere Wert von β oder je größer die Masse eines Sternes ist. Und schließlich ergibt sich aus (17) und der Beziehung (12), welche man auch in die Form

$$L_r = \frac{4\pi c G}{k} M_r (\tau - \beta) \left[\tau + \frac{P}{\tau - \beta} \frac{d(\tau - \beta)}{dP} \right]$$

bringen kann, als Ausdruck für den pro Zeiteinheit im Abstand r vom Sternzentrum durch eine Niveaufläche nach außen fließenden Nettostrom an Energie¹

$$L_r = \frac{4\pi cG}{k} M_r (1 - \beta) \left[1 + \psi(r) \frac{\beta}{4 - 3\beta} \right], \quad (18)$$

wo

$$\psi(r) = \frac{1/\varphi(r) \cdot d\varphi(r)/dr}{1/P \cdot dP/dr} = \frac{1/\varphi(r) \cdot d\varphi(r)/dr}{1/P_1 \cdot dP_1/dr} \quad (19)$$

für homologe Sterne ebenfalls ein und dieselbe Funktion des in Einheiten des Sternradius ausgedrückten Abstandes r vom Sternzentrum ist². [In (18) könnte man übrigens für den Index r natürlich auch ohne weiteres τ schreiben.]

Setzt man in (18) für M_r die Gesamtmasse M des Sternes und für k , $\varphi(r)$ und $\psi(r)$ die den oberflächennahen Schichten entsprechenden Werte — es können dabei $\varphi(r)$ und $\psi(r)$ als demselben r entsprechend für alle homologen Sterne als ein und dieselben Konstanten angesehen werden —, so gibt (18) zusammen mit (16) in sehr großer Annäherung die Gesamtleuchtkraft³ eines Sternes. Denn die Beziehungen (7) und (14), welche (16) und (18) zugrunde liegen, gelten zwar nicht bis an die Sternoberfläche heran, aber die äußersten Schichten, auf welche (7) und (14) und damit auch (16) und (18) nicht mehr anwendbar sind, machen nur einen sehr geringen und zu vernachlässigenden Teil der Gesamtmasse eines Sternes aus und werden auch nichts Wesentliches mehr zu dem nach außen fließenden Nettostrom beitragen, sie können ihn noch stark qualitativ (durch Absorption und Reemission) ändern, aber nicht mehr quantitativ.

¹ VOGT, H.: Die Beziehung zwischen den Massen und den absoluten Leuchtkräften der Sterne. *Astron. Nachr.* **226**, 301. 1926.

² Hierbei ist in (17) und (18) das mittlere Molekulargewicht m für das Innere eines Sternes als konstant oder doch nur wenig veränderlich angenommen. Berücksichtigt man die Variation von m im Sterninneren, so tritt an Stelle von $\frac{1}{\varphi(r)} \cdot \frac{d\varphi(r)}{dr}$ in (17) der Ausdruck $\frac{1}{\varphi(r)} \cdot \frac{d\varphi(r)}{dr} + \frac{1}{m^4} \frac{dm^4}{dr}$ und in (18) an Stelle von $\psi(r)$ der Ausdruck $\psi(r) + \frac{1/m^4 \cdot dm^4/dr}{\chi(r)}$, wo $\chi(r) = \frac{1}{P_1} \cdot \frac{dP_1}{dr}$ ebenfalls für homologe Sterne ein und dieselbe Funktion des in Einheiten des Sternradius ausgedrückten Abstandes r vom Sternzentrum ist.

³ Was hier als Leuchtkraft eines Sternes bezeichnet wird, ist in Größenklassen ausgedrückt gleich der absoluten bolometrischen Helligkeit eines Sternes. Um die absolute visuelle Helligkeit zu erhalten, muß man natürlich noch eine Korrektur anbringen, die von dem Spektraltyp bzw. der effektiven Temperatur des Sternes abhängt. Tabellen bzw. Formeln, welchen man die Korrekturen entnehmen kann, sind z. B. gegeben in: HERTSPRUNG, E.: Über die optische Stärke der Strahlung des schwarzen Körpers und das minimale Lichtäquivalent. *Zeitschr. f. wiss. Photographie* **4**, 43. 1906; EDDINGTON, A. S.: *The Internal Constitution of the Stars*, S. 138; RABE, W.: Die absolute Helligkeit der Zwergsterne als Funktion ihrer Temperatur und Masse. *Astron. Nachr.* **225**, 223. 1925.

3. Die Eddingtonsche Lösung für $k \cdot Q = \text{const.}$ Um nun wieder auf die Funktion $k \cdot Q$ zurückzukommen, von der ja im wesentlichen der Aufbau eines Sternes abhängt: Es ist Q , um es noch einmal zu wiederholen, die durchschnittliche pro Massen- und Zeiteinheit innerhalb der Masse M , durch irgendwelchen Prozeß erzeugte Energiemenge oder auch der über M , gemittelte Wert von ε . Wäre ε für das ganze Innere eines Sternes eine Konstante, d. h. die Materie an jeder Stelle gleich ergiebig an Energie, so wäre natürlich auch Q eine Konstante. Aber auch wenn ε im Inneren eines Sternes ziemlich stark variiert, so variiert Q als ein gemittelter Wert nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen. Andererseits dürfte, wie eingehende Untersuchungen EDDINGTONS über den Absorptionskoeffizienten zeigen (s. weiter unten), aber auch k nur wenig im Sterninneren variieren und dabei sehr wahrscheinlich noch im entgegengesetzten Sinne als Q . Infolgedessen ist es natürlich das Nahe- liegendste, einfach einmal als Annäherung, wie es EDDINGTON macht, $k \cdot Q$ für das Innere eines Sternes (nicht auch von Stern zu Stern) als Konstante anzunehmen. Ein Vergleich der sich ergebenden Resultate mit der Beobachtung wird dann eventuell zeigen, in welcher Richtung eine bessere Annäherung zu suchen ist, falls eine solche sich als nötig erweisen sollte.

Nimmt man $k \cdot Q$ für das Innere eines Sternes als Konstante an, so läßt sich (12) ohne weiteres integrieren. Es wird, wenn man wieder von den äußersten Sternschichten absieht und man infolgedessen auch die Integrationskonstante vernachlässigen kann (da der Wert von T^4 an der Oberfläche im Verhältnis zu dem Werte im Inneren eines Sternes nur sehr klein ist)

$$P = \frac{4\pi a c G}{3 k Q} \cdot T^4 \quad (20)$$

oder

$$1 - \beta = \frac{k \cdot Q}{4\pi c G}.$$

Es ist also dann das Verhältnis $1 - \beta$ von Strahlungsdruck zum Gesamtdruck ebenfalls für das ganze Innere eines Sternes eine Konstante. Führt man jetzt wieder die Gasgleichung (2) für ideale Gase ein und berücksichtigt dabei, daß $p = \beta P$, so folgt durch Elimination von T aus (20) und (2)

$$P = \alpha \cdot \rho^{\frac{4}{3}}, \quad (21)$$

wo

$$\alpha = \left[\frac{3 \mathfrak{R}^4 (1 - \beta)}{a m^4 \beta^4} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (22)$$

für jeden Stern auch eine Konstante ist, wenigstens wenn man die Variation von m im Sterninneren vernachlässigt. Die Sterne können demnach als homologe Systeme aufgefaßt werden (und zwar als Gaskugeln,

welche nach der Polytropen¹ $n = \frac{1}{\frac{4}{3} - 1} = 3$ aufgebaut sind). Denn wie sich leicht an Hand der Gleichung des mechanischen Gleichgewichtes (1) zeigen läßt, sind alle Gaskugeln, für welche P proportional derselben Funktion von ϱ/ϱ_m ist, im Gleichgewichtszustand homolog aufgebaut, und (21) kann man selbstverständlich auch in der Form $P \propto (\varrho/\varrho_m)^{\frac{4}{3}}$ schreiben. Es gelten also auch die Beziehungen (13) bis (18). Und zwar vereinfachen sich in diesem Falle, wo $1 - \beta$ für das ganze Innere eines Sternes einen konstanten Wert hat und damit $\psi(r) = 0$ ist, die uns hauptsächlich interessierenden Beziehungen (16) und (18). Sie gehen, wenn man gleich L_r und M_r durch L und M ersetzt, um die Gesamtleuchtkraft eines Sternes zu erhalten, über in

$$L = \frac{4\pi cG}{k} M (1 - \beta) \quad (23)$$

$$\text{und} \quad \frac{1 - \beta}{\beta^4} = \text{const} \times M^2 m^4. \quad (24)$$

Wie man sieht, hängt das Verhältnis $1 - \beta$ von Strahlungsdruck zum Gesamtdruck nur von der Masse eines Sternes und dem mittleren Molekulargewicht ab, von dem Durchmesser bzw. der Dichte des Sternes sowie auch von dem Absorptionskoeffizienten ist es unabhängig. Und was den Ausdruck (23) für die Leuchtkraft betrifft, so kommt in ihm [wie übrigens auch bereits in dem allgemeinen Ausdruck (18)] die Dichte ebenfalls nicht vor, diese kann die Leuchtkraft eines Sternes höchstens indirekt durch den Absorptionskoeffizienten beeinflussen.

¹ Eine polytrophe Zustandsänderung ist eine Zustandsänderung, die auf einem umkehrbaren Wege konstanter Wärmekapazität erfolgt. Handelt es sich um ein vollkommenes Gas und stellt der Gasdruck den Gesamtdruck dar, so kann ihre Definitionsgleichung in der Form $p \sim \varrho^\gamma$ geschrieben werden. Unter einer Gaskugel oder auch überhaupt einer Gasmasse der Polytropenklasse n ist eine solche zu verstehen, bei welcher der Gasdruck gleich dem Gesamtdruck und proportional $\varrho^{\frac{n+1}{n}}$ ist und in deren Inneren also ein Gasteilchen, das sich verschiebt und dabei in bezug auf Temperatur, Druck und Dichte mit dem jeweils verdrängten Gasteilchen übereinstimmt, eine polytrophe Zustandsänderung durchmacht. Ist nun der Gesamtdruck proportional $\varrho^{\frac{n+1}{n}}$, aber wegen des Strahlungsdruckes nicht identisch mit dem Gasdruck, so bleibt der Aufbau in bezug auf Dichte- und Gesamtdruckverteilung derselbe wie bei einer polytropen Gasmasse der Klasse n , wenn auch dann die Gasteilchen bei Verschiebungen keine polytropen Zustandsänderungen mehr durchmachen. Wo im folgenden von Aufbau nach einer Polytropen der Klasse n gesprochen wird, soll dies stets nur so zu verstehen sein, daß eine Beziehung $P \sim \varrho^{\frac{n+1}{n}}$ besteht und daß der Aufbau in bezug auf Dichte- und Gesamtdruckverteilung dem einer polytropen Gasmasse der Klasse n gleicht (vorausgesetzt natürlich, daß auch die Bedingungen in bezug auf Rotation und äußere Kräfte dieselben sind). Näheres über polytrophe Gaskugeln siehe: EMDEN, R.: Gaskugeln, Leipzig 1907 oder auch: Thermodynamik der Himmelskörper. Enzykl. d. mathem. Wiss. VI, 2, 24.

Um die Konstante in (24) zu finden, muß man an Hand von (1) und (21) die Dichte- und Druckverteilung für einen speziellen Stern durch mechanische Quadratur bestimmen. Eine derartige Lösung liegt vollständig ausgearbeitet vor in EMDENS „Gaskugeln“ (S. 80, Tab. 7). Hiernach ist im Zentrum eines Sternes von der Masse und dem Durchmesser unserer Sonne (wenn man die Sonnenmasse gleich $1,985 \times 10^{33}$ g, den Sonnenradius gleich $6,951 \times 10^{10}$ cm, die Gaskonstante \mathfrak{R} gleich $8,26 \times 10^7$, die STEFANSche Konstante a gleich $7,64 \times 10^{-15}$ und die Gravitationskonstante G gleich $6,66 \times 10^{-8}$ ansetzt)

$$\rho = 76,70 \text{ g/cm}^3 \quad \text{und} \quad P = 1,249 \times 10^{17} \text{ Dyn/cm}^2$$

und mit diesen Werten ergibt sich aus (21)

$$x = 3,833 \times 10^{14}$$

und damit wieder aus (22), wenn man die Masse der Sonne als Masseneinheit wählt, für die Konstante in (24) der Wert 0,00309, so daß

$$\frac{1-\beta}{\beta^4} = 0,00309 M^2 m^4 \quad (25)$$

ist.

Mit Hilfe der oben wiedergegebenen Werte für ρ und P im Zentrum eines Sternes von der Masse und dem Radius unserer Sonne lassen sich, wenn man (13) und (15) berücksichtigt, auch ohne weiteres folgende Formeln für die Berechnung von Dichte, Gesamtdruck, Gasdruck und Temperatur im Zentrum eines beliebigen Sternes von der Masse M und dem Radius R hinschreiben (dabei sind M und R wieder in Einheiten der Sonnenmasse und des Sonnenradius ausgedrückt)

$$\left. \begin{aligned} \rho_c &= 76,70 \frac{M}{R^3} \text{ g/cm}^3 \\ P_c &= 1,249 \times 10^{17} \frac{M^2}{R^4} \text{ Dyn/cm}^2 \\ p_c &= 1,249 \times 10^{17} \frac{\beta M^2}{R^4} \text{ Dyn/cm}^2 \\ T_c &= 1,972 \times 10^7 \frac{\beta M m}{R} \text{ Grad.} \end{aligned} \right\} (26)$$

4. Das Molekulargewicht. Um aus (25) numerische Werte für $1-\beta$ zu erhalten, bedarf es noch der Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes m der Sternmaterie. Aber dies können wir innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen angeben, und zwar infolge des günstigen Umstandes, daß bei den hohen Temperaturen im Sterninneren die Atome der einzelnen Elemente ganz oder doch fast ganz ionisiert sind und daß die abgesprengten Elektronen als selbständige Moleküle bei der Berechnung des mittleren Molekulargewichtes m , welches in die Gasgleichung (2) und damit auch in die Beziehung (25) eingeht, anzusehen sind.

Ist A das Atomgewicht und N die Ordnungszahl eines Elementes und ist die Ionisation vollständig, d. h. sind alle Elektronen abgesprengt, so verteilt sich die Masse A auf $N + 1$ selbständige, freibewegliche Teil-

chen, so daß dann das mittlere Molekulargewicht m gleich $\frac{A}{N+1}$ ist. Die Größe $\frac{A}{N+1}$ hat aber bekanntlich für alle Elemente mit Ausnahme des Wasserstoffs ungefähr den Wert 2. Nun wird zwar im Inneren eines Sternes die Ionisation nicht ganz vollständig sein, aber das dürfte nur eine geringfügige Zunahme von m bedeuten. Bei Eisen ($A = 56, N = 8$) können z. B. 8 Elektronen gebunden bleiben, ohne daß m den Wert 3 übersteigt. EDDINGTON¹ bestimmt z. B. für Verhältnisse, wie sie dem Inneren der Capella entsprechen dürften, den Ionisationsgrad und das mittlere Molekulargewicht einer Anzahl Elemente und findet dabei folgende Werte

Element	C	O	Al	Ti	Fe	As	Zr	Ag	Ba	Sm	Ta	Pb
N	6	8	13	22	26	33	40	47	56	62	73	82
m	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2	2,3	2,3	2,3	2,6	2,7	2,9	2,9

Während die Ordnungszahl der Elemente von 6 bis 82 ansteigt und ihr Atomgewicht von 12 bis 206, wächst m nur von 1,7 bis 2,9. Als wahrscheinlichsten Mittelwert für m nimmt EDDINGTON 2,1 an. Sehr eingehende Untersuchungen, welche FOWLER und GUGGENHEIM² über das Molekulargewicht der Sternmaterie angestellt haben, ergeben als wahrscheinlichsten Mittelwert für m den Wert 2,3; gleichzeitig zeigen auch diese Untersuchungen, daß m innerhalb weiter Temperatur- und Dichtigkeitsintervalle nur wenig schwankt.

Will man übrigens die Variation von m im Sterninneren wenigstens der Hauptsache nach berücksichtigen, so kann man dies auf verhältnismäßig einfache Weise, indem man

$$m = m_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-s}$$

setzt, wo m_c und T_c Molekulargewicht und Temperatur im Sternzentrum bedeuten und s eine kleine positive Zahl ist, die, nach den Untersuchungen von FOWLER und GUGGENHEIM zu schließen, etwa gleich $\frac{1}{7}$ sein dürfte. Aus (2) und (20) ergibt sich dann

$$P = z \cdot \rho^{\frac{4}{3-s}}$$

$$z = \frac{a}{3(1-\beta)} \left[\frac{3 \mathfrak{R}(1-\beta)}{a T_c^s m_c \beta} \right]^{\frac{4}{3-s}}$$

Die Sterne stimmen dann in ihrem Aufbau zwar nicht mehr mit polytropen Gaskugeln der Klasse $n = 3$ überein, sondern sind etwas weniger nach ihrem Zentrum hin verdichtet, aber sie stellen doch noch homologe (und zwar polytrope) Gaskugeln dar, in deren Inneren $1 - \beta$ einen kon-

¹ EDDINGTON, A. S.: The Internal Constitution of the Stars, Chap. X.

² FOWLER, R. H. and GUGGENHEIM, E. A.: Applications of statistical mechanics to determine the properties of matter in stellar interiors. Monthly Notices 85, 939. 1925.

stanten Wert hat. Es gelten deshalb auch noch die Beziehungen (23) und (24), nur muß die Konstante in (24) neu festgelegt werden. Für $s = 1/7$ nimmt die Konstante, wenn man unter dem m , welches in (24) eingeht, das Molekulargewicht im Sternzentrum oder auch den Minimalwert von m versteht, den Wert $0,00387 \text{ an}^1$; dagegen kann man den Wert $0,00309$ beibehalten, wenn man in (24) für m das Molekulargewicht einsetzt, welches den Stellen im Sterninneren entspricht, für welche $\left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/7} = \left(\frac{0,00309}{0,00387}\right)^{1/4}$ oder die Temperatur rund gleich $2/3$ der Zentraltemperatur ist².

5. Die obere Grenze der Sternmassen. Die folgende kleine Tabelle gibt nun die Werte von $1 - \beta$ nach (25) für verschiedene Massen und für zwei verschiedene Werte des mittleren Molekulargewichtes, nämlich 2,2 und 4,0.

Werte für $1 - \beta$.

M	$m = 2,2$	$m = 4$
$1/4$	0,004	0,042
$1/2$	0,017	0,119
1	0,057	0,250
2	0,151	0,403
4	0,292	0,545
8	0,444	0,662
16	0,579	0,753
32	0,689	0,822
64	0,774	0,872
∞	1,000	1,000

Betrachten wir die Werte, welche $m = 2,2$ entsprechen und welche den wirklichen Verhältnissen am nächsten kommen dürften, so sehen wir, bei $1/4$ bzw. $1/2$ der Sonnenmasse fängt der Strahlungsdruck gerade an, sich bemerkbar zu machen, für kleinere Massen ist er bedeutungslos. Dann aber wächst er verhältnismäßig schnell an, bei $M = 16$ macht er bereits mehr als die Hälfte des Gesamtdruckes aus, und wenn man zu noch immer größeren Massen übergeht, so nähert sich das Verhältnis von Strahlungsdruck zum Gesamtdruck asymptotisch dem Werte 1.

Man hat nun in der Zunahme des Verhältnisses $1 - \beta$ mit der Masse eines Sternes die Erklärung dafür gesucht, daß die Massen der Sterne nicht unbegrenzt groß sein können, sondern es für sie eine obere Grenze der Existenzmöglichkeit gibt. Man hat angenommen, daß ein Stern mit wachsendem Verhältnis von Strahlungsdruck zum Gasdruck (bzw. mit der Annäherung des Verhältnisses $1 - \beta$ von Strahlungsdruck zum Ge-

¹ Man findet den Wert der Konstanten wieder in ähnlicher Weise wie oben, nur muß man sich dieses Mal der Tab. 6 in EMDENS „Gas-kugeln“ bedienen.

² EDDINGTON, A. S.: The Internal Constitution of the Stars, Chap. VI.

samtdruck an den Wert 1) immer mehr an Stabilität verliert, und daß für große Werte dieses Verhältnisses schon eine geringe Rotationsgeschwindigkeit oder auch eine kleine äußere Zusatzkraft genügt, um den Stern zerfallen zu lassen. Diese Erklärung, so plausibel sie auch erscheint, dürfte sich jedoch kaum halten lassen¹. Denn es läßt sich zeigen, daß alle Sterne, für welche der Gesamtdruck P proportional derselben Funktion von q/q_m ist oder also z. B. eine derartige Beziehung wie (21) besteht, bei ein und demselben Werte von $\frac{\omega^2}{2\pi G q_m}$ bzw. des im Gezeitenproblem die Gleichgewichtsfiguren charakterisierenden Ausdruckes $\frac{M'}{\mathcal{L}^3 q_m} + \dots$ instabil werden, und zwar ganz unabhängig davon, wie sich der Gesamtdruck aus dem Strahlungsdruck und dem Gasdruck zusammensetzt, die ja auch beide der Gravitation gegenüber dieselbe Rolle spielen (ω bedeutet die Rotationsgeschwindigkeit des Sternes, \mathcal{L} die Entfernung des als Massenpunkt gedachten gezeitenerregenden Körpers vom Schwerpunkt des Sternes und M' die Masse dieses Körpers).

Die eigentliche Ursache dafür, daß es für die Sterne eine obere Grenze der Existenzmöglichkeit gibt, dürfte die sein, daß mit zunehmender Sternmasse — wenigstens, wenn man sich von vornherein auf massigere Sterne beschränkt — die Grenzen, innerhalb deren der Absorptionskoeffizient und die Verteilung der Energiequellen im Inneren eines Sternes variieren können, ohne dessen Aufbau unmöglich zu machen, mit zunehmender Sternmasse immer enger werden. Für nichtrotierende Sterne ist bei unendlich großer bzw. sehr großer Masse, wie sich aus (16) und der Beziehung (18), welche man auch in der Form

$$k \cdot Q = 4\pi c G (1 - \beta) \left[1 + \psi(r) \frac{\beta}{4 - 3\beta} \right]$$

schreiben kann, unmittelbar ergibt, ein Aufbau nur noch möglich, wenn $k \cdot Q$ für das ganze Sterninnere gleich einer Konstanten, und zwar gleich $4\pi c G$ ist². Hat die Größe $k \cdot Q$ nicht für das ganze Innere eines nichtrotierenden Sternes einen konstanten Wert, sondern ist sie proportional irgendeiner Funktion von r , die nach dem Sternzentrum hin zu- oder abnimmt, so erreicht $1 - \beta$, wie sich aus (12) und (16) ergibt, bereits für endliche Massenwerte entweder im Zentrum des Sternes oder in seinen

¹ VOGT, H.: Inwieweit ist die obere Grenze der Sternmassen durch den im Sterninneren herrschenden Strahlungsdruck bedingt? *Astron. Nachr.* 230, 241. 1927.

² $\varphi(r)$ kann in einem wirklichen Stern nicht gleich 0 und $\psi(r)$ nicht gleich ∞ sein, wie sich leicht an Hand der Definitionsgleichungen (16) und (19) ergibt. Wenn hier die Beziehungen (16) und (18) benutzt werden, so wird damit natürlich nicht etwa vorausgesetzt, daß die Sterne untereinander homolog sind. Die Beziehungen dienen hier ja nur dazu, um zu zeigen, wie sich die Verhältnisse bei irgendeiner Dichteverteilung im Sterninneren mit der Gesamtmasse eines Sternes ändern.

oberflächennahen Schichten den Wert τ , je nachdem eben $k \cdot Q$ nach dem Sternzentrum oder nach außen hin zunimmt. Denn wenn im ersten Fall $\tau - \beta$ im Sternzentrum den Wert τ gerade erreicht, dann muß wegen (12) in den weiter nach außen gelegenen Sternschichten $\tau - \beta$ noch kleiner sein als τ , und wenn im zweiten Fall $\tau - \beta$ in den äußeren Sternschichten den Wert τ gerade erreicht, dann muß nach (12) in den weiter nach innen gelegenen Sternschichten $\tau - \beta$ noch kleiner sein als τ , und beides ist nach (16) nur für endliche Massen möglich. Im zweiten Fall aber ist mit der Masse, bei welcher $\tau - \beta$ in den äußeren Schichten den Wert τ annimmt, der Grenzwert für eine Sternmasse überhaupt erreicht, da jeder Mehrbetrag an Masse durch den Strahlungsdruck weggetrieben würde. (Denn mit noch weiter zunehmender Masse würde in immer tieferen Schichten $\tau - \beta$ den Wert τ annehmen, während nach (12) in den jeweils darüber liegenden Schichten $\tau - \beta$ größer als τ sein müßte, was natürlich nicht möglich ist, ohne daß die äußeren Schichten durch den Strahlungsdruck weggetrieben werden.) Im ersten Fall dagegen verliert der Stern mit zunehmender Masse immer mehr an Stabilität, indem er sich immer mehr dem unmöglichen Grenzzustand nähert, bei dem alle Masse in einer unendlich dünnen Kugelschale vereinigt ist. (Sobald $\tau - \beta$ im Sternzentrum den Wert τ erreicht hat, beginnt sich dort eine Zone auszubilden, in der sich keine Materie mehr aufhalten kann, und diese Zone dehnt sich mit zunehmender Sternmasse immer mehr aus.) Nur wenn $k \cdot Q = \text{const}$ ist, erreicht $\tau - \beta$ im ganzen Sterninneren erst bei unendlich großer Masse den Wert τ und nur in diesem Falle ist deshalb auch der Aufbau eines Sternes von beliebig großer Masse möglich. Die Bedingung $k \cdot Q = \text{const}$ wird nun aber im Inneren eines wirklichen Sternes kaum streng erfüllt sein können. Denn es ist natürlich ganz unwahrscheinlich, daß die Größe $k \cdot Q$ gerade eine solche Funktion von Temperatur, Dichte und Druck ist, daß sie bei einer Temperatur-, Dichte- und Druckverteilung, wie sie $k \cdot Q = \text{const}$ entspricht, einen konstanten Wert annimmt. Dazu kommt noch folgendes: Dieselbe Rolle, welche $k \cdot Q = \text{const}$ für nichtrotierende Sterne spielt, die spielt für rotierende Sterne eine andere Beziehung, von der man im allgemeinen erst recht nicht annehmen kann, daß sie in einem wirklichen Stern erfüllt ist. Nimmt man z. B. $k = \text{const}$ und gleichförmige Rotation an, so spielt diese Rolle — wie man leicht an Hand von (6) und der Poissonschen Gleichung $\nabla^2 \Phi = -4\pi G \rho + 2\omega^2$ zeigen kann, wenn man in die letztere mit Hilfe der hydrostatischen Grundgleichungen statt Φ den Gesamtdruck P einführt — die Beziehung $\varepsilon \propto \tau - \frac{\omega^2}{2\pi G \rho}$, welche verlangen würde, daß ε im Sterninneren von einer bestimmten Entfernung vom Sternzentrum ab einen negativen Wert annimmt.

6. Der Absorptionskoeffizient. Nachdem wir, wie oben gezeigt wurde, auch das mittlere Molekulargewicht der Sternmaterie innerhalb

enger Grenzen angeben können, ist die einzige Größe, die wir noch kennen müssen, um aus (23) und (25) die Leuchtkraft eines Sternes berechnen sowie um die Beziehungen (26) alle auswerten zu können, der Massenabsorptionskoeffizient k .

Wäre der Massenabsorptionskoeffizient nur eine Materialkonstante, die nichts mit der Temperatur und der Dichte der Sternmaterie zu tun hätte, so wäre die Leuchtkraft eines Sternes (wenn man von der Variation des Molekulargewichtes m absieht) nur eine Funktion seiner Masse. Und dies würde scheinbar der bekannten Tatsache entsprechen, daß die Riesensterne aller Spektralklassen in erster Annäherung ungefähr die gleiche Leuchtkraft besitzen, obwohl ihre mittleren Dichten und Temperaturen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Doch ist hierbei zu berücksichtigen (siehe weiter unten), daß die durchschnittliche Masse der Sterne sehr wahrscheinlich auch längs des Riesenastes nicht konstant bleibt, sondern nach den „frühen“ Spektraltypen hin abnimmt, so daß also dementsprechend auch der Absorptionskoeffizient mit der Temperatur abnehmen müßte, damit die Leuchtkraft der Sterne längs des Riesenastes ungefähr konstant bleibt.

Es liegt nun für Temperaturen zwischen 10^6 bis 10^7 Grad, mit denen wir es im Sterninneren hauptsächlich zu tun haben, das Maximum der Strahlung bei Wellenlängen zwischen 3 und 30 Å. Nach Laboratoriumsversuchen (mit Röntgenstrahlen) zu schließen, müßten wir erwarten, daß für solche Strahlung der Massenabsorptionskoeffizient stark mit der Wellenlänge der Strahlung und folglich auch mit der Temperatur der Sternmaterie variiert, von der Dichte der Materie aber unabhängig ist. Es sind jedoch die Bedingungen der Absorption im Inneren eines Sternes vollkommen verschieden von denen im Laboratorium, und zwar wegen der außerordentlich viel größeren Strahlungsintensität. Bei Laboratoriumsexperimenten trifft die auffallende Strahlung intakte Atome, und die von einem Atom in der Zeiteinheit absorbierte Energiemenge hängt nur davon ab, wie oft sich einem Atom in der Zeiteinheit die Gelegenheit bietet, ein Energiequant aufzunehmen. Jedes Atom ist dabei ein Absorptionsmechanismus für sich, der unabhängig von den anderen Atomen arbeitet und es hat deshalb auch die Dichte keinen Einfluß auf den Massenabsorptionskoeffizienten. Im Sterninneren dagegen trifft die Strahlung Atome, deren Absorptionsvermögen dem Ionisationsgrad entsprechend sehr stark herabgesetzt ist, und die von einem Atom in der Zeiteinheit absorbierte Energiemenge wird vor allem davon abhängen, wie oft ein Atom in der Zeiteinheit wieder so hergestellt ist, daß es die bei der außerordentlich großen Strahlungsintensität sich in überreichem Maße anbietenden Gelegenheiten, ein Energiequant aufzunehmen, ausnutzen kann. Der Absorptionsmechanismus ionisierter Atome wird aber um so schneller durch Einfangen von Elektronen immer wiederhergestellt sein, je größer die Anzahl der freien Elektronen

in der Volumeneinheit ist oder je größer ρ/m (denn da bei dem hohen Ionisationsgrad die Anzahl der Ionen pro Volumeneinheit im Sterninneren nur sehr klein im Verhältnis zur Anzahl der freien Elektronen ist, kann man die letztere mit hinreichender Genauigkeit proportional ρ/m bzw., wenn man m in Gramm ausdrückt, gleich ρ/m setzen). Hieraus geht schon hervor, daß der Absorptionskoeffizient im Sterninneren im Gegensatz zu dem bei Laboratoriumsversuchen auch von der Dichte ρ abhängen wird.

Bei der Bedeutung, die dem Problem zukommt, hat EDDINGTON¹ sehr ausgedehnte Untersuchungen über den Absorptionsmechanismus im Sterninneren angestellt. Er kommt dabei zu dem Ergebnis, daß

$$k = \text{const} \times \frac{\rho}{mT^2} \quad (27)$$

ist. Und zwar läßt sich die Formel (27) nach EDDINGTON der Hauptsache nach folgendermaßen begründen: An jeder Stelle im Sterninneren müssen sich Absorption und Emission das Gleichgewicht halten. Die Emission ist nun zunächst proportional der Anzahl freier Elektronen, welche einem Ion in der Zeiteinheit begegnen, also proportional der Anzahl freier Elektronen in der Volumeneinheit oder $\propto \frac{\rho}{m}$ und proportional der mittleren Geschwindigkeit v der freien Elektronen oder $\propto T^{\frac{1}{2}}$.

Die beim Einfangen eines Elektrons für die Emission frei werdende Energie ist $\propto v^2 \propto T$. Andererseits aber wird die Wahrscheinlichkeit des Einfangens eines Elektrons insofern von der Temperatur abhängen, als ein sich langsam bewegendes Elektron sehr wahrscheinlich leichter eingefangen wird als ein sich schnell bewegendes. Setzt man diesen

Wahrscheinlichkeitsfaktor $\propto v^{-x} \propto T^{-\frac{x}{2}}$ und kombiniert dann die verschiedenen Temperaturfaktoren, so ergibt sich die Emission und auch

die Absorption pro Ion als $\propto \frac{\rho}{m} T^{\frac{3}{2} - \frac{x}{2}}$. Um den Absorptionskoeffizienten k zu erhalten, muß man noch die von einem Massenelement absorbierte Energie dividieren durch die gesamte das Massenelement durchsetzende Energie, welche proportional T^4 ist. Folglich ist

$$k \propto \frac{\rho}{mT^2 + \frac{x}{2}} \quad (28)$$

x kann man nur bestimmen, indem man bestimmte Voraussetzungen über den Vorgang des Elektroneneinfanges macht. Zwei Ausgangshypo-

¹ EDDINGTON, A. S.: On the Absorption of Radiation inside a Star. Monthly notices **83**, 32. 1922; Applications of the Theory of the Stellar Absorption-Coefficient. Ebenda **83**, 98. 1922; The Problem of Electron Capture in the Stars. Ebenda **83**, 431. 1923; The Absorption of Radiation inside a Star. Second Paper. Ebenda **84**, 104. 1924; The Internal Constitution of the Stars, Chap. IX.

thesen, welche EDDINGTON benutzt und von welchen sich die am besten begründete auf die KRAMERSsche¹ Absorptionstheorie für Röntgenstrahlen stützt, führen zu dem übereinstimmenden Resultat, daß $x = 2$ ist. Und damit geht (28) in die Beziehung (27) über.

Was den numerischen Wert der Konstanten in (27) betrifft, so entnimmt ihn EDDINGTON, da die Theorie nicht zu befriedigenden Resultaten führt, der Beobachtung und zwar dem Verhalten der Capella, für welche sowohl die Leuchtkraft als auch die Masse mit großer Sicherheit bekannt ist.

Bei einem Aufbau, wie er der Beziehung (21) entspricht, ist $\frac{q}{T^3} \left(= \frac{am\beta}{3\mathfrak{R}(1-\beta)} \right)$ für das ganze Innere eines Sternes eine Konstante und es variiert also der Absorptionskoeffizient k proportional $T^{-\frac{1}{2}}$, d. h. er nimmt vom Sternzentrum nach außen hin zu, wenn auch verhältnismäßig langsam. Bis zu der Niveaufläche, welche 90 vH der Gesamtmasse einschließt, nimmt er nur ungefähr im Verhältnis 1 : 1,9 zu und bis zu der Niveaufläche, welche 95 vH der Gesamtmasse einschließt, ungefähr im Verhältnis 1 : 2,2. Die Annahme, daß $k \cdot Q$ im Inneren eines Sternes gleich einer Konstanten ist, dürfte demnach, besonders wenn man noch berücksichtigt, daß Q sehr wahrscheinlich etwas nach dem Sternzentrum hin zunimmt, als erste Annäherung berechtigt sein. (Die Konzentration der Energiequellen nach dem Sternzentrum hin kann man angenähert wenigstens wiedergeben, indem man ε proportional einer Potenz von T setzt. Für $\varepsilon \propto T$ z. B. variiert nun Q vom Sternzentrum bis zu der Niveaufläche, welche 90 vH der Gesamtmasse einschließt, ungefähr im Verhältnis 1,6 : 1, für $\varepsilon \propto T^2$ im Verhältnis 2,3 : 1 und für $\varepsilon \propto T^4$ im Verhältnis 4,2 : 1, so daß also, sowohl wenn ε im ganzen Sterninneren einen konstanten Wert hat als auch wenn es ziemlich stark nach dem Sternzentrum hin zunimmt, die Annahme $k \cdot Q = \text{const}$ nicht allzusehr von der Wirklichkeit abweichen dürfte².)

7. Die Leuchtkraft der Sterne. Setzt man in (23) für k seinen Wert aus (27) ein, so ergibt sich als Ausdruck für die Leuchtkraft eines Sternes

$$L \propto \frac{M(1-\beta)mT^{\frac{7}{2}}}{q}. \quad (29)$$

Von den Werten q und T , welche in (29) eingehen, kann man mit hinreichender Genauigkeit annehmen, daß sie oberflächennahen Schichten entsprechen, die in Einheiten des Sternradius ausgedrückt in den einzelnen Sternen denselben Abstand r vom Sternzentrum haben. Und es gilt deshalb für sie

$$\frac{T^{\frac{7}{2}}}{q} \propto \frac{(1-\beta)^{\frac{7}{8}} P^{\frac{7}{8}}}{q} \propto \frac{(1-\beta)^{\frac{7}{8}} M^{\frac{3}{4}}}{R^{\frac{1}{2}}}$$

¹ KRAMERS, H. A.: On the Theory of X Ray Absorption and on the Continuous X Ray Spectrum. Philosoph. mag 46, 836. 1923.

² Vgl. Fußnote ² auf S. 12.

so daß auch

$$L \propto \frac{M^{\frac{7}{4}} (1 - \beta)^{\frac{15}{8}} m}{R^{\frac{1}{2}}} \quad (30)$$

ist. Oder wenn man statt R die effektive Temperatur T_e mittelst der Beziehung

$$L = 4 \pi R^2 \frac{1}{4} a c T_e^4 \quad (31)$$

(welches ja nichts anderes ist als die Definitionsgleichung der effektiven Temperatur) einführt, so wird schließlich

$$L \propto M^{\frac{7}{5}} (1 - \beta)^{\frac{3}{2}} m^{\frac{4}{5}} T_e^{\frac{4}{5}} \quad (32)$$

wo $1 - \beta$ wieder durch (25) bestimmt ist.

Erwähnt mögen auch gleich noch folgende Beziehungen werden, die sich durch Elimination von L aus (30) und (31) bei Berücksichtigung von (14), (26) und der allgemeinen Beziehung $\rho_m \propto \frac{M}{R^3}$ ergeben.

$$\left. \begin{aligned} R &\propto M^{\frac{7}{10}} (1 - \beta)^{\frac{3}{4}} m^{\frac{2}{5}} T_e^{-\frac{8}{5}} \\ \rho_c &\propto M^{-\frac{11}{10}} (1 - \beta)^{-\frac{9}{4}} m^{-\frac{6}{5}} T_e^{\frac{24}{5}} \\ T_c &\propto M^{-\frac{1}{5}} (1 - \beta)^{-\frac{1}{2}} m^{-\frac{2}{5}} T_e^{\frac{8}{5}} \\ T_e &\propto M^{\frac{11}{8}} (1 - \beta)^{\frac{15}{32}} m^{\frac{1}{4}} \rho_m^{\frac{5}{24}} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Aus (33) ersieht man z. B., daß bei Sternen von ein und derselben effektiven Temperatur die Zentraltemperatur, die Zentraldichte sowie auch die mittlere Dichte um so kleiner ist, je größer die Masse eines Sternes.

Die Beziehung (32) hat nun EDDINGTON¹ auf 45 Sterne, für welche Masse und Leuchtkraft hinreichend genau bekannt sind, und die sich über einen Bereich von ungefähr einem Sechstel bis fast zum 30fachen der Sonnenmasse, sowie auf absolute bolometrische Helligkeiten von -4 bis $+12$ m_g verteilen, angewandt und auffallend gut bestätigt gefunden². Aber was das überraschendste war, die Beziehung (32), welche unter Ansatz der Zustandsgleichung idealer Gase abgeleitet ist und von der man also höchstens erwarten konnte, daß sie für die Riesensterne gelten würde, galt mit derselben Genauigkeit auch für die Zwergsterne, obwohl die Dichte in deren innersten Schichten weit die des Wassers und bei manchen sogar die des Platins übersteigen dürfte. Man wird

¹ EDDINGTON, A. S.: On the Relation between the Masses and Luminosities of the Stars. Monthly notices **84**, 308. 1924. — The Internal Constitution of the Stars, Chap. VII.

² In Monthly notices **85**, 394. 1925 sucht zwar JEANS eine noch etwas bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie herbeizuführen. Die Beziehung zwischen Leuchtkraft und Masse eines Sternes, welche er findet, unterscheidet sich aber nicht wesentlich von (32). Sie kann sich auch schon insofern gar nicht wesentlich davon unterscheiden, als das Verfahren, welches JEANS anwendet, nur gültig ist, wenn die Sterne wenigstens in Annäherung nach der Polytropen $n = 3$ aufgebaut sind.

hiernach also nicht nur zu dem Schluß geführt, daß die Beziehung (32) und damit auch die ihr zugrunde gelegte Hypothese $k \cdot Q = \text{const}$ den wirklichen Verhältnissen einigermaßen entsprechen muß, sondern auch, daß sich die Materie sogar in den Zwergsternen trotz deren großen Dichte — wenigstens in Annäherung — noch wie ein vollkommenes Gas verhält.

8. Verhalten stark ionisierter Materie. Weiße Zwerge. Das Ergebnis, daß die unter Ansatz der Zustandsgleichung für ideale Gase abgeleitete Beziehung (32) auch noch für die Zwergsterne gilt, sucht EDDINGTON auf folgende Weise zu erklären: Die effektive Größe eines Atoms hängt ab von seinem Elektronensystem. Unter irdischen Bedingungen verhalten sich die Atome annähernd wie massive Kugeln von der Größenordnung 10^{-8} cm. Im Sterninneren sind aber die Atome ganz oder fast ganz ihrer Elektronen beraubt, und ihre effektive Größe ist dementsprechend viel kleiner. Leichte Elemente dürften z. B. nur noch als nackte Kerne vorhanden sein mit einer effektiven Größe von ungefähr 10^{-12} cm, mittlere Elemente dürften bis zum *K*-Niveau ihrer Elektronen beraubt sein und noch ungefähr eine effektive Größe von 10^{-10} cm besitzen. Jedenfalls also wird man annehmen können, daß der effektive Durchmesser der Atome im Sterninneren durchschnittlich nicht größer als $1/100$ und ihr effektives Volumen dementsprechend durchschnittlich nicht größer als $1/1000000$ des effektiven Durchmessers und Volumens sind, welche sie unter irdischen Verhältnissen besäßen. Dann werden sich aber auch Abweichungen von den gewöhnlichen Gasgesetzen im Sterninneren erst bei 10^6 mal größeren Dichten bemerkbar machen als unter irdischen Verhältnissen. Nun treten zwar zwischen den Ionisationsprodukten elektrostatische Kräfte auf, welche ebenfalls Einfluß auf die Kompressibilität der Sternmaterie haben. Das Verhältnis des durch diese elektrischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte hervorgerufenen elektrostatischen Druckes zum Gasdruck und Strahlungsdruck hängt, wie aus Untersuchungen von ROSSELAND¹, sowie aus solchen von FOWLER und GUGGENHEIM² hervorgeht und wie auch EDDINGTON³ durch einfache Dimensionsbetrachtung gezeigt hat, im wesentlichen nur von der Masse eines Sternes ab, von der Dichte des Sternes ist es nahezu unabhängig; mit zunehmender Sternmasse nimmt das Verhältnis ab und nur bei sehr kleinen Massen hat der Einfluß des elektrostatischen Druckes praktische Bedeutung. Es äußert sich übrigens dieser Einfluß in einer geringen Vergrößerung der Kompressibilität, d. h. es handelt sich um einen negativen, dem Gasdruck und dem Strahlungsdruck entgegenwirkenden Druck.

¹ ROSSELAND, S.: Electrical State of a Star. Monthly notices **84**, 720. 1924.

² Vgl. Fußnote ² auf S. 11.

³ Vgl. Fußnote ¹ auf S. 18.

Es hat die obige Anschauung über das Verhalten hochionisierter Materie denn auch eine starke Stütze in den sogenannten „weißen Zwergen“. Für diese Sterne ergeben sich unter der Voraussetzung, daß es sich um schwarze Strahlung handelt, mittlere Dichten, welche den Betrag 10^3 bis 10^4 g/cm³ erreichen. Der bekannteste von ihnen ist der Begleiter des Sirius. Seine Masse ist gleich 0,8—0,9 Sonnenmassen, seine absolute Helligkeit ungefähr 11,3 mg und sein Spektraltyp liegt zwischen F_0 und A_5 . Hieraus ergibt sich eine mittlere Dichte, die rund gleich der 5000fachen des Wassers ist.

Man hat zwar auch auf Schwierigkeiten hingewiesen, die sich der Annahme derartiger hoher Dichten entgegenstellen¹. So kann man sich z. B. nicht vorstellen, was geschieht, wenn sich ein so dichter Stern wie der Begleiter des Sirius infolge Abnehmens der Energiequellen abkühlt. Eigentlich müßte man annehmen, daß er dann wieder zur normalen Dichte zurückkehren würde, da die großen Dichten nur bei sehr hohen Temperaturen möglich sind. Der Stern müßte sich also wieder ausdehnen (der Begleiter des Sirius z. B. wohl mindestens auf das Zehnfache seines jetzigen Durchmessers), aber hierzu hätte er Energie nötig, und zwar sehr wahrscheinlich, wie man zeigen kann, mehr als er an innerer Energie (Wärmeenergie und Ionisationsenergie) noch besitzt. Wir ständen schließlich vor dem Paradoxon, daß ein Stern, der beständig Energie abgibt, zu wenig Energie besitzt, um sich abkühlen zu können. Nach FOWLER² ist jedoch die ganze Schwierigkeit letzten Endes darauf zurückzuführen, daß die gewöhnliche Dynamik bei so großen Dichten versagt, die Schwierigkeit fällt nach FOWLER weg, wenn man z. B. die Wellenmechanik von SCHRÖDINGER anwendet.

9. Rotierende und äußeren Kräften unterworfenen Sterne. Unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich der Hauptsache nach nur auf sphärisch-symmetrische, bzw. auf nicht rotierende und keinen äußeren Kräften unterworfenen Sterne. Es soll nun noch auf ein paar Punkte hingewiesen werden, in denen rotierende oder äußeren Kräften unterworfenen Sterne mehr oder weniger ein von dem der sphärisch-symmetrischen Sterne abweichendes Verhalten zeigen. Da ist zunächst ein Theorem von v. ZEIPEL³ zu erwähnen. Macht man die sehr allgemeine und naheliegende Annahme, daß im (relativen) Gleichgewichtszustand bei einem mit der Winkelgeschwindigkeit ω gleichförmig rotierenden oder äußeren Kräften unterworfenen Stern die Zusammensetzung der Materie und damit auch Druck, Temperatur und Dichte längs einer

¹ Vgl. Fußnote ¹ auf S. 18.

² FOWLER, R. H.: On Dense Matter. Monthly notices **87**, 114. 1926.

³ v. ZEIPEL, H.: Festschrift für H. v. SEELIGER, S. 144. Berlin: Julius Springer 1924. Vgl. auch die sich daran knüpfende Diskussion: JEANS, J. H.: Monthly notices **85**, 526 u. 933; v. ZEIPEL, H.: Ebenda **85**, 678; EDDINGTON, A. S.: Observatory **48**, 73; VOGT, H.: Astron. Nachr. **223**, 229 u. **227**, 325.

Niveaufläche überall gleich ist, im übrigen aber von Niveaufläche zu Niveaufläche variieren kann, so erscheint es als eine selbstverständliche Folgerung, daß auch die pro Massen- und Zeiteinheit frei werdende Energiemenge längs einer Niveaufläche überall denselben Wert hat. Bezeichnet man nun mit Φ das Gesamtpotential von innerer Gravitation, gezeitererregender Kraft und Zentrifugalkraft, so wird der Ausdruck $\frac{c}{k\rho} \frac{dq}{d\Phi}$ nur eine Funktion von Φ sein, also gleich $f(\Phi)$ gesetzt werden können. Damit geht die Beziehung (6), welche ganz allgemein und demnach auch für rotierende und äußeren Kräften unterworfenen Sterne gilt, über in

$$\varepsilon = -\frac{1}{\rho} \left[f(\Phi) \nabla^2 \Phi + f'(\Phi) \left(\frac{d\Phi}{dn} \right)^2 \right] \quad (34)$$

wo $\left(\frac{d\Phi}{dn} \right)^2 = \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)^2 + \left(\frac{d\Phi}{dy} \right)^2 + \left(\frac{d\Phi}{dz} \right)^2$ gleich dem Quadrat der in der Richtung der Normalen resultierenden Kraft ist und $\nabla^2 \Phi$, die bekannte Abkürzung für $\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{d^2\Phi}{dy^2} + \frac{d^2\Phi}{dz^2}$, den Wert $-4\pi G\rho + 2\omega^2$ besitzt. Da nun aber in rotierenden und in äußeren Kräften unterworfenen Sternen $\frac{d\Phi}{dn}$ längs jeder Niveaufläche variiert, alle andern in (34) vorkommenden Größen dagegen längs einer Niveaufläche konstant sein sollen, so muß im Gleichgewichtszustand

$$f'(\Phi) = 0 \quad \text{bzw.} \quad f(\Phi) = \text{const}$$

und folglich

$$\varepsilon = \text{const} \times \left(1 - \frac{\omega^2}{2\pi G\rho} \right) \quad (35)$$

sein¹. In Wirklichkeit ist es natürlich aber ganz unwahrscheinlich, daß im Inneren eines mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit rotierenden Sternes die Beziehung (35) erfüllt ist (denn diese würde verlangen, daß von einer bestimmten Entfernung vom Sternzentrum ab ε einen negativen Wert annimmt), und man wird deshalb folgern müssen, daß gleichförmige Rotation eines Sternes und Gleichgewichtszustand nicht miteinander vereinbar sind². Weiter wird man auch annehmen müssen, daß ein Stern, der zwar nicht rotiert, aber auf den irgendeine äußere Kraft wirkt, sich schon aus dem Grunde nicht im Gleichgewichtszustand befinden kann, weil auch die Bedingung $\varepsilon = \text{const}$, in welche (35) in diesem Fall übergeht, kaum streng erfüllt sein wird.

¹ In ähnlicher Weise ergibt sich auch für einen Stern, der rotiert, aber keine einheitliche Rotationsgeschwindigkeit besitzt, daß nur bei einer ganz bestimmten Verteilung der Energiequellen ein stationärer Bewegungszustand möglich ist.

² EDDINGTON, A. S.: The Internal Constitution of the Stars, Chap. X. — VOGT, H.: Zum Strahlungsgleichgewicht der Sterne. Astron. Nachr. **223**, 229. 1925.

Bei der Ableitung der Beziehung (35) ist zwar vorausgesetzt worden, daß der Absorptionskoeffizient k und der Strahlungsdruck q (der ja in sehr großer Annäherung gleich $\frac{a \cdot T^4}{3}$ ist) nur Funktionen von Temperatur, Druck und Dichte sind und infolgedessen innerhalb einer Niveaufläche konstante Werte besitzen. Dies wird aber in Wirklichkeit bei einem rotierenden bzw. bei einem äußeren Kräften unterworfenen Stern nicht vollkommen zutreffen, und zwar weil in diesem Fall, wo die Niveauflächen nicht parallel laufen, das Gesetz, nach welchem die Strahlung diffus ist, etwas längs einer Niveaufläche variiert. Aber die Abweichungen sind so gering, daß sie vernachlässigt werden können.

Worauf bereits weiter oben in anderem Zusammenhang hingewiesen wurde, spielt die Beziehung $\epsilon \propto 1 - \frac{\omega^2}{2\pi G \rho}$ bei gleichförmig rotierenden Sternen, wenn man k als konstant annimmt, in vieler Hinsicht dieselbe Rolle wie die Beziehung $k \cdot Q = \text{const}$, bzw. bei konstantem k die Beziehung $\epsilon = \text{const}$, für nicht rotierende Sterne. In beiden Fällen sind die Sterne nach der Polytropen $n=3$ aufgebaut und ist $1 - \beta$ für das ganze Innere eines Sternes gleich einer Konstanten. Die Beziehung $\epsilon \propto 1 - \frac{\omega^2}{2\pi G \rho}$ verlangt aber, daß ϵ vom Sternzentrum nach außen hin kleiner wird. Nimmt man demnach für einen rotierenden Stern außer k auch ϵ als konstant an, so wird, vorausgesetzt daß es sich wenigstens um eine angenähert gleichförmige Rotation handelt, $1 - \beta$ vom Sternzentrum nach außen hin zunehmen, und da die Flächen, für welche $1 - \beta$ einen konstanten Wert hat, in Annäherung wenigstens mit den Flächen gleicher Dichte und gleichen Druckes zusammenfallen werden, kann man

$$P = \frac{a T^4}{3(1-\beta)} = \text{const} \times \frac{(1-\beta)^{\frac{1}{3}}}{\beta^{\frac{4}{3}}} \cdot \rho^{\frac{4}{3}} = \text{const} \times f(\rho) \rho^{\frac{4}{3}}$$

setzen, wo $f(\rho)$ vom Sternzentrum nach außen hin, also mit abnehmender Dichte ρ , ebenfalls zunimmt. Hieraus folgt aber, daß ein Stern für den ϵ und k Konstanten sind, sobald er rotiert, nicht länger nach der Polytropen $n=3$ aufgebaut bleibt, sondern unter dem Einfluß der Rotation in ein Modell übergeht, welches stärker nach dem Zentrum hin verdichtet ist¹.

Ferner hat die Rotation auch Einfluß auf die Leuchtkraft eines Sternes und auf die Helligkeitsverteilung an seiner Oberfläche². Bei einem rotierenden Stern ist die Leuchtkraft kleiner als bei einem nicht rotierenden Stern, welcher nach derselben Polytropen aufgebaut ist.

¹ VOGT, H.: Zum Problem der δ Cephei-Veränderlichen und der Entstehung von Doppelsternen durch Teilung. *Astron. Nachr.* **229**, 125. 1926.

² MILNE, E. A.: The Equilibrium of a Rotating Star. *Monthly notices* **83**, 118. 1923. — v. ZEIPPEL, H.: The Radiative Equilibrium of a Rotating System of Gaseous Masses. *Ebenda* **84**, 665. 1924.

Während z. B. für einen nicht rotierenden Stern bei einem Aufbau nach der Polytropen $n = 3$ und bei konstantem k die Leuchtkraft durch (23) gegeben wird, ist sie für einen rotierenden Stern gleich

$$L = \iiint \epsilon \rho dx dy dz = \frac{4\pi cG}{k} M (1 - \beta) \left(1 - \frac{\omega^2}{2\pi G \rho_m} \right). \quad (36)$$

Die Helligkeitsverteilung aber variiert, falls man (relativen) Gleichgewichtszustand voraussetzt, an der Oberfläche eines rotierenden Sternes, wie übrigens auch an der Oberfläche eines Sternes, welcher äußeren Kräften unterworfen ist, angenähert proportional der Schwere (inklusive Zentrifugalkraft plus äußerer, gezeitenerregender Kraft). Denn im Gleichgewichtszustand ist die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer Niveauläche nach außen fließende Energiemenge gleich

$$H = - \frac{c}{k\rho} \frac{dq}{dn} = - \frac{c}{k\rho} \frac{dq}{d\Phi} \frac{d\Phi}{dn} = C \cdot \frac{d\Phi}{dn} \quad (37)$$

wo C innerhalb einer Niveauläche eine Konstante ist¹.

Das letztere Ergebnis verliert zwar insofern an Wert, als sich, wie oben gezeigt wurde, ein gleichförmig rotierender Stern sowie auch ein äußeren Kräften unterworfenen Stern sehr wahrscheinlich nicht im vollkommenen Gleichgewichtszustand befinden kann.

10. Die Entwicklung der Sterne. Man hat sich daran gewöhnt, in dem sogenannten RUSSELLSchen Diagramm, welches die Verteilung der Sterne nach absoluter Helligkeit und Spektraltypus gibt, auch das Entwicklungsdiagramm der Sterne zu sehen. Jeder Stern beginnt nach der herkömmlichen Auffassung sein für uns sichtbares Dasein als Gasball von sehr großem Volumen, sehr geringer Dichte und niedriger effektiver Temperatur, als roter Riesenstern. Er durchläuft dann die einzelnen Spektralklassen in der Reihenfolge $M K G F A B$ und dabei wird seine mittlere Dichte und seine effektive Temperatur immer größer. Hat er als A - bzw. B -Stern den Höhepunkt seiner Entwicklung erreicht, dann kehrt die Entwicklung um und er durchläuft jetzt als Zwergstern (wobei sich diese Bezeichnung ursprünglich nur auf das Volumen bezog) in umgekehrter Reihenfolge dieselben Spektralklassen ein zweites Mal, wobei seine mittlere Dichte noch immer zu-, aber seine effektive Temperatur wieder abnimmt, bis er schließlich als kleiner, dichter und kalter Körper für uns unsichtbar geworden ist. Und zwar nahm man früher als selbstverständlich noch dabei an, daß die Masse eines Sternes während seiner Entwicklung konstant bleibt.

Wenn nun aber das richtig ist, was EDDINGTON gezeigt hat, daß ein und dieselbe Beziehung zwischen Leuchtkraft und Masse sowohl für

¹ Es muß auch hier wieder gesagt werden, daß die pro Zeit- und Flächeneinheit an der Oberfläche abfließende Energiemenge in kontinuierlichem Zusammenhang stehen muß mit den Werten von H in einer etwas tiefer gelegenen Niveauläche.

Riesensterne als auch für Zwergsterne gilt, ist diese obige Anschauung nicht mehr haltbar. Ein Riesenstern kann, wenn seine Masse konstant bleibt, niemals zu einem Zwergstern derselben effektiven Temperatur werden, wie es die alte Deutung des RUSSELLSchen Diagramms verlangt. Denn die Leuchtkraft ist bei Sternen derselben effektiven Temperatur nach (32) eindeutig durch die Masse bestimmt. Es bleiben deshalb nur folgende zwei Möglichkeiten: Entweder bleibt die Masse eines Sternes im Verlauf der Entwicklung im wesentlichen konstant, dann aber hätte das RUSSELLSche Diagramm gegen die bisherige Anschauung nichts mit dem Entwicklungsgang der Sterne zu tun, es würde lediglich die absoluten Helligkeiten und Spektraltypen wiedergeben, bei denen die Sterne je nach ihrer Masse stationäre Zustände erreichen; oder aber das RUSSELLSche Diagramm stellt in Übereinstimmung mit der bisherigen Anschauung den Entwicklungsgang der Sterne dar, dann aber müssen die Sterne im Verlauf ihrer Entwicklung an Masse abnehmen, und zwar sehr stark abnehmen.

Nun verliert ja zweifelsohne ein Stern infolge Ausstrahlung von Energie beständig an Masse, und zwar ist der Massenverlust gegeben durch

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{L}{c^2} \quad (38)$$

wo L wieder die Leuchtkraft bzw. die pro Zeiteinheit abgegebene Energiemenge und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Die Sonne z. B., die in der Sekunde $9,4 \times 10^{25}$ Grammkalorien in den Weltraum abgibt, verliert rund 4×10^{12} Gramm pro Sekunde an Masse, Capella noch ungefähr 100mal mehr. Ob nun dieser Massenverlust durch Ausstrahlung von Energie im Verlauf der Entwicklung eines Sternes einen solchen Betrag erreichen kann, wie es die Deutung des RUSSELLSchen Diagramms als Entwicklungsdiagramm verlangt, hängt von der Lebensdauer der Sterne ab und die Frage nach der Lebensdauer eines Sternes steht natürlich wieder in engstem Zusammenhang mit der Frage nach der Art der Energiequellen im Sterninneren.

Wie sich mit Hilfe von (32) und (38) abschätzen läßt, muß z. B. unsere Sonne bereits mindestens 10^{12} — 10^{13} Jahre alt sein, wenn sie sich, wie es die Deutung des RUSSELLSchen Diagramms als Entwicklungsdiagramm verlangt, durch Massenabnahme aus einem Riesenstern entwickelt haben soll. Und für die Weiterentwicklung längs des Zwergastes hätte sie noch viel größere Zeiträume nötig. Die Annahme derartig langer Zeiträume für die Lebensdauer eines Sternes hat aber schon insofern nichts allzu Unwahrscheinliches an sich, als man auch auf Grund anderer Überlegungen zu ähnlich langen Zeiträumen für die Lebensdauer der Sterne kommt. So lassen sich z. B. die Geschwindigkeitsverteilung der Sterne, das starke Anwachsen der Bahnexzentrizitäten von Doppelsternen mit der Periode am zwanglosesten als Aus-

wirkungen von Sternbegegnungen erklären, aber auch nur dann, wenn das durchschnittliche Alter der jetzt sichtbaren Sterne mindestens von der Größenordnung 10^{12} — 10^{13} Jahre ist¹.

Andererseits unterliegt es heute auch keinem Zweifel mehr, daß die Strahlung eines Sternes nicht, wie man lange Zeit annahm, durch Kontraktionsenergie bestritten werden kann. Denn auf Grund der Kontraktionshypothese würde sich für unsere Sonne ein Alter ergeben, welches weit hinter dem zurückbleibt, welches wir aus geologischen, biologischen und astronomischen Erwägungen heraus als Mindestalter annehmen müssen. Auch eine Energiezufuhr von außen, wie z. B. durch Aufsturz von Meteoriten, kann die Lebensdauer eines Sternes nicht vergrößern, da sie nur die Oberflächentemperatur beeinflussen würde, aber die Kontraktion des Sternes nicht aufhalten könnte. Die einzige in Betracht kommende Energiequelle dürfte — darüber ist man sich eigentlich so ziemlich einig — nur die Materie selbst sein, die ja identisch ist mit Energie und sich im Sterninneren eben in eine andere Form von Energie, in Strahlungsenergie, umsetzt. Nur noch über die Art und Weise, in welcher die Umsetzung sich vollzieht, gehen die Anschauungen auseinander. JEANS² z. B. nimmt an, daß es sich um radioaktive Prozesse allgemeinerer Art handelt, auf welche die Temperatur und die Dichte der Materie keinen Einfluß hat. Er ist der Ansicht, daß die Sterne in ihrem frühesten Entwicklungsstadium der Hauptsache nach aus viel schwereren und radioaktiveren Elementen bestehen als wir auf der Erde kennen. Im Verlauf der Entwicklung sollen dann die schwersten und am leichtesten umwandelbaren Elemente immer mehr verschwinden und damit nicht nur das mittlere Atomgewicht, sondern auch die durchschnittliche Energieerzeugung pro Masseneinheit immer mehr abnehmen. EDDINGTON³ und RUSSELL⁴ dagegen glauben schon aus Stabilitätsgründen annehmen zu müssen, daß die Energieerzeugung von Temperatur und Dichte oder wenigstens einer dieser beiden Zustandsgrößen abhängig ist. Beide Anschauungen haben viel für sich, beide stoßen bis jetzt aber auch noch auf Schwierigkeiten.

Es darf nun vielleicht auch noch auf ein paar Beobachtungsergebnisse hingewiesen werden, die zwar nichts direkt beweisen, in denen man aber doch eine gewisse Stütze für die Auffassung des RUSSELLSchen Dia-

¹ JEANS, J. H.: Cosmogonic problems associated with a secular decrease of mass. Monthly notices **85**, 2. 1924.

² JEANS, J. H.: A theory of stellar evolution. Monthly notices **85**, 914. 1925; Stellar opacity and the atomic weight of stellar matter. Ebenda **86**, 561. 1926; On Liquid Stars and the Liberation of Stellar Energy. Ebenda **87**, 400. 1927.

³ EDDINGTON, A. S.: The Internal Constitution of the Stars, Chap. XI.

⁴ RUSSELL, H. N.: On the Sources of Stellar Energy. Publ. of the astr. soc. Pac. **31**, 205. 1919; The Problem of Stellar Evolution. Nature **116**, 209. 1925.

gramms als Entwicklungsdiagramm und die daraus zu ziehende Folgerung eines sich langsamen Aufzehrens der Sternmassen erblicken kann.

Wenn die Sterne infolge Ausstrahlung von Energie an Masse abnehmen und dabei das RUSSELLSche Diagramm durchlaufen, so muß, wie sich aus (32) und (38) ergibt, ein Stern um so langsamer längs des RUSSELLSchen Diagramms vorrücken, je kleiner seine Masse oder auch je weiter er bereits in der Entwicklung ist. Und es werden deshalb, wenn man längs des RUSSELLSchen Diagramms fortschreitet, die Sterne immer zahlreicher werden müssen, und zwar in einem Verhältnis, welches sich ebenfalls an Hand von (32) und (38) abschätzen läßt. Soweit man es nun auf Grund des bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterials beurteilen kann, scheint diese Bedingung erfüllt zu sein¹.

Da ein Stern von großer Masse nach (32) und (38) prozentual in der Zeiteinheit mehr Masse durch Ausstrahlung von Energie verliert als ein Stern von kleiner Masse, so muß ferner, wenn eine säkulare Massenabnahme vorliegen soll, das Massenverhältnis von hellerer zu dunklerer Komponente eines Doppelsternes mit fortschreitender Entwicklung immer kleiner werden, sich immer mehr dem Werte 1 nähern. Und die Doppelsterne zeigen denn auch, wenn man sie im Sinne fortschreitender Entwicklung ordnet, einen entsprechenden Gang im Massenverhältnis, von dem man nicht gut annehmen kann, daß er lediglich durch Auswahlprinzipien bedingt ist, welche sich bei der Beobachtung von Doppelsternen geltend machen².

Schließlich führen Untersuchungen an Sternhaufen, besonders solche von TEN BRUGGENCATE³ dazu, das RUSSELLSche Diagramm als Entwicklungsdiagramm zu deuten. Man nimmt an, daß ein Sternhaufen im allgemeinen um so älter ist, je lockerer, je offener er ist. Außerdem aber wird man auch annehmen können, daß die Sterne eines Haufens praktisch alle gleich alt sind. Dann müssen sich aber, falls das RUSSELLSche Diagramm den Entwicklungsgang der Sterne wiedergibt, die Häufigkeitskurven, welche die Verteilung der Sterne nach Leuchtkraft und Spektraltypus (bzw. nach Leuchtkraft und Farbe) wiedergeben, immer mehr längs des RUSSELLSchen Diagramms im Sinne fortschreitender Entwicklung verschieben, wenn man von den geschlossenen zu den offenen Sternhaufen übergeht, und das ist nach TEN BRUGGENCATE der Fall.

¹ Vgl. Fußnote ³ auf S. 25.

² VOGT, H.: Die Massenabnahme der Sterne infolge Strahlung. Zeitschr. f. Physik **26**, 139. 1924; Die säkulare Massenabnahme der Sterne. Astron. Nachr. **225**, 315. 1925.

³ P. TEN BRUGGENCATE: Sternhaufen. Naturwiss. Monographien u. Lehrbücher. 7. Band. Berlin: Julius Springer 1927.

Die Energiequellen der Sterne.

Von Erwin Freundlich, Potsdam.

I. Einleitung.

Eine kurze Behandlung der Frage nach den Energiequellen der Himmelskörper in dieser Sammlung, die von den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften handelt, rechtfertigt sich, obschon über eine befriedigende, abschließende Antwort als Forschungsergebnis noch nicht berichtet werden kann. Es bedeutet aber oft schon einen Fortschritt, wenn die prinzipielle Bedeutung eines Problems erkannt ist und wenn seine engen Beziehungen zu anderen fundamentalen Aufgaben aufgedeckt worden sind. Erst dann wissen wir, mit welchem Rüstzeug wir seine Bewältigung in Angriff nehmen müssen, aber auch welche neuen Einsichten wir von seiner Bewältigung zu erwarten haben.

Daß die Kenntnis der Quelle der Sonnenstrahlung ein bedeutendes Interesse hat, bedarf keiner Begründung. Trotzdem ist die Frage nach dem Ursprung der Sonnenstrahlung weniger in den Vordergrund getreten, als ihrer Wichtigkeit zukam, und zwar weil uns die Vorkenntnisse fehlten, von denen die Beantwortung der Frage abhing. Jede Energiequelle hat nur ein endliches Maß an Ergiebigkeit. Sie wird um so länger fließen, je geringer die Energiemengen sind, die ihr in der Zeiteinheit entnommen werden. Die Frage nach der Natur der Energiequellen der Himmelskörper, speziell der Sonne, als dem uns nächsten und für uns wichtigsten Himmelskörper, kann darum erst dann beantwortet oder gar die Tragweite dieser Fragestellung erkannt werden, wenn wir klare Aussagen darüber machen können, erstens was die Sonne an Energie verbraucht d. h. ausstrahlt und in früheren Zeiten ausstrahlt hat und zweitens, wie lange sie schon auf diese Energiequelle angewiesen ist.

Es sind nun, was diese beiden Vorfragen anbetrifft, so außerordentlich wichtige Fortschritte zu verzeichnen, daß das ganze Problem in ein völlig neues Licht gerückt worden ist, und einer besonderen Behandlung würdig ist, obwohl wir über die Natur der Energiequellen, das eigentliche Objekt der Forschung, auch heute nur Vermutungen äußern können.

Wie in vielen anderen Problemen der Physik ist auch in diesem der Umschwung durch die neuen Auffassungen der Atomphysik über das Wesen der strahlenden Energie und ihrer Wechselwirkung mit der Materie bedingt worden.

Wir können heute mit einer gewissen Bestimmtheit behaupten, daß ein jeder Stern im Laufe seiner Entwicklung auf zwei wesentlich ver-

schiedene Energiequellen angewiesen ist, von denen die eine ihrer Natur nach vollkommen bekannt, an den Entwicklungsgang einer, Licht und Wärme ausstrahlenden, Gaskugel — dies ist die heute allgemein geteilte Auffassung des Zustandes der Sternmaterie — zwangsläufig gekoppelt ist, während die andere von uns auf Grund der Altersbestimmungen der Sonne gefordert werden muß, weil die Ergiebigkeit der ersten nicht ausreichend sein kann. Die erste entspringt der mechanischen Arbeitsleistung, die bei der Kontraktion einer Gaskugel aus der potentiellen Gravitationsenergie der Sternmaterie frei wird. Sie ist von HELMHOLTZ-KELVIN als Quelle der Sonnenstrahlung ausführlich behandelt worden und kann der Sonne bei der jetzigen Energiebilanz für etwa 20 Millionen Jahre ihr Strahlungsvermögen gewährleisten. Damals mußte man eine solche Zeitspanne für ausreichend erklären, wenn auch vielleicht Geologen und Biologen die Schwierigkeiten empfanden, die Entwicklung der Erde und der auf ihr lebenden Organismen in einen solchen Zeitraum hineinzupressen. Es schien aber eine andere ergiebigere Energiequelle außerhalb jeder Möglichkeit gerückt zu sein.

Seit der Entdeckung der radioaktiven Prozesse und der Aufstellung der Relativitätstheorie in den letzten Jahren sind uns aber vollkommen neuartige Prozesse der Energieentwicklung bekannt geworden und haben die Situation vollkommen verändert, zumal auf Grund dieser selben neuen Einsichten eine Altersbestimmung der Sonne gelungen ist, die endgültig die von der Kontraktionstheorie geforderte Zeitspanne als durchaus unzureichend erwiesen hat. Deshalb hat EDDINGTON seine Theorie des Sterninnern ausschließlich auf solche, allerdings dem Wesen nach noch unbekannt, subatomare Energiequellen aufgebaut und die mechanische Energiequelle ganz außer acht gelassen. Doch ist die Kontraktionsenergie für frühe Phasen der Sonnenentwicklung möglicherweise nicht belanglos. Es hängt dies wesentlich davon ab, ob die Entwicklung eines Sternes im Riesenstadium, d. h. im Stadium geringer Verdichtung seiner Materie, relativ rasch verläuft. Ich möchte darum die Betrachtungen mit einer ausführlichen Diskussion dieser Energiequelle und ihrer Ergiebigkeit beginnen.

II. Energiebilanz der Sonne bei Kontraktion.

Die Sonne strahlt bei einer Gesamtmasse von $1,94 \cdot 10^{33}$ g jährlich $1,25 \cdot 10^{41}$ Erg aus; dies entspricht einer Energieerzeugung von 1,96 Erg pro Gramm Sonnenmaterie in der Sekunde. Wenn unsere Auffassung von dem Entwicklungsgang der Sterne den Tatsachen entspricht, so beginnt ein Stern sein Leben als sehr diffuse Gaskugel, die bei niedriger Leuchtkraft ihrer Oberflächenelemente doch dank ihrer sehr großen Oberfläche, gewaltige Energiemengen ausstrahlt und sich dabei kontrahierend erhitzt. Diese Entwicklung ist jedem Stern vorgeschrieben, falls im Anfang seiner Entwicklung wirklich eine solche stark verdünnte

Gaskugel steht. Denkt man sich der Einfachheit halber eine homogene Gaskugel in konzentrische Kugelschalen der Dicke dR zerlegt, so leistet jedes solche Element bei der Kontraktion dR eine mechanische Arbeit vom Betrage

$$dA = \frac{-G \cdot M}{R^2} \cdot 4\pi \rho R^2 dR,$$

wo G = die Gravitationskonstante = $6,66 \cdot 10^{-8}$,

ρ = die Dichte der Gaskugel,

M = die im Radius R eingeschlossene Masse bedeutet.

Bei einer Kontraktion des Außenradius von dem Werte CR auf R , wo C eine Konstante größer eins bedeutet, resultiert als Gesamtbetrag der geleisteten Arbeit der Wert:

$$A = \frac{3}{5} G \frac{M_0^2}{R_0} \cdot \frac{C-1}{C}.$$

Der Zahlenfaktor $\frac{3}{5}$ ist durch die Annahme konstanter Dichte bedingt; er nimmt im Falle einer im Strahlungsgleichgewicht befindlichen Gaskugel den Wert $\frac{3}{2}$ an¹. Kontrahiert sich der Stern aus dem Zustand unendlicher Verdünnung $C = \infty$ auf den Wert R seines Radius, so wird insgesamt die Energiemenge

$$A = \frac{3}{5} G \frac{M_0^2}{R_0}$$

frei. Wenden wir diese Beziehungen auf den Fall der Sonne an, so erhalten wir als Gesamtbetrag der Energiemenge, die aus ihrer bisherigen Kontraktion gewonnen worden ist, den Wert

$$A = 2,16 \cdot 10^{48} \text{ Erg für die homogene Sonne und}$$

$$A = 5,40 \cdot 10^{48} \text{ Erg für die Sonne im Strahlungsgleichgewicht.}$$

Wieviel ihr von dieser Energiemenge zur Ausstrahlung zur Verfügung gestanden hat, hängt von der spezifischen Wärme der Sonnenmaterie ab, unter der spezifischen Wärme der Atome hier nicht nur die Wärmemenge verstanden, die benötigt wird, um im Sinne der Gastheorie die Temperatur des Gases zu steigern, sondern auch die Wärmemenge, die durch die mit der Temperatur zunehmende Ionisation der Atome verbraucht wird.

Befindet sich die Materie im Innern der Sonne im Zustande eines einatomigen Gases, so bleibt ihr nur die Hälfte der obigen Energiemenge zur Ausstrahlung zur Verfügung. Wieviel von der mit der Kontraktion fortschreitenden Ionisation beansprucht wird, ist nur sehr unsicher abschätzbar.

Jedenfalls haben der Sonne nicht mehr als $2,7 \cdot 10^{48}$ Erg zur Ausstrahlung aus dem Energiegehalt ihres Gravitationsfeldes zur Verfügung

¹ EMDEN: Thermodynamik der Himmelskörper. Encykl. der Math. Wiss. S. 380.

gestanden. Bei einer Ausstrahlung von $1,2 \cdot 10^{41}$ Erg im Jahr, wie es der heutigen Strahlung der Sonne entspricht, würde diese Quelle der Sonne keine längere Lebensdauer als etwa $2 \cdot 10^7$ Jahre garantieren können.

Man muß jedoch in den früheren Entwicklungsstufen der Sonne mit einer wesentlich größeren Ausstrahlung rechnen, als ihrer jetzigen Bilanz entspricht. Bei den noch im sogenannten Riesenstadium befindlichen Sternen, also Sternen im Zustande weitgehender Verdünnung ihrer Materie und niedriger effektiver Strahlung pro Oberflächenelement, aber nichtsdestoweniger gewaltiger Gesamtausstrahlung infolge ihres großen Volumens, wird man auf eine Energieerzeugung pro Gramm und Sekunde Sternmaterie von der Größenordnung von 10^2 Erg¹ gegenüber 2 Erg in der Sonne geführt; und in dem Stadium höchster effektiver Temperatur der Sterne, am Übergangspunkt vom Riesen- in das Zwergstadium, erreicht die Größe ϵ , die Energieerzeugung pro Gramm und Sekunde, Werte von der Ordnung 10^2 — 10^3 Erg.

Während also die Sonne auf ihrem Entwicklungsgang das Riesenstadium über eine maximale effektive Temperatur — die bei ihr allerdings nicht wesentlich höher als ihre jetzige Oberflächentemperatur angenommen zu werden braucht, und nach der EDDINGTONSchen Theorie im Höchsthalle den Betrag von 9000° erreicht haben kann² — durchlief, hat sie in dieser Phase etwa 50mal mehr Energie in der Zeiteinheit ausgestrahlt als in ihrem jetzigen Zustand. Diese Phase der Sternentwicklung ist durch eine auffallende Konstanz der effektiven Helligkeit der Sterne als Gesamtstrahlung gekennzeichnet. Es reduziert sich infolgedessen die ihr von der Kontraktionsenergie gewährte Lebensdauer auf einen Wert von kaum mehr als etwa $500\,000$ Jahre.

Wir werden aber in folgendem sehen, daß das Alter der Sonne zu mindestens 10^{10} — 10^{11} Jahre angesetzt werden muß, und zwar auf Grund einer Berechnungsmethode, die es uns zum erstenmal ermöglicht hat, dieses Alter nicht nach vagen Hypothesen abzuschätzen.

Es besteht demgemäß kein Zweifel darüber, daß die Kontraktionsenergie als einzige Energiequelle der Sterne nicht in Frage kommt. Sie kann höchstens für einen relativ kurzen Abschnitt im Leben eines Sternes von Bedeutung sein. Es ist aber keineswegs ausgeschlossen, daß im frühesten Stadium der Sonne, als ihre mittlere Dichte von der Größenordnung 10^{-3} — 10^{-4} g pro cm^3 war und die höchste Temperatur in ihrem Innern nicht mehr als 10^6 Grad betrug, die Kontraktionsenergie die einzige Energiequelle gewesen ist, die ihr zur Verfügung stand. Dann muß sie dieses Riesenstadium in sehr kurzer Zeit, in 10^5 — 10^6 Jahren, durchlaufen haben, sich mit zunehmender Verdichtung stark erhitzend, so daß ihre

¹ BRILL, Z. f. Phys. 31, 727.

² EMDEN: a. a. O., S. 495.

Zentraltemperatur bis auf einen Wert von etwa $4 \cdot 10^7$ Grad anstieg, wie sie auf Grund der EDDINGTONSchen Theorie für die Sterne im Zwergstadium resultiert.

Ob allerdings aus dieser Zustandsänderung der Sonnenmaterie die Auslösung einer so ergiebigen Energiequelle sich verstehen läßt, wie wir sie annehmen müssen, um die darauffolgenden 10^{10} — 10^{11} Jahre im Leben der Sonne zu erklären, ist eine noch ungeklärte Frage. Wir werden auf diese prinzipielle Seite des Problems zurückkommen, nachdem wir die Erfahrungstatsachen kennengelernt haben, die zu einer so überraschend hohen Altersbestimmung für die Sonne geführt haben.

III. Altersbestimmung der Sonne.

Die Altersbestimmung der Sonne oder vielmehr nur der Erde, die allerdings notwendig zu dem sehr hohen Wert auch für die Sonne führt, gründet sich auf die Zerfallerscheinungen radioaktiver Stoffe.

Auch alle früheren Versuche, ein Alter für die Erde bzw. Sonne abzuschätzen, führten auf wesentlich größere Werte als sie von der Kontraktionsenergie zugestanden werden konnten. Während aber diese aus absolut sicher begründeten Ansätzen und Rechnungen mit genau bekannten Größen die Höchstgrenze für das Lebensalter der Sonne ableiten konnte, litten alle Altersbestimmungen an einer beträchtlichen Unsicherheit ihrer Voraussetzungen. Es hat ihnen darum die Beweiskraft gefehlt, um die Haltlosigkeit der Auffassung darzutun, daß die Kontraktionsenergie die einzige Energiequelle für die Sonne darstelle, ihr Alter somit auch nicht durch die Grenzen festgelegt sei, die von dieser Theorie gesetzt werden.

Dies gilt sowohl von den geologischen Versuchen¹, aus Sedimentablagerungen der Meere oder aus ihrem Kochsalzgehalt auf das Alter der Erde zu schließen, als auch von den astronomischen Versuchen², aus den inneren Gesetzmäßigkeiten im Sonnensystem — geringe Exzentrizität der Bahnen u. dgl. — auf das Vorhandensein einer ausgleichenden Wirkung und die Dauer dieser Wirkung zu schließen.

Die radioaktive Methode der Altersbestimmung der Erde benutzt im wesentlichen nur die Hypothese, daß die Halbwertszeiten in der Umwandlung radioaktiver Elemente von äußeren Einflüssen nicht meßbar beeinflußt werden. Da in den folgenden Betrachtungen nur radioaktive Prozesse betrachtet werden, die einsetzen, nachdem in der festen Erdkruste radioaktive Stoffe wie Uran und Thorium sich auskristallisiert hatten, liegt in keiner Weise eine kühne Extrapolation vor, wenn diese Hypothese gemacht wird. Bei der Natur aller radioaktiven Prozesse als

¹ Siehe HAHN, O.: Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde? Berlin: Julius Springer 1926.

² Siehe JEFFREYS „The Earth“. Cambridge Univ. Press 1924.

inneratomarer Vorgänge ist an Beeinflussungen ihrer Ablaufgeschwindigkeiten durch Temperatur- oder Druckeinflüsse, wie sie auf der Erdoberfläche auch vor ihrer Erhaltung herrschten, nicht zu denken.

Infolgedessen stellt ein radioaktiver Prozeß, bei welchem aus einer Ausgangssubstanz wie z. B. Uran oder Thor durch Zerfall ein beständiges Element wie Uranblei bzw. Thoriumblei entsteht, eine ideale Uhr dar, indem die Anreicherung der Zerfallsprodukte in der Muttersubstanz die Dauer des Zerfallsprozesses genau zu berechnen gestattet, sobald die Zerfallsgeschwindigkeiten bekannt sind. Dies ist in der Tat mit großer Genauigkeit der Fall.

Legen wir der Beobachtung den Zerfall des Uran zugrunde, so wissen wir, daß 10^6 g Uran vom Atomgewicht 238 im Laufe eines Jahres 10^{-4} g Uranblei vom Atomgewicht 206 bilden. Dieser Zerfall ist außerdem mit der Emission von α -Teilchen, also Heliumatomen, begleitet und zwar entstehen aus

1 g Uran im Laufe eines Jahres $2,8 \cdot 10^{12}$ Heliumatome.

Liegt demgemäß ein uranhaltiges Mineral vor, so eröffnen sich zwei Möglichkeiten zur Bestimmung seines Alters, erstens aus seinem Heliumgehalt und zweitens seinem Bleigehalt.

Die Bestimmung aus dem Heliumgehalt wird immer nur einen unteren Grenzwert liefern, da ein Teil des gasförmigen Heliums wohl immer Gelegenheit gefunden haben wird, aus dem Mineral zu entweichen.

Da 1 ccm Helium $2,7 \cdot 10^{19}$ Atome (LOSCHMIDTSche Zahl) enthält und, wie oben angeführt, 1 g Uran $2,8 \cdot 10^{12}$ Heliumatome freigibt, so entwickelt sich in dieser Zeit aus dem Uran $\frac{2,8}{2,7} \cdot 10^{-7} = 1,04 \cdot 10^{-7}$ ccm Helium oder in 10 Millionen Jahren 1 ccm. Der Quotient vom Heliumgehalt in Kubikzentimeter zu Uran in Gramm multipliziert mit 10 Millionen gibt also das Alter des Minerals in Jahren an.

Die Altersbestimmung aus dem Bleigehalt, die sicherer ist, benutzt zur Berechnung die Formel

$$\frac{\text{Uranblei}}{\text{Uran}} = \frac{206 N (1 - e^{-\lambda t})}{238 N \cdot e^{-\lambda t}},$$

hier bedeutet N die ursprünglich vorhandene Anzahl Uranatome, von denen nach der Zeit t , $N \cdot e^{-\lambda t}$ noch existieren, während $N(1 - e^{-\lambda t})$ zu Bleiatomen des Atomgewichts 206 zerfallen sein werden. Die Rechnungen verlaufen komplizierter, wenn das Mineral Thorium enthält, das im Laufe seines Zerfalls ebenfalls α -Teilchen (Helium) aussendet und dessen Endprodukt Thoriumblei das Atomgewicht 208 hat. Es bedarf dann der sorgfältigen zahlenmäßigen Berücksichtigung der verschiedenen möglicherweise parallel laufenden Zerfallsprozesse, wenn das Mineral Uran und Thor und evtl. noch gewöhnliches Blei vom Atomgewicht 207,2 enthält (siehe das Büchlein von O. HAHN).

Die Ergebnisse verschiedener Altersbestimmungen der Erde aus Uran- und Thoriumblei, die in verschiedenen geologischen Schichten gefunden wurden, stimmen alle darin überein, daß das Alter der ältesten geologischen Schicht, dem Präkambrium, größer als eine Milliarde von Jahren ist. Im folgenden ist eine Tabelle mit solchen Bestimmungen aus dem Buch von O. HAHN zum Abdruck gebracht.

Tabelle 1. Altersbestimmung der Erde aus dem Bleigehalt alter präkambrischer Uraninite.

Fundort	U	Th	Pb	P_b	Alter (Millionen Jahre)
				$U + 0,384Th$	
Villeneuve, Quebeck .	64,74	6,41	10,46	0,156	1189
Parry Sound, Ontario	69,19	2,83	10,83	0,154	1179
" " "	66,12	2,94	9,76	0,145	1115
Butt Township ..	66,02	1,08	9,82	0,148	1130
" " "	64,24	0,71	9,62	0,149	1143
Township	55,26	11,92	10,25	0,171	1299

Es kann darum kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß das Alter der Erde seit ihrer Erstarrung mehr als eine Milliarde (10^9) Jahre beträgt. Das Alter der Sonne, die in dieser Zeit kaum wesentlich ihren Strahlungszustand verändert haben kann, so daß diese Zeit nur einen Bruchteil ihres Gesamtalters darstellen kann, muß von der Ordnung 10^{10} — 10^{11} Jahren sein.

IV. Folgerungen aus dem vorhergehenden Abschnitt.

Wir stehen damit vor der Notwendigkeit, für die Sonne und damit auch natürlich für jeden Stern eine Energiequelle ausfindig zu machen, die ihre Energiebilanz für 10^{10} — 10^{11} Jahre zu decken imstande ist. Dadurch rückt das ganze Problem in ein Stadium von besonderer prinzipieller Bedeutung. Denn daß Prozesse von der bisher bekannten Natur niemals ergiebig genug sein können, ersieht man unmittelbar aus dem völligen Versagen der Kontraktionsenergie als Energiequelle. Diese stellt schon im Rahmen früher bekannter, energieerzeugender Vorgänge einen solchen von gewaltiger Ergiebigkeit dar¹. Dies sieht man z. B. ein, wenn man in der Formel auf S. 29 für die homogene Gaskugel der Konstante C den Wert 1,001 beilegt. Man erhält dann für A den Wert

$$A = 2,16 \cdot 10^{45} \text{ Erg.}$$

Dieser Wert durch $1,2 \cdot 10^{41}$ Erg dividiert — dem Wert der pro Jahr von der Sonne ausgestrahlten Energie — lehrt, daß bei einer Kontraktion der Sonne um $\frac{1}{1000}$ ihres jetzigen Radius, also bei einer Verringerung des Sonnenradius um $0,9''$, genügend Energie freigegeben würde, um

¹ Eine ganz aus Steinkohle bestehende, verbrennende Sonne würde ihren Energiebedarf für nicht mehr als etwa 5000 Jahre aus dieser Energiequelle decken können (siehe Emden a. a. O. S. 381).

die Strahlung der Sonne für 18000 Jahre zu decken. Eine solche Abnahme des Sonnenradius, wenn sie sich nur über einen Zeitraum von hundert Jahren erstreckt hätte, wäre von den Astronomen kaum bisher bemerkt worden. Diese relativ große Ergiebigkeit der Kontraktion hat ihren Ursprung in der jetzt schon weit fortgeschrittenen Verdichtung der Sonnenmaterie. In früheren Phasen, als die Sonnenmaterie einen wesentlich größeren Raum einnahm, war die relative Ergiebigkeit viel geringer; insgesamt kann sie aber nie für länger als im besten Fall 20 Millionen Jahre ausreichen.

Die gesuchte Energiequelle der Sterne muß auf Vorgängen beruhen, die uns bisher völlig unbekannt sind; es kommen vermutlich nur solche in Frage, bei denen Materie in Strahlungsenergie verwandelt wird. Daß solche Vorgänge möglich sein sollten, ist eines der wichtigsten Ergebnisse der Relativitätstheorie.

V. Mögliche Energiequellen der Sterne.

Setzen wir das Mindestalter der Sonne zu 10^{10} Jahren an, so bleiben von allen möglichen Prozessen nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse nur zwei als Energiequellen von ausreichender Ergiebigkeit übrig; nämlich die Bildung von Heliumatomen aus vier Protonen — Wasserstoffkernen — und der ganz radikale Vorgang der Verwandlung von Protonen und Elektronen in Strahlung.

Setzt sich der Kern der Heliumatome aus vier Protonen zusammen, jedes Proton ein Wasserstoffkern vom Atomgewicht 1,000, während das Wasserstoffatom ein Atomgewicht 1,008 aufweist, so wird bei der Bildung eines Grammes Helium Energie frei entsprechend der Verwandlung von $4 \times 0,008$ g Materie in Strahlung. Diese Energiequelle ist also ihrem Wesen nach von der gleichen Art wie der radikale Prozeß der Verwandlung eines Protons in Strahlung. Beide fußen auf der von der Relativitätstheorie vorbereiteten Auffassung der prinzipiellen Gleichheit von Materie und Energie. Die ganze Sonne, bei einer Gesamtmasse von $1,94 \cdot 10^{33}$ g, aus Wasserstoff zusammengesetzt, könnte aus dem Prozeß der Heliumbildung aus Protonen im ganzen an Energie den Betrag entwickeln:

$$1,94 \cdot 10^{33} \times 0,008 \times 9 \cdot 10^{20} \text{ Erg.} = 1,4 \cdot 10^{52} \text{ Erg.}$$

Bei der jetzigen Energiebilanz der Sonne könnte diese Quelle ihr eine Lebensdauer von $1,2 \cdot 10^{11}$ Jahren garantieren.

Wäre andererseits eine restlose Umwandlung der Sonnenmaterie in Strahlung möglich, so wären die entsprechenden Größen $1,94 \cdot 10^{33} \cdot 9 \cdot 10^{20}$ Erg = $1,75 \cdot 10^{54}$ Erg bzw. $1,5 \cdot 10^{13}$ Jahre.

Beide Energiequellen sind ergiebig genug, um das Leben der Sterne über die Zeiträume hin zu gewährleisten, die ihnen zugestanden werden müssen. Dies ist schon ein Ergebnis von großer Bedeutung. Es kann als

gesichert gelten, daß die Strahlung der Sterne aus Energiequellen von prinzipiell anderer Natur stammt, als die uns bisher bekannten Energiequellen. Nur die von der Relativitätstheorie geforderte Umwandlungsmöglichkeit von Materie in Strahlung scheint ausreichend ergiebig zu sein.

Ob der ganz radikale Vorgang der restlosen Verwandlung von Atomen und Elektronen in Strahlung der wirklich in den Sternen wirksame ist, oder nur eine Atomumwandlung, wie die von Wasserstoff in Helium, welche von einem Massenverlust begleitet ist, die Entscheidung dieser Frage steht noch offen. Ganz von der Hand zu weisen wäre auch nicht die Möglichkeit noch anderer energieliefernder Elementumwandlungen; doch ist keine von der gleichen Ergiebigkeit bekannt.

Es kann aber die sich hier offenbarende Alternative noch schärfer begrenzt werden, d. h. schon unsere heutigen, wenn auch begrenzten, Kenntnisse weisen darauf hin, daß die eine der beiden Energiequellen, die Bildung von Helium aus Wasserstoffkernen, vermutlich ausgeschlossen werden muß, weil die Annahme einer ursprünglich restlos aus Wasserstoff aufgebauten Sonne auf Schwierigkeiten führt.

VI. Sonderstellung des Wasserstoffes.

Die Verteilung der Atome verschiedenen Atomgewichtes im Innern der Sterne bedingt natürlich im wesentlichen das mittlere Atomgewicht der Sternmaterie. Von dieser Größe hängt die absolute Helligkeit eines Sternes und der stellare Absorptionskoeffizient der Sternmaterie ab. EDDINGTON hat darum in seiner Theorie des Aufbaues des Sterninnern diesen Wert des mittleren Atomgewichtes der Sternmaterie sorgfältig diskutiert und gelangt zu einem Wert von der Ordnung $\mu = 2,2$. Bei dem sehr hohen Grad der Ionisation der Atome im Sterninnern, bei welcher, bis auf die schwersten Elemente, die *L*-Ringe ionisiert sein müssen, schwankt der gefundene Wert für μ nicht wesentlich, ob man in der innersten Region der Sterne Kohlenstoff des Atomgewichtes 12 oder Eisen des Atomgewichtes 56 als den wesentlichen Bestandteil der Sternmaterie voraussetzt¹. Eine ganz exzeptionelle Rolle spielen dagegen die leichtesten Elemente, insbesondere Wasserstoff. Schon der Aufbau eines Sternes, der nur 20 vH Wasserstoff als Bestandteil seiner Materie enthält, führt in der EDDINGTONSchen Theorie zu prinzipiellen Schwierigkeiten. Ein höherer Prozentsatz als 10 vH Wasserstoff scheint nicht zugelassen werden zu können. Von ganz anderer Seite hat ROSSELLAND² auf die Sonderstellung des Wasserstoffes im Innern der Sterne gegenüber den anderen Elementen hingewiesen. Wird für das Innere des Sternes statisches Gleichgewicht in der gemeinsamen Wirkung von Gasdruck, Strahlungsdruck, Gravitationskräften und elektrostatischen

¹ EDDINGTON: M. N. 84, 114.

² ROSSELLAND: M. N. 85, 541.

Kräften angesetzt, so läßt sich leicht, wie PANNEKOEK es schon dargetan hat¹, zeigen, daß bei der hohen Ionisation der Sternmaterie und dem dadurch bedingten hohen Anteil freier Elektronen als Bestandteile der Materie, diese trotz ihres geringen Gewichtes nicht nach außen diffundieren, daß vielmehr infolge des gewaltigen Übergewichts der COULOMBSchen Kräfte zwischen zwei Ionen gegenüber den Gravitationskräften — es ist bei Wasserstoff $\frac{e^2}{H^2 \cdot G} = 1,3 \cdot 10^6$, wo e die Elementarladung $4,77 \cdot 10^{-10}$, H die Masse des Wasserstoffatoms $1,66 \cdot 10^{-24}$ g, G die Gravitationskonstante $6,66 \cdot 10^{-8}$ bedeutet — nur eine außerordentlich geringe positive Aufladung des Sternes sich herausbildet. Die Elektronen sind so stark an die Ionen gekoppelt, daß sie sich wie Träger des halben mittleren Atomgewichts verhalten; d. h. besteht der Stern aus reinem Wasserstoff, der im Inneren vollkommen ionisiert sein wird, so ist das mittlere Atomgewicht des Gemisches von Kernen und Elektronen, wenn H die Masse des Wasserstoffatoms bezeichnet, gleich $H/2$ und der Stern wird sich im Innern verhalten als sei er elektrisch neutral.

In einem solchen Stern ist die potentielle Energie eines Wasserstoffions U_H durch den Ausdruck gegeben

$$U_H = \frac{H}{2} \cdot \Phi,$$

wo Φ das Gravitationspotential bezeichnet. Ist dagegen Wasserstoff nicht im Überschuß vorhanden, so ist die potentielle Energie eines Wasserstoffions durch einen Ausdruck gegeben, der negativ ist. Bezeichnet nämlich Φ das Gravitationspotential, Ψ das elektrostatische Potential und wird die Größe α durch die Relation definiert:

$$\Psi = -\alpha \Phi,$$

so zeigt ROSSELAND, daß im statischen Gleichgewicht für α , dem Quotienten beider Potentiale, die Ungleichung gilt:

$$\frac{M}{e \cdot (Z+1)} > \alpha > \frac{m}{e(z+1)}.$$

Hier bedeutet M , Ze bzw. m , $z \cdot e$, Masse und mittlere Ladung für die schwersten bzw. leichtesten Atome, die an der Bildung der Sternmaterie wesentlich beteiligt sind. Dann ist der untere Grenzwert für $\alpha = \frac{2zH}{e(z+1)} = \frac{2z}{z+1} \cdot \frac{H}{e}$ und die potentielle Energie eines Wasserstoffatoms im Kraftfeld, das im Innern herrscht, ist gleich

$$U_H = H \Phi - \frac{2z}{z+1} H \cdot \Phi = \left(1 - \frac{2z}{z+1}\right) H \Phi.$$

Dieser Ausdruck ist negativ, sobald $z = 2$ ist. Im Fall, daß Wasserstoff im Überschuß den unteren Grenzwert bestimmt, ist dagegen

¹ PANNEKOEK: Bull. astr. inst. Nr. 19.

$$\alpha = \frac{m}{e(3+1)} = \frac{H}{e} \cdot \frac{1}{3+1} \quad \text{und} \quad U_H = H\Phi - \frac{1}{2}H\Phi,$$

gleich dem oben angeführten Werte. Die Besonderheit des Wasserstoffs, für welchen der Quotient zwischen Masse und Kernladung gleich 1 ist, während er für alle anderen Elemente gleich 2 ist, führt dazu, daß die Verteilung des Wasserstoffs im Innern eines Sternes ein anormales Verhalten offenbaren muß; während die schweren Elemente nach dem Zentrum des Sternes absinken werden, wird Wasserstoff sich möglichst an den der Oberfläche nahen Regionen anzureichern streben.

Man kommt demgemäß, wenn man die Energiequelle für die Sternmaterie überwiegend in die innersten Partien verlegt, zu dem Schluß, daß die centralen Partien nicht mehr als 10 vH Wasserstoff enthalten dürften, worauf auch schon die erwähnte Überlegung EDDINGTONS hinweist. Dadurch reduziert sich die aus der Heliumbildung zu gewinnende Energiemenge bei der Sonne auf etwa 10^{51} Erg, und ihre Lebensdauer schrumpft auf 10^{10} Jahre zusammen, gerade der Wert, der ihr als Mindestalter zugestanden werden mußte. Man gewinnt darum stark den Eindruck, als käme auch diese Energiequelle nicht in Frage. Der von ihr gebotene Spielraum ist zu eng.

VII. Verwandlung von Materie in Strahlung.

Wenn der radikale Prozeß der direkten Umwandlung von Sonnenmaterie in Strahlung die Energiequelle darstellt, so ist noch für 10 000 Milliarden Jahre die Fortdauer der Sonnenstrahlung in ihrem jetzigen Betrage gewährleistet. Im Innern der Sonne müßten pro Gramm und Sekunde dabei dauernd etwa 10^3 Protonen und Elektronen gleichzeitig sich in Strahlung verwandeln. Die Wellenlänge dieser Strahlung wäre gleich 0,000013 AE. Dies entspräche einer Energierzeugung von 2 Erg pro Gramm und Sekunde, wie sie nötig ist, und etwa der Energiemenge, die Uran im Gleichgewicht mit seinen Umwandlungsprodukten ausstrahlt¹.

Ob man schon mit einem merklichen Masseverlust bei den ältesten, in der Entwicklung am weitesten fortgeschrittenen, Sternen zu rechnen hat, hängt davon ab, ob der Quotient $\frac{dM}{M}$, also der Massenverlust im Verhältnis zur Gesamtmasse M , schon Beträge von genügender Größe innerhalb unseres Sternsystems erreicht haben kann. Wenn auch die Sonne im „Riesenstadium“ ihrer Entwicklung möglicherweise 50mal soviel Energie ausgestrahlt hat als in ihrem jetzigen Zustand, so hat sie dieses Stadium wahrscheinlich in einer entsprechend kurzen Zeit durchlaufen. Die radioaktive Altersbestimmung der Erde, die einzige absolute Zeitskala für kosmogonische Vorgänge, die wir bisher besitzen, liefert nur die Zeitdauer, innerhalb welcher die Sonne sich schon mehr oder minder

¹Siehe EMDEN: Über Strahlungsgleichgewicht. Zeitschr. f. Physik 1924. 205.

in dem jetzigen Zustand befunden hat. Bei einer jährlichen Ausstrahlung von $1,25 \cdot 10^{41}$ Erg während einer Zeitdauer von 10^{10} Jahren belief sich der gesamte Massenverlust der Sonne bisher auf etwa 10^{31} g, also auf etwa 1 vH ihrer Gesamtmasse.

EDDINGTON ist in seiner Theorie auf eine Beziehung zwischen Leuchtkraft und Masse eines Sternes geführt worden, der die Sterne sowohl im Riesen- als auch Zwergstadium zu genügen scheinen, und die die Deutung nahelegt, daß die verminderte Leuchtkraft der Sterne im Zwergstadium in erster Linie auf einen beträchtlichen Massenverlust durch Strahlung im Laufe ihrer Entwicklung zurückzuführen sei. Und eine in dieser Richtung hin angestellte Diskussion der Massen der Doppelsterne durch VOGT¹ scheint eine Bestätigung der Anschauung zu liefern, daß im Laufe der Entwicklung die Doppelsterne schon nachweisliche Massenverluste erlitten haben. Doch stehen alle diese Untersuchungen noch so völlig im Anfangsstadium, daß ihre Resultate nicht als gesicherte Ergebnisse betrachtet werden dürfen. Im Zusammenhang mit unserer Fragestellung scheint vorläufig nur mit Sicherheit ausgesagt werden zu können, daß die „klassische“ Energiequelle, die Kontraktionsenergie, als die einzige Energiequelle eines Sternes nicht in Frage kommt, da die absolute Zeitskala der Entwicklung eines Sternes mit Werten von 10^{10} Jahren und mehr zu rechnen hat. Für solche Zeitspannen kommen nur subatomare Prozesse als Energiequellen in Frage und von diesen scheint nur die direkte Verwandlung von Materie in Energie als Quelle ergiebig genug zu sein. Eine Entscheidung dieser fundamental wichtigen Frage ist möglich, sobald unsere Kenntnisse über den Entwicklungsgang eines Sternes erweitert und insbesondere die Frage entschieden ist, ob Sterne verschiedener Entwicklungsstufen merkliche Massenverluste offenbaren oder nicht. Besonders wichtige Objekte zur Erforschung dieser Frage stellen die Sternhaufen dar, da wir es bei ihnen offenbar mit mehr oder minder gleichaltrigen Sternen zu tun haben². Bei allen übrigen statistischen Untersuchungen von Sternen läuft man Gefahr, daß zufällige Auswahlmomente im Material, das der Untersuchung zugeführt wird, verfälschend wirken.

Besteht eine Relation zwischen Leuchtkraft eines Sternes und seiner Masse für die ganze Dauer der Entwicklung von der Art, wie die von EDDINGTON gefundene, so hat man direkt ein Mittel an der Hand, die Zeitskala ihrer Entwicklung abzuleiten.

Denn da der Massenverlust der Sterne mit der Zeit $\frac{dM}{dt}$ direkt durch die Ausstrahlung gegeben ist, also $\frac{dM}{dt} = \frac{L}{c^2}$, wo L seine Leuchtkraft und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet, so liefert eine solche Relation

¹ VOGT, H.: Zeitschr. f. Physik **26**, 139.

² BRUGGENCATE: Sternhaufen. Berlin: Julius Springer, 1927.

zwischen Leuchtkraft und Masse direkt die Möglichkeit der Integration dieser Differentialgleichung und damit die Berechnung der Zeitintervalle zwischen verschiedenen Entwicklungsphasen, charakterisiert durch entsprechenden Massenverlust. Die EDDINGTONSche Relation liefert so die Werte ¹

Tabelle 2.

Masse (Sonne=1)	abs. bolom. Helligkeit	Dauer der Entwick- lungsphase in Jahren
> 35	> — 5 ^{mg}	etwa $0,038 \cdot 10^{12}$ Jahre
35 — 10	— 5 — 2,5	0,065
10 — 3,7	— 2,5 — 0	0,214
3,7 — 1,73	0 — 2,5	0,93
1,73 — 0,92	2,5 — 5	5,21
0,92 — 0,53	5 — 7,5	36,3
0,53 — 0,31	7,5 — 10	281
0,31 — 0,18	10 — 12,5	$2190,10^{12}$

Man ersieht aus den Werten, wie mit zunehmendem Alter, also kleiner werdenden Massen und geringerer Ausstrahlung die Entwicklung langsamer und langsamer verläuft, so daß die Anfangsphasen gegenüber den späteren nur einen verschwindend kleinen Bruchteil der gesamten Entwicklungszeit beanspruchen. Aber auch diese Anfangsphase, das Riesenstadium des Sternes, füllt hiernach in der EDDINGTONSchen Theorie eine sehr viel größere Zeitdauer aus, als wir bisher dafür angesetzt hatten. Dies hängt damit zusammen, daß EDDINGTON von einer Berücksichtigung der Kontraktionsenergie als Energiequelle in irgendeiner Phase des Sternes vollkommen absieht und nur den Prozeß der Umwandlung von Materie in Strahlung in Betracht zieht. In seiner Theorie ist der Massenverlust in der Zeiteinheit der Masse des Sternes selbst proportional, und zwar während der ganzen Lebensdauer des Sternes.

In dem Frühstadium eines Sternes sind jedoch nach der EDDINGTONSchen Theorie die Drucke und Temperaturen in seinem Innern nicht einmal so groß, daß wir Grund hätten, eine Veränderung im Ablauf der uns bekannten radioaktiven Prozesse im Innern des Sternes zu erwarten. Das so merkbliche Auftreten des radikalen Prozesses der Umwandlung der Materie in Strahlung erscheint deshalb noch unverständlich; er kann allerdings ebensowenig verstanden werden, wenn man ihn erst einsetzen läßt, nachdem die Kontraktion des Sternes so weit fortgeschritten ist, daß im Innern sich Temperaturen und Ionisationsgrade herausgebildet haben, wie sie für den Stern bei Übergang in das Zwergstadium angenommen werden. Man wird im Zwergstadium auf eine überraschend gleichmäßige, d. h. für alle Phasen gleichbleibende Zentraltemperatur von etwa $4 \cdot 10^7$ Grad geführt. Auch diese

¹ EDDINGTON, A. S.: The source of stellar energy. Nature 1926.

ist viel zu niedrig, als daß sie das Einsetzen des verlangten Energieerzeugungsprozesses thermodynamisch verstehen ließe.

Dies gibt uns Anlaß, einige prinzipielle Bemerkungen zu dem ganzen vorliegenden Problem anzuschließen.

VIII. Einige prinzipielle Bemerkungen.

Der Umstand, daß die Quelle der Strahlung in irgendwelchen, noch unbekanntem, aber sicherlich subatomaren, tiefliegenden Vorgängen gesucht werden muß, könnte zu der Auffassung führen, daß das Problem, den inneren Aufbau der Sterne zu bestimmen, unlösbar an die Beantwortung der Frage nach dem Wesen dieser Energiequelle gebunden sei. Das ist streng genommen in der Tat auch der Fall. Denn von der Verteilung der Energiequellen im Innern des Sternes hängt die Temperaturverteilung in seinem Innern ab. Sind z. B., wie es im Fall der Heliumbildung aus Wasserstoff als energieerzeugendem Prozeß denkbar wäre, die Energiequellen überwiegend auf die äußeren Regionen der Sterne beschränkt, so würde die innere Sternmaterie von außen beheizt und sich dem Zustand einer isothermen Gaskugel annähern. Bei einer Zunahme der Energieerzeugung nach dem innersten Kern des Sternes hin, ein Zustand, wie er wahrscheinlich zu erwarten sein wird, wird sich eine durchaus andere Temperaturverteilung im Innern einstellen.

Trotzdem die Frage nach der Verteilung der Energiequellen noch vollkommen offen steht, haben sich aber Gesetze für den Aufbau des Sterninnern aufstellen lassen, da der Mechanismus des Energietransportes im Innern für das Problem wesentlich bestimmender ist als der Mechanismus der Energieerzeugung. EDDINGTON hat sich, was das letztere angeht, mit der einfachsten Hypothese begnügt, daß die Erzeugung von Energie in einem Volumelement Sternmaterie der von diesem Volumelement eingeschlossenen Masse proportional sei. Der Schwerpunkt seiner Theorie liegt in der Heranziehung des Strahlungsgleichgewichts als des den Transport der intensiven Strahlung im Sterninnern regulierenden Mechanismus. Daß eine solche dilatorische Behandlung der Frage nach der Energieerzeugung möglich ist, erhellt daraus, daß pro Gramm Sonnenmaterie im Innern nur etwa 2 Erg pro Sekunde erzeugt werden, während diese Masse von einer Strahlungsmenge durchstrahlt wird, die von ganz anderer Größenordnung ist. Setzt man die Temperatur $T = 10^7$ Grad an, wie sie sich für die Zentralpartien der Sonne ergibt, so strahlt die Masseneinheit an dieser Stelle die Energiemenge

$$4\pi s \cdot kT^4 \text{ aus, in Erg also etwa } 4\pi k \cdot 10^{23} \text{ Erg.}$$

In dem gleichen Massenelement werden $4\pi \epsilon = 2$ Erg erzeugt; der Quotient beider Größen ist von der Größenordnung 10^{23} , wenn k , der Absorptionskoeffizient, von der Größenordnung 1 angenommen wird.

EDDINGTON hat darum bei der Aufstellung der Gleichung des Strahlungsgleichgewichtes den Anteil der Strahlung, der im Innern des durch-

strahlten Elementes von den subatomaren Prozessen erzeugt wird, außer acht gelassen, da er verschwindend klein gegenüber der Strahlungsmenge ist, die bei der hohen Temperatur von der Materie ausgestrahlt wird. Trotzdem reichen diese kleinen Zusätze aus, um das Gleichgewicht, also speziell die Temperaturkonstanz der Materie an jedem Ort, zu erhalten. Es wird nur vorausgesetzt, daß die als Strahlung irgendwelcher Art erzeugte Energie durch Absorptions- und Streuungsprozesse nach kurzen Wegstrecken in schwarze Strahlung verwandelt wird, die der Temperatur der Materie entspricht. Bei der Kontraktionsenergie liegen die Verhältnisse weit klarer, da die Energie sofort als Strahlung der richtigen Wellenlänge in Erscheinung tritt, während z. B. bei dem Prozeß der Umwandlung von Materie in Strahlung diese frei werdende Strahlung eine Wellenlänge von $0,000013$ AE anfangs aufweisen wird, und durch Zerstreungsprozesse nach COMPTON erst allmählich degeneriert. Sie wird aber bei ihrer ungeheuren Härte möglicherweise fast ungeschwächt Wegstrecken innerhalb des Sternes zurücklegen können, die nicht klein gegen die gesamte Ausdehnung des Sternes zu sein brauchen.

Trotz allem liegt das wahre Problem in einer thermodynamischen Verknüpfung des Zustandes der Sternmaterie mit den atomaren Prozessen der Energieerzeugung. Faßt man wie JEANS und NERNST diese Prozesse direkt als radioaktive Prozesse auf — es müssen sehr hochradioaktive Vorgänge sein, da eine ganz aus Uran bestehende Sonne im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodukten etwa soviel Energie ausstrahlen würde, wie die Sonnenmaterie es tut —, so liegt eine innere Berechtigung dafür vor, die Unabhängigkeit dieser Vorgänge von den Zustandsgrößen im Innern des Sternes zu postulieren. Denn die Temperatur steigt nach unserer Anschauung im Innern der Sterne nicht so hoch an, daß die radioaktiven Zerfallsprozesse merklich beeinflußt werden sollten. EDDINGTON nimmt aber für seine Auffassung, daß die Energieerzeugung der Dichte der Materie proportional sei, den Vorzug in Anspruch, daß die Stabilität des Sternes alsdann gewahrt sei.

Jedenfalls verzichten alle Theorien über den Aufbau des Sterninnern vorläufig darauf, in ein tieferes Verständnis derjenigen subatomaren Vorgänge innerhalb der Sternmaterie vorzudringen, die als Energiequelle für die Sterne in Frage kämen.

IX. Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie.

Ein interessanter Versuch in dieser Richtung von O. STERN¹ wirft mehr ein Schlaglicht auf die sich hier eröffnenden Schwierigkeiten, als daß er vorerst das Dunkel des Problems aufhellte.

¹ STERN, O.: Zeitschr. f. Elektrochem. 1925, Nr. 8. — LENZ: Physikal. Zeitschr. Jg. 27, Nr. 19/20. — TOLMAN, R.: Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) 12, Nr. 12. 1926.

STERN wendet auf den Umwandlungsprozeß: Materie→Strahlung bzw. Strahlung→Materie, welcher als umkehrbar aufgefaßt wird, die thermodynamischen Gleichgewichtsgesetze an, denen die umkehrbaren Vorgänge unterliegen. Es wird — entsprechend den Darlegungen TOLMANS — folgender Prozeß betrachtet, der sich in einem Zylinder mit einem beweglichen Kolben abspielt. Die Wandungen des Zylinders sind auf konstanter Temperatur gehalten und können Strahlung nach innen abgeben. Anfangs liege der Kolben auf dem Boden des Zylinders auf, das Innenvolumen des Zylinders ist gleich Null. Nun wird der Kolben gehoben, so daß ein Volumen v entsteht, das von den Wandungen schwarze Strahlung der Temperatur T erhält. In diesem Volumen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Strahlung und den aus ihr sich bildenden Atomen her. Ist bei diesem Expansionsprozeß die Energie E in das Volumen v übergegangen und bezeichnet p den vereinigten Gas- und Strahlungsdruck, so beträgt die Wärmeabgabe an das Volumen v

$$A = E + pv$$

und die vereinigte Entropie für Materie und Strahlung ist

$$S = \frac{E + pv}{T}.$$

Setzt man die Bedingung für thermodynamisches Gleichgewicht bei konstantem Energiegehalt und konstantem Volumen an, so erhält man aus $\delta S = 0$ und $\delta E = 0$ die Gleichung

$$v \frac{dp}{dT} = \frac{E + pv}{T}. \quad (1)$$

Dieser allgemeinen Beziehung zwischen Druck und Temperatur eines Gemisches von Atomen und Strahlung, die reversibel ineinander überführbar sind, entspricht eine ganz gleiche Relation für die Strahlung allein, falls für diese Strahlung die bekannten Strahlungsgesetze gelten:

$$E_s = a \cdot v \cdot T^4 \quad \text{und} \quad p_s = \frac{1}{3} a T^4.$$

Durch Subtraktion dieser Relation:

$$v \cdot \frac{dp_s}{dT} = \frac{E_s + p_s v}{T} \quad (2)$$

von der oberen Gleichung resultiert wiederum für die Materie allein die gleiche Relation

$$v \cdot \frac{dp_M}{dT} = \frac{E_M + p_M \cdot v}{T}. \quad (3)$$

Setzt man für die Materie die Zustandsgleichung eines idealen Gases an $pv = N \cdot k \cdot T$, so liefert die Integration der Gleichung (3)

$$\frac{N}{v} = b \cdot T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{kT}}. \quad (4)$$

Hier bedeutet N die Anzahl der im Volumen v anwesenden Atome. Die Energie E ist gleich

$$E = \frac{3}{2} N \cdot kT + N \cdot mc^2$$

zu setzen, wobei das letzte Glied den Energiegehalt der N Atome des Atomgewichts m angibt ($c =$ Lichtgeschwindigkeit). $N/v = n$ gibt die Anzahl der Atome an, die bei der Temperatur T mit der schwarzen Strahlung sich im Gleichgewicht befinden. Bestimmt man die unbekanntene Integrationskonstante b , indem man den NERNSTschen Wärmesatz einführt und die absolute Entropie eines einatomigen Gases nach SAKUR-TETRODE berechnet, so gewinnt man die von STERN abgeleitete Gleichung

$$n = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{-\frac{mc^2}{kT}}.$$

Diese Gleichung liefert das überraschende Ergebnis, daß bei einer Temperatur $T = 10^8$ Grad nur etwa ein einziges Elektron sich mit der Strahlung reversibel ins Gleichgewicht zu setzen vermag.

Eine solche Temperatur von 10^8 Grad ist höher als die Zentraltemperatur im Innern eines Zwergsternes nach der EDDINGTONSchen Theorie. Als höchste Temperatur im Innern eines Sternes fordert diese Theorie nur etwa $4 \cdot 10^7$ Grad; die mittlere Dichte der Materie ist bei der Sonne größer als 1, also der Dichte des Wassers bei den Zwergsternen im vorgeschrittenen Stadium anscheinend wesentlich größer als 1.

Die STERNschen Überlegungen lehren demgemäß, daß die Verhältnisse im Innern der Sterne einem thermodynamischen Gleichgewicht, bei dem reversibel genügend Materie in Strahlung übergeht, auch nicht der Größenordnung nach entsprechen.

Es erscheint folglich noch vollkommen ausgeschlossen, eine Energieerzeugung im Innern der Sterne durch dauernde Umwandlung von Materie in Strahlung aus den bekannten thermodynamischen Prinzipien herleiten zu können. Es ist natürlich sehr fraglich, wie weit Überlegungen nach der Art der von O. STERN angestellten überhaupt sinnvoll sind, denn wir wissen, daß in thermodynamischen Betrachtungen Atome und Energiequanten sich keineswegs wie vertauschbare Größen verhalten. Die Überlegungen zeigen aber nichtsdestoweniger, daß die bisherige Theorie des Aufbaues der Sterne auf ein fundamental wichtiges, aber noch unlösbares Problem gestoßen ist. Einerseits führt sie auf Temperaturen und Dichten, bei denen merkliche Abweichungen von den idealen Gasgesetzen nicht erwartet werden, wenigstens bei den Riesensternen, gleichzeitig aber muß sie eine dauernde Umwandlung von Materie in Strahlung als Energiequelle für den Stern fordern, die nach unseren bisherigen thermodynamischen Gesetzen noch völlig unverständlich ist.

Vielleicht wird die in letzter Zeit immer klarer als kosmische Strahlung erkannte durchdringende Strahlung der Erdatmosphäre zur Klärung der sich hier eröffnenden Probleme beitragen. Denn diese Strahlung scheint eine Härte zu besitzen, wie die energieerzeugenden Prozesse im Innern der Sterne sie aufweisen müßten. Doch ist die wahre Natur dieser Strahlung bisher noch ebenfalls ungeklärt.

Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe.

Von W. Steinhaus, Charlottenburg.

Mit 13 Abbildungen.

I. Einleitung.

Das letzte Ziel naturwissenschaftlicher Forschung ist die lückenlose Erkenntnis der Gesetze, nach denen das Naturgeschehen abläuft. Diese Erkenntnis ist für den „reinen Forscher“ Selbstzweck; er fragt nicht nach der Anwendbarkeit der Ergebnisse, wie der „Techniker“, dessen Ziel die Vervollkommnung menschlicher Zivilisation ist; er fragt aber auch nicht, ob und wie solche Erkenntnis überhaupt möglich ist, wie der „Erkenntnistheoretiker“; er steht zwischen diesen beiden und folgt unbeirrt nur dem faustischen Drang, dem Erkennenmüssen, im festen Vertrauen auf eine gesetzmäßige Konstitution der *natura naturata*, wie auf ein gesetzmäßiges Wirken der *natura naturans*.

Diese Selbständigkeit aber bewahrt er nur im Hinblick auf Zweck und Ziel seines Forschens, nicht aber in bezug auf den Weg, den er geht. Da erhält er von beiden Seiten Antriebe — und zwar ganz besonders vom „Techniker“ —, die für seinen Weg häufig richtunggebend werden. Bei der stürmischen Entwicklung, welche die Technik, beispielsweise die Elektrotechnik, in den letzten Jahrzehnten genommen hat, sind in großer Zahl Erscheinungen beobachtet worden, die vom Physiker ihre Einordnung in das bestehende System physikalischer Gesetze verlangen. Aber die Technik stellt nicht nur Probleme, sie gibt dem Physiker auch immer neue Mittel, die ihn in den Stand setzen, immer neue Fragen aufzugreifen, die noch auf Antwort warten. So bestehen trotz der Verschiedenheit der letzten Ziele sehr enge Beziehungen zwischen Physik und Technik.

Man könnte daher versucht sein zu erwarten, daß die Physik ihre Aufgabe gerade bei den Erscheinungen am vollständigsten gelöst hätte, von denen die Technik den häufigsten Gebrauch macht. Daß dem aber keineswegs so ist, dafür gibt es ein ganz erstaunliches Beispiel. Ändert man das auf einen ferromagnetischen Körper wirkende magnetische Feld, so ändert sich auch der magnetische Zustand des Körpers, seine Magnetisierung. Obwohl nun die moderne Technik gerade von diesem Zusammenhang zwischen Feld und Magnetisierung in jeder Sekunde ungezählte millionenmal Gebrauch macht, ist es der Physik bisher nicht

gelingen, das Gesetz dieses Zusammenhangs, das „Feldgesetz“, voll zu erfassen. Und nicht wesentlich anders ist es bei allen anderen ferromagnetischen Gesetzen, so daß schließlich der, der über „Ergebnisse“ berichten soll, Gefahr läuft, daß er mehr über die „Aufgaben“ zu sagen hat, die noch der Lösung harren, als über die Lösung selbst.

Will man den Ursachen für diese unbefriedigende Lage der Wissenschaft nachgehen, so muß man sich erinnern, daß der Magnetismus, ob schon viele seiner Erscheinungen sehr lange bekannt sind, als wissenschaftliche Disziplin doch noch verhältnismäßig jung ist. Dazu kommt, daß seine Erscheinungen vielfach nicht quantitativ reproduzierbar zu sein scheinen, ein Umstand, der schon viele an der Möglichkeit restloser Klärung hat verzweifeln lassen. So ist über diese Fragen verhältnismäßig weniger gearbeitet worden als auf anderen Gebieten der Physik.

Sind wir aber von der Gesetzmäßigkeit der Natur überzeugt, so kann der scheinbare Mangel an Reproduzierbarkeit nur daher rühren, daß wir noch nicht mit allen Einflüssen, denen die Magnetisierung unterliegt, genügend vertraut sind. Und in der Tat sind wir im Laufe der Zeit hier wesentlich weiter gekommen. Wir wissen, daß z. B. Änderungen des Materials hinsichtlich seines molekularen und kristallographischen Aufbaues, ferner Temperaturunterschiede, die magnetische Vorgeschichte, elastische und plastische Deformationen, ja selbst die Zeit, die seit einem bestimmten magnetischen Vorgang verflissen ist, von Einfluß auf die Magnetisierung sein können. Wir haben auch gelernt, viele dieser Einflüsse auszuschalten; daß wir sie aber schon völlig beherrschen, davon kann noch keine Rede sein: sehr wahrscheinlich kennen wir sie noch nicht einmal alle.

Die erste Aufgabe des Forschers wäre demnach die systematische Lösung dieser Verkettungen, das Herausschälen der einfachen Erscheinung. In dem Maße, in dem ihm das gelingt, kann er dann zu der weiteren Frage übergehen: Wie lautet das Gesetz der einfachen Erscheinung, beispielsweise das der Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur. Die Formulierung dieses Gesetzes wird natürlich eine mathematische sein. Und da ergibt sich wieder eine neue Komplikation; die Gesetze sind hier keineswegs so einfach, daß sie ohne weiteres aus den einfachen Erscheinungen abgelesen werden können. Und gelänge es trotzdem, sie zu fassen, so bliebe noch als letzte Frage: Auf welche letzten allgemeinen Grundgesetze werden wir schließlich bei weiterer Auflösung geführt?

Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß eine solche analytische Methode nicht zum Ziele führt. Der umgekehrte Weg würde der sein, daß man ausgehend von bereits bekannten und gesicherten Grundgesetzen unter Zuhilfenahme möglichst nur einer geeigneten Annahme, der „Arbeitshypothese“, die mit den übrigen Gesetzen nicht im Widerspruch steht, die Erscheinungen, die dann eintreten müssen, herleitet

und mit der Erfahrung vergleicht. Ergibt sich Übereinstimmung, so läßt sich die Arbeitshypothese ohne weiteres als neues Gesetz ansprechen. Und damit wäre das erstrebte Ziel erreicht. Leider aber führt beim Ferromagnetismus auch dieser Weg nicht zum Erfolg. Wir benötigen eine Reihe verschiedener Arbeitshypothesen, die an verschiedenen Stellen des Problems einsetzen, ohne doch zu einer vollen Übereinstimmung mit der Erfahrung zu kommen; ja wir sind vorerst noch gezwungen, Annahmen zu benutzen, die einfacher sind als die Erfahrung uns lehrt.

So bleibt uns nur übrig, von beiden Seiten aus vorzugehen und von einem Fortschritt auf dem einen Wege auch eine Förderung auf dem anderen zu erhoffen. Will man nun den Stand der Erforschung der ferromagnetischen Erscheinungen darstellen, so liegt es nahe, auf beiden Wegen, dem analytischen und dem synthetischen, an diejenigen Stellen zu führen, bis zu denen die Wissenschaft vorgedrungen ist. Dazu ist aber die Verknüpfung beider Methoden schon zu weit fortgeschritten, als daß sich auf diese Weise eine glatte Darstellung ergäbe. So wollen wir denn im folgenden versuchen, dem synthetischen Wege zu folgen, uns aber vorbehalten, gelegentlich auf den anderen Weg überzuspringen. Zunächst sollen die ferromagnetischen Erscheinungen und dann noch kurz einige Eigenschaften der ferromagnetischen Stoffe behandelt werden.

II. Die ferromagnetischen Erscheinungen.

Der Ausgangspunkt der Vorstellungen, die wir uns über die Natur des Ferromagnetismus machen, liegt in der Annahme, daß sie der des Paramagnetismus im Grunde wesensgleich ist. Wir werden uns also zweckmäßig kurz die paramagnetische Theorie vergegenwärtigen. Eine solche ist für paramagnetische Gase von LANGEVIN (1) aufgestellt worden. Die Molekel bzw. Atome eines solchen Gases sollen alle ein bestimmtes, unveränderliches Moment μ besitzen, und es sollen n in der Volumeneinheit vorhanden sein. Würden alle diese Molekularmomente unter dem Einfluß eines Feldes ruhig in einer Richtung liegen, so wäre das Moment der Volumeneinheit, d. h. die Magnetisierungsintensität, die größtmögliche, die Sättigungsintensität $\mathfrak{J}_\infty = n\mu$.

Nun unterliegen aber die Molekel des Gases bei der Temperatur T einer bestimmten thermischen Agitation, sie sind in translatorischer und rotatorischer Bewegung. Infolgedessen tragen die einzelnen Molekel nicht mit ihrem ganzen Moment μ zum Gesamtmoment der Volumeneinheit bei, sondern nur mit dem Bruchteil $\mu \cos \vartheta$, wo ϑ der Winkel zwischen der Richtung des Feldes \mathfrak{H} und der augenblicklichen Lage der magnetischen Molekularachse ist. Bezeichnen wir mit $\overline{\cos \vartheta}$ den Mittelwert der $\cos \vartheta$ aller Molekel der Volumeneinheit, so ist die Magnetisierungsintensität als Bruchteil der Sättigungsintensität $\mathfrak{J}/\mathfrak{J}_\infty = \overline{\cos \vartheta}$. Dieser Mittelwert aber entspricht einem statistischen Gleichgewicht zwischen

dem richtenden Einfluß der Feldstärke und dem richtungstörenden der thermischen Agitation. LANGEVIN suchte nun nach den Methoden der klassischen, statistischen Mechanik die Verteilungsfunktion auf, welche angibt, wieviel Molekularmomente jeweils mit der Feldrichtung Winkel bilden, die zwischen \mathfrak{J} und $\mathfrak{J} + d\mathfrak{J}$ liegen. Dann ergibt sich bei der Integration die LANGEVINSche Gleichung:

$$\overline{\cos \mathfrak{J}} = \mathfrak{J} / \mathfrak{J}_\infty = \text{Ctg } a - \frac{1}{a}, \quad (1)$$

$$a = \frac{\mu \mathfrak{H}}{kT} = \frac{\sigma_{m_0} \mathfrak{H}}{RT}, \quad (2)$$

wo k die BOLTZMANNsche Konstante, R die Gaskonstante und σ_{m_0} das Sättigungsmoment eines Mols ist.

Von hieraus kommt man, wenn man in eine Potenzreihe entwickelt und nach dem ersten Gliede abbricht, d. h. sich auf den Geltungsbereich des geradlinigen Teils beschränkt, zum CURIESchen Gesetz (2):

$$\chi_m \cdot T = \frac{\sigma_{m_0}}{3R}, \quad (3)$$

wo χ_m die auf ein Grammolekül bezogene Suszeptibilität bedeutet.

Diese beiden Gleichungen bilden für eine Reihe von *ferromagnetischen* Theorien den Ausgangspunkt in genau der gleichen Weise, wie auch in der Wärmelehre die ideale Gasgleichung den Ausgangspunkt für die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung darstellt. Ebenso wie VAN DER WAALS sich den in der Gleichung der idealen Gase wirkenden Druck zusammengesetzt dachte aus dem äußeren und dem „inneren“ oder „Kohäsionsdruck“, so stellt man sich in diesen Theorien die Feldstärke, so wie sie in den beiden Gesetzen wirkt, vor als die Summe des angelegten äußeren und eines „inneren“ oder „Molekularfeldes“.

Dieses Verfahren hat zuerst WEISS (3) benutzt. Er dachte sich ursprünglich das „Molekularfeld“ etwa als die magnetische Wirkung, die jeder Molekularmagnet von allen anderen zu demselben Körper gehörigen Molekularmagneten erfährt. Aus dieser Vorstellung ergibt sich dann ohne weiteres die Grundannahme über seine Richtung und Größe: das Molekularfeld ist der Magnetisierungsintensität proportional und gleichgerichtet; es gilt also

$$\mathfrak{H}_m = N \mathfrak{J}, \quad (4)$$

worin N eine Konstante ist. Die Molekularmagnete der ferromagnetischen Körper sollen also nur der thermischen Agitation, den Kräften des äußeren und des inneren Feldes unterliegen, im übrigen aber frei drehbar sein. Dabei soll die Wirkung des molekularen Feldes für gewöhnlich die anderen bei weitem überwiegen. Vernachlässigt man das äußere Feld, so erhält man leicht $\frac{\sigma_m}{\sigma_{m_0}} = \frac{mRT}{\sigma_{m_0} dN} a$, die Gleichung einer durch den Nullpunkt des $a - \frac{\sigma_m}{\sigma_{m_0}}$ -Blattes gehenden Geraden,

deren Neigung ceteris paribus der absoluten Temperatur T proportional ist. Bei einer niedrigen Temperatur habe die Gerade die Neigung der Linie A , bei einer hohen Temperatur die der Linie C (Abb. 1a). Die eingezeichnete Kurve stellt das LANGEVINSCHES Gesetz dar.

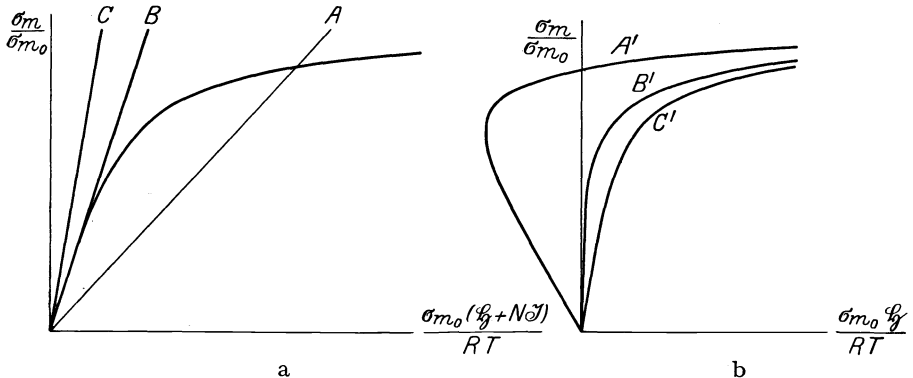


Abb. 1. Wirkung des molekularen Feldes.

Schert man diese Linien, d. h. zeichnet man sie so um, daß nicht mehr der dem Gesamtfelde $\mathfrak{H} + N\mathfrak{I}$ entsprechende Parameter a , sondern der dem äußeren Felde \mathfrak{H} entsprechende die Abszisse bildet, so müssen die Geraden A , B und C mit der Ordinate zusammenfallen und aus der LANGEVINSCHEN Kurve je nach der Höhe der Temperatur die Linien A' , B' und C' werden (Abb. 1b). Die erste von diesen ist in Abb. 2 zur Magnetisierungsschleife vervollständigt; von hohen Feld-

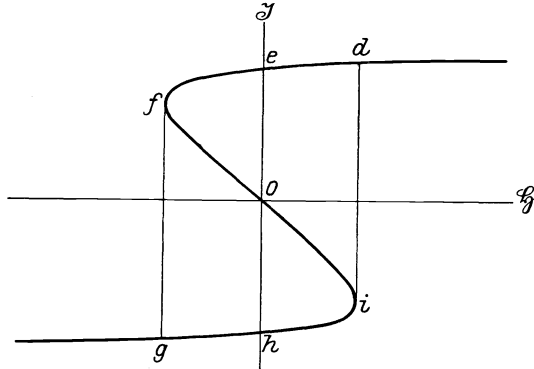


Abb. 2.

Entstehung einer Magnetisierungskurve aus der LANGEVINSCHEN Kurve.

stärken kommend, geht die Magnetisierung über die Punkte d , e und f und springt dann von f nach g , da das Stück foi aus Stabilitätsgründen nicht realisierbar ist. Es muß also bei jeder Feldstärke, auch bei der Feldstärke 0, immer eine beträchtliche Magnetisierung, die sogenannte „spontane Magnetisierung“ vorhanden sein. Von diesem Begriff werden

wir weiter unten noch wichtige Anwendungen machen, wobei sich dann auch zu einer kritischen Betrachtung Gelegenheit bieten wird.

Mit zunehmender Temperatur nähert sich die Kurve A' der Kurve B' mehr und mehr, die Punkte e und h rücken zusammen, bis sie beim Übergang in B' in den Nullpunkt fallen; die spontane Magnetisierung nimmt also ab, um bei einer bestimmten Temperatur T_z , dem CURIEschen Punkt, zu verschwinden. Das Gesetz dieser Abnahme läßt sich aus dem bisher Gesagten leicht ableiten; man findet die Gleichung für das der spontanen Magnetisierung entsprechende Molmoment σ_m in Parameterdarstellung:

$$\left. \begin{aligned} \frac{T}{T_h} &= \frac{3}{a} \frac{\sigma_m}{\sigma_{m_0}}, \\ \frac{\sigma_m}{\sigma_{m_0}} &= \text{Ctg } a - \frac{1}{a}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Übersteigt die Temperatur den Curiepunkt, so geht die Kurve B' in C' über. In diesem Gebiet ist natürlich das äußere Feld gegen das innere nicht mehr zu vernachlässigen. Ähnlich wie beim rein paramagnetischen Körper läßt sich hier ein zweites CURIESches Gesetz ableiten, welches besagt, daß die Suszeptibilität der Temperaturerhöhung über den Curiepunkt umgekehrt proportional ist. Dieses Gesetz gestattet es nun, sich wenigstens bei denjenigen Körpern, bei denen es mit der Erfahrung im Einklang ist, über die Größe des Molekularfeldes Rechenschaft zu geben. Und da ergibt sich die Tatsache, daß es in der Größenordnung von 6 bis $9 \cdot 10^6$ liegt.

So gut die WEISSsche Theorie sonst qualitativ und oft auch quantitativ mit der Erfahrung übereinstimmt, ist doch diese enorme Größe des molekularen Feldes kaum damit in Einklang zu bringen. Wenn man etwa in der gleichen Weise, wie es H. A. LORENTZ bei dielektrischen Körpern durchführte, die Wirkung aller übrigen auf einen einzelnen Molekularmagneten berechnete, so würde man für das molekulare Feld nur den tausendsten Teil des angegebenen Betrages finden. Auch läßt sich leicht einsehen, worauf DE WAARD (4) aufmerksam gemacht hat, daß die Koerzitivkraft ganz beträchtlich größer sein müßte, als sie es in Wirklichkeit ist, wenn das innere Feld rein magnetischen Ursprungs wäre. Das kann also nicht der Fall sein; welcher Art es aber sonst sein sollte, darüber sind verschiedene Annahmen versucht worden, die jedoch alle noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt haben. Vielleicht ist noch der sehr interessante Versuch von FRIVOLD (5) am aussichtsreichsten, außer dem von der rein magnetischen Einwirkung der einzelnen Molekularmagnete aufeinander herrührenden molekularen Felde auch eine richtende Wirkung als Folge einer elektrischen Polarisation derselben anzunehmen. Doch scheinen der richtigen Durchführung dieses Gedankens zunächst noch mathematische Schwierigkeiten im Wege zu stehen.

In ähnlicher Weise wie WEISS ist GANS (6) bei der Aufstellung seiner Theorie des Ferromagnetismus vorgegangen. Sie soll hier nicht im einzelnen dargestellt werden; gegen sie sind die gleichen Einwände zu erheben, da sie nur von rein magnetischen inneren Feldern Gebrauch macht. Aber ein wesentlicher Unterschied gegen die Theorie von WEISS läßt sie zweifellos sehr wichtig erscheinen. GANS unterscheidet nämlich in der Wirkung der Molekularmagnete auf einen einzelnen diejenige der Nachbarmagnete von der aller übrigen. Diese letztere kann (ähnlich wie bei LORENTZ) ersetzt werden durch die Wirkung eines gleichmäßig magnetisierten Mediums (Strukturfeld). Der Einfluß der Nachbarmagnete dagegen (molekulares Feld) ist sehr schwankend. GANS setzt: Die von den Nachbarzonen der verschiedenen Molekularmagnete erzeugten Feldstärken haben alle gleiche Größe; sie kommen in jeder Richtung gleich oft vor. Diese gesonderte Behandlung des Einflusses der Nachbarmagnete ist sicher ein wesentlicher Fortschritt. Während bei WEISS die erregende Kraft aus zwei Teilen besteht, dem äußeren und dem molekularen Felde $N\mathfrak{J}$, und nur der thermischen Agitation eine ordnungstörende Wirkung zukommt, setzt sich bei GANS die erregende Kraft aus drei Teilen zusammen, dem äußeren, dem Strukturfelde (identisch mit dem Molekularfelde von WEISS) und dem GANSSchen Molekularfelde. Dieses letzte hat wegen der verschiedenen Richtungen, die es an den Orten der einzelnen Molekularmagnete besitzt, eine ordnungstörende Tendenz, wirkt also im gleichen Sinne wie die thermische Agitation.

Kurz erwähnt sei hier weiter die Theorie von HONDA und OKUBO (7); diese stellt sich dar als eine genauere und allgemeine Durchführung der altbekannten von EWING und bezieht sich in der Hauptsache auf anisotropes Material, bei dem die Elementarmagnete in den Ecken eines kubischen Raumgitters liegen. Leider fehlt jede Berücksichtigung der Temperatur, ein Umstand, der diese Theorie in ihrer Bedeutung gegen die obigen zurücktreten läßt. Neuerdings hat WÜRSCHMIDT (8) die EWING-HONDASche Theorie sehr eingehend durchgerechnet für den Fall linearer, quadratischer, kubischer und kubisch-raumzentrierter Anordnung der Elementarmagnete und ist dabei zu einzelnen etwas anderen Ergebnissen gekommen wie HONDA und OKUBO.

Schließlich soll noch die Theorie von ASHWORTH (9) Erwähnung finden, der sich wieder, wie WEISS, der VAN DER WAALSSchen Methode bedient, nur daß er nicht vom LANGEVINSchen, sondern vom CURIESchen Gesetz ausgeht. Dieses läßt sich ohne weiteres in der Form [vgl. Gleichung (3)]

$$\mathfrak{H} \cdot \frac{1}{\mathfrak{J}} = C' \cdot T \quad (6)$$

schreiben, in der die Ähnlichkeit mit der Gleichung der idealen Gase zu erkennen ist; C' bedeutet eine leicht berechenbare Konstante. ASHWORTH verbessert also die äußere Feldstärke \mathfrak{H} um das innere Feld, dem er die Größe $a'\mathfrak{J}^2$ zuschreibt, und die reziproke Magnetisierungs-

intensität $\frac{I}{\mathfrak{J}}$ um den reziproken Sättigungswert $\frac{I}{\mathfrak{J}_\infty}$. So erhält er

$$(\mathfrak{H} + a' \mathfrak{J}^2) \left(\frac{I}{\mathfrak{J}} - \frac{I}{\mathfrak{J}_\infty} \right) = C' \cdot T. \quad (7)$$

Hieraus ergibt sich leicht

$$\frac{27}{8} \frac{T_z}{\mathfrak{J}_\infty} = \frac{a'}{C'}. \quad (8)$$

Wenn man nun für T_z und \mathfrak{J}_∞ die an den Hauptrepräsentanten der ferromagnetischen Körper gemessenen Werte einsetzt und von den so berechneten Werten $\frac{a'}{C'}$ einen dimensionierten Faktor nahe der 1 absondert, so erhält man eine Reihe charakteristischer ganzer Zahlen, und zwar für Eisen 2, Kobalt 3, Nickel 4, HEUSLERSche Legierung 5 und Magnetit 6. Hier scheint ein Gesetz zugrunde zu liegen, dessen Bedeutung aber noch nicht übersehen werden kann.

Die bisher betrachteten Theorien beziehen sich entweder auf ein isotropes Ferromagnetikum, z. B. bei GANS auf ein „ferromagnetisches Gas“, oder auf einen ferromagnetischen Kristall, letzteres z. B. bei WEISS, wenn man dem Kristall in den drei Hauptmagnetisierungsrichtungen verschiedene Werte N beilegt. Sieht man von der Größe von N ab, so lassen sich die ziemlich verwickelten Erscheinungen bei der Magnetisierung von Kristallen in dieser Weise vielfach gut herleiten. In der Tat ergibt sich leicht das Hauptcharakteristikum der Kristallmagnetisierung, daß die Richtung der Magnetisierung im allgemeinen mit der Feldrichtung nicht zusammenfällt. Das ist nur in eben den Hauptmagnetisierungsrichtungen der Fall. Dort muß also die Magnetisierung von der Feldstärke abhängen nach einem Gesetz, wie es in Abb. 2 dargestellt ist. Läßt man das Feld von Null aus zu großem Betrage anwachsen, so ändert sich die Magnetisierung nicht wesentlich, da ja schon bei $\mathfrak{H} = 0$ eine beträchtliche spontane Magnetisierung vorhanden ist (Punkt e). Auch bei Abnahme des Feldes bis auf Null und weiter bis zu einem kritischen negativen Wert findet nur eine unwesentliche Abnahme von \mathfrak{J} statt. Bei noch weiterer Änderung des Feldes aber zu höheren negativen Werten springt die Magnetisierung plötzlich (von f nach g) in einen nahezu gleich hohen negativen Wert, um dann wieder konstant zu bleiben. Man bezeichnet diesen Sprung als das „Umklappen“ der Magnetisierungsrichtung. Dieses ist ein irreversibler Vorgang, man benötigt ein ebenso großes Feld der ursprünglichen Richtung, um den Sprung zurückzumachen (von i nach d). In diesem Falle, in dem die Feldstärke in einer Hauptmagnetisierungsrichtung liegt, sind also im wesentlichen nur zwei einander entgegengesetzt gleiche Werte der Magnetisierung möglich, eben die spontane Magnetisierung, und alle Änderungen können nur irreversibel sein.

Es gibt aber noch einen zweiten typischen Fall. Bildet die Feldstärke mit einer Hauptmagnetisierungsrichtung, die mit der X -Achse zusam-

menfallen möge, einen Winkel φ (Abb. 3), so ändert sich der absolute Betrag von \mathfrak{J} nicht, wohl aber seine Richtung, die jetzt mit der X -Achse einen Winkel bildet. Die Intensität in der Feldrichtung ist also gleich $\mathfrak{J} \cdot \cos(\varphi - \psi)$, d. h. sie wächst mit zunehmendem \mathfrak{H} von $\mathfrak{J} \cdot \cos \varphi$ bis \mathfrak{J} . Dieser Magnetisierungsvorgang ist durchaus reversibel.

Von diesen beiden typischen Fällen haben wir im folgenden Gebrauch zu machen. Es sei nur bemerkt, daß dieses keine erschöpfende Aufzählung aller vorkommenden Fälle sein soll; z. B. beschränken sich die irreversiblen Vorgänge nicht auf den ersten Fall, sondern es tritt auch im zweiten bei einer Umkehr des Feldes, sobald dieses einen kritischen Wert überschreitet, ein irreversibler Prozeß zu dem reversiblen hinzu. Selbstverständlich kann auch Umklappen in andere Hauptmagnetisierungsrichtungen eintreten, wenn Richtung und Stärke des Feldes geeignet gewählt wird. Doch wollen wir von der Diskussion aller der-

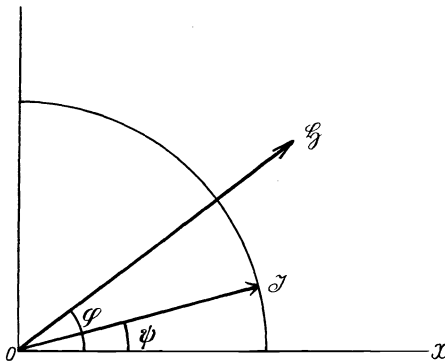


Abb. 3. Reversibler Magnetisierungsvorgang bei Kristallen.

artiger Fälle absehen, um unseren Gedankengang nicht unnötig zu komplizieren.

Die Metalle bestehen nun, auch wenn sich makroskopisch kein Anhaltspunkt dafür zeigt, nicht aus isotropem Material, sondern aus einer großen Zahl größerer oder kleinerer, unregelmäßig durcheinander liegender Kristallite, ferromagnetische Metalle also aus ferromagnetischen Kristallen, deren wichtigste Eigenschaften wir

soeben charakterisiert haben. Setzt man nun ein solches Metall der Wirkung eines Feldes aus, so entsteht ein Geflecht von irreversiblen und reversiblen Magnetisierungsvorgängen in den Einzelkristallen, die alle einen Beitrag zur Magnetisierung des Metalles in der Richtung des Feldes liefern.

Zunächst wollen wir nur die irreversiblen Prozesse betrachten. Wir gehen hier von einigen Grundannahmen aus; außer den beiden soeben erwähnten, der spontanen Magnetisierung und der Drehung der Magnetisierungsrichtung, stellen wir die weiteren Vorbedingungen: Es sei die Größe der einzelnen Kristalle ziemlich gleichmäßig und sehr klein im Vergleich mit dem ganzen Körper; ferner seien ihre kristallographischen Achsen gleichmäßig auf alle Richtungen verteilt. Schließlich sei dafür gesorgt, daß auch die Magnetisierungsrichtungen der Einzelkristalle gleichmäßig verteilt sind. Die beiden ersten neuen Annahmen sind im allgemeinen erfüllt, die letzte kann auf eine später zu erörternde Art immer verwirklicht werden.

Nimmt nun das wirkende Feld von Null an zu, so ereignen sich keine irreversiblen Vorgänge, bis das Feld den Wert der Koerzitivkraft \mathfrak{H}_c der Kristalle erreicht hat. In diesem Augenblick wird sich die Magnetisierung in denjenigen Kristallen umkehren, in denen sie dem Felde gerade entgegengerichtet war. Wächst dieses nun weiter, so klappt die Magnetisierung in immer neuen Kristallen um, und zwar dann, wenn die in Richtung der jeweiligen Kristallmagnetisierung liegende Feldkomponente gerade den Wert \mathfrak{H}_c erreicht. Die durch das Umklappen in den Einzelkristallen bedingten Beiträge zur Magnetisierung des ganzen Körpers werden mit wachsender Feldstärke also immer seltener und wirken auch mit immer kleinerer Komponente, um schließlich bei hohen Feldstärken praktisch zu verschwinden. Bei vorhandener Sättigung liegen Magnetisierungskomponenten *aller* Kristalle in der Feldrichtung. Nimmt die Feldstärke wieder ab, so ändert sich an dieser Anordnung (und damit auch an der Magnetisierung) nichts.

Erst wenn es negativ geworden ist und dort den Wert \mathfrak{H}_c erreicht hat, beginnt derselbe Vorgang in der umgekehrten Richtung wieder von neuem und so weiter fort.

WEISS (10) hat diese Vorgänge berechnet und Magnetisierungskurven von der in Abb. 4 stark ausgezogenen Form erhalten.

Nun ist aber ein sehr wichtiges Moment bisher ganz außer Betracht geblieben. Auf den Einzelkristall wirkt nicht nur das Feld \mathfrak{H} , das außen angelegt wird, sondern es wirken außerdem die Summe der Momente der anderen Kristalle und sodann noch in besonderer Weise die Momente der unmittelbar benachbarten. Während die erstere Wirkung auf den Charakter der Kurve ohne wesentlichen Einfluß sein dürfte, ist die letztere imstande, die Kurvenform wesentlich zu verändern. Legt man sich die Frage vor, was man über diese Wirkung der Nachbarkristalle aussagen kann, so stößt man bald auf die größten Schwierigkeiten: Die Wirkung wird bald die des äußeren Feldes unterstützen, bald ihr entgegengerichtet sein; schon die Frage, was im einzelnen überwiegt, ist kaum zu lösen. Nur zweierlei ist sicher: Beim Beginn der Nullkurve und des absteigenden Astes wird die unterstützende Wirkung mehr hervortreten; beim Ende des aufsteigenden Astes mehr die entgegengerichtete. An der letzteren Stelle ist die Wirkung auf die Kurvenform nicht groß; an der ersteren aber ist sie bedeutend. Es wird also nicht erst dann ein Umklappen eintreten (um einmal beim Beispiel des absteigenden Astes zu bleiben), wenn die Feldstärke negativ geworden ist und den Wert \mathfrak{H}_c erreicht hat, sondern schon bei hohen positiven Werten von \mathfrak{H} , weil dort, wenn auch zunächst

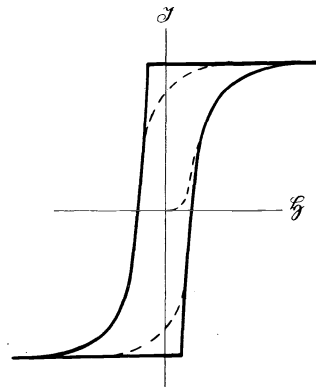


Abb. 4. Magnetisierungskurve aus irreversiblen Prozessen.

selten, der Fall eintritt, daß die Resultante von Feld und Nachbarwirkung ein Umklappen bewirkt. Diese Fälle werden mit abnehmender Feldstärke immer häufiger. So wird der absteigende Ast nicht den in Abb. 4 in der ausgezogenen Linie angedeuteten Verlauf nehmen, sondern etwa den der gestrichelten Linie. Ähnliches gilt für die Nullkurve.

Berücksichtigt man nun noch, daß alle diese irreversiblen Vorgänge durchflochten sind mit reversiblen, welche daher stammen, daß in den Kristallen die Magnetisierung nicht nur umklappen, sondern sich auch mit wachsendem Feld immer mehr in dessen Richtung hineindrehen kann, so erkennt man leicht, daß die Übereinstimmung einer so hergeleiteten mit einer empirischen Magnetisierungskurve qualitativ vollkommen ist.

Wir wollen nun versuchen, uns darüber Rechenschaft zu geben, wie weit wir auf diesem Wege mit den Tatsachen im Einklang geblieben sind. Das soll dadurch geschehen, daß wir unsere wichtigsten Voraussetzungen noch einmal genauer betrachten. Dabei wird sich Gelegenheit bieten, auf dem analytischen Wege einige Abstecher zu machen.

Beginnen wir mit der zweiten Grundannahme. Daß die Magnetisierung eines Kristalls aus ihrer ursprünglichen Richtung durch seitlich wirkende Felder mehr oder weniger herausgedreht werden kann, und zwar so, daß sie nach Aufhören des Feldes von selbst wieder in jene Richtung zurückkehrt, ist wohl bei allen Untersuchungen gefunden worden; und es ist kaum anzunehmen, daß einmal ein Kristall gefunden wird, bei dem überhaupt kein Herausdrehen stattfindet oder schon ein extrem kleines Feld genügt, um eine dauernde Richtungsänderung hervorzubringen. Für den polykristallinen Körper bedeutet das, daß immer eine mehr oder weniger große Anfangssuszeptibilität vorhanden ist und daß diese niemals absolut Null werden kann. Es fragt sich nun, ob sich diese reversiblen Magnetisierungsbeiträge auch direkt nachweisen oder gar messen lassen. Es ist das unzweifelhafte Verdienst von GANS (II), diese Frage geklärt zu haben.

Magnetisiert man einen polykristallinen ferromagnetischen Körper bis zu einer beliebigen Intensität, gleichgültig ob auf der Nullkurve oder Schleife, und sei P_1 der den Zustand darstellende Punkt im \mathfrak{J} - \mathfrak{H} -Blatt (Abb. 5), so rückt dieser nach P_2 , wenn man die Feldstärke um $\mathcal{A}\mathfrak{H}$ vergrößert; die Intensität erhält dann einen Zuwachs $\mathcal{A}\mathfrak{J}$. Der Wert $\mathcal{A}\mathfrak{J}/\mathcal{A}\mathfrak{H}$ oder richtiger $d\mathfrak{J}/d\mathfrak{H}$, die Neigung der Kurve an dieser Stelle, ist dann die „differentielle Suszeptibilität“. Dieser Schritt kann nun nicht rückwärts getan werden; läßt man das Feld wieder um den Betrag $\mathcal{A}\mathfrak{H}$ abnehmen, so rückt der darstellende Punkt nicht wieder nach P_1 , sondern nach P_3 . Die jetzige Abnahme von \mathfrak{J} ist immer kleiner als der frühere Zuwachs; d. h. $[d\mathfrak{J}/d\mathfrak{H}]_{\text{rückwärts}}$ ist immer kleiner als die differentielle Suszeptibilität. Das Charakteristische dieses Schrittes rückwärts, wenn er nur genügend klein ist, ist seine Umkehrbarkeit; wird \mathfrak{H}

wieder um \mathcal{H} vergrößert, so rückt der darstellende Punkt wieder nach P_2 . Man bezeichnet daher $[d\mathfrak{J}/d\mathcal{H}]_{\text{rückwärts}} = \kappa_r$ auch als „reversible Suszeptibilität“. Hier haben wir in der Tat am polykristallinen Körper den oben abgeleiteten reversiblen Magnetisierungsvorgang gefunden, der in dem ursprünglichen Zuwachs bei dem Schritt von P_1 nach P_2 mit enthalten ist.

Die Größe κ_r ist nun von GANS sehr eingehend untersucht worden. Er fand zunächst, daß sie wesentlich nur von der jeweiligen Magnetisierung abhängig ist, daß es also verhältnismäßig gleichgültig ist, ob sie auf der Nullkurve, der Schleife oder irgendeinem Punkt innerhalb derselben gemessen wird. Für $\mathfrak{J} = 0$ ist sie natürlich mit der Anfangsuszeptibilität identisch. Weiter ergab sich aus den Beobachtungen, daß die Funktion, welche die Abhängigkeit der κ_r von \mathfrak{J} darstellt, für die verschiedensten Materialien immer die gleiche war; die entsprechenden Kurven fallen zusammen, wenn man als Ordinate den jeweiligen Bruchteil der Anfangsuszeptibilität, also κ_r/κ_0 , und als Abszisse den Bruchteil der Sättigungsintensität $\mathfrak{J}/\mathfrak{J}_\infty$ aufträgt. Schließlich gelang es GANS, durch theoretische Betrachtungen die Form dieser universellen Funktion zu finden. Sie lautet in Parameterdarstellung

$$\left. \begin{aligned} \frac{\kappa_r}{\kappa_0} &= \frac{1}{x^2} - \frac{1}{\sin^2 x} \\ \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{J}_\infty} &= \text{Ctg } x - \frac{1}{x} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Abb. 6 stellt ihren Verlauf dar. In erster Annäherung scheint in der Tat diese Funktion den Beobachtungstat-

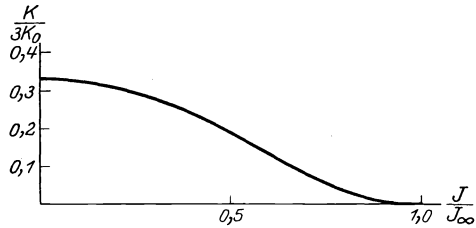


Abb. 6. Reduzierte reversible Suszeptibilität.

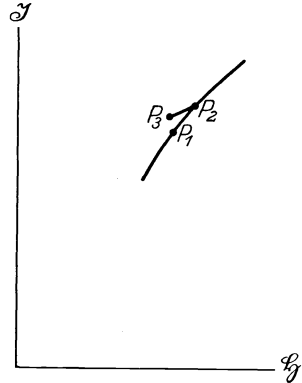


Abb. 5. Differentielle und reversible Suszeptibilität.

sachen zu entsprechen; wie weit sie höheren Anforderungen standhalten kann, wird sich noch erweisen müssen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß schon eine sehr erhebliche Meßgenauigkeit dazu gehört, um zu entscheiden, ob nicht andere Funktionen, z. B.

$$\frac{\kappa_r}{\kappa_0} = \cos^2\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{J}_\infty}\right)$$

mit den Tatsachen ebensogut übereinstimmen. Leider hat GANS meines Wissens die Herleitung seiner Funktion nicht veröffentlicht. Ihre anschauliche Bedeutung ist aber, daß die reversible Suszeptibilität bei

jeder Magnetisierung so groß ist, wie sie auch sein würde, wenn das Material dem LANGEVINSCHEN Gesetz gehorchte, d. h. bei nur reversiblen Magnetisierungsbeiträgen wäre die Magnetisierungskurve durch dieses Gesetz gegeben.

Bezüglich unserer ersten Grundannahme, der spontanen Magnetisierung, hatten wir oben schon erwähnt, daß sie im allgemeinen wohl nicht nur in einer Richtung und der ihr entgegengesetzten, sondern auch noch in anderen Richtungen auftritt. An der prinzipiellen Seite unserer Betrachtung aber ändert das nichts, sondern nur an der Verteilung der Einzelvorgänge; deshalb wird sich jeder Magnetisierungsbeitrag doch aus einem reversiblen und irreversiblen zusammensetzen. Aber in der formelmäßigen Fassung besteht hier entschieden eine Schwierigkeit. Nun wird häufig die Ansicht vertreten, diese Grundannahme sei zwar eine außerordentlich fruchtbare Hypothese, leider aber sei sie nicht mit den Tatsachen im Einklang. Man will das z. B. daraus schließen, daß die „wahre Remanenz“ von Einkristallen einen sehr niedrigen Wert ergeben hätte, so daß also mit einem einigermaßen konstanten Moment der Kristallite nicht gerechnet werden könne. Das wäre, wenn es zuträfe, ein Schlag gegen die WEISSSCHE Theorie des polykristallinen Körpers in ihrer jetzigen Einfachheit. Es ist aber in Wirklichkeit keineswegs bewiesen; verfolgt man die Meßmethode kritisch, so zeigt sich, daß die erreichte Genauigkeit zur Bestimmung der wahren Remanenz eines Einkristalls nicht ausreichend war. Niemanden, der die besonderen Schwierigkeiten kennt, welche diese Bestimmung — zumal bei Kristallen mit extrem kleiner Koerzitivkraft — verursacht, wird das in Erstaunen setzen. Man vergegenwärtige sich einmal, welchen Forderungen dieser Körper unter allen Umständen gehorchen müßte, will man einen auch nur einigermaßen sicheren Wert erhalten: er muß ein wirklicher, absolut ungestörter Einkristall sein, und zwar muß er in der Form eines langgestreckten Rotationsellipsoids vorliegen, dessen Rotationsachse mit einer Hauptmagnetisierungsrichtung zusammenfällt; andernfalls ist der Entmagnetisierungsfaktor nicht mit der nötigen Genauigkeit zu ermitteln. Es ist durchaus fraglich, ob ein solcher Körper überhaupt verwirklicht werden kann. Genau das gleiche ist dem anderen, meines Erachtens wichtigeren Einwand, daß die steilen Teile der beiden Magnetisierungsäste in Wirklichkeit nicht völlig senkrecht verlaufen, entgegenzuhalten. Ein dritter Einwand ist mehr qualitativer Natur: ein Kristall mit spontaner Magnetisierung dürfe sich nicht entmagnetisieren lassen. Das ist in der Tat richtig, wie eine kurze Überlegung zeigt. Ein Entmagnetisierungsprozeß besteht darin, daß das Ferromagnetikum einem Wechselfelde ausgesetzt wird, dessen Amplitude stetig kleiner wird, bis sie verschwindet. Bei großen Amplituden wird also immer der ganze Zyklus durchlaufen (Abb. 2); in dem Augenblick aber, in dem sie den Wert \mathfrak{H}_c unterschreitet, findet kein Umklappen der Magnetisierung mehr

statt, und diese muß von da an mindestens ungefähr die Höhe der spontanen Magnetisierung behalten. Das gilt aber doch alles nur unter der Voraussetzung, daß der magnetische Kreis, dem der Kristall angehört, absolut streuungslos ist. Ist er das nicht, so liegen die Äste fg und id nicht mehr vertikal, sondern schräg im System; dann gilt diese Überlegung nicht mehr, und der Kristall wird entmagnetisiert werden. Wie will man aber einen solchen in einen absolut streuungslosen Kreis einfügen? Erst wenn man das verwirklichen könnte, und der Kristall sich dann noch vollständig entmagnetisieren ließe, wäre das ein Beweis gegen die Existenz der spontanen Magnetisierung.

So scheinen mir die Einwände nicht stichhaltig, und man kann wohl sagen, daß sie bisher nicht widerlegt ist. Gibt es nun beim polykristallinen Körper nicht vielleicht Anhaltspunkte, welche die Annahme der spontanen Magnetisierung zu stützen geeignet sind? Dazu ist zu sagen, daß es einen Effekt gibt, die unendlich große ideale Anfangssuszeptibilität ¹, die mir auf keine andere Weise erklärbar zu sein scheint. Um das verständlich zu machen, muß aber etwas weiter ausgeholt werden. Wir werden uns das Gesetz der idealen Magnetisierung aus der WEISSschen Theorie herleiten.

Zunächst müssen wir uns vergegenwärtigen, wie sich nach dieser Theorie ein Entmagnetisierungsprozeß bei einem polykristallinen Körper abspielt. Hierbei ist nur der Verlauf der irreversiblen Prozesse von Interesse. Das Wechselfeld sei im Anfang so groß, daß in jeder Halbperiode abwechselnd in den beiden Richtungen Sättigung erreicht wird, d. h. daß Magnetisierungskomponenten *aller* Kristallite abwechselnd in beiden Richtungen liegen; bei jedem Wechsel klappen die Magnetisierungsrichtungen aller Kristallite um. Nimmt nun die maximale Feldstärke nach jedem Wechsel um einen kleinen Betrag ab, so wird der Winkel φ , den die Feldrichtung mit der Magnetisierungsrichtung des letzten, gerade noch umgepolten Einzelkristalls bildet, und der in der Sättigung 90° war, bei jedem Wechsel kleiner; es bleiben also jetzt bei jedem Wechsel in immer neuen Kristalliten die Magnetisierungsrichtungen erhalten, einmal nach der einen Seite, beim nächsten Wechsel nach der anderen Seite, und zwar mit abnehmendem Felde in immer mehr Einzelkristallen. Man übersieht leicht, daß auf diese Weise beim Verschwinden des Wechselfeldes die Magnetisierungsrichtungen gleichmäßig nach allen Seiten verteilt zurückgeblieben sind; das Gesamt-

¹ Gegenüber den Zweifeln von DEBYE (Handb. d. Radiologie 6, 725) muß darauf hingewiesen werden, daß sie nicht nur groß, sondern bei weichem Eisen, weichem Stahl u. a. tatsächlich *unendlich* groß ist, wie es mit Sicherheit schon aus (12) hervorgeht und später auch von mehreren anderen Autoren bestätigt ist. Daß es auch Fälle gibt, in denen das nicht zutrifft, auch gar nicht zutreffen kann, wie beim Gußeisen, ist eine andere Frage, über die gelegentlich in anderem Zusammenhang zu sprechen ist.

moment ist Null, der Körper entmagnetisiert. Die Annahme der spontanen Magnetisierung ist also mit diesem Resultat verträglich, aber noch keineswegs eine unbedingte Voraussetzung dafür.

In genau der gleichen Weise, wie man einen Körper entmagnetisieren, d. h. bei der Feldstärke Null von allen Wirkungen der magnetischen Vorgeschichte befreien kann, erreicht man diese Befreiung auch bei jeder anderen Feldstärke. Setzt man also einen Körper einem Entmagnetisierungsprozeß aus, während er unter der Wirkung eines stationären Feldes steht, so ist es gleichgültig, ob sich der Zustandspunkt vorher auf der Nullkurve, dem aufsteigenden oder absteigenden Ast oder irgendwo dazwischen befand: es ergibt sich eine eindeutige Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke. Diese Abhängigkeit in Kurvenform darstellt man die „ideale“ Magnetisierungskurve, den entsprechenden magnetischen Zustand des Körpers den „idealen“ oder „hysteresefreien“ (12).

Welche Idealkurve haben wir nun auf Grund unserer Vorstellungen zu erwarten? Man könnte zunächst (bei vorläufiger Beschränkung auf irreversible Prozesse) geneigt sein, den idealen Zustand aufzufassen als ein Gleichgewicht zwischen dem ordnenden Einfluß des stationären Feldes, das die Sättigung erstrebt, und dem ordnungstörenden des Entmagnetisierungsprozesses, der für sich gleichmäßige Verteilung bewirken würde. Man erkennt aber sofort, daß diese Auffassung falsch ist, sobald man sich den Verlauf Schritt für Schritt klarmacht, genau wie es oben beim Entmagnetisierungsprozeß geschah. Wenn die Abnahme des Wechselfeldes von einem Wechsel zum anderen kleiner ist als das stationäre Feld, eine Voraussetzung, die im Versuch immer erfüllt sein kann, ferner ein wirkliches Umklappen der Magnetisierungsrichtung in den Kristalliten erfolgt, d. h. die Linien fg und id wirklich senkrecht sind, und schließlich von der Nachbarwirkung abgesehen wird, so muß schon bei einem praktisch unendlich kleinen Feld Sättigung eintreten. Danach müßte also die ideale Magnetisierungskurve einen hakenförmigen Verlauf nehmen (etwa $+\infty, d, e, h, g, -\infty$, in Abb. 2). Berücksichtigt man auch hier wieder die Wirkung der Nachbarkristallite, die eine ordnungstörende Tendenz hat, so erhält man eine Abrundung der Ecke bei e . Über das Ganze lagern sich dann noch die aus den reversiblen Prozessen stammenden Magnetisierungsbeiträge. Abb. 7 zeigt außer Nullkurve und Schleife die an einem weichen Stahl gemessene Idealkurve. Sie hat durchaus den vorausgesehenen Verlauf; im Anfang steigt sie senkrecht an bis zu $4\pi \mathfrak{J} = 5000$. Diese merkwürdige Erscheinung kann bisher nur mit Hilfe der spontanen Magnetisierung, insonderheit des absolut senkrechten Verlaufs der Linien fg und id erklärt werden und scheint mir daher eine nicht unwesentliche Stütze dafür zu sein.

So ergibt sich denn, daß wir zunächst eigentlich keine Veranlassung haben, die Grundlagen der WEISSschen Theorie des polykristallinen

ferromagnetischen Körpers zu verlassen, wenn auch die Theorie der anisotropen Körper bestimmt noch verbesserungsbedürftig ist.

Lassen sich nun die irreversiblen Vorgänge für sich beobachten, so

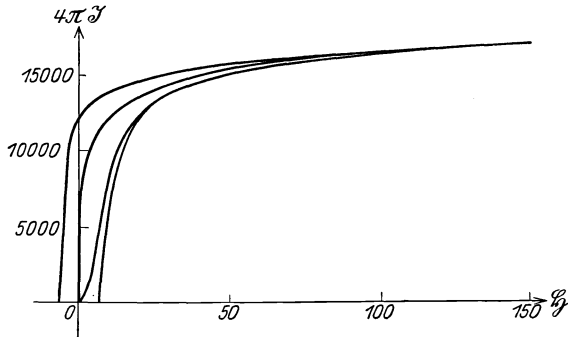


Abb. 7. Magnetisierungskurven von weichem Stahl.

wie wir oben die reversiblen untersuchen konnten? Das kann in mehrfacher Weise geschehen. Zunächst können wir den Verlauf der irreversiblen Magnetisierungsbeiträge leicht aus der gewöhnlichen Magnetisierungskurve und den reversiblen Beiträgen erhalten. Zweifellos ist

$$\chi_{\text{differentiell}} = \chi_{\text{reversibel}} + \chi_{\text{irreversibel}}.$$

Der erste dieser Ausdrücke ist die jeweilige Neigung der Magnetisierungskurve; den zweiten kann man entweder direkt messen oder auch aus Gleichung (9) berechnen, ohne damit einen allzu großen Fehler zu machen; so erhält man die „irreversible Suszeptibilität“ durch Subtraktion. Ihren Verlauf z. B. auf der Nullkurve von weichem Stahl zeigt Abb. 8; die Kurve stellt gewissermaßen für jede Magnetisierungsintensität den durch die irreversiblen Prozesse bedingten Magnetisierungszuwachs dar. Man sieht, daß an zwei Stellen die irreversiblen Vorgänge keinen Beitrag geben: im Nullpunkt selbst und oberhalb $\mathfrak{J}/\mathfrak{J}_\infty = 0,8$, also im Sättigungsgebiet. Hier sind nur reversible Beiträge möglich. Da der Anstieg der Kurve aus dem Nullpunkt heraus geradlinig ist (diese Abbildung zeigt das leider nur unvollkommen), muß jeder noch so kleine Schritt aus Null heraus schon irreversible Beiträge liefern, also schon mit Hysterese behaftet sein. Ähnliches gilt für jeden Beginn einer rückläufigen Feldänderung von jedem Punkte der Magnetisierungskurven aus. Wählt man aber eine Reihe von verschiedenen $\mathcal{A}\mathfrak{H}$ und extrapoliert dann auf

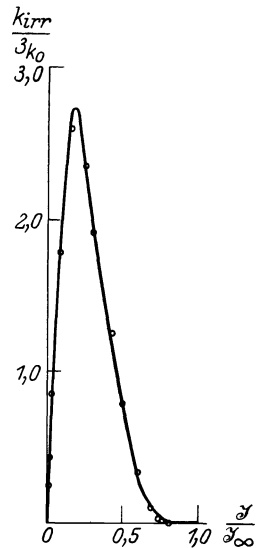


Abb. 8. Reduzierte irreversible Suszeptibilität.

Abb. 8 zeigt das leider nur unvollkommen), muß jeder noch so kleine Schritt aus Null heraus schon irreversible Beiträge liefern, also schon mit Hysterese behaftet sein. Ähnliches gilt für jeden Beginn einer rückläufigen Feldänderung von jedem Punkte der Magnetisierungskurven aus. Wählt man aber eine Reihe von verschiedenen $\mathcal{A}\mathfrak{H}$ und extrapoliert dann auf

$\Delta \xi = 0$, so erhält man hierdurch wirklich die „reversible“ Suszeptibilität, was des öfteren mit Unrecht bezweifelt worden ist. Es sei noch bemerkt, daß sich durch Integration leicht die Nullkurve finden läßt, welche dem Körper zukommen würde, wenn lediglich irreversible Beiträge vorhanden wären. Ihr Verlauf ist der der punktierten Nullkurve in Abb. 4.

Wenn die Magnetisierung sich gleichzeitig kontinuierlich und diskontinuierlich ändert, entsprechend den reversiblen und irreversiblen Beiträgen, so müßte es möglich sein, bei hinreichend gleichmäßiger Feldänderung und genügender Beobachtungsempfindlichkeit kleine Sprünge der Magnetisierung wahrzunehmen, die von den irreversiblen Prozessen herrühren. BARKHAUSEN (13) gelang es, diese einzelnen Sprünge im Telephon hörbar zu machen, indem er zwischen die den Körper umschließende Induktionsspule und das Telephon eine geeignete Verstärkeranordnung schaltete. Nähert man der Probe, die am besten aus einem dünnen Draht besteht, langsam einen Hufeisenmagneten, so macht sich jeder irreversible Vorgang als Knacken im Hörer bemerkbar. An den Stellen der Magnetisierungskurve, an denen keine irreversiblen Prozesse vorkommen, tritt der Effekt nicht auf. GERLACH und LERTES (14) haben über ihn weitere Versuche angestellt, aus denen sie schließen zu müssen glaubten, daß er auf anderen Ursachen beruht. Mit zunehmender Magnetisierung unterliegen die Kristallite des Körpers immer anderen magnetostriktiven Deformationen, die sich aber nicht völlig frei auswirken können. Die dadurch hervorgerufenen Spannungen kommen wegen der großen Reibung diskontinuierlich zum Ausgleich, wobei dann diskontinuierliche Permeabilitätsänderungen eintreten müssen, welche den Effekt bedingen. Demgegenüber hat BARKHAUSEN (15) darauf hingewiesen, daß die Erklärung von GERLACH und LERTES schon deshalb kaum zutreffen könne, weil die Impulsdauer eines einzelnen Stoßes, die er angenähert messen konnte, bestimmt kleiner ist als $\frac{1}{300.000}$ Sekunde. Doch scheint mir das Resultat der Messungen VAN DER POLS (16) noch wichtiger zu sein. Diesem gelang es mit verfeinerten Hilfsmitteln, die Stöße zu zählen, und er fand, daß ihre Anzahl in derselben Größenordnung liegt wie die Anzahl der Kristallite, wie es nach der Theorie von WEISS auch sein müßte. Bei der Vorstellung von GERLACH und LERTES dagegen würde es willkürlich bleiben, wollte man annehmen, daß im Mittel jeder Kristallit gerade *einen* diskontinuierlichen Ausgleichvorgang erlebt; man würde eine größere Anzahl für wahrscheinlicher halten. Das Schlußwort in dieser Frage ist aber noch nicht gesprochen; hier fehlen vor allem noch entscheidende Versuche darüber, ob ein Material, welches gar keine Magnetostriktion besitzt, z. B. eine Eisen-Nickellegierung mit etwa 20% Eisen, einen Barkhauseneffekt zeigt, sowie allgemein über die Frage, ob bei verschiedenen Materialien ein Parallelismus zwischen Magnetostriktion und diesem Effekt zu erkennen

ist. Was sich nun auch schließlich dabei ergeben wird, es ist sicher außerordentlich dankenswert, daß durch diese Untersuchungen die Magnetostriktion der Kristallite, die ja in der WEISSschen Theorie des polykristallinen Körpers gar keine Berücksichtigung erfährt, in den Vordergrund des Interesses gerückt worden ist.

Es sind nun noch über zwei Einzelfragen einige Worte zu sagen. Die erstere hat aktuelles Interesse und lautet: Besteht ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Größe der Kristallite und der Koerzitivkraft. Wenn man bedenkt, daß die Molekularmagnete, die in der Außenzone eines Kristalls sitzen, wegen der dort herrschenden Unsymmetrie der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte gewissen Störungen unterworfen sind, die als mechanische Spannungen in Erscheinung treten, so müßte ein kleinerer Kristall eine größere Koerzitivkraft haben als ein größerer, also auch beim polykristallinen Material eine entsprechende Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Korngröße vorhanden sein. Diese Erscheinung aber dürfte sich nur bei sehr reinem Material deutlich zeigen und bei unreinem mit großer Wahrscheinlichkeit von anderen Einflüssen überdeckt werden. Von diesen Erwägungen ausgehend, haben GÜMLICH und ich vor mehreren Jahren versucht, einen solchen ursächlichen Zusammenhang zwischen Korngröße und Koerzitivkraft an sehr reinem mehrfach raffiniertem Elektrolyteisen zu finden. Es gelang uns auch eine Variation der Korngröße von etwa 0,1 bis 4 mm durch rein thermische Prozesse; man hatte damals noch keine genügende Kenntnis der Gesetze des Kornwachstums. Aber von einer Abhängigkeit der Koerzitivkraft wurde auch nicht eine Andeutung gefunden. Aus diesem Grunde sahen wir von einer Veröffentlichung ab. Inzwischen aber ist dieser Effekt anscheinend von mehreren Seiten gefunden worden, so von SUCKSMITH und POTTER (17) an unreinem Nickel, von HONDA und KAYA (18) sowie von EICHENBERG und OERTEL (19) an technischem Eisen und schließlich auch, was besonders wichtig erscheint, von GERLACH (20) an sehr reinem Eisen. In allen diesen Fällen aber wurde ein mechanisch-thermisches Verfahren zur Variation benutzt. Es besteht nun durchaus die Möglichkeit, daß es sich hier gar nicht um den obigen Effekt handelt, nämlich um den *ursächlichen* Zusammenhang, die *Abhängigkeit*, sondern daß beides, großes Korn und kleine Koerzitivkraft, die Folge eines Dritten, einer uns noch unbekanntem Ursache sein könnte, die mit der plastischen Verformung im Zusammenhang steht. Jedenfalls sollte man nicht, wie es geschieht, ohne weiteres von einem „unmittelbaren“ Zusammenhang sprechen.

Die zweite Frage ist die nach der Gestalt einer Magnetisierungskurve polykristallinen Materials, welche ein Körper schließlich zeigen würde, wenn man seine Koerzitivkraft immer weiter verkleinern könnte. (Sie hat — das sei hier bemerkt, um Mißverständnissen vorzubeugen — nichts zu tun mit der Frage nach der sogenannten idealen oder hysteresefreien

Magnetisierungskurve irgendeines beliebigen Materials, von der wir oben sprachen.) Die Antwort auf diese Frage scheint sich in Umrissen schon zu zeigen. Wir können nämlich schon zwei Typen unterscheiden, die in Abb. 9 dargestellt sind. Den Typus I, den Permalloytypus, erhält man z. B. sehr leicht bei höherprozentigen Nickeleisenlegierungen, bei denen Koerzitivkräfte auch unterhalb 0,05 Gauß erreicht werden. Den Typus II haben GÜMLICH und ich (21) erstmalig bei sehr reinem Eisen gefunden, und auch GERLACH scheint auf ihn gestoßen zu sein. Welche Bedeutung aber diesen Typen zukommt, läßt sich wohl dann erst erkennen, wenn daran die reversiblen und irreversiblen Magnetisierungsbeiträge getrennt worden sind und auch der Verlauf der Idealkurve genau festgestellt ist.

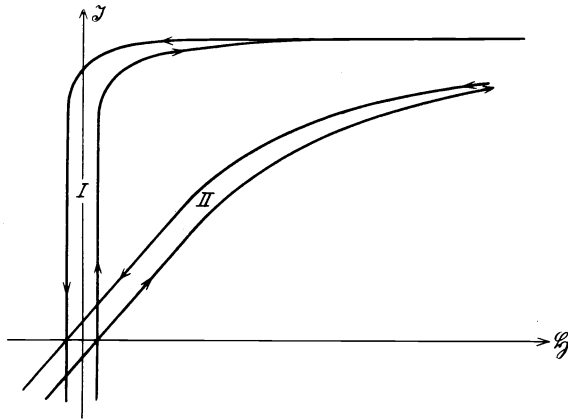


Abb. 9. Die beiden Typen nahezu hystereseffreier Magnetisierungskurven.

Es würde zu weit führen, wollten wir von allen den Einzelheiten sprechen, die sich noch als Folgerung unserer Überlegungen ergeben, wie von der Verteilung der differentiellen Hysterese auf Grund der Verteilung der irreversiblen Vorgänge, oder von dem Verlauf der Magnetisierung bis zu Feldstärken in der Nähe der Koerzitivkraft oder bei sehr hohen Feldstärken. Es ist ersichtlich, daß wir von der vollen Lösung der Frage nach dem Feldgesetz der Magnetisierung noch weit entfernt sind; wissen wir doch nicht einmal mit Sicherheit, ob uns schon alle charakteristischen Konstanten bekannt sind.

Bei der Erforschung des *Temperaturgesetzes* stehen wir fast noch im Anfang. Die Erscheinungen sind hier ganz besonders verwickelt, weil die charakteristischen Größen, wie sich bei der analytischen Behandlung ergibt, fast alle ein besonderes Temperaturgesetz befolgen. Das gilt für die Anfangssuszeptibilität, die Sättigungsintensität, die Remanenz, die ideale Magnetisierung und die Koerzitivkraft. Dazu kommt als weitere Komplikation die Temperaturhysterese, die in bestimmten Bereichen eine mehrdeutige Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur

zur Folge hat. Und schließlich liegt ein weiterer Grund der Unübersichtlichkeit darin, daß mit Änderungen der Temperatur häufig solche der chemischen Zusammensetzung und der Struktur Hand in Hand gehen, so daß es oft zweifelhaft erscheinen kann, ob man nach einer Temperaturänderung noch den gleichen ferromagnetischen Körper hat wie vorher, oder ob inzwischen ein anderer mit anderen spezifischen Eigenschaften entstanden ist. Auf diese Änderungen ist bei der Durchführung von messenden Versuchen nicht immer mit der nötigen Sorgfalt geachtet worden. Das gleiche gilt von der unbedingt gleichmäßigen Temperatur im ganzen Probekörper, auf die es besonders in der Nähe des Curiepunktes ganz wesentlich ankommt. Deshalb darf man hier von vornherein nicht dieselbe Genauigkeit erwarten, wie man sie bei gewöhnlicher Temperatur erreicht.

Das Temperaturgesetz der Sättigung muß, da diese im wesentlichen bedingt ist durch die Größe der spontanen Magnetisierung, das gleiche sein, wie es schon in Gleichung (5) angegeben ist. Das wird in der Erfahrung zum Teil bestätigt. Abb. 10 zeigt in der ausgezogenen Linie den Verlauf dieser Funktion; die eingetragenen Kreise sind die an Magnetit gemessenen Werte. Man sieht, daß sich Abweichungen (gestrichelte Linie) erst weit unterhalb der gewöhnlichen Temperatur

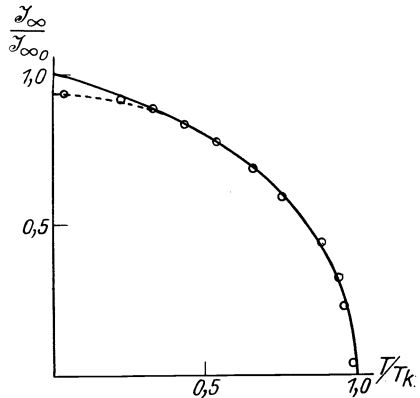


Abb. 10. Abhängigkeit der Sättigungsintensität von der Temperatur.

bemerkbar machen, im übrigen aber die Funktion die gemessenen Werte sehr gut wiedergibt. Während sich nun einige andere Körper ebenso verhalten, weichen die typischen Ferromagnetika, Eisen, Kobalt und Nickel, von dieser Kurve beträchtlich ab und zeigen in ihrem Verlauf nur noch einige Ähnlichkeit mit ihr. Eine völlig befriedigende Erklärung dafür fehlt uns noch. Dem gleichen Gesetz müßte auch die Remanenz folgen, da ja auch ihre Größe in erster Linie durch die spontane Magnetisierung bedingt ist. Aber wie wir oben sahen, spielt auch die „Nachbarwirkung“ eine große Rolle, und daß auch diese eine eigene Temperaturabhängigkeit aufweist, ist nicht unwahrscheinlich. Daher kann das Temperaturgesetz der Remanenz vielleicht kein einfaches sein, was die Versuche zu bestätigen scheinen.

Die wichtige Frage nach der Temperaturabhängigkeit der idealen Magnetisierung ist bisher nur einmal von WRIGHT (22) untersucht worden. Leider sind seine Messungen an ungeeignetem Material durchgeführt worden und auch sonst nicht so genau, daß man quantitative Schlüsse daraus ziehen könnte. Der Verlauf der von ihm erhaltenen

Kurvenschar (Abb. 11) legt es zwar nahe, eine Reduktion zu versuchen, so daß als Abszissen nicht die Feldstärken \mathfrak{H} selbst, sondern die reduzierten Feldstärken $\mathfrak{H}/\mathfrak{H}_0$ (\mathfrak{H}_0 bedeutet eine charakteristische Feldstärke, auf deren Bedeutung hier aber nicht näher eingegangen werden kann) und als Ordinaten die Intensitäten als Bruchteile der jeweiligen Sättigungsintensität aufgetragen würden. Leider aber reicht das angegebene Beobachtungsmaterial zu der sicheren Feststellung nicht aus, ob dann die Kurvenschar in eine einzige Kurve zusammenrücken würde oder nicht. Hier sind neue Messungen dringend notwendig, da bei diesem

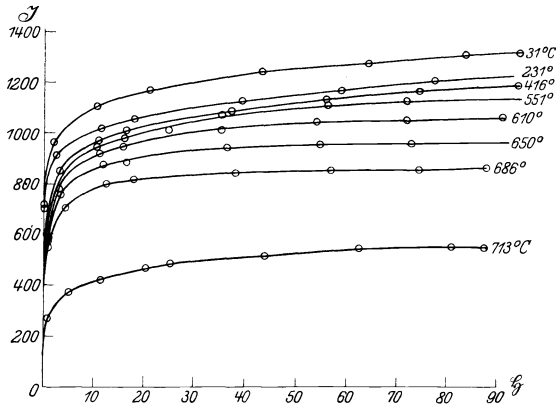


Abb. 11. Ideale Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen.

einfachsten Fall des Temperaturgesetzes am ehesten allgemein gültige Resultate zu erwarten sind.

Für die Koerzitivkraft hat GANS (23) die folgende Form der Abhängigkeit angegeben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{T}{T_z} &= L(a), \\ \frac{\mathfrak{H}_c}{\mathfrak{H}_{c_0}} &= \frac{3L(a)}{a}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

worin \mathfrak{H}_{c_0} die Koerzitivkraft bei extrem tiefen Temperaturen und L die LANGEVINSche Funktion bedeutet. Die Gleichung ist die inverse zu der oben gegebenen Gleichung für die Sättigung. Die ausgezogene Linie in Abb. 12 zeigt den Verlauf; die eingetragenen Punkte beziehen sich auf Nickel. Wie man sieht, besteht also eine gute Übereinstimmung mit dem Versuch.

Die Suszeptibilität bei kleinen Feldstärken, soweit sie sich in der Form $\chi = a + b\mathfrak{H}$ darstellen läßt, nimmt mit steigender Temperatur zunächst langsam, dann immer schneller zu, und zwar wächst sowohl a (die Anfangsuszeptibilität selbst) wie auch b . Dicht unterhalb der kritischen Temperatur wird dieser Anstieg besonders steil. Entsprechend

dem Anwachsen der Anfangssuszeptibilität wird auch die jeweilige Sättigung. praktisch bei immer niedrigeren Feldstärken erreicht.

Damit haben wir uns einen Überblick über die auf dem analytischen Wege gewonnene Erkenntnis verschafft und wollen nun am Beispiel

der Nullkurve zeigen, daß wir deren Abhängigkeit von der Temperatur qualitativ richtig folgern können. Da die soeben erwähnten Konstanten a und b mit zunehmender Temperatur immer schneller wachsen, so wird die Nullkurve unter einem immer größeren Winkel aus dem Nullpunkt ansteigen, immer früher nach oben umbiegen und sich immer dichter an der Magnetisierungsachse halten. Ferner wird sie wegen des fallenden Sättigungswertes bei immer kleineren Intensitäten zur Sättigung abbiegen. So muß eine Kurvenschar entstehen, wie sie z. B. HOPKINSON am weichen Eisen beobachtet hat (Abb. 13). In ähnlicher Weise läßt sich natürlich auch der Verlauf der anderen Magnetisierungsäste darstellen.

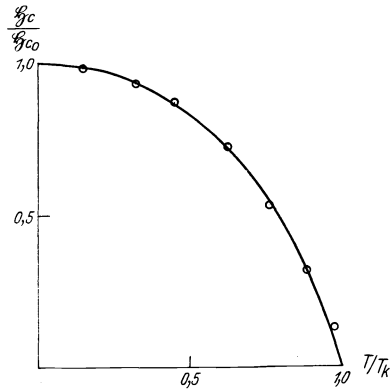


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft von Nickel.

Aber über dieses qualitative Resultat sind wir bisher nicht heraus-

gekommen; und besonders das ganze Gebiet der Temperaturhysterese ist noch völlig im Dunkeln. So zeigt sich, daß wir in der Tat in der Erforschung der Temperaturabhängigkeit noch recht weit zurück sind. Was nun den Einfluß der Zeit auf die Magnetisierung und die Beziehungen angeht, die zwischen den mechanischen und magnetischen Vorgängen bestehen, so kann es nicht unsere Aufgabe sein, hier über das ungeheure Beobachtungsmaterial an den äußerst verwickelten Erscheinungen zu berichten. Wer sich hierüber ein Bild in Umrissen verschaffen will, sei auf das Handbuch der Physik von SCHEEL und GEIGER Band XV verwiesen. Wir wollen hier nur zwei neuere Beispiele herausgreifen, denen eine besondere Bedeutung zukommt.

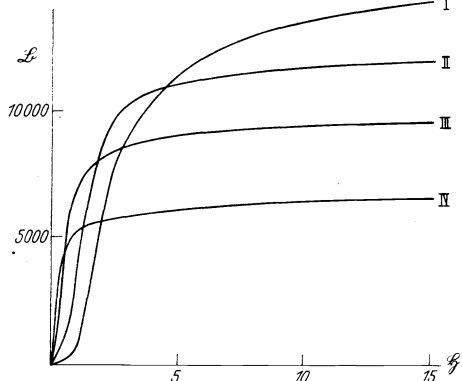


Abb. 13. Nullkurven von Eisen bei verschiedener Temperatur.

an den äußerst verwickelten Erscheinungen zu berichten. Wer sich hierüber ein Bild in Umrissen verschaffen will, sei auf das Handbuch der Physik von SCHEEL und GEIGER Band XV verwiesen. Wir wollen hier nur zwei neuere Beispiele herausgreifen, denen eine besondere Bedeutung zukommt.

Es ist ohne weiteres klar, daß alle diese Erscheinungen zunächst an Einkristallen untersucht werden müssen, ehe es gelingen kann, sie am

polykristallinen Körper systematisch zu erfassen. In dieser Richtung ist bei der Magnetostriktion nunmehr ein Vorstoß erfolgt.

Zunächst hat WEBSTER (24) die Magnetostriktion an Eisenkristallen untersucht, welche allerdings nicht ganz rein waren (etwa $\frac{1}{2}$ % Gesamtverunreinigung). Dabei erhielt er charakteristische Unterschiede in den verschiedenen Richtungen, und zwar in der [100]-Richtung stetig mit der Magnetisierung zunehmende Verlängerung, dagegen in der [111]-Richtung zuerst eine kleine, dann rasch zunehmende Verkürzung; in der [110]-Richtung schließlich verhalten sich die Kristalle wie polykristallines Eisen: zunehmende, dann abnehmende Verlängerung, dann langsam zunehmende Verkürzung. Wie man sieht, zeigt also der polykristalline Körper tatsächlich die Superposition dieser drei Einzelercheinungen. Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit denen von HONDA und MASHIYAMA (25), welche dieses Problem zu gleicher Zeit untersucht haben.

Bei einer Kombination von plastischen und elastischen Deformationen hat FORRER (26) vor kurzem sehr interessante Magnetisierungskurven gefunden. Bei der Untersuchung des BARKHAUSEN-Effektes an Nickeldrähten beobachtete er unter bestimmten Umständen so starke Diskontinuitäten, daß er sie ohne Verstärker im Telephon hören konnte. Durch systematische Versuche gelang es ihm, ein Verfahren zur Isolierung dieser besonders starken Effekte zu finden. Er reckte einen etwa 0,2 mm starken ausgeglühten Nickeldraht bis zum Bruch und bog ihn mehrmals um eine Rolle von etwa 2 mm Durchmesser; dann führte er ihn in ein Kupferrohr von 2 mm lichter Weite ein, so daß der Draht einer elastischen Graderrichtung unterworfen war. Die an einem derart behandelten Nickeldraht erhaltenen Magnetisierungsschleifen haben fast genau die Form der ausgezogenen Kurve in Abb. 4; nur sind die horizontalen Teile in Wirklichkeit ganz schwach geneigt. In einem solchen Material spielen sich also fast gar keine reversiblen Vorgänge ab. In den deformierten Kristalliten läßt sich die Magnetisierungsrichtung kaum aus der ursprünglichen Lage drehen, sondern die Magnetisierung ändert sich fast nur durch irreversible Umklappvorgänge. Zweifellos gebührt auch diesen Erscheinungen eine besondere Aufmerksamkeit.

III. Die ferromagnetischen Eigenschaften der Stoffe.

Als Überleitung zu den Eigenschaften einiger ferromagnetischer Körper soll hier nochmals auf die Eiseneinkristalle eingegangen werden. Ihre Herstellung aus der Schmelze entweder durch langsames Erstarrenlassen von einem Kristallisationszentrum aus oder durch Ziehen aus der Schmelze in Stabform ist nicht möglich. Das reine Eisen besitzt oberhalb 1400° und unterhalb 900° C ein kubisch-raumzentriertes Gitter. Zwischen diesen beiden Temperaturen ist es als sogenanntes γ -Eisen flächenzentriert. Die beiden Umwandlungspunkte, die also bei der Ab-

kühlung durchlaufen werden müssen, bedingen einen Zerfall der Kristalle in kleinere Individuen. Wo man bisher nach diesem Verfahren größere Kristalle erhielt, handelte es sich nicht um reines Eisen, sondern um Silizium-Eisenlegierungen, bei denen das ganze γ -Gebiet unterdrückt ist, die beiden Umwandlungspunkte also fortfallen (27). Auch die Versuche, die γ - β -Umwandlung direkt zur Herstellung größerer Kristalle zu benutzen, die Kristalle also gewissermaßen aus dem γ -Gebiet herauszuziehen, haben bisher keine Erfolge gezeitigt. So bleibt nur die Methode der Kornvergrößerung übrig; man rekt weichgeglühten Draht um etwa 2 bis 3 vH und setzt ihn dann im Vakuum längere Zeit (bis zu mehreren Tagen) einer Temperatur dicht unterhalb 900°C aus. In dieser Weise haben sowohl GERLACH (20) aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyt-eisen, wie auch HONDA und KAYA (18) aus gewöhnlichem, entkohltem Eisen ihre Kristalle hergestellt.

GERLACH fand an diesen eine verhältnismäßig kleine Koerzitivkraft, etwa 0,05 bis 0,2 Gauß. Es ist daher ganz selbstverständlich, daß aufsteigender und absteigender Ast bei der Messung sehr nahe beieinander liegen; so kann z. B. bei der von ihm beobachteten Probe 2, wenn sich die Größe der Koerzitivkraft von 0,05 auf diese bezieht, die scheinbare Remanenz \mathfrak{B}' höchstens gleich 20 CGS sein, selbst wenn die wahre Remanenz in der Größenordnung 10^4 liegen sollte. Leider ist eine Schätzung der *wahren* Remanenz selbst unmöglich, da die Meßgenauigkeit dazu nicht genügt. Sehr interessant aber ist der Verlauf der Magnetisierungskurve; diese steigt geradlinig an (mit welcher Neigung, muß dahingestellt bleiben), macht etwa bei $\mathfrak{B} = 11500$ CGS einen scharfen Knick, um dann zunächst wieder geradlinig weiterzulaufen. Ob diese Knickstelle identisch ist mit dem Punkt \bar{d} bzw. f in der Abb. 2, wird sich erst entscheiden lassen, wenn man den Anstiegswinkel des steilen Kurventeils zwischen Null und diesem Punkte genau messen kann. Über die Schwierigkeiten, die dem im Wege stehen, haben wir bereits oben gesprochen.

Sehr eingehend haben HONDA und KAYA ihre leider nicht ganz reinen Kristalle untersucht. Sie nahmen zunächst an einem rechteckigen Einkristall vom Dimensionsverhältnis 29 die Magnetisierungskurve auf und erhielten im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie GERLACH. Dann aber haben sie an kleinen abgeplatteten Rotationsellipsoiden weitere Messungen vorgenommen. Sie benutzten deren drei, die so hergestellt waren, daß die Rotationsachsen genau senkrecht auf der Würfel-, Dodekaeder- bzw. Oktaederfläche standen. An diesen Körpern nahmen sie die Magnetisierungskurven in verschiedenen Richtungen auf und bestimmten auch die Parallel- und Normalkomponente der Magnetisierung in verschiedenen Richtungen bei mehreren konstanten Feldstärken. In dieser Weise haben sie ein großes Beobachtungsmaterial in Kurven- und Tabellenform zusammengetragen. Doch würde es hier zu weit führen, auf die Einzelheiten einzugehen.

Im folgenden soll nun noch ein Überblick über die Eigenschaften der ferromagnetischen Materialien gegeben werden. Wir wollen dazu aber nicht der Reihe nach die einzelnen Körper betrachten, sondern die einzelnen Eigenschaften, und uns fragen, in welchen Grenzen und an welchen Stoffen sie uns heute zur Verfügung stehen. Es liegt in der Natur der Sache, daß hierbei vorwiegend technische Fragen zu erörtern sind.

Außerordentlich mannigfaltig sind die Ansprüche, die an die ferromagnetischen Materialien je nach den praktischen Bedürfnissen gestellt werden. Dabei handelt es sich heute mehr und mehr um Forderungen, denen einzeln schon nicht ganz leicht nachzukommen, deren Erfüllung in bestimmten vorgeschriebenen Kombinationen aber außerordentlich schwer, vielfach sogar bisher noch unmöglich ist.

Wir beginnen mit der Koerzitivkraft. Das Hauptinteresse gehört den Materialien, die entweder sehr kleine oder sehr große Koerzitivkraft besitzen. Da es sich in den meisten Anwendungsfällen nicht um gut geschlossene magnetische Kreise handelt, ist in erster Linie die Koerzitivkraft (und erst in zweiter die wahre Remanenz) für die scheinbare Remanenz maßgebend; man muß daher ein Material mit möglichst geringer Koerzitivkraft verwenden, wenn man auf eine kleine scheinbare Remanenz Wert legt, und zur Erreichung einer großen scheinbaren Remanenz solches mit großer Koerzitivkraft benutzen. Eine kleine Koerzitivkraft ist auch dort erwünscht, wo allgemein der Unterschied zwischen der Magnetisierung bei ansteigendem und bei abnehmendem Felde möglichst verschwinden soll, z. B. bei Elektromagneten, deren Benutzung außerordentlich erleichtert wird, wenn diese Bedingung erfüllt ist; andernfalls ist die Feldstärke zwischen den Polen nur dann streng reproduzierbar, wenn bei Änderung der Erregung jeweils ein ganzer Magnetisierungszyklus eingeschoben wird. Für solche und ähnliche Fälle ist guter, möglichst kohlenstoffarmer Stahlguß ausreichend, der nach endgültiger Formgebung noch längere Zeit in einer Stickstoffatmosphäre bei etwa 800°C ausgeglüht werden sollte, besser noch im Vakuum, wenn es sich ermöglichen läßt. Es ist so eine Koerzitivkraft von 0,7 bis 0,8 Gauß erreichbar. Für weitergehende Bedürfnisse, z. B. für Relaiskerne, Körper der Dreheiseninstrumente und ähnliches lassen sich mit Vorteil Eisenlegierungen mit etwa 4 vH Silizium verwenden. Durch den Siliziumzusatz zum gewöhnlichen Eisen wird, wie GÜMLICH und GOERENS (28) nachgewiesen haben, nicht nur die Lösung des Kohlenstoffs im Eisen verhindert, sondern auch der Zementit bei längerem Glühen in Eisen und unschädliche Temperkohle zerlegt. Solche Legierungen zeigen also, da das Silizium sonst nur als eisenverdrängender Fremdkörper wirkt, die wesentlichen Eigenschaften reinen Eisens, also eine kleine Koerzitivkraft, etwa 0,4 Gauß. Hier spielt aber die mechanisch-thermische Behandlung schon eine wesentliche Rolle; sie muß so geleitet werden, daß das Material möglichst grobkristallinisch wird.

Noch geringere Koerzitivkraft besitzt das Elektrolyteisen, das zur Beseitigung des Wasserstoffs längere Zeit im Vakuum ausgeglüht, besser noch im Vakuum umgeschmolzen werden muß. Mit diesem sehr reinen Material erreicht man im grobkristallinen Zustand nach GERLACH Werte bis zu 0,05 Gauß. Einfacher aber kommt man in diese Größenordnung mit reinen, hochprozentigen Nickeleisenlegierungen, wie Permalloy (78% Ni).

Auf große scheinbare Remanenz wird bei Dauermagneten Wert gelegt. Auch hier spielt die Koerzitivkraft die Hauptrolle; die wahre Remanenz aber ist hier ebenfalls ein wesentlicher Faktor. Es ist daher in Deutschland üblich, das Produkt aus beiden als Maß für die Eignung eines Materials zur Herstellung von Dauermagneten zu benutzen; man nennt dieses Produkt die „Gütezziffer“. Ein anderes Maß, das sich besonders in Amerika und England eingebürgert hat, wurde von EVERSHED (29) eingeführt. Bildet man auf dem absteigenden Ast zwischen Remanenz und Koerzitivkraft für jeden Kurvenpunkt das Produkt $\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H}$, so hat dieses an einer Stelle ein Maximum. Dieser maximale Wert von $\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H}$ gibt in der Tat ein noch besseres Kriterium für die Leistungsfähigkeit, ist aber nicht so bequem zu bestimmen. Neben der Gütezziffer ist die Haltbarkeit der Magnete eine wichtige Eigenschaft. Bei den reinen Kohlenstoffstählen, deren Gütezziffer (etwa 5×10^5) an sich für die meisten Fälle ausreichen würde, kommt es durch den allmählichen Zerfall des labilen Martensits zu einer dauernden Abnahme der remanenten Magnetisierung. Dieser Zerfall läßt sich durch geeignete Zusätze, wie Wolfram, Chrom u. dgl., weitgehend verhindern, so daß bei geeigneter Behandlung (30) solche Magnete jahrzehntelang keine meßbare Abnahme ihres Moments zeigen. Ihre Gütezziffern betragen nach Beobachtungen von GÜMLICH 6 bis $6,5 \times 10^5$ (31). Ein ganz bedeutender Fortschritt wurde von HONDA und SAITO (32) durch den Kobaltzusatz zu Wolfram-Chromstählen erzielt. Diesen gleichwertig sind die von GÜMLICH (33) in Zusammenarbeit mit der Friedr. Krupp A.-G. entdeckten Kobalt-Manganstähle (Koerzit). An diesen Materialien sind bei nahezu unveränderter wahrer Remanenz Koerzitivkräfte bis zu 240 Gauß, also Gütezziffern von mehr als 2×10^6 erreichbar. Dazu haben diese Stähle den Vorteil großer Haltbarkeit und Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen, Erschütterungen und Einwirkung fremder magnetischer Felder und besitzen einen verhältnismäßig geringen Temperaturkoeffizienten. Wenn sie sich trotzdem nur langsam einbürgern, so liegt das einmal an dem hohen Kobaltpreis, dann aber auch an der oftmals falschen Verwendung (34). Mit Vorteil lassen sie sich nur dort benutzen, wo man schon aus anderen Gründen (einfachere Konstruktion, Raumsparnis und dergleichen) zu kürzeren, gedrungenen Magneten mit kleinerem Dimensionsverhältnis l/d bzw. schlechterem magnetischem Schluß übergehen möchte, oder in Fällen, in denen man auf die Halt-

barkeit größeren Wert legt, als auf niedrigeren Preis. Die folgende kleine Tabelle zeigt einen Vergleich der scheinbaren Remanenzen von Chromstahl und Kobaltmanganstahl bei verschiedenen Dimensionsverhältnissen.

	$l/d = \infty$	$l/d = 30$	$l/d = 8,5$
Chromstahl	10000	8250	2400
Kobaltmanganstahl .	9600	9000	5550

Als besondere Art seien noch die selbsthärtenden Kobaltstähle genannt, die bei wenig kleinerer Güteziffer den Vorzug haben, keines Abschreckens zu bedürfen, so daß die mit diesem verbundene Gefahr des Verziehens oder Springens fortfällt.

Für die Starkstromtechnik sind von größter Wichtigkeit die Stoffe, mit möglichst geringen Verlusten. Ist auch die nach dem **WARBURG**-schen Gesetz beim einzelnen Magnetisierungszyklus in Wärme degradierte elektromagnetische Energie nur gering, so genügt doch eine kurze Überlegung über die Häufigkeit der Ummagnetisierungen und über die ungeheuren Mengen der dauernd ummagnetisierten Stoffe in der modernen Wechselstromtechnik, um übersehen zu können, daß es sich hier um ganz enorme Energiebeträge handelt, die fortlaufend entwertet werden. Dazu kommen noch diejenigen Verluste, die durch Wirbelströme in den Eisenmassen entstehen und die früher annähernd die gleiche Größe hatten. Es hat sich sehr glücklich gefügt, daß durch die Verwendung der Silizium-Eisenlegierungen beide Verluste wesentlich eingeschränkt werden konnten: der Hystereseverlust durch Verringerung der Koerzitivkraft, von der wir oben schon sprachen, und der Wirbelstromverlust durch Vergrößerung des elektrischen Widerstandes. Als erste haben **BARETT**, **BROWN** und **HADFIELD** (35) derartiges Material untersucht, während **GUMBLICH** unzweifelhaft das Verdienst zukommt, als erster die ungeheure Bedeutung für die Elektrotechnik erkannt und die Einführung dieses Materials angeregt zu haben. Die eingehendsten und genauesten Untersuchungen über sehr reine und auch kohlenstoffhaltige Silizium-Eisenlegierungen sind neuerdings von **YENSEN** (36) ausgeführt worden.

Allein in Deutschland wird heute durch Verwendung des „legierten“ Blechs bei sehr vorsichtiger Schätzung jährlich mindestens für 50 Millionen Mark weniger Energie vergeudet. Will man hier noch weiter kommen, so scheidet das reine Elektrolyteisen aus; zwar könnte man wohl die Hystereseverluste noch verringern, aber die Wirbelstromverluste würden wegen der guten elektrischen Leitfähigkeit reinen Eisens beträchtlich anwachsen. Ob sehr reine Silizium-Eisenlegierungen oder die hochpermeablen Nickel-Eisenlegierungen (eventuell mit gewissen den Widerstand vergrößernden Zusätzen), deren Koerzitivkraft und damit

auch Hysterese ja außerordentlich klein gemacht werden kann, praktisch weiter führen werden, ist im wesentlichen eine wirtschaftliche Frage.

Da der Hystereseverlust mit der Frequenz linear zunimmt, der Wirbelstromverlust aber quadratisch, spielt der letztere bei höheren Frequenzen eine immer größere Rolle. Man hilft sich für solche Fälle mit größerer Unterteilung des Materials, das dann in Form sehr dünner Lamellen, oder auch für Schwachstromzwecke, wenn keine hohe Permeabilität erforderlich ist, als zusammengepreßtes Pulver Verwendung findet, dem zur Isolation der einzelnen Körnchen z. B. Schellack oder auch feinstes Glaspulver zugesetzt wird.

Für die Schwachstromtechnik sind diejenigen Materialien von besonderer Bedeutung, die schon in kleinen Feldern beträchtliche Magnetisierungen annehmen, deren Anfangspermeabilität also besonders groß ist. Hier sind in erster Linie zu nennen die Silizium-Eisenlegierungen, deren Anfangspermeabilität etwa doppelt so groß ist wie die gewöhnlichen Eisens, also 450 bis 550. Mit besonders reinen Legierungen lassen sich auch noch mehrfach größere Werte erhalten, aber es handelt sich dann mehr oder weniger um Zufallsergebnisse, für welche die Bedingungen noch nicht einwandfrei feststehen. Sicher ist nur, daß auch hier die Korngröße eine wichtige Rolle spielt, insofern als Proben mit größerem Korn auch eine höhere Anfangspermeabilität zeigen. An vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen findet man leicht Werte von 700 und mehr.

Die höchsten Werte aber zeigen die hochprozentigen Nickel-Eisenlegierungen, von etwa 35% Nickel aufwärts; das sind die sogenannten reversiblen Legierungen, die im Gegensatz zu den niedrigprozentigen (unterhalb 30%) keine oder nur eine sehr kleine Temperaturhysterese haben. Die Abhängigkeit der höchsten erreichbaren Anfangspermeabilität vom Nickelgehalt wurde zuerst von ARNOLD und ELMEN (37) systematisch untersucht, nachdem schon früher an einzelnen Legierungen von PANEBIANCO (38) die Tatsache einer besonders hohen Anfangspermeabilität gefunden worden war. Ihre Größe ist zwischen 40 und 60% einigermaßen konstant mit etwa 3000, steigt dann steil an, erreicht bei 78 $\frac{1}{2}$ %, dem sogenannten Permalloy, den Höchstwert mit etwa 12000, um dann noch steiler wieder abzufallen. Die Erreichung dieser Höchstwerte ist allerdings wesentlich von der thermischen Behandlung abhängig; die hochprozentigen Legierungen müssen nach kurzem Glühen bei 900° C rasch, und zwar mindestens von 600° C an, die Legierungen um 50% besser langsam abgekühlt werden.

Auch die Maximalpermeabilität ist bei diesen Legierungen beträchtlich; Werte von 70—80 000 werden häufig, gelegentlich sogar solche von über 100 000 beobachtet. Die Verwendung derartig hochpermeabler Stoffe kann aber nur in gut geschlossenen magnetischen Kreisen bzw. bei sehr großem Dimensionsverhältnis von wesentlichem Vorteil sein.

Eine einfache Überlegung zeigt, daß z. B. bei einem Material, dessen Anfangspermeabilität 6000 ist, schon ein Dimensionsverhältnis von 150 erforderlich ist, will man auch nur die Hälfte dieses Wertes ausnutzen. Die Lage ist also hier genau die umgekehrte, wie bei den Kobaltmagnetstählen. Die Benutzung solcher Legierungen wird auch dadurch erschwert, daß ihre Eigenschaften selbst von kleinen elastischen und natürlich erst recht von plastischen Deformationen erheblich beeinträchtigt werden.

Als Materialien mit großer reversibler Permeabilität, z. B. für Telefonmembranen, kommen natürlich die gleichen Stoffe in Betracht, da ja nach den Untersuchungen von GANS bei gleicher reduzierter Magnetisierung die reversible der Anfangspermeabilität proportional ist.

Für wieder andere Zwecke, z. B. für Pupinkerne, wird eine weitgehende Unabhängigkeit der Permeabilität von der Feldstärke (bei kleinen Feldern) verlangt. Es hat sich immer gezeigt, daß das um so besser erreicht wird, je größer die Koerzitivkraft ist; nach den oben besprochenen Vorstellungen von der Magnetisierung polykristalliner Körper ist das auch ohne weiteres einleuchtend. Man muß aber dabei die geringe Anfangspermeabilität in Kauf nehmen. Doch soll auch hier wieder betont werden, daß der Zusammenhang zwischen Koerzitivkraft und Anfangspermeabilität durchaus nicht zwangsläufig ist und daß es häufig gelingt, beide Größen gleichzeitig zu vergrößern bzw. zu verkleinern, allerdings nur innerhalb nicht allzu weiter Grenzen.

Der Sättigungswert der Magnetisierung läßt sich durch geeignete Legierungen sowohl der ferromagnetischen Metalle untereinander als auch mit anderen Metallen in den weitesten Grenzen variieren, was aber praktisch nicht von großer Bedeutung ist. Dagegen ist es wichtig, daß man durch Legierung des Eisens mit Kobalt den Sättigungswert des Eisens ($4\pi \mathfrak{J}_\infty = 21600$) noch erhöhen kann, wie von PREUSS (39) gefunden wurde. Diese Erhöhung beträgt im Maximum bei 34,3% Kobalt sogar etwa 10% ($4\pi \mathfrak{J}_\infty = 23700$). Das ist um so überraschender, als der Sättigungswert von Kobalt ($4\pi \mathfrak{J}_\infty = 17700$) bedeutend kleiner ist als der des Eisens, man also durch Kobaltzusatz zum Eisen eine Abnahme der Sättigung erwarten sollte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es eine Verbindung Fe_2Co ist, der dieser erstaunlich hohe Wert zukommt. Diese Ergebnisse sind von YENSEN an sehr reinen Kobalt-Eisenlegierungen bestätigt worden (40). Praktische Anwendung findet die 34proz. Legierung bei den Polspitzen von Elektromagneten; durch eine Kobalt-Eisenarmatur läßt sich das höchste erreichbare Feld um ungefähr 10% steigern.

Eine wichtige und interessante Frage ist die nach derjenigen Feldstärke, bei welcher die Sättigung praktisch erreicht wird. Das läßt sich aus dem Gesetz, nach welchem die Magnetisierung sich der Sättigung nähert (41), leicht angeben. Soll die erreichte Magnetisierung sich nur noch

1% vom wahren Sättigungswerte unterscheiden, so ist dazu eine Feldstärke $\mathfrak{H} = 100 \frac{4\pi \mathfrak{J}_\infty}{3\mu_0}$ erforderlich, d. h. also beim Permalloy etwa 30 Gauß, bei reinstem Eisen 1000 Gauß, bei gutem gewöhnlichem Eisen 2000 Gauß und bei Magnetstahl 10—30000 Gauß.

So lassen sich, wie man sieht, die ferromagnetischen Eigenschaften in den weitesten Grenzen den praktischen Bedürfnissen anpassen, solange es auf die *einzelnen* Eigenschaften ankommt. Die Verwirklichung ihrer Kombinationen aber, die häufig genug von entscheidender Wichtigkeit für die Lösung technischer Probleme ist, macht oft die größten Schwierigkeiten. Durch Kompromisse auf Grund geschickter Konstruktionen gelingt dann zwar die Lösung bisweilen; aber vieles bleibt mangelhaft. Hier liegt noch ein weites Tätigkeitsfeld für technisch-wissenschaftliche Forschung.

Literaturverzeichnis.

1. LANGEVIN, P.: Ann. de chim. et de physique (8), 5, 70. 1905.
2. CURIE, P.: Cpt. rend. hebdom. des séances de l'acad. des sciences 115, 802 u. 1292. 1892; 116, 136. 1892; 118, 1134. 1894. — Journ. de phys. 4, 197. 1895.
3. WEISS, P.: Journ. de phys. (4), 6, 661. 1907. — Arch. des sciences phys. et nat. (4), 31, 401. 1911.
4. DE WAARD, R. H.: Zeitschr. f. Physik 32, 789. 1925.
5. FRIVOLD, O. E.: Ann. d. Physik 65, 1. 1921.
6. GANS, R.: Nachr. v. d. Kgl. Ges. d. Wiss., Göttingen, Math.-physik. Kl. 1910. 197; 1911. 118.
7. HONDA, K. und OKUBO, J.: Sc. reports Tohoku univ. 5, 153. 1916.
8. WÜRSCHMIDT, J.: Zeitschr. f. Physik 37, 773. 1926.
9. ASHWORTH, J. R.: Philosoph. mag. (6), 30, 711. 1915; 33, 334. 1917.
10. WEISS, P.: Journ. de phys. (4), 6, 670. 1907.
11. GANS, R.: Ann. d. Physik 22, 481; 23, 399. 1907; 27, 1. 1908; 29, 301. 1909; 33, 1065. 1910; 61, 379. 1920. — Physikal. Zeitschr. 11, 988. 1910; 12, 1053. 1911.
12. STEINHAUS, W. und GÜMLICH, E.: Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. 17, 369. 1915.
13. BARKHAUSEN, H.: Physikal. Zeitschr. 20, 401. 1919.
14. GERLACH, W. und LERTES, P.: Zeitschr. f. Physik 4, 383. 1921. — Physikal. Zeitschr. 22, 568. 1921.
15. BARKHAUSEN, H.: Zeitschr. f. techn. Physik 5, 518. 1924.
16. VAN DER POL, B.: Proc. of the roy. acad. Amsterdam 23, 637 u. 980. 1920/21.
17. SUCKSMITH und POTTER: Nature 118, 730. 1926.
18. HONDA, K. und KAYA, S.: Sc. reports Tohoku univ. 15, 721. 1926.
19. EICHENBERG, G. und OERTEL, W.: Stahl u. Eisen 47, 262. 1927.
20. GERLACH, W.: Zeitschr. f. Physik 38, 828; 39, 327. 1926.
21. GÜMLICH, E. und STEINHAUS, W.: Elektrotechn. Zeitschr. 36, 675 u. 691. 1915.
22. WRIGHT, W. R.: Phys. review 11, 161. 1918.
23. GANS, R.: Ann. d. Physik 42, 1065. 1913.
24. WEBSTER, W. L.: Proc. of the roy. soc. of London 109, 570. 1925.
25. HONDA, K. und MASHIYAMA, Y.: Sc. reports Tohoku univ. 15, 755. 1926.

26. FORRER, M. R.: Journ. de phys. et de rad. (6), 7, 109. 1926.
27. WEVER, F. und GIANI, P.: Mitt. d. K. W. I. f. Eisenforsch. 7, 59. 1925.
28. GUMLICH, E.: Wiss. Abh. d. Phys. Techn. R. A. 4, H. 3.
29. EVERSHED, S.: Journ. of the Americ. inst. of electr. eng. 58, 780. 1920;
s. a. WATSON, E. A.: Ebenda 61, 641. 1923.
30. STROUHAL, V. und BARUS, C.: Wied. Ann. 20, 662. 1883.
31. GUMLICH, E.: Elektrotechn. Zeitschr. 37, 592. 1916.
32. HONDA, K. und SAITO, S.: Sc. reports Tohoku univ. 9, 417. 1920.
33. GUMLICH, E.: Elektrotechn. Zeitschr. 44, 147. 1923 u. Zeitschr. f. Physik 14, 241. 1923.
34. WATSON, E. A.: Journ. of the Americ. inst. of electr. eng. 63, 822. 1925.
35. BARETT, F., BROWN, W. und HADFIELD, B. A.: Sc. transact. of the Dublin soc. 1900.
36. YENSEN, T. D.: Journ. of the Americ. inst. of electr. eng. 43, 455. 1924.
37. ARNOLD, H. D. und ELMEN, G. W.: Journ. of the Franklin inst. 195, 621. 1923; Electrician 90, 669 u. 672. 1923.
38. PANEBIANCO, G.: Rend. di Napoli (3), 16, 216. 1910.
39. WEISS, P.: Transact. of the Faraday soc. 8, 56. 1912.
40. YENSEN, T. D.: Elektrotechn. Zeitschr. 36, 589. 1915.
41. STEINHAUS, W. u. GUMLICH, E.: Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. 17, 281. 1915.

Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen.

Von H. Spöner, Göttingen.

Mit 4 Abbildungen.

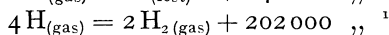
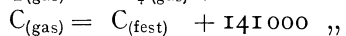
Einleitung.

Definition. Unter Dissoziationswärme von gasförmigen Verbindungen versteht man allgemein die Arbeit, die aufgewandt werden muß, um ein Molekül bei der Temperatur 0° abs. in Atome bzw. einfachere Moleküle zu zerspalten. Handelt es sich um ein zweiatomiges Molekül, so erfolgt eine Trennung in zwei Atome (Beispiel $J_2 \rightarrow J + J$). Handelt es sich um ein mehratomiges Molekül, so kann dieses in verschiedene Produkte dissoziiert werden, z. B. in ein oder mehrere Atome + Restmolekül (Beispiel $CO_2 \rightarrow C + O_2$), in einfachere Moleküle (Beispiel $(CN)_2 \rightarrow CN + CN$), in Atome (Beispiel $HgCl_2 \rightarrow Hg + Cl + Cl$). Diese Beispiele sind teilweise nicht näher untersuchte Prozesse, sie sollen nur zur Veranschaulichung der verschiedenen Möglichkeiten dienen. Betrachtet man die Spaltungsprodukte eines Dissoziationsvorganges, so können diese normale Atome bzw. normale Moleküle sein, sie können aber auch angeregte oder ionisierte Gebilde sein.

Bestimmungsmethoden mit Ausnahme der spektroskopischen. Zur Bestimmung von Dissoziationsarbeiten sind eine Anzahl von Methoden ausgearbeitet worden. Die kalorimetrischen Methoden laufen auf eine Bestimmung der Verbindungswärme bzw. der Verbrennungswärme hinaus, aus der man die Verbindungswärme dann rechnen kann. Sehr zahlreich sind die Methoden, in denen Gasgleichgewichte studiert werden. Aus der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur kann die Dissoziationsarbeit ermittelt werden. Dabei können die Atomkonzentrationen anstatt durch Druckmessungen auch spektroskopisch festgestellt werden. Wenn eine Entropieberechnung möglich ist, genügt die Bestimmung des Gasgleichgewichtes bei einer einzigen Temperatur, um die Dissoziationsarbeit zu berechnen. Zu bedenken ist, daß man oft nicht eine einfache Reaktion zu berücksichtigen hat, sondern daß sich an diese Folgereaktionen anschließen. Durch Kombination der nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Wärmetönungen kann man aus thermochemischen Gleichungen manchmal weitere Dissoziationsarbeiten berechnen.

Um zu einer Abschätzung der Dissoziationsarbeiten von homöopolaren Bindungen wie $C-H$, $C-C$, $C=C$, $C \equiv C$, $C-N$, $C=N$, $C \equiv N$

usw. zu kommen, macht man in der organischen Chemie die Annahme, daß die gesamte Trennungsarbeit eines komplizierten aus derartigen Radikalen bestehenden Moleküls sich rein additiv aus den Trennungsarbeiten der einzelnen Bindungen zusammensetzt. Man bestimmt beispielsweise die atomare Bildungswärme von Methan



und sagt, daß für jede C—H Bindung $\frac{1}{4}$ dieses Wertes oder 92000 cal für die Dissoziationswärme anzusetzen ist.

Um die chemisch bestimmten Trennungsarbeiten in Einklang mit der obigen Definition zu bringen, müssen sie auf den absoluten Nullpunkt bezogen werden, da die bei höheren Temperaturen ermittelten Werte noch die Wärmeenergie² der Atome bzw. Moleküle enthalten.

Als eine weitere Methode, nach der eine Bestimmung oder wenigstens eine Abschätzung der Dissoziationsarbeit möglich ist, ist die Elektronenstoßmethode zu nennen. Es gelingt dabei manchmal, aus den zu den verschiedenen Stoßprozessen erforderlichen Energien auf die Größe der Dissoziationswärme zu schließen, insbesondere, wenn diese Untersuchungen mit einer $\frac{e}{m}$ Bestimmung der Stoßprodukte verknüpft sind. Ich nenne als ein Beispiel die neueren Arbeiten von HOGNESS und LUNN (1).

Endlich sind noch theoretische Betrachtungen zu erwähnen, nach denen in einigen Fällen eine ungefähre Berechnung der Dissoziationsarbeit möglich ist. BORN und HEISENBERG (2) haben modellmäßig die Energie, die frei wird, wenn gasförmige Ionen sich zu Gasmolekülen vereinigen, berechnet unter Berücksichtigung der einseitigen Polarisierung der Ionen. Der Vergleich der so abgeschätzten Bildungswärmen der binären heteropolaren Moleküle des Dampfzustandes mit aus der Erfahrung berechneten Werten ist befriedigend.

Die Mängel der genannten experimentellen Methoden sind allgemein bekannt. Die kalorimetrischen Verfahren besitzen keine sehr große Genauigkeit und das Studium der Gasgleichgewichte verlangt oft hohe Temperaturen. Selbst die Explosionsmethode, die diesem Bedürfnis am weitesten entgegenkommt, ist bei Gasen mit sehr hoher Dissoziationsarbeit nicht mehr anwendbar. Die Elektronenstoßmessungen geben nur ungefähre Werte und ebenso die theoretischen Überlegungen, die obendrein nur auf eine bestimmte Klasse von Fällen anwendbar sind.

¹ Die Dissoziationsarbeit von H_2 wurde aus den neuen spektroskopischen Daten entnommen, siehe S. 90.

² Unter Wärmeenergie ist in diesem besonderen Falle nicht nur Translations-, sondern auch Anregungsenergie verstanden.

So ist es außerordentlich wichtig, daß das Verständnis für Atom- und Molekülspektren in den letzten Jahren einen solchen Fortschritt erfahren hat, daß in vielen Fällen und auch gerade in solchen, in denen die oben erwähnten Methoden versagen, eine Festlegung der Dissoziationsarbeit aus optischen Daten mit fast spektroskopischer Genauigkeit möglich ist.

Spektroskopische Bestimmung der Dissoziationswärme.

Allgemeines über Dissoziation durch Lichtabsorption. Versuche, aus Molekülspektren, den Bandenspektren, etwas über die Dissoziationsarbeit von Molekülen zu erfahren, sind von Photochemikern und Physikern schon vielfach unternommen worden. Wir lassen im folgenden die photochemischen Betrachtungen fort und bringen von den Untersuchungen, in denen aus der Struktur der Spektren auf die Dissoziationsarbeiten geschlossen wird, im wesentlichen nur diejenigen, bei denen die theoretischen Grundlagen schon genügend gesichert sind. Es kann z. B. auf das von V. HENRI gesammelte wertvolle Material, zu dessen Auswertung es noch weiterer theoretischer Erkenntnisse bedarf, hier nur hingewiesen werden.

Die Bandenspektren entstehen dadurch, daß außer den Elektronensprüngen, die Veranlassung zu den Atomspektren geben, bei den Molekülen noch Schwingungen der Kerne gegeneinander sowie Rotationen des gesamten Moleküls vorhanden sind. Infolgedessen sind die Molekülspektren viel komplizierterer Natur als die Atomspektren. Wegen der theoretischen Darstellung ihrer Gesetzmäßigkeiten sei auf den Artikel von KRATZER in diesen Ergebnissen Band I verwiesen. Sind nur Rotationen des Moleküls vorhanden, so entstehen die Rotationsspektren (Dipolmoleküle; äußerstes Ultrarot); die Kombination von Kernschwingung und Rotation liefert die Rotationsschwingungsspektren (Dipolmoleküle; Ultrarot); kommt dazu noch ein Elektronensprung, so haben wir Elektronenbanden vor uns. (Sichtbar bis Vakuumultraviolett.) Wir wollen uns nun die Dissoziation eines Moleküls bei Anregung dieser drei verschiedenen Bewegungsformen überlegen. Der Einfachheit halber wollen wir die Betrachtungen an zweiatomigen Molekülen durchführen.

Zuerst betrachten wir den Fall der Dissoziation eines Moleküls durch Zuführung von Rotationsenergie. Dabei möge das Molekül im Normalzustand der Elektronen- und der Kernschwingung sein. Jede genügende Energiezufuhr sollte prinzipiell zu einer Dissoziation führen, d. h. dem Molekül soviel Schwungenergie verleihen können, daß die Zentrifugalkraft der Dissoziationsarbeit entspricht. Praktisch läßt sich hingegen durch Lichtabsorption eine Spaltung des Moleküls nicht erreichen, da bei Molekülen mit elektrischem Moment immer nur ein Rotationsquant absorbiert werden kann und Moleküle ohne elektrisches Moment ihre Rotationsenergie durch Absorption überhaupt nicht steigern können.

Betrachten wir nun die Möglichkeit der Dissoziation durch Zuführung von Schwingungsenergie, wobei das Elektronensystem des Moleküls im Normalzustand sein möge. Ob die Rotation im Normalzustand (energetisch tiefster Zustand der Rotation) ist, ist für unsere Überlegung gleichgültig. Auch in diesem Falle ist es prinzipiell möglich, z. B. durch Temperatursteigerung (die Energiezufuhr durch Lichteinstrahlung wird auch hier gesondert betrachtet) die Schwingung so zu verstärken, daß das Molekül in zwei Atome gespalten wird. Anders ist es, sowie wir dieses durch Lichtabsorption zu erreichen versuchen. Ein nichtpolares Molekül kann dadurch seine Schwingungsenergie überhaupt nicht verstärken, da es kein elektrisches Moment besitzt. Ein polares Molekül z. B. ein solches, in dem ein positives und ein negatives Ion gegeneinander schwingen, kann als anharmonischer Oszillator aufgefaßt werden. Ein derartiges System kann zwar theoretisch mehr als ein Schwingungsquant absorbieren, jedoch nimmt die Intensität mit wachsender Änderung der Schwingungsquantenzahl so stark ab, daß praktisch nur die ersten Schwingungen absorbiert werden. Das bedeutet, daß eine Dissoziation durch Absorption von Schwingungsenergie nicht erreicht werden kann. Eine stufenweise Absorption bis zur Dissoziation ist zwar denkbar, kann aber praktisch nicht verwirklicht werden.

Als dritten Fall betrachten wir die gemeinsame Zuführung von Elektronen- und Schwingungsenergie, um ein Molekül zu dissoziieren. Von gleichzeitiger Übertragung der Rotationsenergie soll hier abgesehen und diese später betrachtet werden. Dies ist nun derjenige Fall, der auch durch Lichtabsorption verwirklicht werden kann, da dabei gemeinsam mit einem Elektronensprung beliebig viele Schwingungsquanten in einem Elementarakt übertragen werden können. Im Gegensatz zu dem vorher besprochenen Fall der reinen Rotationsschwingungsspektren finden hier die Übergänge in vielen Fällen mit erheblicher Wahrscheinlichkeit statt. Theoretisch finden diese Intensitätsverhältnisse ihre Erklärung durch Betrachtungen von FRANCK (3). Sie können am einfachsten an der folgenden Abbildung erläutert werden, die die Verhältnisse bei der Koppelung der Änderung des Elektronensystems mit der Änderung der Schwingungsenergie darstellt. Die Lichtabsorption bewirkt primär einen Quantenübergang des Elektronensystems, der praktisch so rasch erfolgt, daß während der Übergangszeit die schweren Atommassen ihre relative Lage zueinander nur unmerklich ändern. Dadurch wird dem Kern eine potentielle Energie übermittleit, die eine Vergrößerung oder Verkleinerung der bereits vorhandenen bedeutet. Es findet ja bei der molekularen Schwingung ein steter Übergang von potentieller und kinetischer Energie ineinander statt. Abb. 1 stellt die Abhängigkeit der potentiellen Energie u der Kerne von dem Kernabstand r dar. Im Diagramm 1 gibt die unterste mit n bezeichnete Kurve einen möglichen Verlauf der potentiellen Energie im Normal-

zustand des Elektronensystems an. Sie ist im Minimum, wenn das System nicht schwingt. Die Ruhelage der Atome des Moleküls ist durch den Abstand r -Minimum gegeben. Schwingt das Molekül um die Ruhelage, so steigt die potentielle Energie bei dem Teil der Schwingung, in dem die Atome sich nähern, schneller an als dort, wo sie sich voneinander entfernen. Trennen sich die beiden Atome des Moleküls auf Grund des Auseinanderschwingens, dann ist die potentielle Energie bis auf den Betrag der Dissoziationsarbeit gewachsen. (Das ist der vorhin besprochene Fall, der durch Lichtabsorption ohne Elektronensprung nicht verwirklicht werden kann.) Gehen wir nun zur Kurve a über, die die potentielle Energie darstellt, nachdem das Elektronensystem in einen angeregten Zustand übergegangen ist. Es ist hier als Beispiel der Fall einer Schwächung der Bindungsenergie gewählt. Das bedeutet eine Verkleinerung der Dissoziationsarbeit und eine Verschiebung der Ruhelage zu größeren Werten von r . Suchen wir in Kurve a die

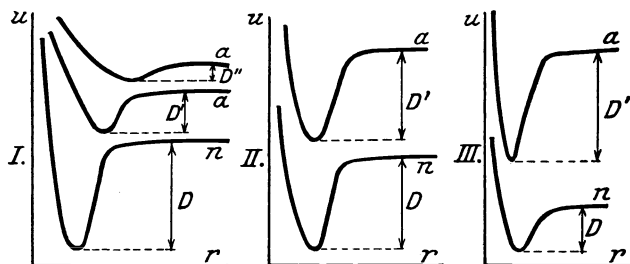


Abb. 1. Entnommen aus J. FRANCK: Zeitschr. f. physikal. Chem. 120, 144. 1926.

Stelle auf, die den gleichen Wert von r hat, wie das Potentialminimum der Kurve n , so entspricht sie einer Energie des Systems, die bereits größer als die Dissoziationsarbeit D' ist. Das bedeutet eine Trennung des Moleküls in zwei Atome, die mit kinetischer Energie auseinanderfahren. Die Lichtabsorption, d. h. der Übergang des Systems vom Normalzustand in den angeregten Zustand war in diesem Falle mit großer Änderung der Bindungskräfte und damit der Schwingungsenergie verknüpft. Noch extremere im gleichen Sinn liegende Verhältnisse zeigt die nächste Kurve.

Diagramm II veranschaulicht den Fall sehr kleiner Änderung der Kernschwingungsenergie, da sich die Größe der Dissoziationsarbeit praktisch nicht ändert.

Im Diagramm III findet durch Lichtabsorption eine Verstärkung der Bindungskräfte im angeregten Zustand statt, d. h. eine Vergrößerung der Dissoziationsarbeit. Ob bei Änderung der Bindung beim Übergang in einen anderen Zustand die Schwingungsenergie wächst oder abnimmt, hängt naturgemäß sehr vom genauen Verlauf der Kurve der potentiellen Energie ab.

Damit hätten wir den möglichen Prozeß der Dissoziation auf Grund von Energiezufuhr durch Lichtabsorption in seinen wesentlichen Zügen gekennzeichnet. Es erheben sich jetzt zwei weitere Fragen. Wie äußert sich das eben besprochene Verhalten der Moleküle in den Spektren? Zu welchen Dissoziationsprodukten führt der einzelne Prozeß?

Um die erste Frage beantworten zu können, sehen wir uns Spektren verschiedener Moleküle an. Als erstes Beispiel möge das Absorptionsspektrum des Jodmoleküls dienen, das im sichtbaren Spektralgebiet liegt und dessen Anfangszustand der Normalzustand des Elektronensystems und der Kernschwingung ist. Eine schematische Darstellung des zuerst von P. PRINGSHEIM (4) und ausführlich von R. MECKE (5) untersuchten Spektrums gibt Abb. 2.

Es ist dabei von jeder Bande nur die Kante eingetragen, da die Rotationen, die die Struktur jeder Einzelbande bedingen, für unsere Betrachtungen unwesentlich sind. In der Abbildung sieht man eine lange Reihe Bandkanten, die von langen nach kurzen Wellen immer näher zusammenrücken und schließlich in ein kontinuierliches Absorptionsspektrum übergehen. Vergleicht man die Größe der

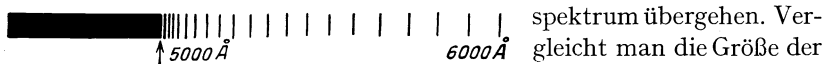


Abb. 2. Entnommen aus J. FRANCK: Zeitschr. f. physikal. Chem. **120**, 144. 1926.

schwingungsquanten, die sich aus dem obigen Absorptionsspektrum für einen angeregten Zustand ergeben, mit denen im Normalzustande, die man aus Resonanzfluoreszenzuntersuchungen erhält, so ergibt sich, daß mit der Anregung die Größe der Schwingungsquanten in diesem Falle stark abnimmt. Da die Eigenfrequenz eines schwingenden Systems mit abnehmender Stärke der Bindung abnimmt, so folgt hieraus, daß durch Lichtabsorption eine starke Lockerung der Bindung des Jodmoleküls stattgefunden hat. Unser Spektrum ist also ein Beispiel für Diagramm I von Abb. 1. Der Abstand zwischen den einzelnen Schwingungsquantenzuständen wird immer kleiner, sie konvergieren zu einer Grenze, die bei 4995 Å liegt, ähnlich wie die Atomlinien einer Absorptionsserie zu einer Seriengrenze konvergieren. Die Analogie geht noch weiter. Ebenso wie sich an die Seriengrenze der Atomlinien ein Kontinuum anschließt, schließt sich an die Konvergenzgrenze unserer Jodbanden ein kontinuierliches Gebiet an. Die Analogie führte FRANCK zu der Erklärung, daß wie die Atomlinienkonvergenz einem Zerfall des Atoms in ein Elektron und ein Ion entspricht, so entspricht die obige Molekülbandenkonvergenz einem Zerfall des Jodmoleküls in Atome¹; ferner wie das an die Serienkonvergenz anschließende Kontinuum einem Zerfall des Atoms entspricht, bei dem sich die beiden Partner Elektron und Ion

¹ Schon MULLIKEN (Phys. Rev. **25**, 509, 1925) hatte vermutet, daß der Beginn des Kontinuums im Jodspektrum etwas mit der Dissoziation des Jodmoleküls zu tun hat; doch fand er nicht die richtigen energetischen Zusammenhänge.

mit kinetischer Energie trennen, so bedeutet das an die Bandenkonvergenz anschließende Kontinuum eine Dissoziation des Moleküls in zwei mit Translationsenergie auseinanderfahrende Partikel. Daß diese Hypothese zu Recht besteht, hat DYMOND (6) zeigen können, indem er feststellte, daß die Möglichkeit, Molekülfluoreszenz im Jod anzuregen, plötzlich aufhört bei Bestrahlung mit Wellenlängen, die jenseits der Konvergenzstelle liegen und in das kontinuierliche Absorptionsgebiet dieses Spektralbereiches fallen. Die Absorptionsfähigkeit des Jods hört indessen nicht auf. Das bedeutet, daß von der Bandenkonvergenzstelle ab Dissoziation des Moleküls eintritt.

Als zweites Beispiel wählen wir die Emissionsbanden von SiN, deren O—O Bande bei 4100 \AA liegt und bei denen die Änderung des Schwingungsquantums, also der Stärke der Bindung beim Übergang vom Anfangs- in den Endzustand außerordentlich gering ist. Die Hauptintensität haben diejenigen Übergänge, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl nicht ändert, wie wir es bei einem Beispiel erwarten würden, das dem Diagramm II in Abb. 1 entspricht. Ein anderes Beispiel sind die violetten CN-Banden, bei denen man auch einen kurzen Bandenzug beobachtet und die ein gleiches Verhalten zeigen. Bei etwas größerer Änderung der Bindung, wie bei den AIO-Banden werden dann Übergänge mit kleiner Änderung der Schwingungsquantenzahl wahrscheinlich.

Als Beispiel für Diagramm III in Abb. 1 seien Absorptionsbanden des Stickoxyds NO genannt und zwar die sogenannte dritte positive Stickstoffgruppe. Hier findet beim Übergang vom Normalzustand in den angeregten Zustand eine Vergrößerung des Schwingungsquantums, also eine Verfestigung der Bindung statt. Wir werden später sehen, daß in der Tat eine Vergrößerung der Dissoziationsarbeit stattfindet.

Aus den Beispielen geht hervor, daß große Änderung des Schwingungsquantums verbunden ist mit dem Auftreten einer langen Serie, geringe Änderung mit dem einer kurzen Serie. Im Falle von J_2 bestand die Änderung in einer starken Lockerung der Bindung; hier ist es möglich, das Jodmolekül durch Lichtabsorption in zwei Atome zu zerspalten. Die genannten Beispiele können wir als Vertreter von bestimmten Bandentypen auffassen, wie CONDON (7) gezeigt hat, indem er die FRANCKschen Überlegungen mathematisch gefaßt und erweitert hat. Aus seinen Betrachtungen ergibt sich fast quantitativ die Intensitätsverteilung in den oben erwähnten Spektren von SiN, CN, AIO. Ferner folgt aus seiner Arbeit, daß es zwei verschiedene Gebiete wahrscheinlichster Übergänge gibt, wenn man von einem schwingenden Molekül als Anfangszustand ausgeht. Sie entsprechen den Werten von r in den obigen Kurven an den Umkehrpunkten der Schwingung. Hier haben die Kerne die kleinste Geschwindigkeit, werden also in diesen Lagen am häufigsten im Moment eines Überganges anzutreffen sein.

Wir hatten gesehen, daß im Falle des Jods die Konvergenzstelle des Absorptionsbandenspektrums dahin gedeutet war, daß sie einem Zerfall des Jodmoleküls in zwei Atome entspricht. Wir kommen damit zu der zweiten Frage: In welchem Zustande befinden sich die Dissoziationsprodukte nach stattgehabter Dissoziation? Wir wissen, daß es normale, angeregte oder ionisierte Partikel sein können. Es kommt also darauf an, entscheiden zu können, welcher Fall beim einzelnen Prozeß vorliegt.

Wir wollen als Beispiel das vorhin erwähnte Absorptionsbandenspektrum des Jods weiter betrachten. Die Konvergenzstelle liegt bei 4995 \AA , was einer Energie von $2,47$ Volt entspricht. Die thermisch bestimmte Dissoziationsarbeit des Jodmoleküls ist $1,5$ Volt. Entspricht die Konvergenzstelle einer Dissoziation des Jodmoleküls, so entsteht die Frage, in welcher Weise dabei die Überschußenergie von etwa 1 Volt verwandt wird. Sie könnte zur Anregung eines Jodatoms dienen. Der Normalzustand im Jod entspricht einem 2P_2 -Term. Für das angeregte Atom kommt nur der metastabile 2P_1 -Term in Frage, da die anderen Anregungsstufen viel höher liegen. FRANCK (2) hatte aus der bekannten Aufspaltung der P -Terme des Neonions diejenige des Fluors durch Division mit 4 und daraus wieder diejenige des Jods proportional dem Quadrate der Kernladungen abgeschätzt und $0,9$ Volt gefunden, was mit dem obigen Betrag von 1 Volt innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Die Hypothese wurde zur Gewißheit, als TURNER (8) die Termdifferenz $2{}^2P_2 - 2{}^2P_1$ der Bogenspektren der Halogenatome spektroskopisch feststellte und für Jod den Wert $0,937$ Volt fand.

Als ein anderes Beispiel betrachten wir das Verhalten des NaJ-Moleküls bei Bestrahlung mit Licht kurzwelliger als $\lambda 2500 \text{ \AA}$. Es zeigt sich, daß dadurch das Auftreten der D -Linienfluoreszenz zu erhalten ist. Es liegen darüber Arbeiten von TARENIN (9) und KONDRATJEW (10) vor. TARENIN hatte, wie es bei dem damaligen Stand der Erkenntnisse natürlich war, vermutet, daß bei diesem Versuch ein angeregtes NaJ-Molekül entsteht, dessen Anregungsenergie größer ist als die Summe von Dissoziationsarbeit im Atome und Anregungsenergie des Na-Atoms. Bei Zusammenstößen sollte es dann in ein normales Jod- und ein angeregtes Natriumatom zerfallen. Dabei ging er so vor, daß er den absorbierten Energiebetrag berechnete, davon die Anregungsenergie der D -Linien abzog und eine Dissoziationsarbeit bekam, die mit der aus chemischen Angaben geschätzten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. KONDRATJEW konnte zeigen, daß der Zerfall des Natriumjodidmoleküls bei Belichtung mit Wellenlängen $< \lambda 2500 \text{ \AA}$ in ein normales Jod- und ein angeregtes Natriumatom nicht stufenweise, sondern in einem Elementarakte stattfindet. In der Tat ist auch das Absorptionsspektrum in diesem Gebiet kontinuierlich.

Im Falle des Jodmoleküls schloß sich das betrachtete Kontinuum an eine Bandenkonvergenzstelle an. Bei den Alkalihalogeniden sind

Absorptionskontinua ohne anschließende Banden bekannt, zu denen das eben erwähnte gehört. FRANCK, KUHN und ROLLEFSON (3) deuten diese Kontinua in derselben Weise wie das kontinuierliche Absorptionsgebiet beim Jod. Die Änderung der Bindung ist bei diesen Anregungsprozessen so stark, daß Übergänge mit merklicher Wahrscheinlichkeit nur in das Spektralgebiet erfolgen, in welchem die übertragene Schwingungsenergie größer ist als die Dissoziationsarbeit des betreffenden Anregungszustandes. Daher fällt das diskontinuierliche Bandenspektrum fort. Die verschiedenen Kontinua entsprechen Dissoziationen in verschieden angeregte Dissoziationsprodukte. Das langwelligste Kontinuum entspricht dem Zerfall in zwei normale Atome. Der Elektronensprung, mit dem die Übertragung der Schwingungsenergie gekoppelt ist, ist der Übergang eines Elektrons vom Anion zum Grundzustand des Kations.

Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, wie in den bisher besprochenen Arbeiten vorgegangen wurde. Die Einführung einer Hypothese und die Kenntnis der chemisch bekannten Dissoziationsarbeit hatte die Analysierung der Dissoziationsprodukte in den verschiedenen Prozessen ermöglicht. Dabei war Jod ein Beispiel für ein homöopolares und NaJ ein Beispiel für ein heteropolares Molekül.

Jetzt wollen wir unseren Standpunkt umkehren und rückwärts aus Bandenkonvergenzstellen Dissoziationsarbeiten ausrechnen. Bei Molekülen, bei denen diese aus anderen Methoden bekannt sind, liefert unser Verfahren nichts wesentlich Neues, jedoch legt es die Dissoziationsarbeit mit erheblich größerer Genauigkeit fest. Bei anderen Molekülen liefert es jedoch die erste und manchmal einzige Bestimmung der Dissoziationsarbeit. Darüber hinaus wird sich aus diesen und aus der Kenntnis über den Zustand der Dissoziationspartner ein Schluß auf die Art der Bindung in dem betreffenden Molekül ziehen lassen. Auf diesen letzten Punkt wollen wir aber nur ganz kurz eingehen und dem ersten unser Hauptinteresse zuwenden.

Methode der Konvergenzstellen. Bandenkonvergenzstelle mit Kontinuum, Extrapolation, Kontinuum ohne Konvergenz. Da nach dem bisher Gesagten eine Bandenkonvergenzstelle mit anschließendem Kontinuum in einem Absorptionsspektrum im allgemeinen einer Dissoziation des betreffenden Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom entspricht, wird man die Molekülspektren auf das Auftreten derartiger Konvergenzstellen hin untersuchen. Eine Absorptionsuntersuchung liefert also die Energie, die dem Beginn des Kontinuums bzw. der Bandenkonvergenzstelle entspricht. Kennt man noch die Dissoziationsprodukte, d. h. ihren Anregungszustand, so ist damit die Dissoziationsarbeit gegeben. Die Anregungsenergie der Atome kann nun ein Fluoreszenzversuch liefern, wenn es sich dabei um die Anregung gewöhnlicher, d. h. nicht metastabiler Terme handelt. Diese *experimentelle* Entscheidung ist nicht möglich, wenn das angeregte Atom sich in einem

metastabilen Zustand befindet. Besitzt das Atom nur einen metastabilen Term, so ist der Fall klar. Besitzt es mehrere, so ist ein eindeutiges Ergebnis ohne eine bereits vorhandene Abschätzung der Dissoziationsarbeit aus anderen Daten oft nicht möglich.

Bandenkonvergenzstellen und Kontinua treten in *reiner* Umkehrung der eben beschriebenen Prozesse naturgemäß auch in Emission auf, sind jedoch sehr selten, da die Anfangsbedingungen (Zusammenstoß zwischen normalen und angeregten Atomen mit kinetischer Energie) nur bei hoher Temperatur erfüllt sind. Dagegen treten Konvergenzstellen und Kontinua in Emission häufiger auf bei Nichtgleichgewichten, wenn der Ausgangszustand ein angeregter *Molekülzustand* ist. Abb. 3, in der das Schema der Termdarstellung statt der Potentialkurve von Abb. 1 gewählt ist, möge das veranschaulichen. Übergänge vom Normalzustand N nach den Schwingungszuständen $A_1, A_2 \dots A_n$ des angeregten Zustandes A , wo A_n dem Beginn des Kontinuums entsprechen möge, ergeben den bisher besprochenen Bandenzug mit Konvergenzstelle und anschließendem Kontinuum in Absorption. Entsprechend finden in Emission Übergänge von $A_n, A_{n-1} \dots A_1, A$ statt nach $N_n, N_{n-1} \dots N_1, N$ statt, wobei die verschiedenen N die Schwingungsquantenzustände des Grundzustandes bis zum Kontinuum bedeuten. In diesem Falle sollte man die Dissoziationsarbeit des Grundzustandes direkt bekommen. Die Analyse ist hier jedoch

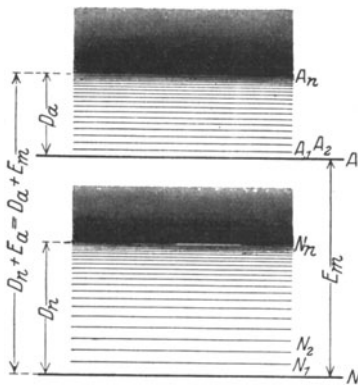


Abb. 3.

ziemlich schwierig, da wir im allgemeinen nicht einen Anfangszustand, wie wir es beim Absorptionsversuch einrichten können, haben, sondern die ganze Reihe der Schwingungszustände A . Unter bestimmten Bedingungen kann man einen A -Wert als Anfangszustand herausgreifen, sei es durch monochromatische Lichtanregung (Resonanzfluoreszenzzüge), sei es durch elektrische Entladung. (Dafür siehe später H_2 als Beispiel.)

Die in den bisherigen Beispielen benutzten energetischen Beziehungen kann man am Schema der Abb. 3 bequem ablesen. Die Bandenkonvergenzstelle im Absorptionsspektrum entspricht einer Energie, die die Summe von Dissoziationsarbeit D_n in normale Atome und Anregungsenergie E_a eines (oder beider) Atome ist. In Abb. 3 ist der Energiebetrag $NA_n = D_n + E_a$. Hier ist wiederum $D_n = NN_n$. Außerdem ist aber NA_n gleich der Anregungsenergie E_m des Elektronensprungs im Molekül + Dissoziationsarbeit des angeregten Zustandes D_a , d. h. $NA_n = D_a + E_m$. Hierbei ist $D_a = AA_n$ und $E_m = NA$. Es folgt

$$D_n + E_a = D_a + E_m.$$

Ist es also möglich, drei dieser Größen aus dem Experiment zu bestimmen, so ist damit die vierte gegeben.

Die gleichen Beziehungen gelten auch, wenn es sich nicht um einen angeregten, sondern um einen ionisierten Molekülzustand handelt. Dieser Kreisprozeß ist vielfach von BIRGE und SPONER (11) benutzt worden. Es gilt dann

$$D_n + J_a = D_i + J_m,$$

wo J_a = Ionisierungsarbeit des neutralen Atoms,
 J_m = " " " " Moleküls,
 D_n = Dissoziationsarbeit " " " (wie oben)
 D_i = " " " ionisierten "

bedeutet.

Leider sind Bandenkonvergenzstellen mit anschließendem Kontinuum bisher in nicht vielen Fällen bekannt, was daran liegt, daß die früher erwähnten Bedingungen (entsprechende Größe der Änderung der Bindung) bei vielen Molekülen nicht erfüllt sind. Hingegen erhält man oft einen mehr oder weniger langen Bandenzug und wir wollen untersuchen, ob uns das nicht vielleicht auch schon etwas für unser Problem nützen kann. Die in der Einleitung erwähnten Verfahren versagen bei so vielen Molekülen, daß auch eine ungefähre Bestimmung ihrer Dissoziationsarbeit bereits von großem Wert sein würde. Die folgende Betrachtungsweise ist einer Arbeit von BIRGE und SPONER (11) entnommen.

Die Schwingungsfrequenzdifferenzen ω_n in Abb. 3 zwischen benachbarten Niveaus nehmen ab, bis $\omega_n \cong 0$ bei A_n oder bei N_n ist. Die Indexpzahlen 1 bis n entsprechen den verschiedenen Quantenzahlen n .

Stellt man die mechanische Schwingungsfrequenz $\omega_n = \frac{1}{h} \frac{\partial E}{\partial n}$ als Funktion der Schwingungsquantenzahl n dar, so ist in sehr vielen Fällen die entsprechende Kurve streng linear, soweit man sie experimentell verfolgen kann. In einigen Fällen wächst die Neigung mit zunehmendem n , selten aber nimmt sie ab. Extrapoliert man die Kurve bis $\omega_n = 0$, so ergibt sich für den Grenzwert der Schwingungsenergie

$$E_n = h \int_0^{n_0} \omega_n dn,$$

wo $\omega_n \cong 0$ ist für $n = n_0$. E_n kann durch graphische Integration der $\omega_n = f(n)$ -Kurve gefunden werden. Schon TARTAKOWSKY (12) hatte versucht, einen Grenzwert n_0 der Schwingungsquantenzahl n zu berechnen, nur hatte er ihn nicht in Zusammenhang mit der Dissoziationsarbeit gebracht. Sein Ansatz gibt die Verhältnisse nicht in genügender Annäherung wieder. Die von ihm berechneten Werte stimmen mit denen, die durch lineare Extrapolation der Schwingungsquanten gewonnen werden, gar nicht überein. Das ist verständlich, da

KRATZER (13) bemerkte, daß sein Ansatz aus theoretischen Gründen nicht allgemein gültig sein kann. Er zeigte, daß Moleküle mit einem Kraftgesetz, das in der Nähe großer Kernabstände r mit einem Glied prop. $\frac{1}{r^2}$ oder $\frac{1}{r}$ beginnt, wohl einen Grenzwert der Schwingungsenergie besitzen (welcher der Dissoziationsarbeit des betreffenden Zustandes entspricht), daß dieser aber nicht bei endlichen Quantenzahlen n zu liegen braucht. Während also E_n für solche Moleküle beschränkt ist, ist n unbeschränkt (siehe auch die weitere Durchrechnung dieser Ansätze bei LUDLOFF) (14). Abb. 4 stellt in Kurve (a) diesen Fall dar. Beginnt die Potenzreihe, die das Kraftgesetz darstellt, jedoch mit $\frac{1}{r^3}$ oder noch höherer Potenz, dann sind E_n und die Grenzquantenzahl n_0 endlich.

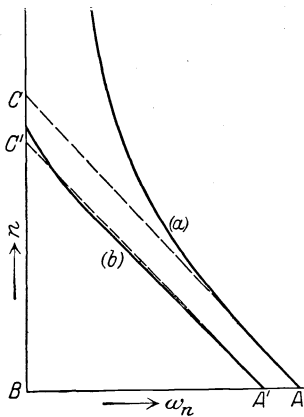


Abb. 4. Entnommen aus R. T. BIRGE und H. SPONER, Phys. Rev. 28, 260, 1926.

Dieser Fall ist in Kurve (b) veranschaulicht, die immer die n -Achse schneiden muß, mag sie auch von irgendeiner Stelle ab durch eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Neigung von einer Geraden abweichen. Dabei sei noch einmal darauf hingewiesen, daß für den Grenzwert der Quantenzahl die Schwingungsfrequenz ω_n Null sein kann, aber nicht muß. Sie kann auch einen kleinen endlichen Wert haben. Das bedeutet, daß die Extrapolation nicht notwendigerweise bis $\omega_n = 0$ durchgeführt werden muß. Wir können es auch so ausdrücken: Es ist denkbar, daß ein Kontinuum sich auch an einen bei endlichen, aber kleinen Schwingungsfrequenzdifferenzen abbrechen-

den Bandenzug anschließt. Der Fall der Kurve (b) stellt nun angenähert die Verhältnisse in einem homöopolaren Molekül dar. Das bedeutet, daß wir bei derartigen Molekülen mit einigem Vertrauen die Konvergenzstelle aus einer vorhandenen Bandenserie extrapolieren dürfen, um einen ungefähren Wert für die Dissoziationsarbeit zu bekommen. Handelt es sich hingegen um Moleküle, bei denen das erste Kraftgesetz erfüllt ist, dann ist eine solche Extrapolation unzulässig. Nun ist aber öfters gar nicht zu übersehen, welches Kraftgesetz gilt. Es ist auch denkbar, daß für gewisse Kernabstände das eine gilt, daß es aber für zunehmende Entfernung in das andere Gesetz übergeht. In solchen Fällen entscheidet am besten der Erfolg über die Zulässigkeit der Extrapolation.

Ein paar Worte seien am Schluß dieses Abschnittes noch gesagt über die Schätzung der Dissoziationsarbeit aus einem Kontinuum ohne vorherige Bandenkonvergenz, wie wir es schon für die Alkalihalogenide erwähnt hatten. Wir können das nicht als Bestimmungsmethode ansprechen, da man für diesen Fall bereits aus anderen Quellen die Disso-

ziationswärme kennen muß. Das heißt, wir können zwar solche Kontinua als veranlaßt durch einen Dissoziationsprozeß *deuten*, wir können sie aber nicht umgekehrt zur Bestimmung von unbekanntem Dissoziationsarbeiten benutzen.

Nachdem wir das Prinzipielle zur Methode der Konvergenzstellen erläutert haben, wenden wir uns nun zu den Resultaten, die sie bisher geliefert hat. Dabei soll in den einzelnen Fällen gleichzeitig auf das Experimentelle, soweit es methodisch Neues bringt, eingegangen werden.

Ergebnisse. (Atommoleküle und Ionenmoleküle.)

Nichtpolare Atommoleküle. Halogene. Die Absorptionsuntersuchung hat für Chlor, Brom und Jod das Auftreten von Bandenserien mit anschließendem Kontinuum ergeben. Das Absorptionsbandenspektrum des Jods im sichtbaren Spektralbereich war schon länger bekannt und genauer untersucht worden (4) und (5). Die Technik derartiger Untersuchungen ist wohl genügend bekannt. Die Deutung der Konvergenzstelle durch FRANCK (3) und ihre Bestätigung durch DYMOND (6) durch Untersuchung der Jodfluoreszenz sind bereits ausführlich erwähnt worden. KUHN (15) untersuchte dann auf Grund der neuen Gesichtspunkte die Absorptionsspektren von Brom und Chlor im sichtbaren Spektralbereich.

Tabelle I.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Wellenlänge der Konvergenzstelle	$h \cdot \nu_e$	$2^2P_2 - 2^2P_1$		D berechnet	D (therm.)
			FRANCK	TURNER		
Jod	4995 Å	2,469 V.	0,9 V.	0,937 V.	1,532 V. = 35,2 Kal.	34,5 Kal.
Brom	5107 Å	2,415 V.	0,4 V.	0,454 V.	1,961 V. = 45,2 Kal.	46,2 „
Chlor	4785 Å	2,577 V.	0,1 V.	0,109 V.	2,538 V. = 58,5 Kal.	57 „

Die Ergebnisse sind in Tabelle I, die der KUHNschen Arbeit entnommen ist, enthalten. Von den Dissoziationsprodukten ist das eine im normalen 2^2P_2 -, das andere im metastabilen 2^2P_1 -Zustand. Die Anregungsenergie entspricht also der Termdifferenz $2^2P_2 - 2^2P_1$. In Kolonne III der Tabelle I stehen die geschätzten Werte von FRANCK und in Kolonne IV die von TURNER spektroskopisch ermittelten. V enthält die optisch bestimmten Dissoziationsarbeiten und VI zum Vergleich die thermisch bestimmten. Wir können sagen, daß wir die Dissoziationsarbeiten der Halogene jetzt mit fast optischer Genauigkeit kennen.

Sauerstoff. Die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffs ist chemisch nicht bekannt. Aus Elektronenstoßmessungen kann sie zwischen 6,5 und 8 Volt geschätzt werden (1), während EUCKEN (16) sie auf Grund von

Überlegungen über die Schwingungsfrequenzen, die aus dem Temperaturanstieg der spezifischen Wärme erhalten werden können, auf 18,4 und später auf 9,1 Volt schätzte. Mit Hilfe der Methode der Konvergenzstellen ist es nun BIRGE und SPONER (11) gelungen, sie aus spektroskopischen Daten, die von LEIFSON (17) und HOPFIELD und LEIFSON (18) gewonnen worden waren, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ Volt anzugeben. Es handelt sich um ein Absorptionsbandensystem im äußersten Ultraviolett, das genau wie die Jodbanden nach einer Grenze konvergiert, an die ein kontinuierliches Absorptionsgebiet anschließt. Einige Banden dieses Systems hatte schon SCHUMANN gemessen. HOPFIELD und LEIFSON benutzten das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtquelle, das unter geeigneten Bedingungen — große Stromdichte, Drucke von 0,1—1 mm — sehr lichtstark zu erhalten ist. Als Spektrograph diente ein Vakuumgitterspektrograph. Das Absorptionsbandensystem, dessen langwelligerer Teil z. B. von FÜCHTBAUER und HOLM (19) gemessen worden ist und dessen weitere Glieder LEIFSON ausgemessen hat, erstreckt sich von λ 2025,96 Å bis λ 1756,7 Å. Die Quantenzahlen des angeregten Zustandes laufen dabei von $n' = 0$ bis $n' = 18$. Aus der Extrapolation der Konvergenzstelle ($n' = 21$) und der Lage des Kontinuums folgt, daß dieses 5 Ångström (0,02 Volt) hinter der letzten beobachteten Bande beginnt bei λ 1751 Å. Die Energie, die dieser Wellenlänge entspricht, ist $7,05 \pm 0,01$ Volt. Es ist jetzt nur noch zu entscheiden, wieviel Energie davon zur Anregung eines oder beider Sauerstoffatome verwandt wird. Nach HOPFIELD (20) entspricht der Normalzustand des Sauerstoffatoms einem Triplett *P*-Term mit den Aufspaltungen 0,01 und 0,02 Volt, der nächste Term darüber hat bereits 9,1 Volt Energie. Daraus sehen wir, daß das eine angeregte Sauerstoffatom (oder beide) in einem metastabilen *P*-Term des Grundniveaus sein muß. Selbst wenn wir den größten Grad der Unsicherheit einsetzen, sind wir berechtigt zu sagen, daß die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffmoleküls $7,02 \pm 0,05$ Volt beträgt.

Eine lineare Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes, die bis $n = 17$ bekannt sind [auf Grund der Interpretation der RUNGE-Banden (21) durch MULLIKEN], führt auf $n = 69$ und ergibt 6,7 Volt. Dies sei nur erwähnt, um auf die Fehlergrenzen einer derartigen linearen Extrapolation hinzuweisen.

Zur Bestimmung der Dissoziationsarbeit des ionisierten Moleküls O_2^+ kommt die erste negative Sauerstoffgruppe in Frage, die als unteren Zustand den Normalzustand des Molekülions hat. Hier ist ebenfalls kein Kontinuum bekannt. Die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes ergibt für *D* 6,46 Volt, die des angeregten Zustandes 6,49 Volt. Wir schließen, daß die Dissoziationsarbeit von O_2^+ in ein normales und ein ionisiertes Sauerstoffatom 6,5 Volt ist mit einem Fehler von einigen Zehntel Volt.

Wasserstoff. Die Dissoziationswärme des Wasserstoffs ist nach den verschiedenen Methoden bestimmt worden mit dem Erfolg, daß die Werte zwischen 70000 und 100000 cal. schwanken. Da der Wert sehr häufig benutzt wird zur Berechnung weiterer Wärmetönungen, in physikalischen und chemischen Kreisprozessen usw., ist es hier besonders zu begrüßen, daß das oben besprochene optische Verfahren nun zu einer genauen Festlegung dieser Atomkonstanten geführt hat. Wir haben zwei Arbeiten zu nennen, die das geleistet haben, eine von WITMER (22) und die andere von DIEKE und HOPFIELD (23).

WITMER hat einen Bandenzug des Wasserstoffviellinienspektrums analysiert, den LYMAN im Vakuumultraviolett zwischen 1650 und 1050 Å in einem Gemisch von viel Argon und wenig Wasserstoff in Emission erhalten hat. Der Bandenzug zeichnet sich durch besondere Einfachheit aus, so daß der Gang der Schwingungsquanten mit der Quantenzahl direkt daraus abgelesen werden kann. Die Banden gehen alle von einem Anfangszustand nach verschiedenen Endzuständen. Die Arbeit von DIEKE und HOPFIELD hat den Anfangszustand, den WITMER irrtümlich für den ersten Anregungszustand des nichtschwingenden Moleküls hielt, festgelegt. Darauf kommen wir gleich noch zu sprechen. WITMER hat nun die Reihe der Schwingungsfrequenzdifferenzen, die mit wachsender Quantenzahl stark abnehmen, extrapoliert auf den Wert $w_n = 0$ und hat gefunden, daß die Schwingungsenergie an dieser Stelle auf den Wert von 4,34 Volt gewachsen ist. Da er als Endzustand der Emissionsbanden den schwingenden Normalzustand hat, liefert die Extrapolation der Schwingungsquanten direkt die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffmoleküls, die er somit zu 4,34 Volt = 100000 cal. fand. Wir haben hier nach Abb. 3 ein Beispiel für Übergänge eines A -Zustandes nach verschiedenen N -Zuständen. Sogar das bei N_n einsetzende Kontinuum ist im Wasserstoff unter gewissen Bedingungen zu erhalten. Es ist nichts anderes als das kontinuierliche Spektrum (Literatur darüber siehe bei FRANCK und JORDAN, Anregung von Quantensprüngen), das mit so viel Erfolg als kontinuierliche Lichtquelle jetzt in Untersuchungen im Vakuumultraviolett verwandt wird. Seine ultraviolette Grenze ergibt wiederum die Arbeit von DIEKE und HOPFIELD, der wir uns nun zuwenden.

In dieser Untersuchung wird das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs studiert. Mit ein paar Worten sei auf das Experimentelle eingegangen. Da Wasserstoff in einem Spektralbereich absorbiert, für den Flußspat nicht mehr durchlässig ist, konnten keinerlei Fenster zwischen Lichtquelle und Absorptionsgefäß verwandt werden. Als dieses diente der ganze Spektrograph, der von dem Entladungsrohr nur durch den Spalt getrennt war. Das Entladungsrohr war nach den Angaben von LYMAN angefertigt. LYMAN hat nämlich gefunden, daß man bei Entladung einer starken Kapazität durch ein Entladungsrohr mit einer

Kapillaren ein kontinuierliches Spektrum erhält, das sich bis ins äußerste Ultraviolett (900 Å) erstreckt. Spektrograph und Entladungsrohr wurden durch zwei getrennte Pumpensysteme ausgepumpt, um einen beträchtlichen Druckunterschied zwischen dem Spektrographen (Absorptionsgefäß) und dem Entladungsrohr aufrecht zu erhalten. Mit der beschriebenen Anordnung wurden Absorptionsaufnahmen bei verschiedenen Wasserstoffdrucken gewonnen. Die Banden wurden in zwei Systeme eingeordnet, die Übergängen vom Normalzustand nach zwei angeregten Zuständen *B* und *C* entsprechen. Kontinuierliche Absorption setzt bei 849,4 Å oder 14,53 Volt ein. DIEKE und HOPFIELD deuten diese als Zeichen für die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls in ein normales und ein angeregtes Atom im Zweiquantenzustand, der 10,15 Volt Energie hat. Daher ergibt sich für die Dissoziationsarbeit

$$D = 14,53 - 10,15$$

oder 4,38 Volt = 101000 cal. in bester Übereinstimmung mit dem von WITMER aus der Extrapolation gefundenen. Die LYMANschen von WITMER analysierten Emissionsbanden entstehen nach der Analyse von DIEKE und HOPFIELD beim Übergang vom *B*-Zustand mit dem Schwingungsquantum 3 zu den verschiedenen Schwingungszuständen des Grundniveaus. Die Auszeichnung dieses Zustandes bei Anregung in einem Argon-Wasserstoffgemisch ist, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, hervorgerufen durch Stöße zweiter Art zwischen angeregten Argonatomen und normalen Wasserstoffmolekülen.

Für die ultraviolette Grenze des oben erwähnten Kontinuums in Emission ergibt sich nach DIEKE und HOPFIELD 14,53 — 4,38 = 10,15 Volt entsprechend 1215 Å in Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Aus den bekannten Ionisierungsspannungen des Wasserstoffatoms und -moleküls J_a und J_m (wobei J_m allerdings ziemlich unsicher ist, da man mit Elektronenstoß immer nur schwingende Wasserstoffmolekülonen erzeugt), gewinnt WITMER nach der Beziehung

$$\begin{aligned} J_a + D_n &= J_m + D_i^1 \\ \text{oder} \quad 13,54 + 4,38^2 &= 16,1 + D_i, \\ D_i &= 1,82 \approx 1,8 \text{ Volt} \end{aligned}$$

für die Dissoziationsarbeit des ionisierten Wasserstoffmoleküls.

Stickstoff. Die Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls kann nach den üblichen thermischen Methoden nicht bestimmt werden. LANGMUIR (24) gab als untere Grenze 10 Volt an, EUCKEN (16) schätzte

¹ Literatur zu den in diesem Artikel gebrauchten Ionisierungsspannungen siehe COMPTON, K. T. und MOHLER, F. L.: Critical Potentials und FRANCK, J. und JORDAN, P.: Anregung von Quantensprüngen.

² Für D_n ist hier der Wert von DIEKE und HOPFIELD genommen.

D auf 19,1 und später auf 16,5 Volt. GRIMM (25) berechnete aus den Elektronenstoßmessungen von SMYTH (26) 15,9 Volt. Mit Hilfe einer Hypothese über die Natur des aktiven Stickstoffs hat SPONER (27) aus dem Spektrum des Nachleuchtens die Dissoziationsarbeit des Stickstoffs zu $11,4 \pm 0,3$ Volt angegeben. Auf diese Methode wird weiter unten eingegangen. Benutzt man dagegen die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes, so erhält man 11,75 Volt als Dissoziationsarbeit. Hierzu dienen die BIRGE-HOPFIELD-Banden (28) (1600 — 1200 Å), die nach den Untersuchungen von SPONER (29) ein Absorptionssystem des Stickstoffs sind und trotz der Übereinstimmung der entsprechenden Schwingungsquanten nicht dem NO angehören, wie sie ursprünglich vermutet hatte (30). Auf die Resultate der Extrapolation in den angeregten Zuständen sei hier nicht eingegangen, da die Ergebnisse noch nicht überall klar gedeutet werden können.

Für die Dissoziationsarbeit des ionisierten Moleküls ergeben sich aus den Extrapolationen in den negativen Stickstoffbanden Werte zwischen 7 und 10 Volt.

Hier sei auf eine Schwierigkeit aufmerksam gemacht. Benutzt man wieder einen Kreisprozeß nach S. 85.

$$J_a + D_n = J_m + D_i$$

und setzt darin für die Ionisierungsarbeit des Stickstoffatoms den von HOPFIELD (31) gefundenen Wert 14,5 Volt ein, so erhält man

$$\begin{aligned} 14,5 + 11,4 &= 16,5 + D_i, \\ D_i &= 9,4 \text{ Volt} \end{aligned}$$

als Dissoziationsarbeit des Molekülions, während aus Elektronenstoßexperimenten von HOGNESS und LUNN (1) 7 Volt folgt. Das würde rückwärts einer Ionisierungsspannung des Stickstoffatoms von 12,1 Volt entsprechen. Die Diskrepanz ist bisher nicht zu erklären. Es sei nur erwähnt, daß die von HOPFIELD gefundenen 14,5 Volt die Seriegrenze des Quartettsystems darstellen, daß er ferner gefunden hat, daß die 12,1 Volt die Seriegrenze des Dublettsystems sind, welches von einem um 2,4 Volt über dem Grundniveau liegenden Term ausgeht.

Kohlenoxyd. Aus thermischen Daten ist über die Dissoziationswärme des Kohlenoxyds nichts bekannt. Das Termschema von CO ist von BIRGE (32) angegeben worden. Bandenkonvergenzstellen und anschließende Kontinua sind wie beim Stickstoff auch im Kohlenoxyd nicht bekannt, wie man aus der geringen Änderung der Schwingungsquanten bei den Übergängen für beide Moleküle auch erwarten würde. Aus der Extrapolation der Schwingungsquanten des Normalzustandes, die bis $n = 22$ bekannt sind (vierte positive Kohlenstoffgruppe), erhielten BIRGE und SPONER (11) für die Dissoziationsarbeit des CO-Moleküls 11,2 Volt. Dieser Wert kann geprüft werden durch folgenden

Kreisprozeß, der durch die neue Kenntnis der Dissoziationsarbeit des Sauerstoffs berechenbar wird

$$\left. \begin{aligned} \text{CO}_2 &= C_{\text{fest}} + \text{O}_2 - 94430 \text{ cal.} \\ \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 &= \text{CO}_2 + 67960 \\ \text{O}_2 &= \text{O} + \text{O} - 161950 \end{aligned} \right\}^1$$

$$C_{(\text{fest})} = C_{(\text{gasf.})} - 141000^2$$

$$\text{CO} = C_{\text{gasf.}} + \text{O} - 248445 \text{ cal.}$$

oder $D = 10,8$ Volt. Dieser Wert, der genauer als der durch Extrapolation gewonnene ist, zeigt zugleich die Fehlergrenze unseres obigen Verfahrens.

Die Extrapolation der Schwingungsquanten für den Normalzustand des ionisierten Kohlenoxydmoleküls ergibt für die Dissoziationsarbeit von CO^+ 9,8 Volt. Etwa dasselbe erhält man aus einem Kreisprozeß unter der Annahme, daß CO in $\text{C} + \text{O}^+$ dissoziiert,

$$\begin{aligned} J_a + D_n &= J_m + D_i \\ 13,56 + 10,8 &= 14,2 + D_i, \\ D_i &= 10,16 \text{ Volt,} \end{aligned}$$

was mit dem obigen Wert befriedigend übereinstimmt.

Mit Hilfe der Extrapolation ist es selbstverständlich möglich, nicht nur die Dissoziationswärme des Normalzustandes des neutralen oder ionisierten Moleküls auszurechnen, sondern auch die der verschiedenen dazwischen liegenden angeregten Zustände. Doch ist hier darauf verzichtet worden, da es zu weit führen würde, und diese Werte auch von geringerer Wichtigkeit sind als die für den Normalzustand. Ich möchte nur darauf hinweisen, daß bei allen bisher besprochenen Molekülen die Dissoziationsarbeit der angeregten Zustände kleiner ist als die des Grundzustandes. Betrachten wir den Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen, so ist bis auf die eine Ausnahme der ersten positiven Stickstoffgruppe die Dissoziationsarbeit des höheren Zustandes stets kleiner als die des niedrigeren, d. h. der Übergang war in allen diesen Fällen mit einer Lockerung der Bindung verknüpft.

Stickoxyd. Auch hier ist aus chemischen Daten nichts über die Dissoziationsarbeit bekannt. Die spektroskopische Methode, d. h. die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes (dritte positive Stickstoffgruppe) ergibt 7,9 Volt (II), ein Wert, der aus chemischen Daten mit Hilfe der nun bekannten Dissoziationsarbeiten von Sauerstoff und Stickstoff bestätigt werden kann.

$$\begin{aligned} \text{NO} &= \frac{1}{2}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 21570 \text{ cal.} \\ \frac{1}{2}\text{O}_2 &= \text{O} - 80975 \\ \frac{1}{2}\text{N}_2 &= \text{N} - 131000 \end{aligned}$$

$$\text{NO} = \text{O} + \text{N} - 190900 \text{ cal.}$$

¹ Diese und später gebrauchte chemische Gleichungen sind den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen.

² KOHN, H. und GUCKEL, M.: Naturw. 12, 139, 1924.

Das bedeutet eine Dissoziationswärme von 8,3 Volt. Die dritte positive Gruppe ist ein Beispiel für eine Verfestigung der Bindung beim Übergang vom normalen in den angeregten Zustand. Während die Extrapolation für die Dissoziationsarbeit des Grundzustandes 7,9 Volt ergeben hatte, liefert sie für diejenige des angeregten Zustandes 11,75 Volt. Wir kennen bisher wenige Beispiele dieser Art.

Schwefel, Selen, Tellur. Nach chemischen Methoden ist nur die Dissoziationswärme von Schwefel S_2 bestimmt worden und zwar von WARTENBERGG (33) zu etwa 90 000 cal. Von Selen und Tellur vermutet er nur, daß sie ähnlich große Dissoziationswärmen haben. Es handelt sich dabei aber nur um eine rohe Angabe. HENRI und TEVES (34) haben die Absorptionsspektren von Schwefeldampf untersucht und gezeigt, daß die kontinuierlichen Banden den Molekülen S_6 und S_8 und die diskontinuierlichen dem Molekül S_2 angehören. Ganz kürzlich hat nun ROSEN (35) auf Anregung von PRINGSHEIM die Resonanz-, Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der zweiatomigen Dämpfe von Schwefel, Selen und Tellur ausführlich untersucht und auch daraus die Dissoziationswärmen der drei Moleküle bestimmt. Er hat gefunden, daß in Absorption Bandenzüge mit anschließendem Kontinuum auftreten. Besonders hervorzuheben soll werden, daß die Serien sich nicht bis zur Konvergenzstelle verfolgen lassen, sondern an einer Stelle plötzlich abbrechen, an der die kontinuierliche Absorption einsetzt. Auch bei niedrigen Drucken, wenn das Kontinuum noch nicht zu beobachten ist, lassen sich die Banden nur bis zu dieser Stelle verfolgen. Auffallenderweise ist dort die Schwingungsfrequenz noch nicht klein geworden, sondern sie ist kaum auf die Hälfte abgesunken. Da nach den bisherigen Vorstellungen anzunehmen ist, daß das letzte Schwingungsquant vor Einsetzen der Dissoziation klein sein muß gegenüber der Grundschwingung des betreffenden Zustandes, so wird man den aus dieser langwelligen Grenze des Kontinuums berechneten Dissoziationsarbeiten eine geringere Genauigkeit zuschreiben müssen als den aus Konvergenzstellen gewonnenen Werten. Die kontinuierliche Absorption beginnt bei den drei Molekülen an folgenden Stellen:

Schwefel	bei	$40\,000 \pm 1000\text{ cm}^{-1}$	entsprechend	115 000 cal.
Selen	„	30 875	„	88 000 „
Tellur	„	26 092	„	74 500 „

Aus diesen Werten ergeben sich dann die Dissoziationsarbeiten, indem man die atomaren Anregungsenergien subtrahiert. Leider ist nur im Falle des Schwefels einiges über das Atom bekannt. Nach HOPFIELD (36) ist wie beim Sauerstoff, der Grundterm ein Triplett-P-Term mit den Aufspaltungen 0,02 und 0,07 Volt. Daraus ergibt sich für die Dissoziationswärme von S_2 der Wert $D = 112\,000 \pm 5000\text{ cal}$.

Für Se und Te ist man auf eine Abschätzung der Anregungsenergie angewiesen, die ROSEN in derselben Weise vornimmt, wie FRANCK es

bei den Halogenen getan hatte (s. S. 8). Er erhält für Se 0,18 und 0,54 Volt und für Te 0,42 und 1,26 Volt.

Um einen Maßstab für die Fehlergrenze dieser Abschätzung zu geben, sei noch erwähnt, daß ROSEN für S die Werte 0,04 und 0,12 Volt erhält an Stelle der experimentell bestimmten Werte 0,02 und 0,07 Volt. Danach bekommt er als Grenzen für die Dissoziationswärmen

$$\begin{array}{l} \text{von Se}_2 \quad 84\,000 - 62\,000 \text{ cal.} \\ \text{von Te}_2 \quad 65\,000 - 44\,000 \text{ ,,} \end{array}$$

Benutzt man dagegen zur Berechnung das Extrapolationsverfahren der Schwingungsquanten, so erhält man aus dem angeregten Zustand als Konvergenzgrenzen für

$$\begin{array}{l} \text{S}_2 \quad 48\,000 \text{ cm}^{-1} \text{ entspr. } 138\,000 \text{ cal.} \\ \text{Se}_2 \quad 34\,000 \text{ ,, ,, } 97\,000 \text{ ,,} \\ \text{Te}_2 \quad 29\,000 \text{ ,, ,, } 83\,000 \text{ ,,} \end{array}$$

Wie oben ergibt sich hieraus für die Dissoziationsarbeiten

$$\begin{array}{l} \text{S}_2 \quad 125\,000 \pm 5\,000 \text{ cal.} \\ \text{Se}_2 \quad 93\,000 - 71\,000 \text{ cal.} \\ \text{Te}_2 \quad 73\,000 - 52\,000 \text{ cal.} \end{array}$$

Aus der Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes, erhält man folgende Werte

$$\begin{array}{l} \text{S}_2 \quad 128\,000 \text{ cal.} \\ \text{Se}_2 \quad 85\,500 \text{ ,,} \\ \text{Te}_2 \quad 84\,500 \text{ ,,} \end{array}$$

Polare Atommoleküle. In allen bisher besprochenen Beispielen handelte es sich um Moleküle, in denen im Grundzustande zwei Atome gegeneinander schwingen. Überall zeigte sich das gleiche Verhalten: Durch Lichtabsorption kann nur ein Dissoziationsprozeß eingeleitet werden, bei dem sich ein normales und ein angeregtes Atom bilden. Wir wollen diese Tatsache mit FRANCK als typisch für Atomverbindungen ansehen. Dabei ist es gleichgültig, ob die Atomverbindungen ein elektrisches Moment besitzen oder nicht. (Polare und nichtpolare Atommoleküle.) Die meisten der eben besprochenen Moleküle gehören zur letzten Klasse. Wir werden im folgenden noch einige Vertreter der ersten kennen lernen. Hier sei inzwischen vorweggenommen, daß auch Moleküle, in denen Ionen gegeneinander schwingen (d. h. solche, die bei genügender Steigerung der Schwingungsenergie im Grundzustande in zwei entgegengesetzt geladene Ionen dissoziieren würden), durch Lichtabsorption photochemisch zerlegt werden können. Unsere Beispiele werden uns zeigen, daß bei Ionenmolekülen Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom und außerdem in zwei normale Atome stattfinden kann (siehe auch S. 82). Der letzte Vorgang geschieht bei der niedrigsten Anregungsstufe und ist charakteristisch für Ionenmoleküle. Daß man die Vorgänge theoretisch verstehen kann, hat HUND (37) mit Hilfe der Quanten-

mechanik gezeigt, indem er untersuchte, wie die Terme eines Moleküls mit den Termen zweier getrennter Atome oder Ionen zusammenhängen. Die Terme eines Moleküls gehen bei adiabatischer Auseinanderführung der Kerne entweder über in Terme der einzelnen Atome oder in Terme der einzelnen Ionen.

Wir kommen nun noch zu einigen Beispielen von Atommolekülen, die ein elektrisches Moment besitzen.

Silberjodid. Die thermische Dissoziationsarbeit beträgt 47 000 cal. FRANCK und KUHN (38) untersuchten das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Silberjodids und stellten dabei das Auftreten eines kontinuierlichen Absorptionsspektrum fest, das von einer Zahl scharfer Absorptionsbanden überlagert wird. Das Maximum des Kontinuums liegt bei 3170 Å, die langwellige Grenze bei 3500 Å. Dieses Spektrum wird durch die Annahme einer Dissoziation in ein normales Silberatom und ein angeregtes Jodatome gedeutet. Eine Zerlegung in ein normales Halogenatom und ein angeregtes Silberatom kommt in diesem Spektralbereich wegen der großen Anregungsenergie des Ag nicht in Frage. Eine Dissoziation in zwei normale Atome sollte ein viel langwelligeres Kontinuum ergeben. Der aus der Grenze berechnete Energiebetrag ist 76 000 cal., die Anregung des Jodatoms ($2^2P_2 - 2^2P_1$) beträgt 22 000 cal., so daß sich für die Dissoziationsarbeit $76\,000 - 22\,000 = 54\,000$ cal. ergibt, die mit den aus chemischen Methoden sich ergebenden 47 000 cal. zu vergleichen sind. In diesem Falle ist die optische Methode weit ungenauer als die chemische. Eine wirklich genaue optische Bestimmung der Dissoziationsarbeit ist immer nur dort möglich, wo eine Bandenkonvergenzstelle liegt. Ich erwähne das Beispiel hier auch nur, weil die spektroskopische Bestimmung der Dissoziationswärme das interessante Resultat liefert, daß gasförmiges Silberjodid im Grundzustande eine Verbindung ist, die nicht zu den Ionen-, sondern zu den Atommolekülen zu rechnen ist. Dieses Ergebnis ist in der genannten Arbeit näher diskutiert¹.

Die Methode der Extrapolation liefert dafür einen weiteren Beweis. Das Studium der mit verschiedenen Linien angeregten Resonanzlinienzüge gestattet nämlich die Bestimmung der Schwingungsquanten des Normalzustandes, deren Extrapolation für die Dissoziationsarbeit einen Wert von etwa 54 000 cal. ergibt. Er stimmt, wie man sieht, mit der Dissoziationsenergie in Atome und nicht mit der in Ionen überein.

Jodwasserstoff. Chlorwasserstoff. Auch hier handelt es sich weniger um eine genaue optische Festlegung der Dissoziationsarbeit, als um die damit verbundenen interessanten Ergebnisse über die Bindungsart. Zwar ist es nicht Zweck dieses Referates, darüber ausführlich zu berichten, doch möchte ich wenigstens mit ein paar Worten darauf eingehen. Die

¹ Das gleiche gilt nach einer neuen Untersuchung von FRANCK und KUHN auch für AgBr und AgCl.

nach chemischen Methoden bestimmte Dissoziationsarbeit für HJ beträgt 69 300 cal. Das Absorptionsspektrum von HJ im Ultraviolett ist von COEHN und STUCKARDT (39), später von BONHOEFFER und STEINER (40) und kürzlich von TINGEY und GERKE (40 a) untersucht worden. Sie beobachteten ein kontinuierliches Absorptionsspektrum mit einer langwelligen Grenze bei 3200 Å. BONHOEFFER und STEINER kommen zu dem Schluß, daß dieses Kontinuum durch eine Dissoziation des HJ in einem Elementarakt veranlaßt sei, ohne zu einer Entscheidung über die Verwendung der Überschußenergie zu kommen. FRANCK und KUHN (38) nahmen an, daß sie zur Anregung des 2P_1 -Zustandes des Jodatoms verbraucht wird. Dann berechnet sich die Dissoziationsarbeit in der üblichen Weise folgendermaßen: Energie der langwelligen Absorptionsgrenze entsprechend 88 000 cal. — Anregungsenergie des Jodatoms entsprechend 22 000 cal. = Dissoziationsarbeit des Jodwasserstoffs entsprechend 66 000 cal. Der Wert stimmt mit dem aus chemischen Daten gewonnenen so gut überein, daß an der Deutung des Prozesses kaum zu zweifeln ist. Damit muß man annehmen, daß auch Jodwasserstoff ein Atommolekül und kein Ionenmolekül ist.

In Analogie dazu würde man ein gleiches Verhalten des Chlorwasserstoffs annehmen. Die Dissoziationsarbeit in neutrale Atome berechnet sich aus chemischen Daten zu 4,33 Volt entsprechend 99 000 cal. Es ist übrigens ganz interessant, daß die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes, die nur bis $n = 3$ bekannt sind, für D den Wert 5 Volt liefert (11). Da HCl immer als Ionenmolekül angesprochen wurde, verglichen BIRGE und SPONER diesen Wert mit der von HUND (41) und KEMBLE (42) berechneten Dissoziationsarbeit in Ionen, die viel höher ist (13,7 bzw. 10,9 Volt). Die schlechte Übereinstimmung erklärten sie durch die Unzulässigkeit der Extrapolation bei dem im HCl herrschenden Kraftgesetz. Durch die Experimente mit Jodwasserstoff scheint es nun aber, daß im Chlorwasserstoff im Grundzustande Atome gegeneinander schwingen, daß es also zu den Atommolekülen mit elektrischem Moment gerechnet werden muß. In Analogie zu HJ würde man ein kontinuierliches Spektrum mit langwelliger Grenze bei etwa 2800 Å erwarten. Im Vakuumultraviolett sind von LEIFSON (17) vier breite Absorptionsbänder beobachtet worden, deren Deutung aber nicht möglich ist, solange man über das Chloratomspektrum nichts weiß.

Ionenmoleküle. Wir kommen nun zu Vertretern von Ionenmolekülen. In allen zu besprechenden Fällen handelt es sich nicht um eine genaue optische Festlegung der Dissoziationsarbeit. Es sind weder Bandenkonvergenzen bekannt, noch können Extrapolationen ausgeführt werden, sondern es treten Kontinua ohne vorherige Bandenkonvergenz auf. Wir haben schon auf S. 87 erwähnt, daß wir zwar solche Kontinua als veranlaßt durch einen Dissoziationsprozeß deuten, daß wir sie aber nicht umgekehrt zur Bestimmung von unbekanntem Disso-

ziationsarbeiten benutzen können. Darum sei hier nur ganz kurz auf diese Frage eingegangen.

Alkalihalogenide. An den Alkalihalogeniden hat TERENIN (9) als erster gezeigt, daß Ionenmoleküle durch Lichtabsorption photochemisch in neutrale Atome zerlegt werden können. Daß dies in einem Elementarakt geschieht, hat dann KONDRATJEW (10) bewiesen. Auf die TERENINsche Methode, die schon auf S. 82 gestreift wurde, soll erst später eingegangen werden. Sie ist zwar mit der bis jetzt besprochenen sehr verwandt, liefert aber keine Bandenkonvergenzen und keine Banden, aus denen solche extrapoliert werden könnten. Auch ist nach seinem Verfahren die Feststellung einzelner Kontinua nicht möglich. Diese wurden von v. ANGERER und MÜLLER (43), MÜLLER (44) und FRANCK, KUHN und ROLLEFSON (3) beobachtet. v. ANGERER und MÜLLER hatten die kontinuierlichen Absorptionsspektren der Alkalihalogenide ursprünglich als Elektronenaffinitätsspektren der Anionen gedeutet, doch war in der Arbeit von MÜLLER, die auf Anregung von JOOS und v. ANGERER ausgeführt wurde, diese Erklärung wieder zurückgenommen worden. Dasselbe experimentelle Ergebnis hat die Arbeit von FRANCK, KUHN und ROLLEFSON, die zum Teil mit anderen Methoden durchgeführt wurde. Diese Autoren zeigen, daß die niedrigste Zerlegungsstufe eines Ionenmoleküls zu zwei normalen (nicht angeregten) Atomen führt, da in diesem Falle die Nichtionenverbindung einen Anregungszustand des Ionenmoleküls darstellt. Die Ergebnisse sind kurz folgende: Alle untersuchten Alkalihalogenide besitzen kontinuierliche Absorptionsspektren, deren langwellige Grenze sich mit wachsendem Druck und wachsender Temperatur nach längeren Wellenlängen verschiebt. Die Kontinua besitzen Maxima, deren Wellenlänge sich unter den genannten Bedingungen nicht ändert. Die Chloride besitzen ein Maximum, die Bromide zwei Maxima mit einem Abstand von 3200 cm^{-1} , die Jodide zwei Maxima mit einem Abstände von 8000 cm^{-1} und bei Natriumjodid wurde der Beginn eines dritten Anstieges beobachtet. Die langwellige Grenze des ersten Absorptionsgebietes entspricht einer Dissoziation in normale Atome, wie folgende Tabelle aus der genannten Arbeit zeigt.

Tabelle 2.

	Langwelliger Beginn des ersten Absorptionsgebietes		Thermisch berechnete Dissoziationsarbeit
	λ	cal./Mol.	cal./Mol.
NaJ	$< 3900 \text{ \AA}$	< 73000	63000
KJ	3800 \AA	75000	84000
CsJ	3800 \AA	75000	75000
NaBr	3100 \AA	91000	84000
KBr	3100 \AA	91000	100000
KCl	2800 \AA	103000	103000

Das zweite Absorptionsgebiet entspricht einem Zerfall in ein normales Alkali- und ein angeregtes Halogenatom, wie die nächste Tabelle zeigt,

Tabelle 3.

	$h\nu_1 - h\nu_2$ cm ⁻¹	$2P_2 - 2P_1$ cm ⁻¹
NaJ	8000	7600
NaBr	3300	} 3700
KBr	3000	
RbBr	3100	
NaCl, KCl u. a.	0	

in der die Abstände der beiden Maxima verglichen sind mit der niedrigsten Anregungsenergie der Halogenatome. Die Möglichkeit des Auftretens weiterer Maxima bei kürzeren Wellenlängen und ihre Deutung werden in der Arbeit diskutiert.

Bevor ich den Abschnitt über die Ergebnisse, die mit Hilfe der Methode der Konvergenzstellen

gewonnen sind, abschlieÙe, sei noch erwähnt, daß V. HENRI (45) und seine Schüler Absorptionsspektren zahlreicher organischer Moleküle untersucht und sie einzelnen sogenannten Prädissoziationsstufen der betreffenden Moleküle zugeordnet haben. Da die Resultate bei diesen komplizierten Gebilden noch nicht klar gedeutet sind, soll, wie oben erwähnt, in diesem Bericht nicht näher darauf eingegangen werden.

Berechnung der Dissoziation aus Rotationspektren. Bei unseren bisherigen Berechnungen der Dissoziationsarbeit aus optischen Daten haben wir immer den Gang der Schwingungsquanten benutzt, sei es, daß er zu einer Bandenkonvergenzstelle führte, sei es, daß wir diese extrapoliert haben. Man könnte auch daran denken, den Gang der Rotationsquanten zu studieren, um daraus etwas über die Dissoziationsarbeit zu erfahren. Schon MULLIKEN (46) hat das plötzliche Abbrechen der Rotationsquanten bei $m = 11$ im schwingungslosen Grundzustand von CaH dadurch erklärt, daß die Zufügung eines weiteren Quants zur Dissoziation des Moleküls infolge der großen Zentrifugalkräfte führen würde. LUDLOFF (14) hat ein derartiges Abbrechen der Linien in einer Einzelbande theoretisch darzustellen versucht. Er macht die Annahme, daß ein Molekül instabil wird, sobald seine Rotationsenergie soweit gestiegen ist, daß die Kraft zwischen den Kernen ein Maximum hat. In der Tat findet er für die Moleküle HgH, AlH, CaH maximale Rotationsquantenzahlen, die mit seiner Berechnung gut übereinstimmen. Theoretisch kann jedoch nach mündlicher Mitteilung von Herrn FRANCK dieser Gesichtspunkt nicht einwandfrei begründet werden. Das Abreißen des Bandenzugs dürfte eher durch die Annahme zu deuten sein, daß, sobald die Kraft zwischen den Kernen ein Extremum hat, weitere Rotationsquanten nur gemeinschaftlich mit Schwingungsquanten übertragen werden können. Eine Berechnung der Dissoziationsarbeit aus dem Abreißen der Linien einer Einzelbande wäre, selbst wenn LUDLOFFS Vorstellung zu Recht bestünde, nicht

zulässig, da bei Dissoziation durch Rotation eine Trennung der Atome mit kinetischer Relativenergie erfolgen müßte.

Fluoreszenzmethode. Als weitere spektroskopische Methode sei die Fluoreszenzmethode erwähnt, mit deren Hilfe TERENIN (9, 47) die photochemische Zerlegung eines Ionenmoleküls durch Lichtabsorption zeigte. Experimentell wird so verfahren, daß das betreffende Molekül-gas mit Licht bestimmter Wellenlänge bestrahlt und zugesehen wird, ob von den durch die Dissoziation entstehenden Atomen Fluoreszenzlicht ausgesandt wird. Der Energiebetrag der absorbierten Energie minus der Anregungsenergie, die aus der Fluoreszenz berechnet wird, ist gleich der Dissoziationsarbeit des betreffenden Moleküls. Auf die Verhältnisse bei Natriumjodid wurde schon auf S. 82 und 97 eingegangen. TERENIN hat ferner Thalliumjodiddampf mit Licht, welches kurzwelliger als $2080 \pm 20 \text{ \AA}$ ist, bestrahlt und dabei die Emission der Thalliumlinie 2776 \AA (und ebenfalls 5351 \AA) beobachtet. Er schließt, daß das TlJ -Molekül in ein normales Jodatome und ein Tl -Atom im 2S -Zustande dissoziiert wird. Daraus berechnet er die Dissoziationsarbeit folgendermaßen:

$136000 \pm 1000 \text{ cal. (entspr. } 2080 \pm 20 \text{ \AA) — } 75000 \text{ cal. (entspr. } 3776) = 61000 \pm 1000 \text{ cal.}$ TERENIN nimmt an, daß die Genauigkeit dieser Methode die der thermochemischen, welche 60200 cal. liefert, weit übertrifft. Das kann man aber wohl nicht annehmen, da man keinen Anhaltspunkt dafür hat, mit welcher Relativenergie die beiden Atome sich trennen. Wie schon erwähnt, liefert nur das Auftreten einer Bandenkonvergenzstelle einen sehr genauen Wert der Dissoziationsarbeit, wohl den genauesten, den man bisher erhalten kann. Die Fluoreszenzmethode könnte aber zu einer exakten Bestimmungsmethode ausgebaut werden, wenn man die Relativenergie der beiden sich trennenden Atome bestimmte. Bisher ist nur qualitativ von HOGNESS und FRANCK (48) gezeigt worden, daß mit abnehmender Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes ein zunehmender Dopplereffekt des ausgesandten Fluoreszenzlichtes zu beobachten ist.

Methode der Chemilumineszenz. Als eine besonders aussichtsreiche Methode der optischen Bestimmung von Dissoziationsarbeiten ist noch die Methode der Chemilumineszenz zu nennen. Begründet wurde sie durch Untersuchungen von HABER und ZISCH (49). Das Prinzip ist kurz folgendes: Man läßt Atome sich zu Molekülen vereinigen und verwendet die dabei freiwerdende Energie (Verbindungswärme) zur Anregung von Atomen oder Molekülen des gleichen oder eines zugesetzten Gases. Die höchste Anregungsstufe ergibt dann die obere Grenze für die Dissoziationsarbeit. Die Methode, die noch mitten in der Entwicklung begriffen ist, ist besonders von KALLMANN, POLANYI und ihren Mitarbeitern (50), sowie von LILIAKOW und TERENIN (51) benutzt worden. Die Schwierigkeit der Deutung der Ergebnisse liegt darin, daß oft sich an die

Primärreaktionen Folgereaktionen anschließen, die die einfache Übersicht stören. Es seien darum hier nur zwei Fälle erwähnt, bei denen die Verhältnisse klarer zu liegen scheinen. Es handelt sich um die Bestimmungen der Dissoziationsarbeit von Wasserstoff und Stickstoff aus dem Verhalten des aktiven Wasserstoffs und des aktiven Stickstoffs, d. h. aus der Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus H-Atomen und Stickstoffmolekülen aus N-Atomen.

R. W. WOOD (52) und später BONHOEFFER (53) haben gezeigt, daß in den Teilen eines mit nicht ganz reinem Wasserstoff gefüllten Entladungsrohres, die weit von den Elektroden entfernt sind, unter dem Einfluß der Entladung des Wasserstoffs praktisch vollständig dissoziiert ist und in einatomiger Form aus dem Rohr durch schnellwirkende Pumpen in Ansatzrohre hinübergepumpt werden kann. Die Verunreinigung, z. B. Sauerstoff oder Wasserdampf, dient dazu, die katalytische Rückbildung der Wasserstoffatome zu Molekülen an der Wand zu verhindern. Bringt man Substanzen mit katalytisch wirkender Oberfläche in den Strom des dissoziierten Wasserstoffs, so bewirken sie Molekülbildung. Aus der langen Lebensdauer des aktiven (atomaren Wasserstoffs (von BONHOEFFER bis $\frac{1}{3}$ Sek. beobachtet) geht hervor, daß die Molekülbildung nicht beim Zusammenstoß zweier H-Atome eintreten kann, sondern bei Dreierstößen, die seltener stattfinden. Mischt man leicht anregbares Fremdgas hinzu, so wird es als dritter Stoßpartner durch die freiwerdende Rekombinationswärme angeregt. BONHOEFFER beobachtete z. B. bei zugemischtem Natrium die Emission der *D*-Linien. Aus der Anregungsenergie der auftretenden Spektrallinien gewinnt er eine obere Grenze für die Dissoziationsarbeit.

SPONER (27) und BONHOEFFER und KAMINSKY (54) haben diese Überlegungen auf den aktiven Stickstoff angewandt. Schon STRUTT (55) hatte einmal vermutet, daß das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs durch einen Assoziationsprozeß hervorgerufen sei, d. h. dissoziierte Stickstoffatome verbinden sich wieder zu molekularem Stickstoff. Doch hat er die Vorstellung nicht weiter verfolgt. In Analogie zum Wasserstoff werden die durch aktiven Stickstoff hervorgerufenen Chemilumineszenzen von Metalldämpfen dadurch erklärt, daß die bei der Verbindung von Stickstoffatomen zu Stickstoffmolekülen freiwerdende Energie beim Zusammenstoß auf die Metallatome übertragen wird. Der Unterschied gegenüber Wasserstoff besteht nur darin, daß die Dissoziationsarbeit des Stickstoffs wesentlich größer ist und sogar genügt, um normale Stickstoffmoleküle bei einem Dreierstoß zum Leuchten anzuregen. So entsteht das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs, in dem, wie STRUTT und FOWLER (54) bewiesen, die erste positive Stickstoffgruppe in abnormer Intensitätsverteilung auftritt. Nach der Analyse des Spektrums durch BIRGE (55) entspricht diese Intensitätsverteilung dem Übergang aus einem bestimmten Anregungszustande mit bestimmten Quantenzahlen in nieder-

quantige Endzustände. Banden der zweiten positiven Gruppe sind nicht beobachtet. Daraus gewinnt SPONER (27), da die Anregungsstufen der Stickstoffbanden bekannt sind, als Grenzen für die Dissoziationsarbeit die Werte 11,4 und 13,0 Volt. Aus dem bevorzugten Auftreten der Banden mit dem Schwingungsquant 11 schließt sie, daß D etwa 11,4 Volt ist. Dieser Wert wird durch die auf S. 16 angegebene Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes, die 11,75 Volt ergeben hat, bestätigt. Trotzdem scheint es durch neue Untersuchungen von BONHOEFFER und KAMINSKY (54, 57) zweifelhaft, ob das oben angenommene Bild des Reaktionsverlaufs zu Recht besteht. Sie konnten nämlich zeigen, daß statt der von der Dreierstoßtherorie erwarteten Zunahme der Lichtintensität des Nachleuchtens mit wachsendem Stickstoffdruck eine Ab-

Tabelle 4.

	D spektroskopisch		D chemisch		Bemerkungen
	Volt	cal.	Volt	cal.	
Cl ₂	2,538	58 500	2,47	57 000	
Br ₂	1,961	45 200	2,00	46 200	
J ₂	1,532	35 200	1,5	34 500	
O ₂	7,02	162 000			
O ₂ ⁺	6,5	150 000			
H ₂	4,38	101 000	3,04 4,34	70 000—100 000	
H ₂ ⁺	1,8	41 600			physik. Kreisprozeß
N ₂	11,4	263 000			
	11,75	272 000			
N ₂ ⁺	etwa 9	208 000			
CO	11,2	258 000	10,8 ^x	249 000	chemischer Kreisprozeß mit d. Wert $D_{O_2} = 7,02$ Volt
CO ⁺	9,8	226 000			
NO	7,9	182 000	8,3	191 000	chemischer Kreisprozeß mit $D_{O_2} = 7,02$ und $D_{N_2} = 11,4$ Volt
S ₂	etwa=5,2	etwa 120 000	3,9	90 000	
Se ₂	„ 3,7	„ 85 000			
Te ₂	„ 3,0	„ 70 000			
AgJ	2,3	54 000	2,05	47 000	
HJ	2,9	66 000	3,0	69 300	
KCl	4,5	103 000	4,5	103 000	
KBr	3,9	91 000	4,3	100 000	
NaBr	3,9	91 000	3,6	84 000	
CsJ	3,3	75 000	3,3	75 000	
KJ	3,3	75 000	3,6	84 000	
NaJ	3,2	73 000	2,7	63 000	
TIJ	2,6	61 000	2,6	60 200	

nahme eintritt. Ebenso ist die Analogie zum aktiven Wasserstoff in einigen Punkten recht unvollkommen. Nur weitere Experimente können die Frage entscheiden, ob aktiver Stickstoff atomar ist. Man könnte daran denken, zu untersuchen, ob von nachleuchtendem Stickstoff die Atomlinien absorbiert werden, da freie Stickstoffatome vorhanden sein müßten, wenn das Nachleuchten bei ihrer Vereinigung zu Molekülen zustande kommt.

Zum Schluß sind die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die aus chemischen Daten gewonnenen Dissoziationsarbeiten angeführt. Die mit einem Kreuz bezeichneten Werte sind erst mit Hilfe der neuen spektroskopischen Daten aus einem Kreisprozeß gewonnen. Die spektroskopischen Werte unter dem Strich sind ziemlich ungenau aus den im Text angegebenen Gründen.

Die vorstehenden Ausführungen haben gezeigt, daß die spektroskopischen Methoden sehr geeignet sind, etwas über die Dissoziationsarbeiten von Molekülen zu erfahren. Immer mehr wird man lernen, aus den Spektren abzulesen, was für Vorgänge sich in den Atomen und Molekülen abspielen. Obgleich diese Entwicklung erst im Anfang steht, hat sie schon jetzt ganz wesentlich unsere Kenntnisse über Molekülbindung und so wichtige chemische Konstanten, wie die Dissoziationswärmen, bereichert.

Literaturverzeichnis.

1. SPONER, H.: *Naturwissenschaften* **14**, 275. 1926. — HOGNESS, T. R. und LUNN, E. G.: *Physical Review*. **27**, 732. 1826. — Dies.: *Ebenda*. **30**, 26. 1927. Siehe auch GRIMM, H. G.: *Zeitsch. f. Elektrochemie*. **31**, 474. 1925.
2. BORN, M. und HEISENBERG, W.: *Zeitschr. f. Physik*. **23**, 388. 1924.
3. FRANCK, J.: *Transact. of the Far. Soc.* **21**, Teil 3. 1925. — FRANCK, J., KUHN, H. und ROLLEFSON, G.: *Zeitschr. f. Physik* **43**, 155. 1927.
4. PRINGSHEIM, P.: *Ebenda* **5**, 130. 1921.
5. MECKE, R.: *Ann. d. Physik* **71**, 104. 1924.
6. DYMOND, E. G.: *Zeitschr. f. Physik* **34**, 553. 1925.
7. CONDON, E.: *Physical Review* **28**, 1182. 1926.
8. TURNER, L. A.: *Ebenda* **27**, 397. 1926.
9. TERENCE, A.: *Zeitschr. f. Physik* **37**, 98. 1926.
10. KONDRATJEW, V.: *Ebenda* **39**, 191. 1926.
11. BIRGE, R. T. und SPONER, H.: *Physical Review* **28**, 260. 1926.
12. TARTAKOWSKY, P.: *Zeitschr. f. Physik* **24**, 98. 1924.
13. KRATZER, A.: *Ebenda* **26**, 40. 1924.
14. LUDLOFF, H.: *Ebenda* **39**, 529. 1926.
15. KUHN, H.: *Naturwissenschaften*. **14**, 600, 1926. — Ders.: *Zeitschr. f. Physik*. **39**, 77. 1927.
16. EUCKEN, A.: *Liebigs Ann. d. Chem.* **440**, III. 1924.
17. LEIFSON, S. W.: *Astroph. Journ.* **63**, 73. 1926.
18. HOPFIELD, J. J. und LEIFSON, S. W.: *Physical Review* **25**, 716(A). 1925.
19. FÜCHTBAUER, Chr. und HOLM, E.: *Physikal. Zeitschr.* **26**, 345. 1925.
20. HOPFIELD, J. J.: *Astroph. Journ.* **59**, 114. 1924. Siehe auch LAPORTE, O.: *Naturwissenschaften* **12**, 598. 1924.

21. RUNGE, C.: *Physica* **1**, 254. 1921.
22. WITMER, E. E.: *Proc. of the Nat. Acad. of Sciences (U. S. A.)* **12**, 238. 1926.
— Ders.: *Physical Review* **28**, 12223. 1926.
23. DIEKE, G. H. und HOPFIELD, J. J.: *Zeitschr. f. Physik* **40**, 299. 1926.
24. LANGMUIR, J.: *Journ. Am. Chem. Soc.* **34**, 860. 1912; **37**, 417. 1915.
25. GRIMM, H. G.: *Zeitschr. f. Elektrochem.* **31**, 474. 1925.
26. SMYTH, A.: *Proc. of the Roy. Soc. of London (A)* **105**, 116. 1923. —
Ders.: *Ebenda* **104**, 121. 1923.
27. SPONER, H.: *Zeitschr. f. Physik* **34**, 622. 1925.
28. BIRGE, R. T. und HOPFIELD, J. J.: *Nature* **116**, 25. 1925.
29. SPONER, H.: *Zeitschr. f. Physik* **41**, 611. 1927. — Dies.: *Proc. of the
Nat. Acad. of Sciences (U. S. A.)* **13**, 100, 1927.
30. Dies.: *Nature* **117**, 81, 1926.
31. HOPFIELD, J. J.: *Physical Review* **27**, 801 (A). 1926.
32. BIRGE, R. T.: *Nature* **117**, 229, 1926. — Ders.: *Physical Review* **28**,
1157, 1926.
33. v. WARTENBERG: *Zeitschr. f. anorg. Chemie* **56**, 332. 1908.
34. HENRI, V. und TEVES, C. M.: *C. R.* **179**, 1156, 1924.
35. ROSEN, B.: *Zeitschr. f. Physik* **43**, 69. 1927.
36. HOPFIELD, J. J.: *Nature* **112**, 437, 1923.
37. HUND, F.: *Zeitschr. f. Physik* **40**, 742. 1927; **42**, 93. 1927.
38. FRANCK, J. und KUHN, H.: *Ebenda* **43**, 164. 1927.
39. COEHN, A. und STUCKARDT, K.: *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **91**, 722.
1916.
40. BONHOEFFER, K. F. und STEINER, W.: *Ebenda* **122**, 287. 1926.
- 40a. TINGEY, H. C., und GERKE, R. H.: *Journ. Am. Chem. Soc.* **48**, 1838,
1926.
41. HUND, F.: *Zeitschr. f. Physik* **32**, 1. 1925.
42. KEMBLE, E.: *Journ. of the Opt. Soc.* **12**, 1. 1926.
43. v. ANGERER, E. und MÜLLER, L. A.: *Physikal. Zeitschr.* **26**, 643. 1925.
44. MÜLLER, L. A.: *Ann. d. Physik* **82**, 39. 1927.
45. HENRI, V.: *Structure des Molécules*.
46. MULLIKEN, R. S.: *Physical Review* **25**, 509, 1925.
47. TERENCE, A.: *Naturwissenschaften* **15**, 73. 1927.
48. HOGNESS, T. R. und FRANCK, J.: *Zeitschr. f. Physik* **44**, 26, 1927.
49. HABER, F. und ZISCH, H.: *Ebenda* **9**, 302, 1922.
50. KALLMANN, H. und FRÄNZ, H.: *Physikal. Zeitschr.* **34**, 924. 1925. —
BEUTLER, H. und POLANYI, M.: *Naturwissenschaften* **13**, 711. 1925. —
POLANYI, M., BEUTLER, H. und v. BOGDANY: *Ebenda* **14**, 164. 1926.
51. LILIAKOW und TERENCE, A.: *Naturwissenschaften* **14**, 83. 1926.
52. WOOD, R. W.: *Philosoph. Mag.* **42**, 729. 1921; **44**, 538. 1922. — Ders.:
Proc. of the Roy. Soc. of London **102**, 1. 1922.
53. BONHOEFFER, K. F.: *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **113**, 199. 1924; **116**,
391. 1925. — Ders.: *Zeitschr. f. Elektrochem.* **31**, 521. 1925.
54. BONHOEFFER, K. F. und KAMINSKY, G.: *Zeitschr. Elektrochem.* **32**, 536,
1927.
55. STRUTT, R. J.: *Proc. of the Roy. Soc. of London* **85**, 219. 1911; **86**, 262.
1911. — FOWLER, A. und STRUTT, R. S.: *Ebenda* **85**, 377. 1911.
56. BIRGE, R. T.: *Nature* **114**, 642. 1924.
57. BONHOEFFER, K. F., und KAMINSKY, G.: *Zeitschr. f. physikal. Chem.*
127, 385, 1927.

Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes.

Von H. Cassel, Berlin.

Mit 5 Abbildungen.

Eine Reihe von Arbeiten der letzten Zeit wirft auf das Wesen des adsorbierten Zustandes ein neues Licht, so daß nunmehr dieses Gebiet mit derselben Anschaulichkeit und Einfachheit zur Darstellung gebracht werden kann, wie die übrigen Zweige der physikalischen Chemie.

Erst als sich das Interesse der Forschung von den früher allein untersuchten feinporigen Pulvern der Adsorption an wohldefinierten Oberflächen zuwandte, ließen sich einfache Gesetzmäßigkeiten herauschälen. Hierbei zeigte sich, daß die Menge der adsorbierten Stoffe nur selten größer ist, als in einer Schicht von der Dicke einer Moleküllage untergebracht werden kann. Man kam so dazu, den Sitz der adsorbierten Materie unmittelbar in die Oberfläche des adsorbierenden Körpers zu verlegen und dementsprechend durch zweidimensional bestimmte Parameter wie Flächendichte und Differenzen von Oberflächenspannungen zu beschreiben. Die Möglichkeit einer derartigen Behandlung ist aber durchaus nicht auf den Fall monomolekularer Schichten beschränkt. Mit viel größerer Allgemeinheit und unabhängig von jeder speziellen Annahme über die Dicke der Kapillarschicht oder die Massenverteilung in ihr und doch in zweidimensionaler Darstellung entwickelt J. W. GIBBS (1) die Thermodynamik der Grenzflächen im zweiten Teil seiner umfassenden Abhandlung über das Gleichgewicht heterogener Substanzen, deren erste Veröffentlichung genau fünfzig Jahre¹ zurückliegt.

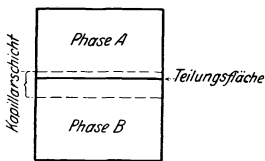


Abb. 1.

Die Grundlage seiner Betrachtungen über Kapillarität bilden die folgenden Definitionen (2).

Ein abgegrenztes Volumen eines heterogenen Systems sei durch die Kapillarschicht in zwei homogene Teile A und B zerlegt (Abb. 1). In der Nähe der nicht genau angebbaren Phasengrenze, möglichst innerhalb des Gebietes der Inhomogenität, denke man sich parallel zur Grenze eine „Teilungsfläche“ gelegt. Dieses wirkliche System werde mit einem

¹ Es mag befremden, daß hier darüber berichtet wird. Indessen war die Arbeit von GIBBS vielfachen Mißverständnissen ausgesetzt (z. B. durch VAN DER WAALS d. Ä.). Die Beschäftigung mit GIBBS erscheint gewiß verspätet, aber sie ist noch zeitgemäß.

idealen verglichen, bei welchem dasselbe Gesamtvolumen mit den beiden Phasen derart erfüllt ist, daß bis zur Teilungsfläche die Zusammensetzung und der Zustand der homogenen Teile erhalten bleibt. Diese volumengleichen Systeme unterscheiden sich voneinander bezüglich ihrer Energie, Entropie und Massen; die Differenzen dieser Beträge bezeichnet GIBBS als die Energie, Entropie und Massenbestandteile der Teilungsfläche und zeigt, daß zwischen den dadurch definierten Zustandsparametern der Teilungsfläche dieselben thermodynamischen Beziehungen gelten wie zwischen den entsprechenden Parametern von Massenphasen.

Der Fundamentalgleichung für eine Massenphase¹:

$$\varepsilon - T\eta + pV = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots \quad (1)$$

tritt die Fundamentalgleichung der Teilungsfläche an die Seite:

$$\varepsilon_\Omega - T\eta_\Omega - \sigma\Omega = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots \quad (2)$$

Hierin bedeuten: ε die Energie, η die Entropie der im Volum V unter dem Totaldruck p stehenden Stoffe mit den Molzahlen m_1, m_2, \dots und mit den molaren Potentialen μ_1, μ_2, \dots ; Ω die Fläche, σ die Grenzflächenspannung, n_1, n_2, \dots die Molzahlen der Teilungsfläche. Die bei Massenphasen dem Volum proportionalen Eigenschaften sind hier bei im übrigen konstant bleibenden Bedingungen durch die Größe der Berührungsfläche eindeutig bestimmt. Die zu ihrer Erzeugung nötige Arbeit $\sigma\Omega$ entspricht dem Arbeitsgewinn $p \cdot V$ bei der Entstehung einer Massenphase. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß diese durch Differenzbildung definierten Energiegrößen die Energiekonstanten und die Entropiekonstanten der Massenkomponenten enthalten, also ebenso wie die Absolutwerte der thermodynamischen Funktionen einer Massenphase keine durch Zustandsänderungen meßbaren Beträge darstellen. Ferner ist zu beachten, daß erst die Lage der Teilungsfläche die Größen $\varepsilon_\Omega, \eta_\Omega, n_1, n_2$, usw. bestimmt. Bei anderer Wahl der Teilungsfläche ändern sich zwar die Einzelwerte der Parameter, jedoch bleiben die zwischen ihnen bestehenden thermodynamischen Beziehungen erhalten.

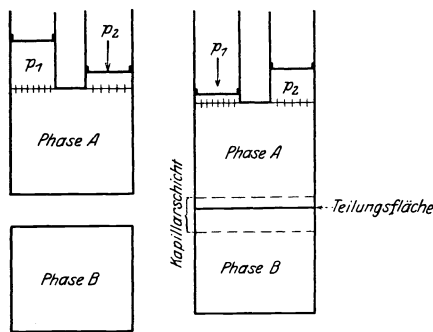
Es sei gestattet, den physikalischen Inhalt des GIBBSschen Ansatzes an einem speziellen Beispiel zu veranschaulichen.

Aus zwei koexistierenden Phasen (z. B. Dampf und Flüssigkeit) eines binären Gemisches seien zwei homogene, je nur eine der beiden Phasen enthaltende Volumina (V_1 und V_2) herausgeschnitten, derart, daß die Volumeigenschaften der Phasen bis an die geometrischen Grenzen unverändert bleiben. Außerdem seien mit diesen Phasen im Gleich-

¹ Wir schließen uns damit der in neueren Lehrbüchern (3) gebräuchlichen Schreibweise an.

gewicht stehende Vorräte der einzelnen Komponenten vorhanden (Zustand I) (Abb. 2).

Werden die erstgenannten beiden Räume in einer (horizontalen) Ebene aneinandergelegt und entfernt man die „Teilungsfläche“, so wird im allgemeinen unter dem Einfluß der Berührung eine Änderung in der Zusammensetzung beider Phasen eintreten. Wir stellen nun die ursprüngliche Zusammensetzung der homogen bleibenden Teile wieder her (Zustand II). Dazu müssen äußere Eingriffe vorgenommen werden.



Zustand I. Zustand II.

Abb. 2.

Von Wichtigkeit ist nun die Bemerkung, daß die Art dieser Maßnahmen nicht eindeutig vorgeschrieben ist:

Entweder (A) können wir mittels einer halbdurchlässigen Wand dem Dampf so viel von der einen Komponente zufügen, bis der Anfangsdruck über dem flüssigen Gemisch wieder hergestellt ist. Dieses Vorgehen ist nur dann unmöglich, wenn die andere Komponente in beiden Phasen dieselbe Volumkonzentration hat.

Oder (B) wir entziehen dem Dampf mittels einer halbdurchlässigen Wand so viele Mole der anderen Komponente, bis beide Phasen ihr ursprüngliches Mischungsverhältnis erhalten haben. Diese Maßnahme ist wiederum nur in dem entsprechenden Sonderfall undurchführbar.

Oder (C). Wir können die verschiedenen angegebenen Wege zur Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes der Volumphasen kombinieren.

Alle diese Möglichkeiten bilden eine einfach-unendliche Mannigfaltigkeit.

Je nach der Wahl des bei diesen verschiedenen Zustandsänderungen eingeschlagenen Weges wird die Lage der entstandenen Kapillarschicht zwischen den beiden angrenzenden Phasen eine verschiedene sein. Es kann prinzipiell makroskopisch nichts Genaueres darüber festgestellt werden, ob und wieviel Moleküle der einzelnen Komponenten bei diesen Prozessen durch Kondensation oder Verdampfung aus der einen Phase in die andere übergetreten sind. Jedenfalls ist die genaue Lage der Kapillarschicht gegenüber der Teilungsfläche durch die Wahl der von uns ergriffenen Maßnahmen bedingt. Für die thermodynamische Betrachtung kommt es nur darauf an, welche äußeren Wirkungen bei der Erzeugung der Kapillarschicht makroskopisch wahrnehmbar sind. Alle diese Veränderungen sind der Oberfläche der Phasengrenze proportional. Sie sind eindeutig bestimmt durch die von uns gewählte Möglichkeit

zur Herstellung des Berührungsgleichgewichts, wenn der Übergang von Zustand I in Zustand II reversibel vorgenommen wird. Was hierbei in Erscheinung tritt, ist die Massenänderung des Gesamtvolumens $V_1 + V_2$, die dazu und zur Herstellung der Kapillarschicht verbrauchten Arbeiten und, bei isothermer Leitung des Vorganges, der Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Bezeichnet U_I und U_{II} die Energie der beteiligten Stoffe vor und nach der Zustandsänderung, S_I und S_{II} ihre Entropie, n_1 und n_2 die Molzahlen der von außen zugeführten Komponenten, so gilt (für die Änderung der freien Energie) die thermodynamische Beziehung:

$$\sigma \Omega + n_1 p_1 v_1 + n_2 p_2 v_2 = U_{II} - U_I - T(S_{II} - S_I). \quad (3)$$

Hierin bedeuten $U_{II} - U_I$ die Energieänderung, $S_{II} - S_I$ die Entropiezunahme beim Übergang der auf dem eingeschlagenen Weg „adsorbierten“ Stoffmengen aus dem Zustand der „Phase in Masse“ in das die Kapillarschicht enthaltende System.

Es mögen u_1 und u_2 die molaren Energien, s_1 und s_2 die molaren Entropien der Komponenten vor ihrer Adsorption bedeuten. Dann kann behauptet werden, daß ihnen im „adsorbierten Zustand“ die Energie $n_1 u_1 + n_2 u_2 - (U_I - U_{II}) = \varepsilon_\Omega$ und die Entropie $n_1 s_1 + n_2 s_2 - (S_I - S_{II}) = \eta_\Omega$ zukommt¹.

Führen wir diese Ausdrücke in die Gleichung (3) ein, und bedenken wir, daß $u_1 - T s_1 + p_1 v_1 = \mu_1$ usw. das thermodynamische Potential der Komponenten definiert, so erhalten wir die GIBBSSche Fundamentalgleichung (2).

Der zweite Hauptsatz führt dann ohne weiteres zu der für die Flächeneinheit einer im Gleichgewicht befindlichen Kapillarschicht geltenden Beziehung

$$-d\sigma = \eta_\Omega dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2, \quad (4)$$

welche der Gleichung

$$dp = \eta_v + C_1 d\mu_1 + C_2 d\mu_2$$

für die Volumeinheit einer im Gleichgewicht befindlichen selbständigen Volumphase vollständig analog ist. ($\Gamma = \frac{n}{\Omega}$ bezeichnet die Flächendichte der Komponenten, $C = \frac{m}{v}$ ihre Konzentration.)

Hierbei ist zu beachten, daß die rechte Seite der Gleichung (4) durch die zur Erzeugung der Kapillarschicht aufgewandte Arbeit einen eindeutigen Summenwert erhält, während die einzelnen Glieder dieser Summe noch je nach der Wahl der Teilungsfläche verschiedene Werte haben können. In dem unter (A) betrachteten Fall, daß die Ge-

¹ In ähnlicher Weise gilt für die Energie einer reinen Flüssigkeit: $U_\mu = U_g - \lambda$, wenn U_g , die Energie des Dampfes, und λ , die Verdampfungswärme, gegeben sind.

samtzahl der Moleküle einer Komponente in den benachbarten Phasen konstant bleibt, daß sich diese Komponente demnach so verhält, wie ein Einstoffsystem bei konstantem Volumen, verschwindet die Flächendichte dieser Komponente aus der Fundamentalgleichung der Kapillarschicht, und man sagt mit GIBBS, daß sie sich auf diejenige Teilungsfläche beziehe, für die keine Adsorption dieser Komponente stattfindet. Ist die Grenzflächenspannung als Funktion der Potentiale des zweiten und dritten Bestandteils bekannt, so bedeutet ihre partielle Ableitung nach einer dieser Größen die Flächendichte der betreffenden Komponente in der Teilungsfläche, in der die Flächendichte der ersten Komponente Null ist.

Je nach dem Vorzeichen dieser Ableitungen ist die Flächendichte der in dieser Teilungsfläche adsorbierten Komponenten positiv oder negativ.

Besitzt im Falle eines binären Gemisches, z. B. Schwefelsäure—Wasser, die Oberflächenspannung einen Maximalwert, so ist für diese Lösung die Flächendichte der Schwefelsäure in derselben Teilungsfläche gleich Null, in der auch die des Wassers verschwindet. Diese Aussage ist den Sätzen von KONOWALOW über die Gleichheit der Zusammensetzung von Dampf und Kondensat binärer Gemische mit extremem Siedepunkt vollkommen analog; wie eben eine Fraktionierung durch isotherme Adsorption, z. B. beim Austropfen einer Lösung sich von der fraktionierten Destillation nur dadurch unterscheidet, daß an Stelle des Totaldruckes die negative Oberflächenspannung tritt.

GIBBS hat schon darauf aufmerksam gemacht, daß die Anwendung der Grundgleichungen für eine Fläche außerordentlich erleichtert wird, wenn die darin auftretenden Potentiale durch unmittelbar meßbare Größen ersetzt werden können. Dies ist z. B. immer der Fall, wenn die Zwischenphase selbst oder eine ihrer Nachbarphasen mit einem idealen Gasgemisch im Gleichgewicht steht.

Die sogenannten Verdrängungserscheinungen werden dann durch die aus (4) folgende, der DUHEMSchen analoge Gleichung beherrscht:

$$\left(\frac{\partial \log p_3}{\partial T_2}\right)_{T_3} = \left(\frac{\partial \log p_2}{\partial T_3}\right)_{T_2}; \text{ für } \Gamma_1 = 0.$$

Unter Umständen kann es bequemer erscheinen, die Lage der Teilungsfläche durch eine andere Bedingung als durch das Nullsetzen einer Komponente zu fixieren, z. B. dadurch, daß die Summe der Flächendichten konstant sein soll. Diese Annahme tritt in den Arbeiten von D. REICHINSTEIN (4) als sogenannte „Verdrängungshypothese“ auf. Die auf ihrer Grundlage abgeleiteten Gleichungen sind für die durch die Konstanz der adsorbierten Molekelzahl bestimmte Fläche als exakt (5) anzusehen. Man muß sich dann darüber klar sein, daß diese Flächendichten mit den auf die vorige Weise bestimmten nicht identisch sind.

Wir können somit nach GIBBS die Kapillarschicht formal derselben thermodynamischen Behandlung unterwerfen wie eine Volumphase, wenn wir nur auf die Unselbständigkeit derselben die gebührende Rücksicht nehmen. Denn als selbständigen Gebilden kommt den „Zwischenphasen“ keine physikalische Realität zu. Die Existenz und die Zahl zwischen Volumphasen eingebetteter Schichten kann an den Gleichgewichtsbedingungen zwischen den Komponenten der Volumphasen nichts ändern; die Zwischenphasen sind daher unerheblich für die Gültigkeit der Phasenregel. Da die Zwischenphase immer nur zugleich mit Nachbarphasen im Gleichgewicht sein kann, so besitzt sie stets einen Freiheitsgrad weniger als eine selbständige Volumphase mit derselben Zahl von Komponenten.

In der von GIBBS, wie es scheinen könnte nur aus formalen Gründen, eingeführten Behandlung der Kapillarschichten als den Phasen in Masse analoger Gebilde dürfte die den Tatsachen allein angemessene Darstellung des Gegenstandes zu erblicken sein.

Die physikalische Eigentümlichkeit der Materie im adsorbierten Aggregatzustand, über welche die thermodynamische Untersuchung allein keinen Aufschluß geben kann, äußert sich nämlich, abgesehen von der Inhomogenität der Verteilung, in einer typischen Anisotropie ihrer Struktur. Drei molekulare Effekte, die durch die Wechselwirkung aneinander grenzender Medien zustande kommen, sind als Ursachen dieser Erscheinung unterscheidbar: eine (durch die Wärmebewegung gestörte) Orientierung der Moleküle in der Grenzfläche, wie sie zuerst LENARD (6) bei dielektrischen Flüssigkeiten angenommen hat; eine Deformation der Moleküle im Kraftfeld der Restvalenzen der benachbarten Phase, wie sie zuerst von HABER (7) als Ursache katalytischer Wirkungen in Anspruch genommen wurde; die von VOLMER entdeckte Anisotropie des Bewegungszustandes adsorbierter Moleküle.

Aus der hierdurch begründeten Eigenart des adsorbierten Zustandes wird es verständlich, warum alle diejenigen Theorien unzulänglich bleiben müssen, die das Verhalten adsorbierter Stoffe lediglich durch die von homogenen Massen her geläufigen Gesetzmäßigkeiten zu beschreiben versuchen.

Die Zustandsgleichung adsorbierter Stoffe.

Es ist eine selbstverständliche Folge der GIBBSschen Behandlungsweise der Capillarschichten, daß man aus der ihr thermodynamisches Verhalten vollständig charakterisierenden Fundamentalgleichung die Zustandsgleichung der Zwischenphase ableitet. An Stelle der für Volumphasen maßgebenden Parameter V und p haben in der zweidimensionalen Zustandsgleichung sinngemäß Ω und σ als Funktion der Temperatur zu erscheinen. Für reine Flüssigkeiten bildet die EÖTVÖSSCHE Regel eine vielfach brauchbare „Zustandsgleichung“ ihrer Oberfläche (8).

Sie entspricht formal der „Zustandsgleichung“ eines gesättigten Dampfes. Beim Zweistoffsystem gewinnt man eine besonders einfache Form der Darstellung, wenn man anstatt mit zwei Bestandteilen und einem Freiheitsgrad mit einem Bestandteil und zwei Freiheitsgraden rechnet. Dies geschieht, indem man über die Lage der Teilungsfläche so verfügt, daß die Flächendichte des Adsorbens gleich Null ist. Dann kann man bei hinreichend kleiner Flächendichte des adsorbierten Stoffes die von den verdünnten Lösungen her bekannten Gesetze ohne weiteres auf die Adsorptionsschichten übertragen.

Schon J. TRAUBE (9) hat (1891) in bewußter Anlehnung an die von VAN T' HOFF abgeleiteten Gesetze des osmotischen Druckes für die Oberflächen verdünnter wäßriger Lösungen homologer organischer Verbindungen die Gültigkeit eines dem BOYLESchen Gasgesetz analogen Satzes vermutet, worin an Stelle des Druckes die durch den kapillaraktiven Stoff bewirkte Erniedrigung der Oberflächenspannung $\sigma_0 - \sigma$ einzuführen ist. Zugleich findet sich bereits bei TRAUBE die Vorstellung, daß diese Wirkung der thermischen Bewegung der Oberflächenmoleküle zuzuschreiben sei.

Der unmittelbaren Messung zugänglich ist der durch die Depression der Oberflächenspannung definierte zweidimensionale osmotische Druck nur dann, wenn der adsorbierte Stoff im Adsorbens praktisch vollständig unlöslich ist. LANGMUIR (10) nahm (1917) die von TRAUBE gegebene Anregung auf und es gelang ihm, diese Messung durch sehr sinnreiche Experimente zu verwirklichen. Hierbei wird eine reine Wasseroberfläche durch eine bewegliche, benetzbare Schaufel von einer mit kapillaraktiver Substanz verunreinigten getrennt und der auf die Schaufel in Richtung der reinen Oberfläche ausgeübte Zug ähnlich wie bei einer Briefwage kompensiert.

Unter Voraussetzung des zuerst von A. EUCKEN (11) (1914) für die Adsorption ausgesprochenen „HENRYSchen“ Verteilungssatzes folgt sofort aus der GIBBSschen Gleichung (4) die für sehr verdünnte Adsorptionsschichten geltende Zustandsgleichung:

$$H = \Gamma RT \quad (H = \sigma_0 - \sigma). \quad (5)$$

Der direkte experimentelle Beweis für ihre Gültigkeit konnte noch nicht erbracht werden, weil die Messung sehr kleiner adsorbierter Mengen ebenso wie die sehr kleiner Unterschiede der Oberflächenspannung zurzeit nicht mit der genügenden Genauigkeit ausführbar ist. Wäre dies möglich, so könnte man auf diese Weise das Molekulargewicht adsorbierter Substanzen direkt bestimmen. Zu der Folgerung, daß die Adsorptionsschicht monomolekular sein müsse, enthält die Gültigkeit dieser Gleichung keinerlei Zwang, wie ihre Ableitung aus den genannten von dieser Voraussetzung freien Annahme erkennen läßt.

Die Analogie mit den Volumphasen führt weiterhin dazu, auf das

Gleichgewicht einer Zwischenphase mit einer stark verdünnten Lösung oder mit einem unter sehr niedrigem Druck stehenden Gas den NERNSTschen Verteilungssatz in seiner allgemeinen Form anzuwenden, also mit einer Verschiedenheit des Polymerisationszustandes der Moleküle in beiden Phasen zu rechnen. Bei den Fettsäuren, die bekanntlich im Gaszustand zur Bildung von Doppelmolekülen neigen, wäre demnach möglicherweise in der Adsorptionsschicht an Wasseroberflächen eine teilweise Assoziation anzunehmen, deren Stärke mit der Konzentration der Nachbarphasen zunehmen müßte. Neuere Versuche von A. MARCELIN (12) scheinen eine derartige Deutung der Beobachtungen zu fordern. Diese Annahme bietet vielleicht auch eine Möglichkeit zur Erklärung der bei den Kapillarkurven (σ - c -Diagramm) der höheren Fettsäuren gerade im Bereich niedrigster Konzentrationen hervortretenden Anomalie, daß die Depression der Oberflächenspannung kleiner ist, als man für ein aus Einfachmolekülen allein bestehendes Adsorbat erwarten sollte. Die teilweise oder fast vollständige Aufspaltung von adsorbierten Molekülen ist zur Erklärung katalytischer Wirkungen bereits vielfach herangezogen worden. Die Gültigkeit des alten Wortes „*corpora non agunt nisi fluida*“ drängte schon VAN T' HOFF den Vergleich der Katalysatoren mit den Lösungsmitteln auf. M. POLANYI (13) hat die durch Adsorption bewirkte Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit unter der Annahme rechnerisch abzuschätzen versucht, daß durch die vollständige Dissoziation der adsorbierten Moleküle in Atome die Aktivierungswärme des chemischen Prozesses um den Betrag der Dissoziationswärme herabgesetzt werde.

Wenn wir von den durch Dissoziation bedingten Komplikationen absehen, so ist dennoch der Zustand adsorbierter Stoffe nur bei äußerst kleinen „osmotischen Drucken“ mit dem in verdünnter Lösung vergleichbar. Für eine Depression der Oberflächenspannung von 1 dyn/cm ergibt sich unter der Annahme monomolekularer Verteilung aus Gleichung (5) bereits eine Dichte der adsorbierten Moleküle, die im freien Gaszustand einem Druck von etwa 6 Atm. entspricht.

Demzufolge sind wie in Lösungen bei höherer Konzentration in den Adsorptionsschichten schon bei verhältnismäßig kleiner Erniedrigung der Oberflächenspannung beträchtliche Abweichungen von der einfachen Gesetzmäßigkeit (5) zu erwarten. N. K. ADAM (14) und unabhängig von ihm M. VOLMER (11) haben eine Zustandsgleichung von der Form

$$\Pi(\Omega - \beta) = RT \left(\Omega = \frac{1}{\eta} \right) \quad (6)$$

in Vorschlag gebracht. In Gemeinschaft mit P. MAHNERT konnte VOLMER (15) diese Gleichung am Beispiel der Adsorption von Benzophenon auf Quecksilber verifizieren.

Aus einer Platinkapillare tropft Hg, dessen Oberflächenspannung aus dem Tropfengewicht und dessen Oberflächengröße durch Photo-

graphie im Augenblick des Abtropfens bestimmt wird. Ein Kristall von Benzophenon berührt den Rand des Tropfens vor dem Abreißen und lößt sich dadurch in der Hg-Oberfläche auf. Der Gewichtsverlust des Kristalls wird mit einer Mikrowage unter Berücksichtigung der infolge von Verdampfung notwendigen Korrekturen bestimmt.

Wenn, wie im vorliegenden Beispiel, sichergestellt ist, daß die Dicke der Schicht, in der der adsorbierte Stoff an seiner Unterlage haftet, eine Moleküllage nicht überschreitet, so erhält die Größe β die der Volumkorrektur in der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung entsprechende physikalische Bedeutung und zwar lehrt die Übertragung einfacher gastheoretischer Überlegungen aus der räumlichen in die flächenhafte Behandlungsweise, daß β gleich dem doppelten Flächenbedarf eines Moles sein muß.

Die Messung an Flüssigkeitsoberflächen adsorbierter Mengen ist u. a. auch wegen der durch die Verdampfung bedingten Störungen stets sehr unbequem. Daher erweist es sich, wie besonders VOLMER (15) betont hat, als zweckmäßig, die Gültigkeit der Zustandsgleichung an ihren thermodynamischen Konsequenzen zu prüfen. Die Kombination der Zustandsgleichung mit der GIBBSSchen Gleichung (4) ergibt eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung einer Lösung und der Konzentration derselben, in welche die charakteristische Flächenbedarfskonstante der Zustandsgleichung und die Verteilungskonstante k zwischen Flächen- und Volumkonzentration eingehen:

$$RT \ln II = RII \ln kC - \beta II. \quad (7)$$

Mit dieser Gleichung stimmt die empirische Formel von SZYSZKOWSKI (17), wie man durch Reihenentwicklung nach β leicht zeigt, bei niedrigen Konzentrationen in erster Näherung überein. Bei höheren Konzentrationen erhält man mit der Gleichung von SZYSZKOWSKI stets in demselben Sinne zunehmende Abweichungen von den Beobachtungen. H. L. ROY (18) hat am Beispiel der niederen Fettsäuren gezeigt, daß (7) einen besseren Anschluß an die Erfahrung liefert. Obwohl sich die Versuchsergebnisse durch derartige Formeln vielfach gut wiedergeben lassen, so ist doch sicherlich bei genauerer Betrachtung in allen Fällen eine je nach der Natur des Stoffes mehr oder weniger starke gegenseitige Attraktion der adsorbierten Moleküle anzunehmen, der man in der Zustandsgleichung entsprechend dem VAN DER WAALSSchen a/v^2 Rechnung tragen kann. Hierauf hat insbesondere A. FRUMKIN (19) mit Nachdruck hingewiesen. Tatsächlich zeigen sich die oben besprochenen Abweichungen von dem einfachen Verhalten der Kapillarkurven auch an wässerigen Lösungen von Chloroform, Penthan und Hexan, also bei Stoffen, deren Verhalten sonst nicht auf teilweise Assoziation hindeutet.

Die Existenz derartiger Kräfte geht im übrigen auch hervor aus den Untersuchungen von LANGMUIR (10) und ADAM (14) über die Kondensationserscheinungen in adsorbierten Schichten. Bei diesen Versuchen

wurden auf Wasseroberflächen zunächst expandierte (zweidimensionale gasförmige) Filme von sehr schwer flüchtigen und praktisch unlöslichen Stoffen erzeugt, deren thermodynamisches Potential sich infolgedessen durch bloße Oberflächenverkleinerung erhöhen läßt. Komprimiert man einen solchen Film, so findet man anfänglich ein Steigen des zweidimensionalen osmotischen Druckes. Dann beobachtet man an einer ziemlich scharfen Grenze ein annäherndes Konstantbleiben und schließlich wieder ein starkes Ansteigen, bis mit der Bildung einer neuen Volumphase der zweidimensionale Druck endgültig konstant wird. Die erste Grenze entspricht dem Auftreten einer neuen zweidimensionalen Phase, die zum Unterschied von der gasartigen als kondensierter Film bezeichnet wird. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, daß auch bei der zweidimensionalen Kondensation übersättigte expandierte Zustände vorkommen, die im Falle der Keimbildung unter plötzlicher Druckverminderung zusammenbrechen. Diese Tatsache hat als Beweis für eine an der Grenzlinie der koexistierenden Flächenphasen wirksame „Umfangs“-Spannung zu gelten, wie sie bereits von GIBBS an Linien, wo zwei „Unstetigkeitsflächen“ zusammentreffen, in Erwägung gezogen wurde. Die höheren Fettsäuren und Fettsäureester bilden auf Wasser derartige kondensierte Filme, d. h. sie nehmen eine ganz bestimmte von der Menge abhängige Fläche ein analog dem bestimmten Volum eines Kondensats in Masse, mit welcher, dem gesättigten Dampf entsprechend, ein expandierter Film im Gleichgewicht steht.

Nach den Versuchen von DEVAUX und LABROUSTE (20) können kondensierte Schichten noch ein ganz verschiedenes mechanisches Verhalten zeigen; sie erscheinen nämlich beweglich oder starr, wenn man über ihre mit Talkum bestäubte Oberfläche leicht darüberhin bläst. Dementsprechend unterscheidet LANGMUIR auch bei monomolekularen Filmen zwei verschiedene zweidimensionale kondensierte Aggregatzustände, den flüssigen und den festen. EHRENFEST (21) entwickelte in einer kurzen Studie unter speziellen Voraussetzungen die Thermodynamik mehrphasiger zweidimensionaler Systeme.

Die Vorstellung einer monomolekularen kristallinen Schicht auf einer flüssigen Unterlage macht jedoch unzweifelhaft Schwierigkeiten. Man muß sich fragen, ob die beschriebene, gewiß ziemlich rohe Untersuchungsmethode hierfür eine ausreichende experimentelle Stütze bietet. Da die Untersuchung durch Röntgenstrahlen in diesem Falle nicht helfen kann, so dürfte die einfachste Klärung des Tatbestandes von dem Nachweis eines Schmelzpunktes zu erwarten sein.

Eine dahin zielende Untersuchung wurde auf Anregung von VOLMER durch Fräulein V. KESSLER (23) nach einer von H. FREUNDLICH (24) zur Messung der Viskosität kolloidaler Flüssigkeiten angegebenen Methode in Angriff genommen an Schichten hochmolekularer Fettsäuren und Alkohole auf destilliertem Wasser.

Man beobachtet durch ein binokulares Mikroskop das Verhalten von aufgestreutem feinstem Eisenpulver im Magnetfeld. Zwei Arten von Film sind deutlich unterscheidbar: Entweder werden die Eisenteilchen von einer magnetisierten Nadel gerichtet, angezogen, gesammelt und womöglich aus der Wasseroberfläche herausgeholt; Beispiel: Triolein; oder die Eisenteilchen behalten ihre gegenseitige Lage im magnetischen Feld. Nur einige zufällig auf der Oberfläche gebliebene Eisenteilchen springen beim Vorübergleiten der Nadel an diese heran. Einzelne Teilchen ändern beim Hin- und Herbewegen der Magnetnadel, sowie beim Umpolen ruckweise ihre Richtung, als ob sie sich um eine feste Achse drehen. Einige Teilchen durchschneiden bei Verstärkung des Magnetfeldes die Schicht. Es bilden sich dann scheinbar „Eisschollen“. Unter Umständen ist auch eine der Regelation ähnliche Erscheinung beobachtbar. Beim Ausschalten des Magnetfeldes schwingen die Teilchen in eine andere Lage zurück. Beispiel: Dodecylalkohol und Cetylalkohol. Beim Erwärmen dieser starren Oberflächenhäute machte sich innerhalb eines engen Temperaturbereiches eine plötzliche Umwandlung in den vorher beschriebenen flüssigen zweidimensionalen Aggregatzustand bemerkbar. Sehr eigenartig ist die Feststellung von Frl. KESSLER, daß die so ermittelten Schmelzpunkte der starren Adsorptionsschichten innerhalb der Beobachtungsfehler mit denjenigen der Substanzen in Masse übereinstimmen. Denn es ist kein Grund dafür ersichtlich, warum die Umwandlungspunkte der Massenphase mit denen der adsorbierten Aggregatzustandsformen zusammenfallen sollen.

Die Erkenntnis der Existenz mehrerer zweidimensionaler Phasen nebeneinander ist ein wesentlicher Erfolg der neueren Untersuchungen an wohldefinierten Oberflächen. Die ältere Forschung konnte niemals damit rechnen, daß die Natur einer Berührungsschicht bei festgelegter Teilungsfläche durch den Zustand der angrenzenden Volumphasen nicht immer eindeutig bestimmt sei.

Das Auftreten kondensierter monomolekularer Schichten ist allerdings nur dann zu erwarten, wenn die sich berührenden heterogenen Massen bezüglich einer Komponente nahezu gesättigt sind, d. h. als Vorstufe zur Abscheidung einer neuen Volumphase oder als letzte Spur einer verschwindenden. Damit ist nicht gesagt, daß die Bildung einer Volumphase an einer Grenzfläche in allen Fällen aus einem kondensierten Film erfolgt. Das Beispiel von Benzophenon auf Quecksilber lehrt, daß ein Kristall in Masse im Gleichgewicht mit einem expandierten Film sein kann. Hier befindet sich der expandierte Film gewissermaßen oberhalb seines „kritischen Punktes“ (LANGMUIR). Auch nach den Beobachtungen von RIDEAL und CARY (22) sind jedenfalls bei tieferen Temperaturen die mit flüssigen Linsen und Kristallen schwer löslicher Fettsäuren und Fettsäureester im Gleichgewicht befindlichen Wasseroberflächen als expandierte Filme anzusehen.

Es sind das die Beispiele, die gewöhnlich in älteren Lehrbüchern zur Demonstration des sogenannten NEUMANNschen Satzes herangezogen werden, wonach im Gleichgewicht die Summe der mit den Richtungs-cosinus gegen die Horizontale multiplizierten Grenzflächenspannungen dreier Flüssigkeiten in der gemeinsamen Berührungslinie gleich Null sein muß. Während dieser Satz noch meist auf die Grenzflächenspannungen der reinen Oberflächen angewendet wird, ist sachgemäß natürlich in der Oberfläche die Adsorbierbarkeit der Komponenten und die dem Gleichgewicht entsprechende Erniedrigung der Oberflächenspannung zu berücksichtigen.

Bezeichnen wir expandierte Filme durch eine Punktreihe, kondensierte flüssige Filme durch schrägliegende und starre Filme durch senkrechte Strichelung und benutzen wir für die Volumphasen eine entsprechende Signatur, so veranschaulichen die folgenden Figuren verschiedene Koexistenzmöglichkeiten im Zweistoffsystem, deren Vorkommen experimentell festgestellt wurde. Hierbei mag die mit *A* bezeichnete Phase als gasförmig, die mit *B* bezeichnete als flüssig oder fest vorgestellt werden. Natürlich sind noch weitere Möglichkeiten denkbar.

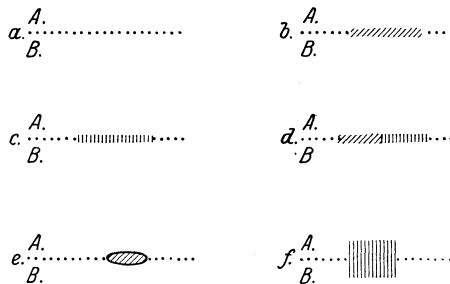


Abb. 3. a. Expandierter Film;
 b. „ „ im Gleichgewicht mit kondens. flüss. Film;
 c. „ „ „ „ „ „ starrem „
 d. Tripelpunkt;
 e. Expandierter Film „ „ „ flüssiger Linse;
 f. „ „ „ „ „ Kristall.

Das Gebiet der zweidimensionalen Phasenlehre kann bisher noch nicht als erschöpfend bearbeitet gelten. Die experimentelle Untersuchung dieser Fragen ist auch sehr schwierig; denn sie stellt an die Reinheit der zur Verwendung kommenden Stoffe und an die Empfindlichkeit der Meßmethoden die allerhöchsten Ansprüche.

Es ist wohl kaum fraglich, daß wir auch an der Grenze fester Körper mit drei verschiedenen zweidimensionalen Aggregatzuständen, zwei beweglichen und einem unbeweglichen, zu rechnen haben, obwohl der direkte Nachweis hierfür noch nicht erbracht wurde.

Die Adsorptionswärme.

Die Herleitung der GIBBSschen Gleichungen gab bereits Veranlassung, auf die thermischen Effekte bei der Grenzflächenbildung Rücksicht zu nehmen. Die Größe $T(S_{II} - S_I)$ in Gleichung (3) stellt die Wärmemenge dar, die bei isothermer und reversibler Berührung zweier Phasen unter bestimmten Bedingungen an die Umgebung abgegeben wird, sie ist also von der Wahl der Teilungsfläche abhängig. Diese Willkür ist dann als ausgeschaltet zu betrachten, wenn am Berührungsgleichgewicht feste oder flüssige *unveränderliche* Körper beteiligt sind. Dann ist durch die Natur der Sache die Teilungsfläche in der Weise festgelegt, daß die Molekülzahl dieser Komponente konstant bleibt und damit ihre adsorbierte Menge verschwindet. Mit großer Annäherung realisiert ist diese Bedingung bei hinreichend kleinem Dampfdruck des Adsorbens, wodurch eine Verlagerung der Grenzfläche durch Kondensation oder Verdampfung selbst um den Betrag eines Moleküldurchmessers praktisch ausgeschlossen ist. Wie schon GIBBS bemerkte, ist dieser Fall der eigentlichen Adsorption in besonders einfacher Weise zu behandeln. Vom Vorgang der Berührung unterscheidet sich nämlich die Adsorption dadurch, daß die freie Oberfläche des Adsorbens gegen das Vakuum bereits vor der Adsorption hergestellt ist und nur noch mit dem adsorbierten Stoff ins Gleichgewicht tritt. Von dem oben angegebenen Betrag der Berührungswärme ist daher die latente Bildungswärme der freien Oberfläche des Adsorbens in Abzug zu bringen, damit die Adsorptionswärme herauskommt. Für die isochore molare Adsorptionswärme eines idealen Gases ergibt sich so der Ausdruck (25):

$$U = H\Omega - T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V \Omega. \quad (8)$$

Im allgemeinen sind im Falle der Adsorptionswärme die gleichen Unterschiede zu beachten wie bei der Lösungswärme: nämlich die erste, die intermediäre, die letzte und die integrale Adsorptionswärme. In den Fällen, wo die Verdünnungswärme klein ist, kann auch mit der Gültigkeit einer Zustandsgleichung von der Form (6) gerechnet werden und umgekehrt.

Daher kann z. B. bei der Adsorption von Benzophenon auf Quecksilber die aus dem Temperaturkoeffizienten des zweidimensionalen kosmotischen Druckes folgende letzte Adsorptionswärme gleich der totalen gesetzt werden.

RIDEAL und CARY (22) haben aus dem Sprung des Temperaturkoeffizienten der Depression der Oberflächenspannung von Adsorptionsschichten höherer Fettsäuren und Fettsäureester auf Wasser, welche mit den reinen Stoffen im Gleichgewicht stehen, bei der Schmelztemperatur die Schmelzwärme dieser Stoffe berechnet und in guter Übereinstimmung mit unmittelbaren kalorimetrischen Messungen gefunden. Ihre Beob-

achtungsergebnisse können natürlich auch zur Berechnung der letzten Adsorptionswärme der untersuchten Substanzen dienen.

Im Grenzfall kleinster Gasdrucke oder äußerst verdünnter Lösungen und unter Voraussetzung HENRYscher Verteilung folgt aus (8) die sinngemäß als Adsorptionsisochore zu bezeichnende Gleichung

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

worin U die erste Adsorptionswärme ohne äußere Arbeitsleistung bedeutet. Die Integration dieser Gleichung stellt ein der Berechnung von Löslichkeiten aus Lösungswärmen völlig analoges Problem dar, das ohne Kenntnis der spezifischen Wärmen nicht zu erledigen ist (26).

Auf die Besonderheiten, welche sich durch Berücksichtigung des Dissoziationsgrades und der Dissoziationswärme ergeben, wenn der Molekularzustand in der Adsorptionsschicht ein anderer ist als in den Nachbarphasen, soll hier nicht eingegangen werden. Es mag nur noch bemerkt werden, daß sich die Adsorptionswärme im Falle gegenseitiger Mischbarkeit der Komponenten experimentell nicht eindeutig bestimmen läßt, weil dabei die durch Kondensation und Verdampfung des Adsorbens sowie die durch Lösung des adsorbierten Stoffes verursachten Wirkungen in der zur Messung gelangenden Wärmemenge mit unbekanntem Anteil enthalten sind. In diesen Fällen hat die Adsorptionswärme den durch Gleichung (8) definierten nicht direkt meßbaren Betrag. Eine physikalische Bedeutung erhält diese Größe z. B. in der nach TRAUBE (9) benannten Regel, die man so formulieren kann (LANGMUIR 10), daß in einer homologen Reihe kapillaraktiver Stoffe die Adsorptionswärme in arithmetischer Progression zunimmt. Neuere Berechnungen von P. REHBINDER (27) auf Grund seiner Messungen des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung an Lösungen von Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure stimmen allerdings mit dieser Regel nur sehr angenähert überein.

Irreversible Vorgänge in Grenzschichten.

Bekanntlich läßt sich thermodynamisch über irreversible Vorgänge nichts anderes aussagen, als daß sie einen kleineren Arbeitsgewinn liefern bzw. einen größeren Arbeitsaufwand erfordern als reversible Prozesse. Daraus folgt, daß die dynamische Grenzflächenspannung bei Vergrößerung einer Oberfläche größer sein muß als die statische, bei Verkleinerung derselben aber kleiner.

Für die Flächendichte adsorbierter Stoffe in veränderlichen Oberflächen ergibt sich hieraus allein keine eindeutige Schlußfolgerung, weil die zwischen der Oberflächenspannung und der Flächendichte abgeleiteten Beziehungen nur für Gleichgewichtszustände gelten. Jedoch läßt sich, wie schon GIBBS zeigte, über die Geschwindigkeit, mit der sich die Flächendichte des Gleichgewichtszustandes einstellt, folgendes vor-

aussagen. Ist die Flächendichte eines adsorbierten Stoffes in einer Kapillarschicht negativ, so wird nach einer Störung des Gleichgewichts der Ausgleich mit der angrenzenden Volumphase im allgemeinen sehr schnell erfolgen, denn die negative Flächendichte kann nicht größer sein, als das Produkt der Volumkonzentration der betreffenden Komponente in der benachbarten Phase mit der Dicke der nicht homogenen Schicht.

Ist aber die Flächendichte positiv, so wird ein Überschuß oder eine Verarmung gegenüber dem Gleichgewichtszustand unter Umständen nur allmählich durch Diffusion innerhalb der Nachbarphase ausgeglichen werden können. Daher dauert es nach der Herstellung einer frischen Oberfläche z. B. durch Bläschenbildung in einer kapillaraktiven Lösung ziemlich lange, bis der Gleichgewichtszustand annähernd hergestellt ist. Die Zeit, welche vergeht, bis ein bestimmter Bruchteil der im Gleichgewicht herrschenden Flächendichte in die Oberfläche hineindiffundiert, ist dann dem Quadrat der Volumkonzentration umgekehrt proportional (36).

Unsere besondere Aufmerksamkeit mag hier den erst neuerdings genauer untersuchten Vorgängen zugewandt werden, die innerhalb einer Kapillarschicht selbst bei Störung ihres Gleichgewichtes eintreten.

Erscheinungen, die auf derartige Veränderungen hinweisen, sind seit langem bekannt, z. B. die Bewegungen, welche bei der Berührung reiner Wasseroberflächen mit Kampfer, Benzoesäure, Fetten und anderen kapillaraktiven Stoffen beobachtet werden. Man hat diese Vorgänge wohl im allgemeinen so aufgefaßt, als ob die festen oder flüssigen Substanzen zunächst verdampfen oder in Lösung gehen und sich erst dann aus dem Dampf oder aus der Lösung in der Oberfläche anreichern.

Daß ein solcher Umweg unnötig ist, und unter Umständen praktisch gar nicht beschritten wird, die Moleküle eines Kristalls also direkt in die Oberfläche eintreten können, wurde zuerst von VOLMER und MAHNERT (16) bei der Adsorption von Benzophenon auf Quecksilber einwandfrei erwiesen. Auch bei der Berührung von Benzophenon mit Quecksilber beobachtet man eine dem „Kampfertanz“ ähnliche Erscheinung. Die genauere Untersuchung ergab nun bei diesem sehr schwer flüchtigen und im Quecksilber nicht nachweisbar löslichen Stoff, daß die bei der Berührung in die Kapillarschicht gelangende Zahl von Molekülen der Größenordnung nach größer ist, als die auf dem Umweg durch Verdampfung oder Lösung günstigstenfalls denkbare Menge.

Der Austritt der Moleküle aus einem Kristall in eine Kapillarschicht stellt also eine der Verdampfung oder der Lösung vollkommen analoge Umwandlung in eine molekular-disperse Phase dar. Man kann daher dem Kristall ebenso wie eine bestimmte Lösungstension gegenüber einem Lösungsmittel auch einen bestimmten zweidimensionalen Lösungsdruck gegenüber einem Adsorbens zuschreiben.

Sind mehrere dieser Umwandlungen zu gleicher Zeit möglich, so wird natürlich diejenige mit der größeren Häufigkeit eintreten, bei welcher zum Übergang der Moleküle aus dem einen in den anderen Zustand der kleinere Energiehub erforderlich ist.

Die Geschwindigkeit dieser Art von Adsorptionsvorgängen ist aber nicht bloß durch das Herausreißen der Moleküle aus dem Kristallgitter bedingt, sondern auch durch die infolge davon eintretende Ausbreitung über die Oberfläche.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf der Oberfläche einer Flüssigkeit ist an ganz andere Bedingungen geknüpft als die Diffusion eines gelösten Stoffes in seinem Lösungsmittel. Denn die Moleküle des flüssigen Adsorbens können aus der dritten Dimension in die mit adsorbiertem Stoff angereicherte Kapillarschicht eintreten und dadurch die dem Gleichgewicht entsprechende gleichmäßige Verteilung der Flächendichte durch eine hydrodynamische Strömung wirksam unterstützen.

CARY und RIDEAL (22) haben dem Studium dieser Erscheinung eine eingehende Untersuchung gewidmet. Sie bestimmten die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung nach dem Betupfen einer Wasseroberfläche mit einem Tropfen niedrig schmelzenden Paraffinöls. Bei der Berührung mit dem Adsorbens wird die Flüssigkeitslinse zu einer kondensierten Schicht auseinandergezogen, welcher die Ausbreitung eines expandierten Filmes vorausgeht, wobei eine allmähliche Abnahme der Oberflächenspannung von dem Wert reinen Wassers bis zu dem in der kondensierten Schicht herrschenden Wert nachweisbar ist.

Bei Versuchen, die LANDT und VOLMER (28) mit reinem Olivenöl auf Wasser vornahmen, wurde die durch die Ausbreitung der Ölhaut bewirkte Bewegung von Talkumpulver mit der Zeitlupe fixiert. Hierbei bildete sich eine so stark expandierte Zwischenphase, daß sich ihre Oberflächenspannung von der des reinen Wassers nicht merklich unterscheidet. Es gelangte daher nur die Ausbreitung des kondensierten Films zur Beobachtung. Die Versuchsergebnisse lassen sich auf Grund der von PRANDTL begründeten Grenzschichtentheorie formelmäßig wiedergeben. Dabei vergleicht man die Ausbreitung des Öles mit der Bewegung einer Platte infolge der Reibung vorbeiströmenden Wassers. Es läßt sich so aus der inneren Reibung des Wassers und aus der Erniedrigung der Oberflächenspannung die Ausbreitungsgeschwindigkeit befriedigend vorausberechnen.

Das „Krauchen“ von benetzenden Flüssigkeiten über feste Unterlagen ist lange bekannt. Unbeantwortet blieb die Frage, ob die Ausbreitung adsorbierter Stoffe in monomolekularer Schicht auch an festen Oberflächen auf dem direkten Wege unter Umgehung des Dampfraumes stattfinden kann. Daß dies der Fall ist, wurde durch die Messung der zweidimensionalen Diffusionsgeschwindigkeit von auf Glas adsorbiertem Benzophenon durch VOLMER und ADHIKARI (29) bestätigt.

Man läßt flüssiges Benzophenon auf einer sauberen Glasfläche erstarren und stellt durch Weglösen des Benzophenons mit Quecksilber einen freien Glasrand von meßbarer Breite (einige $\frac{1}{100}$ mm) her. Darauf bespült man die Glaskante mit fortgesetzt abtropfendem reinen Quecksilber, also mit einer nicht benetzenden Flüssigkeit. Die auf dem Glas adsorbierten Benzophenonmoleküle werden dadurch von der Berührungsstelle mit dem Hg weggenommen und folgen dann auch an entfernteren Stellen dem durch die Störung des Adsorptionsgleichgewichtes bewirkten zweidimensionalen Druckgefälle. Der Gewichtsverlust des Benzophenons wird nach mehreren Stunden mit der Mikrowage gemessen, der durch Verdampfen verursachte Anteil in Abzug gebracht. Zur Berechnung des Druckgefälles wird angenommen, daß am Benzophenon die Flächendichte durch das Gleichgewicht mit dem festen Benzophenon bestimmt ist. Dieser Wert wird durch eine besondere Untersuchung der Adsorption von Benzophenon auf einer abgemessenen Glasoberfläche ermittelt. Es ergibt sich, daß die gesättigte Adsorptionsschicht einen ziemlich konzentrierten expandierten Film darstellt, auf den man ohne großen Fehler die für die Adsorption am Quecksilber gefundene Zustandsgleichung übertragen kann. Andererseits wird an dem mit Hg bespülten Glasrande die Flächendichte gleich Null gesetzt. So findet man den Reibungswiderstand der auf dem Glas gleitenden Moleküle des adsorbierten Benzophenons pro Mol. etwa 100mal kleiner als den gleich großer Molekel in wäßrigen Lösungen; die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf Flüssigkeitsoberflächen dagegen ist etwa 1000mal schneller.

Das Experiment von VOLMER und ADHIKARI liefert also einen unzweifelhaften Nachweis für den mehr oder minder schnellen Platzwechsel der an einer festen Grenzfläche adsorbierten Moleküle. Es ist nur konsequent, wenn man eine solche zweidimensionale Wärmebewegung auch in der Übergangsschicht zwischen einem Kristall und seinem eigenen Dampf für möglich hält.

Die im Gleichgewicht befindliche Grenzfläche Gas-Kristall oder Schmelze-Kristall zeigt allerdings keinerlei Andeutung für das Vorhandensein einer derartigen Übergangsschicht. Dagegen führten Beobachtungen des Kristallwachstums aus dem Dampfzustand zuerst VOLMER und ESTERMANN (30) zu dem zwingenden Schluß, daß an der Grenze des festen Körpers gegen den Gasraum eine Adsorptionsschicht existieren müsse, innerhalb deren die Moleküle frei beweglich sind. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist nämlich in gewissen Richtungen größer, in anderen Richtungen kleiner, als sich aus der Stoßzahl gaskinetisch für die Kondensationsgeschwindigkeit ergibt. Und zwar handelt es sich um Unterschiede in der Größenordnung des Tausendfachen.

Eine Durchdringung des Kristallgitters oder ein Fließen desselben ist unter den Versuchsbedingungen undenkbar. Daher muß angenommen werden, daß die aus dem Gasraum einfallenden Moleküle an der Ober-

fläche eine gewisse mittlere Verweilzeit hindurch haften bleiben und dabei eine übersättigte Adsorptionsschicht bilden. Ein Teil von ihnen verdampft wiederum, ein Teil trägt durch Bildung neuer Netzebenen zum Dicken-Wachstum des Kristalls bei, ein dritter Teil wandert vermöge seiner Beweglichkeit zu den schneller wachsenden Nachbarflächen ab und liefert dort den gegenüber der Kondensation weit überwiegenden Beitrag zum Aufbau des Kristalls.

Zu demselben Tatsachenkomplex gehört nach VOLMER und ADHIKARI die von O. LEHMANN (31) beschriebene Erscheinung, daß beim Impfen eines unterkühlten Tropfens Kristallnadeln die Grenze der Schmelze durchbrechen.

Der Existenz einer übersättigten Zwischenphase an der Grenze eines wachsenden Kristalls sollte eine unersättigten Zwischenphase als Zwischenglied für den Übergang der Kristallmoleküle in einen anderen Aggregatzustand entsprechen. Hierfür haben VOLMER und ADHIKARI (32) einen experimentellen Beweis geliefert.

Bringt man einen begrenzten Oberflächenabschnitt eines Kristalls mit einem nichtbenetzenden Lösungsmittel in Berührung, so wird zuerst die Adsorptionsschicht an der Berührungsstelle aufgezehrt und es muß, falls nicht der Abbau der unmittelbar in Mitleidenschaft gezogenen Netzebenen des Kristalls größenordnungsmäßig schnell erfolgt, das Gefälle der Flächendichte auch in der weiteren Umgebung von der Berührungsstelle eine Abwanderung adsorbierter Moleküle und damit ein Schrumpfen des Kristalles auch an entfernteren Stellen zur Folge haben. Zu einem derartigen Versuch ließ man eine feine Kristallnadel von Benzophenon unterhalb ihrer Spitze von kontinuierlich hervorquellenden Hg-Tropfen belegen. Die Veränderung der Kristallform wurde mikrokinaematographisch fixiert. Innerhalb von 10 Minuten war eine deutliche Abnahme der Spitze um $1-3 \frac{1}{100}$ mm je nach der Entfernung von der

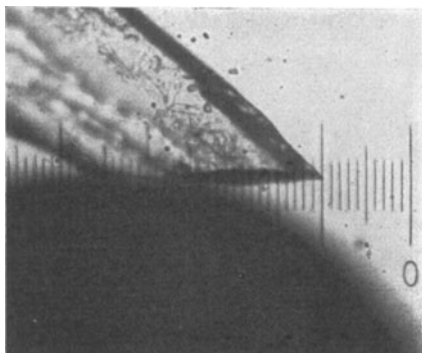


Abb. 4. Nach M. VOLMER und G. ADHIKARI.

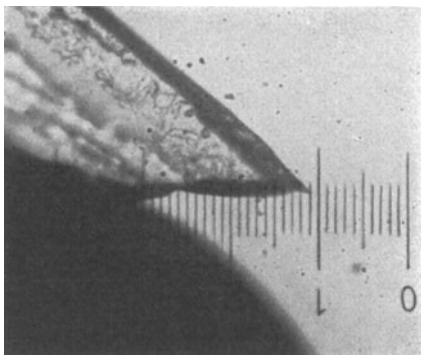


Abb. 5. Nach M. VOLMER und G. ADHIKARI.

Berührungsstelle festzustellen, wie es unsere Abb. 4 und 5 zeigen. Ohne Berührung mit Quecksilber wurde selbst nach 1 Stunde keine auf Verdampfung beruhende Abnahme der feinen Spitzen nachweisbar.

Die Existenz einer Adsorptionsschicht an der Phasengrenze eines Kristalls muß daher auch im Gleichgewicht angenommen werden und zugleich die Beweglichkeit der darin haftenden Moleküle.

Zwei Erscheinungen mögen hier noch erwähnt werden, die nur unter der Voraussetzung einer zwanglosen Deutung zugänglich sind, daß ganz allgemein das Gleiten adsorbierter Molekeln auf fremdartiger Unterlage wie auf der des eigenen Materials eine Eigentümlichkeit des (nicht kristallisierten) adsorbierten Aggregatzustandes ausmacht.

Bei der Sublimation von Silberkristallen auf Glasflächen erweisen sich, wie ESTERMANN (33) fand, die allerersten noch mit weniger als zu monomolekularer Bedeckung ausreichenden Mengen hergestellten Niederschläge ultramikroskopisch nicht als zusammenhängende Schicht. Vielmehr sind nur an sporadisch verteilten Stellen Silberkeime zu kompakteren Kriställchen aufgewachsen. Zwischen ihnen erscheint die freie Glasfläche, obwohl sie von dem einfallenden Silberdampf gleichmäßig bestrichen wurde und erfahrungsgemäß dabei keine Rückverdampfung stattfindet. Es ist also anzunehmen, daß die auf das Glas auftreffenden Atome zunächst noch auf der Unterlage frei beweglich bleiben, bis sich größere Aggregate bilden, deren Massenzuwachs durch Diffusion längs der Oberfläche aus der Adsorptionsschicht geliefert wird.

Auf denselben Sachverhalt deutet eine Beobachtung von VOLMER und ESTERMANN (30) bei der Kondensation von Quecksilberdampf auf gekühlten Glasflächen. Es zeigt sich nämlich eine sprunghafte Abnahme des tangential zur Oberfläche gemessenen elektrischen Widerstandes in dem Augenblick, wo sich die anfänglich vorhandenen Lücken zwischen den an einzelnen Stellen gewachsenen Kriställchen zu einem zusammenhängenden Metallniederschlag zusammenschließen.

Die Bedeutung der Ergebnisse, über die wir hier berichtet haben, insbesondere für die Kolloidchemie und das immer noch so rätselreiche Gebiet der Katalyse (34), liegt auf der Hand. Die von GIBBS bereits angedeutete Vermutung, daß die Probleme der Auflösung und des Festwerdens nur unter der Voraussetzung von Zwischenphasen, welche bewegliche Substanz enthalten, einer befriedigenden Deutung zugänglich seien, erscheint in ungeahnter Weise bestätigt. Auch scheinbar ferner liegende Fragen dürften hierdurch ihre Erklärung finden. So beruht höchstwahrscheinlich (35) die elektrische Leitung in festen Elektrolyten nicht auf einem Platzwechsel im Kristallgitter, sondern auf einem Grenzflächeneffekt an den inneren Flächen des Kristallmosaiks.

Auf dem Boden dieser neuen Erkenntnis eröffnet sich der Forschung ein weites Feld fruchtbarer Betätigung.

Literatur.

1. GIBBS, J. W.: Equilibrium of heterogenous substances. The scientific papers 1, 219—371. New York 1906.
- 1a OSTWALD, W.: Deutsche Ausgabe als Thermodynamische Studien. Leipzig 1892.
2. MINKOWSKI, H.: Kapillarität 1907. Enzykl. d. mathem. Wiss. V 9, 608—613.
3. WEBER, R. H. und GANS, R.: Repertorium d. Physik. 1, 2; §§ 117, 119, 124. Leipzig 1916.
4. REICHINSTEIN, D.: Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 360. 1915. — Zeitschr. f. physikal. Chem. 107, 119. 1923.
5. BERNAYS, P.: Zeitschr. f. Elektrochem. 33, 165. 1927.
6. LENARD, P.: Probleme komplexer Moleküle. Heidelberg 1914. — Vgl. auch FREUNDLICH, H.: Kapillarchemie 1922, 430ff., sowie Fortschritte der Kolloidchemie, Dresden 1926.
7. HABER, F.: Nobelvortrag 1922. 15.
8. JUNG, G., Zeitschr. f. physikal. Chem. 123, 281. 1926.
9. GRAUBE, J.: Liebigs Ann. d. Chem. 265, 27. 1891.
10. LANGMUIR, I.: Journ. of the Americ. chem. soc. 39, 1883. 1917.
11. EUCKEN, A.: Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges. 16, 345. 1914. — Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 6. 1922.
12. MARCELIN, A.: Cpt. rend. hebdom. des séances de l'acad. des sciences 179, 33. 1924; 180, 2022. 1925.
13. POLANYI, M.: Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 143. 1921.
14. ADAM, N. K.: Proc. of the roy. soc. of London (A) 99, 336. 1921; 101, 452 u. 516. 1922.
15. VOLMER, M.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 115, 253. 1925.
16. — und MAHNERT, P.: Ebenda 115, 239. 1925.
17. SZYSZKOWSKI, B.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 64, 385, 1908.
18. ROY, H. L.: Dissertation T. H. Berlin 1925.
19. FRUMKIN, A.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 116, 466. 1925.
20. FREUNDLICH, H.: Kapillarchemie. 426ff. 1922.
21. EHRENFEST, P.: Recueils des travaux chim. des Pays-Bas 42, 784. 1923.
22. RIDEAL, E. K. und CARY, A.: Proc. of the roy. soc. of London (A) 109, 301, 325, 338. 1925.
23. KESSLER, V. (†): Unvollendete Dissertation T. H. Berlin 1927. — Vgl. auch METCALF, M. V.: Zeitschr. für physikal. Chem. 52 1. 1905.
24. FREUNDLICH, H. und SEIFRIZ, W.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 104, 233. 1923.
25. CASSEL, H.: Physikal. Zeitschr. 26, 862. 1925. Ebenda 28, 153. 1927.
26. BECKER, R.: Zeitschr. f. Physik 28, 260. 1924.
27. REHBINDER, P.: Physikal. Zeitschr. 27, 825. 1926.
28. LANDT, E. und VOLMER, M.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 122, 398. 1926.
29. VOLMER, M. und ADHIKARI, G.: Ebenda 119, 46. 1926.
30. — und ESTERMANN, I.: Zeitschr. f. Physik 7, 13. 1921.
31. LEHMANN, O.: Kristallphysik 1888.
32. VOLMER, M. und ADHIKARI, G.: Zeitschr. f. Physik 35, 170. 1925.
33. ESTERMANN, J.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 106, 403. 1923.
34. CASSEL, H.: Naturwissenschaften 14, H. 6. 1926.
35. SMEKAL, A.: Physikal. Zeitschr. 26, 707. 1925.
36. Vf. in Gemeinschaft mit P. BERNAYS, erscheint demnächst.

Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers.

Von **Werner Braunbek**, Stuttgart.

Mit 7 Abbildungen.

I. Allgemeines.

Unter der Zustandsgleichung eines Gases oder einer Flüssigkeit, also der sogenannten isotropen Phase, versteht man entweder allgemein die Gesamtheit der Gleichgewichtsabhängigkeiten aller Zustandsgrößen, wie z. B. Druck, innere Energie, Entropie usw. von den unabhängigen Zustandsvariablen, z. B. Molvolumen und Temperatur, oder man versteht darunter speziell die Beziehung zwischen Druck, Molvolumen und Temperatur, die man oft auch als dynamische Zustandsgleichung bezeichnet. Auf diese letztere soll sich das vorliegende Referat beschränken.

Vorausgesetzt wird für die Gültigkeit der Zustandsgleichung immer Homogenität und Isotropie, zwei Eigenschaften, die bei Gasen und Flüssigkeiten im Gleichgewicht — von der Ausnahme der anisotropen Flüssigkeiten abgesehen — eo ipso vorhanden sind. Die Ausdehnung des Begriffs der Zustandsgleichung auf den festen Körper hat daher zu beginnen mit einer Untersuchung, wie es hier mit Homogenität und Isotropie steht. Dabei zeigt sich, daß die Begriffe Homogenität und Isotropie hier überhaupt nur graduelle Bedeutung haben, daß man z. B. nicht zwischen Isotropie und Anisotropie, sondern nur zwischen verschiedenen Stufen der Isotropie unterscheiden kann.

Ein — etwa gegossenes — Metall zeigt sich z. B. rein äußerlich als vollkommen homogen und isotrop, und man kann für ein solches Metall ohne weiteres eine Zustandsgleichung aufstellen, die in der Form derjenigen für Flüssigkeiten und Gase ähnlich ist. Wir wissen aber aus den Ergebnissen der Röntgenanalyse, daß auch solche, scheinbar isotrope Körper, soweit sie nicht wie die Gläser als unterkühlte Flüssigkeiten aufzufassen sind, mikrokristalline Struktur haben, also aus sehr kleinen ungeordneten anisotropen Stücken bestehen, und ihre makroskopische Isotropie nur der statistischen Unordnung dieser Stücke verdanken. Gegenüber dem makroskopischen Kristall, der seine Anisotropie auch äußerlich zeigt, ist die Anisotropie hier nur eine Stufe tiefer gerückt. Ja, man kann sogar sagen, auch im „wirklich“ isotropen Körper der Flüssigkeit, oder dem Gas, steckt noch eine Anisotropie, allerdings noch niedrigerer Stufe, nämlich in den Molekülen, die zweifellos noch eine

Richtungsauszeichnung haben, und erst durch ihre statistische Richtungsverteilung den Körper „isotrop“ machen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in bezug auf die Homogenität. Als „absolut homogen“ kann man, ebenso wie als „absolut isotrop“ streng genommen nur ein Kontinuum bezeichnen. Man wird aber auch vom atomistischen Standpunkt aus einen Körper dann noch als vollständig homogen bezeichnen, wenn gleich große Volumelemente, die zwar groß gegen die Gitterzelle, aber doch noch gegen makroskopische Dimensionen klein sind, sich vollkommen gleich verhalten. Die Erfahrungen an Kristallen, und insbesondere der Vergleich von Erfahrungswerten mit den Ergebnissen der strengen Gittertheorie haben aber gezeigt, daß offenbar auch diese Stufe der Homogenität nicht erreicht ist, sondern der anisotrope, scheinbar vollkommen homogene Kristall aus sehr nahe gleichorientierten Mikrokristallen zusammengesetzt ist, zwischen denen sich gestörte Gitterzonen, „Kapillarrisse“, befinden. SMEKAL (39) kommt so zu der Unterscheidung von „Idealkristallen“, die strenge Homogenität des Gitters haben, aber nicht in makroskopischer Ausdehnung auftreten, und „Realkristallen“, die aus Mikroidealkristallen annähernd *gleicher* Orientierung aufgebaut sind, ähnlich wie die quasi-isotropen festen Körper aus Mikrokristallen *statistisch verteilter* Orientierung. Der Realkristall hat dann natürlich eine niedrigere Stufe der Homogenität als der Idealkristall, auf den sich im allgemeinen alle theoretischen Betrachtungen beziehen.

Die Stufe der Homogenität und Isotropie beeinflußt nun verschiedene Eigenschaften des festen Körpers in ganz verschiedenem Maße. Während z. B. gewisse Größen wie Zerreißfestigkeit, elektrische Durchbruchfeldstärke u. a. für Idealkristall und Realkristall Unterschiede von mehreren Zehnerpotenzen aufweisen, äußert sich dieser Unterschied für viele andere Größen, wie Energieinhalt, Elastizitätskonstanten u. a., fast gar nicht.

Zu diesen letzteren gehören auch die Größen, die in der Zustandsgleichung eine Rolle spielen. Man kann also erwarten, daß eine Theorie der Zustandsgleichung, die unter Zugrundelegung des Idealkristalls abgeleitet ist, auch für den Realkristall mit sehr großer Näherung Geltung besitzt. Neu gegenüber der Zustandsgleichung der Flüssigkeiten und Gase bleibt dann nur noch die Anisotropie, die sich darin äußert, daß an Stelle des skalaren Druckes der Spannungstensor, und an Stelle der skalaren Änderung des Molvolumens der Deformationstensor tritt, daß also statt der skalaren Zustandsgleichung eine tensorielle auftritt. Gewisse Vereinfachungen dieser allgemeinen Zustandsgleichung ergeben sich bei den einzelnen Kristallsystemen; insbesondere beim regulären System, wenn man sich auf gleichmäßige Volumdilataion beschränkt.

Der Fall des quasi-isotropen festen Körpers endlich ist in erster Näherung für die Zustandsgleichung so zu behandeln, als ob es sich um

einen wirklich isotropen Körper handle, also ohne jede Rücksicht auf die Gitterstruktur. Eine strenge Theorie hätte allerdings zuerst die Zustandsgleichung für den Kristall aufzustellen, und dann erst durch Mittelbildung zum Kristallitkonglomerat des quasi-isotropen festen Körpers überzugehen.

II. Die klassische Theorie der Zustandsgleichung.

Beschränkt man sich zunächst auf den Fall des kubischen Kristallsystems, oder auf den Fall des regellosen Kristallitgemenges (die meisten Metalle im gewöhnlichen Zustand), und außerdem auf Deformationen, deren Tensorellipsoid zu einer Kugel ausgeartet ist, also auf gleichmäßige Volumdehnung oder -zusammendrückung, so wird auch das Spannungsellipsoid eine Kugel, und der Spannungstensor läßt sich durch eine einzige Größe, den Druck p , charakterisieren, genau wie bei den Gleichgewichtszuständen isotroper Körper.

Es genügt in diesem quasi-isotropen Fall zur vollständigen thermodynamischen Bestimmung, also speziell auch zur Bestimmung der Zustandsgleichung, die Kenntnis eines der sogenannten thermodynamischen Potentiale in Funktion der beiden zugehörigen, unabhängigen Veränderlichen, also z. B. die Kenntnis der Freien Energie F in Funktion des Molvolumens V und der Temperatur T .

Für die Freie Energie liefert die klassische Statistik die Beziehung:

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega. \quad (1)$$

Das Integral rechts heißt *Zustandsintegral*. E bedeutet die Gesamtenergie des Systems in Funktion der Lage- und Impulskoordinaten q_i und p_i , und das Integral ist zu erstrecken über alle Volumelemente

$$d\Omega = dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots$$

des Phasenraumes des Gesamtsystems. Sieht man von Randeinflüssen (Oberflächen-, Kanten-, Eckenenergie) ab, d. h. wählt man das betrachtete System in der Grenze unendlich groß, so wird die Freie Energie der betrachteten Teilchenzahl proportional, und man bezieht sie meist auf N Moleküle, d. h. auf 1 Mol des Stoffes.

Die Gesamtenergie zerfällt in die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots)$$

und die potentielle Energie

$$E_{\text{pot}}(q_1, q_2, \dots).$$

Damit wird aus (1), wenn man das Integral über die kinetische Energie gleich ausgeführt

$$F = -\frac{3R}{2} T \ln(2\pi mkT) - kT \ln \int e^{-\frac{E_{\text{pot}}}{kT}} dq_1 dq_2 \dots \quad (2)$$

Und die *Zustandsgleichung*, die man bekanntlich durch Differentiation nach V erhält

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \int e^{-\frac{E_{\text{pot}}}{kT}} dq_1 dq_2 \dots \quad (3)$$

Ist also die potentielle Energie des Systems in Funktion sämtlicher Lagekoordinaten der Teilchen gegeben, so ist damit die Zustandsgleichung bekannt. Das Ziel, aus einem etwa bekannten Kraftgesetz zwischen den Atomen die Zustandsgleichung zu errechnen, ist innerhalb der früher angegebenen Einschränkungen gleichbedeutend mit der Aufgabe, für die potentielle Energie in Funktion der Lagekoordinate eine passende Näherung zu finden, die das Integral

$$\int e^{-\frac{E_{\text{pot}}}{kT}} dq_1 dq_2 \dots$$

auszuwerten gestattet.

Die einfachste Näherung, die sich zunächst auf einatomige Stoffe (Metalle) beschränkt, erhält man, wenn man die Wechselwirkung der Atomschwingungen um ihre Ruhelage ganz vernachlässigt, und für jedes einzelne Atom die potentielle Energie nur von seiner eigenen Elongation x , y , z aus der Ruhelage abhängig setzt

$$\epsilon_{\text{pot}} = \varphi(x, y, z).$$

Diese Energie läßt sich in eine Reihe

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right)_0 (x^2 + y^2 + z^2) + \text{höhere Glieder} \quad (4)$$

entwickeln, in der lineare Glieder und Produktglieder mit xy usw. nicht vorkommen, da wegen der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \text{ ist.}$$

Die potentielle Gesamtenergie der Systeme ist in dieser Näherung einfach $E_{\text{pot}} = N\varphi$, und die Zustandsgleichung wird

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left\{ \int e^{-\frac{\varphi}{kT}} dx dy dz \right\}^N = RT \frac{\partial}{\partial V} \ln \int e^{-\frac{\varphi}{kT}} dx dy dz. \quad (5)$$

Beschränkt man sich in der Reihe für φ auf die quadratischen Glieder, so läßt sich das Integral als Fehlerintegral auswerten, und es wird:

$$\begin{aligned} p &= RT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left\{ e^{-\frac{\varphi_0}{kT}} \cdot \left[\frac{2kT}{\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right)_0} \right]^{\frac{3}{2}} \right\} \\ &= - \frac{\partial \varphi_0}{\partial V} - \frac{3RT}{2} \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right)_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Die Beschränkung auf die quadratischen Glieder bedeutet eine Beschränkung auf so kleine Schwingungsamplituden, daß die Schwin-

gungen als harmonisch gelten können, obwohl kein linearer Kraftansatz zugrunde gelegt wird, d. h. das HOOKESCHE Gesetz durch Mitführung des Ausdrucks $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right)$ fallen gelassen wird. Würde das HOOKESCHE Gesetz zugrunde gelegt, so würde jener Ausdruck gleich Null und es ist aus Gleichung (6) sofort zu ersehen, daß dann der Druck und damit auch das Molvolumen von der Temperatur unabhängig herauskommt, also ein solches Gebilde keine Wärmeausdehnung besäße. Auf diesen Zusammenhang zwischen Wärmeausdehnung und HOOKESCHEM Gesetz hat zuerst DEBYE (12) hingewiesen.

Diese Näherung, die zwar ein nichtlineares Kraftgesetz, aber noch harmonische Schwingungen benutzt, ist in fast allen Arbeiten über die Zustandsgleichung des festen Körpers benutzt worden, da eine exakte Mitberücksichtigung der höheren als quadratischen Glieder in den Verrückungen sofort erhebliche mathematische Schwierigkeiten bereitet.

Dieselbe Näherung führt — bei klassischer Rechnung — auf den klassischen Wert $3R$ für die spezifische Wärme. Mitberücksichtigung höherer Glieder führt nach BORN und BRODY (4) zu einer Abweichung von diesem Wert bei höheren Temperaturen, wie sie auch experimentell beobachtet wird. Die Abweichung der spezifischen Wärme vom Wert $3R$ bei hohen Temperaturen kann daher ein Maß für die Anharmonizität der Schwingungen, und damit für die Brauchbarkeit der bisher fast ausschließlich benutzten Näherung harmonischer Schwingungen liefern, allerdings nur bei solchen Stoffen, bei denen ein Beitrag der Leitungselektronen zur spezifischen Wärme ausgeschlossen ist.

Gleichung (6) läßt sich in eine praktisch brauchbare Zustandsgleichung umwandeln, sobald eine spezielle Abhängigkeit der potentiellen Energie von Molvolumen und den Verrückungen aus der Ruhelage eingeführt wird.

Zu diesem Zweck ist es erforderlich das Kraftgesetz zwischen zwei Atomen des Gitters zu kennen.

Eine einigermaßen gute Kenntnis dieses Kraftgesetzes liegt heute nur vor für einige reguläre Ionengitter ohne Gruppenbildung, am besten für das Gitter vom NaCl-Typ.

Von HABER (24) ist zuerst die elektrostatische Natur der Atomkräfte eingeführt, und dann von BORN und LANDÉ (7) auf die Ionengitter vom NaCl-Typ angewandt worden. Für diese letzteren setzt sich der Ausdruck für das gegenseitige Potential zweier Ionen aus einem COULOMB-schen Anziehungsglied und einem Abstoßungsglied zusammen, das mit einer höheren Potenz des Atomabstandes r fortschreitet, und das noch keine befriedigende theoretische Erklärung gefunden hat, wenn auch das Auftreten eines solchen Gliedes teilweise plausibel gemacht werden kann [vgl. hierzu z. B. BORN und LANDÉ (7) und DEBYE (15)].

Das Potential wird für z -fache geladene Ionen

$$\psi = -\frac{z^2 e^2}{r} + \frac{b}{r^n} \quad (7)$$

für ungleichartige und

$$\psi = +\frac{z^2 e^2}{r} + \beta \frac{b}{r^n} \quad (8)$$

für gleichartige Ionen.

Speziell für das Gitter vom NaCl-Typ haben n und β die Werte (BORN 3):

$$\begin{aligned} n &= 8 \\ \beta &= -0,5. \end{aligned}$$

Weniger befriedigend als bei den Ionengittern sind unsere Kenntnisse von den Atomkräften bei den Atom- oder Molekülgittern. Hier hat schon lange vor der Entwicklung der Gittertheorie MIE (30) für einatomige Körper (Metalle) das Kraftgesetz:

$$\psi = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (9)$$

und zwar im Anschluß an die VAN DER WAALSSche Kohäsion mit $m = 3$ aufgestellt. Dasselbe Kraftgesetz mit allgemeinem m hat dann GRÜNEISEN (19, 20) seiner Theorie des einatomigen, festen Körpers zugrunde gelegt. Eine theoretische Deutung der Anziehungskräfte in homöopolaren (Atom- oder Molekül-) Gittern haben LANDÉ (28), BORN und HEISENBERG (5), KEESOM (27) und DEBYE (14, 15) versucht.

Eine davon wesentlich verschiedene Auffassung vertritt HABER (24, 25) in bezug auf die Metalle, die er als heteropolare Gitter aus positiven Metallionen und Elektronen auffaßt. Auch diese Vorstellung bedarf natürlich noch weiterer Stützen, da zunächst die Vorstellung eines festen Elektronengitters im Metall schwer anzunehmen ist, und auch heute durchaus noch nicht allen experimentellen Tatsachen gerecht zu werden vermag.

Alle aufgestellten Atomkraftgesetze haben das gemeinsam, daß sie die Atomkräfte als Zentralkräfte idealisieren (was sicher nicht in voller Strenge richtig sein kann) und diese Zentralkraft aus einer Anziehung und einer Abstoßung zusammensetzen, die beide eine reziproke Potenz des Abstandes sind. Die potentielle Energie eines Atoms im Gitter gegenüber sämtlichen anderen läßt sich dann durch Summationen über das ganze Gitter immer erhalten als:

$$\varphi = -\frac{A'}{r^m} + \frac{B'}{r^n} = -\frac{A}{V^{\frac{m}{3}}} + \frac{B}{V^{\frac{n}{3}}} \quad (10)$$

und

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{C'}{r^{m+2}} + \frac{D'}{r^{n+2}} = -\frac{C}{V^{\frac{m+2}{3}}} + \frac{D}{V^{\frac{n+2}{3}}} \quad (11)$$

Da der Abstoßungsexponent n immer größer als der Anziehungsex-

ponent m ist, rührt der Hauptanteil der elastischen Bindung des Atoms an seine Ruhelage von den Abstoßungskräften, dem Glied $\frac{D}{V^{\frac{n+2}{3}}}$ her. Im

kubischen Ionengitter ($m=1$) wird C sogar exakt gleich Null. Vernachlässigt man auch für $m > 1$ das erste Glied in $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$, so wird nach Gleichung (11)

$$\frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) = -\frac{n+2}{3} \cdot \frac{1}{V}, \quad (12)$$

und man erhält durch Einsetzen in (6) die MIESCHE Zustandsgleichung:

$$pV = \frac{\bar{A}}{V^{\frac{m}{3}}} - \frac{\bar{B}}{V^{\frac{n}{3}}} + \frac{n+2}{2} RT. \quad (13)$$

MIE (30) hat diese Gleichung schon für 1903 für den Spezialfall $m=3$ auf andere Art, nämlich nach der Virialmethode, abgeleitet.

Führt man im Anschluß an GRÜNEISEN (20) die Bezeichnungen ein:

$$\frac{n+2}{6} = -\frac{V}{2} \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) = \gamma \quad (14)$$

und

$$-\frac{\bar{A}}{V^{\frac{m}{3}}} + \frac{\bar{B}}{V^{\frac{n}{3}}} = V \frac{\partial \varphi_0}{\partial V} = G(V) \quad (15)$$

und setzt für $3RT$ den thermischen Energieinhalt E , so erhält man die GRÜNEISENSCHE Form der Zustandsgleichung

$$pV + G(V) = \gamma E. \quad (16)$$

Läßt man, wie GRÜNEISEN, die MIESCHE Vernachlässigung des Gliedes $\frac{D}{V^{\frac{n+2}{3}}}$ in $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$ fallen, so nimmt γ anstatt $\frac{n+2}{6}$ einen anderen Wert an,

der in komplizierter Weise von n und m , und streng genommen auch noch schwach von V abhängt.

Aus Gleichung (16) ergibt sich die Kompressibilität zu

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p + G'(V)} \quad (17)$$

und der kubische Ausdehnungskoeffizient zu:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\gamma C_v}{V(p + G'(V))}. \quad (18)$$

Aus beiden Gleichungen erhält man als Beziehung zwischen Kompressibilität, Ausdehnungskoeffizient, Molvolumen und spezifischer Wärme:

$$\frac{\alpha V}{\gamma C_v} = \gamma \approx \frac{2+n}{6}. \quad (19)$$

Infolge der damaligen schlechten Werte für κ erhielt MIE aus dieser Gleichung für n bei einer Reihe von Metallen Werte zwischen 2,3 und 9, und schloß aus seinen Zahlen auf einen mittleren Wert von $n = 5$. GRÜNEISEN (20), dem schon neuere κ -Werte zur Verfügung standen, erhielt aus derselben Gleichung für n (in der MIESCHEN Näherung) wesentlich größere Werte. Für einige raumzentriert und flächenzentriert kubisch kristallisierenden Metalle erhält man nach GRÜNEISEN (21) aus Gleichung (19) folgende Zahlen:

Tabelle 1.

Raum zentriert			Flächen zentriert		
	γ	n			
Li	1,17	5,0	Al	2,17	11,0
Na	1,25	5,5	Co	1,87	9,2
K	1,34	6,0	Ni	1,88	9,3
Rb	1,48	6,9	Cu	1,96	9,8
Cs	1,29	5,7	Pd	2,23	11,4
Fe	1,60	7,6	Ag	2,40	12,4
Mo	1,57	7,4	Pt	2,54	13,2
Ta	1,75	8,5	Au	3,03	16,2
W	1,62	7,7	Pb	2,73	14,4

Eine wesentlich bessere Konstanz von γ nach Beziehung (19) zeigt sich bei Ionengittern. Auf binäre Ionengitter sind die bisherigen Überlegungen sofort anwendbar, wenn man unter V nicht das Molvolumen, sondern, da sich ja die Ableitung auf N selbständige Gitterteilchen bezieht, das halbe Molvolumen versteht (allgemein, wenn das Molekül aus Z -Teilchen besteht, $\frac{1}{Z}$). Nach den von GRÜNEISEN (21) benutzten experimentellen Daten ist für einige Alkalihalogenide:

Tabelle 2.

Stoff	γ
NaCl	1,63
KCl	1,60
KBr	1,68
KJ	1,63

während die gebräuchliche Zahl $n = 8$ einen Wert $\gamma = 1,67$ ergeben würde. Bei den Ionengittern läßt sich übrigens, da der Koeffizient des Anziehungsgliedes bekannt ist, nicht nur das Verhältnis $\alpha : \kappa$, sondern auch α und κ allein aus dem Abstoßungsexponenten n berechnen. Bekanntlich ist ja der Wert $n = 8$ von BORN und LANDÉ (8) auf diese Weise rückwärts aus den experimentellen κ -Werten erschlossen worden.

Aus der Zustandsgleichung (16) läßt sich rein thermodynamisch noch eine Reihe weiterer Beziehungen ableiten, die sich teilweise zu einem

Vergleich mit der Erfahrung eignen, und diese meist mit einer gewissen, manchmal allerdings ziemlich groben Annäherung wiedergeben. Näheres darüber siehe z. B. im Handbuchartikel von GRÜNEISEN (21).

Alle bisherigen Überlegungen, insbesondere die Grundgleichung (6), beruhen auf der Näherung, die Wechselwirkung (Kopplung) der Atom-schwingungen zu vernachlässigen, also für die Betrachtung der Schwin-gung jedes einzelnen Atoms alle übrigen festgehalten zu denken. In Wirklichkeit hat man aber nach DEBYE (11) das aus N Teilchen be-stehende Gitter als *ein* schwingungsfähiges Gebilde aufzufassen, das infolge seiner $3N$ Freiheitsgrade $3N$ Eigenfrequenzen ν_i besitzt. Die Temperaturbewegung hat man sich dann als Überlagerung sämtlicher $3N$ Eigenschwingungen vorzustellen.

Zur Ableitung der Zustandsgleichung auf dieser Grundlage wählt man statt der Koordination q_i und p_i neue Koordinaten (Normalkoordinaten) Q_i und P_i derart, daß die Schwingungsenergie sich rein quadra-tisch in diesen Koordinaten ausdrückt:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{1}{m} P_i^2 + 4\pi^2 m \nu_i^2 Q_i^2 \right) + \text{höhere Glieder.} \quad (20)$$

Die höheren Glieder läßt man wieder weg, d. h. beschränkt sich auf harmonische Schwingungen. Die potentielle Energie wird dann

$$E_{\text{pot}} = \Phi_0 + 2\pi^2 m \sum \nu_i^2 Q_i^2 \quad (21)$$

und die Zustandsgleichung nach (3):

$$p = - \frac{\partial \Phi_0}{\partial V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \int e^{-\frac{2\pi^2 m \sum \nu_i^2 Q_i^2}{kT}} dQ_1 dQ_2 \dots \quad (22)$$

Wie sich früher das entsprechende Integral in ein Produkt von N Integralen zerlegen ließ, von denen sich jedes nur auf ein einziges *Atom* bezog, so läßt sich das Integral in Gleichung (22) in das Produkt

von $3N$ Integralen $\int e^{-\frac{2\pi^2 m \nu_i^2 Q_i^2}{kT}} dQ_i$ zerlegen, von denen sich jedes nur auf eine *Eigenschwingung* des Gitters bezieht. Man erhält dann für jedes Integral den Wert

$$\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot \frac{1}{\nu_i} \quad (23)$$

und damit die Zustandsgleichung

$$p = - \frac{\partial \Phi_0}{\partial V} - kT \frac{\partial}{\partial V} \sum \ln \nu_i. \quad (24)$$

Zur Auswertung der Zustandsgleichung müssen also die $3N$ Eigen-frequenzen ν_i des Gitters bekannt sein.

Hier setzen nun dieselben Stufen der Näherung ein, die aus der Theorie der spezifischen Wärmen als EINSTEINSche, DEBYESche und BORNSche Näherung bekannt sind.

Die EINSTEINSche Näherung (16) rechnet monochromatisch, d. h. mit einer *einzig*en Eigenfrequenz ν , die dann 3 N mal auftritt. Die Gleichung (24) wird dadurch identisch mit Gleichung (6) oder (16), da $\nu \propto \sqrt{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}}$ und so

$$\frac{\partial}{\partial V} \ln \nu = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) = - \frac{\gamma}{V} \quad [\text{nach (14)}] \quad (25)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial V} \sum \ln \nu_i = \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) = - 3N \frac{\gamma}{V} \quad (26)$$

ist, wenn φ das Potential in Funktion der zur Eigenfrequenz ν gehörigen Verrückung X bedeutet.

Die DEBYESche Näherung (11) besteht bekanntlich darin, das ganze elastische Eigenfrequenzspektrum zu berücksichtigen, das von $\nu = 0$ in $3N\nu$ -Werten bis $\nu = \nu_{\max}$ reicht, und nun aber die exakte Verteilung der ν -Werte in diesem Bereich durch die im Kontinuum gültige Verteilungsfunktion

$$dz_\nu \propto \nu^2 d\nu \quad (27)$$

zu ersetzen, wo dz_ν die Anzahl der im Intervall $d\nu$ liegenden ν -Werte bedeutet, ein Verfahren, dessen näherungsweise Berechtigung durch die exakten Rechnungen von BORN und v. KÁRMÁN (9) nachgewiesen wurde.

Nach DEBYE erhält man

$$dz_\nu = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \nu^2 d\nu, \quad (28)$$

was für die Summe der Frequenzlogarithmen den Wert liefert:

$$\sum \ln \nu_i = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 \ln \nu d\nu = 3N \left\{ \ln \nu_{\max} - \frac{1}{3} \right\} \quad (29)$$

damit folgt aus (24):

$$p = - \frac{\partial \Phi_0}{\partial V} - 3RT \frac{\partial}{\partial V} \ln \nu_{\max} \quad (30)$$

d. h. auch in dieser Näherung kommt man auf die MIE-GRÜNEISENSche Zustandsgleichung, wenn man unter x in $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$ die zu ν_{\max} gehörige Verrückung im Gitter versteht. (Dies ist z. B. im NaCl-Gitter eine Verschiebung der beiden je in sich starr gedachten Na- und Cl-Teilgitter gegeneinander.)

Die DEBYESche Näherung liefert nur dann die Verteilung der ν -Werte ungefähr richtig, wenn die elastischen Bindungen zwischen den Gitterteilchen alle gleich, oder wenigstens nahe gleich und auch die Massen nicht zu verschieden sind. Sind aber die Bindungen zwischen gewissen Teilchen wesentlich stärker als die übrigen, d. h. hat man es mit einem Gitter mit *Gruppenbildung* zu tun, so kann man zweckmäßig, wie BORN und v. KÁRMÁN (9) gezeigt haben, die Eigenfrequenzen in

zwei Arten zerlegen, die sogenannten „akustischen“, die näherungsweise ein DEBYESches Frequenzspektrum ergeben, und von den Schwingungen der ganzen, in sich starrer gebundenen Gruppen, im Gitter herrühren, und in die „ultraroten“, die den Schwingungen innerhalb der Gruppen entsprechen.

Die Zerlegung läßt sich um so eindeutiger vornehmen, je eindeutiger die Gruppen ausgezeichnet sind, d. h. je mehr die Bindungen innerhalb der Gruppe die Bindungen von Gruppe zu Gruppe überwiegen, d. h. je stärker nach WEISSENBERG (45) sogenannte Dynaden im Gitter ausgebildet sind.

Zur Veranschaulichung der Verteilung der Eigenfrequenzen sei das einfache Beispiel von 6 gleichen Massenpunkten gewählt (Abb. 1), die

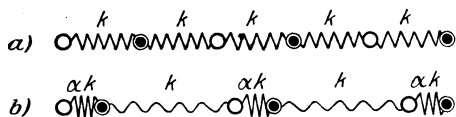


Abb. 1.

das eine Mal (Fall a) durch gleiche elastische Bindungen k , das andere Mal (Fall b) innerhalb von „Gruppen“ von je zwei durch stärkere Bindungen αk , zwischen den Gruppen aber auch durch die Bindungen k

gekoppelt sind. Abb. 2 veranschaulicht die 6 möglichen Eigenschwingungen im Fall a ($\alpha = 1$) und im Fall b mit $\alpha = 10$, also für extreme

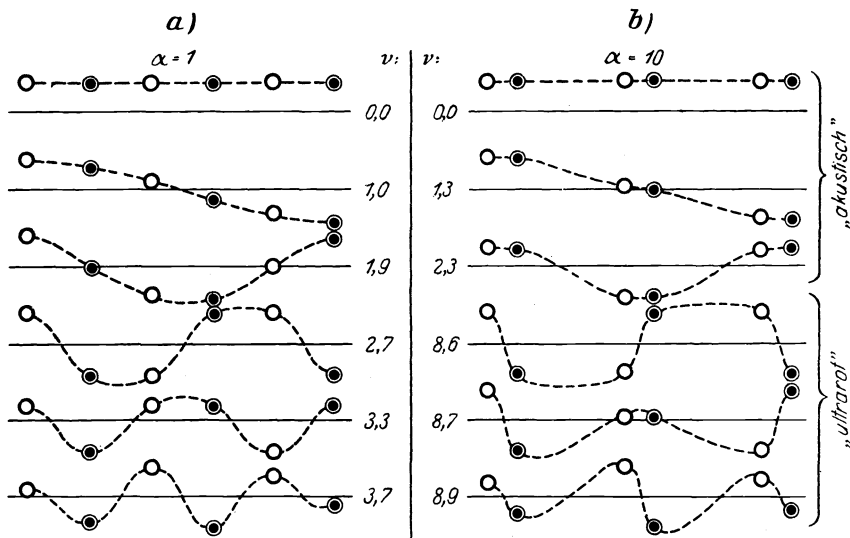


Abb. 2.

Gruppenbildung. Für jeden Fall sind die 6 Eigenfrequenzen ν angegeben, bezogen auf die Grundfrequenz des Falles a = 1. Die ν -Werte liefern im Fall a ein DEBYESches Spektrum, d. h. eine Reihe stetig zunehmender Frequenzen. Im Fall b zerfallen die ν -Werte deutlich in

zwei Gruppen. Die 3 „akustischen“ Schwingungen, bei denen die stark gebundenen Teilchen nicht wesentlich gegeneinander schwingen, liefern ein von Null ansteigendes Frequenzspektrum (und zwar nahezu dasselbe, das 3 gleichen gekoppelten Massenpunkten entsprechen würde; die Gruppen wirken für die „akustischen“ Schwingungen nahezu als starr). Die 3 „ultraroten“ Schwingungen, bei denen gerade die stark gebundenen Teilchen stark gegeneinander schwingen, liefern — entsprechend der starken Bindung — viel höhere, aber unter sich nahezu gleiche (von der Wellenlänge unabhängige) Eigenfrequenzen. Dies entspricht der Tatsache, daß die Schwingung innerhalb einer Gruppe von der Schwingung innerhalb der benachbarten Gruppe kaum mehr beeinflußt wird.

Allgemein hat man in Raumgittern von N Teilchen, von denen je s enger unter sich gebunden sind, $\frac{3N}{s}$ „akustische“ und $\frac{3N}{s}(s-1)$ „ultrarote“ Eigenfrequenzen.

Die BORNsche Näherung besteht nun darin, die „akustischen“ Frequenzen umgekehrt proportional der Wellenlänge zu setzen:

$$\bar{\nu}_{\text{akustisch}} = \frac{c}{\lambda}, \quad (31)$$

die „ultraroten“ Frequenzen aber konstant (wellenlängenunabhängig):

$$\nu_{\text{ultrarat}} = \nu_j \quad (32)$$

Jeder der $(s-1)$ verschiedenen ν_j -Werte ist $\frac{3N}{s}$ fach zu zählen, um die $\frac{3N}{s}(s-1)$ „ultraroten“ Eigenfrequenzen zu erhalten, während die $\frac{3N}{s}$ „akustischen“ Eigenfrequenzen nach (31) alle verschieden sind, und näherungsweise eine DEBYESche Verteilung haben.

Auch in Gittern *ohne* Gruppenbildung (z. B. NaCl) zerfallen die Eigenfrequenzen in einen „akustischen“ und einen „ultraroten“ Zweig, sobald die *Massen* der Gitterteilchen verschieden sind. Dies ist sogar der Fall, auf den sich die Arbeiten von BORN und v. KÁRMÁN (9) zunächst bezogen. Aber die BORNsche Näherung hat hier keinen großen Wert, da — solange die Massen nicht *sehr* verschieden sind — die „ultraroten“ Eigenschwingungen keineswegs nahezu gleich, sondern sehr stark wellenlängenabhängig sind, und so oft besser mit den „akustischen“ Eigenschwingungen zusammen zu einem DEBYESchen Spektrum zusammengefaßt werden.

Die BORNsche Näherung, in die Zustandsgleichung (24) eingesetzt, ergibt

$$p = -\frac{\partial \phi_0}{\partial V} - \frac{3RT}{s} \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \ln (\nu_{\max})_{\text{akustisch}} + \sum_{\text{I}}^{s-1} \ln \nu_{\text{ultrarat}} \right\} \quad (33)$$

Bei sehr ausgesprochener Gruppenbildung, d. h. sehr fester Bindung

der Teilchen innerhalb einer Gruppe, ist die relative Änderung der ν_{ultrarot} mit dem Volumen klein gegen die entsprechende Änderung der $\nu_{\text{akustisch}}$, und die Gleichung (33) reduziert sich auf eine zur Gleichung (30) analoge Zustandsgleichung, d. h. auf eine MIE-GRÜNEISEN-sche Zustandsgleichung.

Sehr viel verwickelter werden die Verhältnisse, wenn man die eingangs eingeführten Einschränkungen der Quasiisotropie, nach denen alle Tensorellipsoide zu Kugeln ausarten, fallen läßt, und dies wenigstens in bezug auf die Anisotropie — strenge Zustandsgleichung des Kristalls aufzustellen versucht. Diese Verallgemeinerung wurde zuerst von ORTVAY (32) eingeführt und von FÖRSTERLING (17) und BORN (2) weiter ausgebaut.

Die Zustandsgleichung ist dann nicht mehr eine Beziehung zwischen dem skalaren Druck, Volumen und Temperatur, sondern zwischen dem Spannungstensor, dem Deformationstensor und der skalaren Temperatur.

Sie zerfällt also in 6 skalare Gleichungen. Die Freie Energie F wird eine Funktion der 6 Deformationskomponenten X_k und der Temperatur T . Die Spannungskomponenten X_k ergeben sich aus den 6 Zustandsgleichungen

$$X_k = - \frac{\partial F}{\partial x_k}. \quad (34)$$

Drückt man die Freie Energie in Funktion der X_k und der Temperatur aus, so erhält man aus (34)

$$X_k = - \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_k} - kT \frac{\partial}{\partial x_k} \sum \ln \nu_i \quad (35)$$

in Analogie zu Gleichung (21).

In diesen Gleichungen ist Φ_0 Funktion der 6 Deformationskomponenten x_k , und die Gleichungen ohne das zweite Glied sind einfach die Elastizitätsgleichungen des Kristalls (beim absoluten Nullpunkt). Die Temperaturabhängigkeit ist durch das zweite Glied gegeben, zu dessen Auswertung die Eigenfrequenzen ν_i in Funktion der Deformationskomponenten x_k bekannt sein müssen. Die exakte gitterdynamische Durchführung dieser Abhängigkeit hat BORN (2, 3) gegeben. Für die Verteilung der ν -Werte kommen wieder dieselben Näherungen in Frage, die schon bei der quasiisotropen Zustandsgleichung besprochen wurden.

III. Die quantentheoretische Erweiterung.

Die im vorhergehenden Abschnitt entwickelte Theorie der Zustandsgleichung macht noch keinen Gebrauch von der Quantentheorie. Da, wie wir sahen, für den Zustand des festen Körpers Schwingungen eine Hauptrolle spielen, so kann eine klassische Theorie nur insoweit der Wirklichkeit nahekommen, als die mittlere Schwingungsenergie kT eines Freiheitsgrades groß ist gegen das größte im Schwingungsspektrum

des Körpers auftretende Energiequant $h\nu_{\max}$. Von diesem Gesichtspunkt aus wird also die klassische Theorie der Zustandsgleichung asymptotisch richtig für *hohe* Temperaturen.

Wir sahen andererseits, daß die mathematischen Schwierigkeiten dazu zwingen, mit harmonischen Schwingungen zu rechnen, was bei dem nicht linearen Kraftgesetz, zu dessen Annahme z. B. die Tatsache der Wärmeausdehnung zwingt, eine Beschränkung auf kleine Amplituden, also auf *niedere* Temperaturen bedeutet.

Die bisher behandelte Theorie ist also *jedenfalls* unbrauchbar im Gebiet sehr tiefer (wegen des Eingreifens der Quantentheorie), und sehr hoher Temperaturen (wegen des Einflusses der Anharmonizität), und es ist von vornherein durchaus nicht sicher, ob überhaupt ein Temperaturgebiet existiert, in dem sie näherungsweise gilt. Tatsächlich gibt es Fälle, in denen ein solches Temperaturgebiet existiert. In anderen Fällen aber überschneiden sich die Ungültigkeitsgebiete von oben und vorn unten, und die Theorie ist in diesen Fällen vollkommen wertlos.

Es war daher eine dringende Aufgabe, die Theorie wenigstens nach *einer* Seite so zu erweitern, daß sie wenigstens als Näherung für tiefe *oder* als Näherung für hohe Temperaturen brauchbar ist. Die Erweiterung nach dem Gebiet hoher Temperaturen ist erst sehr andeutungsweise in Angriff genommen, und wird wohl auch infolge der großen mathematischen Schwierigkeiten, die den Übergang von harmonischen zu anharmonischen Schwingungen kennzeichnen, keine allzu raschen Fortschritte machen. Die Erweiterung nach tiefen Temperaturen ist dagegen durch Heranziehung der Quantentheorie vollständig gelungen, und soll daher hier zunächst besprochen werden.

Die Anwendung der Quantentheorie auf die Theorie der Zustandsgleichung geht auf RATNOWSKY (34) und ORNSTEIN (31) zurück, die den festen Körper als Summe von monochromatischen PLANKSchen Oszillatoren behandeln, und so für die Freie Energie eines Mols erhalten:

$$F = \Phi_0 + 3RT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right). \quad (36)$$

Im Anschluß an BORN (64) sollen im folgenden die Bezeichnungen gebraucht werden:

$$\ln(1 - e^{-x}) = F(x) \quad (37)$$

$$x \frac{\partial}{\partial x} F(x) = \frac{x}{e^x - 1} = P(x) \quad (\text{PLANCKSche Funktion}). \quad (38)$$

Dann folgt aus (36) die Zustandsgleichung:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial V} - 3RT P\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \cdot \frac{\partial}{\partial V} \ln \nu. \quad (39)$$

Da aber nach (25) $\frac{\partial}{\partial V} \ln \nu = -\frac{\gamma}{V}$ und

$$3RT P\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

nichts anderes als der quantentheoretische Energieinhalt E des Körpers ist, so wird (39) identisch mit der GRÜNEISENSCHEN Zustandsgleichung (16). Nur ist jetzt unter E nicht mehr $3 RT$, sondern die (monochromatisch) quantentheoretische Energie $3 RT \mathbf{P}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$ zu verstehen. Auch die aus (16) abgeleiteten Formeln (17), (18) und (19) bleiben bestehen.

In ähnlicher Weise, wie hier für *eine* Frequenz ν läßt sich die Quantentheorie auch auf den Fall anwenden, daß man das ganze Frequenzspektrum des Gitters berücksichtigt. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß man sich auch hierbei — wie bei jeder Theorie der Eigenschwingungen — auf kleine, nahezu harmonische Schwingungen zu beschränken hat. Aber auch für diese ist noch der Nachweis nötig, daß trotz des nichtlinearen Kraftgesetzes der quantentheoretische Ausdruck für die Freie Energie des harmonischen Oszillators angewandt werden darf. BORN und BRODY (4) haben diesen Nachweis erbracht. Sie haben gezeigt, daß man für die thermischen Parameter nullter Ordnung (Energieinhalt) und erster Ordnung (Wärmeausdehnung, Pyroelektrizität usw.) die gewöhnlichen Quantengesetze für den harmonischen Oszillator trotz des nichtlinearen Kraftgesetzes anwenden darf, und daß erst die Berechnung der thermischen Parameter zweiter Ordnung (Temperaturabhängigkeit der dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Konstanten) eine Modifikation dieser Gesetze notwendig machen würde. Es ist jedoch noch nicht gelungen, diese zweite Stufe der Annäherung allgemein durchzuführen.

In der Näherung harmonischer Schwingungen ist es also erlaubt, für jede der $3N$ Eigenschwingungen des Gitters die Freie Energie zu

$$kT \mathbf{F}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)$$

anzusetzen. Jede Eigenschwingung liefert damit zum Druck den Beitrag

$$-kT \frac{\partial}{\partial V} \mathbf{F}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) = -kT \mathbf{P}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial V} \ln \nu_i.$$

Die Zustandsgleichung wird also in Analogie zu Gleichung (24)

$$p = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial V} - kT \sum \left\{ \mathbf{P}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \cdot \frac{\partial}{\partial V} \ln \nu_i \right\}. \quad (40)$$

Berücksichtigt man auch noch die Anisotropie des Gitters, so erhält man in Analogie zu Gleichung (35) statt Gleichung (40) die 6 Gleichungen

$$X_k = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial x_k} - kT \sum \left\{ \mathbf{P}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial x_k} \ln \nu_i \right\}. \quad (41)$$

Eine Auswertung dieser Zustandsgleichung muß an die Größen $\frac{\partial}{\partial x_k} \ln \nu_i$ bzw. im quasiisotropen Fall $\frac{\partial}{\partial V} \ln \nu_i$, d. h. an die relative Änderung der Eigenfrequenzen mit dem Volumen anknüpfen.

Wäre diese relative Änderung für alle Eigenschwingungen dieselbe

und gleich $-\frac{\gamma}{V}$, wie bei der Einzelschwingung eines Atoms gegen das übrige Gitter (nach Gleichung (25)), so könnte man sie vor die Summe ziehen, und schreiben:

$$p = -\frac{\partial \phi_0}{\partial V} + kT \frac{\gamma}{V} \sum \mathbf{P}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right). \quad (42)$$

Oder, da die quantentheoretische Schwingungsenergie des Gitters ganz allgemein

$$E = kT \sum \mathbf{P}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \quad (43)$$

ist, würde man wieder zur GRÜNEISENSchen Zustandsgleichung gelangen

$$p = -\frac{\partial \phi_0}{\partial V} + \frac{\gamma}{V} E. \quad (44)$$

Die Voraussetzung, daß die relative Änderung aller Eigenfrequenzen mit dem Volumen gleich groß ist, ist nun tatsächlich noch erfüllt in der DEBYESchen Näherung.

Aus dem Ansatz (28) für die Verteilung der Eigenfrequenzen, der ja bei jedem Volumen gelten soll, erfolgt nämlich sofort, daß bei einer Volumänderung irgendeine Frequenz ν_i proportional mit ν_{\max} bleibt, daß also für jede Frequenz gilt

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} \right] \nu_i = \frac{\partial}{\partial V} \ln \nu_{\max}, \quad (45)$$

d. h. die DEBYESche Näherung führt noch auf Gleichung (44).

Aus dieser Gleichung folgt nun für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\gamma C_v}{\gamma E + V^2 \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial V^2}}. \quad (46)$$

Für sehr tiefe Temperaturen, wo das erste Glied im Nenner gegen das zweite verschwindet, wird also innerhalb der DEBYESchen Näherung der Wärmeausdehnungskoeffizient proportional mit der spezifischen Wärme, d. h. geht wie diese mit $\frac{1}{T^3}$ gegen Null (GRÜNEISENScher Satz; (20)).

Die Gleichung (45) und damit (44) und (46) gilt nicht nur für die DEBYESche Frequenzverteilung, sondern für *jede* Verteilung, nach welcher die ν_i bei Volumänderungen proportional ν_{\max} bleiben. Nun ist diese Voraussetzung in Wirklichkeit sicher nie streng erfüllt. Schon im Gitter ohne Gruppenbildung werden die einzelnen Eigenschwingungen sich einer Volumänderung gegenüber nicht streng gleich verhalten, erst recht nicht aber in Gittern, in denen zwischen einzelnen Atomgruppen stärkere Bindungen wirken. Im letzteren Fall kann man wieder eine Zerlegung in „akustische“ und „ultrarote“ Eigenschwingungen vornehmen, und findet dann, daß die relative Änderung der „ultraroten“

Eigenfrequenzen bei Volumänderung — entsprechend der stärkeren Bindung — eine wesentlich geringere ist als die der „akustischen“ Eigenfrequenzen.

Eine vollständige Theorie der relativen Änderungen der Eigenfrequenzen für beliebige Kristallgitter hat BORN (2, 3) gegeben, und zwar für Kraftgesetze von der Form der Gleichung (10) mit beliebigen Exponenten m und n , und mit der schon früher besprochenen Näherung, die „akustischen“ Frequenzen als umgekehrt proportional der Wellenlänge, die „ultraroten“ als wellenlängenunabhängig zu behandeln. Im allgemeinen Gitter ist durch diese Näherung zwar noch die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Wellen von der Wellenrichtung, nicht aber die von der Wellenlänge berücksichtigt. Ein sehr schwacher Punkt dieser Näherung ist weiterhin die Behandlung der „ultraroten“ Frequenzen als wellenlängenunabhängig, besonders in allen den Fällen, wo keine eigentliche Gruppenbildung vorliegt, sondern wie z. B. im NaCl-Gitter nur durch die verschiedenen Massen der Gitterteilchen ein „ultraroter“ Zweig des Frequenzspektrums auftritt, der in einem solchen Fall recht weit von der in der Theorie benutzten Wellenlängenunabhängigkeit entfernt sein kann.

Betrachtet man zunächst quasiisotrope Körper, so muß man, wenn man mit BORN die Näherung (45) fallen läßt, für jede Eigenfrequenz ν_i eine zugehörige relative Änderung

$$\gamma_i = -V \frac{\partial}{\partial V} \ln \nu_i \quad (47)$$

in die Zustandsgleichung (40) einsetzen. Man kann nun einen Mittelwert $\bar{\gamma}$ so definieren, daß

$$\sum P \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right) \gamma_i = \bar{\gamma} \sum P \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right) \quad (48)$$

wird. Dann läßt sich die Zustandsgleichung wieder formell in der Form der Gleichung (44) schreiben, nur daß statt γ jetzt $\bar{\gamma}$ steht. $\bar{\gamma}$ ist aber, wie aus der Definitionsgleichung (48) hervorgeht, keine Konstante mehr, sondern Funktion der Temperatur.

Nach BORN (2, 3) kann man Grenzwerte $\bar{\gamma}_0$ und $\bar{\gamma}_\infty$ für sehr tiefe und sehr hohe Temperaturen angeben. Schon beim Gitter vom NaCl-Typ ergibt sich ein beträchtlicher Unterschied zwischen beiden. Es wird nämlich (mit $n = 8$, $\beta = -0,5$)

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_0 &\approx 1,5 \\ \bar{\gamma}_\infty &\approx 2,2 \end{aligned}$$

während die MIESCHE Näherung in diesem Falle

$$\bar{\gamma}_0 = \bar{\gamma}_\infty = 1,67$$

ergab.

Wesentlich stärkere Unterschiede müßten natürlich noch auftreten bei Gittern mit Gruppenbildung, und zwar in der Richtung, daß $\bar{\gamma}$ hier

mit steigender Temperatur abnehmen müßte, da in der Summe (48) die „ultraroten“ Glieder mit hohem ν_i , denen — wegen der stärkeren Bindung — ein kleineres γ_i entspricht, um so mehr überwiegen, je höher die Temperatur wird.

Weitere Komplikationen der Theorie treten auf, wenn man zur anisotropen Zustandsgleichung (41) übergeht. Man kann jetzt verallgemeinerte Größen γ_{ik} definieren, durch die zu Gleichung (47) analogen Gleichungen:

$$\gamma_{ik} = \frac{\partial}{\partial \nu_k} \ln \nu_i \quad \begin{cases} k=1 \dots 6 \\ i=1 \dots 3N \end{cases} \quad (49)$$

Für stark anisotrope Kristalle (Zink und Kadmium; hexagonal) haben GRÜNEISEN und GOENS (23) diesen Ansatz in der DEBYESchen Näherung ($\bar{\gamma}$ unabhängig von Index i) durchgeführt, und die erhaltenen Resultate durch Messungen des Ausdehnungskoeffizienten bei tiefen Temperaturen geprüft.

GRÜNEISEN und GOENS nehmen zwei Werte $\bar{\gamma}_x$ und $\bar{\gamma}_z$, senkrecht und parallel zur hexagonalen Achse an, entsprechend den Frequenzen $\bar{\nu}_x$ und $\bar{\nu}_z$ (statt der DEBYESchen Maximalfrequenzen treten hier gewisse Mittelwerte auf). Die damit durchgeführte Berechnung der Wärmeausdehnung führt zu eigenartigen Ergebnissen, die aber durch die Messungen vollkommen wiedergegeben werden. So wird z. B. bei sehr tiefen Temperaturen der Ausdehnungskoeffizient α_{\perp} senkrecht zur Achse negativ. Da nämlich infolge $\bar{\nu}_z < \bar{\nu}_x$ bei tiefen Temperaturen die Hauptenergie in den Schwingungen parallel zur Achse liegt, überwiegt die zu der beträchtlichen Längsdehnung gehörige Querkontraktion die geringfügige Querdehnung (negativer Ausdehnungskoeffizient α_{\perp}), und wird von letzterer erst bei höheren Temperaturen wieder eingeholt, bei denen auch auf die Querschwingungen ein genügender Energieanteil entfällt.

Für Zink ergibt sich z. B. folgende Gegenüberstellung gemessener und berechneter Werte:

Tabelle 3.

T	$\alpha_{\parallel} \cdot 10^6$		$\alpha_{\perp} \cdot 10^6$	
	beob.	ber.	beob.	ber.
53	+ 52,5	+ 51,2	- 2,1	- 3,9
113	64,4	63,9	+ 5,0	+ 5,0
153	65,6	63,7	8,3	8,4
193	65,4	63,2	10,1	10,1
233	65,1	62,8	11,3	11,2
273	64,3	62,5	12,5	12,0

Die Übereinstimmung wurde allerdings durch Anpassung der vier Größen $\bar{\gamma}_x$, $\bar{\gamma}_z$, $\bar{\nu}_x$ und $\bar{\nu}_z$ gewonnen, deren Berechnung aus den Atomkräften noch nicht gelingt. Aber auch dafür ist sie sehr gut und liefert

ein Bild für die Annäherung, die die Theorie der Zustandsgleichung für tiefe Temperaturen selbst bei stark anisotropen Kristallen zu erreichen gestattet.

Messungen der spezifischen Wärme von GRÜNEISEN und GOENS (22) haben allerdings gezeigt, daß gerade bei diesen stark anisotropen Kristallen das Stehenbleiben bei der BORNSchen Näherung (Wellenlängenunabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit) schon merkliche Abweichungen der Theorie von den wirklichen Verhältnissen zur Folge hat.

IV. Die Erweiterung für hohe Temperaturen; Sublimieren, Schmelzen, Allotrope Umwandlung.

Die klassische, wie auch die Quantentheorie der Zustandsgleichung kann, soweit sie bei der bisher besprochenen Näherung harmonischer Schwingungen stehen bleibt, keine Rechenschaft geben von den Vorgängen, die gerade an große Schwingungsamplituden geknüpft sind. Die Abweichungen von der harmonischen Theorie äußern sich darin, daß zunächst bei steigender Temperatur, also größer werdenden Schwingungsamplituden, graduelle Abweichungen der spezifischen Wärme, des Ausdehnungskoeffizienten usw. von den Werten auftreten, die sie nach der harmonischen Theorie haben sollten, daß dann aber bei Überschreitung einer gewissen, mittleren Grenzamplitude das ganze Gitter labil wird, und in einen andern Zustand, z. B. den gasförmigen (Sublimieren), den flüssigen (Schmelzen) oder einen festen Zustand anderer Gitterstruktur (allotrope Umwandlung) übergeht. Die Abweichungen von den harmonischen Schwingungen liefern erst die Begrenzung des festen Zustandes.

Die Theorie der Zustandsbegrenzung des festen Zustandes erfordert also in irgendeiner Weise ein Hinausgehen über die harmonische Näherung. Da sich einer allgemeinen Theorie in dieser Richtung noch unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen, muß man sich damit begnügen, mehr oder weniger spezielle Fragen zu behandeln, und muß auch dabei oft eine außerordentliche Idealisierung der wirklichen Verhältnisse vornehmen, um überhaupt das Problem rechnerisch angreifen zu können. So ist es verständlich, daß die Theorie der Zustandsbegrenzung des festen Körpers weit entfernt ist von der Geschlossenheit, die die Theorie der Zustandsgleichung in der harmonischen Näherung erreicht hat, und eigentlich erst aus Bruchstücken besteht, die von ganz verschiedenen Richtungen her gewonnen sind und nur einen Vorstoß in fast unerforschtes Gebiet bedeuten.

Zu einem qualitativen Überblick über die Vorgänge des Sublimierens, Schmelzens und der allotropen Umwandlung mögen die Abb. 3—5 dienen. Sie zeigen schematisch die Gleichgewichtskurven zwischen den verschiedenen Phasen in einem p - T -Diagramm. In der Abb. 3 ist nur

eine feste Phase angenommen. Bei Temperatursteigerung bei konstantem Druck (gestrichelte Pfeile) geht die feste Phase bei Übergang einer bestimmten Grenztemperatur (Schmelzpunkt, Sublimationspunkt) entweder in die flüssige oder in die gasförmige Phase über. Entscheidend dafür ist in diesem Falle der Druck; bei niederem Druck findet ein Sublimieren, bei hohem Druck ein Schmelzen statt. Die Abb. 4 und 5 zeigen ein Zustandsdiagramm mit zwei verschiedenen festen Phasen. Sie unterscheiden sich prinzipiell durch die Lage der Gleichgewichtskurve zwischen diesen beiden Phasen. Im Fall der Abb. 4 findet bei Temperatursteigerung bei niederem Druck ein Übergang in die gasförmige, bei höherem Druck in die andere feste Phase statt. Ein direkter Übergang von der ersten festen in die flüssige Phase könnte noch bei viel höherem Druck stattfinden, wenn die beiden Kurven $\frac{\text{fest I}}{\text{fest II}}$ und $\frac{\text{flüssig}}{\text{fest II}}$ sich bei höheren Drucken schneiden. Im Fall der Abb. 5 geht wieder bei niederen Drucken die erste Phase in die gasförmige, dann aber bei mittleren Drucken in die flüssige, und erst bei hohen Drucken in die andere feste Phase über.

Dies alles bezieht sich auf Temperatursteigerung bei konstantem Druck. Es ist vielleicht für das theoretische Verständnis der Umwandlungen zweckmäßig, auch einmal die Wirkung einer Temperaturerhöhung bei konstantem Volumen ins Auge zu fassen, die wesentlich anschaulicher ist, von der allerdings in der gewöhnlichen Thermodynamik kaum die Rede ist, weil Zustandsänderungen bei konstantem Volumen praktisch keine Rolle spielen.

Man muß sich dabei allerdings auf Volumina beschränken, die

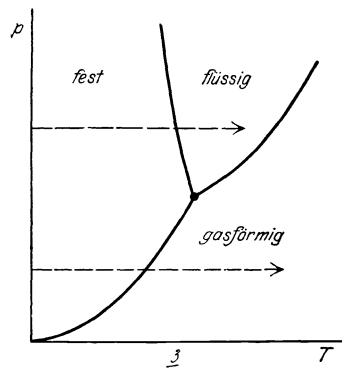


Abb. 3.

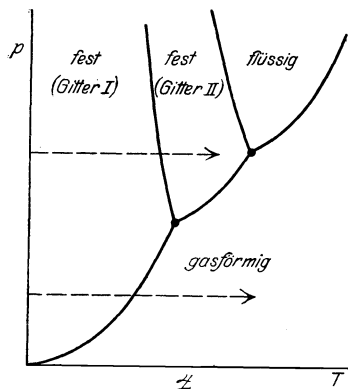


Abb. 4.

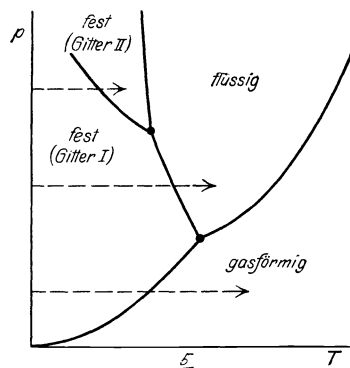


Abb. 5.

kleiner sind als ein gewisses Grenzvolumen, bei dem der Druck der festen Phase gerade (bei der jeweiligen Temperatur) Null wird. Für größere Molvolumina würde der Druck negativ, und eine solche feste Phase wäre labil, und würde in zwei Phasen *verschiedenen* Molvolumens (z. B. fest und gasförmig) zerfallen. Die Abb. 6 zeigt den Typ einer Gleichgewichtskurve zwischen anisotroper und isotroper Phase im T - V -Diagramm. Es ist nämlich bei konstantem Volumen eine Grenzkurve flüssig—gasförmig nicht mehr möglich, sondern nur *eine* isotrope Phase vorhanden (die man wohl bei dem kleinen Molvolumen zweckmäßig als flüssig bezeichnen wird, obwohl dies nicht zwingend ist), während ja bei konstantem Druck der Übergang von flüssig nach gasförmig wenigstens unterhalb des kritischen Punktes noch durch eine diskontinuierliche Volumänderung gekennzeichnet ist. Die Gleichgewichtskurve zwischen anisotroper und isotroper Phase verläuft in der in Abb. 6 angegebenen

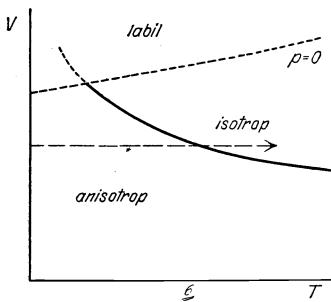


Abb. 6.

Art. Sie kennzeichnet für verschiedene Molvolumina den „Schmelzpunkt bei konstantem Volumen“, der natürlich höher liegt als der gewöhnliche Schmelzpunkt „bei konstantem Druck“. Theoretisch bietet die Vorstellung von Zustandsänderungen bei konstantem Volumen, bei der man sich die Gitterteilchen zunächst in unveränderlichen Ruhelagen und mit ständig zunehmender Schwingungsamplitude vorstellen kann, bis diese Zunahme der Schwingungen zum vollständigen Ver-

lassen der Ruhelagen führt, die weit größere Anschaulichkeit und Einfachheit.

Trotzdem soll zunächst hier ein Spezialfall besprochen werden, der sich gerade auf eine starke *Änderung* des Molvolumens bezieht, nämlich die Theorie der Sublimation.

Auf das Gleichgewicht zweier Phasen läßt sich vom kinetischen Standpunkt immer das BOLTZMANNsche Theorem anwenden, in der Form, daß die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Atom im Volumelement $d\Omega$ des Phasenraumes befindet, den Wert hat:

$$dW \propto e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega, \quad (50)$$

wo E die Energie ist, die zu dem Volumelement $d\Omega$ gehört. Da es sich bei der Betrachtung des Gleichgewichtes um konstante Temperatur handelt, kann man die Impulsfaktoren von $d\Omega$ und die kinetischen Summanden der Energie unberücksichtigt lassen und kann mit der potentiellen Energie Φ schreiben:

$$dW \propto e^{-\frac{\Phi}{kT}} dQ_1 dQ_2 \dots, \quad (51)$$

wo die Q_i die Normallagekoordinaten bedeuten. Da zwischen den beiden betrachteten Phasen Gleichgewicht bestehen soll, erhält man die Beziehung zwischen Druck und Temperatur auf der Gleichgewichtskurve aus der Gleichsetzung

$$W_I = W_{II}. \quad (52)$$

Die Wahrscheinlichkeiten W_I und W_{II} haben nach (51) die Form der schon früher behandelten Zustandsintegrale. Ist also z. B. die Phase I die feste, so läßt sich, wie wir schon früher gesehen haben, W_I nur in der harmonischen Näherung, also für tiefe Temperaturen auswerten.

Der Spezialfall des Sublimierens ist nun bei der allgemeinen Gleichung (52) dadurch ausgezeichnet, daß die Anwendung der harmonischen Näherung hier einen Sinn hat. Sublimieren kann, wie die Zustandsgleichungen 3—5 zeigen, schon bei beliebig tiefen Temperaturen stattfinden, im Gegensatz zum Schmelz- und Umwandlungsvorgang, der immer höhere Temperaturen voraussetzt, bei denen die Harmonizität schon von weitsaus den meisten Gitterteilchen verletzt ist.

Natürlich ist auch der Sublimationsvorgang an die Atome geknüpft, die extrem große kinetische Energie besitzen, bei denen also von harmonischen Schwingungen keine Rede mehr ist. Da dies aber bei nicht zu hohen Temperaturen nur sehr wenige sind, kann das W_I der festen Phase mit genügender Genauigkeit nach der harmonischen Näherung berechnet werden. Auch das W_{II} der Gasphase läßt sich nur unter der Voraussetzung bestimmen, daß das Gas als ideal betrachtet wird; dann allerdings sehr einfach, indem $\Phi_{\text{Gas}} = 0$ wird.

Durch diese Vereinfachungen kommt beim Sublimationsvorgang eine scheinbare Ausnahme von der früher aufgestellten Behauptung zustande, daß eine Theorie der Zustandsbegrenzung auf alle Fälle die harmonische Näherung zu verlassen habe. Allerdings ist die so vereinfachte Theorie, die von SACKUR (36), TETRODE (43, 44) und STERN (40, 42) ausgebaut wurde, auch auf nicht zu hohe Temperaturen, und was damit gleichbedeutend ist, auf nicht zu große Dichten des Dampfes beschränkt. Eine über diese Einschränkungen hinausgehende Theorie der Sublimation ist noch nicht versucht worden.

Die eingeschränkte Theorie wurde, nachdem die Methode in einfacher Form schon von MIE (30) angewandt worden war, von TETRODE (43), SAKUR (36) und STERN (40) zuerst nach der monochromatischen Theorie des festen Körpers gegeben, später von TETRODE (44) und STERN (42) unter Heranziehung des ganzen Frequenzspektrums.

Bei diesem letzteren Vorgehen erhält man, wenn man sich auf einatomige Körper beschränkt, und 1 Mol (N Atome) der festen Phase ins Auge faßt, nach Gleichung (51)

$$W_I = \text{const} \cdot N! \int e^{-\frac{\Phi}{kT}} dQ_1 dQ_2 \dots \quad (53)$$

Der Faktor $N!$ rührt daher, daß in der festen Phase jedes Atom an eine feste Ruhelage gebunden ist, und also durch Permutationen der Atome $N!$ verschiedene, bei der Wahrscheinlichkeitsberechnung getrennt zu wertende Fälle entstehen.

Benutzt man den quadratischen Ansatz (21) für Φ , so wird

$$W_I = \text{const} \cdot N! e^{-\frac{\Phi_0}{kT}} \int e^{-\frac{2\pi^2 m \sum v_i^2 Q_i^2}{kT}} dQ_1 dQ_2 \dots \quad (54)$$

oder durch Auswertung des Integrals

$$W_I = \text{const} \cdot N! e^{-\frac{\Phi_0}{kT}} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}N} \cdot \prod_i \frac{1}{v_i} \quad (55)$$

Ersetzt man $N!$ durch N^N (da N sehr groß ist), so wird

$$\ln W_I = -\frac{\Phi_0}{kT} + \frac{3}{2} N \ln T + N \ln N + \frac{3}{2} N \ln \frac{k}{2\pi m} - \sum \ln v_i + \text{const}' \quad (56)$$

Für ein Mol des Dampfes erhält man andererseits, da $\Phi_{\text{Dampf}} = 0$, die Wahrscheinlichkeit

$$W_{II} = \text{const} \cdot \int dQ_1 dQ_2 \dots = \text{const} \cdot V^N, \quad (57)$$

oder da der Dampf ideal vorausgesetzt wird

$$W_{II} = \text{const} \cdot \left(\frac{RT}{p}\right)^N. \quad (58)$$

$$\ln W_{II} = N \ln R + N \ln T - N \ln p + \text{const}' \quad (59)$$

Nun liefert die Gleichsetzung von (56) und (59) die Gleichgewichtskurve („Dampfspannungskurve“), wenn man noch berücksichtigt, daß Φ_0 die negative molekulare Verdampfungswärme λ_0 , beim absoluten Nullpunkt ist:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} - \frac{1}{2} \ln T + \ln \sqrt{\frac{(2\pi m)^3}{k}} + \frac{1}{N} \sum_i \ln v_i \quad (60)$$

Wird noch der Ausdruck $\sum_i \ln v_i$ nach den früher angegebenen Methoden behandelt, so ist die Dampfdruckgleichung vollständig bekannt.

Bei der obigen Ableitung ist das Zustandsintegral klassisch ausgewertet. Rechnet man quantentheoretisch, so ist eine Zerlegung in potentielle und kinetische Energie und ein Weglassen der von letzterer herrührenden Faktoren nicht mehr möglich, und man hat statt des Integrals

$$\int e^{-\frac{2\pi^2 m \sum v_i^2 Q_i^2}{kT}} dQ_1 dQ_2 \dots$$

das ganze Integral

$$\int e^{-\frac{\frac{1}{2m} \sum P_i^2 + 2\pi^2 m \sum v_i^2 Q_i^2}{kT}} dP_1 dP_2 \dots dQ_1 dQ_2 \dots$$

zu nehmen, dessen Wert bekanntlich

$$\prod_i \left(\frac{kT}{h\nu_i} \right) \text{ ist.}$$

Die Wahrscheinlichkeit W_I wird also um den Faktor

$$\left(\sqrt{2\pi m \cdot \frac{\sqrt{kT}}{h}} \right)^{3N}$$

anders als in (55).

Andererseits hat man dann auch bei der Berechnung von W_{II} die Impulskomponenten mitzunehmen, und außerdem zu beachten, daß man nun auch die Berechnung von W_{II} auf das Elementargebiet h^3 im Phasenraum beziehen muß, um dieselbe Konstante zu bekommen. Statt des Integrals

$$\int dQ_1 dQ_2 \dots$$

erhält man dann:

$$\int e^{-\frac{\Sigma P_i^2}{2mkT}} dP_1 dP_2 \dots dQ_1 dQ_2 \dots = \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^{3N} \cdot V^N \quad (61)$$

D. h. W_{II} ändert sich um denselben Faktor $\left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^{3N}$ wie W_I , und man erhält bei Gleichsetzung wieder dieselbe Gleichung (60).

Diese Gleichung bestimmt die Dampfdruckkurve vollständig, im Gegensatz zu der thermodynamischen Ableitung aus der CLAPEYRONschen Gleichung, die eine Integrationskonstante, die sogenannte *chemische Konstante* unbestimmt läßt.

Die CLAPEYRONsche Gleichung lautet für die Sublimation in integrierter Form:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_{\text{fest}} dT'}{T^2} dT + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{(C_p)_{\text{Gas}} dT'}{T^2} dT + i. \quad (62)$$

Setzt man hierin für den (eiatomigen) Dampf

$$(C_p)_{\text{Gas}} = \frac{5}{2} R \quad (63)$$

und für die feste Phase

$$\int_0^T C_{\text{fest}} dT' = \sum_i \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1},$$

so erhält man schließlich (für große T)

$$\ln p \approx -\frac{\lambda_0}{RT} - \frac{1}{2} \ln T + \ln \frac{h^3}{k^3} + \frac{1}{N} \sum_i \ln \nu_i + i. \quad (64)$$

Durch Vergleich mit Gleichung (60) ergibt sich dann die Chemische Konstante zu:

$$i = \ln \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3}. \quad (65)$$

Die Berechnung der Chemischen Konstanten, zunächst für einatomige Gase, stammt, teilweise nach etwas verschiedenen Methoden, von SACKUR (36), TETRODE (43) und STERN (40). Später haben Sackur (37) und STERN (41) zum Teil unter Heranziehung bestimmter Modellvorstellungen der Gasmoleküle, die Berechnung auf mehratomige Gase erweitert.

Sind in der festen Phase Gitterstruktur und Atomkräfte bekannt, so läßt sich auch die Sublimationswärme λ_0 beim absoluten Nullpunkt atomistisch berechnen. Sie ergibt sich nämlich als Differenz der Gitterenergie U der festen Phase und der Bildungsenergie B der Gasmoleküle (aus zwei unendlich entfernten Ionen) je pro Mol. Für die Alkalihalogenide haben BORN und HEISENBERG (6) die Rechnung durchgeführt, wobei bei der Ausrechnung der Bildungswärme der Gasmoleküle auch die Deformierbarkeit der Ionen berücksichtigt wurde, deren Einfluß die Bildungswärme um 10—20 vH erhöht.

Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von λ_0 , die aus dem empirischen Verlauf des Dampfdruckes erhalten wurden, ist für 16 Alkalihalogenide recht gut. Für die Chloride ergibt sich z. B. folgende Gegenüberstellung:

Tabelle 4.

	$(\lambda_0)_{\text{exper.}}$	$(\lambda_0)_{\text{theor}} = U - B$
NaCl	44,3	43
KCl	40,5	40
RbCl	37,8	37
CsCl	37,4	31

Schon früher hat HABER (25) denselben Gedanken auf die Metalle angewandt, und zwar unter der Voraussetzung, daß der Metallkristall aus einem positiven Ionengitter und einem Elektronengitter aufgebaut ist. An Stelle der Bildungswärme des Gasmoleküls tritt dann die Ionisierungsarbeit des Metallatoms. Auch HABER findet für die Alkalimetalle eine gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten Sublimationswärme mit denen, die sich aus der Dampfdruckkurve ergeben.

Theoretisch wesentlich schwieriger zugänglich als der Sublimationsvorgang ist der Schmelzvorgang. Eine Anwendung der Gleichungen (51) und (52) auf den Schmelzvorgang würde die Möglichkeit voraussetzen, das Zustandsintegral $\int e^{-\frac{\phi}{kT}} dQ_1 dQ_2 \dots$ auch für die flüssige Phase auszuwerten. Dazu fehlt aber jeder Ansatz für die potentielle Energie ϕ in der flüssigen Phase. Da man die flüssige Phase heute theoretisch weitaus am wenigsten beherrscht, ist es zweckmäßiger, einseitig von der

festen Phase auszugehen, und deren Labilwerden zu untersuchen, als gleich wie beim Sublimieren das Gleichgewicht zwischen der festen und flüssigen Phase zu betrachten.

Als Erster hat LINDEMANN (29) von dieser Seite her das Problem in Angriff genommen. Durch die einfache Annahme, daß das Labilwerden (Schmelzen) dann eintrete, wenn die mittlere Schwingungsamplitude der Atome einen gewissen nicht näher zu bestimmenden Bruchteil des Atomabstandes erreicht habe, erhält er die Beziehung zwischen Atomfrequenz ν und Schmelzpunkt \bar{T}_{sm}

$$\nu = C \cdot \sqrt{\frac{T_{sm}}{M \cdot V^{\frac{2}{3}}}}, \quad (66)$$

wo M das Molekulargewicht, V das Molvolumen bedeutet, und die Konstante C unbestimmt bleibt.

Rein statisch wurde das Labilwerden der festen Phase von RASCHEVSKY (33) behandelt, indem er die Volumdilatation berechnete, die ein gegebenes Gitter erleiden kann, bis die Spannung bei noch weiterer Dehnung wieder abnimmt, der Elastizitätsmodul also Null wird. Setzt man diesen Punkt in Analogie zum Schmelzpunkt, so erhält man die „Schmelzwärme“ als die Arbeit, die zu der genannten Dilatation nötig ist. Obwohl diese Vorstellung äußerst primitiv ist, und von der Wärmebewegung der Gitterteilchen, die doch zweifellos beim Schmelzen etwas Wesentliches ist, ganz absieht, fallen doch die aus elastischen Daten errechneten Schmelzwärmen für eine Reihe von Metallen größenordnungsmäßig richtig aus. Die Analogie zwischen Schmelzvorgang und mechanischem Zerreißen, die in dieser Vorstellung zutage tritt, und weiterhin auch mit dem rein elektrischen Durchbruch, hat auch ROGOWSKI (76) hervorgehoben.

Sollen irgendwelche Zusammenhänge gefunden werden, in denen die Temperatur eine Rolle spielt, so muß natürlich die Wärmebewegung der Gitterteilchen mit herangezogen werden, und zwar in einer Art und Weise, die über die harmonische Näherung hinausgeht. Als Erste haben BORN und BRODY (4) und SCHRÖDINGER (38) einen Schritt in dieser Richtung getan, indem sie in der Reihenentwicklung der potentiellen Energie außer den quadratischen Gliedern noch Glieder dritten und vierten Grades berücksichtigten. Diese Erweiterung der harmonischen Theorie ergibt einen theoretischen Anstieg der spezifischen Wärme über den Wert $3R$ bei hohen Temperaturen, wie er auch experimentell beobachtet wurde, ist aber nicht auf den Schmelzvorgang angewandt worden.

Einen etwas anderen Weg habe ich selbst (10) eingeschlagen, um den Schmelzvorgang kinetisch zu deuten. Das Wesentliche beim Schmelzen ist offenbar, daß es von einer gewissen Schwingungsamplitude ab den Gitterteilchen, die vorher an feste Gleichgewichtslagen gebunden

sind, möglich wird, zwischeneinander durchzuschlüpfen, daß also ein „Platzwechsel“ der Gitterteilchen eintritt. Die potentielle Energie P eines Gitterteilchens in Funktion der Verschiebung u muß also jedenfalls in *der* Art von der quadratischen Form

$$P = Cu^2 \quad (67)$$

abweichen, daß die potentielle Energie P , statt dauernd mit u zu steigen, bei einer Verschiebung u von der Größenordnung eines Atomabstandes ein Maximum A erreicht, und dann wieder fällt. Das Schmelzen wird dann durch so große Schwingungsenergie der Gitterteilchen hervorgerufen, daß genügend viele die „Energieschwelle“ A überwinden und einen Platzwechsel vornehmen können. Das Maximum in P , dem man auch durch Zufügen von Gliedern 3. und 4. Grades in Gleichung (67) gerecht werden könnte, kann man z. B. durch den von mir benutzten Ansatz

$$P = A \sin^2(ku) \quad (68)$$

erreichen, der außerdem zum Ausdruck bringt, daß das Potential in der Verschiebung periodisch ist, wie es ja dem periodischen Aufbau des Gitters entspricht. Die räumliche Periode $\frac{2\pi}{k}$ ist dabei von der Größenordnung des Gitterabstandes.

Um nun überhaupt rechnen zu können, idealisiert man (allerdings sehr einschneidend) die ungeordnete Wärmebewegung dahin, daß man nur zwei in sich starre Teilgitter (beim NaCl-Kristall z. B. das Na-Gitter und das Cl-Gitter) gegeneinander schwingend denkt, mit einer gegenseitigen potentiellen Energie, die durch Gleichung (68) gegeben ist. Das so gewonnene mechanische Modell beherrscht man vollständig, und erhält z. B. für seine *mittlere* kinetische Energie \bar{E}_{kin} in Abhängigkeit von der Gesamtenergie E eine Funktion, die in Abb. 7 gezeichnet ist. Die nach Null reichende Spitze für $E = A$ rührt daher, daß bei einer Gesamtenergie E , die gerade ein Erreichen des „Potentialbuckels“ A gestattet, das System unendlich lang auf diesem Buckel verharren würde, und so der zeitliche Mittelwert der kinetischen Energie Null würde.

Das mechanische Modell wird nun thermodynamisch gedeutet, indem man \bar{E}_{kin} mit $\frac{3}{2}RT$ und E mit der inneren Energie U identifiziert. Dadurch erhält man eine Beziehung zwischen innerer Energie und Temperatur, die zu einer bestimmten Temperatur T_0 drei mögliche Zustände mit drei verschiedenen inneren Energien U ergibt. Zustand B (Abb. 7) ist labil; Zustand A wird man der festen, C der flüssigen Phase zuordnen.

Die ganze Kurve steht in starker Analogie zu den (z. B. VAN DER WAALSSchen) Isothermen der isotropen Phase im p - V -Diagramm, wo zu einem bestimmten Druck drei Zustände mit drei verschiedenen Molvolumen gehören. Wie man dort durch den MAXWELLSchen Kreisprozeß mit der Forderung $\oint p dV = 0$ (auf einem Weg über die teilweise labile

Kurve hin und auf der wirklichen „Siedegeraden“ zurück), den Dampfdruck findet, so kann man auch hier das teilweise labile Kurvenstück \widehat{ABC} durch die „Schmelzgerade“ ABC ersetzen, deren Lage man aus der Forderung $\oint \frac{dU}{T} = 0$ auf einem analogen Wege erhält.

Die Ordinate der so gefundenen „Schmelzgeraden“ liefert die Schmelztemperatur T_{sm} , die Absissendifferenz AC die Schmelzwärme.

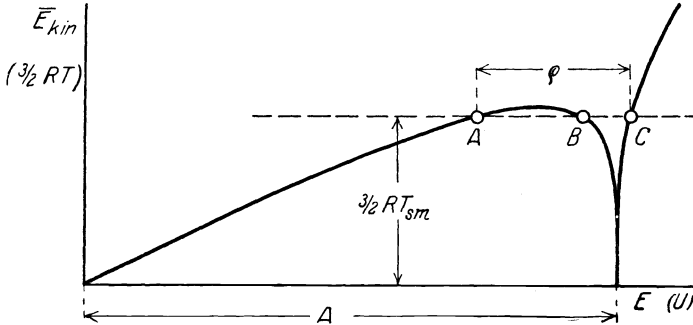


Abb. 7.

Außerdem bedeutet die Steigung der Kurve, wie leicht zu sehen ist, die reziproke spez. W., in Vielfachen von $\frac{3}{2}R$.

Alle Größen erhält man in Funktion der Energieschwelle A . Da die ganze Rechnung keinen Gebrauch von der Quantentheorie macht, sind natürlich die Ergebnisse auf genügend hohe Temperaturen beschränkt.

Eine direkte Ausrechnung der Energieschwelle A für das Gitter liefert sowohl für die Schmelztemperatur als für die Schmelzwärme ungefähr viermal zu hohe Werte, wobei allerdings zu beachten ist, daß hier der Schmelzpunkt bei konstantem Volumen auftritt, der höher liegt, als der experimentelle Schmelzpunkt bei konstantem Druck. Doch man kann zeigen, daß diese Diskrepanz von der Annahme starrer Teilgitter herrührt. Eine genaue Durchrechnung ohne diese Vereinfachung ist allerdings noch nicht gelungen. Neuerdings hat ROGOWSKI (35) die Energieschwelle nach einer etwas anderen Näherung berechnet, und findet etwas günstigere Werte.

Man kann jedoch auch ohne die Kenntnis der Energieschwelle A experimentell nachprüfbare Beziehungen erhalten, indem man A aus mehreren Gleichungen eliminiert. Ich konnte so (10) die Proportionalität zwischen Schmelzwärme und Schmelztemperatur (RICHARDSsche Regel), die LINDEMANNsche Beziehung (66) zwischen Atomfrequenz und Schmelztemperatur (einschließlich der Konstanten), eine Beziehung zwischen der Abweichung der spezifischen Wärme vom Werte $3R$ bei hohen Temperaturen und der Schmelztemperatur, und eine Beziehung

zwischen Gitterabstand und Schmelztemperatur erhalten. Trotz des recht groben mechanischen Bildes, das der Theorie zugrunde gelegt wurde, haben sich alle diese Beziehungen mit einer gewissen Annäherung an der Erfahrung bestätigt.

Eine Reihe von Versuchen ist weiterhin gemacht worden, den Gang des Schmelzpunktes der Elemente im Periodischen System zu klären und theoretisch zu deuten. Nach FRIEDRICH und SITTIG (18) erhält man einen Gang der Schmelzpunkte im Periodischen System, der in jeder Periode ein ausgeprägtes Maximum in der Mitte der Periode zeigt, z. B. bei C, Si usw. Die Versuche von BILTZ (1) und FRIEDRICH und SITTIG (18), die Schmelztemperatur mit Ionenladung, Ionengröße und ähnlichen Größen in Beziehung zu setzen, und auch gewisse Regelmäßigkeiten, die die Schmelzpunkte von Reihen ähnlicher Verbindungen zeigen, theoretisch zu deuten, sind aber noch nicht über rein qualitative Gesichtspunkte hinaus gediehen.

Eher etwas einfacher als beim Schmelzvorgang liegen die Verhältnisse wieder bei der Umwandlung allotroper Modifikationen. Einfacher insofern, als man es hier auf beiden Seiten des Umwandlungspunktes mit festen Phasen zu tun hat, deren Verhalten man wenigstens in der Grenze tiefer Temperatur nach der harmonischen Näherung beherrscht. Obwohl natürlich das Labilwerden des einen Kristallgitters und der Übergang in ein anderes wieder auf den Schwingungen der Gitterteilchen beruht, die sich schon sehr weit von der Harmonizität entfernt haben, kann man doch hoffen, ähnlich wie bei der Sublimation, eine gewisse Näherung durch Ausrechnung der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Teilchens in der Phase I oder der Phase II nach der harmonischen Theorie zu erreichen. Allerdings muß man sich bewußt bleiben, daß diese Näherung beim Umwandlungspunkt vielleicht schon ganz unzureichend ist, während bei der Sublimation wenigstens bei tiefen Temperaturen und niederem Dampfdruck die Voraussetzungen der Theorie einigermaßen erfüllt sind.

Nach der früher abgeleiteten Gleichung (55) hat man für die Wahrscheinlichkeiten W_I und W_{II} dafür, daß sich ein Teilchen in der Phase I oder der Phase II befindet

$$W_I = \text{const} \cdot N! e^{-\frac{(\varphi_0)_I}{kT}} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}N} \prod_i \frac{1}{(\nu_i)_I} \quad (69)$$

$$W_{II} = \text{const} \cdot N! e^{-\frac{(\varphi_0)_{II}}{kT}} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}N} \prod_i \frac{1}{(\nu_i)_{II}} \quad (70)$$

Das Gleichsetzen der beiden Wahrscheinlichkeiten gibt für die Umwandlungstemperatur T_u die Beziehung

$$e^{-\frac{(\varphi_0)_I}{kT_u}} \cdot \prod_i \frac{1}{(\nu_i)_I} = e^{-\frac{(\varphi_0)_{II}}{kT_u}} \cdot \prod_i \frac{1}{(\nu_i)_{II}} \quad (71)$$

oder wenn man mit $\lambda = (\Phi_o)_{II} - (\Phi_o)_I$ die Umwandlungswärme bezeichnet:

$$\frac{\lambda}{kT_u} = \sum_i \ln(\nu_i)_I - \sum_i \ln(\nu_i)_{II}. \quad (72)$$

Bei Anwendung der DEBYESchen Näherung wird daraus (mit Gleichung (29)):

$$\frac{\lambda}{3RT_u} = \ln \frac{(\nu_{\max})_I}{(\nu_{\max})_{II}}. \quad (73)$$

Diese Beziehung findet sich nach etwas anderer Ableitung z. B. bei HERZFELD (26), doch sind unsere heutigen Kenntnisse der ν -Werte allotroper Modifikationen — oder von Größen, aus denen sie sich berechnen ließen — zu dürftig und unsicher, um eine Prüfung der Gleichung an der Erfahrung vornehmen zu können. Man kann aus ihr nur entnehmen, daß die Umwandlungswärme λ immer wesentlich kleiner als $3RT_u$ sein wird, da die Eigenfrequenzen ν allotroper Modifikationen im allgemeinen wohl nicht *sehr* verschieden sind. Experimentell liegen die Werte von $\frac{\lambda}{3RT_u}$ meist in der Größenordnung 0,01 bis 0,2.

Eine genaue Übereinstimmung der Gleichung (73) mit der Erfahrung dürfte man wohl auch bei exakter Kenntnis der betreffenden Größen nicht erwarten, da die Umwandlungspunkte meist bei höheren Temperaturen liegen, bei denen die Näherung der harmonischen Theorie die Verhältnisse sicher schon ziemlich unzureichend darstellt.

Der Ausbau der kinetischen Theorie der Festkörper bei hohen Temperaturen, der noch große Lücken auszufüllen hat, und zweifellos auch erst die richtigen und genauen Bedingungen für die Begrenzung des festen Zustandes liefern wird, bleibt der Zukunft vorbehalten.

Literaturverzeichnis.

1. BILTZ, W.: Zeitschr. f. anorg. Chem. **133**, 312. 1924.
2. BORN, M.: Zeitschr. f. Physik **7**, 217. 1921 u. **11**, 327. 1922.
3. — Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig 1923.
4. — und BRODY, E.: Zeitschr. f. Physik **6**, 132 u. **140**. 1921.
5. — und HEISENBERG, W.: Ebenda **14**, 44. 1923.
6. — — Ebenda **23**, 388. 1924.
7. — und LANDÉ, A.: Berl. Ber. 1918. 1063.
8. — — Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. **20**, 210. 1918.
9. — und v. KÁRMÁN, TH.: Physikal. Zeitschr. **13**, 297. 1912; **14**, 15. 1913 u. **14**, 65. 1913.
10. BRAUNBEK, W.: Zeitschr. f. Physik **38**, 549. 1926.
11. DEBYE, P.: Ann. d. Physik **39**, 789. 1912.
12. — Physikal. Zeitschr. **14**, 259. 1913.
13. — Göttinger Vorträge 1914.
14. — Physikal. Zeitschr. **21**, 178. 1920.
15. — Ebenda **22**, 302. 1921.
16. EINSTEIN, A.: Ann. d. Physik **34**, 170. 1911.

17. FÖRSTERLING, K.: *Ebenda* **47**, 1127, 1915 u. **61**, 549. 1920. — *Zeitschr. f. Physik* **3**, 9. 1920.
18. FRIEDRICH, E. und SITTIG, L.: *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **145**, 251. 1925.
19. GRÜNEISEN, E.: *Verhandl. d. dtsh. phys. Ges.* **13**, 836. 1911.
20. — *Ann. d. Physik* **39**, 257. 1912.
21. — *Handbuch der Physik* **10**, 1—59. Berlin 1926.
22. — und GOENS, E.: *Zeitschr. f. Physik* **26**, 250. 1924.
23. — — *Ebenda* **29**, 141. 1924.
24. HABER, F.: *Verhandl. d. dtsh. phys. Ges.* **13**, 1117. 1911.
25. — *Berl. Ber.* **30**, 506 und 990. 1919.
26. HERZFELD, K. F.: *Handbuch der Physik* **9**, 120. Berlin 1926.
27. KEESOM, W. H.: *Physikal. Zeitschr.* **22**, 129 und 643. 1921 u. **23**, 225. 1922.
28. LANDÉ, A.: *Zeitschr. f. Physik* **4**, 410. 1921 u. **6**, 10. 1921.
29. LINDEMANN, F. A.: *Physikal. Zeitschr.* **11**, 609. 1910 u. *Berl. Ber.* 1911. 318.
30. MIE, G.: *Ann. d. Physik* **11**, 657. 1903.
31. ORNSTEIN, L. S.: *Proc. of the roy. acad. Amsterdam* **14**, 983. 1912.
32. ORTVAY, R.: *Verhandl. d. dtsh. phys. Ges.* **15**, 773. 1913.
33. v. RASCHEVSKY, N.: *Zeitschr. f. Physik* **40**, 214. 1926.
34. RATNOWSKY, S.: *Verhandl. d. dtsh. phys. Ges.* **15**, 75. 1913.
35. ROGOWSKI, W.: *Arch. f. Elektrotechnik* **18**, 123. 1927.
36. SACKUR, O.: *Ann. d. Physik* **40**, 67. 1913.
37. — *Ebenda* **40**, 87. 1913.
38. SCHRÖDINGER, E.: *Zeitschr. f. Physik* **11**, 170 und 393. 1922.
39. SMEKAL, A.: *Verhandl. d. dtsh. phys. Ges.* **6**, 50 u. 52. 1925.
40. STERN, O.: *Physikal. Zeitschr.* **14**, 629. 1913.
41. — *Ann. d. Physik* **44**, 497. 1914.
42. — *Ebenda* **51**, 237. 1916.
43. TETRODE, H.: *Ebenda* **38**, 434. 1912 u. **39**, 255. 1912.
44. — *Proc. of the roy. acad. Amsterdam* **17**, 1167. 1915.
45. WEISSENBERG, K.: *Zeitschr. f. Kristallogr.* **62**, 13. 1925.

Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte.

Von **W. Orthmann**, Berlin.

Mit 5 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	155
I. Überblick über die Grundlagen der DEBYESchen Theorie	156
II. Die Ionenassoziation	161
III. Die Rolle der Dielektrizitätskonstanten und die HÜCKELsche Erweiterung der Theorie für höhere Konzentrationen	169
IV. Arbeiten zur experimentellen Prüfung der Theorie	178
V. Die Verdünnungswärme	179
VI. Die NERNSTsche Theorie der elektrolytischen Dissoziation	189
VII. Die spezifische Wärme von Elektrolytlösungen	195
Literaturverzeichnis.	198

Einleitung.

Schon zweimal ist in den „Ergebnissen“ über die elektrostatische Theorie der starken Elektrolyte berichtet worden. Im ersten Band hat F. AUERBACH (1922) die Entwicklung dieser Theorie bis zu ihrer — mathematisch nicht korrekten — Behandlung durch GOSH dargestellt. Im dritten Band hat E. HÜCKEL (1924) einen ausführlichen Überblick über ihre quantitative Ausgestaltung durch P. DEBYE und seine Schüler gegeben. Er hat auch ausgeführt, daß ihre Anwendung auf mancherlei Erscheinungen anscheinend quantitative Übereinstimmung mit dem experimentellen Material ergibt.

Seitdem hat diese Theorie den Gegenstand einer sehr großen Zahl von Arbeiten gebildet. Es sind weitere Phänomene mit ihrer Hilfe durchgerechnet, es sind neue Messungen zu ihrer Prüfung gemacht, und sie ist für höhere Konzentrationen erweitert worden. Während die meisten Autoren die Theorie für richtig und ihre Ergebnisse in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment befunden haben, gibt es jedoch auch eine Reihe von Forschern, die in ihren Arbeiten Kritik an den Grundlagen und Erweiterungen der Theorie üben, die Voraussetzungen prüfen, die Vernachlässigungen genauer durchrechnen und die Fälle aufzeigen, in denen sich keine Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen läßt.

Diese kritischen Arbeiten scheinen am fruchtbarsten für die Fortentwicklung der Theorie zu sein; sie sollen hauptsächlich aus der Fülle

des Materials herausgegriffen und im folgenden genauer besprochen werden.

Ganz außer Betracht bleiben sollen die Arbeiten, die sich mit der elektrischen Leitfähigkeit befassen, da hier die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter und ungeklärter liegen als bei den thermodynamischen Gleichgewichtserscheinungen. Es möge nur erwähnt werden, daß L. ON-SAGER (36) in zwei Arbeiten eine Kritik und Verbesserung der ursprünglichen, von HÜCKEL schon ausführlich berichteten Rechnung von DEBYE und HÜCKEL vorgenommen hat.

Wegen der historischen Entwicklung der Theorie sei auf die beiden oben erwähnten früheren Referate verwiesen.

Im folgenden möge zunächst ein kurzer Überblick über die Grundlagen der DEBYESchen Theorie Platz finden. Im Anschluß daran sollen dann die einzelnen Punkte erörtert werden, an denen die Kritik bzw. die Versuche zur Erweiterung der Theorie angesetzt haben.

I. Überblick über die Grundlagen der DEBYESchen Theorie.

Die Durchführung der Theorie beruht bei DEBYE ebenso wie bei den früheren Versuchen von SUTHERLAND, BJERRUM, HERTZ, MILNER und GOSH auf der Grundannahme, daß die starken Elektrolyte praktisch vollständig dissoziiert sind. (Totale Dissoziation kann selbstverständlich nach den Grundsätzen der Thermodynamik niemals eintreten.) Die erfahrungsgemäß feststehenden Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von den auf Grund der Annahme vollständiger Dissoziation nach VAN'T HOFF berechneten osmotischen Drucken und ähnlichen Größen sollen also nicht mehr durch unvollständige Dissoziation, sondern durch die elektrostatischen Kräfte zwischen den gelösten Ionen erklärt werden, die hier eine ähnliche Rolle spielen wie die Molekularkräfte in der VAN DER WAALSSchen Theorie der Gase.

Diese interionischen Kräfte bewirken, daß die freie Energie und damit die übrigen einer Ionenlösung zugeordneten thermodynamischen Größen anders werden, als wenn dieselbe Zahl von Teilchen in der Lösung ungeladen vorhanden wäre. In anschaulicher Weise kann man die Änderung der freien Energie der Lösung, die durch das Vorhandensein der Ladungen bewirkt wird, nach DEBYE (11) folgendermaßen finden. Man denkt sich eine bestimmte, praktisch unendlich verdünnte Lösung des Elektrolyten (Volumen Ω) durch unendlich langsame isotherme Kompression mittels eines halbdurchlässigen Stempels auf ein endliches Volumen V gebracht, einmal, indem man die Ionen geladen läßt, und einmal, indem man ihnen in der äußerst verdünnten Lösung die Ladungen unendlich langsam entzieht, dann komprimiert und nun die Ladungen unendlich langsam wieder entstehen läßt. Da die hierbei geleisteten Arbeiten in beiden Fällen dieselben sein müssen, erhält man die Gleichung:

$$-\int_{\Omega}^V P dV = -\int_{\Omega}^V \bar{P} dV + A. \quad (1)$$

Hier ist P der wirkliche osmotische Druck und \bar{P} der ideale osmotische Druck, den dieselbe Zahl ungeladener Teilchen ausüben würde. Nach BJERRUM bezeichnet man $g = \frac{P}{\bar{P}}$ als den osmotischen Koeffizienten.

A ist die bei der Entladung und Wiederladung der Ionen zu leistende Arbeit; A ist also auch der durch die Ladungen bedingte Anteil an der Änderung der freien Energie der Lösung infolge der Kompression.

Die Entladung und Wiederladung der als Kugeln von den Radien b_i mit den Ladungen $z_i \epsilon$ betrachteten verschiedenartigen Ionen, die in den Anzahlen N_i vorhanden sein mögen, gegen die von ihren eigenen Ladungen erzeugten Potentiale erfordert die Arbeit

$$A'' = \sum_i -\frac{z_i^2 \epsilon^2 N_i}{2 D_o b_i} + \frac{z_i^2 \epsilon^2 N_i}{2 D_\gamma \cdot b_i}, \quad (2)$$

wo D_o die Dielektrizitätskonstante (weiterhin mit DK abgekürzt) der unendlich verdünnten Lösung, also des Lösungsmittels, und D_γ die einer Lösung von der Konzentration γ Mol pro Liter (Volumen V) ist¹. Für kleine Konzentrationen wird zunächst $A'' = 0$ gesetzt, indem angenommen wird, daß D_o und D_γ hinreichend genau übereinstimmen.

In der Lösung vom Volumen V hat man bei der Ladung außerdem noch die Arbeit A' gegen die Potentiale zu leisten, die die umgebenden Ionen an den Stellen der zu ladenden verursachen und die beim Volumen Ω wegen der großen gegenseitigen Entfernung der Ionen verschwinden. Diese Potentiale hängen von der Ladung der Ionen, ihrer Anzahl pro Kubikzentimeter und ihrer mittleren Verteilung um das herausgegriffene Ion ab. Die mittlere zeitliche Verteilung stellt sich nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip so ein, daß sich im Mittel z. B. in der Umgebung eines positiven Ions mehr negative als positive befinden, da die ersteren dort die kleinere Energie besitzen. In welchem Maße dies der Fall ist, hängt von der Temperatur ab. Hier liegt der Fehler der Überlegung von GOSH, der eine gleichmäßige Verteilung der Ionen annahm und damit die Energie unabhängig von der Temperatur erhielt. Nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip ergibt sich die mittlere Ladungsdichte in einem Volumenelement in der Umgebung eines herausgegriffenen

¹ Wegen der Berechtigung eines derartigen Ansatzes sei auf die Ausführungen bei HÜCKEL (22), S. 109, sowie bei FAJANS (15) und bei WEBB (45) verwiesen; es sei nur noch bemerkt, daß D_γ sich während der Aufladung der Ionen ändert und daher in die obige Formel eigentlich ein Mittelwert einzusetzen ist. Bei der Anwendung im III. Abschnitt spielt das wohl kaum eine Rolle, da sowohl b als auch D_γ aus dem Vergleich mit dem Experiment bestimmt werden.

Ions als Funktion des dort herrschenden, zunächst noch unbekanntem, mittleren Potentials ψ . Da aber außerdem Ladungsdichte und Potential durch die POISSONSche Differentialgleichung verknüpft sind, resultiert für das Potential:

$$\Delta\psi = - \sum_i \frac{4\pi n_i z_i \varepsilon}{D_\gamma} \cdot e^{-\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}}, \quad (3)$$

wo k die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur, n_i die Zahl der Ionen der i -Sorte pro Kubikzentimeter, $z_i \cdot \varepsilon$ die Ladung eines solchen Ions und D_γ die DK der Lösung bedeutet. Für kleine Konzentrationen wird wiederum D_γ durch D_o ersetzt; außerdem wird $\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT} \ll 1$ angenommen. Auf die Berechtigung beider Annahmen werden wir später ausführlich zurückkommen. Dann ergibt sich näherungsweise

$$\Delta\psi = \frac{4\pi \varepsilon^2}{D_o kT} \cdot \sum_i n_i z_i^2 \cdot \psi, \quad (4a)$$

oder
$$\Delta\psi = \alpha^2 \cdot \psi, \quad (4b)$$

wo
$$\alpha = \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon^2}{D_o kT}} \cdot \sqrt{\sum n_i z_i^2} = \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon^2 N}{D_o kT \cdot 1000}} \cdot \sqrt{\sum \nu_i z_i^2} \cdot \sqrt{\gamma} \quad (5)$$

eine reziproke Länge, die Dicke der „Ionenatmosphäre“ bedeutet, die an Stelle des GOSHSchen mittleren Abstandes tritt. Ferner ist N die AVOGADROSche Zahl, ν_i die Zahl der Ionen der i -Sorte, in die ein Molekül zerfällt, und γ die Konzentration in Mol/Liter. Für ein-einwertige Elektrolyte in Wasser von 0° wird z. B.

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{3,08}{\sqrt{\gamma}} \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \quad (6)$$

Aus Gleichung (4) kann man durch Einführung der richtigen Grenzbedingungen und Subtraktion des Eigenpotentials des Ions $\psi_i'' = \frac{z_i \varepsilon}{D_\gamma b_i}$ von der Lösung ψ_i das Potential ψ_i' gewinnen, das die umgebende Ionenatmosphäre am Orte der Ladung eines Ions der i -Art im Mittel erzeugt. Man muß berücksichtigen, daß die Annäherung eines anderen Ions infolge der endlichen Ionendimensionen nur bis zu einem gewissen Minimalabstande erfolgen kann, der für jedes sich nähernde Ion verschieden sein mag, im Mittel aber mit a_i bezeichnet werde; a_i ist also von der Größenordnung eines Ionendurchmessers. Der Einführung der Grenzbedingung wird nun von DEBYE und HÜCKEL die Vorstellung zugrunde gelegt, daß das Ion der i -Art eine Kugel vom Radius a_i mit der DK $D_\gamma = D_o$ und der Ladung $z_i \cdot \varepsilon$ im Mittelpunkt sei. Hiermit erhält man die Lösung

$$\psi_i' = - \frac{z_i \varepsilon \alpha}{D_o} \cdot \frac{1}{1 + \alpha a_i}. \quad (7b)$$

Da κ nach (6) proportional mit $\sqrt{\gamma}$ abnimmt, kann man für sehr kleine Konzentrationen $\kappa \cdot a_i$ gegenüber 1 vernachlässigen, und man erhält als Grenzesetz

$$\psi'_i = - \frac{z_i \varepsilon \kappa}{D_0}. \quad (7a)$$

Im folgenden soll das Grenzesetz als 1. Näherung, die Berücksichtigung des Ionendurchmessers als 2. Näherung bezeichnet werden.

Mit Hilfe von ψ'_i erhält man für die Differenz U'_e der elektrostatischen Energie des Systems der Ionen gegenüber derjenigen im Zustande unendlicher Verdünnung in 1. Näherung

$$U'_e = \sum_i \frac{1}{2} N_i z_i \varepsilon \cdot \psi'_i = - \sum_i \frac{1}{2} \frac{N_i z_i^2 \varepsilon^2 \kappa}{D_0} = - V \cdot \frac{kT \kappa^3}{8\pi}, \quad (8a)$$

oder in 2. Näherung

$$U'_e = \sum_i \frac{1}{2} \frac{N_i z_i^2 \varepsilon^2 \kappa}{D_0} \cdot \frac{1}{1 + \kappa a_i} = - V \cdot \frac{kT \kappa^3}{8\pi} \frac{1}{1 + \kappa a}, \quad (8b)$$

wenn die verschiedenen Größen a_i durch einen Mittelwert a ersetzt werden.

Um die Arbeit A' , die zur Ladung der Ionen gegen ihre wechselseitigen Potentiale erforderlich ist, zu gewinnen, denkt man sich die Ionen gleichzeitig unendlich langsam aufgeladen, wobei sich selbstverständlich ihre Verteilung, d. h. $\kappa(\lambda)$, dem jeweiligen Ladungszustand entsprechend einstellt, der durch $z_i \varepsilon \lambda$ ($0 \leq \lambda \leq 1$) charakterisiert werden möge¹. Durch Integration über λ von 0 bis 1 erhält man für die dabei zu leistende Gesamtarbeit in 1. Näherung:

$$A' = - \sum_i \frac{1}{3} \frac{N_i z_i^2 \varepsilon^2 \kappa}{D_0} = - V \cdot \frac{kT \kappa^3}{12\pi}, \quad (9a)$$

oder in 2. Näherung:

$$A' = - V \cdot \frac{kT}{4\pi a^3} \left[\ln(1 + \kappa a) - \kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right] = - V \cdot \frac{kT \kappa^3}{12\pi} \left[1 - \frac{3}{4} \kappa a + \frac{3}{5} (\kappa a)^2 \dots \right] \quad (9b)$$

Der Unterschied zwischen U'_e und A' soll weiter unten bei der Besprechung der Verdünnungswärme noch näher diskutiert werden.

Unter der Annahme $A'' = 0$ kann man nach Gleichung (1) aus A'

¹ P. GROSS und O. HALPERN (18) halten den DEBYESCHEN reversiblen Prozeß für prinzipiell undurchführbar, da infolge der Wärmebewegung das mittlere Potential an der Stelle eines Ions ständig bedeutenden Schwankungen unterworfen ist, so daß sich das Elektrizitätsreservoir nicht auf einem beliebig wenig davon verschiedenen Potential befindet und infolgedessen bei der Aufladung irreversible JOULESCHE Wärme auftritt. Auf einem anderen, diesem Einwand nicht unterworfenen Wege wird jedoch derselbe Wert für A' wie oben gefunden.

leicht den schon oben eingeführten osmotischen Koeffizienten g gewinnen. Durch Differentiation von (1) erhält man

$$-P = -\bar{P} + \frac{\partial A'}{\partial V}, \text{ oder } 1 - g = \frac{1}{\bar{P}} \cdot \frac{\partial A'}{\partial V}. \quad (10)$$

Daraus folgt in 1. Näherung:

$$1 - g = \frac{z^3}{24\pi \sum n_i}, \text{ da } \frac{\partial z}{\partial V} = -\frac{z}{2V} \text{ ist,} \quad (11a)$$

oder in 2. Näherung:

$$1 - g = \frac{z^3}{24\pi \sum n_i} \left[1 - \frac{3}{4} a z + \frac{9}{5} (a z)^2 \dots \right]. \quad (11b)$$

Zur Beschreibung der thermodynamischen Gleichgewichtserscheinungen benutzt man, da Druck und Temperatur im allgemeinen unabhängige Variable sind, das GIBBSsche thermodynamische Potential

$$Z = F + p \cdot V, \quad (12)$$

wo F die freie Enenergie ist. Durch die Wirkung der Ladungen bekommt man ein Zusatzglied zu dem klassischen Wert \bar{Z} , das gleich dem Zusatzglied zur freien Energie F ist, da man die äußere Druckarbeit, verursacht durch Volumenänderung infolge der elektrischen Kräfte, vernachlässigen kann. Dieses Zusatzglied zur freien Energie der Lösung ist gleich A' , vermehrt um die Ladungsarbeit der Ionen gegen ihr eigenes Potential. Es ist also

$$Z = \bar{Z} + A' + \sum \frac{z_i^2 \epsilon^2 N_i}{2D_\gamma \cdot b_i}. \quad (13)$$

Bei einer Variation der Molekülzahlen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur bekommt man also

$$\delta Z = \delta \bar{Z} + \frac{\partial A'}{\partial N_i} \delta N_i + \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum \frac{z_i^2 \epsilon^2 N_i}{2D_\gamma \cdot b_i} \right) \cdot \delta N_i. \quad (14)$$

Da für ideale Lösungen

$$\delta \bar{Z} = \sum_i (\zeta_i + kT \ln c_i) \delta N_i \quad (15)$$

ist, wo die ζ_i nicht von der Konzentration abhängen und die c_i die Molenbrüche bedeuten, bringt man $\frac{\partial A'}{\partial N_i}$ in die Form

$$\frac{\partial A'}{\partial N_i} = kT \ln f_i, \quad (16)$$

während das letzte Glied, solange man die DK als konzentrationsunabhängig annimmt, ebenfalls nicht von der Konzentration abhängt und mit ζ_i zu ζ'_i vereinigt werden kann, so daß sich dann für die wirkliche Lösung

$$\delta Z = \sum_i (\zeta'_i + kT \ln c_i f_i) \delta N_i \quad (17)$$

ergibt. Die Größen f_i bezeichnet man nach BJERRUM als „Aktivitätskoeffizienten“. Die Gleichgewichtsbedingungen für Ionenlösungen unterscheiden sich also von denen für ideale Lösungen, d. h. ungeladene Teilchen, nur dadurch, daß man statt der wahren Konzentrationen c_i die effektiven Konzentrationen oder „Aktivitäten“ $c_i \cdot f_i$ einzuführen hat. Die Anwendung auf die einzelnen Gleichgewichte ist ausführlich von HÜCKEL (21) S. 231ff. dargestellt.

Aus (16) und (9) folgt nun in 1. Näherung:

$$\ln f_i = \frac{1}{kT} \frac{\partial A'}{\partial N_i} = - \frac{z_i^2 \epsilon^2 z}{2D_0 kT}, \quad (18a)$$

oder in 2. Näherung:

$$\ln f_i = - \frac{z_i^2 \epsilon^2 z}{2D_0 kT} \cdot \frac{1}{1 + \alpha a}. \quad (18b)$$

Zahlenmäßig ergibt sich für ein-einwertige Elektrolyte in Wasser von 18° mit BRIGGSchen Logarithmen:

$$\log^{10} f_i = - \frac{0,501 \cdot \sqrt{\gamma}}{1 + 0,327 \cdot 10^8 \cdot a \cdot \sqrt{\gamma}}. \quad (18c)$$

Nach BJERRUM (3) ist $\frac{\partial A'}{\partial N_i} = A'_i$ die Arbeit, die die interionischen Kräfte leisten, wenn man ein Ion der Sorte i isotherm und reversibel aus der betrachteten Lösung in eine unendlich verdünnte überführt. Man kann also $\ln f_i$ direkt durch Integration gewinnen, indem man ein Ion der i -Art gegen das Potential der umgebenden Ionen $\psi'_i(\lambda)$ nach (7a) oder (7b) auflädt, das natürlich vom Ladungszustand, der wieder durch $z_i \epsilon \lambda$ charakterisiert werden möge, abhängt, während in diesem Falle z von λ unabhängig ist. Es wird also

$$\ln f_i = \frac{z_i \epsilon}{kT} \int_0^1 \psi'_i(\lambda) d\lambda. \quad (18d)$$

Diese Berechnungsmöglichkeit ist von großem Nutzen, wie sich weiter unten zeigen wird, wenn man die Lösung der Differentialgleichung (3) für ψ nur in graphischer Form kennt, führt aber auch schon im Falle der zweiten Näherung, wie man sofort sieht, wesentlich schneller zum Ziele als die obige Methode.

Die einzige noch fehlende wichtige thermodynamische Größe, der Unterschied zwischen der Gesamtenergie einer Ionenlösung und der einer idealen Lösung, soll erst weiter unten im Abschnitt über die Verdünnungswärme behandelt werden.

II. Die Ionenassoziation.

In diesem Abschnitt sollen die Einwände besprochen werden, die von verschiedenen Seiten gegen die Ableitung und Integration der Differen-

tialgleichung (3) für ψ und die Einführung der Ionenradien erhoben worden sind. Naturgemäß kann die oben geschilderte Betrachtungsweise, die die POISSONSche Gleichung unter Zuhilfenahme von Mittelwerten benutzt, nur näherungsweise richtig sein. Sie stellt einen genialen Ersatz der streng statistischen Behandlungsweise dar, bei der man alle möglichen Konfigurationen des Ionensystems mit ihren zugehörigen Energien betrachten müßte, um den Zusatz zur freien Energie A' zu finden, der sich durch die gegenseitigen Kräfte der Ionen ergibt. MILNER (28) ist bei einem derartigen Versuch an den Schwierigkeiten der Rechnung gescheitert; in einem Streit zwischen G. SCATCHARD (43) und NONHEBEL and HARTLEY (33) darüber, ob sich die Messungen von NONHEBEL und Mitarbeitern (32, 37) besser durch die DEBYE-HÜCKELSche oder durch die MILNERSche Formel darstellen lassen, als Zeuge angerufen, erklärt er selbst die DEBYESche Theorie für einwandfreier.

Neuerdings hat H. A. KRAMERS (24) versucht, mit Hilfe der statistischen Mechanik die Gültigkeitsgrenzen der DEBYE-HÜCKELSchen Betrachtung abzustecken. Für genügend kleine Konzentrationen nähert sich A' unabhängig vom Ionenradius stets asymptotisch einer Grenzfunktion, die mit dem DEBYE-HÜCKELSchen Wert (9a) übereinstimmt. Es scheint so, als ob ein Zustand statistischer Verteilung, der unabhängig vom Ionenradius ist, nur unterhalb einer gewissen maximalen Konzentration verwirklicht werden kann, für die er bei KCl in Wasser von 15° etwa 0,03 normal, bei höherwertigen Salzen noch wesentlich kleinere Werte angibt. Bei höheren Konzentrationen wird die Verteilung der Ionen abhängig von ihrem Radius, da die Neigung der entgegengesetzt geladenen zur Assoziation, die auch schon bei kleineren Konzentrationen teilweise Einfluß haben kann, zu groß wird. Er hält daher die Art, wie DEBYE und HÜCKEL (10) die Ionenradien als Korrektion des Grenzesetzes bei höheren Konzentrationen einführen, für unzulässig, da sie immer mit dem Bilde einer Atmosphäre von freien Ionen operieren, die dann infolge der Assoziation nicht mehr vorhanden ist. Eine genaue Berechnung der Verhältnisse bei größeren Konzentrationen hat jedoch KRAMERS nicht durchgeführt.

Dagegen hat N. BJERRUM (4) schon früher in anschaulicher Weise als Verbesserung der DEBYE-HÜCKELSchen Rechnungen eine Theorie der „Ionenassoziation“ entwickelt, die nun von KRAMERS durch seine statistischen Betrachtungen in ihren Grundlagen gestützt zu werden scheint, mit deren Hilfe ihm eine einwandfreiere Beschreibung mancher experimenteller Tatsachen bei höheren Konzentrationen gelungen ist, als es mit der zweiten Näherung von DEBYE und HÜCKEL möglich gewesen war. DEBYE und HÜCKEL legten den eingeführten willkürlichen Ionenradius natürlich so fest, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment möglichst gut wurde. Dies ließ sich z. B. für die Gefrierpunktniedrigungen formal durchführen. Es trat nur die Schwierigkeit auf,

daß für gewisse Salze sehr kleine oder sogar negative Ionenradien gewählt werden mußten. BJERRUM erhält dagegen nach seiner Theorie zwar auch noch kleine, aber doch eher mögliche Ionenradien.

Den Ausgangspunkt seiner Kritik bildet die beim Übergang von (3) zu (4) gemachte Voraussetzung, daß

$$\frac{z_i \epsilon \psi}{k T} \ll 1 \quad (19)$$

ist, so daß die Entwicklung der Exponentialfunktion nach dem ersten Gliede abgebrochen und damit eine integrierbare Form der Differentialgleichung gewonnen werden kann. Er weist darauf hin, daß dieses Verfahren für kleine sowie für höherwertige Ionen in Wasser und besonders in Lösungsmitteln mit kleinerer DK nicht gestattet sein kann, da sich diese so nahe kommen können, daß die Voraussetzung keineswegs mehr erfüllt ist, und daß die höheren Glieder in der Entwicklung der Exponentialfunktion eine Rolle spielen. BJERRUM versucht nun nicht, unter Berücksichtigung dieser Glieder zu integrieren, sondern wendet ein anschauliches Näherungsverfahren an.

Er bezeichnet den Fall, daß sich zwei Ionen besonders nahe kommen, als „Ionenassoziation“. Um diese quantitativ zu fassen, muß man die Wahrscheinlichkeit dafür kennen, daß ein Ion der i -Art von einem Ion der k -Art einen Abstand zwischen r und $r + dr$ hat. Solange man kleine Konzentrationen und nur solche Entfernungen r betrachtet, für die der Einfluß der übrigen Ionen verschwindet, wird diese Wahrscheinlichkeit:

$$H = n_i \cdot 4\pi r^2 dr \cdot e^{\frac{\varphi}{kT}}. \quad (20a)$$

Hier ist $4\pi r^2 dr$ das Volumen der betrachteten Kugelschale, $e^{\frac{\varphi}{kT}}$ der BOLTZMANNsche Faktor und φ die zur Trennung der beiden Ionen erforderliche Arbeit. Kann man das zwischen den Ionen befindliche Lösungsmittel als kontinuierliches Medium mit einer DK D_0 betrachten, so wird

$$\varphi = - \frac{z_i z_k \epsilon^2}{D_0 \cdot r}. \quad (20b)$$

Die Ionen sind dabei als Kugeln mit der Ladung im Mittelpunkte angenommen.

Stellt man die Häufigkeit solcher Ionenpaare für einwertige Ionen in Wasser von 18° als Funktion ihres Abstandes r dar, so bekommt man die Abb. 1. Bei gleichen Ladungen (III) sind die Ionenpaare selbstverständlich seltener, bei ungleichen Ladungen (II) häufiger als bei ungeladenen Teilchen (I). Am wichtigsten aber ist der Verlauf für kleine Werte von r bei ungleichen Ladungen. Man bekommt mit abnehmendem r zunächst ein Minimum und dann einen sehr steilen Anstieg der Häufigkeit solcher Ionenpaare. Für den Abstand q im Minimum der

Häufigkeitskurve bekommt man aus (20a) leicht den Wert

$$q = - \frac{\varepsilon^2 z_i z_k}{2 D_0 k T}. \quad (21)$$

Für einwertige Ionen in Wasser von 18° wird $q = 3,52 \text{ \AA}$. Für große Ionen, wie es anscheinend z. B. K^+ und Cl^- sind, wird die Assoziation keine merkliche Rolle spielen, da sie sich nicht so nahe kommen können, daß die Bildung von Ionenpaaren in wesentlichem Maße erfolgt. Dagegen würde bei zweiwertigen Ionen derselben Größe die Assoziation schon sehr in Betracht kommen.

Für die folgenden Rechnungen teilt BJERRUM die Ionenpaare in zwei Gruppen. Die mit einem kleineren als dem Minimumabstand betrachtet er als assoziiert, d. h. so, als ob sich ihre elektrischen Wirkungen auf die anderen Ionen aufheben, die übrigen als frei. Dies ist eine willkürliche Scheidung, da natürlich Übergangsformen zwischen beiden Gruppen vorhanden sind. Hierdurch unterscheidet sich die Annahme assoziierter Ionenpaare von der Annahme unvollständiger Dissoziation, wo man entweder Moleküle oder Ionen, aber keine Übergangs-

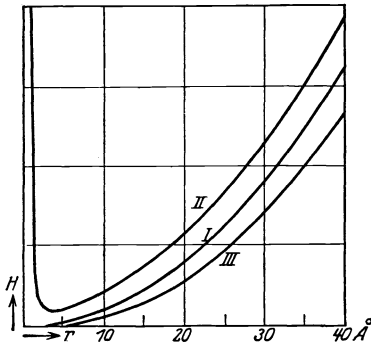


Abb. 1. Die Häufigkeit (H) von Ionenpaaren mit dem inneren Abstand r in ihrer Abhängigkeit von r (einwertige Ionen in Wasser bei 18°, r klein gegenüber dem mittleren Abstand der Ionen in der Lösung [aus BJERRUM (4), S. 5].

- I. Elektrische Kräfte nicht berücksichtigt.
- II. Entgegengesetzte Ladungen.
- III. Gleiche Ladungen.

formen hat. BJERRUM möchte statt von fast 100proz. Dissoziation lieber von fast 100proz. Ionisation sprechen. Diese Ionen können sich nach seiner Auffassung dann wiederum assoziieren, d. h. miteinander in Berührung sein, ohne daß sich anscheinend ihre Elektronenhüllen merklich deformieren oder gar zu einer chemischen Bindung miteinander verschmelzen.

Kennt man den Assoziationsgrad α , d. h. den assoziierten Bruchteil der Ionen, so ist der Aktivitätskoeffizient der Lösung allein durch die freien Ionen bestimmt, die sich nur bis auf den Abstand q nähern dürfen. Solange er sehr klein bleibt, kann man ihn durch Integration über (20a) von q bis zur Summe der Ionenradien gewinnen. Es ergibt sich für einen ein-einwertigen Elektrolyten:

$$\alpha = \gamma \cdot \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{\varepsilon^2}{D_0 k T} \right)^3 \cdot Q(b), \quad (22)$$

wo $Q(b) = \int_2^b e^y \cdot y^{-4} \cdot dy$ ist mit $y = \frac{\varepsilon^2}{r D_0 k T}$ und $b = \frac{\varepsilon^2}{a D_0 k T}$;

α bedeutet die Summe der Ionenradien. Zur Berechnung von größeren Assoziationsgraden wird das Massenwirkungsgesetz auf das Gleichgewicht zwischen assoziierten und freien Ionen angewendet, wobei die assoziierten Ionen, da sie nicht mehr nach außenhin wirken sollen, den Aktivitätskoeffizienten 1 erhalten, während der Aktivitätskoeffizient der freien Ionen f' nach DEBYE und HÜCKEL für eine Lösung von der Konzentration $\gamma(1 - \alpha)$ und für Ionen der Größe q eingesetzt wird. Dann wird also :

$$[\gamma(1 - \alpha) f']^2 = K, \quad (23a)$$

wobei sich K aus der Gleichung (22), in die für kleine Werte von α und γ (23a) übergehen muß, zu $K = \frac{4\pi N}{1000} \cdot \left(\frac{\epsilon^2}{D_0 k T}\right)^3 \cdot Q(b)$ ergibt.

Es wird also

$$\frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} = f'^2 \cdot \gamma \cdot \frac{4\pi N}{1000} \cdot \left(\frac{\epsilon^2}{D_0 k T}\right)^3 \cdot Q(b). \quad (23b)$$

Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes hängt also außer von der Summe der Ionenradien und der DK nur von absoluten Konstanten ab. Da f' noch von α abhängt, muß man α durch Probieren ermitteln. Durch α hat man dann auch f' und den Aktivitätskoeffizienten des betrachteten Elektrolyten

$$f = f'(1 - \alpha). \quad (23c)$$

Bei dieser Rechnung werden etwaige höhere Assoziationsstufen vernachlässigt, was in genügend verdünnten Lösungen, wie BJERRUM noch näher ausführt, wohl gestattet sein mag.

Während BJERRUM die Integration der ungekürzten Gleichung (3) durch die Annahme der Assoziation, die dem Massenwirkungsgesetz gehorchen soll, umgeht, hat H. MÜLLER (29) auf graphischem Wege die Integration von Gleichung (3) streng durchgeführt. Er findet so den zeitlichen Mittelwert für das Gesamtpotential ψ_i eines Ions in der Lösung für beliebig kleine Ionen. Es zeigt sich, daß der kritische Ionenradius, bis zu dem herunter die DEBYE-HÜCKELSche Näherung brauchbar ist, bei 1,76 Å liegt, während BJERRUM alle Ionen, die sich näher als 3,52 Å kommen können, als assoziiert betrachtet. BJERRUM zeigt aber auch, daß der Ionenabstand, bei dem er die Trennung der assoziierten und freien Ionen vornimmt, keine große Rolle für seine Resultate spielt. Den Aktivitätskoeffizienten findet MÜLLER ebenfalls durch graphische Integration, indem er zunächst ψ_i als Funktion der jeweiligen Ladung $z_i \epsilon \lambda$ bestimmt, dann die graphische Integration von (18c) für $\psi_i(\lambda)$ durchführt und vom Resultat den Betrag

$$\frac{z_i^2 \epsilon^2}{2 D_0 k T a} = \frac{z_i \epsilon}{k T} \int_0^1 \psi_i''(\lambda) d\lambda$$

abzieht.

Die Ergebnisse beider Arbeiten sind in ausführlichen Tabellen und Kurven niedergelegt, von denen hier Einiges gekürzt wiedergegeben werden möge. In Tabelle 1 sind für verschiedene Summen der Ionenradien bei verschiedenen Konzentrationen für einwertige Ionen in Wasser von 18° die Werte von $-\log^{10} f$ zusammengestellt, sowohl wie sie sich nach der Theorie von DEBYE und HÜCKEL¹, als auch nach der von BJERRUM und von MÜLLER ergeben. In Tabelle 1a sind einige Werte des Assoziationsgrades α ebenfalls für einwertige Ionen in Wasser

Tabelle 1. Werte von $-\log^{10} f$ nach DEBYE und HÜCKEL, nach BJERRUM und nach MÜLLER für einwertige Ionen in Wasser bei 18°.

Summe der Ionenradien	Autor	Konzentrationen in Mol pro Liter						
		0,0001	0,001	0,01	0,05	0,1	0,5	1
3,52 Å	DEBYE-HÜCKEL	0,005	0,015	0,045	0,089	0,116	0,193	0,228
2,82 Å	BJERRUM	0,005	0,015	0,047	0,095	0,127	0,230	0,285
1,76 Å	DEBYE-HÜCKEL	0,005	0,016	0,047	0,099	0,134	0,251	0,317
1,76 Å	BJERRUM	0,005	0,016	0,050	0,107	0,146	0,282	0,360
1,756 Å	MÜLLER	—	0,015	0,048	0,103	0,141	0,265	0,334
1,01 Å	BJERRUM	0,005	0,017	0,057	0,133	0,188	0,366	0,463
1 Å	MÜLLER	—	0,016	0,057	0,136	0,189	0,360	0,457
0,88 Å	DEBYE-HÜCKEL	0,005	0,016	0,049	0,105	0,145	0,294	0,389
0,70 Å	BJERRUM	0,005	0,020	0,081	0,200	0,278	0,516	0,635
0,70 Å	MÜLLER	—	0,018	0,087	0,193	0,260	0,487	0,616
0,47 Å	BJERRUM	0,017	0,098	0,360	0,637	0,769	1,092	1,244
0,47 Å	MÜLLER	—	0,080	0,225	0,418	—	—	—
Grenzk. [0 Å]	DEBYE-HÜCKEL	0,005	0,016	0,050	0,112	0,158	0,354	0,501

Tabelle 1a. Werte des Assoziationsgrades α von einwertigen Ionen in Wasser bei 18° nach BJERRUM.

2,82 Å	BJERRUM	0,000	0,000	0,005	0,017	0,029	0,090	0,138
1,76 Å	BJERRUM	0,000	0,001	0,012	0,046	0,072	0,204	0,286
1,01 Å	BJERRUM	0,000	0,004	0,030	0,105	0,163	0,360	0,457
0,70 Å	BJERRUM	0,001	0,011	0,083	0,240	0,336	0,568	0,651
0,47 Å	BJERRUM	0,027	0,177	0,529	0,741	0,804	0,901	0,928

bei 18° angegeben, die BJERRUM zur Berechnung von $-\log^{10} f$ benutzt hat. Für KNO_3 in 0,1 normaler Lösung z. B. ist der Assoziationsgrad etwa 10 vH, da sich die Summe der Ionenradien zu 1,57 Å ergibt. In Abb. 2 ist $-\log^{10} f$ als Funktion von \sqrt{c} für verschiedene Ionenradien nach allen drei Theorien aufgetragen. Man sieht, daß die Ergebnisse von BJERRUM und von MÜLLER bei nicht zu kleinen Ionenradien recht gut miteinander übereinstimmen, wodurch die BJERRUMSche Näherungsrechnung gerechtfertigt erscheint. Die MÜLLERSchen Kurven liegen etwas höher; die

¹ Die DEBYE-HÜCKELSchen Werte sind nach Gleichung (18c) berechnet.

BJERRUMSchen würden auch in die Höhe rücken, wie er an einem Beispiel gezeigt hat, wenn als Trennungsstelle zwischen assoziierten und freien Ionen ein kleinerer Abstand als 3,5 Å gewählt würde. Noch bis zu einem Iondurchmesser von 1,76 Å herab sind alle drei Theorien in guter Übereinstimmung. Erst bei kleiner werdenden Durchmessern ergeben sich starke Abweichungen, indem die Kurven von BJERRUM und von MÜLLER weit unter die DEBYESche Grenzkurve heruntergehen und so eine mit abnehmendem Ionenradius stark wachsende Abnahme des Aktivitätskoeffizienten ergeben. Nach den BJERRUMSchen Formeln müssen alle berechneten Kurven die DEBYESche Grenzkurve im Nullpunkt tangieren. Dies geschieht hinreichend genau erst bei um so kleineren Konzentrationen, je mehr der Ionenradius von einem mittleren

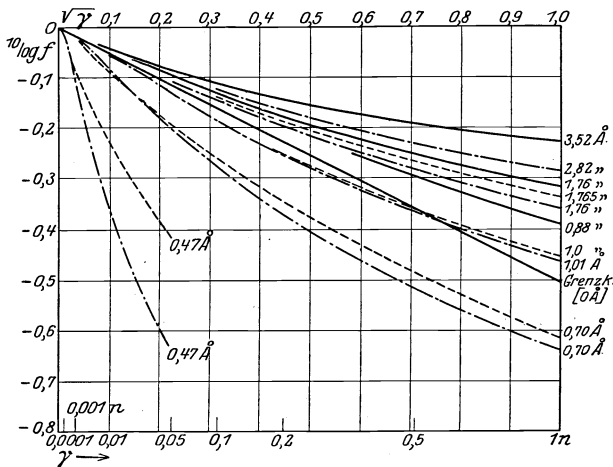


Abb. 2. Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Ionenkonzentration γ für einwertige Ionen verschiedener Größe in Wasser bei 18° nach DEBYE und HÜCKEL (10), BJERRUM (4) und MÜLLER (29).

———— DEBYE; - - - - - BJERRUM; - · - · - MÜLLER.

Wert nach oben und besonders nach unten hin abweicht. H. MÜLLER glaubt aus seinen Kurven schließen zu können — was der Referent, jedenfalls nach den von MÜLLER mitgeteilten Zahlen, bezweifeln möchte —, daß für kleine Ionen das DEBYE-HÜCKELSche Grenzgesetz seine Bedeutung verliert, da die Kurven keine gemeinsame Nullpunktstangente mehr haben. Die Grenztangente soll vielmehr für einwertige Ionen in Wasser von 18° vom Radius a , in Å gemessen, abhängen nach der empirischen Formel:

$$-\log_{10} f = \left(0,501 + \frac{0,09}{a^+} \right) \sqrt{\gamma}. \quad (24)$$

Auf z -wertige Elektrolyte lassen sich beide Theorien leicht anwenden, während die Rechnung für verschiedenwertige Ionen von MÜLLER noch

nicht durchgeführt ist. Das Minimum der Assoziationskurve bzw. die Gültigkeitsgrenze der DEBYESchen Näherung liegt bei einem z^2 mal so großen Wert, so daß sich die Assoziation stärker bemerkbar machen wird.

Der Vergleich mit der Erfahrung ist von BJERRUM für seine und damit auch für die MÜLLERSche Theorie eingehend durchgeführt worden. Es steht ebenso wie bei DEBYE und HÜCKEL (10) nur *eine* willkürliche Konstante zur Darstellung der Messungen zur Verfügung, nämlich ebenfalls der Ionenradius. Die Übereinstimmung, die sich mit den Messungen erzielen läßt, ist vielleicht ein wenig besser als nach der DEBYE-HÜCKELschen Formel. Die Überlegenheit der neuen Auffassung kommt aber, wie oben schon erwähnt, darin zum Ausdruck, daß sich für den Ionenradius wahrscheinlichere Werte ergeben als bei DEBYE und HÜCKEL. Bei NaCl und KCl stimmen die von SCATCHARD (42) aus experimentellen Daten berechneten Aktivitätskoeffizienten außerordentlich gut bis zu Konzentrationen von mehreren Zehnteln Mol pro Liter mit den nach DEBYE-HÜCKEL berechneten überein, wenn man für NaCl 4,02 Å und für KCl 3,40 Å als Summe der Ionenradien einsetzt. Hier liefert die BJERRUMSche Theorie selbstverständlich dieselben Werte, da noch keine Assoziationen auftreten. Dagegen ergeben sich wesentlich andere Resultate bei KNO_3 , KJO_3 und NaJO_3 . Die Ionendurchmesser, die zur Darstellung der experimentellen Aktivitätskoeffizienten nach BJERRUM

Tabelle 2.

Ionendimensionen in Wasser, berechnet aus Aktivitätskoeffizienten, in Å.

	KJO_3 NaJO_3	KNO_3	KCl	NaCl	K_2SO_4	MgSO_4 CdSO_4 CuSO_4	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$
BJERRUM	1,33	1,57	3,40	4,02	3,8	4,2	6,4
DEBYE u. HÜCKEL	0	0,43	3,40	4,02	2,69	3,0	4,97

und nach DEBYE-HÜCKEL erforderlich sind, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Für KJO_3 und NaJO_3 muß man 1,33 Å statt 0 Å, für KNO_3 1,57 Å statt 0,43 Å annehmen. Diese Werte sind immer noch reichlich klein, doch könnte die Ursache nach BJERRUM darin zu suchen sein, daß die Ladung im Nitrat- oder Jodation vielleicht nicht zentral liegt. Der Vergleich mit den Messungen bei MgSO_4 , CdSO_4 und CuSO_4 zeigt, daß die Übereinstimmung nach BJERRUM mit einem Durchmesser von 4,2 Å besser wird als nach DEBYE-HÜCKEL mit 3,0 Å. Tabelle 2 zeigt auch, daß für einige Salze mit verschiedener Wertigkeit der Ionen die neue Berechnung größere Ionendurchmesser ergibt, als die DEBYE-HÜCKELSche.

Die Hauptschwäche der Theorie der Ionenassoziation liegt sowohl bei BJERRUM wie bei MÜLLER — wie BJERRUM selbst hervorhebt — darin, daß man für die gegenseitigen Wirkungen kleiner Ionen, die sich sehr

nahe sind, das COULOMBSche Gesetz für Kugeln mit der Ladung im Mittelpunkt mit der normalen DK des Wassers D_0 anzusetzen gezwungen ist, da man nichts Näheres über derartige Wirkungen weiß. Doch glaubt BJERRUM, daß auch bei Annahme anderer Kraftgesetze und bei Annahme einer anderen Ladungsverteilung für die Ionen die Kurven für f annähernd dieselbe Form behalten werden. Nur sind dann die als Parameter der Kurvenschar auftretenden Ionendimensionen nicht mehr als die wahren, sondern nur als effektive Dimensionen zu betrachten, die die vereinfacht gedachten Ionen haben müßten, um sich wie die wirklichen Ionen zu verhalten. Der Referent möchte es für wahrscheinlich halten, daß die wahren Ionendimensionen größer sind als die oben erhaltenen, da durch die weiter unten näher erörterte Verkleinerung der DK in starken Feldern die Energie, die dem Minimumabstand entspricht, schon bei einer größeren Entfernung der Ionen voneinander erreicht sein wird. Dadurch würde der Minimumabstand also größer werden, als oben angenommen wurde. Um dann einen bestimmten Assoziationsgrad zu erhalten, müßte man die Summe der Ionenradien ebenfalls größer wählen. Einer bestimmten Kurve für $\log^{10} f$ wäre also eine eventuell wesentlich größere Summe der Ionenradien zuzuordnen.

Nach der weiter unten ausführlich zu besprechenden Auffassung von NERNST (31), daß die Dissoziation nicht praktisch vollständig ist, fallen die Schwierigkeiten, die die stark individuellen und besonders die kleinen Ionenradien bieten, ohne weiteres fort.

III. Die Rolle der DK und die HÜCKELSche Erweiterung der Theorie für höhere Konzentrationen.

Bei der ursprünglichen DEBYE-HÜCKELSchen Theorie und den Rechnungen von BJERRUM und von MÜLLER wurde stets angenommen, daß die gegenseitigen und sogar die Eigenenergien der Ionen sich mit Hilfe der normalen DK des Wassers beschreiben lassen. Da die Theorie unter Zuhilfenahme einer willkürlichen Konstanten in Gestalt des Ionenradius in vielen Fällen imstande zu sein schien — allerdings gar nicht bei der Verdünnungswärme —, die experimentellen Tatsachen bis zu Konzentrationen von einigen Zehnteln Mol pro Liter wiederzugeben, konnte diese Annahme als gerechtfertigt erscheinen. Späterhin hat DEBYE gemeinsam mit PAULING (12) noch ausführlicher gezeigt, daß die Änderungen, die die DK in nächster Umgebung eines Ions aus mancherlei weiter unten aufgezählten Gründen erfahren muß, im Grenzgesetz für sehr kleine Konzentrationen weder auf den Exponenten der Konzentration noch auf die Konstante irgendeinen Einfluß haben kann. Sowohl diese Änderungen als auch die durch die Ionen bewirkte Änderung der DK der gesamten Lösung liefern zum Grenzgesetz nur Zusatzglieder, die die erste oder höhere Potenzen der Konzentration enthalten, so daß sie bei genügend kleinen Konzentrationen — wie klein sie sein

müssen, kann zunächst nur der Vergleich mit dem Experiment zeigen — ihren Einfluß verlieren.

HÜCKEL hat nun versucht, die Abweichungen der beobachteten Werte von der ersten und zweiten Näherung, die bei noch größeren Konzentrationen auftreten und bisher durch die Hydratation der Ionen erklärt wurden, auf die Änderung der dielektrischen Eigenschaften zurückzuführen, die das Lösungsmittel durch die Ionen erfährt, d. h. eine elektrische Deutung der Hydratation zu geben. Obwohl er in seinem Referat (21) S. 223 ff. einen Teil der Ergebnisse seiner späteren ausführlichen Arbeit (22) bereits mitgeteilt hat, muß diese hier noch eingehender besprochen und mit kritischen Anmerkungen versehen werden, da von vielen Seiten Vergleiche zwischen dieser erweiterten Theorie und neuem oder altem experimentellem Material vorgenommen worden sind.

Wenn sich die entgegengesetzt geladenen Ionen, wie es bei hohen Konzentrationen häufig der Fall sein wird, sehr nahe kommen, so wird infolge ihrer Polarisierbarkeit zu der COULOMBSchen Kraft ein Zusatzglied hinzugefügt werden müssen, das eine Abstoßung bewirkt, da zum mindesten die einfachen Ionen schwächer polarisierbar sind als das umgebende Wasser.

Diese Zusatzkraft kann bei hohen Konzentrationen so stark wirken, daß überhaupt statt einer Anziehung eine Abstoßung der Ionen auftritt und damit der Aktivitätskoeffizient größer als 1 wird. Aber auch abgesehen von dieser Deformation der Elektronenhüllen der Ionen müssen mehrere andere zusätzliche Wirkungen berücksichtigt werden. In unmittelbarer Nähe eines Ions treten sowohl sehr hohe Feldstärken als auch starke Inhomogenitäten des Feldes auf. Die großen Felder bewirken, daß die Dipole des Wassers gerichtet werden, so daß die Überlagerung eines äußeren Feldes einen wesentlich kleineren Beitrag zur Polarisation liefert, als wenn es allein vorhanden wäre, d. h. sie verursachen eine mehr oder weniger vollständige Sättigungserscheinung. Die Inhomogenität des Feldes bewirkt, daß außerdem die Dipole eine Anziehungskraft durch die Ionen erfahren, die so eine Hülle von gerichteten Wasserdipolen um sich versammeln, die unter sehr hohem Druck steht und wegen der größeren Dichte trotz der Sättigung eine vergrößerte DK besitzen könnte¹ — Elektrostriktion nach DRUDE und NERNST (14) — und die dann eine Annäherung anderer Ionen in gewissem Grade hindern

¹ Nach den Zahlen, die über die Druckabhängigkeit der DK des Wassers von O. BLÜH (6) und von K. LICHTENECKER (26) aus der Literatur zusammengestellt werden, könnte allerdings, falls die Extrapolation auf so große Drucke gestattet ist, selbst bei Drucken von 50 000 Atm, wie sie nach ZWICKY (46) in der Nähe der Ionen auftreten, die DK nur auf ein Mehrfaches ihres normalen Betrages anwachsen, während sie bei vollständiger Sättigung auf den optischen Wert, d. h. etwa $\frac{1}{30}$, abnehmen müßte, so daß insgesamt selbst in unmittelbarer Nähe der Ionen eine Erniedrigung stattfinden würde.

wird, d. h. also eine Abstoßung der Ionen hervorruft, während die Richtwirkung durch Verkleinerung der DK eine Vergrößerung der COULOMBSchen Kraft bewirkt. Außerdem ist zu bedenken, daß, wie sich aus der Größe der DK des Wassers ergibt, jedem Molekül des Wassers, wenn zunächst alle Dipole als unabhängig betrachtet werden, ein wesentlich kleineres elektrisches Dipolmoment entspricht als einem Wassermolekül in Dampfform. Das hängt natürlich mit den gegenseitigen Störungen der dicht gelagerten Dipole zusammen, die wohl elektrisch gedeutet dem entsprechen, was man gewöhnlich als Assoziation des Wassers bezeichnet, und die bewirken, daß die Zahl der freien Dipole herabgesetzt und somit scheinbar das Moment pro Molekül verkleinert wird. Es ist wahrscheinlich, daß die Größe dieser Störungen oder der Assoziationszustand in sehr starken elektrischen Feldern anders sein wird als ohne Feld. Das bedeutet aber, daß das elektrische Moment pro Volumeneinheit sich ändert und somit auch auf diesem Wege die DK beeinflußt wird.

Da es nicht möglich zu sein scheint, diese verschiedenen Effekte im einzelnen in der Theorie zu berücksichtigen, versucht HÜCKEL eine summarische Betrachtungsweise, indem er in die Gleichungen statt der normalen DK des Wassers die veränderte, gegenüber einem äußeren Feld geltende DK der Lösung einführt. Diese wird nach seiner Auffassung wegen der Sättigungseffekte und der geringeren Polarisierbarkeit der Ionen gegenüber der des Wassers verkleinert sein¹. Die Größe dieser Erniedrigung der DK wird zunächst als willkürliche Konstante eingeführt und später aus dem Experiment erschlossen.

Bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten muß jetzt berücksichtigt werden, daß die Ladungsarbeit eines Ions gegen sein eigenes Potential von der Konzentration abhängt. Da A'' nach (2) den konzentrationsabhängigen Teil dieser Arbeit darstellt, gilt nun

$$\ln f_i = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial N_i} (A' + A''). \quad (25)$$

Die Änderung der DK wird in der Form angesetzt

$$D = D_o - \sum \alpha_i n_i = D_o - \sum \delta_i \gamma_i, \quad (26a)$$

und für ein-einwertige Elektrolyte

$$D = D_o - 2 \bar{\delta} \gamma. \quad (26b)$$

Da HÜCKEL die Theorie auf große Konzentrationen anwenden will — bis zu einigen Mol pro Liter — muß auch in A' die Änderung der DK berücksichtigt werden, außerdem ist αa_i groß, so daß die strengen Formeln für die zweite Näherung ohne Benutzung einer Reihenentwicklung angesetzt werden müssen. Ferner wird der Radius b_i , der nach (2)

¹ Vgl. Anm. 1, S. 170.

für die Aufladung des Ions maßgebend ist, gleich dem mittleren kleinsten Annäherungsabstand der übrigen Ionen a_i gesetzt, um die Zahl der willkürlichen Konstanten etwas zu beschränken. Für ein-einwertige Elektrolyte wird bei Annahme gleicher Radien für beide Ionen

$$\ln f = \frac{1}{2} \ln f_1 f_2 = \ln f_1 = \ln f_2.$$

Die Rechnungen werden etwas kompliziert; es sei hier nur das Resultat für ein-einwertige Elektrolyte, gleich mit den Zahlenkoeffizienten für Wasser von 25°, wiedergegeben. Es wird:

$$\left. \begin{aligned} \log^{10} f = & -0,354 \sqrt{2\gamma} \cdot \frac{1}{1+x^0} + \frac{0,0194 \cdot 10^{-8}}{a} 2\bar{\delta} \cdot 2\gamma \cdot \frac{1}{1+x^0} \\ & - 0,00225 \bar{\delta} \cdot (2\gamma)^{3/2} \cdot \frac{1}{(1+x^0)^2} + \frac{0,000246 \cdot 10^{-8}}{a} \cdot 3\bar{\delta}^2 \cdot (2\gamma)^2 \cdot \left[\frac{3}{4} \frac{1}{1+x^0} + \frac{1}{4} \frac{1}{(1+x^0)^2} \right]; \end{aligned} \right\} (27)$$

dabei ist $x^0 = a \cdot 0,232 \cdot 10^8 \sqrt{2\gamma}$.

Diese Formel enthält nun die beiden willkürlichen Konstanten a und $\bar{\delta}$. Für verschiedene Werte dieser Konstanten wird $\log^{10} f$ tabellarisch und graphisch dargestellt. Dabei ergibt sich, daß die drei Zusatzglieder, die durch die Konzentrationsabhängigkeit der DK hinzukommen, sich für die zur Darstellung der Experimente in Betracht kommenden Werte von a und $\bar{\delta}$, obgleich sie sehr kompliziert von γ abhängen und bei höheren Konzentrationen von gleicher Größenordnung werden, ganz gut durch ein Glied proportional γ darstellen lassen, so daß man jetzt schreiben kann:

$$\log^{10} f = - \frac{0,354 \cdot \sqrt{2\gamma}}{1 + A \cdot \sqrt{2\gamma}} + C \cdot 2\gamma, \quad (28)$$

wo $A = a \cdot 0,232 \cdot 10^8$ gesetzt ist.

Den Vergleich mit der Erfahrung führt HÜCKEL an Potentialmessungen von Zellen ohne Diffusionspotential durch. Hat man z. B. die Zelle $\text{HgNa}_x | \text{NaCl} | \text{HgClHg}$, so gilt für die elektromotorische Kraft bei 25°

$$E = E_0 + 0,1183 \cdot \log^{10} c \cdot f.$$

Hier ist $f = \sqrt{f_{\text{Na}} f_{\text{Cl}}}$ der Aktivitätskoeffizient des NaCl; der Molenbruch c kann aus den gemessenen Werten von γ mit Hilfe der bekannten Dichte der Lösungen berechnet werden. Da E_0 unbekannt ist, kann man $\log^{10} f$ nur bis auf eine willkürliche additive Konstante bestimmen. Man hat also zur Darstellung der Messungen durch die Formel drei willkürliche Konstanten zur Verfügung, von denen allerdings die additive nur von den Meßpunkten bei kleinen Konzentrationen abhängt, da das Grenzesetz für die Nullpunktstangente als gültig angenommen wird. Es seien in Abb. 3 nach HÜCKEL die Messungen bei NaCl wiedergegeben nebst der theoretischen, den Messungen angepaßten Kurve, die mit Hilfe

der drei mit Pfeilen versehenen Meßpunkte gewonnen wurde. Die Konstanten mußten dabei so gewählt werden, daß $a = 2,35 \text{ \AA}^2$ und $C = 0,0445$ gesetzt wurde. Außerdem sind eingezeichnet das Grenzgesetz als erste Näherung und die zweite Näherung unter Berücksichtigung eines Ionen-durchmessers von $2,35 \text{ \AA}$. Aus den Werten für C und a ergibt sich mit Hilfe der Darstellung des Zusatzgliedes zu $\log^{10} f$ als Funktion von a und $\bar{\delta}$ etwa der Wert $\bar{\delta} = 4,5$, d. h. für NaCl würde gelten

$$D_\gamma = D_0 - 9\gamma. \quad (29)$$

Für KCl findet HÜCKEL $\bar{\delta} \cong 3$, für LiCl $\bar{\delta} \cong 10$.

Wie man wohl aus der Abbildung erkennt, sind die Messungen mit Hilfe von drei Konstanten ganz gut darstellbar. Das ist nicht sehr erstaunlich, da die Formel den Anfang einer Reihenentwicklung nach Potenzen von $\sqrt{\gamma}$ darstellt. Einen Beweis für die Richtigkeit der der Ableitung der Formel zugrunde liegenden Gedanken könnte man in dieser Übereinstimmung wohl erst dann erblicken, wenn die so gefundenen Werte von $\bar{\delta}$ mit direkt gemessenen in bestem Einklang stehen würden.

Bei so hohen Konzentrationen liegen jedoch keinerlei verwendbare Messungen über die DK von Elektrolytlösungen vor, so daß sich die erhaltenen Werte von $\bar{\delta}$ nicht mit der Erfahrung vergleichen lassen. HÜCKEL schätzt darum die Erniedrigung der DK durch die Richtwirkung der Ionenfelder auf die Wasserdipole nach einer Arbeit von BLÜH (5) ab und kommt zur richtigen Größenordnung, wenn er für den Radius der „Sättigungssphäre“ $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ setzt und annimmt, daß eine Kugel von dieser Größe um jedes Ion durch äußere Felder gar nicht mehr polarisierbar ist, während das übrige Volumen des Lösungsmittels den alten Wert der Polarisierbarkeit behält. Hier wird der Einfluß der Polarisierbarkeit der Ionen selbst nicht berücksichtigt. Diesen schätzt HÜCKEL unter Zuhilfenahme optischer Daten durch mehrmalige Benutzung der LORENZ-LORENTZschen Gleichung ab. Es ergibt sich, daß er in der Reihenfolge LiCl gegen CsCl anwächst. Die hierdurch verursachte Änderung der DK wird, abgesehen vom LiCl, schon größer als

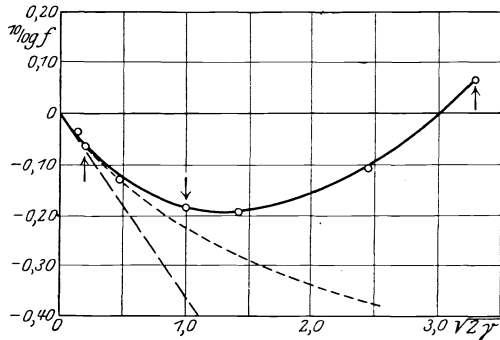


Abb. 3. (Aus E. HÜCKEL: Physikal. Zeitschr. 26, 124. 1925.) NaCl. $a = 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; $C = 0,0445$.

¹ Wie oben, S. 168, erwähnt, konnte SCATCHARD seine Messungen bis 1,0 normal ohne Benutzung der HÜCKELschen Erweiterung mit einem Ionenradius von $4,02 \text{ \AA}$ gut darstellen.

die ganze Änderung der DK nach den Messungen für $\log^{10} f$ sein sollte. Da hier der Sättigungseffekt noch hinzukommt, scheint nur ganz roh die Größenordnung der geschätzten Änderung der DK mit der aus den Aktivitätskoeffizienten erschlossenen übereinzustimmen. Da es wohl schwer sein dürfte, die DK so gutleitender Lösungen zu bestimmen, scheint es richtiger, zu versuchen, ob sich die Theorie von HÜCKEL unter Benutzung der für kleine Werte von γ gemessenen Werte von $\bar{\delta}$ in Übereinstimmung mit der Erfahrung befindet.

Die neuesten Messungen für Konzentrationen unter etwa 0,001 n stammen von SACK (41), der gleichzeitig eine genauere theoretische Berechnung der Effekte versucht hat als frühere Forscher¹.

Er betrachtet bei seiner Theorie das Ion als geladene Kugel vom Radius a und der DK D_1 . Der Einfluß der Ionenfelder wird nur insoweit berücksichtigt, als eine Richtung der Dipole stattfindet; dagegen wird die Volumenkontraktion vernachlässigt². Das elektrische Moment jedes Wassermoleküls wird unter Vernachlässigung der Assoziation aus der DEBYESchen Formel für die Polarisation so berechnet, daß sich eine statische DK von 80 und eine optische DK von 3 — deren Wahl übrigens wenig Einfluß hat — ergibt. Dann werden die komplizierten Gleichungen näherungsweise integriert und daraus schließlich die DK der Lösung gewonnen. Es zeigt sich bei diesen Rechnungen, daß vollständige Sättigung nur in Entfernungen bis zu etwa 2 Å vom Ion herrscht, daß dagegen die Teile der Umgebung, die nur teilweise gesättigt sind, infolge ihres viel größeren Volumens den Hauptanteil zur Änderung der DK beitragen. Es ergibt sich schließlich

$$D_\gamma = D_0 (1 - 3\gamma) \quad (30)$$

für ein-einwertige Elektrolyte, d. h. für $2\bar{\delta}$ der Wert $3D_0$. Dieser Wert kann nur der Größenordnung nach stimmen, da vor allem die Assoziation, die nicht sicher bekannt ist, von großem Einfluß sein kann. Die Rechnungen gelten natürlich nur für sehr kleine Konzentrationen, solange sich die großen Sättigungssphären der Ionen nicht überlagern; geschieht das, so muß die Erniedrigung der DK pro Ion geringer ausfallen, d. h. $\bar{\delta}$ muß kleiner werden, und die Erniedrigung der DK ist nicht mehr proportional γ . Da nach SACK erst in Entfernungen von 15—20 Å vom Ion die Richtwirkung ziemlich vollständig verschwunden ist, muß $\frac{1}{x}$ größer als mindestens 30 Å sein, was erst unter etwa

¹ Die Literatur über die DK von Lösungen hat kürzlich O. BLÜH (6) in einem Bericht zusammengestellt. Die neueren Messungen ergeben übereinstimmend im Einklang mit der Theorie eine Erniedrigung der DK bei kleinen Konzentrationen, deren Größe allerdings noch recht verschieden angegeben wird.

² Vgl. Anm. 1, S. 170 und Anm. 1, S. 176.

0,01 normal der Fall ist, d. h. nur für Konzentrationen unter 0,01 normal ist die Erniedrigung der DK proportional γ zu erwarten. Es läßt sich anschaulich leicht einsehen, daß für ein z -wertiges Ion die Abnahme $\sqrt{z^3}$ mal so groß ist wie für ein einwertiges, da jetzt dieselbe Wirkung wie vorher in \sqrt{z} mal so großer Entfernung stattfindet, wozu eine $\sqrt{z^3}$ mal so große Kugelschale gehört. Das geht natürlich auch streng aus den Formeln hervor. Wenn auch die absoluten Werte der Theorie mit dem Experiment nicht quantitativ übereinstimmen werden, so ist das doch eher für die Verhältniszahlen verschiedenwertiger Salze zu erwarten.

Die Messungen wurden unter großen Vorsichtsmaßregeln mit einer möglichst symmetrisch aufgebauten NERNSTschen Brückenordnung mit Wechselstrom von der Frequenz $2 \cdot 10^6$ HERTZ vorgenommen, die bei den bis zu 0,001 n auftretenden Leitfähigkeiten noch ausreichte. Die Ergebnisse wurden in der Form

$$D_\gamma = D_0 (1 - \delta\gamma) \quad (3I)$$

darzustellen gesucht, was wohl nach der obigen Abschätzung für die benutzten Konzentrationen gestattet sein dürfte, und aus ihnen die Werte von δ berechnet; es ist also $\delta D_0 = 2\bar{\delta}$ für ein-einwertige Elektrolyte. Eine Zusammenstellung der gefundenen Werte befindet sich in der der SACKSchen Arbeit entnommenen Tabelle 3. Die erste Zeile enthält die gefundenen Werte für die δ , die zweite Zeile deren Fehlergrenze und in

Tabelle 3.

Salz	KCl	NaCl	LiCl	BaCl ₂	MgSO ₄	CuSO ₄	La(NO ₃) ₃	LaCl ₃
$\delta_{\text{exp.}}$	6,9	7,1	7,4	16,5	17,3	19,0	24,2	26,5
\pm	1,0	1,2	1,4	2,8	2,7	2,3	3,4	3,5
$\delta_{\text{theoret.}}$	6,6	6,6	6,6	15,8	18,5	18,5	27,1	27,1
δ_H	etwa 0,075	etwa 0,11	etwa 0,25	—	—	—	—	—

der dritten Zeile sind unter $\delta_{\text{theoret.}}$ die Werte angegeben, die man mit den theoretischen Verhältniszahlen für die verschiedenwertigen Salze bekommt, wenn man von dem am besten mit der Erfahrung stimmenden Grundwert 6,6 für ein-einwertige Salze ausgeht. Man sieht, daß die Zahlen der ersten und dritten Zeile stets innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

In der vierten Zeile sind für die ersten drei Salze unter δ_H die Werte für δ angegeben, die man aus den HÜCKELschen Werten für $\bar{\delta}$ nach der Beziehung $2\bar{\delta} = \delta D_0$ mit $D_0 = 80$ erhält. Man sieht, daß die HÜCKELschen Werte bei hohen Konzentrationen 30—90mal kleiner sind als die SACKSchen Werte bei sehr kleinen Konzentrationen. Wie oben schon dargelegt, ist allerdings eine Abnahme der Werte bei höheren Konzentrationen zu erwarten, die auch von dieser Größenordnung sein könnte,

da bei so großen Konzentrationen von mehreren Mol pro Liter die Sättigungssphären schon stark gestört sein werden und der Elektrostriktionseffekt in der Nähe der Ionen wegen der durch ihn bewirkten Erhöhung die noch bleibende Erniedrigung der DK zum Teil kompensieren könnte. Für kleine Konzentrationen dagegen wird die Elektrostriktion kaum eine Rolle spielen, da sie auf der Inhomogenität des Feldes beruht, die mit $\frac{1}{r^3}$ abfällt und infolgedessen nur in einem kleinen Volumenteil wirksam sein kann, während die Richtwirkung proportional der Feldstärke nur mit $\frac{1}{r^2}$ abfällt und innerhalb einer großen Sättigungssphäre wirken kann¹.

Sind die SACKSchen Überlegungen und Messungen richtig und die Sättigungssphären so groß wie dort angegeben, dann ist nicht einzusehen, warum die HÜCKELSche Annahme, daß die Abnahme der DK bei großen Konzentrationen proportional der Konzentration erfolgen soll, gerechtfertigt wäre, außer im Falle, daß, wie es durchaus möglich sein dürfte, der Sättigungseffekt kaum mehr eine Rolle spielt, und die Erniedrigung der DK im wesentlichen verursacht wird durch die geringere Polarisierbarkeit der Ionen, die zum Teil durch eine Vergrößerung infolge von Elektrostriktion kompensiert werden kann. Dann hätte man also zwei Gebiete, in denen die Änderung proportional γ erfolgen würde, bei kleinen Konzentrationen mit einem großen Koeffizienten, bei hohen Konzentrationen mit einem kleinen Koeffizienten, und dazwischen ein Übergangsbereich.

Ferner müßte die HÜCKELSche Theorie bei kleinen Konzentrationen unter Einführung des SACKSchen Koeffizienten in Übereinstimmung mit dem Experiment stehen, was jedoch nicht im entferntesten der Fall ist, wie gleich gezeigt werden soll. Benutzt man nämlich den SACKSchen Ansatz $D_\gamma = D_0(1 - \delta\gamma)$ und betrachtet so kleine Konzentrationen, daß $\delta\gamma \ll 1$ bleibt, so erhält man für die Entladungs- und Ladungsarbeit der Ionen eines ein-einwertigen Elektrolyten gegen ihr eigenes Potential nach (2) den Wert

$$A'' = \frac{N \epsilon^2}{b} \left[\frac{1}{D_\gamma} - \frac{1}{D_0} \right] = \frac{N \epsilon^2}{b D_0} \delta\gamma^{*2}. \quad (32)$$

Nach (10) erhält man für den durch A'' verursachten Zusatz zum osmotischen Koeffizienten

$$(1-g)'' = \frac{1}{\bar{P}} \cdot \frac{\partial A''}{\partial V} = - \frac{\epsilon^2}{2b D_0 k T} \cdot \delta\gamma. \quad (33)$$

¹ Nach WEBB (45) beträgt die Volumenkontraktion in Entfernungen von 3,3 Å erst 3 vH, und die näher liegenden Gebiete haben wegen ihrer Kleinheit auf die Abnahme der DK wenig Einfluß. Vgl. auch Anm. 1, S. 170.

^{*2} Nach der Anm. 1, S. 157 wäre vielleicht derselbe Ausdruck, mit dem Faktor $2/3$ multipliziert, als richtiger anzusehen.

Da A' durch die Einführung von D_γ statt D_o den Korrektionsfaktor $1 + \frac{9}{2}\delta\gamma$ bekommt, erhält man für $1 - g$, solange $\kappa a \ll 1$ ist,

$$1 - g = \frac{\epsilon^2 \kappa_o}{6D_o kT} \left(1 + \frac{9}{2}\delta\gamma\right) \left(1 - \frac{3}{2}a\kappa\right) - \frac{\epsilon^2}{2bD_o kT} \delta\gamma. \quad (34a)$$

Setzt man hierin wie HÜCKEL bei NaCl $b = a = 2,35 \text{ \AA}$ und nach SACK $\delta = 6,6$, so bekommt man zahlenmäßig für Wasser bei 0°

$$1 - g = 0,372 \sqrt{\gamma} (1 + 29,7\gamma) (1 - 1,15 \sqrt{\gamma}) - 9,65 \cdot \gamma. \quad (34b)$$

Daraus geht hervor, daß schon bei $0,001$ normal das zweite Glied fast ebensogroß wird wie das erste, während es bei $0,01$ normal schon etwa doppelt so groß ist. Die Messungen dagegen werden bei diesen Konzentrationen recht gut durch das erste Glied allein wiedergegeben. Setzt man den HÜCKELschen Wert für δ ein, so wird das zweite Glied eine kleine Korrektion, die im selben Sinne wirkt wie der endliche Ionenradius. Da beide Korrekturen proportional γ sind, kann man auf Grund der Messungen nicht zwischen ihren Einflüssen entscheiden. Es folgt also, daß entweder die Rechnungen und Messungen von SACK größenordnungsmäßig falsch sind, oder daß die HÜCKELsche Einführung der Änderung der DK zum mindesten bei kleinen Konzentrationen nicht richtig ist.

Es ist nun leicht möglich, daß gerade bei kleinen Konzentrationen A'' nicht durch den obigen Ausdruck gegeben sein mag, wenn D_γ die makroskopische DK der Lösung ist. In unendlicher Verdünnung wirkt bei der Entladung des Ions nur seine eigene Ladung mit, und durch diese wird entsprechend dem noch vorhandenen Teil das Wasser in der Nähe ganz oder teilweise gesättigt, d. h. die DK geändert werden. Diesen Vorgang kann man wohl mit Hilfe von D_o energetisch richtig beschreiben, da noch b wählbar ist. Nimmt man nun die Aufladung in so verdünnter Lösung vor, daß sich die Sättigungssphären nicht gegenseitig stören, so wird die Hauptarbeit beim Hindurchführen der Ladung durch die eigene Sättigungssphäre geleistet, die gegenüber ihrem Zustande bei unendlicher Verdünnung kaum verändert sein wird, während die makroskopische DK der Lösung durch das Zusammenrücken der Ionen schon merklich geändert sein kann. Dadurch kann man eventuell viel zu große Unterschiede der beiden Arbeiten bekommen, wenn man für D_γ seinen gemessenen Wert nach SACK einsetzt. Da aber in diesem Spezialfall die Beschreibung des Vorganges, der zur Bestimmung von A'' führt, mit Hilfe von D_γ vermutlich versagt, dürfte es immerhin möglich sein, daß auch bei höheren Konzentrationen das von HÜCKEL eingeschlagene summarische Verfahren nicht auf die wirklichen Vorgänge paßt. Weiter unten wird dagegen gezeigt werden, daß sich die negative Verdünnungswärme mancher Substanzen bei kleinen Konzentrationen wiederum gut nach den HÜCKELschen Vorstellungen unter Einführung der SACKschen

Werte für δ erklären lassen würde, im Gegensatz zu ihrem Versagen beim osmotischen Koeffizienten.

Diese Hinweise mögen genügen, um zu zeigen, daß man aus der Anwendbarkeit der erweiterten HÜCKELschen Formel vorläufig keinesfalls irgendwelche sicheren Schlüsse auf die Richtigkeit ihrer Grundlagen ziehen kann¹. Im folgenden Abschnitt sind eine Reihe von experimentellen Arbeiten zusammengestellt, bei denen sich die Theorie als anwendbar erwiesen hat, wenn auch einige Schwierigkeiten dabei auftraten.

IV. Arbeiten zur experimentellen Prüfung der Theorie.

Das DEBYE-HÜCKELsche Grenzgesetz glaubte HÜCKEL (21) nach der theoretischen Behandlung der Messungen von BRÖNSTEDT und LA MER (9) durch SCHÄRER bei der Beeinflussung der Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze durch Zusatz von Fremdelektrolyten ohne gemeinsames Ion als bestätigt ansehen zu dürfen. Es ergab sich auch, daß der theoretische Wert der Konstanten den experimentellen Daten gut gerecht wurde. Später fanden z. B. BRÖNSTEDT und BRUMBAUGH (8) jedoch, daß zwar das $\sqrt{\gamma}$ -Gesetz gilt, daß aber der Wert der Konstanten sich aus den Experimenten etwa 10 vH niedriger ergibt, als er nach der Theorie sein sollte, während BAXTER (1) wiederum fand, daß bei der Löslichkeitsbeeinflussung von Silberjodat die Konstante des Grenzgesetzes gut stimmt. Aus Messungen von elektromotorischen Kräften fand NONHEBEL (34), daß die Konstante experimentell etwa 20 vH kleiner ist, als der Theorie entspricht. In früheren Messungen hatte er gemeinsam mit PIKE (37) bzw. HARTLEY (32) sowohl an Gefrierpunkts- wie an Kettenmessungen dasselbe gefunden und zugunsten der MILNERSchen Theorie gedeutet, die theoretisch eine $\sqrt{\frac{\pi}{2}}$ mal kleinere Konstante ergibt als die DEBYESche, woraus sich die oben schon erwähnte (S. 162) Meinungsverschiedenheit mit SCATCHARD entwickelte. NOYES und BAXTER (35) fanden in alkoholischen Lösungen die Konstante ebenfalls $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ kleiner.

Die Prüfung des Grenzgesetzes an Gefrierpunktmessungen ist bisher immer an der zu geringen Meßgenauigkeit bei kleinsten Konzentrationen gescheitert, zumal dann schon die Ungenauigkeit des Wertes für eine ideale Lösung für den berechneten Wert von $1 - g$ viel ausmachen kann. Man hat hier zwar die zweite Näherung mit dem Ionenradius als willkürlicher Konstanten bis auf die oben erwähnten Schwierigkeiten der zu kleinen Ionenradien gut anwenden können, doch kann man daraus noch nicht mit einiger Sicherheit auf die Richtung der Nullpunkts-

¹ Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß GRONWALL und V. K. LA MER (17) die Erweiterung der Theorie in etwas anderer Weise als HÜCKEL vorgenommen haben.

tangente, d. h. den Wert der absoluten DEBYE-HÜCKELschen Konstanten schließen. Von FRIVOLD (16) liegen Messungen der Siedepunktserhöhung in alkoholischen Lösungen vor; doch liegen die Meßpunkte sehr um die theoretische Kurve herum verstreut. SCHREINER und FRIVOLD (44) haben die Gefrierpunktsänderungen bei Zyklohexanol als Lösungsmittel in Übereinstimmung mit der Formel gefunden. RANDALL (38, 39) teilt Gefrierpunkts- und Dampfdruckmessungen an KCl-Lösungen mit, wobei er $\frac{1-g}{\sqrt{\gamma}}$ als Funktion von $\sqrt{\gamma}$ aufträgt. Als Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinatenachse ergibt sich dann der richtige Wert der absoluten Konstanten. Man sieht hier, wie stark die Meßpunkte der verschiedensten Beobachter, die ebenfalls aufgetragen sind, gestreut sind und ferner, daß die Kurve die Ordinatenachse ziemlich steil schneidet, woraus hervorgeht, daß erst bei sehr kleinen Konzentrationen das Grenzgesetz eine brauchbare Näherung darstellt.

Sehr vielfach ist auch die erweiterte HÜCKELsche Formel am experimentellen Material geprüft worden. Z. B. hat GÜNTEMBERG (19) die mit großer Genauigkeit gemessenen Aktivitätskoeffizienten von HCl in Wasser von 20° bei Konzentrationen von 0,01—1,0 normal sehr gut nach dieser Formel darstellen können. GÜNTEMBERG glaubt aber, daß die Formel wohl eher eine wertvolle Interpolationsformel sei als eine wirkliche Lösung des Problems. Er weist darauf hin, daß HÜCKEL z. B. bei der Darstellung von $\log f_{\text{HCl}}$ nach Messungen von NOYES und ELLIS zur Ausrechnung der Konstanten einen Meßpunkt bei so hoher Konzentration benutzt, daß sich unter Benutzung des dann gefundenen Wertes für $\bar{\delta}$ bei dieser Konzentration bereits eine negative DK ergibt. Die Aktivitätskoeffizienten von HCl in Gemischen von Glycerin und Wasser, Äthylalkohol und Wasser, in Äthylalkohol und Methylalkohol hat LUCASSE (27) mit Hilfe der Formel dargestellt, wobei natürlich die Ionenradien vom Lösungsmittel abhängen.

Es sei ferner auf eine Arbeit von HARNED und ÅKERLÖF (20) hingewiesen, in der zahlreiche eigene Messungen und Messungen anderer Autoren über Aktivitätskoeffizienten von Lösungen, die einen oder mehrere einfache Elektrolyte enthalten, zusammengestellt sind. Die Messungen werden mit Hilfe der erweiterten HÜCKELschen Theorie dargestellt und die dazu erforderlichen Konstanten werden angegeben. Jedoch treten dabei eine Reihe von Schwierigkeiten auf, vor allem die schon oben erwähnte, daß die Konstanten, die die Erniedrigung der DK charakterisieren, sich zu groß ergeben.

V. Die Verdünnungswärme.

Das wesentlichste neue Problem, auf das die vorstehend geschilderte Theorie seit dem Erscheinen des HÜCKELschen Referates angewendet wurde, ist die Verdünnungswärme von Elektrolytlösungen, die durch

die Änderung der Gesamtenergie U beim Verdünnen gegeben ist. In einer idealen Lösung darf beim Hinzufügen von Wasser keine Wärmetönung auftreten, da hier wie beim idealen Gas die Gesamtenergie unabhängig vom Volumen ist. Hat man dagegen Kräfte zwischen den gelösten Teilchen, so sollte man erwarten, daß beim Verdünnen gegen die anziehenden Kräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen Arbeit zu leisten wäre, und infolgedessen eine Abkühlung der Lösung auftreten müßte, die im wesentlichen nur abhängig sein sollte von der Konzentration und Ladung der gelösten Teilchen, also bei gleichem Typus weitgehend unabhängig von den individuellen Eigenschaften der betreffenden Substanz.

Aus der ersten DEBYE-HÜCKELschen Arbeit (10) mußte man die Änderung der elektrostatischen Energie, also U_e , als Ausdruck für die Verdünnungswärme entnehmen. Für 1 Mol gelöster Substanz von der kleinen Konzentration γ Mol pro Liter, so daß A'' und der Einfluß des Ionenradius vernachlässigt werden können, ergibt sich nach (8) der Ausdruck

$$U_e = U'_e = -\frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{D_0} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon^2 N}{D_0 k T \cdot 1000}} \cdot (\sum \nu_i z_i^2)^{3/2} \sqrt{\gamma}, \quad (35a)$$

wo ν_i die Anzahl der Ionen der i -Sorte ist, in die ein Molekül zerfällt. Das ist also die Verdünnungswärme bei Zumischung einer praktisch unendlich großen Menge des Lösungsmittels. Zahlenmäßig ergibt sich für ein-einwertige Elektrolyte in Wasser von 18°

$$U_e = -1328 \sqrt{\gamma}. \quad (35b)$$

Wie jedoch DEBYE [nach (30), S. 56], BJERRUM (31), sowie GROSS und HALPERN (18) bemerkten, stellt diese gegenseitige elektrostatische Energie der Ionen in der Lösung gar nicht die Verdünnungswärme, d. h. die Änderung der Gesamtenergie, dar, da durch die Wirkung der Felder zwischen den Ionen im Lösungsmittel außerdem noch Energie aufgespeichert sein wird, die sich mit der Konzentration ändert. Da man nach (2) und (9) den elektrischen Zusatz A zur Änderung der freien Energie der Lösung beim Verdünnen kennt und bei Verdünnung einer idealen Lösung keine Wärme auftritt, kann man nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Änderung der Gesamtenergie U bei unendlicher Verdünnung aus A berechnen. Setzt man zunächst wiederum $A'' = 0$, so hat man: $U = U' = A' - T \frac{dA'}{dT}$. Danach ergibt sich in erster Näherung mit Hilfe von (9a)

$$U = -V \cdot \frac{kT\alpha^3}{8\pi} \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right), \quad (36a)$$

da $\frac{dz}{dT} = -\frac{z}{2T} \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right)$ wird, und in zweiter Näherung nach (9b)

$$U = -V \cdot \frac{kT\alpha^3}{8\pi} \frac{1}{1 + \alpha z} \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right). \quad (36b)$$

Es wird also

$$U = U_e \left(1 + \frac{T}{D_o} \frac{dD_o}{dT} \right) = - 1328 \left(1 + \frac{T}{D_o} \frac{dD_o}{dT} \right) \sqrt{\gamma} \quad (37)$$

in erster Näherung für ein-einwertige Elektrolyte in Wasser von 18°. In diesem Falle wird nach DRUDE (13)

$$1 + \frac{T}{D_o} \frac{dD_o}{dT} = - 0,315,$$

d. h. also

$$U = + 418 \sqrt{\gamma}, \quad (38a)$$

und in zweiter Näherung

$$U = + 418 \frac{\sqrt{\gamma}}{1 + 0,327 a \sqrt{\gamma}}, \quad (38b)$$

wenn der Ionenradius a in Å angegeben wird. Dabei ist vernachlässigt worden, daß auch die Zahlen n_i vom Volumen und damit von der Temperatur abhängen. Die Berücksichtigung dieses Einflusses würde den Faktor 418 um etwa 6 vH erniedrigen¹.

Es ergibt sich also wegen der Temperaturabhängigkeit der DK des Wassers, der Anschauung zunächst widersprechend, für alle Elektrolyte eine positive Verdünnungswärme, deren Größe nur vom Typus des Salzes bedingt ist. Im Anschluß an BJERRUM soll dieses Ergebnis noch genauer betrachtet werden. Wäre D_o von der Temperatur unabhängig, so würde gelten

$$U = U_e = \frac{3}{2} A'.$$

Der Unterschied zwischen U_e und A' erklärt sich so: — U_e ist die Arbeit, die aufgewendet werden muß, wenn man den Ionen ihre Ladungen fortnimmt, während sie starr in ihrer Konfiguration festgehalten werden, d. h. κ konstant ist, und sie ihnen in unendlicher Verdünnung wieder zuführt. A' dagegen ist dieselbe Arbeit, wenn man durch die Temperaturbewegung bei der unendlich langsamen Entladung sich immer wieder die dem jeweiligen Entladungszustande entsprechende Verteilung einstellen läßt. Im zweiten Falle ist zur Trennung der Ionen eine geringere Energie erforderlich, da die thermische Bewegung bei der Einstellung der jeweiligen Verteilung gegen die interionischen Kräfte Arbeit leisten muß.

Für den Fall einer temperaturabhängigen DK zeigt BJERRUM mit Hilfe eines CARNOTSchen Kreisprozesses am Beispiel zweier geladener Kugeln, daß zu einer Änderung der elektrostatischen Energie um den Betrag U_e eine aufzunehmende Wärmemenge

$$Q = - U_e \cdot \frac{T}{D_o} \frac{dD_o}{dT}$$

¹ Nach der in (30 I), S. 56 erwähnten brieflichen Mitteilung von P. DEBYE an W. NERNST.

gehört, so daß sich in diesem Falle für die Änderung der Gesamtenergie ergibt

$$U = U_e - Q = U_e \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT} \right).$$

Die Messungen, die BJERRUM in seiner Arbeit zum Vergleich mit der Theorie zusammenstellt, sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Sie sind von RICHARDS und ROWE (40) bei größeren Konzentrationen an 13 einwertigen Elektrolyten gemacht worden. Die kleinste Konzentration,

Tabelle 4. Integrale Verdünnungswärmen (Kalorien pro Mol; 20°) nach RICHARDS und ROWE.

	$U_{0,227} - U_{0,139}$	$U_{0,555} - U_{0,139}$	$U_{1,111} - U_{0,139}$	$U_{2,222} - U_{0,139}$	$U_{5,555} - U_{0,139}$
Theorie $a=0$	(+ 64)	(+ 157)	(+ 284)	(+ 470)	—
Theorie $a=3,5 \text{ \AA}$	+ 29	+ 60	+ 91	+ 122	—
HCl	+ 58	+ 137	+ 270	+ 505	+ 1219
LiOH	+ 50	+ 115	+ 205	+ 338	—
LiCl	+ 41	+ 109	+ 195	+ 337	—
LiNO ₃	+ 27	+ 59	+ 87	+ 120	—
KOH	+ 20	+ 32	+ 42	+ 74	+ 408
HNO ₃	+ 3	+ 3	- 13	- 38	+ 122
NaOH	- 5	- 34	- 106	- 217	- 161
KCl	- 18	- 71	- 166	- 346	—
NaCl	- 20	- 74	- 184	- 379	—
CsCl	- 66	- 169	- 343	—	—
NaNO ₃	- 76	- 222	- 484	- 905	—
KNO ₃	- 139	- 389	- 791	- 1416	—
CsNO ₃	- 158	- 418	—	—	—

bei der gemessen wurde, ist eine Verdünnung von 0,227 normal auf 0,139 normal. Dabei treten noch ebensooft positive wie negative Verdünnungswärmen auf, wobei die negativen sogar den größeren absoluten Betrag haben, obwohl nach der Theorie alle nahezu gleich sein sollten. In der ersten Zeile sind die Werte nach (38a) berechnet angegeben, in der zweiten Zeile nach (38b) mit einem Ionenradius von 3,5 Å. Da die Werte von 1—g bei denselben Substanzen wenigstens zwischen 0,2 und 0,1 normal schon leidlich übereinstimmen, folgt, daß bei der Verdünnungswärme die individuellen Eigenschaften der einzelnen Ionen wesentlich stärker hervortreten.

Um über die Anwendbarkeit der DEBYESchen Theorie auf die Verdünnungswärme urteilen zu können, muß man also Messungen bei möglichst kleinen Konzentrationen zum Vergleich heranziehen. Da solche bisher nicht vorlagen, wurden sie von W. NERNST und W. ORTHMANN (30 I) ausgeführt und in einer späteren Arbeit noch wesentlich verfeinert (30 II). Die bei der zweiten Arbeit benutzte Apparatur ist in

Abb. 4 skizziert. Zur Messung der sehr geringen Wärmetönungen wurde unter Verwertung der von NERNST und seinen Schülern¹ gewonnenen Erfahrungen ein Differentialkalorimeter benutzt mit einem Satz von 100 Eisenkonstantan-Thermoelementen, deren Lötstellen in kleinen, unten mit Hg gefüllten Gläschen steckten und sich abwechselnd in einem der beiden Kalorimetergefäße befanden, die natürlich gleichmäßig gerührt wurden. Die zu verdünnende Lösung befand sich in Reagenzgläsern mit abgesprengtem Boden, die durch ein Stückchen Gummischlauch und ein Glasplättchen verschlossen waren. Zur Vermischung wurde das Glasplättchen mit einem Glasstab herausgedrückt und durch Rühren mit diesem Glasstab die Vermischung bewirkt. Zum Schutz

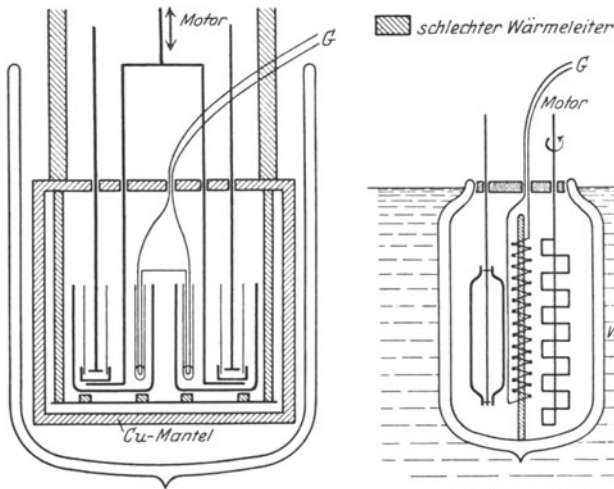


Abb. 4. Differentialkalorimeter nach W. NERNST und W. ORTHMANN.

Abb. 5. Differentialkalorimeter nach E. LANGE und G. MESSNER.

gegen äußere Temperatureinflüsse wurde der ganze innere Teil nach den beim Kupferkalorimeter gemachten guten Erfahrungen mit einem dicken Kupfermantel umgeben, der selbst wieder in einem Dewargefäß steckte. Es ließ sich so eine Empfindlichkeit von 0,00318 cal. pro Millimeter Galvanometerausschlag erreichen, wobei die Galvanometerempfindlichkeit noch nicht voll ausgenutzt wurde, da sich auch so schon infolge restlicher störender Einflüsse für die Einzelmessung nur eine Genauigkeit von etwa 1 mm erzielen ließ. Wurde innen und außen Wasser oder dieselbe Lösung eingefüllt, so ergab sich bei der Vermischung auch ein Ausschlag, der sogenannte „Leereffekt“, der aber genügend konstant und klein genug war (1,6 mm Abkühlung), so daß er als Korrektur be-

¹ v. STEINWEHR, H.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 38, 185. 1901. — RÜMELIN, G.: Ebenda 58, 449. 1907.

rücksichtigt werden konnte. Es befanden sich in jeder Kalorimeterhälfte zwei Reagenzgläser mit je 10 ccm Lösung, die nacheinander ausgestoßen wurden, und außen 500 ccm Leitfähigkeitswasser. In Tabelle 5 und Tabelle 5a sind die Ergebnisse der Messungen bei 18° wiedergegeben. Die 1. Spalte enthält das untersuchte Salz, die 2. Spalte die Kon-

Tabelle 5 (18°).

1	2	3	4	5	6	7
LiCl	0,1 ; 0,0027	+ 0,06* ¹		+ 0,104	+ 60*	+ 104
„	0,033; 0,0010	+ 0,014	8	+ 0,020	+ 42	+ 60
KCl	0,333; 0,0134	- 0,041	2	+ 0,601	- 12,3	+ 180
„	0,333; 0,0067	+ 0,004	2	+ 0,690	+ 1,2	+ 207
„	0,1 ; 0,004	+ 0,023	2	+ 0,099	+ 23	+ 99
„	0,1 ; 0,002	+ 0,038	4	+ 0,114	+ 38	+ 114
KNO ₃	0,1 ; 0,004	- 0,095	4	+ 0,099	- 95	+ 99
„	0,1 ; 0,002	- 0,087	4	+ 0,114	- 87	+ 114
„	0,033; 0,0010	- 0,008	12	+ 0,020	- 24	+ 60
„	0,01 ; 0,0003	etwa - 0,003	16	+ 0,0034	etwa - 30	+ 34
CaCl ₂	0,1 ; 0,0033	+ 0,129*		+ 0,527	+ 129*	+ 527
„	0,033; 0,0017	+ 0,024*		+ 0,093	+ 72*	+ 279
„	0,01 ; 0,0003	+ 0,012	4	+ 0,017	+ 120	+ 170
Ca(NO ₃) ₂	0,5 ; 0,02	- 2,18	2	+ 5,74	- 436	+ 1148
„	0,1 ; 0,004	- 0,010	2	+ 0,513	- 10	+ 513
„	0,1 ; 0,002	+ 0,032	2	+ 0,590	+ 32	+ 590
„	0,033; 0,00133	+ 0,015	2	+ 0,099	+ 45	+ 297
„	0,033; 0,00067	+ 0,033	2	+ 0,114	+ 99	+ 342
„	0,01 ; 0,0003	+ 0,006	3	+ 0,017	+ 60	+ 170
ZnSO ₄	0,1 ; 0,004	+ 0,331	4	+ 0,790	+ 331	+ 790
„	0,1 ; 0,002	+ 0,485	4	+ 0,908	+ 485	+ 908

Tabelle 5a (18°).

1	2	3	4	5	6	7
KCl	0,0134; 0,0067	+ 0,045	2	+ 0,089	+ 6,8	+ 13,4
„	0,004 ; 0,002	+ 0,015	2	+ 0,015	+ 7,5	+ 7,5
KNO ₃	0,004 ; 0,002	+ 0,008	4	+ 0,015	+ 4	+ 7,5
Ca(NO ₃) ₂	0,004 ; 0,002	+ 0,042	2	+ 0,077	+ 21	+ 38,5
„	0,0013; 0,00067	+ 0,018	2	+ 0,015	+ 27	+ 22,5
ZnSO ₄	0,004 ; 0,002	+ 0,154	4	+ 0,118	+ 77	+ 59

zentrationen vor und nach der Verdünnung, die 3. Spalte die gemessene Wärmetönung in cal., die 4. Spalte die Zahl der Einzelmessungen, die 5. Spalte den nach der BJERRUMSchen Formel (38a) für die betreffenden Konzentrationsverhältnisse berechneten Effekt und

¹ Die mit * versehenen Messungen stammen aus der ersten Arbeit und besitzen daher geringere Genauigkeit.

die 6. und 7. Spalte die gemessenen und berechneten Wärmetönungen in cal. pro Mol Salzgehalt der zu verdünnenden Lösung. Es wurden die Formeln benutzt:

$$U = 418 \sqrt{\gamma} \text{ für ein-einwertige,}$$

$$U = 2170 \sqrt{\gamma} \text{ für ein-zweiwertige,}$$

$$U = 3344 \sqrt{\gamma} \text{ für zwei-zweiwertige Salze.}$$

Die Zahlen der Tabelle 5a sind durch Differenzbildung derjenigen Zahlen der Tabelle 5 gewonnen worden, die sich beim Ausstoßen des ersten und des zweiten Gläschens ergeben. Der Unterschied zwischen 0,1; 0,004 und 0,1; 0,002 ergibt z. B. den Effekt, der bei Verdünnung von 0,004 auf 0,002 für $2 \cdot 10^{-3}$ Mol Substanz entsteht. Trotz der größeren Fehler einer solchen Differenzmessung bekommt man noch eine etwa 8mal so große Genauigkeit, als wenn man direkt von 0,004 normal als Anfangskonzentration ausgehen würde.

Während die erste Arbeit ergab, daß auch bei Konzentrationen unter 0,1 normal das Vorzeichen der Verdünnungswärme gleichgebauter Substanzen oftmals nicht übereinstimmte, sieht man aus den Tabellen 5 und 5a, daß bei noch größeren Verdünnungen, wie sie erst in der zweiten Arbeit gemessen werden konnten, bei allen untersuchten Substanzen sich wenigstens das Vorzeichen der Theorie entsprechend ergibt, daß aber besonders bei KNO_3 der Umschlag von negativen zu positiven Verdünnungswärmen erst unter 0,01 normal erfolgt, wo bei anderen Erscheinungen der Gültigkeitsbereich der Theorie längst begonnen hat.

Selbst bei den Salzen, die bei höheren Konzentrationen schon positive Verdünnungswärmen besitzen, wird bei diesen kleinsten Konzentrationen meist noch nicht quantitativ der der Theorie entsprechende Wert erreicht. Beim ZnSO_4 tritt dagegen die merkwürdige Erscheinung auf, daß in kleinsten Konzentrationen der positive theoretische Wert sogar um rund 30 vH überschritten wird, während er bei höheren Konzentrationen noch wesentlich unterschritten wird¹.

Im Anschluß an die erste Mitteilung von W. NERNST und W. ORTHMANN (30 I), in der die Methoden zur Verfeinerung der Messungen bereits angegeben wurden, wurden auch von E. LANGE und G. MESSNER (25) erst kürzlich veröffentlichte Messungen bei sehr kleinen Konzentrationen mit einer ähnlichen Apparatur vorgenommen, die in Abb. 5 skizziert ist. Als Kalorimetergefäße dienen die beiden Hälften eines Dewargefäßes, die durch eine Hartgummiplatte getrennt sind, auf deren beiden Seiten sich die Lötstellen von 1000 Thermoelementen befinden. Das Dewargefäß steht in einem großen, möglichst auf konstanter Temperatur ge-

¹ Weiteres umfangreiches Zahlenmaterial über Verdünnungswärmen ist in der demnächst in der Zeitschr. f. physikal. Chem. erscheinenden Dissertation von S. M. NAUDÉ (29a) enthalten.

Tabelle 6 (25°) [aus Naturw. 15, 525. 1927].

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Typ	Salz	Anfangs- konzentration Mol/L	End- konzentration Mol/L	U gem. in cal/Mol Einzel- werte	Mittel- wert	Fehlergrenze der Einzel- messung cal/Mol	$\left(\frac{dD}{dT}\right)$ nach DRUDE	$\left(\frac{dD}{dT}\right)$ nach KOCKEL
I-1-w.	KCl	0,01	0,00138	+ 16 } + 16 }	+ 16	± 2	+ 19	+ 30
	"	(bei 11°)		+ 22 } + 23 } + 25 }	+ 23	± 3	+ 30	+ 34
	NaCl	0,01	0,00138	+ 23 } + 23 } + 24 }	+ 23	± 2	+ 30	+ 34
	LiCl	0,01	0,00138	+ 24 }	+ 24	± 2	+ 30	+ 34
	LiBr	0,01	0,00138	+ 21 } + 21 }	+ 21	± 2	+ 30	+ 34
	"	0,033	0,0016	+ 40 } + 35 }	+ 37	± 3	+ 67	+ 78
	KNO ₃	0,01	0,00138	+ 5 } + 5 }	+ 5	± 2	+ 30	+ 34
	"	0,02	0,00275	+ 2 } + 3 }	+ 3	± 1	+ 42	+ 49
	"	0,063	0,0087	- 28 } - 28 }	- 28	± 1	+ 74	+ 85
	I-2-w.	Ca(NO ₃) ₂	0,001	0,00014	+ 48 } + 67 } + 67 }	+ 48	± 16	+ 50
"		0,002	0,00028	+ 51 } + 51 }	+ 62	± 13	+ 69	+ 80
Na ₂ SO ₄		0,002	0,00028	+ 45 } + 65 } + 65 }	+ 58	± 13	+ 69	+ 80
MgSO ₄		0,002	0,00028	+ 57 } + 166 } + 174 }	+ 170	± 7	+ 102	+ 120
CaSO ₄		0,00236	0,000328	+ 230 } + 234 } + 242 }	+ 235	± 20	+ 113	+ 131

haltenen Wasserbad. Es wird mehr zu verdünnende Substanz in einer größeren Pipette verwendet, wodurch der „Leereffekt“ natürlich wesentlich ansteigt. Dieser wird aber nach der Auffassung der Autoren dadurch kompensiert, daß auf der einen Seite des Kalorimeters die Lösung, auf der anderen gleichzeitig dieselbe Menge Wasser aus der Pipette ins Außengefäß gelassen wird. Als Empfindlichkeit geben die Verfasser an 1 mm Galvanometerausgang gleich 0,0009 cal bei einer Genauigkeit der Einzelmessung von etwa 2 mm. Die Messungen sind bei 25° ausgeführt und in Tabelle 6 wiedergegeben. Sie stimmen, besonders wenn man die Verschiedenheit der Temperaturen berücksichtigt, in allen Punkten mit denen von NERNST und ORTHMANN überein. In den beiden letzten Spalten sind die nach der BJERRUMSchen Formel berechneten Werte wiedergegeben, wobei $\frac{dD_0}{dT}$ einmal nach DRUDE (13), einmal nach KOCKEL (23) eingesetzt wurde. Bei 25° sind die hierdurch verursachten Unterschiede nicht sehr groß, dagegen wohl bei 11°. Über den Temperaturkoeffizienten wird weiter unten noch zu sprechen sein. Man sieht, daß die vier Salze KCl, NaCl, LiCl, LiBr in 0,01 normaler Lösung nahezu dieselbe Verdünnungswärme zeigen, während sie bei größeren Konzentrationen nicht einmal dem Vorzeichen nach übereinstimmen. Dagegen wird auch in solchen Verdünnungen noch nicht quantitativ das DEBYE'sche Grenzgesetz erfüllt. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die theoretischen Werte wegen des Faktors $1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT}$ auch nicht sehr sicher sind. KNO₃ dagegen scheint sich erst bei noch viel kleineren Konzentrationen, wie vor allem aus dem Wert in Tabelle 5 a für 0,004 bis 0,002 hervorgeht, dem Verhalten der anderen Salze zu nähern. Die zwei-zweiwertigen Salze zeigen auch bei 0,002 normal noch starke Verschiedenheiten und gehen ebenso wie ZnSO₄ über den positiven theoretischen Wert hinaus.

Im folgenden sollen die Möglichkeiten einer Erklärung dafür besprochen werden, daß die Verdünnungswärmen mancher Salze überhaupt und besonders noch bis zu so kleinen Konzentrationen herab negativ ausfallen. Wie oben gezeigt wurde, liefert die BJERRUMSche Formel in erster Näherung stets positive Verdünnungswärmen. Die Berücksichtigung des Ionenradius kann diese nur verkleinern, aber niemals eine Umkehr des Vorzeichens bewirken. Die erweiterte Theorie von HÜCKEL, über die schon oben ausführlich berichtet wurde, ergibt für die Verdünnungswärme folgendes Resultat¹. Nach (32) für A'' erhält man für die Änderung der Gesamtenergie infolge der Verschiedenheit

¹ Die folgenden Abschätzungen wurden von P. DEBYE in dem in (30I), S. 56, erwähnten Brief an W. NERNST, dessen Verwendung freundlichst gestattet wurde, unter der Annahme $\frac{d\delta}{dT} = 0$ durchgeführt, um an diesem rohen Bilde zu zeigen, daß durch derartige Effekte schon bei recht kleinen Konzentrationen die beobachteten Verdünnungswärmen sogar dem Vorzeichen nach von den berechneten abweichen können.

der Aufladearbeit der Ionen gegen ihr eigenes Potential in der Lösung und bei unendlicher Verdünnung für ein-einwertige Elektrolyte

$$U'' = \frac{N\varepsilon^2}{b} \left[\frac{1}{D_\gamma} \left(1 + \frac{T}{D_\gamma} \frac{dD_\gamma}{dT} \right) - \frac{1}{D_o} \left(1 + \frac{T}{D_o} \frac{dD_o}{dT} \right) \right], \quad (39a)$$

wenn b als temperaturunabhängig angenommen wird. Setzt man D_γ für kleine Konzentrationen nach (31) in der Form an $D_\gamma = D_o(1 - \delta\gamma)$, wo jetzt außer D_o auch δ von der Temperatur abhängig sein kann, bleibt ferner $\delta\gamma \ll 1$ und setzt man für $1 + \frac{T}{D_o} \frac{dD_o}{dT}$ seinen Wert bei 18° mit $-0,315$ ein, so erhält man nach einigen Umrechnungen

$$U'' = \frac{N\varepsilon^2}{b} \left[-0,315 - \frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT} \right] \frac{\delta\gamma}{D_o}. \quad (39b)$$

Setzt man hier für ein-einwertige Elektrolyte $\delta = 6,6$ nach den oben schon besprochenen SACKSchen Messungen und ferner $b = 2 \text{ \AA}$, so bekommt man zahlenmäßig für 18°

$$U'' = 13600 \left[-0,315 - \frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT} \right] \cdot \gamma. \quad (39c)$$

Es wird also die ganze Verdünnungswärme U , solange der Ionenradius noch keine Rolle spielt, für ein-einwertige Salze in Wasser bei 18°

$$U = -1328 \sqrt{\gamma} \left[-0,315 - \delta\gamma \frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT} \right] \left(1 + \frac{3}{2} \delta\gamma \right) \left. \begin{array}{l} \\ + 13600 \left[-0,315 - \frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT} \right] \cdot \gamma. \end{array} \right\} \quad (40)$$

Man sieht, daß die Änderung der DK mit der Konzentration bei der Verdünnungswärme ein der Konzentration proportionales Zusatzglied liefert. Läßt man zunächst $\frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT}$ als klein fort, so bekommt man ein negatives Zusatzglied, das selbst bei Konzentrationen von $0,01$ normal noch imstande ist, die ganze Verdünnungswärme negativ werden zu lassen. Nun braucht aber $\frac{T}{\delta} \frac{d\delta}{dT}$ keineswegs klein zu sein. Diese Größe gibt den Unterschied zwischen dem Temperaturkoeffizienten des Zusatzgliedes zu D_o und dem von D_o selbst. Ist der Unterschied nur etwa 25 vH des Temperaturkoeffizienten von D_o , so kann das Zusatzglied wiederum sein Vorzeichen umkehren und eine vergrößerte positive Verdünnungswärme liefern. Derartige Unterschiede sind durchaus zu erwarten, da nach den früheren Erörterungen schon D_γ selbst sehr kompliziert von den verschiedenartigsten Einflüssen abhängt. Daher scheint es nicht möglich, über den Temperaturkoeffizienten von $D_\gamma - D_o$ irgend etwas auszusagen. Man sieht nur, daß man auf diese Weise, zumal das Zusatzglied stark individuell sein kann, jede Größe der Verdünnungswärme erklären könnte. Es ist schon oben gezeigt, daß die hier angewandte Erklärung beim osmotischen Koeffizienten zu größten Wider-

sprüchen mit der Erfahrung führt. Ferner vermag die Formel nicht zu erklären, daß die negativen Verdünnungswärmen, wie aus Tabelle 4 hervorgeht, mit zunehmender Konzentration stark anwachsen, da bei höheren Konzentrationen, wie HÜCKEL aus der Darstellung der Aktivitätskoeffizienten durch seine erweiterte Formel gefunden hat, 30 bis 100mal kleinere Werte für δ einzusetzen sind, so daß das negative Zusatzglied dann wesentlich an Einfluß verlieren müßte.

Von GROSS und HALPERN (18) ist gezeigt worden, daß man auch durch die Annahme einer Temperaturabhängigkeit von b die Verdünnungswärmen zum Teil erklären könnte. Im VII. Abschnitt werden Überlegungen von ZWICKY mitgeteilt, auf Grund deren er die Behandlung der Verdünnungswärme ankündigt.

BJERRUM hat seine Theorie der Ionenassoziation nicht auf die Verdünnungswärme angewendet. Man könnte wegen der Ähnlichkeit zwischen assoziierten Ionen und undissoziierten Molekülen vielleicht erwarten, daß auch etwas Ähnliches wie eine Dissoziationswärme vorhanden sein müßte, die sich in einer Abkühlung der Lösung bei Verdünnung durch die dabei verursachte Vergrößerung der Dissoziation äußern sollte. Da jedoch die Energien der Ionenpaare mit Hilfe der normalen DK des Wassers angesetzt werden, müssen sie ebenso wie die elektrostatischen Energien der weiter voneinander entfernten Ionen bei der Berechnung der Verdünnungswärme nach (37) den Faktor $1 + \frac{T}{D_0} \frac{dD_0}{dT}$ bekommen und dadurch ebenfalls positive Verdünnungswärmen geben. Nun ist es ja äußerst unwahrscheinlich, daß für die assoziierten Ionen, die sich so nahe kommen, diese DK mit Recht benutzt wird. Es läßt sich aber nicht einmal sicher entscheiden, ob in diesem Falle die Elektrostriktion oder die Richtwirkung überwiegen wird, ob also die DK größer oder kleiner wird. Ebenso wenig läßt sich natürlich mit Sicherheit über die relative Änderung der DK mit der Temperatur aussagen. Es ist zwar zu erwarten, daß infolge der starken Sättigung der Dipole der Einfluß der Temperatur geringer wird, so daß eventuell obiger Faktor für die assoziierten Ionen positiv bleiben und diese eine negative Verdünnungswärme liefern könnten, doch würde es sehr willkürlicher Annahmen bedürfen, wenn man auf diesem Wege die negativen Verdünnungswärmen erklären wollte.

VI. Die NERNSTsche Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Unter Verwendung ganz anderer Gesichtspunkte, als sie der DEBYE-schen Theorie und ihren Ergänzungen stets zugrunde gelegt wurden, ist es dagegen NERNST (31) neuerdings gelungen, zwanglos das Auftreten stark negativer Verdünnungswärmen bei den Messungen von NERNST und ORTHMANN zu erklären und weiterhin auch die Schwierigkeiten, die sich aus der Einführung der Ionenradien ergeben hatten, wenigstens für

die einfachsten Fälle, zu beseitigen. Er geht davon aus, daß die negativen Verdünnungswärmen sich am einfachsten auf Dissoziationswärmen zurückführen lassen, daß also, zumal die der DEBYESchen Theorie zugrunde liegende Hauptannahme der praktisch vollständigen Dissoziation sich keineswegs durch eine genügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment rechtfertigen läßt, im Sinne von ARRHENIUS ein gewisser, nicht unmerklich kleiner Bruchteil der Moleküle in undissoziiertem Zustande in der Lösung vorhanden ist, die sich mit den Ionen nach dem Massenwirkungsgesetz im Gleichgewicht befinden.

Der wahre Dissoziationsgrad läßt sich mit Sicherheit aus den Messungen der Verdünnungswärme und ihres Temperaturkoeffizienten, aber auch aus Gefrierpunktmessungen in gleich zu besprechender Weise bestimmen. Die unvollständige Dissoziation bewirkt jedoch nur einen Teil der auftretenden Abweichungen von den klassischen Gesetzen, die bei vollständiger Dissoziation gelten würden; der Rest läßt sich durch die elektrostatische Wirkung der Ionen aufeinander nach DEBYE erklären. Somit wird der Gültigkeitsbereich der DEBYESchen Theorie, auf deren Grenzen von NERNST bereits in seinem Lehrbuch (Theoretische Chemie 1926, II.—15. Aufl., S. 622) hingewiesen wurde, noch weiter eingeschränkt.

Da in unendlicher Verdünnung vollständige Dissoziation eintritt, muß die Verdünnungswärme ein Glied enthalten, das der Energie entspricht, die beim Verdünnen aufzuwenden ist, um die noch nicht dissoziierten Moleküle in ihre Ionen zu zerspalten. Dazu kommt der DEBYE-Effekt, der bei großen Dissoziationsgraden annähernd so berechnet werden kann, als ob alle Moleküle dissoziiert wären. Ist dann Q die Dissoziationswärme pro Mol, α der Dissoziationsgrad und B der Faktor im DEBYESchen $\sqrt{\gamma}$ -Gesetz, so müßte für die Verdünnungswärme gelten

$$U = -Q(1 - \alpha) + B\sqrt{\gamma}. \quad (41)$$

Da nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \gamma = K$ für Werte von α , die nahe an 1 liegen, $1 - \alpha \sim \gamma$ gesetzt werden kann, so hat man in U ein Glied $\sim \sqrt{\gamma}$ und eins $\sim \gamma$ zu erwarten.

Die Messungen von NERNST und ORTHMANN ließen sich nun tatsächlich in dieser Form darstellen. Jedoch würde die Gültigkeit dieser Formel allein kaum beweisend sein, wenn es nicht gelingen würde, im ersten Glied auf der rechten Seite Q und $1 - \alpha$ einzeln zu berechnen, wenn B bekannt ist. Die getrennte Berechnung des Dissoziationsgrades und der Dissoziationswärme konnte jedoch NERNST mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme durchführen.

Kennt man nämlich den DEBYE-Effekt, so kann man aus den gemessenen Verdünnungswärmen U_1 und U_2 für zwei verschiedene Tem-

peraturen T_1 und T_2 die Größen $Q(1 - \alpha_1)$ und $Q(1 - \alpha_2)$ finden. Aus der VAN'T HOFFSchen Beziehung $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$, wo K die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist, bekommt man durch Integration und Subtraktion

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \ln \frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2} \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} = + \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (42)$$

Aus (42) sowie aus den bekannten Werten für $Q(1 - \alpha_1)$ und $Q(1 - \alpha_2)$ kann man durch sukzessive Näherung, da $\frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2} \cong 1$ ist, die Werte für Q , α_1 und α_2 bekommen.

Die erforderlichen Messungen der Verdünnungswärme bei verschiedenen Temperaturen wurden mit der in Abb. 4 skizzierten Anordnung von NERNST und ORTHMANN durch NAUDÉ (29a) ausgeführt. Zunächst wurden von NERNST, um den einfachsten Fall zu haben, die ein-einwertigen Elektrolyte KNO_3 , NaNO_3 , KCl , NaCl und LiCl in Betracht gezogen. Bei den vier ersten Salzen zeigte sich eine deutliche, bei KNO_3 besonders starke, Abnahme der Verdünnungswärme mit abnehmender Temperatur, also eine Zunahme des Ausdrucks $Q(1 - \alpha)$, wenn zunächst B als von der Temperatur unabhängig betrachtet wird; es nimmt also der Dissoziationsgrad mit abnehmender Temperatur ab, wie es nicht anders zu erwarten war.

Dagegen zeigte es sich, daß LiCl im Gegensatz zu den übrigen Salzen in 0,1 normaler Lösung fast völlig dissoziiert, und die Theorie von DEBYE auf seine positive Verdünnungswärme anwendbar ist. Es wurde die empirische Formel $320\sqrt{\gamma}$ als geeignet gefunden, die gemessenen Verdünnungswärmen bis zur Konzentration von 0,1 normal herauf hinreichend genau darzustellen. Hierbei ist nur das $\sqrt{\gamma}$ -Gesetz der DEBYESchen Theorie als gültig angenommen, dagegen der Faktor, der sich nach BJERRUM zu 418 ergibt, den Messungen angepaßt. Die Übereinstim-

 Tabelle 7. LiCl .

γ	U	$320\sqrt{\gamma}$
0,333	+ 151,5	+ 184,7
0,1	+ 96,0	+ 101,2
0,033	+ 49,8	+ 58,3
0,013	+ 33,0	+ 36,5
0,004	+ 20,9	+ 20,2

mung geht aus Tabelle 7 hervor. Daß die beobachteten Werte bei den höchsten Konzentrationen hinter denen der Formel zurückbleiben, wird auf einen doch noch vorhandenen geringen undissoziierten Bestandteil zurückgeführt. Dem Koeffizienten 320 mißt NERNST keine große Genauigkeit bei, da LiCl bei hohen Konzentrationen Abnormitäten zeigt.

Jedoch ist er, wie im Nachtrag angegeben, auch am weitgehend dissoziierten NaCl von NAUDÉ (29a) bestätigt worden. Die gemessenen Wärmetönungen bei den übrigen Salzen sind mit Hilfe dieses Koeffizienten auf unendliche Verdünnung reduziert worden.

In Tabelle 8 seien die Berechnungen der Dissoziationswärmen und der Dissoziationsgrade bei KNO_3 wiedergegeben. In der Spalte unter

Tabelle 8. KNO_3 .

γ	t	U	U'	Q	$1 - \alpha$
0,333	11,42°	-427	-585	4300	0,136
0,333	18,06°	-353	-511		0,119
0,1	12,32°	-116	-203	3700	0,055
0,1	18,0°	-94	-181		0,049

U befinden sich die gemessenen Wärmetönungen in cal pro Mol und unter U' die durch Subtraktion des nach der Formel $320\sqrt{\gamma}$ berechneten DEBYE-Effekts gewonnenen Werte für $-Q(1 - \alpha)$.

In Tabelle 9 sind die gemessenen und die nach der Formel

$$U = 320\sqrt{\gamma} - 4000(1 - \alpha)$$

berechneten Verdünnungswärmen zusammengestellt. Das Massenwirkungsgesetz erweist sich als gültig, wobei zunächst die Aktivitätskoeffizienten der Ionen gleich 1 gesetzt wurden.

Man sieht die gute Übereinstimmung, die nach NERNST um so höher zu werten ist, als die Verdünnungswärme des KNO_3 für *alle* Konzen-

Tabelle 9. KNO_3 .

γ	$U(\text{beob.})$	$320\sqrt{\gamma}$	$-4000(1 - \alpha)$	$U(\text{ber.})$
0,333	-327	+185	-476	-291
0,1	-76,5	+101	-196	-95
0,033	-14	+58	-68	-10
0,004	+18	+20	-8	+12

trationen sich aus der des LiCl und dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme des KNO_3 sowie dieser selbst bei *einer* Konzentration gewinnen läßt.

Bei diesen Rechnungen wurde der Koeffizient 320 zunächst als von der Temperatur unabhängig angenommen, da er nach der Theorie keinen sehr großen Temperaturkoeffizienten besitzt und beim KNO_3 überhaupt von geringem Einfluß ist. Durch Messungen an LiCl und NaCl hat NAUDÉ (29a) dann später diesen Temperaturkoeffizienten festgestellt. Der Wert 320 nimmt pro Grad um 8 Einheiten zu, was in erster Näherung vernachlässigt werden konnte. In Tabelle 10 sind die unter Berück-

Tabelle 10.

1 Salz	2 Q	3 $1-\alpha; (0^\circ)$	4 $1-\alpha' \text{ (ber.)}; (0^\circ)$	5 $1-\alpha' \text{ (beob.)}; (0^\circ)$	6 $1-\alpha' (100^\circ)$	7 $1-\alpha' (100^\circ)$
KNO ₃	3140	0,07	0,20	0,217	0,17	0,29
NaNO ₃	2750	0,04	0,17	0,154	0,19	0,25
KCl	1680	0,03	0,16	0,161	0,17	0,19
NaCl	3040	0,02	0,15	0,161		
LiCl	—	[0]	[0,13]	[0,13]	0,15	0,15

 $\gamma = 0,1$
 $\gamma = 0,33$

sichtigung dieses Temperaturkoeffizienten von NAUDÉ neu berechneten Zahlen wiedergegeben. Die Dissoziationswärmen ändern sich merklich, die Dissoziationsgrade kaum gegenüber der Rechnung mit dem konstanten Wert 320.

Tabelle 10a. (18°)

Salz	Ausgangskonzentr. in Mol/L	Verdünnungswärme mit $320\sqrt{\gamma}$ auf unendliche Verdünnung korrigiert, pro Mol	$-Q(1-\alpha)$ berechnet	DEBYE-Effekt, nach $320\alpha\sqrt{\alpha\gamma}$ berechnet	Verdünnungswärme, berechnet als Summe von Spalte 4 u. 5
NaCl	1	(-101,6) ¹	-372,2	+272,0	(-100,2)
	0,33	+37,2	-124,1	+174,8	+50,7
	0,1	+55	-37,2	+100	+62,8
	0,04	+57	-15	+64	+49
	0,033	+39	-12	+58	+46
	0,013	+35	-4	+37	+33
	0,004	+19	-1	+20	+19
KCl	0,333	(+31,4)	-133,9	+166,6	(+32,7)
	0,1	+52	-40	+98	+58
	0,013	+33	-5	+37	+32
	0,004	+22	-2	+20	+18
NaNO ₃	0,333	(-128,3)	-287,9	+159,7	(-128,2)
	0,1	+4	-86	+97	+11
	0,033	+22	-29	+57	+28
	0,013	+26	-11	+37	+26
	0,004	+20	-3	+20	+17
KNO ₃	0,333	(-327,3)	-474,8	+146,9	(-327,9)
	0,1	-76	-143	+94	-49
	0,013	+24	-19	+37	+18
	0,004	+18	-6	+20	+14

¹ Die eingeklammerten Zahlen bedeuten, daß aus den Messungen des Temperaturkoeffizienten bei den betreffenden Konzentrationen die Werte für Q berechnet worden sind.

Wird außerdem noch berücksichtigt, daß der DEBYE-Effekt wegen der undissoziierten Moleküle um den Faktor $\alpha\sqrt{\alpha}$ kleiner wird, so ändern sich die Werte für Q wiederum etwas. In Tabelle 10a, die aus der Arbeit von NAUDÉ (29a) entnommen wurde, sind die vollständigen Ergebnisse für NaCl, KCl, NaNO₃ und KNO₃ enthalten. Die Bedeutung der einzelnen Spalten geht wohl zur Genüge aus den Überschriften hervor. Die Übereinstimmung zwischen der 3. und 6. Spalte ist hinreichend gut.

Nach der NERNSTschen Auffassung der Dissoziation ergibt sich auch zwanglos eine Erklärung für das verschiedene Verhalten verschiedener ein-einwertiger Salze bei der Gefrierpunktserniedrigung. DEBYE und HÜCKEL sowie BJERRUM glaubten dies Verhalten auf die stark verschiedenen Ionenradien der einzelnen Salze zurückführen zu können, wobei die ersteren bei manchen Substanzen unmögliche, BJERRUM zwar größere, aber immerhin noch unwahrscheinlich kleine Ionenradien fand. Es ist nämlich nach NERNST zu bedenken, daß infolge der Hydratation und der Elektrostriktion (Theor. Chem., 11.—15. Aufl., S. 447 bzw. 445) jedes Ion mit einer Schale von H₂O-Molekülen umgeben sein wird, so daß sich recht große Ionenradien ergeben sollten. Diese dürften auch keine stark individuellen Verschiedenheiten aufweisen, da die Volumenkontraktion beim Auflösen gleichgebauter Salze nahezu gleich ist. Es müßten also auch die Werte von $1-g$ und damit die Werte des scheinbar undissoziierten Bestandteils $1-\alpha'$ nahezu übereinstimmen, was keineswegs der Fall ist. Nach NERNST sind diese Unterschiede nicht auf die verschiedenen Ionenradien, sondern auf den verschiedenen Dissoziationsgrad zurückzuführen; es ergibt sich der scheinbare Wert $1-\alpha'$ aus dem wahren undissoziierten Bestandteil $1-\alpha$ und der durch den DEBYE-Effekt scheinbar verursachten Abweichung von den klassischen Gesetzen. NERNST nimmt wiederum LiCl als praktisch völlig dissoziierte Normalsubstanz, d.h. $1-\alpha=0$, und extrapoliert den Wert für $1-\alpha'$ in 0,1 normaler Lösung wegen der Anomalie bei höheren Konzentrationen von kleineren Konzentrationen her mit der $\sqrt{\gamma}$ -Formel zu 0,13. Die Werte, die sich durch Addition von 0,13 zu dem wahren undissoziierten Bestandteile für die übrigen Salze ergeben, sind in der vierten Spalte enthalten und mit den in der fünften Spalte gegebenen beobachteten Werten in hinreichender Übereinstimmung.

Es kann also auch auf diesem zweiten, unabhängigen Wege der wahre Dissoziationsgrad bestimmt werden. In der sechsten Spalte sind die aus den allerdings ungenauer gemessenen Siedepunkten berechneten Werte für $1-\alpha'$ angegeben. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Salzen werden kleiner, da die Dissoziation größer geworden ist, treten jedoch bei höheren Konzentrationen (in der siebenten Spalte) wieder deutlicher hervor. Da nach der DEBYEschen Theorie $1-g = \frac{1-\alpha'}{2}$ mit wachsender

Temperatur nach (11a) ein wenig größer werden sollte, weil DT kleiner wird, während bei KNO_3 z. B. nach Spalte 6 und 7 das entgegengesetzte sehr deutlich der Fall ist, hätte man, worauf NERNST ausdrücklich hinweist, das Versagen der Theorie von DEBYE schon längst finden können.

Es möge ferner noch bemerkt werden, daß die NERNSTsche Theorie nichts darüber aussagt, ob die Assoziation oder unvollständige Dissoziation darauf beruht, daß Moleküle im gewöhnlichen Sinne gebildet werden oder darauf, daß sich entgegengesetzt geladene Ionen dicht nebeneinander lagern, wie es BJERRUM annimmt.

VII. Die spezifische Wärme von Elektrolytlösungen.

Vor kurzem hat F. ZWICKY (46) den Versuch gemacht, den Unterschied zwischen der spezifischen Wärme einer verdünnten wässrigen Elektrolytlösung (bis zu Konzentrationen von einigen Mol pro Liter) und der des reinen Wassers auf Grund der von den Ionen auf das Wasser ausgeübten Kräfte zu berechnen. Sind die gelösten Teilchen ungeladen, so wird sich die spez. W. der Lösung nahezu additiv aus der des Wassers und der der gelösten Teilchen je nach der Zahl ihrer Freiheitsgrade zusammensetzen, eine Annahme, die mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung steht.

Bei Elektrolytlösungen dagegen weiß man, daß die spez. W. der Lösung im allgemeinen sogar kleiner ist als die des in ihr enthaltenen Wassers allein. Es muß also die spez. W. des Wassers sich unter dem Einfluß der starken inhomogenen Felder der Ionen ändern. Das geschieht in verschiedener Weise. Erstens zeigt sich, daß durch die elektrische Polarisation in der Umgebung des Ions, die durch Erhöhung der Temperatur allmählich vernichtet wird, die spez. W. etwas erniedrigt wird. Zweitens treten in der Umgebung der Ionen infolge der Elektrostriktion sehr hohe Drucke auf (bis 50000 Atm.). Da die spez. W. des Wassers bei Erhöhung des Druckes kleiner wird, bekommt man hierdurch eine starke Verkleinerung der spez. W. Es zeigt sich, daß dieser Effekt den Hauptanteil zur Verkleinerung der Wärmekapazität des Elektrolyten liefert. Drittens gibt die Vernichtung der Ionenatmosphäre mit wachsender Temperatur einen positiven Beitrag zur spez. W., der aber kaum eine Rolle spielt. Viertens muß Energie aufgewendet werden, um die Hydratation zu vernichten. Die hierdurch verursachte Erhöhung der spez. W. kann nicht berechnet, sondern nur aus dem Vergleich zwischen der Berechnung der übrigen drei Effekte und der Erfahrung erschlossen werden. In manchen Fällen kann hierdurch sogar insgesamt eine Erhöhung der spez. W. bewirkt werden.

Um die Berechnung durchzuführen, geht ZWICKY so vor, daß er sich zunächst die Ionenatmosphäre, ohne an der Lösung sonst etwas zu ändern, dann die Polarisation des Wassers unter Aufrechterhaltung des Überdruckes, dann den Überdruck und zuletzt die Hydratation ver-

nichtet denkt. Durch die dabei zu leistende Arbeit ergibt sich der Unterschied zwischen der freien Energie der Ionenlösung und der derselben Lösung mit ungeladenen Teilchen, und damit durch zweimalige Differentiation nach der Temperatur der Zusatz zur spez. W. Die gesamte spez. W. setzt sich also aus diesem Zusatzglied, dem Anteil der Wassermoleküle und dem Anteil, der durch die ungeladenen Teilchen verursacht wird, additiv zusammen. Die Arbeit zur Vernichtung der Ionenatmosphäre läßt sich nach der DEBYESchen Theorie berechnen, die Arbeit zur Vernichtung der elektrischen Polarisierung unter Annahme eines elektrischen Momentes für das Wassermolekül von etwa $5 \cdot 10^{-19}$ es., das durch den Vergleich mit der Erfahrung bestimmt wird und unter der weiteren Annahme, daß innerhalb einer Kugel mit einem bestimmten Radius die Sättigung vollständig, d. h. keine Temperaturabhängigkeit vorhanden sei. Die Druckverteilung um das Ion herum wird unter Berücksichtigung der gegenseitigen Wirkung der Dipole berechnet. Da sich die Druckabhängigkeit der spez. W. des Wassers aus Messungen des spezifischen Volumens in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, die von BRIDGEMAN (7) ausgeführt sind, nach thermodynamischen Regeln bestimmen läßt, bekommt man die Änderung der spez. W. des Wassers in der Umgebung der Ionen. Es wird auch hier wieder das elektrische Moment pro Molekül zu etwa $5 \cdot 10^{-19}$ es. angenommen. Beim Polarisations- und Kompressionseffekt muß außerdem noch der Einfluß der Konzentration berücksichtigt werden, der dadurch entsteht, daß die Ionenfelder sich gegenseitig überlagern.

Tabelle 11. (20°.)

<i>n</i>	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04
$C - n C_4$ ber.	17,81	17,65	17,36	16,92	16,22
C beob. HCl	17,89	17,77	17,53	17,13	16,43
„ LiCl	17,93	17,845	17,70	17,44	16,97
„ NaCl	17,916	17,85	17,69	17,46	17,18
„ KCl	17,90	17,805	17,61	17,28	16,80
„ RbCl	17,90	17,78	17,57	17,25	—
„ CsCl	17,88	17,756	17,54	17,22	—

Den Vergleich mit der Erfahrung führt ZWICKY an Hand von Messungen von RICHARDS und ROWE (40) an den Alkalichloriden durch. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 11 wiedergegeben. Berechnet ist der Anteil $C - n \cdot C_4$, wo C_4 der Beitrag der Hydratation pro Mol ist, während n -Mole Substanz in n_0 -Mole Wasser gelöst sind und $n + n_0 = 1$ ist. Die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Werten führt ZWICKY auf die Hydratation zurück. Der von der Vernichtung der Ionenatmosphäre herrührende Anteil ist bei der Berechnung fortgelassen, weil er klein ist und bei höheren Konzentrationen unsicher

wird. Die weiteren Vergleiche mit der Erfahrung seien hier nicht wieder gegeben.

Auf Grund obiger Betrachtungen übt ZWICKY in zwei Punkten Kritik an der DEBYESchen Theorie. Die Kompression ist bei der Annäherung entgegengesetzt geladener Ionen stärker als bei Näherung gleichgeladener. Infolgedessen erfährt das Wasser auch eine verschiedene Änderung seiner inneren Energie, die bei der Bestimmung der wahrscheinlichsten Verteilung der Ionen nach dem BOLTZMANNschen Prinzip berücksichtigt werden muß. Er findet noch bei Konzentrationen von 0,01 normal die Energie der Ionenatmosphäre und die in Frage kommende Energieänderung des Wassers von gleicher Größenordnung. Der letztere Effekt nimmt nach seiner Ansicht $\sim \sqrt[3]{\gamma}$ ab, während der DEBYE-Effekt $\sim \sqrt{\gamma}$ abnimmt, so daß sogar das Grenzgesetz geändert werden müßte. Nimmt man die DEBYESche Ionenverteilung als richtig an, so ist bei der Differenz der Aufladungsarbeiten A außerdem der Unterschied der Kompressionsarbeiten bei unendlicher Verdünnung und bei endlicher Konzentration zu berücksichtigen, der jedoch $\sim \gamma^{5/3}$ ist, also für sehr kleine Konzentration wesentlich schneller als der DEBYE-Effekt verschwindet, aber schon bei Konzentrationen von einigen Hundertstel Mol pro Liter Einfluß haben sollte. Die Berechnung der Verdünnungswärme und anderer Eigenschaften von Elektrolytlösungen von den hier gegebenen Gesichtspunkten aus wird für später angekündigt.

Von einem anderen, sehr interessanten Standpunkte aus ist die spezifische Wärme von Elektrolytlösungen von K. BENNEWITZ (2) behandelt worden, doch kann darauf hier nicht eingegangen werden.

Zusammenfassend kann man wohl feststellen, daß die schwierige Aufgabe, das Verhalten der Elektrolytlösungen quantitativ zu berechnen, noch keineswegs als gelöst zu betrachten ist. Das Grenzgesetz der DEBYESchen Theorie wird in dem Sinne, daß es um so besser gelten soll, je verdünnter die Lösungen sind, abgesehen von den Bedenken, die ZWICKY dagegen äußert, wohl allgemein als richtig anerkannt. Die experimentelle Prüfung ist jedoch keineswegs als hinreichend zu bezeichnen, was vor allem daran liegt, daß es bei vielen Erscheinungen erst bei so kleinen Konzentrationen gültig zu sein scheint, daß eine quantitative experimentelle Prüfung wegen der unvermeidlichen Meßfehler zur Zeit nicht möglich ist. Bei etwas größeren Konzentrationen, die noch genauere Messungen gestatten, liefert sowohl der Einfluß des endlichen Ionenradius als auch die Änderung der DK des Wassers durch die Ionen, als auch etwa vorhandene Assoziation annähernd ein Zusatzglied $\sim \gamma$, so daß die Entscheidung zwischen den verschiedenen Effekten nicht leicht ist. Jedoch ist es NERNST gelungen, den Einfluß der unvollstän-

digen Dissoziation oder Assoziation mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärmen getrennt zu erfassen, wobei, wie schon bemerkt, offen bleibt, ob wirkliche Moleküle gebildet werden oder ob sich die Ionen eng nebeneinander lagern, während BJERRUM versucht hat, den Assoziationsgrad in Abhängigkeit vom Ionenradius zu berechnen. Die Beschreibung der Erscheinungen durch Kombination des DEBYE-Effekts mit dem Assoziationseffekt scheint gut zu gelingen, wenn es auch noch vieler Arbeiten bedürfen wird, um in allen Fällen ein vollkommen klares Bild zu gewinnen.

(Abgeschlossen Ende Juni 1927.)

Literaturverzeichnis.

1. BAXTER, W. P.: Prüfung der Theorie durch Löslichkeitsversuche bei höheren Temperaturen. *Journ. of the Americ. chem. soc.* **48**, 615. 1926.
2. BENNEWITZ, K.: Spezifische Wärme der Elektrolyte. Vortrag vor der Bunsengesellschaft, Dresden, Mai 1927. Bericht in *Zeitschr. f. Elektrochem.*
3. BJERRUM, N.: Die Verdünnungswärme einer Ionenlösung in der Theorie von DEBYE und HÜCKEL. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **119**, 145. 1926.
4. — Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluß der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. *Det kgl. danske vidensk. selskab, Math.-fys. Meddelelser VII*, H. 9. 1926.
5. BLÜH, O.: Die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. *Zeitschr. f. Physik* **25**, 220. 1924.
6. — Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Dielektrizitätskonstanten. Bericht. *Physikal. Zeitschr.* **27**, 226. 1926.
7. BRIDGEMAN, P. W.: *Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.)* **48**, 309. 1912/13. Vgl. auch LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen.
8. BRÖNSTEDT, J. N. und BRUMBAUGH, N. J.: Aktivitätskoeffizienten dreiwertiger Ionen in sehr verdünnten Lösungen. *Journ. of the Americ. chem. soc.* **48**, 2015. 1926.
9. — und V. K. LA MER: Der Aktivitätskoeffizient von Ionen in sehr verdünnten Lösungen. *Ebenda* **46**, 555. 1924.
10. DEBYE, P. und HÜCKEL, E.: Zur Theorie der Elektrolyte I. *Physikal. Zeitschr.* **24**, 185. 1923.
11. — Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter Elektrolyte. *Ebenda* **25**, 97. 1924.
12. — und PAULING, L.: Der Einfluß der Änderung der DK auf das Grenzwertgesetz für kleine Konzentrationen. *Journ. of the Americ. chem. soc.* **47**, 2129. 1925.
13. DRUDE, P.: Der elektrische Brechungsexponent von Wasser und wässrigen Lösungen. *Wied. Ann.* **59**, 48. 1896. Vgl. auch LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen.
14. — und NERNST, W.: Über Elektrostriktion durch freie Ionen. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **15**, 79. 1894.
15. FAJANS, K.: Löslichkeit und Ionisation vom Standpunkte der Atomstruktur. *Naturwissenschaften* **9**, 732. 1921.

16. FRIVOLD, O. E.: Der Einfluß der Ionenladung auf das osmotische Verhalten alkoholischer Lösungen. *Journ. phys. chem.* **30**, 1153. 1926.
17. GRONWALL, T. H. und LA MER, V. K.: Über die Ausdehnung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie starker Elektrolyte auf konzentrierte Lösungen. *Science* **64**, 122. 1926.
18. GROSS, P. und HALPERN, O.: Über temperaturabhängige Parameter in der Statistik und die DEBYESche Elektrolyttheorie. *Physikal. Zeitschr.* **26**, 403. 1925.
19. GÜNTELBERG, E.: Untersuchungen über Ioneninteraktion. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **123**, 199. 1926.
20. HARNED, H. S. und ÅKERLÖF, G.: Experimentelle Untersuchungen an wässrigen Lösungen einfacher gewöhnlicher Elektrolyte. *Physikal. Zeitschr.* **27**, 411. 1926.
21. HÜCKEL, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **3**, 199. 1924.
22. — Zur Theorie konzentrierterer wässriger Lösungen starker Elektrolyte. *Physikal. Zeitschr.* **26**, 93. 1925.
23. KOCKEL, L.: Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante wässriger Lösungen von der Temperatur. *Ann. d. Physik* **77**, 430. 1926.
24. KRAMERS, H. A.: Untersuchungen über die freie Energie einer Ionenmischung. *Kgl. akad. van wetensch. te Amsterdam, Proc.* **XXX**, 145. 1927.
25. LANGE, E. und MESSNER, G.: Verdünnungswärmen einiger starker Elektrolyte im Grenzgebiet der DEBYE-HÜCKELschen Theorie. *Naturwissenschaften* **15**, 521. 1927; vgl. auch den Vortrag vor der Bunsengesellschaft, Dresden, Mai 1927. Bericht in *Zeitschr. f. Elektrochem.*
26. LICHTENECKER, K.: Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper. *Physikal. Zeitschr.* **27**, 115. 1926.
27. LUCASSE, W. W.: Aktivitätskoeffizienten von HCl in nichtwässrigen Lösungen. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **121**, 254. 1926.
28. MILNER, S. R.: Das Virial einer Ionenmischung. *Philosoph. mag.* **23**, 551. 1912.
29. MÜLLER, H.: Die Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen. *Physikal. Zeitschr.* **28**, 324. 1927.
- 29a. NAUDÉ, S. M.: Über Verdünnungswärmen. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* 1928.
30. NERNST, W. und ORTHMANN, W.: Die Verdünnungswärme von Salzen bei sehr kleinen Konzentrationen. I. *Ber. d. Berl. Akad.* 1926. 51; II. ebenda 1927. S. 136.
31. — Zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Vortrag vor der Bunsengesellschaft, Dresden, Mai 1927. Bericht in *Zeitschr. f. Elektrochem.*
32. NONHEBEL, G. und HARTLEY, H.: Der Aktivitätskoeffizient und die Überführungszahl von Lösungen von HCl in Methylalkohol. *Philosoph. mag.* **50**, 729. 1925.
33. — — Die MILNERSche und die DEBYESche Theorie der starken Elektrolyte. Ebenda **2**, 586. 1926.
34. NONHEBEL, G.: Die Aktivitätskoeffizienten von wässriger Salzsäure bei extremen Verdünnungen. Ebenda **2**, 1085. 1926.
35. NOYES, A. und BAXTER, W.: Prüfung der Theorie in alkoholischen Lösungsmitteln. *Journ. of the Americ. chem. soc.* **47**, 2122. 1925.
36. ONSAGER, L.: Zur Theorie der Elektrolyte. I. *Physikal. Zeitschr.* **27**, 388. 1926; II. ebenda **28**, 277. 1927.

37. PIKE, S. R. und NONHEBEL, G.: Notiz zur Theorie der Anziehung zwischen Ionen in starken Elektrolyten. *Ebenda* **50**, 723. 1925.
38. RANDALL, M.: Die Gefrierpunktserniedrigung bei unendlicher Verdünnung. *Journ. of the Americ. chem. soc.* **48**, 2512. 1926.
39. — und Mc LAREN WHITE: Der Aktivitätskoeffizient von Elektrolyten aus dem Dampfdruck des Lösungsmittels. *Ebenda* **48**, 2514. 1926.
40. RICHARDS, T. W. und ROWE, A. W.: Eine indirekte Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme verdünnter Lösungen. *Ebenda* **42**, 1621. 1920. — Dies.: Die Verdünnungswärme und die spezifische Wärme verdünnter Lösungen. *Ebenda* **43**, 770. 1921. — Dies.: Die Neutralisationswärme bei verschiedenen Verdünnungen. *Ebenda* **44**, 684. 1922.
41. SACK, H.: Über die DK von Elektrolytlösungen bei geringen Konzentrationen. *Physikal. Zeitschr.* **28**, 199. 1927.
42. SCATCHARD, G.: *Journ. of the Americ. chem. soc.* **47**, 660. 1925.
43. — Die MILNERSche und die DEBYESche Theorie der starken Elektrolyte. *Philosoph. mag.* **2**, 577. 1926.
44. SCHREINER, E. und FRIVOLD, O. E.: Gefrierpunktmessungen an sehr verdünnten Lösungen starker Elektrolyte in Cyclohexanol. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **124**, 1. 1926.
45. WEBB, T. J.: Über die freie Energie der Ionenhydratation und die Elektrostriktion des Lösungsmittels. *Journ. of the Americ. chem. soc.* **48**, 2589. 1926.
46. ZWICKY, F.: Zur Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen. *Physikal. Zeitschr.* **27**, 271. 1926.

Über die Eigenschaften der freien Wasserstoffatome.

Von **K. F. Bonhoeffer**, Berlin.

Mit 6 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Bildungsweisen der freien Wasserstoffatome	201
a) Naszierender Wasserstoff	202
b) Freie Atome im thermischen Gleichgewicht	202
c) Freie Atome in Gasentladungen	204
d) Photochemisch erzeugte freie Atome	205
II. Darstellungsweisen der freien Wasserstoffatome	205
a) Darstellung durch thermische Dissoziation	206
b) Darstellung durch Glimmentladung	207
c) Darstellung durch sensibilisierte Lichtreaktion	208
d) Wasserstoffatome im Lichtbogen	209
III. Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffatoms	210
a) Absorption und Dispersion	210
b) Anregungspotential und Ionisierungsspannung	211
c) Magnetisches Moment	211
d) Wirkungsquerschnitt	213
IV. Vereinigung der H-Atome zu H₂-Molekülen	213
a) Vereinigungsenergie	213
b) Kinetik	215
α) Homogene Vereinigung (Lumineszenzen)	215
β) Vereinigung an festen Oberflächen (Adsorption, Überspannung, Vergiftung)	218
V. Chemische Reaktionen	222
a) Reaktionen mit Metallen	222
b) Reaktionen mit Metalloiden	222
c) Reaktionen mit Wasserstoffverbindungen	225
d) Reaktionen mit Oxyden, Halogeniden usw.	227
e) Reaktionen mit Kohlenstoffverbindungen	228
VI. Schluß	228
Literaturverzeichnis	229

I. Bildungsweisen der freien Wasserstoffatome.

Unter gewöhnlichen Bedingungen ist Wasserstoff ein Gas, das aus zweiatomigen Molekülen besteht. Die freien Wasserstoffatome sind erst in neuerer Zeit dem Experimente zugänglich geworden. Allerdings hat man auf ihre selbständige Existenz schon seit langem aus gewissen chemischen Gründen geschlossen. Die Erfahrungen mit dem sogenannten „naszierenden“ Wasserstoff haben dazu geführt.

a) **Naszierender Wasserstoff.** Wenn Wasserstoff im Verlaufe irgendeiner chemischen Reaktion gebildet wird, so zeigt er währenddessen eine erhöhte chemische Reaktionsfähigkeit. Man hat diese mit einer intermediären Bildung von Wasserstoffatomen in Zusammenhang gebracht. Es handelt sich dabei meist um Wasserstoff, der beim Lösen von Metallen in Säuren oder Basen entsteht oder um solchen, der sich bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen an Kathoden entwickelt¹. Die so entstehenden Wasserstoffatome sind natürlich nur mit einem gewissen Vorbehalt als frei anzusprechen, da sie an dem Metall, an dem sie sich abscheiden, adsorbiert sind; ihre Reaktionsfähigkeit kann daher noch vom Adsorbens abhängen.

Die Verschärfung unserer Vorstellungen vom Verlauf chemischer Reaktionen hat uns dazu veranlaßt, auch bei andern, bei denen ein direkter Nachweis fehlt, das intermediäre Auftreten von freien Wasserstoffatomen anzunehmen, so zum Beispiel bei der Bildung von Bromwasserstoff aus Brom und Wasserstoff im Gasraum² oder vielleicht bei der Chlorwasserstoffvereinigung, die durch Licht³ oder als induzierte Reaktion⁴ ausgelöst wird (bei dieser Reaktion bestehen allerdings noch einige Unsicherheiten). Kürzlich sind bei der Reaktion zwischen gasförmiger H_2SO_4 und festem Na Anhaltspunkte für das Auftreten von atomarem H gefunden worden⁵. Zum Studium der Eigenschaften der freien Wasserstoffatome sind aber diese Systeme meist zu kompliziert und ungeeignet.

b) **Freie Atome im thermischen Gleichgewicht.** Nach dem NERNSTschen Theorem kann man mit guter Näherung das Gleichgewicht zwischen freien Atomen und Molekülen für vorgegebene Temperaturen und Drucke vorausberechnen. Die Bildungswärme des Wasserstoffmoleküls aus den Atomen ist bekannt. Sie beträgt nach spektroskopischen Daten 4,34 Volt = 100,1 Kal. beim absoluten Nullpunkt⁶. Auch über den Verlauf der spezifischen Wärmen sind wir hinreichend genau orientiert. In die Gleichung

¹ Über den Verlauf der Reduktionsreaktionen mit kathodisch entwickeltem Wasserstoff siehe die Arbeiten von F. HABER, Zeitschr. f. physik. Chem. ab 32, 193, 1900 sowie die zusammenfassende Darstellung von F. FÖRSTER: „Elektrochemie wäßriger Lösungen“ im Kapitel: „Elektrolytische Reduktion“. Über zahlreiche organische Reduktionsreaktionen mit naszierendem Wasserstoff orientiert die Zusammenstellung HOUBENWEYL 2, 373.

² BODENSTEIN, M. und LÜTKEMEYER, H.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 114, 208. 1925.

³ NERNST, W.: Theoretische Chemie. 11.—15. Aufl. S. 905.

⁴ V. BOGDANDY, ST. und POLANYI, M.: Naturwissenschaften 15, 410. 1927.

⁵ V. BOGDANDY, ST. und POLANYI, M.: Naturwissenschaften 14, 1206. 1926.

⁶ Siehe S. 214.

$$\ln K_p = -\frac{U_0}{RT} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_p(H_2)}{T} dT + \frac{2}{R} \int_0^T \frac{C_p(H)}{T} dT - i_{H_2} + 2i_H,$$

wobei K_p die Dissoziationskonstante (gemessen in Partialdrucken), U_0 Wärmetönung beim absolutem Nullpunkt, C_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, i die chemische Konstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur ist, kommt eine geringe zahlenmäßige Unsicherheit nur durch die chemische Konstante i hinein. Dies liegt daran, daß das hier eingehende statistische Gewicht des Moleküls und Atoms noch nicht feststeht. Der STERN-WREDESche Versuch¹ legt nahe, für das Atom 2 als statistisches Gewicht anzusetzen; doch bleibt für die Rechnung eine Unsicherheit wegen des eventuell vorhandenen Protonenmomentes sowohl für das Atom wie für das Molekül. Für letzteres geben auch die experimentellen Untersuchungen über Dampfdruck² und Gasgleichgewichte³ noch keine endgültigen Resultate.

Experimentell sind wir über die thermische Bildung von freien Atomen durch zwei ganz verschiedene Methoden unterrichtet, die zu Ergebnissen führen, die unter sich und mit den Forderungen des NERNSTschen Theorems in Übereinstimmung stehen.

Temperaturen, bei denen die Dissoziation bemerkbar wird, werden bei Explosionen von Gasgemischen erreicht. Die Dissoziation verrät sich hier bei Gegenwart von Wasserstoffmolekülen in einem abnormen Anstieg der spezifischen Wärme und des Druckes mit der Temperatur. Die nähere Untersuchung zeigt, daß sich offenbar trotz der kurzen Zeit das thermodynamische Dissoziationsgleichgewicht einstellt. Die Gleichgewichtskonstante gibt WOHL⁴ nach seinen Versuchen in einer Form, die durch die Wahl der statistischen Gewichte von H und H₂ gleich 1 bedingt ist. Wenn man für H, wie oben ausgeführt, 2 setzt, erhält man direkt die WITMERSche Dissoziationswärme innerhalb der Fehlergrenze⁵.

Bei niederen Drucken tritt die Dissoziation bei tieferen Temperaturen ein. LANGMUIR (9—21) hat hier in grundlegenden Arbeiten die Dissoziation an heißen Wolframdrähten studiert. Er gibt als Darstellung seiner Resultate die Dissoziationskonstante in folgender Gestalt (in Anpassung an die durch das NERNSTsche Theorem geforderte Form).

$$\log_{10} K_p = -\frac{21200}{T} + 1,765 \log_{10} T - 9,85 \cdot 10^{-5} T - 0,256.$$

Folgende Tabelle gibt einige so errechnete Werte zur Orientierung (18).

¹ Siehe S. 211.

² SIMON, F.: Zeitschr. f. Physik 15, 312 (1923).

³ EUCKEN, A. und FRIED, F.: Ebenda 29, 36. 1924.

⁴ WOHL, K.: Zeitschr. f. Elektrochem. 30, 49. 1924.

⁵ SIMON, F.: Zeitschr. f. physik. Chem. 123, 383. 1926.

Tabelle I.

T abs.	K_p (Atm.)	T abs.	K_p (Atm.)
300°	$2,63 \cdot 10^{-67}$	2800°	$9,58 \cdot 10^{-3}$
1000°	$5,50 \cdot 10^{-17}$	3000°	$3,30 \cdot 10^{-2}$
1200°	$2,48 \cdot 10^{-13}$	3200°	$9,78 \cdot 10^{-2}$
1400°	$1,04 \cdot 10^{-10}$	3400°	0,256
1600°	$9,81 \cdot 10^{-9}$	3600°	0,598
1800°	$3,42 \cdot 10^{-7}$	3800°	1,24
2000°	$5,93 \cdot 10^{-6}$	4000°	2,56
2100°	$2,02 \cdot 10^{-5}$	4500°	10,9
2200°	$6,18 \cdot 10^{-5}$	5000°	34,7
2300°	$1,71 \cdot 10^{-4}$	6000°	169,0
2400°	$4,36 \cdot 10^{-3}$	7000°	649,0
2500°	$1,04 \cdot 10^{-3}$	8000°	$1,56 \cdot 10^3$
2600°	$2,30 \cdot 10^{-3}$	9000°	$3,03 \cdot 10^3$
2700°	$4,82 \cdot 10^{-3}$	10000°	$5,00 \cdot 10^3$

LANGMUIR hat mit seinem Verfahren viele Eigenschaften der freien Atome klargestellt. Wir werden im folgenden häufig auf diese Arbeiten zurückkommen.

Ist der Wasserstoff in einem anderen Medium gelöst, so hängt die Gleichgewichtskonstante von der Natur desselben ab. In vielen Metallen z. B. Pt, Cu ist schon bei niedrigen Temperaturen völlige Dissoziation erreicht¹.

Es liegt dann nahe, eine erhöhte Dissoziation auch für den an der Oberfläche adsorbierten Wasserstoff anzunehmen und die erhöhte Reaktionsfähigkeit des adsorbierten Wasserstoffs bei katalytischen Reaktionen mit seinem atomaren Zustand zu erklären. Diese Auffassung ist von POLANYI² besonders begründet worden. Wir werden sie indessen hier nicht weiter heranziehen, da diese Atome wegen der Adsorptionskräfte durch die sie gebunden sind, nicht als eigentlich frei angesehen werden können.

c) **Freie Atome in Gasentladungen.** Daß bei Entladungen Wasserstoff in Atome zerlegt werden kann, sieht man an der Emission des Balmerpektrums. Wieviel Atome aber gebildet werden, kann man auf diesem Wege nicht erfahren. Eine sehr wirksame Methode, Wasserstoffatome durch Entladung bei niederem Druck zu bilden, hat WOOD

¹ SIEVERTS, A. und JURISCH, E.: Ber. d. dtsh. chem. Ges. **45**, 221. 1912. — Ders.: Zeitschr. f. physikal. Chem. **77**, 591. 1911. — Siehe auch BORELIUS: Ann. d. Physik **83**, 121 (1927); daselbst weitere Literatur.

² POLANYI, M.: Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 142. 1921. Siehe zu dieser Frage auch die Versuche von KISTIAKOWSKY, G. und TAYLOR, H. S.: Journ. of phys. chem. **30**, 1356. 1926. — Zeitschr. f. physikal. Chem. **125**, 341. 1917.

(35—38) angegeben. Von ihr wird weiter unten noch die Rede sein. An der Wärmemenge, die bei der Wiedervereinigung der Atome frei wird, sowie aus chemischen Reaktionen, kann man schließen, daß ohne Schwierigkeiten Konzentrationen zu erreichen sind, die erheblich größer sind als 20 vH (2). Ebenso zeigt der an den so hergestellten Atomen von WREDE (39) und TAYLOR und PHIPPS (29) durchgeführte Atomstrahlversuch, daß die Konzentrationen recht hoch sein müssen.

Für den Mechanismus der Molekülzerlegung gibt es mannigfache Möglichkeiten. Vorwiegen dürfte der Prozeß, bei dem durch Elektronenstoß ein Molekül in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom zerlegt wird; die überschüssige Energie kann in Translationsenergie der auseinanderfahrenden Atome verwandelt werden und läßt sich dann durch den entstehenden Doppeleffekt nachweisen.¹

Auch im Lichtbogen bilden sich Wasserstoffatome, und zwar wie LANGMUIR (18, 22) zeigen konnte, in hoher Konzentration (s. S. 209).

d) Photochemisch erzeugte freie Atome. Photochemisch können Wasserstoffatome auf verschiedenen Wegen gebildet werden. Z. B. durch Belichtung von molekularem Wasserstoff mit Licht, dessen Wellenlänge kürzer als 850 Å ist. Diese Behauptung ist auf das Aussehen des Absorptionsspektrums gegründet, das von 849.4 Å ab einen kontinuierlichen Verlauf zeigt und einer Dissoziation des Moleküls in ein angeregtes (zweiquantiges) und ein unangeregtes Atom entspricht².

Ein anderer Weg ist der einer sensibilisierten Lichtreaktion. Ein Gemisch von Hg und Wasserstoff wird mit der Linie 2536.7 des Hg bestrahlt (6). Das angeregte Hg stößt mit H₂ zusammen und ein Teil dieser Stöße führt entweder direkt zur Dissoziation oder über den Umweg über die Bildung eines HgH Moleküls und eines H-Atoms³. Die so entstandenen H-Atome lassen sich chemisch nachweisen. Die Stelle des Quecksilbers im 2³P₁-Zustand kann auch der 2³P₀-Zustand vertreten (26, 27). Schließlich läßt sich die Bildung von Wasserstoffatomen bei der photochemischen Jodwasserstoffzersetzung wie sie aus der WARBURG'schen Theorie folgt, nachweisen⁴.

II. Darstellungsweisen der freien Wasserstoffatome.

Nicht alle im vorangehenden geschilderten Bildungsweisen kommen für das Experiment in Frage, wenn es sich um die Herstellung freier Atome handelt. Deswegen seien die bisher benutzten Versuchsanordnungen hier kurz beschrieben.

¹ BLACKETT und FRANCK: Zeitschr. f. Physik 34, 389. 1926; siehe auch HUGHES und SKELLET: Phys. Rev. 30, 11. (1927).

² DIEKE, G. H. und HOPFIELD, J. J.: Zeitschr. f. Physik 40, 299. 1927.

³ COMPTON, K. T. (6) 48, 360. 1924; außerdem siehe Literaturverz. 4.

⁴ BONHOEFFER, K. F. und FARKAS, L.: Erscheint Zeitschr. f. physikal. Chem. 1927.

a) **Darstellung der Atome durch thermische Dissoziation.** Die erste nähere Kenntnis von den Eigenschaften der freien Atome verdanken wir LANGMUIR (14), der diese Methode ausgearbeitet hat. Das Prinzip der Apparatur ist sehr einfach. Sie besteht aus einer Hochvakuumpumpe, einem MAC LEOD-Manometer und einem Glaskolben, in dem ein Wolframdraht elektrisch zum Glühen gebracht werden kann (Wolframfadenslampe). Zwischen Pumpe und Manometer einerseits und Kolben andererseits befindet sich ein U-Rohr, das für Entfernen der Quecksilberdämpfe mit flüssiger Luft gekühlt wird. Der Kolben und Draht wird zunächst ausgeheizt und das Ganze auf Hochvakuum evakuiert. Wird dann Wasserstoff in die Apparatur eingeführt, so tritt je nach dem Druck bei Erhitzen des W -Drahtes früher oder später Dissoziation der Moleküle ein.

Sie äußert sich erstens in einer abnormen großen Wärmeleitung (9, 10, 13) des Gases. Die Tabelle 2 gibt die Abhängigkeit des LANGMUIRSchen Formfaktors s , der durch die Gleichung $W = s \int_{T_1}^{T_2} K dT$ definiert ist (W Wattverlust pro sec, T_2 Drahttemperatur, T_1 Zimmertemperatur, K Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur) und der außer von der Natur des Gases nur von den geometrischen Verhältnissen abhängen soll, in Abhängigkeit von der Temperatur für Stickstoff und Wasserstoff.

Tabelle 2.

	s											
T =	1100°	1300°	1500°	1700°	1900°	2100°	2300°	2500°	2700°	2900°	3100°	3300°
N ₂	1,56	1,37	1,39	1,46	1,53	1,60	1,65	1,68	1,67	1,66	1,64	1,61
H ₂	0,88	0,84	0,86	0,88	0,99	1,06	1,13	1,39	1,84	2,05	3,53	4,60

Während s bei Stickstoff für alle Temperaturen praktisch konstant ist, beginnt bei Wasserstoff über 2000° der abnorme Anstieg.

Daß es sich dabei um eine Dissoziation handelt, wird schon qualitativ nahe gelegt, wenn man bemerkt, daß der Effekt bei niederem Drucke (früher beginnender Dissoziation) deutlicher wird. Die Wärmeabgabe ist bei niederem Druck schließlich größer als bei höherem (s. Tab. 3). Dies zeigt, daß der Grund nicht etwa in einer Bildung einer endothermen Verbindung wie H₃ liegen kann.

Es läßt sich mit guter Näherung die Dissoziationswärme aus dieser Auffassung ableiten, wobei es nicht sehr wesentlich zu sein scheint, was für spezielle Annahmen man über den Mechanismus dabei macht (siehe S. 214).

Zweitens zeigt sich die Dissoziation bei niederen Drucken (10⁻² und 10⁻³ mm) im sogenannten „clean-up“-Effekt. Bei Temperaturen des

Wolframdrahtes zwischen $1300^{\circ} T$ abs. und $2500^{\circ} T$ abs. geht der Druck eines abgeschlossenen Volumens von Wasserstoff allmählich zurück, was durch Adsorption der freien Atome an den Glaswänden erklärt wird (siehe unter Adsorption der Atome). Drittens läßt sich bei niederem Druck die chemische Reaktionsfähigkeit der H-Atome nachweisen und (in beschränktem Maße) studieren (siehe ebenfalls weiter unten).

Bei den beiden letzten Fällen ist Reproduzierarbeit der Verhältnisse nur bei definierten Gefäßwänden und unter Vermeidung von Schliffen

Tabelle 3.

T abs.	Wattverlust pro cm		$\frac{50 \text{ mm}}{760 \text{ mm}}$
	760 mm	50 mm	
1500	4,9	2,6	0,53
1700	6,8	3,4	0,50
1900	8,7	4,2	0,48
2100	10,9	5,8	0,53
2300	13,9	8,2	0,59
2500	17,1	13,2	0,77
2700	23,7	21,0	0,89
2900	33,8	36,3	1,08
3000	51,8	58,0	1,12

und Hähnen möglich. In den Versuchen von LANGMUIR kommt das Gas nur mit Gas und Quecksilber und eventuell bei chemischen Mikrogasanalysen mit Platin in Berührung.

Mit einer andern Anordnung stellten sich K. T. COMPTON¹ und DUFFENDACK² Wasserstoffatome auf thermischem Wege her. Ein W-Ofen, wie er zur Dissoziation benutzt werden kann, ist im Journ. Opt. Soc. 8, 910 (1922) beschrieben.

b) **Darstellung der Atome durch Glimmentladung.** Die Grundlage für diese Methode hat R. W. WOOD (35) gelegt. Der Weg, den er als erster beschritten hat, hat sich als derjenige erwiesen, auf den man in vieler Hinsicht am zweckmäßigsten zur Kenntnis der Eigenschaften der H-Atome gelangt. Er wird hier an Hand einer Anordnung (Abb. 1) dargestellt, die sich im Laufe späterer Arbeiten bewährt hat (1—4).

In dieser Anordnung sollen die im Entladungsrohr erzeugten Wasserstoffatome möglichst weit von der Entladung fortgeführt werden. Sie werden, bevor sie durch Rekombination wieder verschwinden, etwa an der Stelle *R* untersucht.

Das Kriterium, ob man Bedingungen getroffen hat, unter denen viel H-Atome entstehen, ist in erster Linie die Intensität des Balmerspek-

¹ OLMSTEAD, P. S. and COMPTON, K. T.: Pphysical rev. 22, 559. 1923.

² DUFFENDACK, O. S.: Physical rev. 20, 665. 1922.

trums im Entladungsraum. Die Konzentration der H-Atome ist wesentlich bestimmt durch die Beschaffenheit der Glaswände, an denen unter Umständen starke katalytische Vereinigung der H-Atome stattfindet (siehe S. 218). Störungen durch Ionen, die aus der Entladung stammen könnten, kommen im allgemeinen wegen ihrer geringeren Konzentration

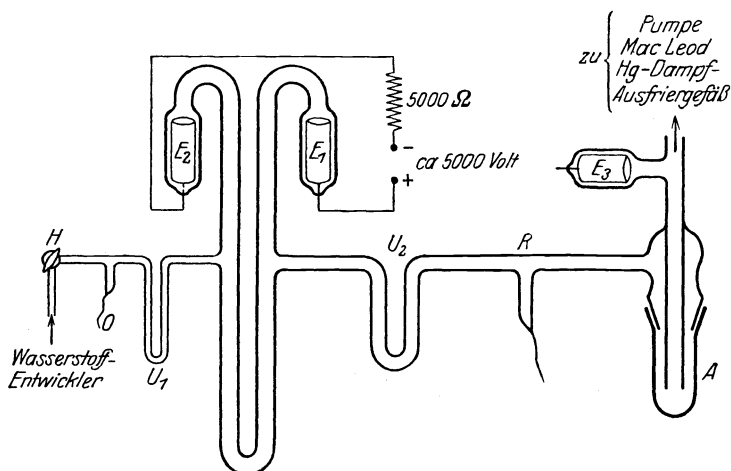


Abb. 1. Der durch den Regulierhahn *H* eintretende sauerstofffreie Wasserstoff ist entweder feucht oder trocken. In letzterem Fall wird ihm in *O* Sauerstoff zugesetzt und der Wasserdampf in *U*₁ ausgefroren. Die Entladungsstromstärke zwischen den Elektroden *E*₁ und *E*₂ beträgt zwischen 100 und 500 Milliampère. Der aus dem Entladungsrohr mit einer Geschwindigkeit von einigen Metern in der Sekunde bei einem Druck von 0,5 mm austretende atomare Wasserstoff kann durch Kühlen von *U*₂ mit flüssiger Luft zerstört werden. Die in *R* ausgeführten chemischen Reaktionen können gasförmige Reaktionsprodukte liefern, die in *A* ausgefroren und analysiert werden. *E*₃ ist eine Hilfelektrode, von der aus Entladungen in die Apparatur zu Reinigungszwecken geschickt werden.

nicht in Frage. Ihre Unwesentlichkeit bei den hier beschriebenen Versuchen wurde besonders dargetan (2). Ebenso kann man die Möglichkeit der H₃-Bildung vor der Hand außer Betracht lassen, da die Existenz dieses Moleküls sich bisher immer als nicht reell erwiesen hat¹.

c) **Darstellung der Atome durch sensibilisierte Lichtreaktion.** Die oben erwähnte Methode von CARIO und FRANCK (6) kommt häufig für die Herstellung von Wasserstoffatomen in Frage. Die ursprüngliche Versuchsanordnung ist wiederum sehr einfach. Mit einer Diffusionspumpe wird ein Quarzrohr, in dem sich einige Tropfen Hg befinden, evakuiert. Durch ein glühendes Pd-Röhrchen wird Wasserstoff eingeführt und der

¹ PANETH, F., KLEVER und PETERS, K.: Zeitschr. f. Elektrochem. 33, 102. 1927.

Druck am MAC LEOD gemessen. Wird jetzt mit dem Licht einer Quecksilberlampe eingestrahlt, deren Linie $2563,7 \text{ \AA}$ nicht selbst umgekehrt ist (Kühlung, Magnetfeld), so beobachtet man bei einem abgeschlossenen Wasserstoffvolumen einen Druckrückgang durch Adsorption der Wasserstoffatome wie im LANGMUIRSchen Versuch. Da die Adsorptionslinie sehr schmal ist, verschwindet der Effekt sofort, wenn bei Selbstumkehr der Kern der Linie in der Emission der Hg-Lampe fehlt. CARIO und FRANCK arbeiteten bei verhältnismäßig niederem Druck (im wesentlichen nicht höher als einige Millimeter). Für manche Zwecke ist es vorteilhaft, erheblich höhere Drucke bis zu Atmosphärendruck zu benutzen. Die Absorptionslinie 2537 \AA wird dann stark verbreitert und die eingestrahelte Energie besser ausgenutzt. Eine solche Versuchsanordnung eignet sich etwa für das Studium der Reaktionsfähigkeit von Wasserstoffatomen in Gasgemischen. Die Abbildung zeigt eine Anordnung aus den Arbeiten von A. L. MARSHALL und H. S. TAYLOR (24, 25, 33, 34).

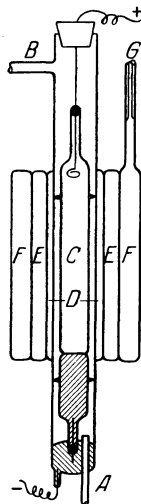
Bemerkt muß zu dieser Methode werden, daß sie in Gasgemischen weniger eindeutige Resultate über den Reaktionsverlauf liefert, da meist unklar bleibt, welcher von den Reaktionsteilnehmern durch Stoß mit Hg (2^3P -Atomen) angeregt wird. Nach der guten Übereinstimmung zu schließen, in der die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse mit den sonst gewonnenen stehen, scheinen aber bis jetzt noch kaum solche Störungen vorgekommen zu sein.

Abb. 2. Eine Wasserkühlung von *A* nach *B* kühlt die Quecksilberlampe *C*, während der evakuierte Raum *D* gestattet, die Temperatur in dem Lichtfilter *E* (Brom-Chlorgemisch) und dem Reaktionsraum *F* unabhängig von der Wassertemperatur zu halten.

Aus MARSHALL, A. L.: Journ. of phys. chem. 30, 37 (1926).

d) Wasserstoffatome im Lichtbogen. Schließlich muß noch eine Methode erwähnt werden, die bereits technische Verwendung gefunden hat (22). LANGMUIR (18) brachte die eben beschriebene lange Lebensdauer der H-Atome, die in der Glimmentladung gebildet werden, in Zusammenhang mit der Tatsache, daß zur Aufrechterhaltung eines Lichtbogens in Wasserstoff von Atmosphärendruck ein extrem hohes Potentialgefälle notwendig ist. Die im stationären Zustand notwendige entsprechend hohe Energieabfuhr kann weder durch Leitung, noch durch Konvektion oder Strahlung, sondern nur durch Wegdiffusion freier Atome geleistet werden.

Der Versuch zeigt, daß ein zwanzig-ampereger Lichtbogen zwischen 6 mm starken *W*-Elektronen, die quer in 10 cm weites Alundumrohr, eingeführt werden, durch welches Wasserstoff strömt, 2—3 mm starke Eisen-drähte in wenigen Sekunden noch in einem Abstand von 3—5 cm durch-



schmilzt. Die Spannung an den Elektroden variiert von 300—800 Volt, der Elektrodenabstand bis zu 2 cm. Das schnelle Schmelzen der Drähte soll teilweise durch die katalytische Vereinigung der freien Atome am Metall verursacht werden. Daß ein Zusammenhang damit besteht, wird besonders durch die Beobachtung nahegelegt, daß auf ähnliche Weise wegen seiner höheren katalytischen Wirksamkeit ein Molybdänstab (Schmelzp. etwa 2800° abs.) leichter zum Schmelzen gebracht wird als ein Quarzstab (Erweichen etwa 1900 abs.). Ist die Deutung richtig, so scheint aus den Angaben von LANGMUIR über die Diffusionsstrecke der H-Atome (mindestens 7 mm) hervorzugehen, daß auch bei Atmosphärendruck sich innerhalb $\frac{1}{10}$ Sekunde das Gleichgewicht nicht völlig einstellt. Das ist einigermaßen überraschend und scheint in gewissem

Gegensatz zu den Erfahrungen der Explosionsmethode zu stehen.

Das technische Interesse liegt nicht im wesentlichen an der hohen Temperatur der H-Atomflamme (LANGMUIR schätzt in Analogie zur Abschätzung von gewöhnlichen Flammentemperaturen aus Reaktionswärme, Temperaturverlauf der spezifischen Wärme und Dissoziationsgrad die Temperatur auf etwa 4000° abs.), sondern in ihrer Freiheit von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

Abb. 3 zeigt einen zur Schweißung im atomaren Wasserstofflichtbogen konstruierten Apparat. Zwischen den zwei W-Elektroden

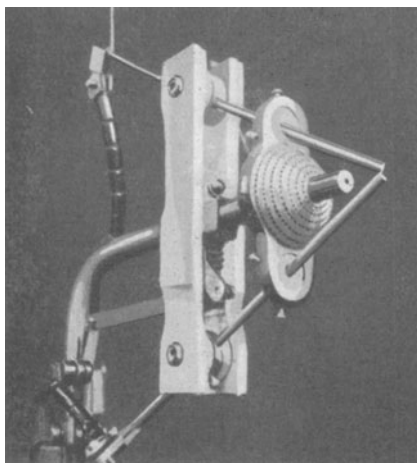


Abb. 3. Aus LANGMUIR: General. Electr. Rev. 29, 153 (1926).

wird ein schneller Strom H_2 hindurch geblasen; durch die siebartigen Öffnungen tritt gleichzeitig ein langsamer Strom Wasserstoff aus, der die Umgebung der erhitzten Stelle mit H_2 bespült und vor Oxydation schützt.

Sonst nur schwierig schweißbare Spezialstähle und andere Metalle werden auf diese Weise mit großer Zuverlässigkeit und hoher Duktilität zusammengeschweißt.

III. Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffatoms.

a) **Absorption und Dispersion.** Das Absorptionsspektrum des Wasserstoffatoms im Normalzustand (auf den wir uns hier beschränken) ist als solches unter definierten Bedingungen noch nicht untersucht. Kürzlich hat LYMAN¹ gelegentlich anderer Versuche die vier ersten Glieder der LYMAN-Serie in Absorption erhalten.

¹ Nature 118, 156. 1926.

Die Dispersion von atomarem Wasserstoff suchte LANGER¹ experimentell zu bestimmen. Er stellte sich das Gas im Entladungsrohr her. Wesentliche Unsicherheit kommt durch die Unkenntnis der Konzentration der H-Atome in die Messungen. Die direkte Bestimmung ist schwierig. Mit Hilfe einer provisorischen Abschätzung, die er unter Zugrundelegung anderer Arbeiten (2) vornimmt und in die erhebliche Unsicherheiten eingehen, erhielt er für $n^2 - 1$ den Wert $1,36 \cdot 10^{-4}$ an Stelle $2,29 \cdot 10^{-4}$, was sich theoretisch (nach der neuen Quantentheorie) aus der Größe des quadratischen Starkeffektes ergibt². Dabei ist n der Brechungsindex für unendlich lange Wellen.

Die Abweichung ist wohl nicht so groß, daß sie als reell angesehen werden muß³.

b) **Anregungs- und Ionisierungsspannung.** Die Anregungspotentiale des atomaren Wasserstoffs wurden von P. S. OLMSTEAD und K. T. COMPTON⁴ gemessen. Bei einem Druck von wenigen Hundertstel Millimeter wurde Wasserstoff in einem Wolframofen auf 2800° erhitzt und so gut wie vollständig dissoziiert. Nach der lichtelektrischen Methode wurde beobachtet, bei welchen Elektronengeschwindigkeiten die Atome zur Strahlung angeregt werden. In direkter Bestätigung der BOHRschen Theorie des Wasserstoffatoms wurden für die sechs ersten Anregungsstufen die Werte 10,15, 12,05, 12,70, 13,00, 13,17, 13,27, 13,54 Volt gefunden.

Die Genauigkeit der Messung schätzen die Verfasser auf 0.05 Volt.

Die Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms wurde von O. S. DUFFENDACK⁵ in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Er beobachtete an einem Niedervoltbogen die Stromspannungskurve in einer Atmosphäre von atomarem Wasserstoff, die er sich durch thermische Dissoziation herstellte. Bei 13,5 Volt setzte die Bogenbildung ein und riß ab.

c) **Magnetisches Moment des freien Atoms.** Das magnetische Moment des freien Atoms wurde gleichzeitig und unabhängig von WREDE (39) im STERNschen Institut und von T. E. PHIPPS und J. B. TAYLOR (29) nach der STERN-GERLACHschen Atomstrahlmethode bestimmt. Beide fanden übereinstimmend ein BOHRsches Magneton; nach der neuen Theorie rührt dieses Moment vom „Spinnimpuls“ des rotierenden Elektrons her. Die Hauptversuche wurden in beiden Fällen mit Wasser-

¹ Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **12**, 639, 644. 1926.

² VAN VLECK, J. H.: Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **12**, 662. 1926.

³ LANGER selbst hat theoretisch den Wert $3,34 \cdot 10^{-4}$ abgeleitet und äußert unter Vorbehalt die Ansicht, daß die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment reell sei.

⁴ Loc. cit.

⁵ DUFFENDACK, O. S.: Physical rev. **20**, 665. 1922.

stoffatomen, die in der Glimmentladung gebildet werden, durchgeführt. Das Verfahren ist beide Male sehr ähnlich. Durch einen Glasspalt (Sp_1) ($0,075 \times 3$ mm bei PHIPPS und TAYLOR, $0,05 \times 3$ mm bei WREDE), der durch Einschmelzen eines Metallbleches und Herauslösen desselben mit

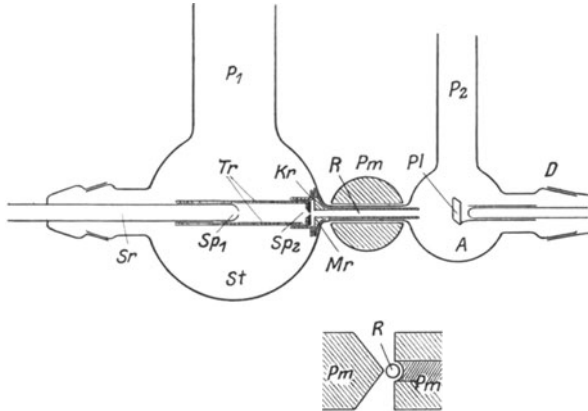


Abb. 4. Der Atomstrahl R wird durch die Spalte Sp_1 und Sp_2 gebildet; an P_1 und P_2 arbeiten schnell ziehende Pumpen. Im Felde des Magneten Pm wird der Strahl R aufgespalten und auf der Platte Pl aufgefangen. Der Strahlraum St und der Auffangraum A stehen nur durch Sp_2 in Verbindung. Die Teile Tr , Kr , Mr dienen zur Montierung und Justierung des Spaltsystems. Nach ERWIN WREDE.

Säure hergestellt wird, tritt der Atomstrahl aus. Ein Metallspalt kann wegen der katalytischen Wirkung auf die Rekombination der Atome hier nicht verwendet werden. Die weitere Versuchsanordnung von WREDE sieht man im einzelnen in Abb. 4.



Abb. 5.
Nach ERWIN WREDE.

Die Atome wurden durch ihre reduzierende Wirkung auf ein Molybdänoxyd-Silbernitratgemisch nachgewiesen. Abb. 5 zeigt eine Aufnahme von E. WREDE. Der einfache Strich kennzeichnet die Stelle, wo die H-Atome auftrafen wenn kein Feld eingeschaltet war (die Auffangfläche ist zu diesem Zweck etwas gedreht). Aus dem Abstand der beiden Linien ergibt sich eine Aufspaltung des Strahles im inhomogenen Feld, die einen Magnetton entspricht und mit den Forderungen der Theorie für einen Dublett S-Term in Einklang steht.

Qualitativ ist von PHIPPS und TAYLOR auch an den LANGMUIRSchen Atomen ein magnetisches Moment festgestellt worden. Quantitative Messungen sind wegen der verschiedenen thermischen Geschwindigkeiten der Atome hier erschwert.

d) **Wirkungsquerschnitt des freien Atoms.** R. G. J. FRASER¹ hat kürzlich einen Versuch unternommen, um den Wirkungsquerschnitt des freien H-Atoms in Abhängigkeit von seiner Orientierung im Raum zu studieren. Eine anschauliche Vorstellung vom BOHRschen Atommodell ließe erwarten, daß der Durchmesser bei einem Schnitt in der Ebene der Planetenbahn des Elektrons viel größer ausfiele, als in einer dazu senkrechten. Daß eine solche Auffassung eine Überbeanspruchung der Modellvorstellung darstellt, ging schon aus früheren Versuchen hervor². FRASER führt nun den experimentellen Beweis, daß der Querschnitt un-

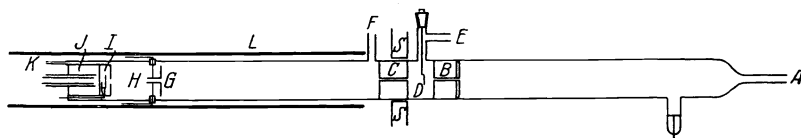


Abb. 6. *AB* Entladungsrohr. *B* und *C* geerdet als Kathode. *E* und *F* Ansatzstelle zweier Pumpen. *A* und *K* Gaszuleitung. *C* und *S* Schutzschirm gegen magnetische Störungen von dem Solenoid *L*, das das magnetische Feld zur Richtungsquantelung des Strahles herstellt. *H* Kondensator zum Entfernen der Ionen. *G* Messingdiaphragma. *J* Thermosäule zum Auffangen des Strahles. *D* Klappe. Nach R. G. J. FRASER.

abhängig von der Orientierung des H-Atoms ist. Zur Richtung der H-Atome verwendet er die eben beschriebene Richtungsquantelung im Magnetfeld.

Der Atomstrahl wird aus einem Kanalstrahl hergestellt, dessen geladener Anteil durch ein elektrisches Feld entfernt wird. Durch ein Solenoid wird der Strahl richtungsgequandelt. Wenn sich dabei die Elektronenbahnebenen senkrecht zur Strahlrichtung orientieren und dieses eine Erhöhung des Wirkungsquerschnittes und damit der Stoßzahl mit den Molekülen des Restgases bewirkt, so müßte ein größerer Teil der Neutralatome als sonst durch Ionisation bei diesen Stößen verloren gehen. Es zeigt sich aber, daß die Stoßzahl und somit der Wirkungsquerschnitt innerhalb der Meßgenauigkeit (2—3 vH) von der Orientierung unabhängig ist.

Die SCHRÖDINGERSche Theorie gibt dafür ein anschauliches Bild; die Eigenfunktion der Differentialgleichung ist für den Normalzustand des Wasserstoffatoms von kugelsymmetrischer Gestalt (unter Nichtberücksichtigung des Elektronenmagnets). In elektrischer Beziehung ist also das H-Atom kugelsymmetrisch.

IV. Vereinigung der H-Atome zu H₂-Molekülen.

a) **Vereinigungsenergie.** Zur Bestimmung der Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls gibt es mehrere völlig unabhängige Methoden,

¹ FRASER, R. G. J.: Proc. of the roy. soc. of Amsterdam 114, 212. 1927.

² SCHÜTZ: Zeitschr. f. Physik 38, 859. 1926.

deren Ergebnisse miteinander in bester Übereinstimmung stehen. In erster Linie ist die spektroskopische von WITMER und DIEKE-HOPFIELD zu nennen, die die größte Unmittelbarkeit und Genauigkeit besitzt. Aus der bandentheoretischen Analyse von WITMER¹ kennt man die Energie der Kern-Schwingungszustände des Moleküls im Normalzustand bis fast zu der Stelle der Dissoziation. Indem man eine energetisch bedeutungslose Extrapolation bis zur Stelle selbst ausführt, erhält man unter der Annahme, daß die auseinanderfahrenden Teile normale Atome sind, unmittelbar die Dissoziationswärme beim absoluten Nullpunkt zu 4,34 Volt = 100,1 Kal. (obere Grenze 105,2 Kal. untere Grenze 94,6 Kal.). Die letztere Annahme erscheint von vornherein natürlich und hat sich auch in ähnlichen Fällen bewährt.

Weiter haben DIEKE und HOPFIELD² in ganz analoger Überlegung für ein H₂-Molekül mit angeregtem Elektron gezeigt, daß zwei Bandensysteme existieren, deren Terme bei starken Kernschwingungen schließlich in die eines angeregten Atoms und eines normalen übergehen. Da man die Energie eines angeregten (zweiquantigen) H-Atoms kennt, ergibt sich auch hieraus die Dissoziationswärme und zwar zu 4,34 Volt ± 0,1 Volt bzw. nach einer Berechnung aus dem Einsetzen des Kontinuums 4,38 Volt.

Praktisch das gleiche Resultat liefert die Explosionsmethode, deren Prinzip bereits oben erwähnt wurde. Man findet mit ihr den Wert 95 Kal.³ oder mit Berücksichtigung des statistischen Gewichtes zwei für das Wasserstoffatom einen etwas höheren Wert, der sich mit dem WITMERSCHEN deckt. Angesichts der vielen Variablen, die in die Rechnung eingehen, wäre eine etwas weniger gute Übereinstimmung auch nicht verwunderlich. Die Übereinstimmung ist besser als man sie vielleicht von vornherein erwarten sollte.

LANGMUIR (13, 19—21) hat als erster einen Wert für Dissoziationswärme angegeben. Er hat aus seinen Versuchen für die Dissoziationswärme zunächst 130 Kal., dann 84 Kal. und 97 Kal. abgeleitet; ISNARDI mit stark vereinfachter Berechnung 95 Kal. Die Größenordnung wird also offenbar auch hier gut getroffen.

BODENSTEIN und JUNG⁴ berechnen aus der Kinetik der Bromwasserstoffbildung 107 ± 3 Kal. Die Ableitung geschieht unter der Voraussetzung, daß die Reaktion $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$ für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist und sich ihre experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit durch eine Aktivierungswärme deuten läßt, die gerade gleich ihrer Wärmetönung ist.

¹ WITMER, E. E.: Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **12**, 238. 1926; Physical rev. **28**, 1223. 1926.

² DIEKE, G. N. und HOPFIELD, J. J.: Zeitschr. f. Physik **40**, 299. 1927.

³ WOHL, K.: Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 49. 1924.

⁴ BODENSTEIN, M. und JUNG, G.: Zeitschr. f. physikal. Chem. **121**, 127. 1926.

Schließlich besteht noch die Möglichkeit einer Abschätzung der Energie aus den Spektren der Chemilumineszenzen (3), die man mit atomarem Wasserstoff erhalten kann. So zeigt sich, daß man die OH-Gruppe, deren Anregungsenergie 92 Kal. beträgt, damit wohl noch anregen kann, nicht aber die Linie $2537 \text{ \AA} = 112 \text{ Kal.}$ des Quecksilbers¹. Danach kann man mit gewissem Vorbehalt vermuten, daß die Dissoziation zwischen 92 und 112 Kal. liegt.

Leider hat es sich nicht als möglich erwiesen, aus Ionisierungsspannungsmessungen nach der Elektronenstoßmethode ein Verfahren zur Dissoziationswärmenbestimmung zu machen, wie es zuerst den Anschein hatte. Der primäre Prozeß besteht hier stets in einer Molekulationenbildung. Das Auftreten von Atomionen hat sich auf Störungen zurückführen lassen, die auf einer sekundären Energieübertragung auf das Molekulation beruhen².

b) **Kinetik.** a) *Homogene Vereinigung.* Auf welche Weise eine chemische Reaktion wie die Vereinigung zweier Wasserstoffatome vor sich geht, darüber hatte man bis vor kurzem keine Vorstellung. Im allgemeinen galt es für ausgemacht, daß solche Reaktionen sehr schnell verlaufen. Diese Ansicht hat sehr dazu beigetragen, die direkte Inangriffnahme des Studiums freier Wasserstoffatome schwierig erscheinen zu lassen. Es gab nur eine, vielleicht vergleichbare Assoziationsreaktion, nämlich $2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, über deren Verlauf man experimentelle Anhaltspunkte hatte und diese zeigte in der Tat eine sehr große Geschwindigkeit. GRÜNEISEN und GOENS³ hatten nach der NERNSTschen Methode durch Schallgeschwindigkeitsmessung in dissoziierenden Gasen festgestellt, daß die Gleichgewichtseinstellung praktisch in einer Zeit erfolgt, die kleiner als $\frac{1}{10000}$ Sekunde ist.

Falls man bei reaktionskinetischen Überlegungen die Geschwindigkeit solcher Reaktionen vom Typus $2 A = A_2$ brauchte, so war es üblich anzunehmen, daß (bis auf einen kleinen „sterischen“ Faktor), die Reaktion bei jedem Stoß erfolgreich sei.

Diese Tatsache schien durch eine Beobachtung WOODS (35) in Frage gestellt, der bemerkte, daß die entstandenen Wasserstoffatome über meßbare Strecken von der Erzeugungsstelle fortdiffundierten. Als sich später mit Hilfe einer chemischen Methode die Möglichkeit ergab, das Verschwinden der Wasserstoffatome infolge von Molekulation quantitativ zu verfolgen, fand man eine Beständigkeitsdauer der freien Atome bei einem Druck von einigen Zehnteln Millimeter von mindestens ein Drittel Sekunde. Die Messung erfolgte durch Ermittlung der Schwefelwasserstoffbildung, die bei der Reaktion zwischen festem Schwefel und Wasserstoffatomen eintritt (2). Weitere Beobachtungen bei der Brom-

¹ Über das Auftreten der Hg-Linie in anderem Zusammenhang siehe S. 222.

² DORSCH und KALLMANN: erscheint Zeitschr. f. Physik.

³ GRÜNEISEN und GOENS: Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1924.

wasserstoffbildung aus Bromdampf ergaben sogar über eine Sekunde als Lebensdauer. Das heißt aber, daß nur höchstens jeder millionste Stoß zwischen zwei freien Atomen zur Vereinigung führt. Zur Deutung dieses Verhaltens wurde die Hypothese vorgeschlagen, daß bei einem gewöhnlichen Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen im allgemeinen überhaupt keine Vereinigung erfolgt, daß es vielmehr erst in Gegenwart eines dritten Moleküls dazu kommt (2).

Diese Auffassung wäre mit der Größenordnung der Lebensdauer der H-Atome bei diesen Drucken verträglich und würde die vielfach fehlgeschlagenen Aktivierungsversuche des Wasserstoffs bei hohen Drucken verständlich machen, da bei diesen die Rekombination sehr schnell wird und so keine große Anreicherung zustande kommt. Man kann sich nach den neueren Vorstellungen etwa folgendes Bild machen. Aus dem Wege wie die Dissoziationswärme nach WITMER und DIEKE-HOPFIELD aus den Schwingungstermen des Moleküls abgeleitet wird, kann man entnehmen, daß nach erfolgtem Zusammentritt zweier normaler Atome zum normalen Molekül die Elektronenkonfiguration nicht geändert ist. Falls also mit der Vereinigung zweier normaler Atome Ausstrahlung verbunden sein sollte, so kommt ein Elektronensprung nicht in Frage, sondern nur Übergänge, die von einem hinsichtlich Rotation und Schwingungsquantenzahl ungequantelten Zustand zu den Zuständen des vereinigten Moleküls führen. Bei nicht polaren Molekülen verschwindet aber in erster Näherung die Intensität dieser Strahlung (Abwesenheit des Rotationsschwingungsspektrums), so daß wir in unserem Falle (bei Abwesenheit äußerer Felder) davon absehen können. In anderer Weise ausgedrückt, der Dissoziationszustand eines H_2 -Moleküls ist nur ein Extremfall eines stark schwingenden oder rotierenden nichtpolaren Moleküls und daher wie dieser metastabil, so daß er nicht unter Ausstrahlung in den Normalzustand zurückkehrt. Fällt aber die Möglichkeit der Ausstrahlung fort, so kommt man nach BORN und FRANCK¹ mit Energie und Impulssatz in Schwierigkeiten, wenn man eine glatte Assoziation im Zweierstoß annimmt. Denn die aus den Erhaltungssätzen resultierende innere Energie des entstehenden Gebildes wird im allgemeinen nicht mit den quantenmäßig erlaubten Zuständen des Moleküls übereinstimmen. Auch der Drehimpuls wird vor der Vereinigung nicht gequantelt sein. Wenn man von den sehr seltenen Fällen absieht, wo dies doch (innerhalb der Unschärfe der Quantenzustände) der Fall ist², so kann auf diesem Wege keine Vereinigung zustande kommen.

Anders liegt es beim Dreierstoß. Hier kann das intervenierende Molekül entweder durch sein Feld das Strahlungsverbot für den Prozeß

¹ BORN, M. und FRANCK, J.: Zeitschr. f. Physik 31, 411. 1925.

² Siehe dazu POLANYI und WIGNER: Ebenda 33, 429. 1925 und FRANCK und JORDAN: Letztes Kapitel. Berlin: Julius Springer.

aufheben, oder selbst durch Aufnahme von Energie und Impuls für die Herstellung des gequantelten Zustandes sorgen.

Unabhängig von dieser Veranlassung, die durch Einführung der Quantentheorie entsteht, ist die Theorie der Molekülbildung durch Dreierstoß schon früher aus Gründen der klassischen Theorie herangezogen worden, auf die hier nur der Kürze halber nicht eingegangen werden kann. Insbesondere ist dies von BOLTZMANN, JEANS und HERZFELD geschehen.

Ist die hier zugrundegelegte Auffassung richtig, daß es für ein häufigeres Zustandekommen der Vereinigung im wesentlichen nur an Stoßpartnern fehlt, die durch Energieentziehung während des Stoßzustandes das Wiederauseinanderfliegen der Atome verhindern, so sollte man erwarten, daß auch im nicht zur Vereinigung führenden Zweierstoßzustand für die Atome das Minimum der potentiellen Energie durch die Dissoziationswärme des Moleküls gegeben ist. Das heißt aber, daß dadurch die SUTHERLANDSche Konstante bestimmt ist (Größenordnung 10^4 statt 10^2 , wie gewöhnlich) und die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung von atomarem Wasserstoff für ein Gas abnorm hoch sein muß. Dies sollte sich ohne übermäßige experimentelle Schwierigkeit prüfen lassen.

Mit dieser Dreierstoßauffassung ist folgende Beobachtung verknüpft worden (4). Wird Na-Dampf dem Strom des atomaren Wasserstoffs zugemischt, so wird die D-Linie emittiert. Die naheliegende Erklärung ist die, daß durch Rekombination zweier Wasserstoffatome das Natriumatom im Dreierstoß angeregt wird. Dies wäre die exakte Umkehr des von CARIO und FRANCK beschriebenen Versuchs (siehe S. 205 u. 208). Ebenso wenig aber wie dort der Zerfall des Moleküls im Augenblick des Stoßes nachgewiesen ist, ist hier die Bildung im „Dreierstoß“ nachgewiesen.

Es besteht hier wie dort immerhin die Möglichkeit, daß der Prozeß über eine chemische Reaktion (in unserem Falle NaH-Verbindung) läuft. Auffallend ist, daß eine Emission höherer Glieder der Na-Hauptserie, die nach Kenntnis der Dissoziationswärme des H_2 -Moleküls möglich sein sollte, nicht auftritt. Ebenso wenig das blaue Dublett bei Cäsiumdampf. Kürzlich ist dieser Befund von MOHLER (28) bestätigt worden¹. Ein Argument gegen die Dreierstoßauffassung braucht in dieser Selektivität wohl nicht gesehen zu werden. Die Cd-Linie wird angeregt (28), nicht aber auf diesem Wege die Linie 2537 \AA des Hg².

Im Ultraviolett liegt eine Bande, die vom atomaren Wasserstoff, der im Woodschen Rohr hergestellt ist, stets angeregt wird. Es ist dies die sogenannte ultraviolette Wasserdampfbande, deren Träger die freie Hydroxylgruppe ist. Die OH-Gruppe wird in der Entladung gebildet und hat bei diesen Drucken offenbar eine solche Beständigkeit, daß sie

¹ Die weiteren negativen Befunde von MOHLER bei Mg, Th, Zn stehen in Übereinstimmung mit unveröffentlichten Versuchen des Verfassers.

² Siehe jedoch S. 222.

mit den freien Wasserstoffatomen abgesaugt wird. Ihre Gegenwart rührt von den geringen Mengen Wasserdampf oder Sauerstoff her, die absichtlich dem Gase zugesetzt werden. Ihre Anregung erfordert, wie früher erwähnt, 92 000 Kal., die wahrscheinlich von der Vereinigung der H-Atome geliefert werden.

β) Vereinigung an festen Oberflächen. Die Schwierigkeiten beim Experimentieren mit H-Atomen rühren viel weniger von ihrer schnellen Rückvereinigung im Gasraum, als von einer solchen an festen Oberflächen her. Die Schnelligkeit des Verschwindens der Wasserstoffatome wird bei den üblichen Anordnungen durch diesen Prozeß bestimmt. Wie wir weiter unten sehen werden, ist die Adsorbierbarkeit der Wasserstoffatome dabei die Voraussetzung.

Man wird von vornherein wegen des „ungesättigten Charakters“ der freien H-Atome eine starke Adsorbierbarkeit erwarten können. Es besteht nämlich ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Adsorptionspotential und der „SUTHERLANDSchen Konstanten“ C . Diese hängt aber, wie im letzten Abschnitt ausgeführt, direkt mit der Dissoziationswärme zusammen. Ist C , wie dort abgeschätzt, etwa 100 mal so groß für das H-Atom als z. B. für Argon, so ist das Adsorptionspotential etwa 10 mal so groß, d. h. Wasserstoffatome werden ungefähr so gut adsorbiert wie Argonatome bei 10 mal so niedriger absoluter Temperatur.

Die Tatsache, daß die extreme hohe Adsorbierbarkeit der H-Atome experimentell festgestellt ist, zeigt, daß es nicht zulässig ist, die Molekülbildung durch VAN DER WAALSSche Kräfte nur auf Moleküle geringer Dissoziationsenergie zu beschränken².

Quantitativ ist über die Adsorption sehr wenig bekannt. Gleichgewichte sind in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten überhaupt nicht untersucht. LANGMUIR zeigte, daß, wenn Wasserstoffatome bei Zimmertemperatur auf Glasflächen treffen, sie zum Teil dort festgehalten werden. Dies äußert sich in dem bekannten clean up effect. Unter den günstigsten Umständen werden aber höchstens $\frac{1}{7}$ aller erzeugten Atome (berechnet aus dem Wärmeverlust des Glühdrahtes) adsorbiert; der Rest verwandelt sich in Moleküle. Bei Zimmertemperatur belädt sich nur ein geringer Bruchteil der Glasoberfläche mit Atomen; weitere Atome, die auf die Oberfläche auftreffen, werden wieder verdampft, bevor sie zur Rekombination gelangen. Ist die Oberfläche eines Glasrohres in diesem „Sättigungszustand“, so können freie Wasserstoff-

¹ EUCKEN, A.: Verhandl. d. phys. Ges. 16, 345. 1914.

² Eine eigentliche VAN DER WAALSSche Konstante a , mit welcher auch das Adsorptionspotential häufig in Verbindung gebracht wird, existiert für ein solches atomares Gas nicht. Für ein solches Gas ist vielmehr charakteristisch, daß sich seine Teilchen nicht wie voneinander unabhängige Kraftzentren gegenseitig anziehen, sondern z. B. zwei in Wechselwirkung stehende Teilchen auf ein drittes viel geringere Anziehungskräfte ausüben.

atome hindurch passieren. Bei der Temperatur der flüssigen Luft aber ist die Glasoberfläche vollständig mit H-Atomen bedeckt. Weitere H-Atome rekombinieren mit bereits adsorbierten, so daß durch ein Glasrohr, das mit flüssiger Luft gekühlt ist, atomarer Wasserstoff nicht hindurch gehen kann. Dagegen scheinen Eiswände bei dieser Temperatur, wie man aus Versuchen von HANSEN¹ entnehmen kann, nicht so stark zu adsorbieren.

An Metallen ist die Adsorption sehr stark, was ja verständlich ist, da ja schon im Gleichgewicht mit molekularem Wasserstoff von gewöhnlichem Druck manche Metalle teilweise mit adsorbierten H-Atomen beladen sind. Direkt ist sie allerdings wohl kaum gemessen worden, doch kann man aus der Kinetik der H₂-Zersetzung an heißen Wolframdrähten entnehmen, daß noch bei 1500° Druck ein merklicher Teil der Oberfläche bedeckt sein muß. Bei höheren Temperaturen ist jedoch die Oberfläche blank (21).

Die starke katalytische Wirksamkeit auf die Vereinigung der H-Atome spricht aber am deutlichsten für ihre Adsorptionsfähigkeit Wasserstoffatomen gegenüber. Daß für die Katalyse Adsorption der Atome Vorbedingung ist, kann man, ohne auf Überlegungen allgemein chemischer Natur zurückzugehen, direkt den Versuchen entnehmen. Die Wirksamkeit der Wände ist nämlich, wie man durch Überschlagsrechnung feststellt, so groß, oder anders ausgedrückt, es werden in der Zeiteinheit so viel Atome in Moleküle verwandelt, daß ein bloßer zufälliger Zusammenstoß zweier aus dem Gasraum kommender Moleküle nicht annähernd häufig genug stattfindet, um den Umsatz zu erklären. Es muß daher ein freies Atom mit einem bereits adsorbierten zusammenstoßen und als vereinigt Molekül die Fläche verlassen, wie es oben auseinandergesetzt wurde. Die katalytische Wirksamkeit hat sich sowohl vom Wandmaterial wie von der Reinheit der Oberfläche als sehr abhängig erwiesen. Man beobachtet die verschiedene Wirksamkeit entweder spektroskopisch, indem man das zu untersuchende Material in eine Entladung, in welcher H-Atome gebildet werden, einführt und das Intensitätsverhältnis von Bahmerspektrum zu Viellinienspektrum in seiner Umgebung untersucht (WOOD). Oder man vergleicht die Temperatur, auf die sich die katalysierende Substanz ceteris paribus im Strom des atomaren Wasserstoffs erhitzt. Dabei kann man eventuell die Substanz direkt an der Kugel eines Thermometers anbringen. Die Temperaturdifferenzen sind sehr erheblich, z. B. bei

Pd 340°, Ag 278°, Cu 258°, Pb 142°.

Auf diese und ähnliche Weise findet man, daß die Metalle etwa in folgender Reihenfolge an katalytischer Wirksamkeit abnehmen (2).

Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb.

¹ HANSEN, G.: Ann. d. Physik 78, 558. 1925.

Es fällt nun auf, daß sich die Metalle in derselben Reihe ordnen, wenn man sie hinsichtlich der an ihnen auftretenden kathodischen Überspannung bei Elektrolysen vergleicht. Bei der elektrolytischen Entwicklung von Wasserstoff an Metallkathoden ist im allgemeinen zur Aufrechterhaltung der Gasentwicklung eine höhere Spannung erforderlich, als es dem reversiblen Verlauf des Vorgangs entspricht. Diese Überspannung ist schon früh in Zusammenhang gebracht worden mit Hemmungen, die den primär abgeschiedenen Atomen bei ihrer Vereinigung zu Molekülen entgegentreten. In diesem Sinne sollten Metalle mit niedriger Überspannung gut, solche mit hoher schlecht katalysieren und gerade das wird hier beobachtet. Es ist dies also eine starke Stütze für diese Auffassung von der Überspannung.

Als weitere katalytische wirksame Substanzen seien die Oxyde der Erdalkalien und der dreiwertigen Elemente Al, Cr, Fe genannt. Auch unglasiertes Porzellan oder Schliffstellen von Glas katalysieren. Wesentliche Unterschiede zwischen Quarzglas und gewöhnlichem Glas sind nicht festzustellen. Schon so geringe Mengen wie 10^{-8} g Silber auf Glasflächen von etwa 1 qm lassen thermisch bequem ihre katalytische Wirksamkeit nachweisen (2). Der große Einfluß, den Sauerstoff auf das Emissionsspektrum einer Wasserstoffentladung ausübt, ist auch mit den katalytischen Wirkungen in Zusammenhang gebracht worden. Er besteht darin, daß Sauerstoffzusatz (von einigen Prozent) das Atomspektrum sehr verstärkt und daß in absolut sauerstofffreiem Wasserstoff das Atomspektrum fast überhaupt nicht auftritt (WOODSche Anordnung). In Anschluß an LANGMUIR erklärt man das dadurch, daß Sauerstoff die Wandoberflächen vergiftet und so die katalytische Rekombination der Atome verhindert. Daß wirklich bei Sauerstoffzusatz die Atomkonzentration steigt, und daß dies nicht spektroskopisch vorgetäuscht wird, sieht man am direktesten durch chemische Konzentrationsbestimmung (1).

Tabelle 4.

Zugesetztes Br ₂ in ccm	Übriggebliebenes Br ₂ in ccm	Umgesetztes Br ₂ in ccm	Umsatz in Prozenten	O ₂ Gehalt in Prozenten
35,4	17,88	17,52	49,5	1
36,4	12,05	24,35	67,5	2
35,5	9,8	25,7	72,5	5

Bromdampf wurde den Wasserstoffatomen, die in einer Entladung erzeugt worden waren, zugesetzt. Die angegebenen Kubikzentimeter sind umgerechnet auf Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. Der Sauerstoff wurde vor der Entladung dem strömenden Wasserstoff zugemischt.

Der Sauerstoffeinfluß wird als Vergiftung der Katalysatoren durch

folgenden Versuch erkannt. Man benutzt eine Anordnung, die einem Radiometer nachgebildet ist, bei dem Temperaturdifferenzen sich durch ein Drehmoment zu erkennen geben, das einem Flügelrad erteilt wird (2). Ein auf solche Art, z. B. rechts vorn und links hinten, versilbertes drehbar aufgehängtes Deckgläschen, ist ein sehr empfindliches und wenig träges Instrument zum Anzeigen von freien Atomen. Wie Sauerstoff die katalytische Wirkung der Metalle herunterdrückt, zeigt sich dann folgendermaßen.

Mißt man bei konstanten Verhältnissen durch kurzes Einschalten des Stromes den Ausschlag des „Radiometers“ nach der ballistischen Methode in größeren Zeitabständen (5 Minuten), so bekommt man stets denselben Ausschlag. Läßt man dagegen nur kürzere Zeit zwischen den einzelnen Ablesungen verstreichen ($\frac{1}{2}$ Minute), so findet man stets steigende Werte. Das gleiche findet statt, wenn der Strom statt weniger Sekunden längere Zeit eingeschaltet ist. Das Radiometer verhält sich kurz gesagt so, als ob es durch die Behandlung mit Wasserstoffatomen empfindlicher wird und diese erhöhte Empfindlichkeit nur allmählich wieder verloren geht. Bei Stromdurchgang von etwa 1 Minute bleibt die erhöhte Empfindlichkeit etwa 1 Stunde lang nachweisbar. Bringt man nun Sauerstoff oder Luft mit der Fläche in Berührung, so wird die Empfindlichkeit vernichtet. Eine Fläche, die längere Zeit der Luft ausgesetzt war, ist im ersten Augenblick katalytisch ganz unwirksam.

SENFLEBEN (30, 31) hat denselben Einfluß der Vorbehandlung bei einer ganz anderen Versuchsanordnung an Wasserstoffatomen, die nach CARIO und FRANCK erzeugt sind, finden können.

Bei der Dissoziation der Moleküle ist der „vergiftende“ Einfluß des Sauerstoffs von LANGMUIR (12, 15, 17) festgestellt worden, der zeigte, daß an heißen Wolframdrähten bei Gegenwart von Sauerstoff keine Dissoziation stattfindet.

Ob der Sauerstoffeinfluß sich quantitativ auf Wandvergiftung zurückführen läßt oder ob andere Faktoren noch mitspielen, scheint allerdings keineswegs sichergestellt.

Hat man höhere Konzentration von freien Atomen zur Verfügung, wie im Fall der elektrischen Erzeugung, so kann man beobachten, wie bei dem Kontakt an festen Flächen Licht emittiert werden kann, genau so wie bei der Vereinigung im Gasraum zugemischte Gase angeregt werden. Besonders schön wird die Erscheinung, wenn man ein Zink-sulfidphosphor als Kontaksubstanz verwendet (4). Das Spektrum, das dabei emittiert wird, sieht nicht merklich anders aus als eines das durch Licht erregt wird. Man kann aber zeigen, daß für die Anregung der direkte Kontakt notwendig ist, und nicht etwa ein Umweg über ultraviolette Strahlen in Frage kommt.

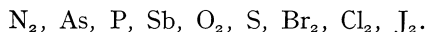
V. Chemische Reaktionen.

a) **Reaktionen mit Metallen.** Über das Verhalten der Metalle gegen freie Wasserstoffatome ist mit der Erwähnung ihrer katalytischen Wirksamkeit noch nicht alles gesagt. Man muß die Möglichkeit chemischer Reaktionen in Betracht ziehen. In der Tat scheinen sich z. B. nach NEWMAN¹ aus NaK-Legierungen und Wasserstoffatomen (?) weiße hydridartige feste Verbindungen zu bilden; allerdings ist es bei den Versuchen von NEWMAN nicht sichergestellt, ob wirklich Atome die Träger der Aktivität sind.

Überraschender ist es vielleicht, daß auch Quecksilber mit Wasserstoffatomen ein Hydrid bildet, das flüchtig ist, und im Gasraum sich spektral nachweisen läßt (4). Streicht nämlich der atomare Wasserstoff über Quecksilberoberflächen, so nimmt man über seiner Oberfläche ein intensives dunkelblaues Leuchten wahr. Spektrale Zerlegung zeigt, daß es durch die Emission der sogenannten HgH-Banden hervorgerufen ist. Daß der Träger des Spektrums eine Quecksilber-Wasserstoffverbindung ist, kann als experimentell wie theoretisch gesichert gelten (1). Sehr wahrscheinlich ist er ein zweiatomiges Molekül von der Formel HgH. Neben den Hydridbanden tritt ein kontinuierliches Spektrum auf, das von FRANCK und GROTRIAN dem Hg₂-molekül zugeschrieben wird und vom Atomspektrum einzig die Linie 3537. Die Linie 2537 tritt an derselben Stelle, wo die Hydridbanden emittiert werden, auf, und diese nur in der Nähe der Quecksilberoberflächen. Das Hg-H bildet sich offenbar nur in heterogener Reaktion mit flüssigem Quecksilber. Das Auftreten der Linie 2537 Å, die durch die Rekombination der H-Atome vermutlich nicht angeregt werden kann (112 Kal.), hat zunächst etwas Überraschendes. Bei näherer Überlegung scheint es aber ohne weiteres verständlich, wenn man als anregenden Prozeß HgH (angeregt) + H = Hg (2³P₁) + H₂ annimmt. Das Vorhandensein von HgH (angeregt) ist spektroskopisch ja erwiesen.

Es ist möglich, daß auch mit andern Metallen ebensolche Hydridverbindungen gebildet werden; dazu angestellte Versuche haben aber ein negatives Resultat gegeben². Es tritt aber z. B. im Falle eines Silberdrahtes im atomaren Gase von ungefähr 600° eine „Zerstäubung“ auf, die kaum einer gewöhnlichen Verdampfung entspricht und über intermediäre Hydridbildung (wie etwa im Falle des As, s. S. 22) verlaufen könnte.

b) **Reaktionen mit Metalloiden.** Von den Reaktionen mit Metalloiden wurde untersucht das Verhalten gegen



Allgemein ist über diese Reaktionen folgendes zu sagen:

¹ Philosoph. mag. (6), 44, 215. 1925.

² Nach Versuchen von MOHLER (28) an Cd und unveröffentlichten Versuchen des Verfassers an Cu und Ag.

Die Versuche haben ergeben, daß die freien Wasserstoffatome so reaktionsfähig sind, daß sie nicht nur mit der Mehrzahl der eben angeführten Stoffe reagieren, sondern auch zum Teil mit deren Wasserstoffverbindungen, die sich aus ihnen bilden. Dabei ist es möglich, daß sich durch diese letztere Reaktion der Ausgangsstoff teilweise wieder zurückbildet. Man kommt dann nicht zu einem vollständigen Umsatz, sondern nur zu einem stationären Zustand, dessen Lage außer von der Geschwindigkeitskonstante der beiden um die H-Atome konkurrierenden Reaktionen noch von der Schnelligkeit abhängt, mit der man die einen oder anderen Komponente aus dem Gemisch (z. B. durch Ausfrieren) entfernt. Wie wir aber sehen werden (z. B. bei HCl) ist es nicht notwendig, daß sich durch die Reaktion der H-Atome mit den Wasserstoffverbindungen das ursprüngliche Metalloid wieder zurückbildet. Es kann auch sein, daß die Reaktion des Wasserstoffatoms hier der erste Schritt einer Folge von Reaktionen ist, bei denen in Summa nichts geschieht als eine Rekombination der Wasserstoffatome. Im einzelnen wird das weiter unten erläutert.

Wir besprechen die Reaktionen in der oben genannten Reihenfolge.

Die meisten Untersuchungen sind mit der in Abb. 1 angegebenen Methode durchgeführt, bei der die H-Atome durch Glimmentladung gebildet werden. Wenn nicht anders erwähnt, ist stets auf diese Beobachtungen Bezug genommen. Doch liegen in vielen Fällen Kontrollen vor, die mit H-Atomen anderer Herkunft durchgeführt wurden. Die Übereinstimmung ist stets sehr gut.

Stickstoff. Stickstoff erweist sich als völlig indifferent. Es wird kein Ammoniak gebildet.

Dieselbe Indifferenz des Stickstoffs fand LANGMUIR (14) gegenüber den an heißen Wolframdrähten gebildeten Atomen, CARIO und FRANCK¹, und MARSHALL und TAYLOR an den mit angeregtem Hg gebildeten, TIEDE und SCHLEDE² zeigten die Unfähigkeit kathodisch abgeschiedene Wasserstoffatome Stickstoff zu reduzieren.

Diese Indifferenz des Stickstoffs H-Atomen gegenüber steht im Einklang mit der Vorstellung von HABER, daß bei der NH₃-Synthese das Stickstoffmolekül durch die Adsorption am Katalysator wesentlich verändert wird, wofür nach ihm die Natur der verwandten Katalysatoren spricht³.

Phosphor, Arsen, Antimon. P, As und Sb liefern die entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Bei P und As wurde der Gewichtsverlust

¹ Nach mündlicher Mitteilung.

² TIEDE und SCHLEDE: *Zeitschr. f. Elektrochem.* 27, 112. 1921.

³ Zu demselben Schluß kommen G. KISTIAKOWSKY und H. S. TAYLOR auf Grund besonderer Versuche.

eines Teilchens in einer bestimmten Zeit quantitativ bestimmt. Phosphor nahm in 5 Minuten um 12 mg, As um 10 mg ab. Die verschwundene Menge wird nicht vollständig in Wasserstoffverbindungen verwandelt. Ein Teil des Phosphors oder Arsens schlägt sich elementar auf der umgebenden Glaswand nieder. Er gerät dorthin nicht auf dem Wege der Verdampfung, sondern auf dem Umwege über die flüchtigen Wasserstoffverbindungen, die ihrerseits vom aktiven Wasserstoff zersetzt werden, die sich z. B. am As H_3 direkt zeigen läßt. (Siehe auch weiter unten: Verhalten gegen Wasserstoffverbindungen¹.)

Sauerstoff. Sauerstoff reagiert mit den Wasserstoffatomen (3). Allerdings ist die Reaktion nicht so lebhaft wie bei den nachher zu besprechenden Halogenen. Es sind zwei Reaktionsprodukte denkbar, Wasser und Wasserstoffsuperoxyd. Letzteres zu erwarten, liegt nach allgemeinen chemischen Erfahrungen nahe; bei Einwirkung von naszierendem Wasserstoff und Sauerstoff entsteht ja stets H_2O_2 ².

Die Mengen Superoxyd, die tatsächlich gebildet werden, sind so groß, daß eine quantitative Bestimmung des Prozentsatzes möglich ist (Über die Methode siehe (1)). Auf diese Weise ergeben sich Superoxydausbeuten bis zu 76 vH Gewichtsprozent. Man wird daraus schließen, daß sich primär überhaupt nur Superoxyd bildet und die Wasserbildung über H_2O_2 verläuft.

Es lag nach diesem Resultat nahe zu prüfen, ob die nach CARIO und FRANCK gebildeten Wasserstoffatome auch vorwiegend Superoxyd liefern, da nach DICKINSON (8) jedenfalls eine Reaktion vor sich geht. Dies wurde später von zwei Seiten nachgewiesen [siehe BATES, MARSHALL und TAYLOR³ sowie unter (5)].

Schwefel. Schwefel bildet mit aktivem Wasserstoff mit großer Geschwindigkeit Schwefelwasserstoff. Der Gewichtsverlust eines Schwefelstückchens betrug in 5 Minuten 6 mg. Mit der Schwefelreaktion wurden die oben erwähnten Messungen der Lebensdauer der freien Atome ausgeführt. Die Reaktion verläuft ebensowenig vollständig, wie die mit P und As; es bilden sich an den umgebenden Glaswänden Schwefelbeschläge, die dieselbe Herkunft haben, wie sie dort besprochen wurde (s. auch H_2S).

Chlor, Brom, Jod. Alle drei Halogene bilden die entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Von Jod sei nur bemerkt, daß beim Zu-

¹ Als Mechanismus kann man sich beispielsweise vorstellen $AsH_3 + H = As + 2H_2$.

² TRAUBE, M.: Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1887. 1041, ges. Abh. S. 499.

³ Der Ausgangspunkt von BATES, TAYLOR und MARSHALL ist dabei ein anderer. Nature 117, 267 (1926).

sammentreffen mit atomarem Wasserstoff keine Chemilumineszenz (keine Emission des Jodfluoreszenzspektrums) auftritt. Ein Leuchten könnte man vielleicht analog den S. 217 beschriebenen Erscheinungen erwarten. Eine plausible Erklärung für den Ausfall liefert die Annahme, daß die Reaktion $J_2 + H = JH + J$ eine Anregung in dem dort betrachteten Sinne unmöglich macht. Die Bildung von Jodwasserstoff wurde qualitativ festgestellt.

Bringt man einen Chlor- und Bromdampf mit einem atomaren Wasserstoffstrom zusammen, so erhitzt sich die Stelle des Zusammenflusses sehr stark. Für die quantitativen Versuche wurde die Stelle von außen mit Wasser gekühlt, um die thermische Reaktion zwischen molekularem Wasserstoff und Halogen dabei auszuschließen. Mit derselben Menge atomarem Wasserstoff wird mehr Chlor als Brom umgewandelt (23, 1). Diese Tatsache hat vom Standpunkt des NERNSTschen Kettenmechanismus der Chlorknallgasreaktion ein Interesse, nach dem ein solches Verhalten zu erwarten ist. Die Kette, auf die man die Überausbeute beim Cl_2 zurückführen konnte, ist allerdings auffallend kurz. Nun hat aber MARSHALL¹ gezeigt, daß die Länge der Reaktionsketten bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung mit sinkendem Druck immer kleiner wird, und er hat dies im Zusammenhange mit der hier beobachteten Kürze gebracht. Die Deutung dieses Absinkens ist noch unsicher: Eine Diskussion dieser Frage kann erst bei der Besprechung des Verhaltens der Halogenwasserstoffe stattfinden. Die Halogenwasserstoffe sind nämlich, wie oben angedeutet, Wasserstoffatomen gegenüber nicht indifferent.

c) Reaktionen mit Wasserstoffverbindungen. Untersucht wurde: CH_4 , NH_3 , AsH_3 , H_2O , H_2S , HCl , HBr .

Methan und Ammoniak verhält sich indifferent oder jedenfalls träge gegen freie Wasserstoffatome. Es wurde kein thermischer Effekt² beim Zusammenbringen beobachtet.

Wasserdampf. Auch bei Wasserdampf ist weder chemische Reaktion (H_2O_2 -Bildung) noch ein thermischer Effekt nachweisbar. Dieser Versuch schließt die Möglichkeit aus, daß das Superoxyd, von dem auf S. 22 die Rede war, aus dem Wasserdampf etwa auf dem Wege $H_2O + H = OH + H_2OH + OH = H_2O_2$ entsteht.

Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff. Diese Gase reagieren sofort mit Wasserstoffatomen. Die Metalloide werden bei dieser Reaktion an den Wänden abgeschieden; die Aktivität des Wasserstoffs wird vernichtet. Die Stelle des Zusammenflusses erhitzt sich dabei. Als Reaktion bei Schwefelwasserstoff kann man an $H_2S + H = HS + H_2$; $HS + HS = S + H_2S$ denken, bei AsH_3 etwa an $AsH_3 + H = As + 2 H_2$. Mit

¹ MARSHALL, A. L.: 29, 1453 (1925).

² Siehe H_2S , HCl , HBr , $CH_3 Cl$.

der Reaktionsfähigkeit von AsH_3 kann man auch das Verhalten von As_2O_3 H-Atomen gegenüber erklären; es schlägt sich nämlich dabei aus der Gasphase ein As-Spiegel am Glase nieder, der hiernach durch Reaktion der intermediär gebildeten Wasserstoffverbindungen entsteht.

Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff. Beim Zusammenleiten von Wasserstoffatomen mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff tritt starke Erhitzung ein. Die Wasserstoffatome verschwinden momentan. Daß sich Bromwasserstoff nicht indifferent gegen freie Wasserstoffatome verhält, ist zu erwarten. Die Reaktion $\text{H} + \text{HBr} = \text{Br} + \text{H}_2$ ist stark exotherm; das Gleichgewicht liegt ganz auf der rechten Seite¹. Bei Chlorwasserstoff liegen die Verhältnisse nach der neuen Kenntnis der Dissoziationswärme so, daß eine schnelle Reaktion $\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}$ möglich erscheint. Zu erwarten war aber unter Voraussetzung der Gültigkeit des NERNSTschen Kettenmechanismus das Gegenteil.

Es fragt sich, was aus den freien Halogenatomen wird, die durch diese Reaktion entstehen. Das Bromatom hat aus thermochemischen Gründen nur die Wahl der Rekombination mit einem Bromatom oder einem H-Atom. In beiden Fällen entsteht ein Produkt (HBr oder Br_2), das mit Wasserstoffatomen weiter reagieren kann. Man sieht, daß auf diesem Wege die Wasserstoffatome verschwinden können, wobei je nach den Geschwindigkeitskonstanten verschiedene Mengen Brom gebildet werden. Beim Chloratom liegt es ähnlich, nur daß hier noch die (unwesentlich komplizierende) Möglichkeit der Reaktion $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ besteht, da hier wahrscheinlich beide entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen gleich große Geschwindigkeit besitzen (Gleichgewichtskonstante ungefähr 1). Erfahrungsgemäß besteht in Summa bei beiden Halogenwasserstoffen die Wirkung im wesentlichen einfach darin, daß

Tabelle 5.

Zugesetzte Menge Brom	Umgesetzte Menge Brom
10,9	10,1
14,7	12,91
25,25	16,3

die Wasserstoffatome verschwinden. Beim Bromwasserstoff sind gleichzeitig stets geringe Mengen gebildeten freien Broms nachweisbar (1). Dies Verhalten hat natürlich seinen Einfluß auf die oben erwähnten Reaktionen zwischen aktivem Wasserstoff und den Halogenen. Besonders das Brom wurde in dieser Hinsicht studiert. Es äußert sich darin, daß man nur mit großem Bromüberschuß konstante Umsetzung zu Bromwasserstoff erhält; unter gewöhnlichen Bedingungen wächst mit

¹ NERNST: Grundlagen des neuen Wärmesatzes. 1. Aufl. S. 135.

wachsendem Bromzusatz auch die HBr-Bildung, trotz konstanter Mengen von H-Atomen.

Man könnte nun denken, daß die verschiedenen Mengen Halogenwasserstoff, die, wie oben erwähnt, sich aus Cl_2 und Br_2 bilden, damit zusammenhängen, daß der Bromwasserstoff der bei der einen Reaktion entsteht, schneller die Atome vernichtet, als der Chlorwasserstoff. Bei großem Halogenüberschuß stellt sich aber Konstanz ein und man wird in diesem Falle wohl annehmen dürfen, daß hier der Einfluß der Konkurrenzreaktionen der Halogenwasserstoffe um die H-Atome ausgeschaltet ist¹. Unter dieser Voraussetzung ist man also berechtigt, anzunehmen, daß die höhere Ausbeute bei Chlor auf Kettenreaktionen zurückzuführen ist und daß bei großem Bromüberschuß die Zahl der entstehenden Bromwasserstoffmoleküle gleich der freien Wasserstoffatome ist. Sie berechnet sich danach an der Mischungsstelle zu etwa 5 vH.

d) **Die Reaktionen mit Oxyden, Sulfiden und Halogeniden der Metalle.** Die Reaktionen dieser Verbindungen wurden nur soweit untersucht, als sich der Eintritt der Reaktion an der Farbe kenntlich

Tabelle 6.

	O	S	Cl	Br	J	F
Al	-					
Mg	-		-			
Cr ⁺⁺⁺	-					
Fe ⁺⁺			-			
Co ⁺⁺			-			
Ni ⁺⁺			-			
Zn ⁺⁺	-		-			
Cd ⁺⁺		+	-		+	
Cu ⁺⁺	+	+	+			+
Pb ⁺⁺	+		+			
Bi ⁺⁺⁺	+		+			
Ag ⁺	+		+	+	+	+
Hg ⁺	+	+	+			
Hg ⁺⁺	+		+			

macht. Die beifolgende Tabelle soll zur Orientierung dienen, ein positives Vorzeichen bedeutet vorhandene Reduktion zu Metallen, ein negatives: Keine merkliche Reduktion innerhalb von 10 Minuten.

¹ Nach BODENSTEIN und LÜTKEMEYER (l. c.) ist die Reaktionswahrscheinlichkeit $\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}$ etwa 10mal so klein als $\text{H} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{Br}$.

Außerdem sei die Bläuung von gelbem Wolframtrioxyd durch Reduktion erwähnt, die LANGMUIR als kennzeichnend für Wasserstoffatome angegeben hat, und die Reduktion verschiedener Nitrate und Sulfate (Cu, Pb) zu freiem Metall und BaSO_4 zu BaS.

e) **Kohlenstoffverbindungen.** Zuletzt seien noch einige Reaktionen mit Kohlenstoffverbindungen erwähnt, obwohl auf diesem Gebiet nur ein verschwindender Teil der Reaktionen, deren Erforschung lohnend erscheint, untersucht ist. CO und CO_2 scheinen nicht indifferent gegen Wasserstoffatome, die aus einer Entladung stammen, zu sein. Es wurde bei beiden geringe Bildung von Formaldehyd nachgewiesen. Die Reaktionsfähigkeit bleibt aber hinter allen oben besprochenen Gasen zurück.

Günstiger für die Reduktion des Kohlenoxyds scheinen die Versuchsbedingungen von MARSHALL (25) zu sein, der beträchtliche Mengen von Formaldehyd erhalten konnte. MARSHALL führt dieses auf die von ihm festgestellte Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion zurück.

Bei CH_4 wurde weder der bei manchen Wasserstoffverbindungen auftretende thermische Effekt bei Zusammenströmen mit aktivem Wasserstoff, noch irgendein anderer Anhaltspunkt für chemische Reaktionen beobachtet. Es scheint indifferent zu sein.

Heftig reagiert dagegen CH_3Cl . Die Stelle des Zusammenflusses erhitzt sich. Die Reaktionsprodukte sind noch nicht untersucht.

An Doppelbindungen können sich die Wasserstoffatome anlagern und sie hydrieren. Ölsäure erstarrt in wenigen Minuten zu einer schmalzartigen Masse. Die Bestimmung der Jodzahl liefert hohe Hydrierungswerte. Die Karboxylgruppe wird nicht angegriffen. Das Produkt scheint Stearinsäure zu sein¹.

TAYLOR und MARSHALL (34) haben an Wasserstoffatomen, die nach der Methode von CARIO und FRANCK erzeugt sind, zeigen können, daß diese fähig sind, Doppelbindungen zu hydrieren. Sie untersuchten die Äthanbildung aus Äthylen.

Schließlich seien noch die Versuche von COPAUX, PEREPOT und HOCART (7) erwähnt, die sich mit der Reduktion organischer Farbstoffe durch freie Wasserstoffatome beschäftigen.

VI. Schluß.

Überblickt man die Ergebnisse, die man beim Studium der freien Wasserstoffatome erhalten hat, so ergibt sich ein recht einheitliches Bild. In allen wesentlichen Punkten herrscht eine Übereinstimmung, die im Hinblick auf die völlig verschiedenen Methoden der Untersuchung, insbesondere der Darstellung der Atome, bemerkenswert ist. Diese Tatsache ruft trotz einiger vielleicht mehrdeutiger Versuche die Über-

¹ Nach Versuchen von WATERMANN und BERTRAM soll keine Wasserstoffanlagerung, sondern Polymerisation vorliegen.

zeugung hervor, daß man in der Hauptsache auf dem richtigen Wege ist. Ein großer Teil der Ergebnisse über die physikalischen Eigenschaften der freien Atome, die Vereinigung zu Molekülen, die Adsorbierbarkeit und die chemische Reaktionsfähigkeit, kann als praktisch gesichert gelten. Ein Mangel ist es, daß viel Material nur qualitativer Natur ist. Das hängt unter anderem damit zusammen, daß die Frage nach der exakten Konzentrationsbestimmung von freien Atomen, die auf dem Entladungswege hergestellt sind, noch nicht endgültig gelöst ist. Die Ausarbeitung einer einfachen und einwandfreien Methode würde sich von diesem Gesichtspunkt aus lohnen. Ein weiterer nicht so leicht zu behebender Mangel liegt in der Schwierigkeit, größere Mengen des Stoffes herzustellen. Die Notwendigkeit bei den Gasentladungen unter niederem Druck zu arbeiten, bringt das mit sich. Dadurch werden die Aussichten für die chemisch-präparative Seite sehr verringert. Immerhin kann bei den jetzigen Versuchsanordnungen ein Mol freier Atome mit einem Energieverbrauch von 14 Kilowattstunden ($1.2 \cdot 10^4$ Kal.) herstellen und zur Reaktion bringen, ohne daß in dieser Richtung besondere Anstrengungen zur Vervollkommnung gemacht worden wären. (Bei einer einzigen Apparatur allerdings in 70 Stunden.) Für Laboratoriumsversuche kommt also das Verfahren schon jetzt in Frage. Möglicherweise kann sich aber die Bildung der Atome aus Molekülen durch angeregte Hg-Atome für diese Zwecke als überlegen erweisen. Trotz verschiedener Nachteile, die zum Teil an den komplizierteren Reaktionsmöglichkeiten, zum Teil an den Beschränkungen liegt, die die Einführung von Quecksilber in das System mit sich bringt, hat sie den Vorteil, daß Arbeiten bei großen Drucken zu gestatten. Die Hauptfrage ist hier eine Lichtquelle, die die Hg-Linie 2537 \AA ohne große Verbreiterung und Selbstumkehr mit hoher relativ und absoluter Intensität emittiert.

Literaturverzeichnis.

1. BOEHM, Frau E. und BONHOEFFER, K. F.: Zeitschr. f. physikal. Chem. **119**, 385. 1926.
2. BONHOEFFER, K. F.: Ebenda **113**, 199. 1924.
3. — Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 521. 1925.
4. — Zeitschr. f. physikal. Chem. **116**, 391. 1925.
5. — und LOEB, S.: **119**, 474. 1926.
6. CARIO, G. und FRANCK, J.: Zeitschr. f. Physik **11**, 161. 1922.
7. COPAUX, H., PEREPOT, H. et HOCART, R.: Bull. de la soc. chim. de France (4), **37**, 141. 1925.
8. DICKINSON, R. G.: Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **10**, 409. 1924.
9. LANGMUIR, J.: Physical review **34**, 401. 1912.
10. — Transact. of the eletrochem. soc. **20**, 225. 1911.
11. — Ebenda **29**, 294. 1916.
12. — Ebenda **29**, 261. 1916.
13. — Journ. of the Americ. chem. soc. **34**, 860. 1912.
14. — Ebenda **34**, 1310. 1913.

15. LANGMUIR, J.: Ebenda **38**, 227. 1916.
16. — Gen. electr. review **16**, 962. 1913.
17. — Ebenda **25**, 445. 1922.
18. — Ebenda **29**, 153. 1926.
19. — und MACKAY: Journ. of the Americ. chem. soc. **36**, 1708. 1914.
20. — Ebenda **37**, 417. 1915.
21. — Ebenda **38**, 1145. 1916.
22. — und WEINMANN: Gen. electr. review **29**, 159. 1926.
23. MARSHALL, A. L.: Journ. of phys. chem. **29**, 842. 1925.
24. — Ebenda **30**, 34. 1926.
25. — Ebenda **30**, 1634. 1926.
26. MEYER, E.: Zeitschr. f. Physik **37**, 639. 1926.
27. MITCHEL, A. C. G.: Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) **11**, 458. 1925.
28. MOHLER, F. L.: Physical review **29**, 419. 1927.
29. PHIPPS, T. E. und TAYLOR, J. B.: **29**, 309. 1927.
30. SENFTLEBEN, H.: Zeitschr. f. Physik **32**, 922. 1925.
31. — Ebenda **33**, 871. 1925.
32. TAYLOR, H. S.: Journ. of the Americ. chem. soc. **48**, 2840. 1926.
33. — und MARSHALL, A. L.: Faraday soc. 1925, Oxford-Bd. d. Zeitschr. f. physikal. Chem. 1926.
34. — — **29**, 1140. 1925.
35. WOOD, R. W.: Philosoph. mag. (6), **42**, 729. 1921.
36. — Ebenda (6), **44**, 538. 1922.
37. — Proc. of the roy. soc. of Amsterdam **97**, 455. 1921.
38. — Ebenda **102**, 1. 1923.
39. WREDE, E.: Zeitschr. f. Physik **41**, 569. 1927.

Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert.

Von Eugen Brodhun, Berlin.

Mit 12 Abbildungen.

Einleitung. Für den gegenwärtigen Stand der Photometrie waren von besonders großer Bedeutung zwei Meßverfahren, die Bestimmung des Lichtstromes durch die ULBRICHTSche Kugel und die Flimmerphotometrie, und außerdem Forschungsergebnisse, die auf ganz anderem Gebiete liegen, nämlich die Gesetze der schwarzen Strahlung. Die erste ULBRICHTSche Veröffentlichung über seine Kugel stammt aus dem Jahre 1900, und die PLANCKSche Energieverteilungsgleichung wurde in demselben Jahre veröffentlicht. Die ersten Vorrichtungen für Flimmerphotometrie wurden zwar einige Jahre früher bekannt gegeben; aber auch diese Meßmethode hat erst im Anfang dieses Jahrhunderts die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Darum soll hier die Entwicklung der Photometrie etwa seit dem Beginn dieses Jahrhunderts besprochen werden, wobei naturgemäß die neuere Zeit stärker berücksichtigt werden wird. Nicht herangezogen werden gewisse spezielle Anwendungsgebiete der Photometrie, die besser eine besondere Darstellung erfahren, darunter die Astrophotometrie, über die ja auch schon früher berichtet worden ist.

Vielleicht ist es nützlich, sich zunächst darüber zu verständigen, was man unter Photometrie verstehen will. Man wird damit kaum alle Methoden zusammenfassen wollen, die irgendwie die Messung der sichtbaren Strahlen erlauben, da sich diese objektiv nicht von den unsichtbaren unterscheiden. Man wird vielmehr unter photometrischen alle die Meßmethoden verstehen müssen, bei denen die sichtbare Strahlung nach ihrer Wirkung auf das Auge bewertet wird und die Messung direkt oder indirekt mit Hilfe des Auges erfolgt. Man sollte deshalb spektrale Vergleichen bei derselben Wellenlänge im sichtbaren Gebiet nicht als photometrische Messungen bezeichnen, wenn sie mit einem objektiven Instrument geschehen. Auch ist das sogenannte registrierende Mikrophotometer durchaus kein Photometer, denn z. B. beim MOLLschen Instrument wird nicht die sichtbare, sondern die Gesamtstrahlung gemessen. Dagegen ist die objektive Photometrie, bei der die Messung mit Hilfe der Augenempfindlichkeitskurve ohne das Auge geschieht, zweifellos Photometrie. Der Sprachgebrauch ist also hier nicht immer korrekt, und darüber sollte man sich klar sein.

Ferner wird es sich empfehlen, einige Worte über die *photometrischen Größen und Einheiten* (I) vorzuschicken. Da hierbei auch Fragen

berührt werden, die noch im Fluß sind, begeben wir uns damit schon *medias in res*.

Man geht jetzt in der Photometrie von dem *Lichtstrom* als der Grundgröße aus. Wir bezeichnen damit jeden gestrahlten Energiestrom, der direkt Lichtempfindung hervorbringen kann und nach dieser Fähigkeit bewertet wird. Ein Lichtstrom muß also Energiestrahlen enthalten, deren Wellenlängen etwa zwischen 400 und 750 $m\mu$ liegen. Der nach allen Seiten von einer Lichtquelle ausgesandte Lichtstrom heißt ihr Gesamtlichtstrom.

Die bekannteste photometrische Größe, die *Lichtstärke*, wird vom Lichtstrom abgeleitet. Man definiert sie als die Lichtstromdichte in bezug auf den Raumwinkel. Oder anders ausgedrückt: Die Lichtstärke einer punktaktigen Lichtquelle in einer bestimmten Richtung ist der Quotient aus dem Lichtstrom, den die Lichtquelle in dieser Richtung in einen sehr kleinen Raumwinkel sendet, und der Größe des Raumwinkels, also wenn Φ der Lichtstrom, J die Lichtstärke, ω der räumliche Winkel ist: $J = d\Phi/d\omega$. Als punktaktig kann man jede Lichtquelle ansehen, wenn ihre Abmessungen gegen die Entfernung bis zur Meßeinrichtung, den Photometerschirm, als unendlich klein angenommen werden können.

Es ist eine kleine Unstimmigkeit, vielleicht nur ein Schönheitsfehler des Systems der photometrischen Größen und Einheiten, daß die zur Grundgröße, dem Lichtstrom, gehörige Einheit nicht die Grundeinheit ist. Grundeinheit ist vielmehr bekanntlich die Einheit der Lichtstärke. Man bezeichnet sie, indem man den Namen aus früheren Zeiten beibehält, als man noch brennende Kerzen, wie es schon LAMBERT tat, als Maßeinheit benutzte, als *Kerze* (*bougie, candle*).

Die Einheit des Lichtstroms, das *Lumen* (Lm), erhält man durch eine punktaktige Lichtquelle, die eine Kerze gleichmäßig in den räumlichen Winkel τ strahlt, so daß also eine solche Lichtquelle, wenn sie in alle Richtungen eine Kerze strahlt, den Gesamtlichtstrom 4π Lm besitzt.

Eine dritte photometrische Größe ist die *Beleuchtung* oder *Beleuchtungsstärke*, definiert als Lichtstromdichte in bezug auf ein getroffenes Flächenstück. Erhält ein kleines Flächenstück df den Lichtstrom $d\Phi$, so ist die Beleuchtung hier $E = d\Phi/df$. Für eine punktaktige Lichtquelle, die in Richtung df die Lichtstärke J besitzt, wird dann $E = J \cos i/r^2$, wo r der Abstand zwischen der Lichtquelle und df und i der Einfallswinkel ist. Es werden r und f in m und m^2 gemessen. Man erhält also die Einheit der Beleuchtungsstärke, *Lux* (Lx), früher Meterkerze genannt, auf einer Fläche, wenn man sie aus τ m Entfernung senkrecht durch eine Lichtquelle beleuchtet, deren Lichtstärke in dieser Richtung τ Kerze beträgt.

Daß hier in Abweichung vom cgs-System das Meter als Längeneinheit gewählt wurde, ist ein Mangel, der sich besonders dadurch fühlbar

macht, daß bei einer vierten photometrischen Einheit, wie wir sehen werden, das cm als Längeneinheit auftritt. Bei jedem Übergang von einer Größe auf die andere entstehen dadurch Unbequemlichkeiten. BLONDEL hat deshalb an Stelle des Lux eine andere Einheit, das *Phot*, vorgeschlagen, die durch die Beleuchtung von 1 Lm auf 1 cm² definiert ist. Da der Betrag dieser Einheit sehr groß ist, soll als praktische Einheit das *Milliphot* eingeführt werden. Wenn dieser Vorschlag auch viel für sich hat, wird er sich doch schwer durchsetzen, weil das Lux überall zu sehr eingebürgert ist.

Die vierte photometrische Hauptgröße gibt die Lichtstrahlung einer leuchtenden Fläche in einer bestimmten Richtung an. Sie wird jetzt als *Leuchtdichte* bezeichnet. Früher nannte man sie *Flächenhelle*, ein Name, der noch viel benutzt wird, und vordem *Glanz*. Von dieser letzten Bezeichnung ging man ab, weil sie sich nur für Selbstleuchter und hohe Werte der Leuchtdichte eignet. Man bestimmt die Leuchtdichte eines gleichmäßig leuchtenden Flächenstücks in einer bestimmten Richtung durch dessen Lichtstärke in dieser Richtung, nämlich durch $e = J/(F \cos \varepsilon)$, wenn F das in cm² gemessene Flächenstück und ε der Ausstrahlungswinkel ist. Die Einheit der Leuchtdichte ist also die *Kerze pro cm²*. Einen allgemein eingeführten Namen gibt es für diese Einheit nicht. BLONDEL schlägt den Namen *Stilb* (von *στίλβειν*, glänzen) vor.

In Amerika hat man für die Leuchtdichte noch eine zweite Einheit eingeführt, das *Lambert*. Die Leuchtdichte 1 Lambert besitzt eine dem LAMBERTSchen Ausstrahlungsgesetz folgende Fläche, die 1 Lm pro cm² ausstrahlt. Da es keine Fläche gibt, die dem LAMBERTSchen Gesetz folgt, ist diese Einheit nur rechnerisch aus der vorerwähnten (*Kerze pro cm²*) zu erhalten. Es ist eine unglückliche Wahl, da man den Lichtstrom hier an einer Stelle verwendet, wo er durchaus nicht hingehört. Denn die Leuchtdichte soll ja die Lichtstrahlung in einer gewissen Richtung, z. B. auf das Auge des Beobachters zu, angeben, ist also eine Größe von derselben Art wie die Lichtstärke. Gleichwohl findet man das Lambert häufig in amerikanischen Veröffentlichungen, z. B. wenn die auf dem Photometerschirm vorhandene Leuchtdichte angegeben wird. Zur Umrechnung dient: 1 Lambert = $1/\pi \cdot \text{cdl/cm}^2$. Als praktische Einheit benutzt man das *Millilambert*.

Eine weniger gebräuchliche Größe, die hierher gehört und bei der der Lichtstrom am Platze ist, wird als *spezifische Lichtausstrahlung* bezeichnet. Sie gibt die gesamte Lichtausstrahlung an, die ein cm² gleichmäßig leuchtende Fläche in den Halbraum sendet. BLONDEL will diese Größe *Radiance* nennen. Das ist aber eine Bezeichnung, die leicht irrtümlich auf die Gesamtstrahlung bezogen werden kann.

Über die photometrischen Größen und Einheiten sollten natürlich internationale Vereinbarungen getroffen werden. An dieser Aufgabe wird auch eifrig gearbeitet, und zwar von der *Internationalen Beleuch-*

tungs-Kommission, die im Jahre 1913 in Berlin begründet wurde. Sie ist Nachfolgerin der *Internationalen Lichtmeßkommission*, die seit dem Jahre 1900 bestand und mehrfach in Zürich getagt hat. Infolge des Krieges unterbrach die Internationale Beleuchtungs-Kommission, bald nachdem sie begründet war, ihre Tätigkeit, und an ihren beiden ersten Zusammenkünften nachher (Paris 1921, Genf 1924) war Deutschland nicht beteiligt. Seit dem Juli vorigen Jahres hat Deutschland aber seine Mitarbeit wieder aufgenommen. Die Mitwirkung geschieht durch die *Deutsche Beleuchtungstechnische Gesellschaft*, die die Stelle eines nationalen Komitees der internationalen Kommission einnimmt.

Lichteinheit. Man hat schon sehr früh eine internationale Lichteinheit angenommen (1884), die *VIOLLESche Platineinheit*, definiert durch die Lichtstrahlung, die ein 1 cm^2 geschmolzenen Platins im Augenblick des Erstarrens in senkrechter Ausstrahlungsrichtung aussendet; aber da es trotz vieler Mühen (von VIOLLE, LUMMER, PETAVEL) nicht gelungen ist, einen zuverlässigen Lichtstärkenwert durch diese Definition festzulegen, hat die internationale Annahme mehr Schaden als Nutzen gebracht. Praktische Einheit sollte die *bougie décimale* sein, die als $\frac{1}{20}$ der VIOLLESchen Einheit definiert ist (1889). In Frankreich hält man noch heute formell an der VIOLLESchen Einheit fest, indem man die geltende, durch elektrische Glühlampen festgehaltene Einheit *bougie décimale* nennt und in der angegebenen Weise durch die VIOLLESche Einheit definiert.

In den ersten Jahren dieses Jahrhunderts kamen in Europa praktisch folgende Einheitslichtquellen in Betracht: in Deutschland die *Hefnerlampe*, in England die *10-Kerzen-Pentanlampe*, in Frankreich die *Carcellampe*. Es ist ein Verdienst der Internationalen Lichtmeßkommission, zuverlässige Verhältniszahlen, die man vordem nicht hatte, für die Lichtstärken dieser Lampen festgelegt zu haben. In Amerika wurde neben der Hefnerlampe eine durch elektrische Glühlampen aufrecht erhaltene Einheit (*american candle*) benutzt, die gleich der englischen Kerze sein sollte und $\frac{100}{88}$ HK betrug. Der Umstand, daß die *bougie décimale*, wenn man die unsichere Bestimmung VIOLLES zugrunde legte, bei der sich $1 \text{ Violle} = 2,08 \text{ Carcel}$ ergeben hatte, ferner die durch die 10-Kerzen-Pentanlampe festgelegte englische Kerze, drittens die *american candle* sämtlich dem Wert von $\frac{10}{9}$ HK nahe kamen, veranlaßte im Jahre 1909 die sogenannten Staatsinstitute von Amerika (*Bureau of Standards* in Washington), England (*National Physical Laboratory* in Teddington) und Frankreich (*Laboratoire Central d'Electricité* zu Paris), sich auf eine gemeinsame Lichteinheit zu einigen, die in den drei Instituten durch elektrische Glühlampen aufrecht erhalten werden, den Wert $\frac{10}{9}$ HK besitzen und den Namen *Internationale Kerze* führen sollte. Auf die Verwendung einer Einheitslichtquelle wurde dabei also verzichtet. Hierin liegt der Hauptgrund, weshalb sich Deutschland diesem

Übereinkommen nicht angeschlossen hat, sondern bei der Hefnerlampe geblieben ist (2).

Zur Zeit bestehen also zwei Lichteinheiten, die Internationale Kerze (die in Frankreich gesetzlich den Namen *bougie décimale* führt) und die Hefnerkerze mit dem Zeichen HK, deren Lichtstärken im Verhältnis 10 zu 9 stehen sollen. Nach neueren internationalen Vergleichen besteht dies Werteverhältnis auch jetzt bis auf etwa 1 vH für die Farbe der normal brennenden Kohlenfadenlampe, wofür die ursprüngliche Festsetzung getroffen worden war. Dagegen ist es für die Farbe der luftleeren Metalldrahtlampe (mit Zickzackdraht) mehrere Prozent größer als 1,11. Die Ursache für diese Divergenz liegt vermutlich in der Verschiedenheit der benutzten Methoden bei den heterochromen Vergleichen (3).

Inzwischen sind die Länder, die sich zur Annahme der Internationalen Kerze vereinigt hatten, von ihrer Absicht, die Lichteinheit dauernd durch elektrische Glühlampen festzulegen, einigermaßen zurückgekommen, denn ein Beschluß der Internationalen Beleuchtungs-Kommission aus dem Jahre 1924 wünscht, daß die nationalen Laboratorien Maßnahmen zur Konstruktion einer Lichteinheit unter Verwendung des Schwarzen Körpers treffen.

Daß in der Frage der Lichteinheit in diesem Jahrhundert bedeutende Fortschritte erzielt sind, kann nicht behauptet werden. Unter den verschiedenen Vorschlägen für eine Lichteinheit sei hier, abgesehen von dem Schwarzen Körper, nur einer kurz besprochen, der bis in die neueste Zeit Forscher beschäftigt hat, nämlich der, den positiven *Krater der Kohlenbogenlampe* als Einheitslichtquelle zu verwenden. Nachdem nämlich schon im vorigen Jahrhundert von verschiedenen Seiten die Beobachtung gemacht worden war, daß die hellste Stelle des Kraters eine konstante Leuchtdichte besitze, ist diese hellste Stelle, geeignet ausgeblendet, wiederholt als Lichteinheit empfohlen worden. Die Konstanz der Leuchtdichte wurde dadurch erklärt, daß dauernd konstante Temperatur, nämlich die Siedetemperatur der Kohle bei Atmosphärendruck, bestehe. Von FORREST (4) ist 1913 eine Einheitslampe nach diesem Prinzip beschrieben worden. Nach den neueren, teilweise sehr sorgfältigen Beobachtungen von Waidner und Burgess, Podszus, Mathiesen, Gehlhoff, C. Müller (5) muß man aber als gesichert annehmen, daß die Leuchtdichte nicht von der zugeführten Energie unabhängig ist, sondern eine geringe Zunahme mit der Stromstärke erfährt.

Man ist allmählich wohl allgemein zu der Überzeugung gekommen, daß wir früher oder später mit Hilfe des *Schwarzen Körpers* zu einer weitgehenden Anforderungen entsprechenden Lichteinheit gelangen werden, und so waren denn auf dieses Ziel mehrfach Bemühungen gerichtet. Eine solche Lichteinheit ist ja, abgesehen von der Festsetzung über die Größe der strahlenden Öffnung, allein durch die Temperatur bestimmt. Irgendeine Abhängigkeit vom Stoff ist nicht

vorhanden, sofern nicht die Bestimmung der Temperatur von einem Stoff abhängig ist.

Die Hauptschwierigkeit bei der Ausführung liegt darin, daß die gewählte Temperatur mit sehr großer Genauigkeit festgehalten werden muß. Z. B. entspricht einer Temperaturänderung des Schwarzen Körpers um 1° beim Platinschmelzpunkt (1771° C) eine Leuchtdichtenänderung um 0,6 vH. Eine brauchbare Lichteinheit müßte aber, um den heutigen Ansprüchen zu genügen, auf etwa 0,25 vH konstant sein.

Mehrfach ist in einer gewissen Anlehnung an die VIOLLESche Einheit die Temperatur des schmelzenden Platins als Normaltemperatur gewählt worden. IVES (6) benutzte bei sehr ausgedehnten Versuchen Hohlräume, die ganz aus reinem Platin bestanden, nämlich vertikal stehende, aus etwa 0,2 mm dickem Platinblech gebogene Zylinder von 95 mm Höhe und 12,5 mm Weite, die an beiden Enden Zuleitungen für den elektrischen Strom erhielten und durch diesen erhitzt und durchgeschmolzen wurden. Die im Augenblick des Durchschmelzens gemessene Lichtstrahlung tritt in der Mitte des Zylinders aus einer zur Zylinderachse parallelen schlitzförmigen Öffnung aus. Durch sorgfältige Vorversuche glaubt sich IVES versichert zu haben, daß die von ihm gemessene, schräg austretende Strahlung wirklich schwarz war. Trotzdem lassen sich Zweifel in dieser Beziehung schwer unterdrücken, ebenso darüber, ob die austretende gemessene Strahlung vollständig von Wandteilen herrührte, die bis auf den Schmelzpunkt erhitzt waren. Die Methode hat zudem den Nachteil, daß man bei jeder Bestimmung nur *eine* photometrische Messung ausführen kann, nämlich in dem Augenblick, wenn der Platinkörper durchschmilzt. IVES erhielt eine Leuchtdichte von $55,4 \text{ cdl/cm}^2 = 61,5 \text{ HK/cm}^2$ und schätzt seine Genauigkeit auf 0,2 vH.

Ferner sind Messungen beim Platinschmelzpunkt nach der viel benutzten *Drahtschmelzmethode* im Iridiumofen von BRODHUN und HOFFMANN (7) angestellt worden. Dabei wird ein Stückchen chemisch reiner Platindraht zwischen zwei Drähten von höherem Schmelzpunkt im schwarzen Hohlraum zum Schmelzen gebracht und die auf diese Weise erhaltene Temperatur mit Hilfe eines ebenfalls in dem Hohlraum befindlichen Thermoelements, des Halteelements, festgehalten. HOFFMANN hat die Methode so ausgebildet, daß dabei der Schmelzpunkt des Platins auf etwa $0,5^\circ$ genau erhalten werden kann. Es wird der Schmelzdraht zwischen die Schenkel eines zweiten Thermoelements, des Schmelzelements, gelötet und nicht das Durchschmelzen, sondern die Wärmetönung beobachtet, die sich im Beginn des Schmelzens zeigt. Bei Verwendung einer besonderen Form des strahlenden Hohlraums, nämlich eines kleinen Hohlraums, der in der Mitte eines größeren, schon sehr gleichmäßig glühenden frei schwebt, wurde eine recht gute Genauigkeit erzielt. Die Leuchtdichte fand sich zu $65,2 \text{ HK/cm}^2$. Der mittlere Fehler der einzelnen Meßreihe betrug $\pm 0,5$ vH.

Übrigens ist die Bestimmung der Leuchtdichte des Schwarzen Körpers beim Platinschmelzpunkt auch eine Aufgabe in dem Arbeitsplan des National Physical Laboratory (8).

Durch Verwendung der Temperatur des Platinschmelzpunktes im Hohlraum erhält man ungefähr die Farbe einer normal brennenden Kohlenfadenlampe, deren Farbtemperatur etwa 1800°C beträgt, also eine wesentlich weißere Farbe, als die Hefnerlampe besitzt, die eine Farbtemperatur von etwa 1600°C hat; aber für die heutigen Bedürfnisse ist diese Farbe nicht weiß genug, denn die Farbtemperatur der luftleeren Metalldrahtlampe beträgt etwa 2200°C . Will man also nicht zu dem kaum zu empfehlenden Mittel greifen, die Farbe durch ein Filter, etwa durch ein Flüssigkeits-Filter oder das später erwähnte PRIESTSche Rotations-Dispersions-Filter zu verändern, so muß man zu höheren Temperaturen übergehen. Es sei eingeschaltet, daß man unter Farbtemperatur einer Lichtquelle diejenige Temperatur des Schwarzen Körpers versteht, bei der er dieselbe Farbe besitzt wie die Lichtquelle. Es wird später von der Farbtemperatur noch ausführlicher die Rede sein.

Einen Vorschlag, bei dem man beliebige Temperaturen des Hohlraumstrahlers verwenden kann, hat WARBURG (9) gemacht. Als einen besonderen Vorzug seiner Lichteinheit sieht er es an, daß bei ihr auch nicht indirekt durch die Temperaturbestimmung eine Materialeigenschaft im Spiele ist. Festzusetzen ist nur die Normaltemperatur.

Für die Herstellung dieser Lichteinheit wird eine Hilfstemperatur benutzt, deren genauer Wert nicht bekannt zu sein braucht. Etwa mit Hilfe eines Pyrometers werden nacheinander am Schwarzen Körper angenähert diese Hilfstemperatur T_1 und die Normaltemperatur T_0 eingestellt und gut konstant gehalten, z. B. mit Hilfe des Bolometers. Man wird dann nicht genau die Temperatur T_0 , sondern eine benachbarte T'_0 eingestellt haben. Nun bestimmt man erstens das Verhältnis der Gesamtstrahlungen, um T'_0/T_1 , und zweitens das Intensitätsverhältnis für eine beliebige homogene Strahlung, um $1/T_1 - 1/T_0$ zu erhalten, und berechnet aus den gefundenen Werten T'_0 . Liegt T'_0 nicht nahe genug bei T_0 , so wird das Verfahren unter Abänderung von T'_0 wiederholt, oder es wird bei T'_0 photometriert und die erhaltene Lichtstärke auf T_0 korrigiert. WARBURG empfiehlt weiter, statt einer Hilfstemperatur zwei zu verwenden, die zu beiden Seiten von T_0 liegen. In die Formel für T_0 geht die Strahlungskonstante c ein, für deren Wert in Deutschland $14\,300$ Mikron Grad angenommen wird. Sollte dieser Wert infolge genauere Bestimmung oder Vereinbarung in c' geändert werden, so kann die Lichteinheit dieselbe bleiben; nur die Zahl, die die Normaltemperatur angibt, würde sich durch Multiplikation mit c'/c ändern. Der WARBURGSche Vorschlag, der sehr hohe Anforderungen an Meßgenauigkeit und experimentelle Geschicklichkeit stellt, wird zur Zeit in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt an einem Kohleofen erprobt (5).

Wie man sieht, ist zur Herstellung einer solchen auf dem Schwarzen Körper beruhenden Lichteinheit, insbesondere für die zuletzt beschriebene, ein sehr umfangreicher Apparat erforderlich, im Gegensatz zu den alten Einheitslampen, Carcellampe, Hefnerlampe, Pentanlampe. Man bedarf aber auch für die heutigen Bedürfnisse nicht einer billigen Einheitslampe, wie sie v. HEFNER-ALTENECK konstruieren zu müssen glaubte. Es genügt, wenn die Lichteinheit in den größeren Laboratorien, namentlich den Staatsinstituten, hergestellt werden kann und dort Normallampen für Wissenschaft und Praxis in Gestalt von elektrischen Glühlampen ausgewertet werden.

Lichtstrom und Lichtstärke. Unter einem Photometer verstand man lange Zeit und versteht vielfach noch jetzt in erster Linie einen Apparat, der zur Messung von Lichtstärken bestimmt ist. Es rührt dies daher, daß die Lichtstärke lange Zeit die wichtigste photometrische Größe war und die Lichtquellen allein nach ihr, und zwar nach ihrer Lichtstärke in einer bestimmten, der horizontalen, Richtung bewertet wurden. Berechtigt war man dazu hauptsächlich durch den Umstand, daß bei den meist in offenen Flammen bestehenden Lichtquellen die Ausstrahlung in roher Annäherung nach allen Seiten gleich stark ist. Aber auch später, zur Zeit der Kohlenfadenlampe und des stehenden Gasglühlichts, geschah die Bewertung mit Hilfe einer einfachen Lichtstärkemessung. Meist wurde die mittlere Lichtstärke senkrecht zur Lampenachse zugrunde gelegt. Nur in Ausnahmefällen, wie beim elektrischen Lichtbogen, wurde die Lichtstärkenverteilung im ganzen Raum oder in dem unteren Halbraum berücksichtigt und die mittlere räumliche Lichtstärke oder die mittlere untere hemisphärische Lichtstärke angegeben. Erst die allgemeine Einführung von Lichtquellen, die eine völlig abweichende Lichtverteilung besitzen, wie die Nernstlampe, die Spiraldrahtlampe, das hängende Gasglühlicht, veranlaßte die regelmäßige Berücksichtigung der gesamten Lichtausstrahlung. Es wurde Vorschrift, jede Lichtquelle nach der mittleren räumlichen Lichtstärke J_0 oder vielmehr, nachdem die Anwendung des Lichtstroms inzwischen mehr in die photometrische Praxis eingedrungen war, nach dem Gesamtlichtstrom $\Phi = 4\pi J_0$ zu bewerten.

Die Bestimmung von J_0 oder Φ geschah zunächst durch Messung der Lichtstärke in vielen Ausstrahlungsrichtungen und Summation oder graphische Integration. Dieses umständliche Verfahren muß man auch jetzt noch anwenden, wenn man auch die Lichtverteilung kennen will, oder bei der direkten Auswertung von Normalen für die Messung des Lichtstroms mit Hilfe der Lichtstärke. Es wurden auch verschiedene Apparate (von BLONDEL, HOUSTON und KENELLY, MATTHEWS) konstruiert, durch die man mit Hilfe von Spiegeln den Gesamtlichtstrom aus einer geringen Anzahl von Messungen erhalten konnte. Aber diese Apparate sind recht unbequem und umständlich. Sie sind völlig ver-

drängt durch die hervorragende Erfindung ULBRICHTS, durch die die allgemeine Einführung des Lichtstroms sehr erleichtert wurde, die nach ihm benannte *Photometerkugel*, mit der der Gesamtlichtstrom in einfachster Weise durch eine einzige Messung gefunden wird. Sie ist ein unentbehrliches Hilfsmittel zur Messung des Lichtstroms geworden und fehlt wohl in keinem photometrischen Laboratorium des In- und Auslandes.

An das einfache Prinzip sei mit Hilfe von Abb. 1 erinnert. In einer mattweiß angestrichenen Kugel K befindet sich an beliebigem Ort aufgehängt die zu messende Lampe L . Der ebenfalls mattweiße Schirm S blendet das direkt von L ausgehende Licht von einer kreisförmigen Öffnung O ab, die in der Oberfläche von K angebracht ist. Wenn dann die Reflexion der Anstrichfläche der Kugel dem LAMBERTSchen Gesetz (dem $\cos \varepsilon \cdot \cos i$ -Gesetz) folgt, so ist leicht zu zeigen, daß die Beleuchtung in O , also die indirekte, von der Kugelwand ausgehende Beleuchtung durch L , proportional ist dem Gesamtlichtstrom von L . Ist Φ der gesuchte Gesamtlichtstrom von L , E die Beleuchtung in O , so ist also

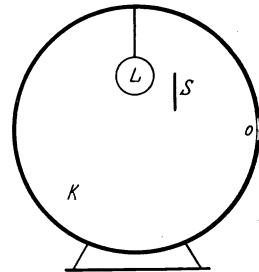


Abb. 1.
ULBRICHTSche Kugel.

$\Phi = KE$, wo K die Kugelkonstante ist, die man durch Austausch von L gegen eine Normallampe findet. ULBRICHT maß die Beleuchtung in O , indem er die Lichtstärke einer die Öffnung O verschließenden Milchglasplatte mit einem Bankphotometer bestimmte. Dann muß die Öffnung der Kugel ziemlich groß genommen werden, damit die Beleuchtungsstärke auf dem Photometerschirm genügend ist. Davon ging man später ab und mißt jetzt gewöhnlich nicht die Lichtstärke der Milchglasplatte, sondern ihre Leuchtdichte, wozu ein Universalphotometer oder auch eine besonders dafür konstruierte Vorrichtung benutzt wird. Diese Anordnung hat den Vorzug, daß die Öffnung O sehr klein und damit auch die Blende S viel kleiner genommen werden kann. Hat man sehr geringe Lichtströme zu messen, so pflegt man die Milchglasplatte zu entfernen und die Leuchtdichte der gegenüber liegenden Kugelwand zu photometrieren. In diesem Falle wird natürlich nicht die Öffnung O , sondern die gemessene Wandstelle abgeblendet.

Die Fehlerquellen der ULBRICHTSchen Methode liegen auf der Hand. Zunächst gibt es keinen Anstrich, der dem LAMBERTSchen Gesetz vollkommen gehorcht. Denselben Mangel hat in noch höherem Maße die Milchglasscheibe. Es hat sich aber herausgestellt, daß die Fehler, die durch Abweichungen vom LAMBERTSchen Gesetz beim Innenanstrich und der Abschlußplatte in O entstehen, in den praktisch vorkommenden Fällen nicht in Betracht kommen. Ein weiterer Mangel der Methode besteht darin, daß die Lichtquelle L und die Blende S selbst als Fehler-

quellen wirken; denn sie beschränken ja das ungestörte Hin- und Hergehen des Lichtes. Dadurch ist die Ausdehnung der zu messenden Lampe begrenzt, wenn man nicht zu sehr großen Kugeldurchmessern übergehen will. Benutzt werden im allgemeinen Kugeln von 1—3 m Durchmesser.

Umfangreiche Lampen, etwa mit Reflektoren und lichterstreuenden Umhüllungen können in solchen Kugeln natürlich nicht gemessen werden. Man ist deshalb mehrfach auf den Ausweg verfallen, mattweiße Hohlräume anderer Gestalt zu verwenden, z. B. einen Würfel oder einen Würfel mit abgestumpften Ecken. Ein solcher Körper läßt sich natürlich bequemer und billiger in großen Dimensionen ausführen. Es ist aber auch klar, daß man derartige Vorrichtungen nur unter besonderen Umständen, wie bei der Vergleichung von Lampen mit sehr ähnlicher Lichtverteilung verwenden darf, da hier nicht die einfachen Beziehungen für die Lichtausbreitung gelten wie für die Kugel.

Ferner versagt die Methode leicht bei in Luft brennenden Flammen und solchen Lichtquellen, die absorbierende Dämpfe erzeugen, wie die Bogenlampen mit Effektkohlen. Man hat versucht, durch Anbringen von Ventilationsöffnungen dem Übelstand zu begegnen, aber nicht immer mit vollem Erfolg.

ULBRICHT selbst hat alle Fehlerquellen seines Kugelphotometers genau untersucht und auch verschiedene Nebenfragen bearbeitet, wie die Messung des hemisphärischen Lichtstroms in der Kugel und die Vergleichung verschiedenfarbiger Lichtquellen. Andere Forscher haben bisher Wesentliches nicht hinzugefügt. Eine zusammenfassende Darstellung über das Kugelphotometer hat ULBRICHT im Jahre 1920 veröffentlicht (10).

Die ULBRICHTSche Kugel ist nicht allein für die Messung des Lichtstromes von Lichtquellen von Bedeutung geworden. Unter den weiteren Gebieten, auf denen sie mit Vorteil Verwendung gefunden hat, steht die Messung der *diffusen Reflexion* wohl an erster Stelle. Es ist bekannt und schon erwähnt, daß das LAMBERTSche Gesetz bei den lichterstreuenden Substanzen günstigenfalls nur angenähert Gültigkeit hat. Kann man es als hinreichend gültig annehmen, so ist die Messung der gesamten Rückstrahlung ziemlich einfach. Man kann dann auf die lichterstreuende Fläche einen bekannten Lichtstrom von m Lm senden und die Reflexion in bestimmter Richtung durch eine Lichtstärkenmessung bestimmen. Erhält man z. B. n HK in senkrechter Richtung, so ist der gesamte zurückgestrahlte Lichtstrom πn Lm und das Reflexionsvermögen $\pi n/m$. Wenn aber das LAMBERTSche Gesetz nicht als gültig angesehen werden darf, muß man punktweise die Lichtstrahlung für ausreichend viel Richtungen feststellen und daraus den rückgestrahlten Gesamtlichtstrom berechnen, ähnlich wie man bei der Messung des Gesamtlichtstroms von Lichtquellen ohne Verwendung der Kugel verfährt, also ein sehr umständliches Verfahren anwenden.

Als Beispiel, wie man in einfacher Weise den gesamten zurückgestrahlten Lichtstrom mit Hilfe der ULBRICHTSchen Kugel bestimmen kann, mag das TAYLORSche Reflektometer dienen (11). Die kleine, innen weiße Kugel (von 13 cm Durchmesser) in Abb. 2 besitzt drei kreisförmige Öffnungen A , B , C . Bei A (von etwa 4 cm Durchmesser) wird die zu untersuchende Platte P angelegt. Durch B kann mit Hilfe einer Beleuchtungsvorrichtung, die aus einem Metallrohr mit kleiner Glühlampe und einem Linsensystem besteht, ein enger Lichtstrom Φ in die Kugel gesandt werden. Die Vorrichtung ist um 180° um die Achse mn drehbar und wirft einen Lichtfleck in der einen Lage (I) auf die Kugelwand, in der anderen Lage (II), die gezeichnet ist, auf die Prüffläche. Um 90° von A entfernt befindet sich die kleine Öffnung

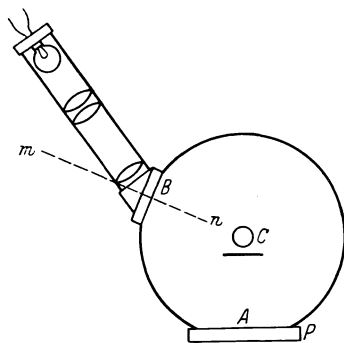


Abb. 2. Reflektometer von TAYLOR.

C , durch die eine gegenüberliegende, gegen A abgeschirmte Stelle der Kugel photometriert werden kann. In der Lage I ist die gemessene Leuchtdichte $D_1 = K \cdot \Phi$ zu setzen, wenn K die Kugelkonstante ist, denn direktes Licht von der Beleuchtungsvorrichtung trifft ja die gemessene Kugelstelle nicht. In der Lage II kann man den von der Prüffläche ausgehenden Lichtstrom $\Phi \rho$, wo ρ das gesuchte Reflexionsvermögen ist, als zu messende Lichtquelle auffassen und hat, wenn man jetzt bei der Messung D_2 findet, $D_2 = K \Phi \rho$. Also wird $\rho = D_2/D_1$.

Von SHARP und LITTLE, sowie von KARRER (12) sind ähnliche Konstruktionen angegeben. Die von KARRER herrührende ist insofern noch einfacher, als nur das Leuchtdichtenverhältnis zweier benachbarter Stellen in der Kugel, des Probestücks und der daneben liegenden Stelle der Kugelwand, mit dem MARTENSschen Polarisationsphotometer bestimmt, also nur eine einzige Messung ausgeführt zu werden braucht.

Bei den Untersuchungen mit diesen Apparaten wurde für die Reflexion von Magnesiumkarbonat der außerordentlich hohe Wert von 98 vH gefunden. HENNING und HEUSE (13) erhielten auf anderem Wege für Magnesiumoxyd 95 vH mit rotem Licht.

Auch die *Durchlässigkeit* durchscheinender Platten kann man mit dem TAYLORSchen Apparat messen. Man bringt dann außerhalb eine zweite Beleuchtungsvorrichtung an, mit der man einen Lichtstrom Φ_1 in die Öffnung A schicken kann, der an der Stelle seines Eintritts in die Kugel etwas enger als die Öffnung A ist. Bevor man diesen Lichtstrom wirken läßt, schickt man den Lichtstrom Φ in Lage I in die Kugel und macht zwei Messungen, eine, während A offen ist, und eine, nachdem die durchscheinende Prüfplatte aufgelegt ist. Sind die erhaltenen Werte

$D_3 = K_1 \Phi$ und $D_4 = K_2 \Phi$, so erhält man in $D_3/D_4 = K_1/K_2$ das Verhältnis der Kugelkonstanten ohne und mit Platte. Nun wird Φ gelöscht und Φ_1 durch die unbedeckte Öffnung A in die Kugel geschickt. Die Messung ergebe $D_5 = K_1 \Phi_1$. Schließlich wird die Platte bei A zwischen Φ_1 und die Kugel gebracht und eine vierte Messung ausgeführt. Erhält man dann $D_6 = K_2 \delta \Phi_1$, wenn δ die Durchlässigkeit der Prüfplatte ist, so wird:

$$\delta = \frac{D_6}{D_5} \cdot \frac{K_1}{K_2} = \frac{D_6}{D_5} \cdot \frac{D_3}{D_4}.$$

Auch KARRER gibt eine Anordnung zur Messung der Durchlässigkeit an. Er benutzt zwei gleiche, in der für die Prüffläche bestimmten Öffnung aneinander stoßende Kugeln.

Wir kehren nochmals zur Lichtstärkenmessung zurück. Wenn auch Lichtquellen nach ihrem Gesamtlichtstrom gewertet werden sollen, hat damit die Lichtstärkenmessung ihre Bedeutung noch nicht ganz eingebüßt. Sie ist, wie wir sahen, nötig bei der Bestimmung der Lichtverteilung, wie sie für die Berechnung von Beleuchtungsanlagen gebraucht wird, und ferner bei der Auswertung photometrischer Vergleichs- und Normallampen. Ein weiteres Anwendungsgebiet, das in neuerer Zeit erhöhte Bedeutung gewonnen hat, ist die *Scheinwerfermessung*. Scheinwerfer sind ja im Kriege von großer Wichtigkeit gewesen, und dieser Umstand war hauptsächlich Veranlassung, die in Betracht kommenden praktischen und theoretischen Fragen genauer, als es bisher geschah, zu untersuchen. Darauf soll hier nicht eingegangen werden; es sei nur erwähnt, daß die Lichtstrahlung eines Scheinwerfers in der Achse nach seiner Lichtstärke gewertet wird. Diese wird gemessen, indem man die Entfernung von dem Rande des Scheinwerfers oder einer etwa davor befindlichen Blende aus rechnet. Dabei hat man nur darauf zu achten, daß man nicht aus zu geringer Entfernung, innerhalb der sogenannten photometrischen Grenzentfernung, mißt, weil erst jenseits dieser der Scheinwerfer mit voller Öffnung leuchtet.

Die Scheinwerfermessungen haben indirekt zur Konstruktion von photometrischen Apparaten geführt. Da nämlich bei der Verwendung von Scheinwerfern sehr große Entfernungen in Betracht kommen können, spielt die Absorption der Atmosphäre eine Rolle, und um diese mit gewöhnlichen Lichtquellen, die sich ausreichend konstant halten lassen, messen zu können, braucht man Photometer, die noch bei sehr großen Abständen zwischen Photometer und Lichtquelle, also bei sehr geringer Beleuchtungsstärke, eine genügende Helligkeit des Photometerschirms besitzen. Die zu dem Zweck angegebenen Photometer benutzen die bekannte MAXWELLSche *Beobachtungsmethode*, die namentlich in der Spektralphotometrie viel Verwendung findet und bei der die zu photometrierende Lichtquelle in der Augenpupille abgebildet wird, so daß man die abbildende Linse gleichmäßig leuchten sieht. Der lichtzerstreuende

und dadurch stark lichtschwächende Photometerschirm wird also vermieden.

Bei dem Photometer von GEHLHOFF und SCHERING (14) bilden die beiden nahe dem Photometerwürfel W in Abb. 3 liegenden Linsen L_1 und L_2 die beiden zu vergleichenden Lichtquellen an derselben Stelle A ab, und zwar L_1 die zu messende Lichtquelle J_1 , L_2 über das totalreflektierende Prisma P die Vergleichslichtquelle J_2 . Das von A auf den Würfel blickende Auge sieht dann das Gesichtsfeld teils von L_1 , teils von L_2 erleuchtet. Die Scharfstellung des Bildes von J_1 geschieht durch Bewegen der Linse L_1 . Die Bilder der Lichtquellen müssen ganz innerhalb der Augenpupille liegen. Helligkeitsgleichheit wird durch zwei hintereinander eingeschaltete Nicols N_1 und N_2 hergestellt. GEHLHOFF und SCHERING geben an, daß sie mit einem ersten Apparat noch bei einer Beleuchtungsstärke von $1 \cdot 10^{-7}$ Lx Messungen ausführen konnten.

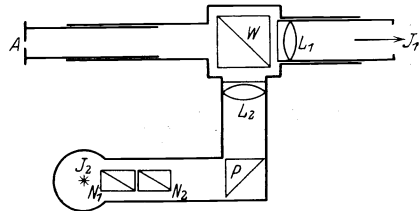


Abb. 3. Photometer von GEHLHOFF und SCHERING.

Ähnliche Photometer haben FABRY und BUISSON, KARRER und PORITZKI (15), sowie PERUCCA angegeben. Die bemerkenswerte Meßeinrichtung von KARRER und PORITZKI besteht aus zwei hintereinander geschalteten kleinen ULBRICHTSchen Kugeln, die in einer Öffnung veränderlicher Größe aneinander stoßen. Die erste enthält die Vergleichslichtquelle, die gegen die Öffnung abgeschirmt ist, die zweite noch eine andere kleine Öffnung, die um 90° von der ersten entfernt liegt und im Auge abgebildet wird. Die Helligkeit des entsprechenden Photometerfeldes ist dann der durch eine einfache Vorrichtung meßbaren Blendenöffnung proportional. Hier wird also die Vergleichslichtquelle nicht direkt im Auge abgebildet. Das ist auch unnötig, da sie sich ja stets in geringer Entfernung vom Würfel befindet, das entsprechende Photometerfeld also stets genügend hell ist.

Ähnliche Photometer haben FABRY und BUISSON, KARRER und PORITZKI (15), sowie PERUCCA angegeben. Die bemerkenswerte Meßeinrichtung von KARRER und PORITZKI besteht aus zwei hintereinander geschalteten kleinen ULBRICHTSchen Kugeln, die in einer Öffnung veränderlicher Größe aneinander stoßen. Die erste enthält die Vergleichslichtquelle, die gegen die Öffnung abgeschirmt ist, die zweite noch eine andere kleine Öffnung, die um 90° von der ersten entfernt liegt und im Auge abgebildet wird. Die Helligkeit des entsprechenden Photometerfeldes ist dann der durch eine einfache Vorrichtung meßbaren Blendenöffnung proportional. Hier wird also die Vergleichslichtquelle nicht direkt im Auge abgebildet. Das ist auch unnötig, da sie sich ja stets in geringer Entfernung vom Würfel befindet, das entsprechende Photometerfeld also stets genügend hell ist.

Beleuchtungsmessung. Der Umstand, daß erfreulicherweise die Notwendigkeit einer angemessenen Beleuchtung im öffentlichen und privaten Leben mehr und mehr anerkannt wird, hat auch das Bedürfnis nach geeigneten Meßapparaten zur Bestimmung der Beleuchtungsstärke in neuerer Zeit gesteigert.

Beleuchtungsmessungen wurden in früherer Zeit und werden noch heute, wenn größere Genauigkeit verlangt wird, mit sogenannten *tragbaren* oder *Universalphotometern* ausgeführt, von denen das alte WEBERSche (1883) das bekannteste ist. Inzwischen ist an der Vervollkommnung dieser Photometer viel gearbeitet worden; das WEBERSche hat mehrfach Abänderungen und Verbesserungen erfahren, und neue Konstruktionen sind hinzugekommen, von denen das MARTENSsche Polarisationsphoto-

meter und die Photometer mit rotierendem Lichtstrahl und feststehendem Sektor, also mit einer der zu messenden Größe proportionalen Teilung, erwähnt seien. Unter den letzteren besitzt das BECHSTEINSche, das sehr sorgfältig durchkonstruiert ist, mehrere dezimal abgestufte Meßbereiche.

Ein besonders wichtiger Teil der Apparatur für Beleuchtungsmessungen ist leider sehr unzulänglich, das ist der *Auffangschirm* für den zu messenden Lichtstrom, also der lichtzerstreuende Schirm, der an die Stelle der zu messenden Beleuchtung gebracht und dessen Leuchtdichte dann bestimmt wird. Man benutzt dazu, wenn reflektiertes Licht gemessen wird, mattweiße Platten aus Gips oder dergleichen, in neuerer Zeit auch häufig, da solche durch Einstauben und Schmutzigwerden ihre Reflexion leicht ändern, eine Fläche, etwa aus mattiertem Milchglas, auf der jedesmal vor dem Gebrauch Magnesiumoxyd durch Verbrennen von Magnesiumband in genügend dicker Schicht niedergeschlagen wird. Wenn das hindurchgehende Licht gemessen wird, verwendet man meist eine mattierte Milchglasplatte, die Platte μ nach WEBERScher Bezeichnung. Da aber alle diese Flächen dem LAMBERTSchen Gesetz nur mangelhaft gehorchen, entstehen mehr oder weniger große Fehler. Man mißt schräg einfallendes Licht zu niedrig im Vergleich zu senkrecht einfallendem.

Unter den Vorschlägen zu möglichster Verminderung dieses Fehlers seien zwei erwähnt. BECHSTEIN (16) verwendet eine kleine ULBRICHTSche Kugel, von der ein Segment von etwa 40° abgeschnitten ist, so daß der zu messende Lichtstrom durch die entstehende kreisförmige Öffnung eintreten kann. Photometriert wird eine Stelle der Kugelwand, die gegen den eintretenden Lichtstrom abgeschirmt ist. Die gleiche Einrichtung empfiehlt A. K. TAYLOR (17) neuerdings, anscheinend ohne von seinem Vorgänger zu wissen. Einen anderen Weg schlagen SHARP und LITTLE (18) ein. Sie haben Kompensationsschirme, einen für die Messung des hindurchgehenden, einen für die Messung des reflektierten Lichtes, angeben. Bei dem ersteren liegt die kreisförmige, durchscheinende Auffangplatte auf einem Ring von durchscheinendem Glase. Dieser wird von dem schräg einfallenden Licht bestrahlt, und zwar um so stärker, je schräger der Einfall ist, und wirft nun seinerseits auf die Unterfläche der Auffangplatte Licht, welches den zu messenden Lichtstrom verstärkt. Durch einen trichterförmigen Schirm wird verhindert, daß aus dem der Auffangfläche abgewandten Halbraum Licht auf den Ring fällt. Der Auffangschirm für reflektiertes Licht beruht auf dem gleichen Prinzip.

Messungen mit tragbaren Photometern sind häufig zu umständlich, für weniger Sachverständige auch zu schwierig. Es sind deshalb zahlreiche *Beleuchtungsmesser* konstruiert worden, also Apparate, die nur der Messung der Beleuchtung dienen. Um ihren Zweck zu erfüllen,

müssen sie handlich und einfach im Gebrauch sein und außerdem über einen großen Meßbereich verfügen; denn man muß mit ihnen sowohl hohe Beleuchtungsstärken messen können, wie sie am Tage im Freien vorhanden sind, als auch niedrige, wie sie in künstlich beleuchteten Räumen von untergeordneter Bedeutung herrschen. Dagegen braucht die Meßgenauigkeit nicht groß zu sein. Obgleich eine große Anzahl solcher Beleuchtungsmesser bis in die neueste Zeit konstruiert ist, sind sie doch im allgemeinen recht unvollkommen, insbesondere was ihre Vorrichtung zur meßbaren Lichtschwächung betrifft.

Vor einigen Jahren fand ein aus Amerika stammendes Instrument bei Beleuchtungstechnikern großen Beifall, obwohl es eine nur sehr geringe Meßgenauigkeit besitzt, wegen seiner Handlichkeit und der Einfachheit in der Handhabung. Es heißt *Footcandlemeter* (19). Alle Bestandteile sind in einem kleinen rechteckigen Kästchen untergebracht: Vergleichslampe und Trockenbatterie, Rheostat und Voltmeter. Auf der Vorderseite des Kästchens befinden sich Ausschalter, Knopf zur Betätigung des Rheostaten, Skala des Voltmeters und die photometrische Meßvorrichtung. Diese besteht in einer Reihe in gerader Linie angeordneter Bunsenflecke, die von der Vergleichslichtquelle mit Hilfe eines ebenfalls im Innern befindlichen schräg gestellten Spiegels erleuchtet werden. Blickt man dann gerade auf die Vorderseite des Kästchens, so sieht man die der Lampe nächsten Flecke am stärksten, die entferntesten am schwächsten erleuchtet. Man bringt nun, nachdem die vorgeschriebene Spannung der Lampe eingestellt ist, die Vorderseite des Apparats an die Stelle, deren Beleuchtungsstärke gemessen werden soll, und sucht den Bunsenfleck, der dem Verschwinden am nächsten ist. Unter den Flecken befinden sich Zahlen, die die Footcandles angeben. Dieses Instrument war der Vater mehrerer anderer, die dieselben Vorzüge aufweisen, aber eine größere Meßgenauigkeit gestatten sollen. Unter ihnen ist das beste das *Luxmeter* von BECHSTEIN (20).

Auch bei ihm sind alle Teile in einem Kästchen untergebracht, außer den Skalen und den Handhaben zur Betätigung. Die Vergleichsvorrichtung besteht aus zwei aneinander grenzenden Halbkreisflächen, von denen die eine, in der Ebene der Vorderseite liegend den aus Bariumsulfat, dem OSTWALDSchen Normalweiß, bestehenden Auffangschirm bildet, während die andere von einer innen befindlichen Milchglasplatte *m* mit anliegendem Blauglas erhellt wird, die ein Teil der Meßeinrichtung Abb. 4 ist. Diese besteht aus zwei

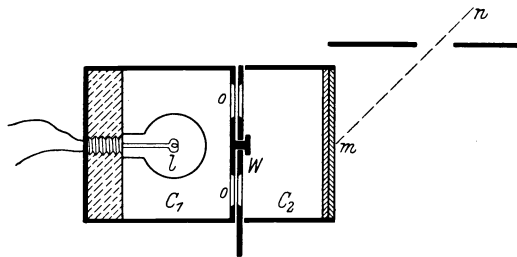


Abb. 4. Zum Luxmeter von BECHSTEIN.

Die Meßeinrichtung Abb. 4 ist. Diese besteht aus zwei

innen weißen Trommeln C_1 und C_2 . Die der Lichtquelle l gegenüberliegende Wand von C_1 hat ebenso wie eine Zwischenwand W zwischen C_1 und C_2 einen Kranz von sechs kreisförmigen Ausschnitten o . W läßt sich durch einen außen befindlichen Knopf drehen, wodurch die Ausschnitte sich mehr oder weniger überdecken. Den freien Öffnungen ist dann die Beleuchtung der Milchglasplatte, auf die man in Richtung nm blickt, proportional. Auf einer an der Vorderseite sichtbaren Trommel mit Teilung in Lx liest man die Beleuchtungsstärken 1—10 Lx ab. Ersetzen des Normalweiß durch zwei Stufen Grau erweitert den Meßbereich nach oben bis 500 Lx, Verringern der Stromstärke nach unten bis 0,01 Lx. Neuerdings hat BECHSTEIN noch einen fernrohrartigen Ansatz zu dem Apparat konstruiert, mit dem die Photometerfelder beobachtet werden. Durch Einschalten von Schwächungsvorrichtungen in ihn wird eine Erhöhung des Meßbereichs bis etwa 100 000 Lx erreicht.

Von Vollkommenheit ist freilich auch dieser Apparat noch weit entfernt. Die wünschenswerte Einfachheit wird vielleicht einmal durch hinreichend lichtstarke und einigermaßen konstante radioaktive Leuchtfarben zur Herstellung von Vergleichsflächen erreicht werden. Die bisherigen Versuche in dieser Beziehung scheiterten. Je lichtstärker die Präparate waren, um so schneller nahm die Helligkeit ab.

Die direkten Methoden der heterochromen Photometrie. Auf keinem Teilgebiete der Photometrie ist in den letzten 15 Jahren so viel gearbeitet worden wie auf dem der heterochromen Photometrie. Es ist so ein umfangreicher Bau entstanden; aber leider ist das Fundament recht unsicher. Dies Fundament ist die direkte Vergleichung verschiedenfarbiger Lichter in bezug auf ihre Helligkeit durch das Auge. Denn alle Methoden, bei denen derartige Messungen auf Einstellungen bei Gleichfarbigkeit mit den gewöhnlichen Apparaten zurückgeführt werden oder die, bei denen das Auge ganz ausgeschaltet wird, ruhen auf jenen direkten Methoden. Es gibt deren mittlerweile eine erhebliche Anzahl, und schon dieser Umstand läßt den Verdacht aufkommen, daß sie alle mehr oder weniger große Mängel haben. Es wird nötig sein, die gebräuchlichsten im einzelnen zu besprechen.

Einstellung auf Eindrucks-gleichheit. Diese Methode, für die hier eine Bezeichnung nach dem Vorschlag von v. KRIES gewählt ist, bildet den normalen Übergang von den Einstellungen bei Gleichfarbigkeit zu denen bei verschiedenen Farben und gestattet die Verwendung der gewöhnlichen Apparate, des Gleichheits- und des Kontrastphotometers. Bei geringen Farbenunterschieden werden besondere Schwierigkeiten kaum empfunden. Freilich kann man mit dem Gleichheitsphotometer nicht mehr auf Verschwinden der Grenze einstellen; aber die Einstellung auf möglichst große Unschärfe der Grenze bietet einen Ersatz. Bei größeren Farbenunterschieden versagt dies Kriterium, und es treten bedeutendere

Schwierigkeiten auf, die durch Übung mehr oder weniger gut überwunden werden. Man stellt dann darauf ein, daß beide Photometerfelder den Eindruck gleicher Helligkeit hervorbringen, ohne angeben zu können, wodurch dieser Eindruck entsteht. Es liegt unter diesen Umständen nahe, einen größeren Farbensprung in so viele kleine zu zerlegen, daß die Einstellungsschwierigkeiten fortfallen. Man kann dabei so weit gehen, daß die auftretenden Farbenunterschiede in der Nähe der Unterschiedschwelle liegen. Diese *Stufen-* oder *Kaskadenmethode* wird in der praktischen Photometrie in neuerer Zeit besonders bevorzugt.

Sehschärfeeinstellungen. Obwohl diese Methode in der praktischen Photometrie nur wenig Bedeutung gewonnen hat, kann sie doch nicht unberücksichtigt bleiben, weil nicht ohne Berechtigung immer wieder die Behauptung aufgestellt wird, die Bewertung von Helligkeiten bei Farbenunterschieden müsse durch sie geschehen, denn es komme hauptsächlich darauf an, ob Druckschrift oder Zeichnungen bei verschiedenfarbigen Beleuchtungen gleich gut erkannt werden. So ist denn diese Methode bis in die neueste Zeit Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Man verfährt gewöhnlich so, daß man schwarze Sehzeichen (Gitter, Strich- oder Kreissysteme) auf dem hellen Grunde beobachtet und unter Veränderung der Helligkeit feststellt, wann Sehzeichen einer bestimmten Feinheit noch gerade deutlich gesehen werden. Man kann dabei die leuchtenden Felder verschiedener Farbe entweder gleichzeitig oder nach einander dem Auge darbieten. Die erstere Beobachtungsart hat wenig Vorteil, ja sie kann zu Fehlern Anlaß geben, weil man bei der Sehschärfemethode besonders sorgfältig auf gute Akkommodation zu achten hat und bei größerer Farbenverschiedenheit wegen der chromatischen Abweichung des Auges die Scharfstellung für jede Farbe besonders bewirken muß.

Die Sehschärfeeinstellungen sind äußerst ermüdend und ungenau, weil sich die Sehschärfe des Auges nur langsam mit der Stärke der Beleuchtung ändert, und zwar um so langsamer, je stärker die Beleuchtung ist. Es kommt hinzu, daß die Methode wegen der mangelnden Achromasie des Auges bei gemischtem Lichte unter Umständen versagt. Denn es wird z. B. aus diesem Grunde eine Mischung von Rot und Blau verhältnismäßig eine geringere Sehschärfe aufweisen als die beiden Farben einzeln. In dieser Beziehung liegen verschiedene Beobachtungen vor. Z. B. schnitten LUCKIESH und MOSS (21) durch ein Kaliumbichromatfilter das blaue Ende des Spektrums einer zur Beleuchtung dienenden Metallfadenlampe ab, und trotzdem blieb die Sehschärfe ungefähr die gleiche, zeigte sogar eine Tendenz zu höherem Wert, obwohl die Beleuchtungsstärke mit dem Flimmerphotometer gemessen nur 46 vH von derjenigen ohne Filter betrug.

Flimmerphotometrie. Es mögen zwei verschiedenfarbige leuchtende Felder derselben Stelle der Netzhaut in periodischem Wechsel darge-

boten werden. Ist die Zahl der Wechsel in der Zeiteinheit zunächst sehr gering und nimmt allmählich zu, so unterscheidet man zuerst noch die beiden wechselnden Farben; dann tritt eine Erscheinung ein, die man Flimmern nennt. Allmählich wird dieses schwächer, bis ein gleichmäßiger Eindruck, die Mischfarbe, auftritt. Die Frequenz, bei der das Flimmern aufhört, die Verschmelzungsfrequenz, wird, Gleichheit der Perioden für beide Lichter vorausgesetzt, um so höher liegen, je größer die Verschiedenheit der beiden Lichter ist, also für einen bestimmten Farbenunterschied, je größer der Helligkeitsunterschied ist. Man definiert daher, daß die Helligkeit der beiden Lichter dann gleich ist, wenn die Verschmelzungsfrequenz den niedrigsten Wert hat oder, anders ausgedrückt, wenn das Flimmern bei der kleinsten Wechselzahl verschwindet.

Es sind zahlreiche Flimmerphotometer konstruiert worden. Die wechselnde Beleuchtung derselben Netzhautstelle durch die beiden zu vergleichenden Lichter wird zumeist entweder durch einen rotierenden Glaskeil oder eine Sektorscheibe mit einem Ausschnitt von 180° oder zweien von je 90° bewirkt. Von beiden Typen werde ein Apparat beschrieben, und zwar erstens das viel benutzte Photometer von BECHSTEIN (22) und zweitens ein neueres von GUILD (23), das entsprechend den noch zu erwähnenden Normalvorschriften von IVES konstruiert ist.

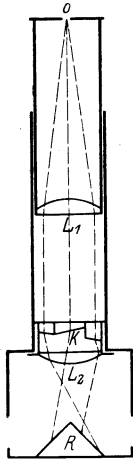


Abb. 5.
Flimmer-
photometer
von BECHSTEIN.

Der Glaskeil K des BECHSTEINschen Photometers (Abb. 5), der durch einen Elektromotor in Rotation gesetzt werden kann, ist als Doppelkeil ausgebildet, dessen beide Teile entgegengesetzt ablenken. Der eine Teil umschließt ringförmig den anderen. Von der aus einem vertikalen Spalt bestehenden Okularöffnung O werden mittels der beiden Linsen L_1 und L_2 zwei Bilder erzeugt, die auf dem mattweißen RITCHIEkeil R rotieren, dessen Seiten von den beiden zu vergleichenden Lichtquellen erleuchtet werden. Man erkennt, daß das auf K akkommodierende Auge zwei Flimmererscheinungen sieht, eine in dem mittleren kreisförmigen und eine in dem äußeren ringförmigen Teile von K , die beide eine Phasenverschiebung um 180° besitzen. Durch diese Verdoppelung der Erscheinung soll eine Vergrößerung der Empfindlichkeit erzielt werden. Ein Mangel des Apparats ist es, daß er den RITCHIESchen Keil verwendet, der eine viel sorgfältigere Justierung zur Photometerbank erfordert, als die Photometer mit senkrecht zur Bankachse liegendem Photometerschirm.

In dem GUILDSchen Photometer (Abb. 6) besteht das eine, von der rechten Lampe erleuchtete Photometerfeld aus der bei a besonders gezeichneten rotierenden Scheibe F , die zwei Sektorausschnitte von 90° besitzt. Das andere Photometerfeld wird von der festen Platte P gebildet, die durch die linke Lichtquelle mit Hilfe des totalreflektierenden

Prisma T erhellt wird und so gestellt ist, daß die Entfernung auch für die linke Lichtquelle von der vorderen Ebene des Sektors aus zu messen ist. Der Index des Photometers liegt also in dieser Ebene. Das durch die Okularöffnung O blickende, auf die Öffnung C akkommodierte Auge sieht also diese, wenn der Sektor rotiert, abwechselnd im Lichte der beiden Lichtquellen erhellt. Der innen weiße Hohlkörper H , der durch die Lampe L mit Hilfe der lichtzerstreuenden Scheibe M erleuchtet wird, bildet ein das eigentliche Photometerfeld C umgebendes erhelltes Umfeld. Die dem Beobachter zugewandten Oberflächen des Sektors und der Platte P bestehen aus niedergeschlagenem Magnesiumoxyd.

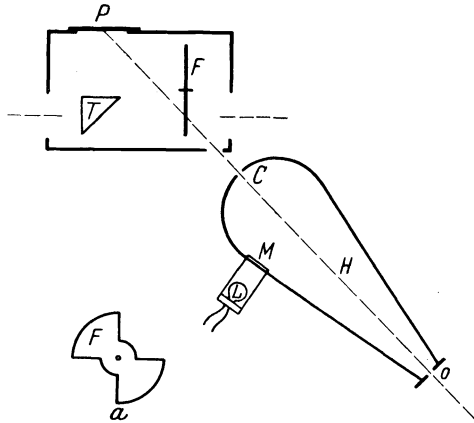


Abb. 6. Flimmerphotometer von GUILD.

Die Einstellung mit diesen und ähnlichen Photometern auf einer geraden Photometerbank geschieht wie gewöhnlich, indem man das Photometer oder eine Lichtquelle verschiebt. Die Rotationsgeschwindigkeit muß jedesmal nach der Farbdifferenz und der Helligkeit auf dem Photometerschirm eingestellt werden. Man wählt sie gewöhnlich so, daß das Flimmern bei der Einstellung nicht völlig, aber doch nahezu verschwindet.

PULFRICHs *stereoskopische Methode* (24). Sie beruht auf der Beobachtung, daß zwischen einem optischen Reiz und der ausgelösten Empfindung eine merkliche Zeit vergeht, die um so größer ist, je geringer der Reiz ist. Läßt man aufrecht stehend eine Spitze, die man anvisiert, etwa einen Bleistift, vor einer Fensterscheibe gegen den freien Himmel eine pendelartige Bewegung in einer zur Sehrichtung senkrechten horizontalen Geraden beschreiben, wobei also die Geschwindigkeit in der Mitte am größten und in den äußersten Punkten Null ist, und hält vor das eine Auge ein Rauchglas, durch das also hier der Reiz verringert wird, so scheint infolge des Reizunterschiedes für beide Augen die Spitze nicht eine gerade Linie, sondern eine kreisförmige Bahn zu beschreiben, indem sie in der Mitte der Bahn bei der einen Richtung nach vorn, bei der entgegengesetzten nach hinten aus der vertikalen Ebene herauszutreten scheint. Dies tritt auch auf, wenn man vor das Auge ein farbiges Glas setzt, und man kann dann wieder Geradlinigkeit der Bahn bewirken, wenn man etwa vor das andere Auge ein geeignetes Rauchglas setzt. PULFRICH definiert nun, daß zwei verschiedenfarbige Reize die gleiche

Stärke haben, die Gesichtsfelder für beide Augen gleich hell sind, wenn Geradlinigkeit der Bahn bei einer Vorrichtung wie der beschriebenen vorhanden ist. Er hat dieses Prinzip zur Konstruktion einer Reihe photometrischer Apparate verwendet, indem er zwei Spitzen benutzt, die sich in einem festen Abstand, dem Augenabstand, in der angegebenen Weise bewegen und stereoskopisch vereinigt werden. Man kann dann offenbar die eine Spitze vor das eine, die andere vor das andere photometrische Vergleichsfeld bringen und in einer der üblichen Weisen die Helligkeit

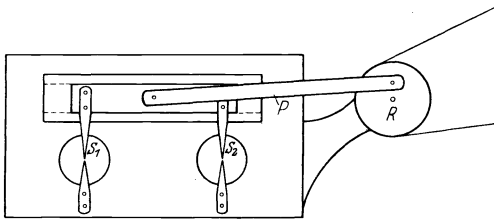


Abb. 7. Zum stereoskopischen Photometer von PULFRICH.

des einen Feldes meßbar ändern, bis die Erscheinung der Geradlinigkeit auftritt. In Abb. 7 ist die Einrichtung der stereoskopischen Vorrichtung skizziert, die PULFRICH verwendet. Durch die Scheibe R , die ein Motor dreht, werden mit Hilfe

der Stange P die Spitzen S_1 und S_2 in pendelartige Bewegung gesetzt.

Die interessante Methode ist trotz ermutigender Ergebnisse bisher noch nicht hinreichend erprobt worden.

Neben diesen geschilderten vier Methoden gibt es noch eine Reihe weniger bekannter. Es sei zunächst eine genannt, die auch auf der Flimmererscheinung beruht, nämlich die der *Einstellung auf gleiche Verschmelzungsfrequenz*. Wenn man den rotierenden Sektor in der gewöhnlichen Weise benutzt, ihn also zwischen das Auge und ein erleuchtetes Feld bringt, so daß ein periodischer Wechsel von Hell und Dunkel entsteht, so hängt für eine bestimmte Größe der Sektorauschnitte die Frequenz, bei der das Flimmern verschwindet, von der Helligkeit des ungeschwächten Lichtes ab. Sie ist um so geringer, je dunkler das Feld ist. Man kann also die Verschmelzungsfrequenz zu einer von der Farbe unabhängigen Bestimmung der Helligkeit verwenden, indem man definiert, daß zwei verschiedenfarbige Felder gleich hell sind, wenn sie, nacheinander unter Zwischenschaltung eines rotierenden Sektors anvisiert, die gleiche Verschmelzungsfrequenz ergeben. Wegen ihrer geringen Empfindlichkeit ist die Methode wenig angewandt worden.

Schließlich seien noch drei Methoden angeführt, die in der praktischen Photometrie wohl noch nicht benutzt worden sind, sondern nur in der physiologischen Optik, die aber auch für den praktischen Gebrauch empfohlen werden. Sie haben das Gemeinsame, daß der Farbenunterschied im Moment der Einstellung verschwindet. Nach der Bezeichnung von v. KRIES heißen sie: *Peripheriewert-*, *Minimalfeld-* und *Minimalzeitmethode*. Bei der ersten wird nicht wie gewöhnlich mit der Netzhautmitte, sondern mit der farbenblinden Netzhautperipherie eingestellt.

Man benutzt ein kleines farbiges Feld auf weißem Grunde. Bei der Minimalfeldmethode verwendet man dieselbe Anordnung, aber ein noch viel kleineres farbiges Feld, einen farbigen Punkt, und beobachtet zentral oder nahezu zentral, parazentral. Bei der Minimalzeitmethode läßt man den farbigen Fleck *für sehr kurze Zeit* an die Stelle eines mit der weißen Umgebung gleichfarbigen treten. Stets wird die Helligkeit des farbigen Flecks verändert, bis er nicht mehr sichtbar ist (25).

Bei allen Definitionen, die den beschriebenen Methoden der direkten heterochromen Photometrie zugrunde liegen, ist als selbstverständlich vorausgesetzt, daß man auch bei verschiedenen Farben von einer Gleichheit der Helligkeit reden kann. Eine abweichende Auffassung vertritt SCHRÖDINGER (26) in seiner Theorie der Farbenmetrik. Nach seiner Ansicht ist erst nachzuweisen, daß es eine Helligkeitsgleichheit bei Farbenverschiedenheit gibt. Ausgehend, soweit heterochrome Messungen in Betracht kommen, von Einstellungen auf gleiche Helligkeit oder größte Ähnlichkeit bei kaum merklichen Farbenunterschieden, stellt er eine mathematische Bedingung auf, die erfüllt sein muß, wenn der Begriff der Helligkeit bei Farbenverschiedenheit möglich sein soll.

Folgt man der allgemeinen Auffassung, so haben die beschriebenen Methoden ihre praktische Brauchbarkeit noch dadurch zu erweisen, daß sie gewisse Bedingungen erfüllen. Unter diesen sind zwei fast selbstverständlich: Erstens muß eine hinreichende Genauigkeit der Einstellung möglich sein, und zweitens muß derselbe Beobachter zu verschiedenen Zeiten innerhalb der Beobachtungsfehler stets dieselben Werte erhalten. Was die erste Bedingung betrifft, so ist sie bei einigen Methoden höchst mangelhaft erfüllt; betreffs der zweiten wird behauptet, daß sie bei der Methode der Eindrucksleichheit, wenn große Farbenunterschiede vorhanden sind, nicht immer erfüllt ist.

Eine weitere Bedingung ist, daß die Einstellungen von der absoluten Helligkeit unabhängig sein müssen. Nun wissen wir, daß dies bei der Methode der Eindrucksleichheit nicht der Fall ist, wenn man sich im Bereiche des PURKINJESCHEN Phänomens befindet. Hat man mit einem üblichen Photometer beim Vergleich von rotem mit blauem Licht bei nicht großer Helligkeit des Photometerfeldes eine Einstellung ausgeführt, so besteht sie nicht mehr, wenn man etwa die Beleuchtung beider Felder auf die Hälfte herabsetzt. Es gilt deshalb die Vorschrift, daß Messungen nach dieser Methode nur unter Verhältnissen ausgeführt werden, bei denen eine Einwirkung des PURKINJESCHEN Phänomens ausgeschlossen ist, d. h. bei Helladaptation und hoher Beleuchtungsstärke (über 10 Lx auf einem mattweißen Felde) oder bei so kleinem Gesichtsfelde (etwa 1,5°), daß nur die Fovea centralis benutzt wird. Im Sinne der v. KRIESCHEN *Duplizitätstheorie* (27) sollen also bei den Einstellungen nur die das Tagessehen vermittelnden Zapfen des Auges in Tätigkeit treten, nicht die das Dämmerungssehen vermittelnden Stäbchen mitwirken.

Man muß sich übrigens darüber klar sein, daß eine solche Bewertung einer Beleuchtung allein durch den Hellapparat des Auges den Charakter einer willkürlichen Übereinkunft hat, denn bei niedrigen Beleuchtungen, wie sie z. B. auf Straßen des Abends vorhanden sind, wirken natürlich die Zäpfchen mit, und man ist nicht berechtigt, derartige Beleuchtungen nach der für Tagesehen geltenden Skala zu bewerten.

Ebenso wie bei der Methode der Eindrucksleichheit muß man sich auch bei den übrigen überzeugen, daß die Einstellungen nicht von der absoluten Helligkeit abhängig sind. Bei der Flimmerphotometrie ist eine dem PURKINJESCHEN Phänomen entsprechende Erscheinung auch beobachtet worden. Sie tritt wohl hauptsächlich darum weniger in die Erscheinung, weil man bei der Flimmermethode kaum bei so geringen Helligkeiten einstellen kann, wie nach der der Eindrucksleichheit. IVES (28) hat übrigens für gewisse Helligkeiten bei der Flimmermethode eine dem PURKINJESCHEN Phänomen umgekehrte Erscheinung beobachtet. Bei steigender Einstellungshelligkeit wächst der Flimmerwert eines kurzwelligen Lichtes im Vergleich zu einem langwelligen.

Die Unabhängigkeit der Einstellungen von der absoluten Helligkeit genügt aber nicht. Man muß mit den in der heterochromen Photometrie erhaltenen Gleichungen ebenso rechnen können, wie mit den bei Gleichfarbigkeit gefundenen. Wenn man z. B. mit einer rötlichen Lampe die Beleuchtung a auf einer Fläche erzeugt, danach auf derselben mit einer bläulichen Lampe die Beleuchtung b , so muß man bei Zusammenwirken beider Lampen die Beleuchtung $a + b$ messen. Ob solche *Addierbarkeit* oder *Additivität* allgemein besteht, ist mit den am häufigsten benutzten Methoden wiederholt geprüft worden.

So haben F. W. F. KOHLRAUSCH (29) und später CL. SCHÄFER (30) nach der Methode der Eindrucksleichheit Messungen zu dieser Frage in der Weise ausgeführt, daß sie die Farben von Farbkreisen des OSTWALDSCHEN Atlas untereinander stufenweise fortschreitend auf ihre Helligkeit verglichen, so daß sie schließlich zur Ausgangsfarbe zurückkehrten. Sie haben dabei bis auf erlaubte Abweichungen zum Schluß den Anfangswert wieder erhalten. SCHÄFER hat hierbei auch das Flimmerphotometer angewandt. IVES hat Messungen über die Additivität nach der Flimmermethode unter Einhaltung seiner Festsetzungen betreffs der Helligkeit und Größe des Gesichtsfeldes angestellt. Das Licht einer Metallfadenlampe wurde in eine Anzahl spektraler Bezirke zerlegt, die photometriert und summiert wurden. Die erhaltene Summe stimmte hinreichend mit dem für das unzerlegte Licht gefundenen Wert. Ferner kann man darauf hinweisen, daß sich bei den zahlreichen Rechnungen mit der später zu besprechenden Augenempfindlichkeitskurve, wobei die Addierbarkeit der Werte für die einzelnen Spektralfarben Vorbedingung ist, Widersprüche oder unerklärbare Differenzen im allgemeinen nicht ergeben haben. Eine Ausnahme bildet eine Untersuchung von A. H.

TAYLOR (31). Er bestimmte die Durchlässigkeit von fünf Filtern einmal mit dem Flimmerphotometer und zweitens durch spektralphotometrische Messung und Rechnung mit der Empfindlichkeitskurve. Dabei fand er Abweichungen von + 18 vH (rubinrot) bis - 7 vH (blau). Daß bei der Sehschärfemethode die Addierbarkeit nicht immer vorhanden ist, geht aus dem früher über diese Methode Gesagten hervor.

Von großer Wichtigkeit, namentlich wenn, wie häufig in der Photometrie, verschiedene Verfahren nebeneinander gebraucht werden, ist ferner die Frage, ob oder inwieweit die verschiedenen Methoden die gleichen Ergebnisse liefern. Selbst wenn man sich auf die beiden Methoden beschränkt, die heute in der praktischen Photometrie fast ausschließlich gebraucht werden, die Flimmermethode und die der Eindrucksungleichheit einschließlich der Stufenmethode, ist diese Frage noch nicht völlig geklärt, obwohl zahlreiche Versuche darüber angestellt sind. Ein Teil von diesen hält freilich der Kritik insofern nicht stand, als es zweifelhaft ist, ob bei ihnen nicht das PURKINJESCHE Phänomen mit im Spiele war. Als festgestellt kann gelten, daß zwischen den Ergebnissen, die nach der Methode der Eindrucksungleichheit bei großem, d. h. für die üblichen Photometer normalem Gesichtsfeld erhalten werden, und den mit dem Flimmerphotometer gewonnenen schon bei nicht sehr großer Farbenverschiedenheit deutliche Unterschiede bestehen. Die früher erwähnten Differenzen zwischen den Werten, die sich für das Verhältnis zwischen der Internationalen und der Hefnerkerze je nach der Farbe der verglichenen Lichtquellen ergeben haben, mögen hierin ihren Grund haben (3).

IVES (28), der verschiedene Methoden untereinander verglichen hat, kommt zu dem Ergebnis, daß man nach der Stufenmethode bei kleinem Gesichtsfeld und hoher Helligkeit dieselben Ergebnisse erhält wie mit dem Flimmerphotometer, wenn man dieses unter Anwendung der von ihm vorgeschriebenen Normalbedingungen benutzt. Diese Vorschriften, die vielfach von Photometrikern befolgt werden, lauten: 1. Gesichtsfeld von 2°, 2. Beleuchtungsstärke von 28 Lx auf einem Schirm von Magnesiumoxyd, 3. das eigentliche Photometerfeld ist umgeben von einem ungefähr ebenso hellen Umfeld von etwa 25° Durchmesser. Einhalten der letzten Vorschrift ist nicht unbedingt nötig. Es wurde schon erwähnt, daß das GUILDSche Flimmerphotometer S. 249 diesen Bedingungen entspricht.

Eine umfangreiche Vergleichung zwischen verschiedenen Methoden der heterochromen Photometrie hat ARNT KOHLRAUSCH (32) ausgeführt, indem er hauptsächlich spektrales Licht mit weißem, teilweise auch spektrale Lichter untereinander verglich. Er war durch sorgfältige Helladaptation, sowie durch Verwendung hoher Helligkeit und eines sehr kleinen Gesichtsfeldes (von etwa 1,5°) bemüht, jede Einwirkung des Stäbchensehens auszuschließen. Bemerkenswert ist, daß er nach beiden

Flimmermethoden, der Sehschärfe-, der Minimalfeldmethode, sowie auch nach der freilich nur wenig benutzten stereoskopischen Methode übereinstimmende Werte erhielt. Hauptsächlich interessiert aber, daß die Flimmermethode und die der Eindrucksleichheit deutlich verschiedene Werte ergaben, und zwar wurden, wenn man für die Mitte des Spektrums Gleichheit der Ergebnisse bei beiden Methoden annimmt, für die Enden des Spektrums bei den Einstellungen auf Eindrucksleichheit erheblich höhere Werte (bis 100 vH) als bei den Flimmereinstellungen erhalten. KOHLRAUSCH glaubt, daß die starke Farbigkeit, die Farbglut, wie er sagt, diese höhere Bewertung veranlaßt. Er hat übrigens auch Beobachter mit normalem Farbensystem gefunden, die diese Überbewertung stark farbiger Felder nicht zeigten. Ferner fand er sie nicht bei partiell Farbenblinden. Nach der Stufenmethode hat KOHLRAUSCH leider keine Beobachtungen ausgeführt.

Schließlich ist noch ein Gegenstand zu besprechen, der nicht einzelne Methoden, sondern die Anwendbarkeit der heterochromen Photometrie allgemein betrifft. Es ist bekannt, daß erhebliche individuelle Unterschiede in der Farbenempfindung bestehen. Diese bringen auch bei heterochromen Einstellungen nach jeder Methode Unterschiede hervor, die nicht in Auffassungsfehlern oder der Einstellungsunsicherheit ihren Grund haben. Dabei ist als selbstverständlich angenommen, daß Beobachter mit nicht normalem Farbensystem, also nicht nur die Farbenblinden, sondern auch die sogenannten anomalen Trichomaten, vorher ausgeschlossen sind. Die Beobachtungen eines Einzelnen haben deshalb im allgemeinen geringen Wert; erst das Mittel zahlreicher Beobachter mit normalem Farbensystem kann als zuverlässiger Wert in der heterochromen Photometrie gelten. Man darf wohl annehmen, daß zehn Beobachter bereits einen hinreichend zuverlässigen Mittelwert liefern, wenn nicht besonders hohe Genauigkeit verlangt wird.

Um, soweit die Bedürfnisse der praktischen Photometrie in Betracht kommen, zu untersuchen, ob oder wie weit die Einstellungen eines Beobachters mit denen eines normalen mittleren Auges übereinstimmen, haben IVES und KINGSBURY folgende Prüfung vorgeschlagen. Zwischen Photometer und eine definierte Lichtquelle werden nacheinander zwei Flüssigkeitsfilter, ein gelbes und ein blaues, gesetzt. Dann wird von dem Beobachter das Lichtstärkeverhältnis G/B der Lampe mit gelbem zu dem mit blauem Filter mit Hilfe des Flimmerphotometers bestimmt. Die Zusammensetzung der Filterflüssigkeiten ist so gewählt, daß ein mittleres normales Auge den Wert $G/B = 1$ erhalten muß. Die jetzt geltende Vorschrift für die Filter ist (33): Gelbes Filter 72 g Kaliumdichromat, blaues Filter 59 g Kupfervitriol, beide auf 1 l Lösung in Wasser und in 1 cm dicker Schicht. Die Lichtquelle soll eine Kohlenfadenlampe mit einer Beanspruchung von 3,6 Watt auf 1 HK mittlere horizontale Lichtstärke (Farbtemperatur 2077° abs.) sein. Unter Anwendung einer etwas ande-

ren Zusammensetzung des blauen Filters (53 g) hatte sich bei einer Untersuchung, die CRITTENDEN und RICHTMYER (34) durchgeführt haben, an 114 Beobachtern der Mittelwert $G/B = 0,987$ (statt 1) ergeben. Daraufhin wurde die Konzentration der blauen Lösung geändert. Man ist mit Hilfe dieser Methode in der Lage, auch eine kleine Gruppe von Beobachtern so auszuwählen, daß für sie im Mittel der Wert von G/B der Einheit nahe kommt. Ob sie für größere Farbenunterschiede und für solche, die nicht in der Richtung Gelb—Blau liegen, noch brauchbar ist, ist zweifelhaft.

Relative Augenempfindlichkeit und mechanisches Lichtäquivalent.

Mit den beschriebenen Methoden der heterochromen Photometrie ist eine wichtige Aufgabe gelöst oder doch ihrer Lösung nahe gebracht worden, d. i. die zahlenmäßige Festlegung der Beziehung zwischen einem in Lumen gemessenen Lichtstrom und dem ihm entsprechenden in Watt gemessenen Energiestrom. Der erste Teil der Aufgabe besteht in der Bestimmung der Helligkeitsverteilung oder der relativen Augenempfindlichkeit für verschiedene Farben in einem Spektrum mit bekannter Energieverteilung. Man legt gewöhnlich als Abszissenachse ein Spektrum mit konstanter Energie zugrunde und trägt darüber die Werte der relativen Augenempfindlichkeit ein, indem man für das Maximum den Wert 1 oder 100 annimmt.

Diese Beziehung ist zuerst von LANGLEY (1888) nach der Sehschärfenmethode, dann von KÖNIG (1891) nach der Methode der Eindrucks-gleichheit untersucht worden. Ihre Ergebnisse entbehren naturgemäß schon darum der heute beanspruchten Genauigkeit, weil diesen Forschern nicht ausreichende Hilfsmittel, namentlich nicht konstante Lichtquellen bekannter Energieverteilung zur Verfügung standen. Die erste Untersuchung mit modernen Hilfsmitteln über diesen Gegenstand wurde auf Veranlassung von O. LUMMER durch E. THÜRMELEL ausgeführt, und seitdem folgte eine lange Reihe von Arbeiten, von denen die meisten und umfangreichsten in Amerika unternommen worden sind.

Die Aufgabe zerfällt naturgemäß in zwei Teile, die photometrische und die Energiemessung. Die erstere, bestehend in der Helligkeitsvergleichung der verschiedenen Bezirke eines Spektrums mit einem bestimmten Vergleichslicht oder der verschiedenen Bezirke eines Spektrums untereinander, wurde in den meisten Fällen mit dem Flimmerphotometer ausgeführt, davon in zwei Fällen, nämlich durch THÜRMELEL (35) und durch BENDER (36), mit dem LUMMER-PRINGSHEIMSCHEN Spektral-Flimmerphotometer, das verschiedene Stellen desselben Spektrums miteinander vergleicht, in den übrigen Fällen mit Anordnungen, bei denen ein weißes Vergleichsfeld für alle Spektralfarben benutzt wurde. Teilweise, nämlich bei den Messungen von IVES und von NUTTING wurden die erwähnten IVESschen Normalbestimmungen innegehalten. Nach der Stufenmethode wurden zwei neuere Bestimmungen ausgeführt, von

HYDE, FORSYTHE und CADY, sowie von GIBSON und TYNDALL. Die ersteren benutzten ein Gesichtsfeld normaler Größe, die letzteren eins

Tabelle 1. Relative Empfindlichkeit \mathcal{E} des Auges für homogene Strahlung.

Wellenlänge in μ	\mathcal{E}	Wellenlänge in μ	\mathcal{E}	Wellenlänge in μ	\mathcal{E}
0,40	0,0004	0,53	0,862	0,65	0,107
0,41	0,0012	0,54	0,954	0,66	0,061
0,42	0,0040	0,55	0,995	0,67	0,032
0,43	0,0116	0,56	0,995	0,68	0,017
0,44	0,023	0,57	0,952	0,69	0,0082
0,45	0,038	0,58	0,870	0,70	0,0041
0,46	0,060	0,59	0,757	0,71	0,0021
0,47	0,091	0,60	0,631	0,72	0,00105
0,48	0,139	0,61	0,503	0,73	0,00052
0,49	0,208	0,62	0,381	0,74	0,00025
0,50	0,323	0,63	0,265	0,75	0,00012
0,51	0,503	0,64	0,175	0,76	0,00006
0,52	0,710				

von 3° . Die Energieverteilung wurde teilweise durch direkte Energiemessung, teilweise durch Bezug auf den schwarzen Körper gefunden.

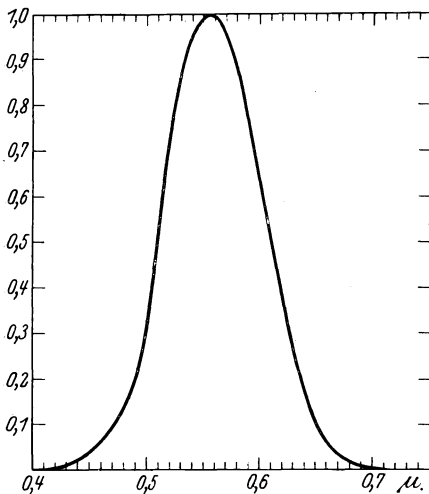


Abb. 8. Relative Empfindlichkeit des Auges für homogene Strahlung.

Was den amerikanischen Untersuchungen ein so großes Gewicht über die deutschen verleiht, ist die Verwendung einer sehr großen Anzahl von Beobachtern. Dadurch ist gewährleistet, daß die individuellen Unterschiede keine Rolle mehr spielen, daß man tatsächlich die Kurve für das mittlere normale Auge erhalten hat. So haben COBLENTZ und EMERSON 125 Beobachter, GIBSON und TYNDALL (37) deren 52 herangezogen.

Die Internationale Beleuchtungs-Kommission hat im Jahre 1924 in Genf die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Werte vorläufig angenommen, die aus den amerikanischen Messungen unter Abschätzung ihres Gewichts abgeleitet sind. An ihrer Herstellung sind etwa 250 Beobachter beteiligt gewesen. Abb. 8 zeigt die den Werten entsprechende Kurve.

Es mag erwähnt werden, daß man wiederholt versucht hat, die Augenempfindlichkeitskurve durch eine Gleichung darzustellen. Alle diese Formeln sind eine Weiterentwicklung der von GOLDHAMMER (38) im Jahre 1905 aufgestellten:

$$\varphi(\lambda) = \left(\frac{0,555}{\lambda} l^{\tau - \frac{0,555}{\lambda}} \right)^{170,5}$$

Die Formel von WALSH (39), die die Werte der Tabelle gut wiedergeben soll, besteht aus einer Summe von vier solchen Gliedern.

Die Zahlen der Tabelle 1 geben, wie wir sahen, nur relative Werte für das Verhältnis einer homogenen Lichtstrahlung zu der dazu gehörigen Energiestrahlung. Wenn man absolute Angaben über die Beziehung zwischen der Energie- und der Lichtstrahlung machen will, so muß man außerdem für irgendeine Wellenlänge einen solchen Absolutwert kennen. Die Zahl, die uns diesen gibt, nennt man das mechanische Äquivalent des Lichts. Dieser Name ist nicht glücklich gewählt, schon weil er unvollständig ist, denn wir wissen ja aus der Augenempfindlichkeitskurve, daß die aufzuwendende Energie für jede homogene Lichtart verschieden ist. Man bezieht nun die Bezeichnung „mechanisches Lichtäquivalent“ auf Licht der größten relativen Augenempfindlichkeit, also wie die Kurve Abb. 8 zeigt, auf Licht von der Wellenlänge 555 m μ .

Das nächstliegende Verfahren zur Bestimmung dieser Größe besteht offenbar darin, daß man sich Licht von 555 m μ herstellt und sowohl den Lichtstrom in Lumen wie die entsprechende Leistung in Watt mißt. Eine solche Messung ist in der Tat von BUISSON und FABRY (40), sowie von IVES, COBLENTZ und KINGSBURY (41) ausgeführt worden. Man kann auch Licht einer anderen Wellenlänge wählen und das Ergebnis durch die relative Augenempfindlichkeit für diese Wellenlänge dividieren. Auch mit Hilfe des später anzugebenden Filters für objektive Photometrie kann man das mechanische Lichtäquivalent ermitteln. Die einfachste Methode besteht aber wohl in der Messung der Lichtstrahlung des Schwarzen Körpers bei einer bestimmten Temperatur. Wählt man diese so, daß die Farbe des ausgesandten Lichtes der der Einheitslichtquelle nahe steht, so ist die Bestimmung verhältnismäßig genau auszuführen.

Das mechanische Lichtäquivalent ist dann:

$$P = \left(\int S_{\lambda} \mathfrak{E}_{\lambda} d\lambda \right) / \Phi \text{ Watt/Lm,}$$

worin S_{λ} die von 1 cm² in den Halbraum gesandte Strahlung in dem Wellenlängenbezirk λ bis $\lambda + d\lambda$, \mathfrak{E}_{λ} die Augenempfindlichkeit und Φ den von 1 cm² in den Halbraum gesandten Lichtstrom bedeutet. Diesen Lichtstrom erhält man, indem man die Leuchtdichte in HK/cm² mit π multipliziert. S_{λ} ist nach dem hier ausreichenden WIENSchen Energieverteilungsgesetz zu berechnen.

Man kann nach den bisherigen Messungen annehmen, daß das mecha-

nische Lichtäquivalent mit einer Genauigkeit von 5 vH den Wert 0,00145 Watt/Lm besitzt (42).

Es ist nun möglich, für einen beliebigen Temperaturstrahler die Lichtstrahlung als Funktion der Temperatur des Strahlers zu berechnen, wenn man das Absorptionsvermögen A_λ kennt. Sie ist:

$$\Phi = \left(\int_0^\infty A_\lambda S_\lambda \mathfrak{E}_\lambda d\lambda \right) / P \text{ Lm.}$$

Man erkennt, daß für diejenigen Strahler, für die A_λ konstant ist, die sogenannten grauen Strahler, die Lichtverteilung dieselbe ist, wie für den Schwarzen Körper derselben Temperatur; nur der Betrag der Lichtstrahlung ist geringer. Zu den grauen Strahlern gehört in erster Linie die Kohle mit etwa $A_\lambda = 0,7$. Die in der Beleuchtungstechnik benutzten metallischen Strahler haben freilich kein konstantes A_λ ; aber es ändert sich wenig und stetig im sichtbaren Spektrum. Auch für sie kann man in jedem Glühzustand eine Temperatur des schwarzen Körpers angeben, bei der dieser dieselbe Lichtverteilung im Spektrum besitzt. Es ist das die schon erwähnte Farbtemperatur, die man durch eine Farbvergleichung mit dem Schwarzen Körper finden kann. Benutzt man dabei ein Kontrastphotometer, so kann man in dem gebräuchlichen Temperaturbereich die Farbtemperatur bis auf wenige Grad genau bestimmen.

Die große Bedeutung der Farbtemperatur eines Strahlers liegt also darin, daß man durch sie seine Energieverteilung im sichtbaren Spektrum und damit seine Helligkeitsverteilung im Spektrum kennt. Es geben daher z. B. farbige Filter für alle Lichtquellen derselben Farbtemperatur dieselbe Schwächung.

Mit Hilfe der letzten Gleichung und der entsprechenden für den Energiestrom:

$$E = \int_0^\infty A_\lambda S_\lambda d\lambda \text{ Watt,}$$

wo S_λ durch die PLANCKSche Energieverteilungsgleichung bestimmt ist, sind wichtige Beziehungen zwischen der Energie und Lichtentwicklung eines Strahlers ermittelt worden. Eine Hauptrolle spielen dabei die Größen:

$$O = \frac{\int_{\text{rot}}^{\text{violett}} A_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_0^\infty A_\lambda S_\lambda d\lambda},$$

von LUMMER energetische Ökonomie, von A. MEYER optischer Nutzeffekt genannt, und

$$V = \frac{\int_0^\infty A_\lambda \mathfrak{E}_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_0^\infty A_\lambda S_\lambda d\lambda},$$

von LUMMER als photometrische Ökonomie, von A. MEYER als visueller Nutzeffekt bezeichnet. Aber das Nähere über diese Untersuchungen gehört der Beleuchtungstechnik an (43).

Die CROVA-Wellenlänge und die Methode von MACÉ DE LÉPINAY.

Die mit der heterochromen Photometrie verbundenen Schwierigkeiten haben schon früh zu der Suche nach Verfahren geführt, durch die eine Messung bei verschiedenfarbigen Vergleichsfeldern in eine solche bei Gleichfarbigkeit umgewandelt wird. Zwei der ältesten sind das von CROVA und das von MACÉ DE LÉPINAY angegebene. Man könnte meinen, daß die Zeit über sie hinweggeschritten ist; aber dem ist nicht so. Vielmehr haben sie dadurch, daß sie mit Hilfe der Strahlungsgesetze der Berechnung zugänglich geworden sind, eine Art Auferstehung erlebt.

Die CROVASche Methode beruht darauf, daß das Verhältnis der Gesamtlichtstärken zweier verschiedenfarbiger Lichtquellen gleich ist dem Insiitätsverhältnis zweier homogener Strahlen der beiden Lichtquellen von einer bestimmten Wellenlänge. Diese erhält man, wenn man über einer Abszisse mit Wellenlängenteilung beide Helligkeitsverteilungen so aufträgt, daß die von den beiden Kurven und der Abszissenachse eingeschlossenen Flächen gleich sind. Der Schnittpunkt der Kurven gibt die CROVA-Wellenlänge.

CROVA hatte (1885) ursprünglich diese Wellenlänge für den Vergleich von Sonnenlicht mit der Carcellampe zu $582\text{ m}\mu$ gefunden und ein entsprechendes Filter angewandt, das zwischen Auge und Photometer gesetzt wird. In neuerer Zeit ist die Abhängigkeit der CROVA-Wellenlänge von den Farbtemperaturen der zu vergleichenden Lichtquellen wiederholt bestimmt, so daß man nach dem Verfahren einwandfrei arbeiten kann, so von IVES (44), FORSYTHÉ (45) und zuletzt von BOUTARIC und VUILLAUME (46).

Die letzteren beiden Forscher haben auch die Methode von MACÉ DE LÉPINAY (1883) rechnerisch untersucht. Diese besteht darin, daß man zwischen Auge und Photometer nacheinander ein rotes und ein grünes Filter setzt und photometriert. Es wird dann von MACÉ DE LÉPINAY für den Fall, daß eine Carcellampe als Vergleichslichtquelle dient, eine Formel angegeben, nach der man das gesuchte Lichtstärkenverhältnis aus den mit Hilfe der Filter ermittelten Verhältnissen R und G berechnen kann. BOUTARIC und VUILLAUME (44) erneuern die Methode, indem sie für die Filter bestimmte wirksame Wellenlängen festsetzen (630 und $530\text{ m}\mu$). Sie weisen nach, daß die Formel von MACÉ DE LÉPINAY zu unrichtigen Ergebnissen führt, und stellen eine neue, allgemeinere, nämlich für eine beliebige Farbtemperatur \mathcal{J} der Vergleichslichtquelle gültige auf. Sie lautet:

$$J/R - 1 = 2 \times 10^{-4} \mathcal{J}(G/R - 1).$$

Es braucht wohl nicht betont zu werden, daß bei diesen Verfahren beide Lichtquellen, auch die zu messende, eine dem Schwarzen Körper gleiche Energieverteilung im Sichtbaren haben müssen.

Filter. Das gebräuchlichste Mittel zur Erleichterung heterochromer Messungen besteht in der Verwendung von Lichtfiltern. Wenn man zahlreiche Vergleichen bei derselben Farbendifferenz auszuführen hat, z. B. zwischen Kohlenfaden- und Vakuummetallfadenlampe oder zwischen diesen und einer gasgefüllten Metallfadenlampe, so liegt es nahe, sich Filter zu beschaffen, die das von der Vergleichslichtquelle auf den Photometerschirm fallende Licht dem der zu messenden Lampe gleichfarbig machen. Solche Filter bestehen vorteilhaft aus Glas, weniger gut wegen der geringeren Haltbarkeit aus gefärbter Gelatine, noch weniger gut wegen der Temperaturabhängigkeit aus Flüssigkeiten. Es gibt im Handel (bei WRATTEN & WAINRIGHT in London) einen Satz gelber und blauer photometrischer Filter, die weitgehenden praktischen Bedürfnissen entsprechen.

Um die Durchlässigkeit eines Farbfilters für eine bestimmte Vergleichslichtquelle zu bestimmen, wendet man eins der direkten heterochromen Meßverfahren an, oder man kann auch, wenn man die Energieverteilung der Vergleichslichtquelle im Sichtbaren kennt, die Durchlässigkeit mit Hilfe der spektralen Werte der Durchlässigkeit des Filters und der Augenempfindlichkeitskurve berechnen (47).

Bequem sind Filter von stetig veränderlicher Farbe und angebbarer Durchlässigkeitsänderung. Das einfachste unter diesen ist das von v. Voss (48) angegebene, bei dem die Durchlässigkeit konstant bleibt. An einer gleichmäßig und stark beleuchteten Milchglasplatte liegen nebeneinander zwei Filter, ein rotes und ein grünes, von gleicher Durchlässigkeit für das aus der Milchglasplatte tretende Licht. Darüber kann ein mit einer Öffnung versehener Schieber so bewegt werden, daß er von der einen Filterfläche um so viel mehr freiläßt, als er von der anderen bedeckt. Die Summe der freien Filterflächen bleibt dabei konstant. Wenn der Photometerschirm mit dieser Vorrichtung beleuchtet wird, ist seine Beleuchtung also stets die gleiche, während die Farbe von der Stellung des Schiebers abhängt. Sind beide Durchlässigkeiten der Teilfilter nicht gleich, so ist eine geringe Abänderung der Vorrichtung erforderlich. Auch die Einrichtung eines derartigen Filters für drei Farben (Rot, Grün, Blau) hat v. Voss beschrieben. Ein nach demselben Prinzip gebautes Filter, mit dem Farbgleichheit für alle praktisch in Betracht kommenden Lichtquellen ohne Lichtstärkenänderung herzustellen sein soll, hat IVES (49) mit den drei Filterfarben Blau, Grün, Gelb konstruiert.

Ferner sind Flüssigkeitsfilter mit veränderlicher Farbe und angebbarer Durchlässigkeit infolge einer von FABRY ausgehenden Anregung von IVES und KINGSBURY ausgearbeitet worden. Diese Filter, ein gelbes und ein blaues, werden in Verbindung mit einer Kohlenfadenlampe benutzt, die mit 3,6 Watt auf 1 HK mittlere horizontale Lichtstärke beansprucht ist. Sie befinden sich in einem Glastrog für 1 cm Schichtdicke.

Für die Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration werden Formeln angegeben (50).

Das interessanteste veränderliche FarbfILTER ist ein von PRIEST konstruiertes, das auf der Rotationsdispersion im Quarz beruht. Benutzt wird die Erscheinung, daß ein nicht homogener Lichtstrom, der durch eine Anordnung aus zwei NICOLSchen Prismen mit dazwischen liegender senkrecht zur Achse geschliffener Quarzplatte infolge der Abhängigkeit der Drehung der Polarisationssebene im Quarz von der Wellenlänge seine Farbe ändert. PRIEST (51) hat nun folgendes festgestellt: Wenn man bei einer Dicke der Quarzplatte von 0,5 mm einen Lichtstrom in die Vorrichtung schickt, dessen Energieverteilung im Sichtbaren der des Schwarzen Körpers bei einer Temperatur T entspricht, so hat das austretende Licht nahezu die Energieverteilung des Schwarzen Körpers bei einer anderen Temperatur T^1 . Da man die Abhängigkeit der Drehung der Polarisationssebene von der Wellenlänge kennt, kann man die Temperatur T^1 berechnen, wenn T bekannt ist. Aus der ermittelten Lichtschwächung für jede Wellenlänge ist es weiter möglich, mit Hilfe der relativen Augenempfindlichkeit die entstandene Lichtschwächung des gemischten Lichtes zu berechnen. Man hat also 1. einen Apparat zur Bestimmung der Farbtemperatur und 2. ein Filter von angebbarer Lichtschwächung für jede Farbe, die der Schwarze Körper annehmen kann.

Für hohe Temperaturen reicht die angegebene Vorrichtung nicht aus. PRIEST benutzt dann drei Nicols mit zwei dazwischen liegenden Quarzplatten von 0,5 mm Dicke.

Der Apparat ist in Abb. 9 skizziert: S_1 und S_2 sind mattweiße Oberflächen, N_1, N_2, N_3 die NICOLSchen Prismen, Q_1 und Q_2 die dazwischen liegenden Quarzplatten. Ferner ist W ein Photometerwürfel und O das Okular zur Einstellung auf das Photometerfeld.

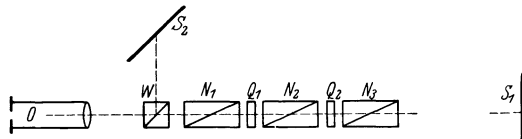


Abb. 9.
Zum Rotations-Dispersions-Filter von PRIEST.

Man beleuchtet zunächst S_2 mit der Normallichtquelle, die eine vorgeschriebene Farbtemperatur haben muß, S_1 mit einer geeigneten Vergleichslichtquelle, und stellt, nachdem man die Quarzplatten entfernt, oder wenn Lichtstärken gemessen werden sollen, durch ebenso absorbierende Glasplatten ersetzt hat, unter Änderung der Stromstärke der Vergleichslichtquelle Farben- und Helligkeitsgleichheit her. Zur Erzielung der letzteren kann Entfernungsänderung oder ein weiteres zwischen N_3 und S_1 einzuschaltender Nicol benutzt werden. Dann wird die Normallampe durch die zu untersuchende ersetzt und nach Einschaltung der Quarzplatte Q_2 oder beider durch Drehen des Nicols N_3 wieder Gleichfarbigkeit und Helligkeitsgleichheit hergestellt. Dabei hat N_1 gegen N_2 eine bestimmte, an-

gegebene Stellung. Aus den Nicolstellungen wird schließlich die Farbtemperatur und die Durchlässigkeit des Filters errechnet oder mit Hilfe von Tabellen, die PRIEST mitteilt, festgestellt. Die vorgeschriebenen Farbtemperaturen der Normlampen sind 2077° , 2360° , 2848° abs. mit einer Quarzplatte für verschiedene Bereiche bis 4200° abs., 2848° abs. mit zwei Quarzplatten für höhere Temperaturen. Im ganzen können mit dem Apparat alle Farbtemperaturen zwischen der Hefnerlampe und dem blauen Himmel eingestellt werden.

Objektive Photometrie. Die Werte der relativen Augenempfindlichkeit im Spektrum liefern auch ein Mittel, photometrische Vergleichen verschieden gefärbter Lichtquellen ohne Zuhilfenahme des Auges auszuführen. Wenn man eine solche Vorrichtung zur Lichtschwächung herstellt, daß deren Durchlässigkeit für jede Wellenlänge der relativen Augenempfindlichkeit für diese Wellenlänge proportional ist und sie zwischen eine beliebige Lichtquelle und einen Strahlungsmesser bringt, so ist offenbar die von diesem gemessene Strahlung dem auf die Schwächungsvorrichtung fallenden Lichtstrom proportional.

Eine solche Lichtschwächung kann man nach einem wohl zuerst von H. STRACHE (52) gemachten Vorschlag erstens mit Hilfe spektraler Zerlegung herstellen. Dazu läßt man das zu messende Licht auf den Spalt eines Spektralapparats fallen und bringt an die Stelle des Spektrums eine Blende mit einem solchen Ausschnitt, daß von dem austretenden Licht jeder Wellenlänge ein geeigneter Betrag abgeblendet wird. Das die Blende verlassende Licht wird durch eine Linse wieder vereinigt und auf den Strahlungsmesser geworfen. Der Rand der Blendenöffnung wird die Gestalt der Kurve Abb. 8 haben, wobei die höchste Ordinate der Spalthöhe, die Abszissenachse, zwischen den beiden Enden der Kurve der Länge des Spektrums entspricht. IVES (53), der einen solchen Apparat beschrieben hat, benutzt außerdem statt der Blende eine rotierende Scheibe mit acht Ausschnitten in gleichen Winkelabständen. Die Ausschnitte, deren Rand diesmal nur ungefähr die Gestalt der Augenempfindlichkeitskurve hat, sind so konstruiert, daß das Licht jeder Wellenlänge wieder in der angegebenen Weise geschwächt wird. Diese Vorrichtung hat den Vorteil, daß der Spalt nicht in seiner ganzen Höhe gleichmäßig beleuchtet zu sein braucht.

Eine bequemere Anordnung erhält man, wenn man ein Flüssigkeitsfilter benutzt. Solche sind von verschiedenen Seiten, von FÉRY, HOUSTOUN, KARRER, IVES und KINGSBURY, CONRAD, sowie von IVES (50) vorgeschlagen. Letzterer gibt eine wässrige Lösung von 61,25 g Kupferchlorid, 14,5 g Kobaltammoniumsulfat und 1,9 g Kaliumchromat in 1 l Lösung und 1 cm dicker Schicht an. Zum Abhalten der ultraroten Strahlung wird außerdem eine mehrere Zentimeter dicke Schicht Wasser eingeschaltet. Als Meßinstrument wird das Bolometer oder häufiger die Thermosäule in Verbindung mit einem Galvanometer benutzt.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und entsprechend einem anscheinend von HOUSTON (54) zuerst gemachten Vorschlag auch Lichtmessungen absolut, also ohne Benutzung einer Lichteinheit, mit dem Strahlungsmesser ausführen. Wenn man die aus dem Filter austretende Strahlung in Watt mißt, so braucht man keine Lichteinheit, sondern kann dann unter Benutzung des mechanischen Lichtäquivalents eine Umrechnung in Lumen vornehmen. Dabei muß man allerdings die Durchlässigkeit des Filters für das Maximum der Augenempfindlichkeit (555 $m\mu$) kennen und durch sie die Zahl der gemessenen Watt dividieren, denn das Licht dieser Wellenlänge muß mit seinem vollen Betrage in die Rechnung eingehen. IVES (55) schlägt vor, den Lichtstrom, der in dieser Weise gemessen 1 Watt ergibt, als Lichtstromeinheit zu nehmen, und will diese Einheit *Lichtwatt* nennen. Für die Eichung des benutzten Strahlungsmessers braucht man dann ein Strahlungsnormal (etwa den Schwarzen Körper oder einen damit ausgewerteten konstanten Strahler), und um eine Lichteinheit hat man sich nicht mehr zu bemühen.

Es ist wohl unnötig zu sagen, daß derartige Pläne noch weit von der Verwirklichung entfernt sind, schon weil wir noch nicht in der Lage sind, diese absoluten Strahlungsmessungen mit der erforderlichen Genauigkeit auszuführen. Aber abgesehen davon wird eine ausreichend konstante reproduzierbare Lichtquelle mit angebbarer spektraler Lichtverteilung für viele Untersuchungen ein wichtiges Hilfsmittel bleiben.

Die lichtelektrische Zelle. Da die Empfindlichkeit der nicht selektiven Strahlungsmesser für die objektive Photometrie gewöhnlich nicht ausreicht, liegt es nahe, es mit selektiven zu versuchen. Die *Selenzelle* ist ja schon seit langer Zeit zu photometrischen Messungen benutzt worden. Man hat aber keinen dauernden Erfolg damit gehabt wegen der vielen üblen Eigenschaften, die der Selenzelle anhaften (Trägheit, Ermüdung, Nachwirkung, Polarisation).

In neuerer Zeit hat man vielfach die lichtelektrische Alkalizelle der Photometrie dienstbar zu machen versucht. Hauptsächlich wird die *Kaliumzelle* benutzt, gewöhnlich in Form eines Glaskolbens, in dem das Metall auf versilberter Glasfläche niedergeschlagen ist. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wird es in einer Wasserstoffatmosphäre hydriert. Schließlich wird die Zelle wieder ausgepumpt und mit Helium oder Argon unter sehr geringem Druck gefüllt. Es gibt aber auch andere Zellenformen und Herstellungsweisen. Dem Metallbelag, der die Kathode bildet, steht eine Platinelektrode als Anode gegenüber. Durch eine Batterie (bis 240 Volt) kleiner Akkumulatoren oder Trockenelemente wird der Kaliumbelag negativ geladen. Der positive Pol wird mit der Platinanode verbunden, nachdem in den Stromkreis ein Galvanometer und ein hoher Widerstand eingeschaltet sind. Bei Belichtung des Kaliumbelags entsteht, indem negative Elektronen abgegeben werden, ein Strom, der in weitem Umfang dem auffallenden Lichtstrom nahezu proportional ist.

Größere Empfindlichkeit als mit dem Galvanometer erhält man durch Benutzung eines Elektrometers zur Messung. Die Anordnung dafür ist aus Abb. 10 ersichtlich, wenn man sich Z_2 durch einen Widerstand ersetzt denkt.

Die Empfindlichkeitskurve der Kaliumzelle sieht der des Auges ähnlich, hat aber leider ihr Maximum an ganz anderer Stelle, nämlich bei $435 m\mu$. Man könnte sie nun durch ein Filter der des Auges gleich zu machen suchen. Befriedigende Ergebnisse sind aber bisher durch solche Versuche nicht erzielt worden und sind auch vorläufig nicht zu erwarten, weil die Empfindlichkeitsverteilung nicht nur von Zelle zu Zelle etwas verschieden ist, sondern sich auch mit der Zeit ändert. So hat man denn bisher nur erreicht, daß man Lichtquellen unter sich ähnlicher Energieverteilung mit Hilfe der lichtelektrischen Zelle vergleichen konnte.

VOEGE (56) hat ein Filter zusammengestellt, mit dem er das Empfindlichkeitsmaximum seiner Zelle mit der des Auges in Übereinstimmung brachte. Im übrigen war der Verlauf der Kurven aber nicht der gleiche. IVES (6) hat bei den erwähnten Messungen am schmelzenden Platin, dessen Lichtstärke mit der einer Kohlenfadenlampe von 3,6 Watt auf 1 HK mittlere horizontale Lichtstärke verglichen wurde, also bei sehr geringer Farbendifferenz, neben einem üblichen Photometer eine Kaliumzelle mit einem durch Tartrazin gefärbten Gelatinefilter angewandt, durch das er das Empfindlichkeitsmaximum auf $445 m\mu$ verschob.

Neben der Kaliumzelle wird zuweilen auch die *Rubidiumzelle* angewandt, deren höchste Empfindlichkeit bei $480 m\mu$ liegt. CAMPBELL und seine Mitarbeiter (57) benutzten eine solche Zelle erfolgreich mit einem Wrattenfilter (Nr. 9) für die Messung von Metallfadenlampen, deren Beanspruchung zwischen $1,36$ Watt/cdl und $1,04$ Watt/cdl lag. Für andere Belastungen nahmen sie andere Filter. Sie haben ferner die Verschiedenheit der Lage des Empfindlichkeitsmaximums bei der Natrium- und der Rubidiumzelle (340 gegen $480 m\mu$) benutzt, um geringe Unterschiede in der Beanspruchung einer Metallfadenlampe festzustellen. Dazu schalteten sie beide Zellen gegeneinander und beleuchteten sie gleichzeitig mit der zu untersuchenden Lampe. Auf diese Weise konnten sie Temperaturunterschiede von $0,5^\circ$ am glühenden Draht bemerken, wo das Auge nur solche von 3° erkannte.

Es folgt also, daß die lichtelektrische Zelle allgemein zum Ersatz des Auges in der Photometrie nicht geeignet ist, daß sie aber für besondere Aufgaben mit großem Vorteil benutzt werden kann.

Spektralphotometrie. Über Verbesserungen und Neuerungen an spektralphotometrischen Apparaten für visuellen Gebrauch ist kaum etwas zu berichten. Das alte KÖNIGSche Spektralphotometer ist in der gründlichen Umgestaltung durch MARTENS auch heute noch der im Inland und Ausland am meisten benutzte Apparat. In neuerer Zeit hat GUILD (58) eine Neukonstruktion des Spektralphotometers von LUMMER

und BRODHUN durchgeführt, bei der ein Prisma konstanter Ablenkung benutzt ist und die beiden Kollimatoren einander parallel liegen, wodurch bequeme Beleuchtung beider Eintrittsspalte von derselben Lichtquelle aus ermöglicht wird.

Da in der Spektralphotometrie Lichtströme verglichen werden, die auch objektiv gleichartig sind, ist es einleuchtend, daß man zu diesen Messungen vielfach objektive Methoden benutzt hat, zumal damit der große Vorteil verbunden ist, daß man dadurch das Anwendungsgebiet nach beiden Seiten der Wellenlängenskala, in das Ultrarot und das Ultraviolett, erweitern kann. Schon HAGEN und RUBENS haben bei ihren Untersuchungen über die Reflexion und die Durchlässigkeit der Metalle in dem ganzen Bereich von $0,250 \mu$ bis $1,5 \mu$ eine Thermosäule benutzt. Seitdem ist dieses Instrument erheblich verfeinert worden, namentlich durch die Vakuum-Thermosäule von MOLL und BURGER (59), und, soweit das sichtbare und ultraviolette Gebiet in Betracht kommt, ist die Photozelle hinzugekommen. Die weiteste Verbreitung hat aber ein anderes objektives Verfahren in der Spektralphotometrie gefunden, die Photographie.

Bevor wir uns mit der *photographischen Spektralphotometrie* beschäftigen, sei noch kurz einer visuellen Beobachtungsweise für Messungen im Ultraviolett gedacht, die in dem Sichtbarmachen ultravioletter Strahlen durch *Fluoreszenz* besteht. Das fluoreszierende Okular, dessen Uranglassscheibe bei der Bestrahlung durch ultraviolette Strahlen leuchtet, ist ja bekannt. Die Methode ist hauptsächlich wegen der hohen Intensität, die für die zu messende Strahlung beansprucht wird, wenig benutzt worden. Neuerdings hat GYEMANT (60) ein Verfahren ausgearbeitet, bei der die fluoreszierende Substanz (Anthrazen) in verschiedenen Konzentrationen angewandt und so eine Skala hergestellt wird. Bei der Messung wird dann diejenige Stufe der Skala eingestellt, die mit einer zum Vergleich dienenden radioaktiven Leuchtsubstanz konstanter Helligkeit die gleiche Helligkeit des Fluoreszenzlichtes gibt.

Die photographische Platte hat vor allen anderen Detektoren für gestrahlte Energie den Vorzug, daß sie auch für sehr geringe Strahlungsintensitäten brauchbar ist, indem bei ihr nicht wie bei jenen der Energiestrom J , sondern die Energie $J \cdot t$, wenn t die Dauer der Strahlung bedeutet, zur Wirkung kommt oder, anders ausgedrückt, nicht die Beleuchtung E , sondern die Belichtung $E \cdot t$. Man kann also bei sehr geringen Intensitäten die Zeit der Exposition stets so verlängern, daß man eine Wirkung erhält. Der Wellenlängenbereich ist, wenn wir nur die sichtbaren und benachbarten Strahlen in Betracht ziehen, nicht sehr ausgedehnt, immerhin reicht er jetzt von $0,2 \mu$ bis $0,9 \mu$, wenn man geeignet sensibilisierte Platten benutzt (61). Die Apparate für solche Messungen, die Spektrographen, die für das ultraviolette Gebiet statt der Prismen und Linsen aus Glas solche aus Quarz oder Flußspat be-

sitzen, haben eine große Vollkommenheit erreicht. Die photographische Platte, auf der das Spektrum aufgefangen wird, ist in Richtung des Spaltes beweglich, so daß man eine größere Anzahl von Spektren übereinander erhalten kann.

Als Maßstab für das auf die Platte gelangte Licht dient die Dichte oder Schwärzung, also der Grad der Undurchlässigkeit der entwickelten Platte für Licht. Dabei ist es sehr erschwerend, daß es kein einfaches Gesetz für die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtung gibt. Verschiedene Plattensorten, ja verschiedene Platten derselben Sorte verhalten sich verschieden, und die Art der Entwicklung ist von großem Einfluß. Man darf, streng genommen, nicht hinausgehen über den Satz, den HARTMANN (1899) bei der Beschreibung seines Mikrophotometers für Schwärzungsmessungen aussprach und der eigentlich eine Selbstverständlichkeit ist: „Zwei Lichtquellen sind photographisch gleich hell, wenn sie auf ein und derselben Platte in gleichen Belichtungszeiten gleiche Schwärzung ergeben.“ Um diese gleiche Schwärzung zu ermitteln, muß man sich jedesmal eine Skala mit gleichen Belichtungszeiten herstellen.

Das Verfahren ist also keineswegs einfach, wie man erkennt, wenn man sich das Vorgehen vergegenwärtigt. Will man z. B. spektrophotometrisch die Absorptionskurve eines Filters bestimmen, so beleuchtet man den Spalt mit einer konstanten Lichtquelle, die ihm die Beleuchtung E erteilen möge, macht eine Aufnahme nach Einschaltung des Filters, eine ohne Filter und danach wieder ohne Filter eine Reihe weiterer Aufnahmen mit geänderter Beleuchtungsstärke auf dem Spalt, also etwa mit $\frac{9}{10} E$, $\frac{8}{10} E$ usw., alle mit der gleichen Expositionszeit. Dann bestimmt man für jede Wellenlänge, wenn nötig durch Interpolation, die Schwärzung der Skala, die derjenigen der ersten Aufnahme gleich ist, und daraus die Durchlässigkeit des Filters.

Für die meßbare Verminderung der Beleuchtungsstärke auf dem Spalt stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die alle mit Vorsicht gebraucht werden müssen: Änderung der Entfernung zwischen Spalt und Lichtquelle, neutrale absorbierende Substanzen, Blenden oder Gitter an geeigneter Stelle. Namentlich aber wird der rotierende Sektor viel benutzt, nachdem die Zulässigkeit seiner Verwendung für diesen Zweck wohl als erwiesen angesehen werden kann (62).

Besonders erschwerend ist es, daß man die Belichtungszeit nicht ändern darf. Das ist nicht erlaubt, weil das BUNSEN-ROSCOESEsche Reziprozitätsgesetz, nach dem die gleiche chemische Wirkung eintritt, solange $E t$ konstant ist, für den photographischen Prozeß nicht gilt. Nun ist man bei langen Expositionen aber nicht in der Lage, eine Skala mit gleichen Zeiten herzustellen. Man hilft sich dann vielfach, indem man die Zeit ändert und zur Berechnung die SCHWARZSCHILDSche Formel $E^p t = \text{const.}$ anwendet. Man bestimmt durch sie für die Schwärzungen

der mit verschiedenen t hergestellten Skala die Beleuchtungen E , die notwendig gewesen wären, wenn man stets die ursprüngliche Expositionszeit beibehalten hätte. Den Wert von p , der zwischen 0,75 und 1 liegt, muß man für die benutzte Plattensorte und Entwicklungsart durch einen besonderen Versuch ermitteln, indem man unter gemessener Änderung von E und t gleiche Schwärzungen herstellt (63). Aber auch die SCHWARZSCHILDSche Formel hat nur beschränkte Gültigkeit.

Eine weitere Schwierigkeit entsteht, wenn man keine hinreichend konstanten Lichtquellen besitzt, was z. B. beim Arbeiten im äußersten Ultraviolett stets der Fall sein wird. Dann muß das zu untersuchende Spektrum jedesmal gleichzeitig mit einem der Skala aufgenommen werden. Man hat also soviel Aufnahmen des ersteren wie Stufen der Skala. Die benutzten Apparate, die eine Einrichtung zur meßbaren Schwächung des Lichtes für das Vergleichsspektrum besitzen, geben die Paare zu vergleichender Spektra in unmittelbarer Berührung, so daß man ohne weiteres die Wellenlängen bezeichnen kann, für die das Versuchs- und das Vergleichsspektrum dieselbe Schwärzung besitzen (64). Im Prinzip ist die Einrichtung dieser Apparate also dieselbe wie bei denjenigen Spektralphotometern für visuellen Gebrauch, bei denen nicht die MAXWELLSche Beobachtungsweise benutzt wird, sondern die zu vergleichenden Spektra übereinander erzeugt werden.

Um eine Schwärzungsskala in einfacherer, wenn auch unvollkommener Weise herzustellen, hat man zu dem naheliegenden Mittel gegriffen, die Beleuchtung des Spaltes in seiner Längsrichtung abzustufen (65). Am einfachsten geschieht dies durch einen aufgelegten Neutralkeil, dessen Schneide zur Spalttrichtung senkrecht liegt und der zur Kompensation seiner ablenkenden Wirkung mit einem entgegengesetzt gerichteten Klarglaskeil bedeckt ist. Auch den rotierenden Sektor kann man für solchen Zweck verwenden. DORGELO (66) bildet mit der zur Spaltbeleuchtung dienenden Lichtquelle eine Stufenschwächung auf dem Spalt ab. Diese Methoden können nur zuverlässige Werte geben, wenn ohne die Schwächungsvorrichtung der Spalt erstens gleichmäßig beleuchtet ist und zweitens auch jeder Punkt des Spaltes mit der gleichen Objektivöffnung auf der Platte abgebildet wird.

Man hat derartige Methoden namentlich zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses benachbarter Spektrallinien benutzt.

Schwärzungsmessung. Nicht nur für die soeben besprochene photographische Spektralphotometrie, sondern auch auf anderen Gebieten, wie Sensitometrie, Astronomie, Spektroskopie, sind Schwärzungsmessungen häufig erforderlich. Darum ist zu ihrer Ausführung eine große Anzahl von Apparaten konstruiert worden.

Eine Schwärzungsmessung an einer entwickelten photographischen Platte ist nichts anderes als eine Absorptionsmessung und kann also mit jedem zu solcher geeigneten Apparat ausgeführt werden. Man erhält

direkt die *Durchlässigkeit*, auch *Transparenz* genannt, J/J_0 , wenn J_0 das in die photographische Schicht eintretende, J das austretende Licht ist. Das Reziproke J_0/J wird als *Opazität*, $\lg(J_0/J)$ als *Dichte* oder *Schwärzung* bezeichnet.

Nun ist leider die photographische Schicht nicht durchlässig wie Rauchglas, sondern nur durchscheinend. Das auffallende Licht wird zum Teil von ihr zerstreut, und dadurch entsteht eine Reihe von Unzuverlässigkeiten. So z. B. wird man ein verschiedenes Ergebnis erhalten, ob man ein nahezu paralleles Lichtbündel senkrecht auf die Platte schickt, oder ob man den Lichtstrom allseitig auffallen läßt, etwa durch ein in der Nähe der Platte liegendes beleuchtetes Milchglas. Auch geringere Unterschiede in der Weite des auf die Platte fallenden Strahlenkegels können von Einfluß sein. Gewöhnlich bringen diese Unsicherheiten keinen Nachteil, weil die zu untersuchenden Schwärzungen und die dazu gehörigen Skalen mit demselben Apparat und unter denselben Umständen ausgewertet werden. Wenn man aber Absolutwerte angeben will, müssen die Bedingungen, unter denen die Messung ausgeführt ist, genau bekannt sein.

Der meist benutzte Dichtigkeitsmesser für größere gleichmäßig beleuchtete Flächenstücke ist der von MARTENS (1899) konstruierte. Er besteht aus einer horizontalen oder etwas geneigt liegenden Tischplatte, die als Unterlage für die photographische Platte dient und in der Mitte eine von unten beleuchtete Öffnung besitzt. Darüber ist ein MARTENS-sches Polarisationsphotometer angebracht, dessen Vergleichsfeld von derselben Lichtquelle erleuchtet wird, wie das zu messende Plattenstück. Lichtstärkeschwankungen sind also ohne Einfluß.

Gewöhnlich ist die Schwärzungsverteilung derartig, daß es möglich sein muß, sehr kleine Flächenstücke zu photometrieren. Dazu dienen die sogenannten *Mikrophotometer* für Schwärzungsmessungen, von denen das HARTMANNsche das zuerst konstruierte ist. Die Vergleichsvorrichtung bildet hier ein kleiner Photometerwürfel mit einem kleinen, durch Versilberung hergestellten elliptischen Fleck auf der Hypotenusenfläche des dem Beobachter zugewandten Prismas, der kreisförmig erscheint. An dieser Stelle wird das zu untersuchende Plattenstück, vergrößert durch ein Mikroskopobjektiv, abgebildet. Die Umgebung des Flecks bildet das Vergleichsfeld, dessen Helligkeit durch einen photographisch hergestellten Schwärzungskeil geändert werden kann. Auch hier werden beide Teile des photometrischen Gesichtsfeldes von derselben Lichtquelle erleuchtet.

Ein ähnliches Mikrophotometer haben FABRY und BUISSON (67) unter Verwendung der MAXWELLSchen Beobachtungsmethode angegeben. MEGGERS und FOOTE (68) verwenden als Vergleichsfeld den glühenden Faden einer kleinen Glühlampe, indem durch Veränderung der Stromstärke eingestellt wird, wie es beim HOLBORN-KURLBAUMSchen

Pyrometer geschieht. Beobachtet wird durch ein am Auge befindliches Rotfilter.

Ausgedehnte Meßreihen mit diesen Apparaten sind mühevoll und zeitraubend, um sie bequemer in kürzerer Zeit ausführen zu können, wurden die *registrierenden Mikrophotometer* gebaut, wie sie jetzt gewöhnlich für Schwärzungsmessungen Verwendung finden. Das erste von ihnen und noch heute am meisten benutzte rührt von P. P. KOCH (69) her. Seine Meßvorrichtung ist in Abb. 10 dargestellt.

Die zur Messung gelangende Stelle der von einem Uhrwerk bewegten photographischen Platte *P* wird durch ein Mikroskopobjektiv *M* vergrößert auf dem Spalt *B* abgebildet und durch die Lichtquelle *L* mit Hilfe des Kondensors *C* beleuchtet. Das die Platte durchsetzende Licht gelangt über *M* nach *B* und, nachdem es hier angemessen abgeblendet ist, in die Photozelle *Z*₁. Deren Kaliumelektrode ist mit dem negativen Pol der Akkumulatorbatterie *A* verbunden, von der der positive Pol geerdet ist. Der durch das in *Z*₁ einfallende Licht ausgelöste Photostrom lädt das Saitenelektrometer *S* auf und fließt über die zweite Photozelle *Z*₂ zur Erde ab. Der Ausschlag der Saite von *S* ist dem in *Z*₁ eindringenden Lichtstrom und damit dem von dem zu messenden Plattenstück durchgelassenen Licht proportional. Die Zelle *Z*₂, die ebenfalls von *L* beleuchtet wird, hat den Zweck, den Einfluß von Schwankungen der Lichtquelle *L* auf die Elektrometerausschläge zu verringern.

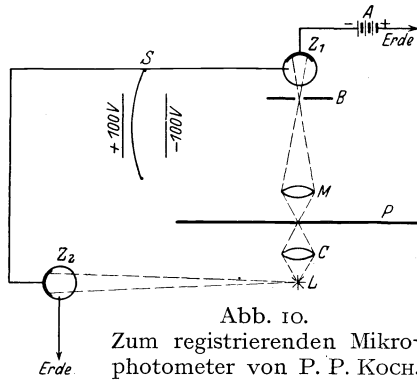


Abb. 10.
Zum registrierenden Mikro-
photometer von P. P. Koch.

Ein zur Saite senkrecht, ihrer Ausschlagebene parallel liegender Spalt blendet ein kleines Stück der Saite aus, das auf der photographischen Registrierplatte abgebildet wird. Die Bewegung der letzteren erfolgt in einer zur Bewegung des Saitenbildes senkrechten Richtung automatisch durch die Fortbewegung des Tisches, der die Platte *P* trägt. Man erhält so Kurven, deren Ordinaten im allgemeinen dem von der Platte *P* hindurchgelassenen Lichte proportional sind. Das Übersetzungsverhältnis zwischen dem Fortschub der Registrierplatte und dem der Platte *P* kann zwischen 7,7 fach und 46,4 fach geändert werden. Es gibt aber auch Apparate mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 1. Es können Flächenstücke bis zu $0,004 \times 0,5 \text{ mm}^2$ herab photometriert werden. Trägheitserscheinungen der Photozellen sind dadurch vermieden, daß diese eine bis auf die Eintrittsöffnung für das Licht verspiegelte Innenwand besitzen. Die erreichbare Registriergeschwindigkeit ist dadurch sehr groß.

Ein anderes viel benutztes Registrierphotometer ist das von

MOLL (70), bei dem ein Vakuumthermoelement als Strahlungsempfänger dient. Außer diesem gibt es noch mehrere mit Thermoelement arbeitende Registrierphotometer; sie bieten aber nichts Neues. Die Firma ZEISS stellt ein mit Photozelle arbeitendes Instrument her, bei dem an Stelle der Zelle Z_2 ein fester Widerstand eingefügt ist (71).

Es sei noch bemerkt, daß diese Registrierphotometer erfolgreich zur genauen Bestimmung des Abstandes von Spektrallinien benutzt worden sind. Nach der KOCHSchen Methode soll solche Messung bis auf 0,0001 mm genau möglich sein.

Farbmessung. Wenn hier über Farbmessung berichtet wird, so kann vielleicht der Einwand erhoben werden, daß sie nicht in die Photometrie gehört, ja daß sie in einem Gegensatz zu dieser steht. Denn es ist ja gerade Aufgabe der Photometrie von den drei Größen, die ein Licht bestimmen, Quantität oder *Intensität*, *Farbton* und *Sättigung* oder Weißgehalt, nur die erste festzustellen, ohne Rücksicht auf die beiden anderen, während die Farbmessung Farbton und Sättigung angibt, ohne die Quantität zu berücksichtigen. Aber wir haben ja gesehen, welche große Wichtigkeit die Färbung des Lichtes in der Photometrie hat, und deshalb seien zum Schluß die Methoden der Farbmessung kurz besprochen, die in der Richtung der bisher dargestellten Untersuchungen liegen und die auf der Analyse des menschlichen Farbensystems beruhen. Sie haben wie die der modernen heterochromen Photometrie das Ziel, für ein mittleres normales Auge gültige Ergebnisse zu liefern. Freilich ist man von diesem Ziele noch recht weit entfernt, denn die Grundlage bilden die alten Arbeiten von KÖNIG und DIETERICI (1886) über die Analyse der Farbenempfindung des Auges. Diese Ergebnisse sind nicht an einer großen Anzahl von Beobachtern und nicht mit Hilfsmitteln von ausreichender Vollkommenheit gewonnen.

Es ist eine von jeder Farbentheorie unabhängige Tatsache, daß man jedes Licht aus drei geeignet gewählten Komponenten mischen kann, z. B. aus einer roten, einer grünen und einer blauen R' , G' , B' . Man erhält dann für die Mischung eine Gleichung von der Form:

$$F = aR' + bG' + cB',$$

worin die Koeffizienten a , b , c zum Teil negativ sein können. Wählt man andere Komponenten, so kann man auf diese die Mischung leicht umrechnen, wenn man die Zusammensetzung der alten Komponenten, ausgedrückt durch die neuen, kennt.

KÖNIG und DIETERICI haben nun aus gewissen Gründen, die mit ihren Untersuchungen an Farbenblinden zusammenhängen, der Darstellung ihrer Ergebnisse drei nicht reelle Grundfarben, R , G , B , als Mischungskomponenten zugrunde gelegt und die Verteilung dieser Grundfarben in den Spektralfarben des Spektrums weißen Lichtes angegeben, unter der Annahme, daß bei Gleichheit der Komponenten

Weiß entsteht. Werden diese Werte über einer Wellenlängenskala als Abszissenachse aufgetragen, so entstehen drei gegeneinander verschobene Kurven, die, von IVES ein wenig verändert, heute vielfach der Farbenanalyse zugrunde gelegt werden. Eine Farbmessung besteht dann darin, die relative Zusammensetzung eines zu untersuchenden Lichtes aus den drei Grundfarben R , G , B anzugeben.

Tabelle 2.
Verteilung der Grundfarben R , G , B im Spektrum des weißen Lichtes.

λ in μ	R	G	B	λ in μ	R	G	B
0,38	0,0	—	0,0	0,55	0,440	0,576	0,0216
0,39	0,0029	—	0,0485	0,56	0,466	0,555	0,0168
0,40	0,0073	—	0,127	0,57	0,472	0,496	0,0138
0,41	0,0118	—	0,230	0,58	0,464	0,396	0,0105
0,42	0,0144	—	0,365	0,59	0,440	0,288	0,0051
0,43	0,0117	0,0	0,588	0,60	0,399	0,199	0,0024
0,44	0,0065	0,0039	0,763	0,61	0,349	0,133	0,0009
0,45	0,0	0,0147	0,803	0,62	0,288	0,0921	0,0005
0,46	0,0009	0,0319	0,756	0,63	0,212	0,0551	0,0002
0,47	0,0090	0,0598	0,630	0,64	0,150	0,0334	0,0
0,48	0,0203	0,100	0,421	0,65	0,0934	0,0180	—
0,49	0,0575	0,154	0,217	0,66	0,0561	0,0097	—
0,50	0,117	0,231	0,117	0,67	0,0380	0,0052	—
0,51	0,192	0,334	0,0778	0,68	0,0140	0,0022	—
0,52	0,268	0,442	0,0521	0,69	0,0090	0,0013	—
0,53	0,335	0,518	0,0361	0,70	0,0048	0,0007	—
0,54	0,396	0,564	0,0282				

Tabelle 2 enthält die Werte von R , G , B im Spektrum des weißen Lichtes (72). Es ist klar, daß die zu besprechenden Methoden der Farbmessung nicht davon berührt werden, wenn jene Werte einmal infolge besserer experimenteller Grundlagen geändert werden sollten. Wir werden die Werte der Tabelle 2 hier als die KÖNIGSchen Werte und die entsprechenden Kurven als die KÖNIGSchen Kurven bezeichnen, und wenn vom Farbdreieck die Rede ist, soll das auf die Grundfarben R , G , B bezogene gemeint sein.

Die Normallichtquelle, auf die alle Farbmessungen bezogen werden, ist also das weiße Licht. Es ist nicht nötig hervorzuheben, wie unsicher diese Definition ist. Als weiß bezeichnen wir Tageslicht, und dessen Zusammensetzung ist auch dann noch nicht ausreichend konstant, wenn man andere Bestimmungen hinzunimmt, z. B. über die Tages- und Jahreszeit. PRIEST hat mit dem Leukoskop und dem beschriebenen Rotations-Dispersion-Filter Messungen über die Veränderlichkeit in der Zusammensetzung des Tageslichtes angestellt, die in dieser Beziehung sehr lehrreich sind (73). Er hat ferner mit dem letzteren Apparat für eine ge-

ringe Anzahl Beobachter diejenige Farbtemperatur des Schwarzen Körpers festzustellen versucht, die von einem möglichst unbeeinflussten Auge als weiß empfunden wird. Der Mittelwert, zu dem er gelangte, war 5200° abs. (74). Bei vielen kolorimetrischen Untersuchungen nimmt man den Schwarzen Körper bei 5000° abs. als Repräsentanten des weißen Lichtes an und legt die dazu gehörige Energieverteilung den Rechnungen zugrunde. Um eine dementsprechende Normallichtquelle benutzen zu können, ist man gezwungen, eine bei niedrigerer Temperatur brennende Lichtquelle durch geeignete Filter zu färben. Hier entsteht die noch nicht völlig behobene Schwierigkeit, ein Filter zu finden, daß dieselbe Lichtverteilung wie der Schwarze Körper bei 5000° abs. gibt.

Macht man die freilich sehr gewagte Annahme, daß die KÖNIGSchen Kurven für den Schwarzen Körper bei 5000° abs. hinreichend gültig seien, so kann man für jedes Licht eine Farbbestimmung in folgender Weise ausführen. Man stellt durch eine spektralphotometrische Vergleichung mit einer Lichtquelle von bekannter Energieverteilung diejenige des zu untersuchenden Lichtes fest, multipliziert die gefundenen Zahlen mit den KÖNIGSchen Werten, nachdem diese auf ein Spektrum konstanter Energie umgerechnet sind, und integriert die entstehenden Kurven.

Dieser Weg ist allerdings sehr umständlich. Um schneller zum Ziele zu kommen, stehen zwei Methoden zur Verfügung. Bei der ersteren erhält man zunächst nicht das Verhältnis der Grundfarben, sondern den Farbton durch eine spektrale Wellenlänge und zweitens die Sättigung.

Nach der ersten dieser Bestimmungen heißt die Methode die *monochromatische*.

Ihre Ausführung kann man mit Vorteil an der in Abb. 11 dargestellten älteren Form des NUTTINGSchen Apparates beschreiben (75). Er besteht aus dem Spektralapparat C_1PB , wo C_1 der Kollimator, P das Prisma, B das für MAXWELLSche Beobachtungsweise ein-

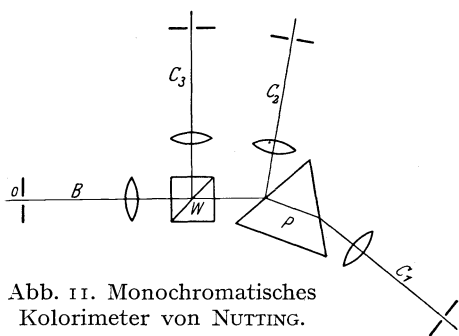


Abb. 11. Monochromatisches Kolorimeter von NÜTTING.

gerichtete, darum mit dem Okularspalt O versehene Beobachtungsrohr B ist, und besitzt außerdem zwei weitere Kollimatoren C_2 und C_3 . Das zu untersuchende Licht gelangt durch C_3 in das eine Feld des Photometerwürfels W und von da in das Auge bei O . Das andere Feld von W ist erleuchtet erstens durch spektrales, von C_1 herrührendes Licht und zweitens durch weißes Licht, das von C_2 aus durch Reflexion an der dem Auge zugewandten Prismenfläche hineingespiegelt wird. Der Beobachter sieht also in diesem Feld eine Mischung des spektralen Lichtes mit Weiß. Die Stärken der Lichtströme von C_1 und C_2 sind meßbar veränderlich.

Die Einstellung geschieht, indem man durch Drehen von C_1 die Spektralfarbe ändert und die Intensitäten des monochromatischen und des weißen Lichtes so reguliert, daß völlige Gleichheit eintritt. Um das dann vorhandene Stärkenverhältnis des weißen Lichtes zu dem homogenen zu erhalten, muß man eine heterochrome Messung unter Abblendung des homogenen Lichtes durch Einstellung auf Eindrucksgleichheit zu Hilfe nehmen. Als Ergebnis erhält man z. B.: Farbton $\lambda = 0,582 \mu$; Weißgehalt 36vH. Diese Zahlen gelten für das Licht der Azetylenflamme. Aus dem in dieser Form erhaltenen Ergebnis läßt sich mit Hilfe der KÖNIGSchen Werte leicht der Anteil der drei Grundfarben R , G , B in dem untersuchten Licht berechnen.

Nun gibt es Farbtöne, die auf diese Weise nicht bestimmt werden können, das sind die Purpurfarben. In dem Farbendreieck, in dem jeder Punkt eine Farbe und der Mittelpunkt Weiß bedeutet, liegen sie in der Verbindungslinie der Enden des Spektrums. Um so gefärbte Lichter mit obigem Apparat bestimmen zu können, muß man die Komplementärfarbe suchen. Man vertauscht dazu die Funktionen der Kollimatoren C_2 und C_3 und stellt die Mischung Weiß her. Das benutzte weiße Licht braucht, wie man erkennt, nur an Farbe, nicht an spektraler Zusammensetzung dem Normal zu entsprechen.

Bei einer neueren Form des NUTTINGSchen Apparats, der von HILGER in London gebaut wird, ist zwischen P , hier einem Prisma mit konstanter Ablenkung, und W eine unter 45° gegen den Strahlengang PWB geneigte Kreisscheibe aus Glas geschaltet, die an ihrer dem Auge abgewandten Seite auf zwei gegenüberliegenden Quadranten versilbert ist. Mit Hilfe dieser schnell rotierenden Scheibe wird das weiße Licht von C_2 bei der Einstellung auf Gleichheit zugemischt. Das Verhältnis der Komponenten aus C_2 und C_1 wird dann bestimmt, indem bei langsamer Rotation die Scheibe als Flimmerphotometer benutzt wird.

IVES (76) umgeht die heterochrome Messung mit Hilfe seines beschriebenen Dreifarbenfilters konstanter Lichtstärke. Er stellt damit zunächst ein dem zu prüfenden Licht gleichfarbiges her und untersucht dies, indem er in der oben beschriebenen Weise eine ihm gleichfarbige Mischung aus Weiß und homogenem Lichte aufsucht. Nachdem das Filter dann so eingestellt ist, daß weißes Licht austritt, wodurch sich ja die Intensität nicht ändert, wird die Bestimmung des Weißgehalts mit diesem Filterlicht, also bei Gleichfarbigkeit, ausgeführt.

Empfehlenswerter als die monochromatische ist die sogenannte *trichromatische* Methode. Sie besteht darin, daß man das zu untersuchende Licht aus drei Komponenten, Rot, Grün, Blau, die in möglichst gesättigten Filterfarben bestehen, meßbar mischt.

Ein Apparat von GUILD (77) zur Ausführung solcher Messungen ist in Abb. 12 dargestellt. Die Hauptteile befinden sich in einem rechteckigen Kasten, dessen der Lichtquelle A zugewandte Seitenwand bei a

besonders gezeichnet ist. Diese Wand enthält die von Kreisteilen und einen Winkel von 60° bildenden Rändern in ersichtlicher Weise begrenzten Öffnungen r , g , b , die von den drei Filtern bedeckt sind. Diese werden durch A mit Hilfe der Kondensorlinse B erleuchtet. Das zur Mischung dienende Licht tritt bei C in das Prisma CD von quadratischem Querschnitt und fällt nach zweimaliger Totalreflexion in diesem Prisma durch die Linse E , den Photometerwürfel F und eine weitere Linse G

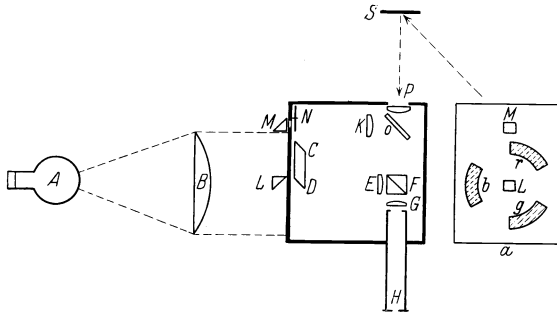


Abb. 12. Trichromatisches Kolorimeter von GUILD.

hindurchtretend in das Okularrohr H . Das zu untersuchende Licht gelangt von der mattweißen Fläche S durch die mit einer Linse bedeckte Öffnung P in das Gehäuse und, nachdem es die planparallele Glasplatte O passiert hat, ebenfalls auf den Würfel W und in das Rohr H . Das Prisma CD läßt sich um das Zentrum der Ausschnitte rgb in schnelle Rotation versetzen, so daß eine Mischung aus dem Lichte der drei Filter ins Auge tritt. Die Einstellung geschieht dadurch, daß die Filter durch sektorförmige Blenden meßbar zum Teil abgedeckt werden können. Zur Eichung wird eine zweite Messung vorgenommen, während weißes Licht mit normaler spektraler Zusammensetzung auf S fällt.

Man erhält so ein Ergebnis ausgedrückt in den drei Filterfarben R' , G' , B' von der Form:

$$F = aR' + bG' + cB',$$

wo $a + b + c = 1$ oder, wenn die Angabe in Prozenten gemacht wird, $a + b + c = 100$ ist.

Hat man nun die Filterfarben mit Hilfe spektrophotometrischer Messung ihrer Durchlässigkeit in der angegebenen Weise mit Bezug auf die KÖNIGSchen Grundfarben bestimmt, so kann man auch F in diesen ausdrücken. Über die Ausführung einer solchen Transformation von einem System in ein anderes gibt es eine verhältnismäßig umfangreiche Literatur (78). Das Endergebnis lautet dann z. B. bei der Azetylenflamme: Rot 46,1 vH, Grün 40,5 vH, Blau 13,5 vH.

Trägt man die Farben, die die Filter in Verbindung mit einer weißen Lichtquelle ergeben, in das Farbdreieck ein und verbindet die drei

Punkte, so liegen innerhalb des entstehenden Dreiecks alle Farben, die nach dem angegebenen Verfahren mit dem GUILDSchen Apparat gemischt werden können. Farben, die außerhalb liegen, also gesättigter sind, müssen zunächst in meßbarer Weise entsättigt werden. Dazu kann man mit Hilfe der Prismen L und M ungefiltertes Licht von A in das Gehäuse treten lassen, das dann die Linse K durchsetzt und mit Hilfe der Glasplatte O dem zu untersuchenden Lichte zugemischt wird. Man kann aber auch bei M ein Filter einschalten, das einem der drei bei r , g , b befindlichen gleich ist, und dies zur Entsättigung benutzen. Man wird dabei also ein Filter wählen, das zu dem zu untersuchenden Lichte möglichst komplementär ist. Im Interesse der Meßgenauigkeit darf man die Entsättigung nicht übertreiben. Zur Schwächung des hinzugesetzten Lichtes dient ein kreisförmiger Neutralkeil N . Eine quantitative Bestimmung dieses Zusatzlichtes kann man nach Abblenden des bei P eintretenden ausführen.

Ein älteres trichromatisches Kolorimeter rührt von F. E. IVES her. Die erwähnte, auf seinem Dreifarbenfilter aufgebaute kolorimetrische Anordnung von H. E. IVES ist übrigens für beide Methoden benutzt worden. Monochromatische Kolorimeter sind noch von L. A. JONES und von PRIEST beschrieben.

Beide kolorimetrische Methoden haben offenbar den Fehler, daß die individuellen Besonderheiten des Farbensystems des Beobachters in das Ergebnis eingehen, und zwar hat die erstere diesen Fehler in höherem Maße, weil hier bei der Herstellung der Farbgleichheit die beiden Lichter objektiv mehr verschieden sind und eine heterochrome Messung hinkommt.

Man kann sich da nur durch die Auswahl des Beobachters oder Verwendung mehrerer Beobachter helfen. Will man das nicht, so bleibt man auf das zuerst beschriebene spektrophotometrische Verfahren angewiesen. Vielleicht wird man aber auch hier in Zukunft einmal vollkommen ohne Auge messen können, indem man die Methoden der objektiven Photometrie anwendet. Man würde dann drei Filter brauchen, die das zu untersuchende Licht entsprechend den auf ein Spektrum konstanter Energie umgerechneten KÖNIGSchen Werten schwächen, oder, wenn man spektrale Zerlegung und Wiedervereinigung des Lichtes auf den Strahlungsmesser anwenden will, drei nacheinander an den Ort des Spektrums zu setzende, mit entsprechenden Ausschnitten versehene Blenden benutzen. Einen Apparat nach dem letzteren Prinzip hat IVES (79) beschrieben.

Da die Helligkeitsverteilung des Schwarzen Körpers für jede Temperatur bekannt ist, kann man natürlich auch das PRIESTSche Rotations-Dispersions-Filter zu einer trichromatischen Farbenbestimmung in seinem Farbenbereich verwenden. Das legt die Frage nahe, ob nicht auch das ARONSSche Chromoskop (80) (Farbenweiser), das auf demselben Prinzip

wie das PRIESTSCHE Filter aufgebaut ist, aber einen viel größeren Farbbereich besitzt, entsprechend verwertet werden könnte. Da aber hier zwei Veränderliche vorhanden sind, Quarzdicke und Nicolstellung, so würde eine Berechnung in diesem Falle bei weitem zu kompliziert werden.

Literatur.

1. Über die deutschen Größen und Einheiten s. Licht u. Lampe 1924. 395, über die ausländischen mehrere Aufsätze in Commission internat. de l'éclairage, recueil des travaux Genève 1924.
2. Vgl. Vorschlag für eine internationale Lichteinheit. Zeitschr. f. Instrumentenkunde **29**, 264. 1909.
3. DZIOBEK, W.: Ebenda **46**, 476. 1926.
4. FORREST, J. F.: Electrician **71**, 729 u. 1007. 1913.
5. MÜLLER, C.: Zeitschr. f. Beleuchtungswesen **28**, 76. 1922. Dort auch weitere Literatur.
6. IVES, H. E.: Journ. of the Franklin Inst. **197**, 147 u. 359. 1924.
7. BRODHUN, E. und HOFFMANN, FR.: Zeitschr. f. Physik **37**, 137. 1926.
8. National Physical Laboratory. Report for 1925. 30.
9. WARBURG, E.: Verhandl. d. dtsh. phys. Ges. **19**, 3. 1917.
10. ULBRICHT, R.: Das Kugelphotometer. München u. Berlin 1920. S. auch ROSA, E. B. und TAYLOR, A. H.: Bur. of stand. scient. pap. **18**, 281. 1922.
11. TAYLOR, A. H.: Ebenda **17**, 1. 1922.
12. KARRER, E.: Ebenda **17**, 203. 1922. S. auch ULBRICHT, R.: Zeitschr. f. Beleuchtungswesen **27**, 51. 1921.
13. HENNING, F. und HEUSE, W.: Zeitschr. f. Physik **10**, 111. 1922.
14. GEHLHOFF, G. und SCHERING, H.: Zeitschr. f. techn. Phys. **1**, 247. 1920.
15. KARRER, E. und PORITZKI, A.: Journ. of the opt. soc. Am. **8**, 355. 1924.
16. BECHSTEIN, W.: Elektrotechn. Zeitschr. 1915. 114.
17. TAYLOR, A. K.: Proc. of the optical convention 1926. London 1926. 347.
18. WALSH, J. W. T.: Photometry. London 1926. S. 344.
19. FINKH, K.: Licht und Lampe 1922. 486.
20. BECHSTEIN, W.: Ebenda 1923. 207.
21. LUCKIESH, M. und MOSS, F. K.: Journ. of the opt. soc. Am. **10**, 275. 1925.
22. BECHSTEIN, W.: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **26**, 249. 1906.
23. GUILD, J.: Journ. of scient. instr. **1**, 182. 1923/24.
24. PULFRICH, C.: Die Stereoskopie im Dienste der Photometrie und Pyrometrie. Berlin 1923. Auch in: Naturwissenschaften 1922. 553 u. 5 Fortsetzungen.
25. Vgl. z. B. HELMHOLTZ: Physiologische Optik. 3. Aufl. **2**, 347. Verfasser J. v. KRIES; ARNT KOHLRAUSCH: Licht u. Lampe 1923. 555; v. KRIES, J.: Zeitschr. f. techn. Physik **5**, 327. 1924.
26. SCHRÖDINGER, E.: Ann. d. Physik **63**, 397, 427, 481. 1920.
27. Vgl. z. B. HELMHOLTZ: Physiologische Optik. 3. Aufl. **2**, 290. Verfasser W. NAGEL.
28. IVES, H. E.: Philosoph. mag. **24**, 149, 351, 744, 845, 853. 1912.
29. KOHLRAUSCH, F. W. F.: Physikal. Zeitschr. **21**, 423. 1920.
30. SCHÄFER, CL.: Ebenda **26**, 58, 908. 1925.
31. TAYLOR, A. H.: Journ. of the opt. soc. Am. **13**, 193. 1926.
32. KOHLRAUSCH, ARNT: Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **200**, 210. 1923; Licht u. Lampe 1923. 555.

33. IVES, H. E.: Journ. of the Franklin Inst. **188**, 217. 1917.
34. CRITTENDEN, E. C. und RICHTMYER, F. K.: Bur. of stand. scient. pap. Nr. 299, 87. 1917.
35. THÜRMELE, E.: Ann. d. Physik **33**, 1139. 1910.
36. BENDER, H.: Ebenda **45**, 105. 1914.
37. GIBSON, K. S. und TYNDALL, E. P. T.: Bur. of stand. scient. pap. **19**, 131. 1923/24; GIBSON, K. S.: Comm. internat. de l'éclair., recueil des travaux Genève 1924. 232. Dort auch weitere Literatur.
38. GOLDHAMMER, D. A.: Ann. d. Physik **16**, 621. 1905.
39. WALSH, W. T.: Journ. of the opt. soc. Am. **11**, 111. 1925.
40. BUISSON, H. und FABRY, Ch.: Cpt. rend. hebdom. des séances de l'acad. des sciences **153**, 254. 1911.
41. IVES, H. E., COBLENTZ, W. W. und KINGSBURY, E. F.: Physical rev. II **5**, 269. 1915.
42. IVES, H. E.: Journ. of the opt. soc. Am. **9**, 635. 1924. S. auch 7.
43. Vgl. LUMMER, O.: Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik. München u. Berlin 1918; BLOCH, L. und andere: Lichttechnik. München u. Berlin 1921. Beitrag A. R. MEYER.
44. IVES, H. E.: Physical rev. **32**, 316. 1911.
45. FORSYTHE, W. E.: Journ. of the opt. soc. Am. **4**, 305. 1920; Journ. of the Franklin Inst. **197**, 517. 1924.
46. BOUTARIC, A. und VUILLAUME, M.: Rev. d'optique **2**, 41. 1923.
47. PIRANI, M.: Zeitschr. f. Beleuchtungswesen **21**, 41. 1915.
48. v. VOSS, R.: Ebenda **25**, 53. 1919.
49. IVES, H. E.: Journ. of the opt. soc. Am **7**, 243. 1923.
50. Derselbe: Journ. of the Franklin Inst. **188**, 217. 1919; TAYLOR, A. H.: Comm. internat. de l'éclair., recueil des travaux Paris 1921. 132.
51. PRIEST, J. G.: Journ. of the opt. soc. Am. **7**, 1175. 1923.
52. STRACHE, H.: Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. **54**, 1003. 1911.
53. IVES, H. E.: Physical rev. II **6**, 334. 1915; Journ. of the Franklin Inst. **180**, 409. 1915.
54. HOUSTOUN, R. A.: Physikal. Zeitschr. **12**, 800. 1911.
55. IVES, H. E.: Astrophys. journ. **36**, 322. 1912; Journ. of the Franklin Inst. **180**, 409. 1915.
56. VOEGE, W.: Elektrotechn. Zeitschr. **35**, 504. 1914; Zeitschr. f. Beleuchtungswesen **20**, 126. 1914.
57. Research staff of the Gener. Electr. Co. (Leitung von N. R. CAMPBELL u. a.): Journ. of scient. instr. **2**, 177. 1924/25; **3**, 2, 38 u. 77. 1925/26; EDEN, C. G. und CAMPBELL, N. R.: Ebenda **4**, 38. 1926.
58. GUILD, J.: Transact. of the opt. soc. **26**, 74. 1924—25.
59. MOLL, W. J. H. und BURGER, H. C.: Philosoph. mag. **50**, 618. 1925.
60. GYEMANT, A.: Journ. of the opt. soc. Am. **12**, 65. 1926.
61. SCHOEN, A. S.: Zeitschr. f. wiss. Photogr. **24**, 326. 1927.
62. WEBER, A. E.: Ann. d. Physik **45**, 801. 1914; HOWE, H. E.: Physical rev. II **8**, 674. 1916; GIBSON, K. S. u. a.: Bur. of stand. scient. pap. **18**, 121. 1922.
63. Vgl. HENRI, V.: Physikal. Zeitschr. **14**, 515. 1913.
64. GIBSON, K. S. u. a.: Bur. of stand. scient. pap. **18**, 121. 1922. S. auch 61.
65. NICHOLSON, J. W. und MERTON, T. R.: Phil. transact. London **216**, 459. 1916.
66. DORGELO, B.: Zeitschr. f. Physik **13**, 206. 1923.
67. FABRY, Ch. und BUISSON, H.: Cpt. rend. hebdom. des séances de l'acad. des sciences **156**, 389. 1913.

68. MEGGERS, W. F. und FOOTE, P. D.: Bur. of stand. scient. pap. **16**, 299. 1920.
69. KOCH, P. P.: Ann. d. Physik **39**, 705. 1912; Goos, FR.: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **41**, 313. 1921.
70. MOLL, W. J. H.: Proc. of the phys. soc. of London **33**, 207. 1921.
71. HANSEN, G.: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **47**, 71. 1927.
72. IVES, H. E.: Journ. of the Franklin Inst. **195**, 23. 1923. Vgl. auch EXNER, F.: Sitzungsber. d. Akad. Wien, Mathem.-naturw. Kl. **129**, 27. 1920.
73. PRIEST, J. G.: Journ. of the opt. soc. Am. **4**, 448. 1920; **7**, 78. 1923.
74. Derselbe: Ebenda **5**, 205. 1921.
75. NUTTING, P. G.: Bur. of stand., bull. **9**, 1. 1913.
76. IVES, H. E.: Journ. of the opt. soc. Am. **7**, 287. 1923.
77. GUILD, J.: Transact. of the opt. soc. **27**, 106. 1925—26.
78. Z. B.: IVES, H. E.: Journ. of the Franklin Inst. **180**, 673. 1915; **195**, 23. 1923; GUILD, J.: Transact. of the opt. soc. **26**, 95 u. 139. 1924—25; DZIOBEK, W.: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **46**, 81. 1926.
79. IVES, H. E.: Physical rev. II **6**, 334. 1915.
80. ARONS, L.: Ann. d. Physik **33**, 799. 1910; **39**, 545. 1912.

Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie —.

Von Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde.

II. Teil mit 28 Abbildungen.

— Bei den Hinweisen auf den I. Teil ist den Ziffern und Abbildungen im Band V von 1926 hier eine „I“ vorgesetzt worden —.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	279
Erstes Kapitel. Messungen an feststehenden Körpern.	280
a) Topographie im Hochgebirge	280
b) Topographie im Mittelgebirge und Flachlande.	285
c) Forschungs- und Kolonialtopographie	288
d) Katasteraufnahmen	295
e) Ingenieuraufnahmen	296
f) Planung	298
g) Photographische Pläne	302
h) Architektur	308
i) Kriminalistik	309
k) Reliefs	312
Zweites Kapitel. Messungen an beweglichen Körpern.	314
a) Astronomie	314
b) Meereswellen	314
c) Meteorologie	317
d) Ballistik	320
Drittes Kapitel. Medizin und Anatomie	322
Viertes Kapitel. Schule und Unterricht	330
Schlußwort	332

Vorwort.

Im Band V dieses Werkes von 1926 hatte Verfasser, veranlaßt durch den Wunsch der Schriftleitung nach Mitteilung von Ergebnissen auf dem Gebiete der Photogrammetrie, zunächst das photographische Meßverfahren und einige der älteren Versuchsergebnisse beschrieben.

Indem Verfasser nun zur Mitteilung praktischer Ergebnisse übergeht, gedenkt er des Kongresses vom 22.—26. November 1926 der Sektion Deutschland der „Internationalen Gesellschaft für Photogrammetrie“ in der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg,

mit welcher eine vom In- und Auslande reich beschickte Ausstellung verbunden war. Hier bot sich eine willkommene Gelegenheit, den gegenwärtigen Stand der Photogrammetrie zu überblicken¹.

Der hochehrfreuliche Anblick dieser Ausstellung erinnerte Verfasser an das Jahr 1900, das ihm den unter Ziff. I 2, bereits erwähnten Auftrag zu photogrammetrischen Versuchen brachte und weiter an die Schwierigkeiten, die er damals zu überwinden hatte. Man hatte 1900 noch nicht vergessen die Mißerfolge der Altmeister der Photogrammetrie MEYDENBAUER und STOLZE der Jahre 1858—1886 auf dem Gebiete der Militärtopographie, weshalb die maßgeblichen Stellen sich erneuten Versuchen gegenüber sehr reserviert verhielten. Da der Auftraggeber, General SCHULZE, über dienstliche Geldmittel nicht verfügen konnte, das Studium der Photogrammetrie den Verfasser aber im höchsten Maße interessierte, richtete er sich selbst mit seinen eigenen Mitteln eine private mechanische und photographische Werkstatt für die Versuche ein, wodurch dem Verfasser es in wenigen Jahren gelang, die größten Hindernisse zu überwinden, die maßgeblichen Dienststellen für die Photogrammetrie zu interessieren und damit den Weg zu ihrer Entwicklung — zunächst beim Heeresdienste — frei zu machen.

Erstes Kapitel.

Messungen an feststehenden Körpern.

a) Topographie im Hochgebirge.

1. Allgemeines. Bei topographischen Aufnahmen bediente man sich bisher in fast allen Ländern des bekannten Meßtischverfahrens, welches jedoch versagt in unzugänglichem oder schwer passierbarem Gelände, also auch im Hochgebirge. Bei der Topographie des Hochgebirges hat man deshalb schon frühzeitig das photographische Meßverfahren auszunützen versucht.

2. Photographische Winkelmessung ist die älteste und einfachste Form des photographischen Meßverfahrens (vgl. Ziff. I 27), welches bereits in dieser Gestalt wertvolle Dienste leistete, wie dem unter Ziff. I 1 bezeichneten Werke von Dr. MAX WEISS (erschieden 1913 bei Strecker & Schröder in Stuttgart) zu entnehmen ist. Von den vielen dort angeführten Arbeiten seien folgende genannt:

1. Italienische Aufnahmen in den Grajischen Alpen 1880—1885 im Maßstabe 1 : 50000 durch PAGANINI,
2. Italienische Aufnahmen in den Rätischen Alpen 1885—1891 durch PAGANINI,

¹ Eine Übersicht der wichtigsten Ausstellungsgegenstände, geordnet nach Fachgebieten, befindet sich in „Bildmessung und Luftbildwesen“, Heft 1 vom November 1926, Verlag R. Reiß, Liebenwerda i. Sa.

3. Schwedische Gletscheraufnahmen auf Spitzbergen 1882 durch DE GEER und NATHORST,

4. Schweizerische Aufnahmen im St. Gotthardgebiet 1892 durch ROSENMUND,

5. Deutsche Aufnahmen der Zugspitze 1892 im Maßstabe 1 : 10000 durch FINSTERWALDER,

6. Englisch-amerikanische Aufnahmen eines etwa 1000 km langen Grenzgebietes zwischen Alaska und Kanada 1893—1895 (DEVILLE),

7. Österreichische Aufnahmen der Hohen Tatra 1895,

8. Russische Bahntracierungsarbeiten in Transbaikalien 1897 und im Kaukasus 1898 durch THIELE.

3. Stereoskopische Messungen auf der Erde. Über den ersten Versuch zur Erprobung des Verfahrens berichtete Prof. Dr. C. PULFRICH eingehend im Heft 11 von 1903 der Zeitschrift für Instrumentenkunde, Verlag von Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. Die Aufnahmen und die Ausmessung derselben im Stereokomparator (Ziff. I 59) erfolgten durch den Verfasser gelegentlich seiner Aufnahme der Meßtischsektion Jena im Sommer 1903 auf Anordnung des Chefs der Topographischen Abteilung der damaligen Kgl. Preuß. Landesaufnahme, des Generals SCHULZE.

Die Beschreibung des Verfahrens und der zugehörigen Meßgeräte befindet sich unter den Ziff. I 42—83 von 1926 dieses Werkes. Das terrestrische Stereomeßverfahren hat sich in der Hochgebirgstopographie glänzend bewährt, besonders nach der Erfindung des Stereoautographen (Ziff. I 73—75 und Abb. I 23) durch den Hauptmann EDUARD RITTER v. OREL vom ehemaligen K. K. Militärgeographischen Institut Wien.

4. *Ergebnisse in der Schweiz.* Dem Werke: „Die Photogrammetrie und ihre Anwendung bei der Schweizerischen Grundbuchvermessung und bei der allgemeinen Landesvermessung — Sammlung von Referaten —“, Verlag Buchdruckerei Effingerhof A.-G., Brugg 1926 ist folgendes entnommen: Im Jahre 1924 hat man photogrammetrische Aufnahmen — nach dem terrestrischen Stereomeßverfahren — einer sorgfältigen Prüfung durch Präzisions-Tachymeterzüge unterworfen. Über diese Arbeit berichtet Dipl.-Ing. K. SCHNEIDER, Chef der Sektion für Topographie der Eidgenössischen Landestopographie in Bern und führt zum Schlusse folgendes aus:

„Das Beispiel der Aufnahme RÜSCHEGG liefert den Beweis, daß in Genauigkeitstechnischer Beziehung stereoautogrammetrische Höhenaufnahmen, verglichen mit den bisher in der Schweiz fast ausschließlich angewandten Aufnahmeverfahren, *auch außerhalb des eigentlichen Berggeländes* nicht nur ebenso leistungsfähig sind, sondern daß bei einwandfreier Durchführung der stereophotogrammetrischen Feldarbeiten und sachgemäßer Auswertung der Stereogramme in einem Autographen an

diese Aufnahmen topographische Höchstanforderungen gestellt werden können, die von keinem anderen Aufnahmeverfahren unter sonst gleichen Umständen erfüllt werden können.“

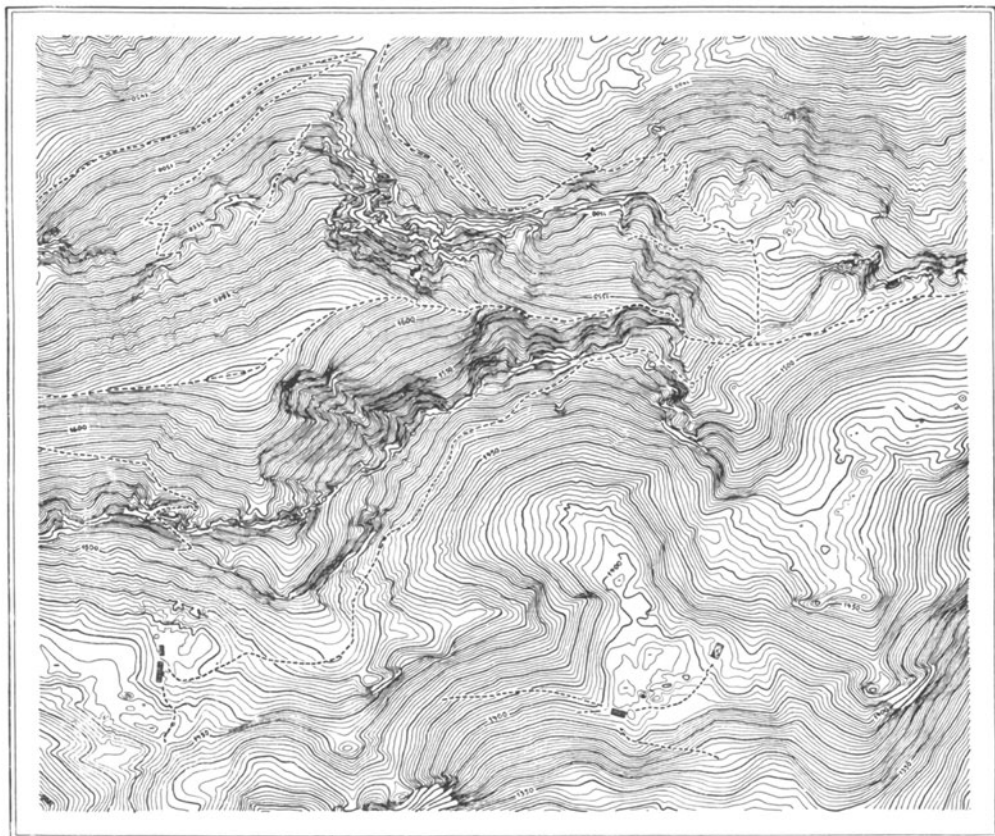


Abb. 1. Topographie im Hochgebirge. Stereoskopische Aufnahme aus der Luft. Ausschnitt aus der Karte Benediktenwand-Ost (Oberbayern). Aufnahmen aus 3220 m Höhe mit der Zeiss-Flugzeugmeßkamera 13×18 cm und $f = 18$ cm durch die „Photogrammetrie“, München, Sendlingertorplatz 1. Messungen mit dem Stereoplanigraphen (Ziff. I 92) im Zeiss-Werk, Jena. Maßstab des Originals = $1 : 2500$. Abstand der Schichtlinien = 2 m.

5. *Ergebnisse in Norwegen.* Kapitän TH. WEEN der Norwegischen Landesaufnahme in Oslo berichtet in dem Beiheft „Bildmessung und Luftbildwesen“ der „Allgemeinen Vermessungsnachrichten“, herausgegeben von R. REISS G.m.b.H. in Liebenwerda, Prov. Sachsen, auf S. 71 des Heftes 2 vom Dezember 1925 folgendes:

In Norwegen wird seit dem Jahre 1912 planmäßig topographisch im Maßstabe $1 : 25000$ nach dem terrestrischen Stereomeßverfahren auf-

genommen. Der Stereoautograph (Ziff. I 73) ist dort seit 1920 im Gebrauch. Der Wert des neuen Aufnahmeverfahrens wird durch folgenden Satz beschrieben: „Es hat sich gezeigt, daß man mittels Stereophoto-

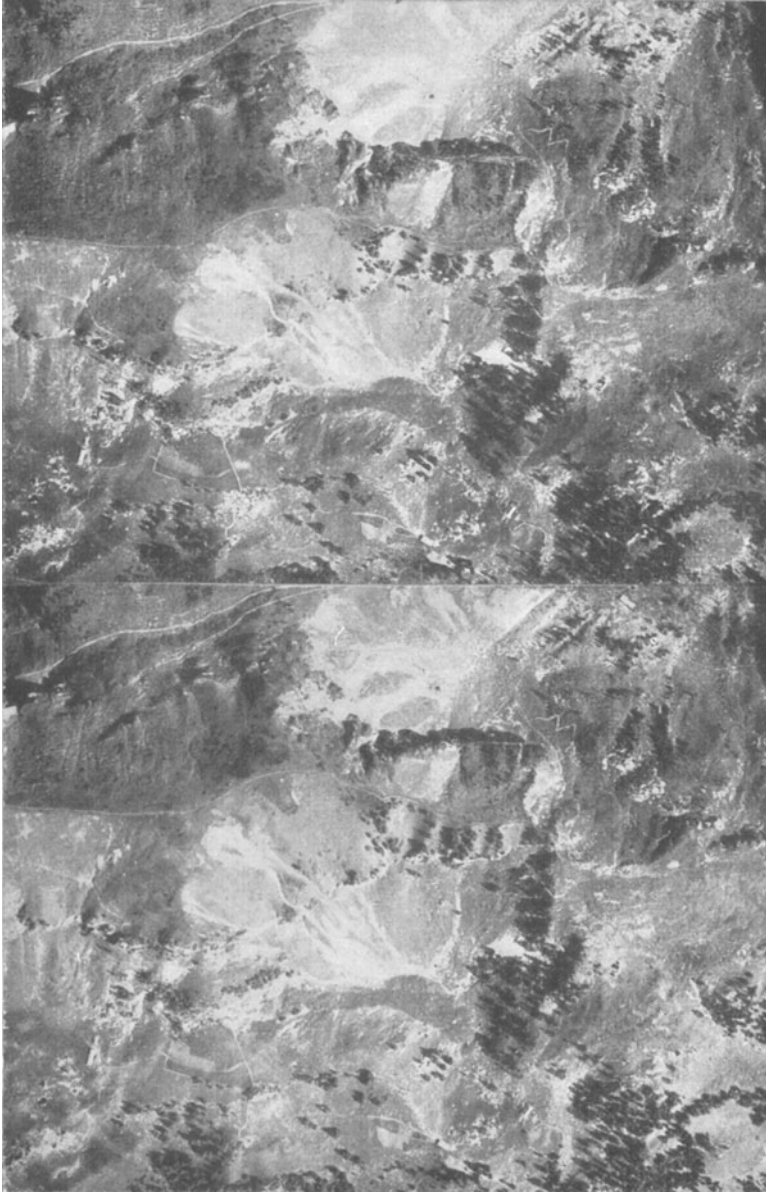


Abb. 2. Stereoskopische Aufnahme aus der Luft, welche dem in Abb. 1 dargestellten Schichtenplane entspricht.

grammetrie durchschnittlich eine dreimal so große Fläche als mit dem gewöhnlichen Meßtischverfahren in der gleichen Zeit aufnehmen kann. Man kann dadurch die für die Feldarbeit brauchbare Sommerzeit viel besser ausnützen, was für Norwegen, das nur einen kurzen Sommer hat, von hoher Bedeutung ist. Noch wichtiger ist dies für solche Gegenden, wo das Wetter auch im Sommer meist ungünstig und unstetig ist.“

Über die Kosten (Feldarbeit, Büroarbeit, Konstruktion, Dreiecksberechnung, Pantographenarbeit, Plattenverbrauch, Zinsen und Amortisation der Anschaffungskosten zusammengenommen) sagt der Bericht: „An der unübersichtlichen Westküste Norwegens mit stark durchgeschnittenem Gelände und kleinen Formen war anfänglich die Stereophotomethode im Maßstabe 1:25000 an einer Stelle etwas teurer, an anderer Stelle gleich teuer wie das Meßtischverfahren. Später wurde die erstere immer billiger.“ Ferner sagt der Bericht:

„Es hat sich schon jetzt gezeigt, daß die Stereophotogrammetrie ohne besondere Ausgaben manches nebenher liefert, wie:

1. eine Menge Triangulationspunkte, die jedenfalls zum Teil einen dauerhaften Wert haben,
2. das gesamte Platten- und Bildmaterial, nach dem man, wenn gewünscht, noch Karten in anderen, größeren Maßstäben ausarbeiten kann¹.
3. Die Hilfsblätter (Originalblätter) im Maßstabe 1:12500, von denen Interessenten Kopien bekommen können.“

6. Stereoskopische Messungen aus der Luft sind die jüngste Form des photographischen Meßverfahrens. — Vgl. Abb. 1 und 2. —

Die Beschreibung des Verfahrens und der zugehörigen Meßgeräte befindet sich unter den Ziff. I 84—93 in Band V dieses Werkes von 1926.

7. Ergebnisse in der Schweiz. Dem Werke: „Die Photogrammetrie und ihre Anwendung bei der Schweizerischen Grundbuchvermessung und bei der allgemeinen Landesvermessung — Sammlung von Referaten —“, Verlag Buchdruckerei Effingerhof A.-G., Brugg 1926 ist folgendes entnommen worden:

Im Jahre 1924 hat man auch Luftbildaufnahmen mit Hilfe exakter Grundbuchvermessungen geprüft. Auch über diese Arbeiten berichtet Dipl.-Ing. K. SCHNEIDER, Chef der Sektion für Topographie Eidgen. Landestopographie in Bern. Er kommt zu folgendem Ergebnis:

„Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß bei Anwendung der ZEISSschen Aufnahmeverfahren und mit Handmeßkammern erstellte Aufnahmen vom Flugzeug aus, sowie Auswertung solcher Aufnahmen im Stereoplanigraphen ZEISS nach der von Dr. v. GRUBER ausgearbeiteten Methode, die Auswertungsergebnisse den genauigkeitstechnischen Anforderungen der Grundbuch-Übersichtspläne entsprechen.

¹ Norwegen soll noch kein Katasterwerk besitzen.

In vermessungstechnischer Hinsicht ist im vorliegenden Fall somit der Beweis erbracht, daß die stereophotogrammetrische Aufnahmemethode aus der Luft ebenso leistungsfähig ist, wie die terrestrischen Verfahren für Aufnahme topographischer Pläne im Maßstab 1 : 10000.“

b) Topographie im Mittelgebirge und Flachlande.

8. Allgemeines. Bei militärtopographischen Aufnahmen im Maßstabe 1 : 25 000 dürfte das bewährte Meßtischverfahren wohl nur in Aus-



Abb. 3. Topographie im Mittelgebirge. Stereoskopische Aufnahme auf der Erde des Reichsamts für Landesaufnahme in Berlin SW 68, Lindenstr. 37. Maßstab des Originals 1 : 5000. Abstand der Schichtlinien = 5 m. Quadratseite = 200 m.

nahmefällen (z. B. Wattenmeere) durch das photographische Meßverfahren verdrängt werden können. Wird aber eine wesentlich genauere Aufnahme als 1 : 25 000 verlangt, so ändert sich das Verhältnis immer mehr zugunsten der Photogrammetrie, je detaillierter die Aufnahme sein soll.

9. Stereoskopische Messungen auf der Erde finden nach den Jahresberichten des Reichsamtes für Landesaufnahme in Berlin SW 68, Lindenstr. 37 (eigener Verlag) Anwendung bei der Aufnahme der seit einigen Jahren in Angriff genommenen Topographischen Grundkarte im Maßstabe 1 : 5000, natürlich nicht durchweg, sondern nur in geeignetem Berggelände. Die Auswertung der Meßstereogramme erfolgt sowohl mit



Abb. 4. Linkes Bild des zum Plane Abb. 3 gehörigen Stereogramms.

dem Stereoautographen (Ziff. I 73 und Abb. I 23), als auch mit dem Stereoplanigraphen Ziff. I 92 und Abb. I 35). Ein in dieser Weise hergestelltes Planstück 1 : 5000 ist in Abb. 3 dargestellt. Abb. 4 zeigt ein Bild des zugehörigen terrestrischen Stereogramms.

10. Einfache Luftmeßbilder (Ziff. I 12—22) werden nach den unter Ziff. 9 schon genannten Jahresberichten des Reichsamtes für Landesaufnahme in Berlin benützt sowohl bei der Neuaufnahme als auch bei der Kartenberichtigung in ebenem bis nahezu ebenem Gelände, welches schwer oder gar nicht passierbar ist, wie z. B. Wattenmeere, Moorflächen, Sumpf- und Stromgebiete usw.

Senkrechtaufnahmen werden durch Umphotographieren auf einheitlichen Maßstab gebracht. Schrägaufnahmen müssen außerdem noch entzerrt (Ziff. I 16) werden: Die Operation des Entzerrens (Umformens) hat in der Photogrammetrie eine gewaltige Bedeutung erlangt und zu Geräten höchster Vollkommenheit geführt — vgl. Ziff. 35 und Abb. 13.

11. *Neuaufnahmen* dieser Art erfordern ein Triangulationsnetz, welches sich in den Luftmeßbildern deutlich mitabbilden muß. In den Abb. 5 und 6 sind Teile der so aufgenommenen Wattengebiete bei der Insel Wangerooge dargestellt. Dasselbe Gebiet wurde siebenmal, bei jedes-



Abb. 5. Topographie im Flachlande. Ausschnitt aus einer Aufnahme des Wattengebietes bei Wangerooge durch einfache Luft-Meßbilder, ausgeführt von dem Reichsamt für Landesaufnahme in Berlin SW 68, Lindenstr. 37. Quadratseite = 1000 m.

mal 0,5 m höherem Wasserstande, aufgenommen, so daß sieben verschiedene Pläne — bei Wasserhöhen von 1—4 m — angefertigt werden konnten.

12. *Kartenberichtigung.* Die unter Ziff. 9 genannten Jahresberichte enthalten im Band 1921/22 auf S. 19 einen Abschnitt über photogrammetrische Erkundung der Havelwasserstraße zwischen Brandenburg und Havelberg sowie der Oder zwischen Köben und nördlich Neusalz (Schlesien) aus 2000 m Höhe mit einer Flugzeugkamera von $f = 25$ cm. Die Schlußsätze verzeichnen folgendes Ergebnis:



Abb. 6. Einfaches Luft-Meßbild, welches dem im Planstück Abb. 5 umrahmten Gebiet entspricht.

„Wie bereits 1920 hat sich auch bei der vorliegenden Erkundung erwiesen, daß die Fliegerbilder zwar eine vorzügliche Kartenunterlage für die Erkundungen bieten, daß aber eine Berichtigung der Karten nach ihnen ohne eingehende Prüfung im Gelände untunlich ist, und die Karte mit vielen Fehlern behaftet bliebe. In großen nassen Niederungen, Brüchen, Wattengebieten, die nicht oder nur zum kleinen Teil betreten werden können, ist dagegen das Fliegerbild das einzige Mittel, den Grundriß maßstabgerecht in die Karten nachzutragen.

Die Arbeitszeit bei der örtlichen Erkundung wird sich durch die Benutzung der Fliegerbilder im allgemeinen um $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ verkürzen und dementsprechend werden sich auch die Feldarbeitskosten des Erkunders verringern.“

c) Forschungs- und Kolonialtopographie.

13. Photographische Winkelmessung. Über das Verfahren siehe Ziff. I 27—41.

Ergebnis in Persien. In den Jahren 1877/78 nahm Prof. Dr. STOLZE (seit 1868 Mitarbeiter des Altmeisters der deutschen Photogrammetrie, des Architekten Prof. Dr. MEYDENBAUER) auf einer Forschungsreise durch Südpersien die Ruinen von Pasargadae und Persepolis bei Schiraz sowie die Moschee in Schiraz photogrammetrisch auf. Letzteres war nur auf diesem Wege möglich, weil der Zutritt Ungläubigen verboten ist.

14. Ergebnis in Ägypten. Im Jahre 1874 nahm der Photograph REMELE der Expedition des Afrikaforschers ROHLFS durch die Libysche Wüste die Oase Dachel photogrammetrisch auf. Den Plan im Maßstabe 1 : 5000 konstruierte der Geodät Dr. W. JORDAN. Über diese Arbeit sagt JORDAN in der Zeitschrift für Vermessungswesen von 1876, Band I, 5: „Daß die Photographie in vielen gewissen Fällen mit außerordentlichem

Vorteil angewandt werden könnte, z. B. bei schwer zugänglichen Gebirgen und bei Entdeckungsreisen, erscheint beim ersten Blick auf die Sache zweifellos.“

15. Geographische Ortsbestimmung. Prof. Dr. STOLZE beschreibt in seinem Werke: „Die photographische Ortsbestimmung ohne Chronometer und die Verbindung der dadurch bestimmten Punkte untereinander“, Verlag Mayer & Müller, Berlin 1893 — Photographische Bibliothek Bd. I — eine neue Methode der Ortsbestimmung. Veranlassung dazu gab ihm neben seiner Erfahrung in der Photogrammetrie die auf seiner erwähnten (Ziff. 13) Forschungsreise 1877 durch Südpersien beobachtete Empfindlichkeit und Unzuverlässigkeit seiner Uhren bei Erschütterungen auf dem Marsche und bei Sonnenbestrahlung, also die Mangelhaftigkeit der Längenbestimmung auf weiten Forschungsreisen zu Lande.

Über die Genauigkeit dieses Verfahrens sagt STOLZE auf S. 27 a. a. O., daß bei einer Brennlänge von 15 cm des Phototheodoliten und bei einer Bildscharfe von 0.02 mm der Grenzfehler angenommen werden könne rund bei Zenitdistanzen auf 25 Sekunden, bei den Differenzen der Azimute auf 40 Sekunden.

Vorzüge des Verfahrens sollen sein:

1. daß fast gar keine Einübung auf die Beobachtungsart vorherzugehen braucht,
2. daß die dafür erforderliche Tätigkeit rein äußerlicher Art und so beschaffen ist, daß man sich sogar dabei unterhalten kann, während sonst die Beobachtungen und Uhrablesungen nach anstrengenden Märschen sehr hohe Anforderungen an die Geistesbereitschaft des Reisenden stellen und viel Selbstüberwindung von ihm fordern,
3. daß an die Stelle der Ungewißheit im Erfolg die Sicherheit tritt,
4. daß die eigentliche Meßarbeit vom Beobachtungsorte in das Arbeitszimmer verlegt wird.

An *Literatur* auf diesem Gebiet sei noch angeführt:

- RUNGE: Über die Bestimmung der geographischen Länge auf photographischem Wege. Zeitschr. f. Vermessungswesen **22**, 417. 1893.
 MARCUSE, A.: Photo-geographische Ortsbestimmung. Vierteljahrsschr. d. Astron. Ges. Jg. 33, 290. 1898.
 SCHNAUDER: Anwendung der Zenitkamera für die geographische Ortsbestimmung. Astron. Nachr. **154**, 133. Nr. 3678, 1901.
 SCHWARZSCHILD, K.: Über Breitenbestimmung mit Hilfe einer hängenden Zenitkamera. Ebenda **164**, 177—182. 1903/04.
 Ders.: Über photographische Ortsbestimmung. Eders Jahrbuch 1903, 207 ff.

16. Routenaufnahmen (Itinerare) werden wirksam unterstützt durch photogrammetrische Aufnahmen am Reisewege gelegener Gebirge, wie das in Abb. 7 dargestellte *Ergebnis einfacher photographischer Winkelmessung* bei Routenaufnahmen in Kleinasien lehrt.

17. Als *Ergebnis stereoskopischer Messungen* bei Routenaufnahmen kann nur hingewiesen werden auf eine speziell hierfür von der optischen Anstalt Carl Zeiss in Jena konstruierte, besonders leichte, stereoskopische Ausrüstung für Forschungsreisende. Dazu sei folgendes bemerkt:

Den hohen Wert stereoskopischer Messungen bei Routenaufnahmen hat man schon sehr frühzeitig erkannt. Man wolle nachlesen, was der unter Ziff. 13 und 15 bereits genannte Forschungsreisende, Prof. Dr. STOLZE, in seinem dort ebenfalls schon erwähnten Buche von 1893 gesagt und offenbar viele Jahre vorher schon erfahren hat. Dort, auf den S. 54—65 und unter dem Abschnitt 4: „Topographische Aufnahmen zur Verbindung der astronomisch bestimmten Punkte“, beschreibt STOLZE eingehend den hohen Wert des Normalstereogrammes (Ziff. I 71), seine Aufnahme mit einem einfachen Phototheodoliten (Benützung eines Kontrollpunktes) und das erforderliche Meßstereoskop mit einem und zwei Spiegelpaaren. Als wandernde Marke (Ziff. I 60) benützte STOLZE zwei Gitterplatten, deren Quadratseiten = 1 cm und deren Achsenkreuze dreifach liniert waren, und welche er zum Messen auf die Stereoskopbilder legte. Darüber sagt er dann wörtlich: „Das eine der Gitter bleibt nun während der folgenden Prozeduren unverändert in seiner Lage, während das andere durch Drehen einer Mikrometertrommel in einer schlitzenförmigen Führung vom ersteren entfernt wird. Sobald die beiden Mittellinien nun auf die Bilder eines Punktes fallen, der etwa um die dreißigfache Basis entfernt ist, werden sie und die ganzen Gitter zur Deckung gelangen und werden im Auge den Eindruck eines mächtigen, in jener Entfernung quer durch die Landschaft gezogenen Gitters machen. Je weiter man das bewegliche Gitter entfernt, um so mehr wird es in die Ferne rücken, indem es dabei ins Kolossale zu wachsen scheint. Für jeden einzelnen Punkt der Landschaft wird man eine Gitterstellung finden, bei welcher der Punkt in der Ebene des Gitters zu liegen scheint; usw.“ Weiteres über stereoskopische Messungen bei Forschungsreisen siehe unter Ziff. 18.

18. **Stereoskopische Messungen auf der Erde.** Ein lehrreiches *Ergebnis auf Spitzbergen* lieferten im Jahre 1907 die damaligen Oberleutnants v. BOCK und Graf PONINSKI, welche den Polarfahrer THEODOR LERNER zur Beobachtung des WELLMANN-Fluges (nach dem Nordpol) nach Spitzbergen begleitet hatten. Bei dieser Gelegenheit nahmen sie in fünf Arbeitstagen das etwa 230 km lange Küstengebiet der *Liefdebucht* (am Nordrande Spitzbergens) mit einem Feldphototheodoliten (Ziff. I 53 und Abb. I 13) stereophotogrammetrisch auf.

Beschreibungen dieser Arbeit sind zu finden in den Werken:

BOCK, von F. K.: Versuch photogrammetrischer Küstenaufnahmen gelegentlich einer Spitzbergen-Expedition im Sommer 1907. Zeitschrift der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin, Wilhelmstr., 1908.

SELIGER, P.: Die stereoskopische Meßmethode in der Praxis. Berlin: Julius Springer 1911.

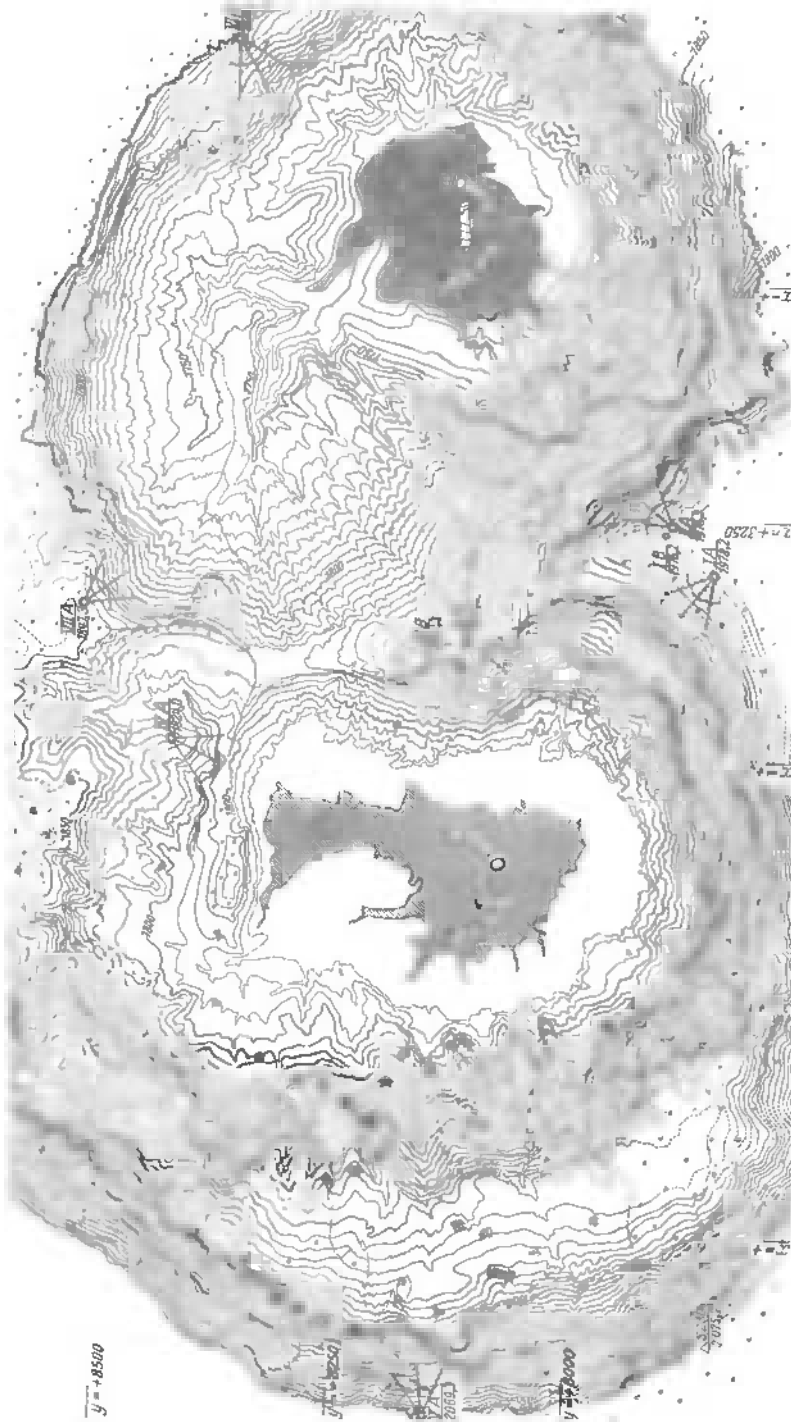


Abb. 8. Terrestrische Stereoaufnahme der Krater vom Vulkan Tangkocoban Prahoc auf Java.
Ausgeführt von der „Photogrammetrie“ in München, Sendlingertorplatz 1. Abstand der Schichtlinien = 5 m.

Der Arbeitsgang in der Liefdebucht: Auf einer in der Bucht günstig gelegenen Insel wurde der Ort geographisch in üblicher Weise bestimmt und die magnetische Deklination gemessen. Von diesem Festpunkte aus erfolgte die Aufnahme eines stereoskopischen Rundbildes (mit Basen von 100—200 m Länge), wodurch der 10—30 km entfernte Gebirgskranz festgelegt war. Zur Aufnahme des südlichen Zipfels der Liefdebucht — der Woodbucht — und der dort mündenden großen Täler wurden am Südrande der Woodbucht noch drei Stereogramme gemacht, deren Stationsbestimmung durch topographischen Überschlag über die Augusta-Viktoria-Höhe erfolgte, wobei die Entfernungen vom Überschlagspunkte — 15700 bzw. 29900 m — aus den Stereogrammen nachträglich gewonnen wurden. Beim Abfahren der Küste gezeichnete Routenskizzen ermöglichten das Schließen der in den photogrammetrischen Aufnahmen übriggebliebenen Lücken. Die Ausarbeitung des Planes übernahm Verfasser.

19. Ergebnis auf Java (Abb. 8). Im Auftrage der holländischen Regierung wurden die Krater des 2075 m hohen Vulkans Tangkoeban Prahoe auf Java im Juni 1921 von der „Photogrammetrie“ in München, Sendlingertorplatz 1 durch Stereophotogrammetrie von der Erde aus aufgenommen und in einem Plane 1 : 2500 mit Schichtlinien von 5 m Abstand dargestellt.

20. Ergebnis bei der Kolonialtopographie im früheren Deutsch-Südwestafrika. Dort benutzte seit etwa 1906 bis zum Kriege 1914 die ehemalige Kgl. Preuß. Landesaufnahme das terrestrische Stereomeßverfahren bei der schnellen Herstellung einer Karte im Maßstabe 1 : 400000, und zwar als Bindeglied zwischen der weitmaschigen Triangulation und den flüchtigen Aufnahmen — wie Routenaufnahmen, Krokis, Rundpeilungen —, welche auf den sogenannten Krokierblättern im Maßstabe 1 : 100000 zusammengestellt wurden.

Durch die Stereoaufnahmen konnten schnell viele der markanten Erscheinungen des Geländes bis auf große Entfernungen hin topographisch genau genug bestimmt und, worauf es hier besonders ankommt, auch so beschrieben werden, daß der Topograph sie im Gelände wiedererkennen konnte.

Das Ergebnis würde noch besser ausgefallen sein, wenn die Stereoaufnahmen nicht erst nach der Triangulation, sondern mit ihr zugleich ausgeführt worden wären, und wenn dabei von Anfang an die zwischen den Festpunkten zurückgelegten Wege gleich durch in die Breite gearbeitete Routenaufnahmen aufgezeichnet worden wären. Wie Verfasser durch eigene Versuche in der Rhön 1906 feststellen konnte, ergeben solche Routenaufnahmen allein schon eine Karte, bei der nur noch wenige Lücken auszufüllen übrigbleibt.

21. Stereoskopische Messungen aus der Luft. Von Ergebnissen dieser Art auf dem Gebiete der Forschungs- und Kolonialtopographie ist dem Verfasser noch nichts bekannt geworden. Die Verhältnisse liegen hier

insofern nicht günstig, als solche Messungen sich auf ein dichtes Triangulationsnetz stützen müssen (Ziff. I 86 und 89).

Dennoch dürfen auch auf diesem Gebiete in absehbarer Zeit Ergebnisse erwartet werden auf Grund des unter Ziff. I 93 beschriebenen lufttopographischen Verfahrens der „Aerogeodetic“ Maatschappij voor Aero-geodesie, Amsterdam—Berlin-Zehlendorf, für welches der „Triangulator“ nunmehr fertiggestellt ist.

22. Einfache Luftmeßbilder. *Allgemeines.* Genauere Pläne aus einfachen Luftmeßbildern lassen sich nur herstellen von ebenen Gebieten (Ziff. I 12—19), und es ist dann außerdem noch ein Halt erforderlich in Gestalt einer schon vorhandenen Karte oder einer Triangulation (vgl. Ziff. 36). Trotzdem haben sich einfache Luftmeßbildaufnahmen bei der Forschungs- und Kolonialtopographie als sehr wertvoll erwiesen, wenn es sich um Herstellung erster Übersichtskarten handelt, bei denen an die Genauigkeit nur mäßige Anforderungen zu stellen sind.

23. Ergebnis in Südamerika. Im Jahre 1923 wurde von den beiden Republiken Kolumbien und Venezuela eine Schweizer Kommission beauftragt, als neutrale Instanz die gemeinsame Grenze der beiden vorgenannten Republiken in dem Gebiet des Rio Catatumbo und Rio Tarra festzustellen, welche bis dahin kartenmäßig nicht festgelegt war. Das in Frage kommende Gebiet südwestlich des Lago de Maracaibo, welches größtenteils von Urwald bedeckt ist, umfaßt etwa 10000 qkm.

Die früheren Versuche, terrestrisch das vorgenannte Gebiet zu vermessen, hatten ergebnislos aufgegeben werden müssen, nachdem die in den Urwäldern hausenden wilden Indianerstämme mehreren Expeditionen starke Verluste beigebracht hatten. Es entschied daher die Schweizer Kommission, daß die wissenschaftliche Abteilung der Deutsch-Kolumbianischen Lufttransport-Gesellschaft „Scadta“ (Deutsche Hauptagentur: Berlin W 35, Schöneberger Ufer 35) den Auftrag erhalten sollte, die Kartierung des vorgenannten Gebietes durch photogrammetrische Aufnahmen aus der Luft durchzuführen. Die Aufnahme erfolgte durch ein Wasserflugzeug der „Scadta“, welches in 2500 m Höhe über dem Boden (barometrisch gemessen) die Flußläufe abflog, in reihenbildartigen Senkrecht-Luftmeßbildern. Das Zwischengelände wurde durch gleichzeitig aufgenommene Schrägbilder gedeckt. Die Herrichtung des Planes, für die keinerlei trigonometrische oder Kartengrundlage vorhanden war, geschah durch einfaches Zusammensetzen der Senkrechtaufnahmen mittels identischer Punkte und unter Berücksichtigung des Gefälles der Flüsse. Der Maßstab der Karte 1:100000 wurde gewonnen durch die barometrischen Höhenmessungen des Flugzeuges.

Während eine terrestrische Vermessung nur in mehrjähriger Arbeit durchzuführen gewesen sein würde, benötigte die „Scadta“ für die Herstellung der Aufnahmen, deren Auswertung und die Herstellung des Kartenplanes nur einen Zeitraum von acht Wochen.

d) Katasteraufnahmen.

24. Allgemeines. Es handelt sich hier um Vermessung und Kartierung des Grundbesitzes für die Zwecke des Grundbuches und der Grundsteuer.

In Gegenden mit geringem Bodenwert verursachen derartige Aufnahmen nach den üblichen Meßmethoden verhältnismäßig hohe Kosten, weshalb dort mancher geringwertige Besitz in das Grundbuch gar nicht aufgenommen wird. In Gebirgsgegenden sind das z. B. die Weidegebiete, wenig oder gar nicht bewaldete, oft in natürlicher Bewegung begriffene oder der Rutschung unterworfenen, schwer oder gar nicht zugängliche Gebiete mit oft natürlichen Grenzen (Bächen, Graten) und mit wenig Grenzpunkten.

25. Ergebnisse in der Schweiz liegen vor sowohl für stereoskopische Messungen auf der Erde, als auch für solche aus der Luft. Sie sind niedergelegt in dem Werke: „Die Photogrammetrie und ihre Anwendung bei der Schweizerischen Grundbuchvermessung und bei der allgemeinen Landesvermessung — Sammlung von Referaten, gehalten am Vortragskurs des schweizerischen Geometer-Vereins am 7. und 8. Mai 1926 an der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich —“, 152 Seiten, 29 Abbildungen, Buchdruckerei Effingerhof A.-G., Brugg 1926.

Aus den sehr eingehenden Darlegungen können hier nur mitgeteilt werden neben der Tatsache, daß man sich in der Schweiz für vorstehenden Zweck begnügt mit der Herstellung von Grundbuchplänen und Übersichtsplänen in den Maßstäben 1:5000 und 1:10000, die unter den Ziffern 26 und 27 wiedergegebenen Schlußurteile.

26. Stereoskopische Messungen auf der Erde. Ergebnis einer Probevermessung MELS. Auf S. 26 obengenannten Werkes heißt es:

„Die Prüfung der Aufnahme der Grundstücksgrenzen erfolgte durch die Neubestimmung von vielen Markpunkten auf trigonometrischem oder polygonometrischem Wege. Die Vergleichung der Koordinaten und Höhen dieser Grenzpunkte mit den photogrammetrisch ausgewerteten und von den Originalplänen abgegriffenen Werten zeigte lineare Abweichungen von 0—2.5 m. Die durchschnittliche Höhenabweichung betrug 0.80 m.

Die Prüfung in bezug auf den Übersichtsplan ergab, daß die photogrammetrische Kurvenaufnahme den Genauigkeitsanforderungen für die Grundbuchübersichtspläne vollauf entspricht. Da die Höhenkurven nach dieser Methode nicht durch Interpolation zwischen einzelnen genau bestimmten Punkten entstehen, sondern als stetige Reihe unendlich vieler eingemessener Punkte fortlaufend aufgetragen werden, so ist deren Genauigkeit größer als diejenige der nach anderen Methoden bestimmten Kurven. Die auf diese Weise erstellten Kurvenpläne entsprechen den tatsächlichen Formen des Geländes und sind ohne besondere Mehrarbeit äußerst detailreich.“

27. Stereoskopische Messungen aus der Luft. Ergebnis einer Probevermessung BILTEN-NIEDERURNEN. Auf S. 26 und 27 ebengenannten Werkes wird gesagt:

„Zur Untersuchung der Genauigkeit der Luftaufnahmen und deren Auswertung wurden die Koordinaten der Grenzpunkte am Stereoplanigraphen durch Ablesungen an den entsprechenden Zählwerken für x , y und z rechnerisch ausgewertet und auf das geodätische Koordinatensystem umtransformiert. Die Vergleichung der so bestimmten Werte mit den nach der Polarkoordinatenmethode mittels optischer Präzisionsdistanzmessung ermittelten Koordinaten der Grenzpunkte zeigte ebenfalls Abweichungen bis im Maximum von 2.50 m. Die mittlere lineare Abweichung betrug jedoch nur ± 0.70 m; diejenige der Höhen ± 0.85 m.

In bezug auf die Genauigkeit und den Detailreichtum der Kurvenaufnahme gelten die gleichen Bemerkungen wie für die terrestrische Probevermessung von MELS (vgl. Ziff. 26).“ Am Schlusse auf S. 27 heißt es:

„Aus diesen Gründen komme ich zu dem Schlusse, daß die Resultate der Grenzpunktaufnahme nach der photogrammetrischen Methode, wie sie heute erreicht werden können, sowohl für Grundbuchvermessungen von Alpen und Weiden in den Maßstäben 1:5000 oder 1:10000, als auch für alle andern Zwecke vollständig genügen.“

28. Bezüglich der Meßgeräte der Schweiz ist zu erwähnen, daß dort ein für vorstehende Zwecke besonders konstruierter Phototheodolit und auch ein besonderes Auswertegerät benutzt werden, welche beide von der Firma H. Wild A.-G. in Heerbrugg (Schweiz) gebaut werden.

Der Phototheodolit 10×15 cm ist mittels eines kleinen, aber sehr feinen Teilkreises beliebig verschwenkbar. Die Meßkamera ist auswechselbar für Brennweiten von 165 und 240 mm und kann in vertikaler Beziehung für folgende bestimmte Winkelbeträge eingehängt werden: + 12°, + 6°, $\pm 0^\circ$, - 6°, - 12° und - 18°.

Der Autograph ist für terrestrische Aufnahmen und solche aus der Luft brauchbar und verrichtet etwa dieselben Dienste, wie der Stereoplanigraph der optischen Anstalt Karl Zeiss in Jena, welcher unter Ziff. I 92 und durch Abb. I 35 beschrieben ist.

e) Ingenieuraufnahmen.

29. Allgemeines. Es kommen hier in Betracht stereoskopische Messungen auf der Erde und aus der Luft sowie maßstabgerechte Luftbildpläne (welch letztere etwas Neues sind und daher noch unter Ziff. 36 beschrieben werden) in Maßstäben von etwa 1:500 bis 1:5000 für

1. bautechnische Zwecke (Bau von Eisenbahnen, Bergbahnen, Straßen, Kanälen, Talsperren, Stauanlagen, Wasserkraftwerken, Flußregulierungen, Lawinen- und Wildbachverbauungen, Hafen- und Uferschutzbauten usw.),

2. Zwecke des Bergbaues (Neuanlage von Schächten und Halden, Überwachung von Bergschäden, Unterlagen für Entwässerungsprojekte, geologische Arbeiten, Pläne von Tagebauen und Steinbrüchen usw.),

3. Zwecke des Städtebaues (Stadterweiterungspläne, Architektur- und Denkmalspflege usw.),

4. schwer zugängliche Gebiete (Felswände, Steilküsten, Vulkane, Krater, Eisberge usw.),

5. Befestigungsanlagen,

6. wissenschaftliche Untersuchungen an beweglichen Körpern (z. B. Wanderdünen, Gletschern, Meereswellen, Wolken, Bahnen der Flugzeuge, ballistische Erscheinungen, Sprengwirkungen usw.)

und andere Zwecke.

Die Messungen an beweglichen Körpern erfordern besondere Geräte, weshalb ihnen ein besonderes Kapitel gewidmet werden wird.

30. Als Beispiele für Ergebnisse werden dargestellt Vorarbeiten für eine Wildbachverbauung — Abb. 9 und 10 — und eine Wasserkraftanlage — Abb. 11 und 12.

Zahlreiche Ergebnisse sind hervorgegangen z. B. aus:

1. dem Reichsamt für Landesaufnahme, Berlin SW 68, Lindenstraße 37,

2. der Versuchsanstalt für Wasserbau und Schiffbau, Berlin NW 87, Schleuseninsel im Tiergarten,

3. dem „Aerokartographischen Institut“ A.-G. in Breslau 13, Goethestraße 58,

4. der „Photogrammetrie“ in München, Sendlingertorplatz 1,

5. der „Hansa Luftbild“ G.m.b.H. in Berlin SW 29 Flugplatz.

Der Umfang der Ergebnisse kann ungefähr geschätzt werden nach einer 1925 abgeschlossenen Aufstellung der eben unter 4 genannten „Photogrammetrie“ in München, welche 109 ausgeführte Arbeiten auführt für folgende Länder: Deutschland, Österreich, Schweiz, Frankreich, Italien, Spanien, Norwegen, Serbien, Bosnien, Tschechoslowakei, Türkei, Griechenland und Niederländisch-Indien.

Literatur.

LÜSCHER, H., Dr.-Ing.: Die Photogrammetrie im Dienste des Ingenieurs unter besonderer Berücksichtigung des Wasserbaues. Die Wasserkraft H. 22/23. München: Richard Pflaum A.-G. 1925.

LACMANN, OTTO, Dipl.-Ing.: Die Raumbildmessung. Zentralbl. d. Bauverwaltung v. 2., 6. u. 16. August 1919. Berlin W 66, Wilhelmstr. 90: Wilhelm Ernst u. Sohn. — Die Arbeit betrifft Versuche der Versuchsanstalt für Wasserbau und Schiffbau in Berlin NW 87. —

Mitteilungen aus dem Arbeitsgebiet der „Photogrammetrie“. München, Sendlingertorplatz 1 (siehe oben unter 4).

f) Planung.

31. **Allgemeines.** Das Planen ist eine dem kulturellen und wirtschaftlichen Fortschreiten unserer Zeit entsprungene Aufgabe. Während

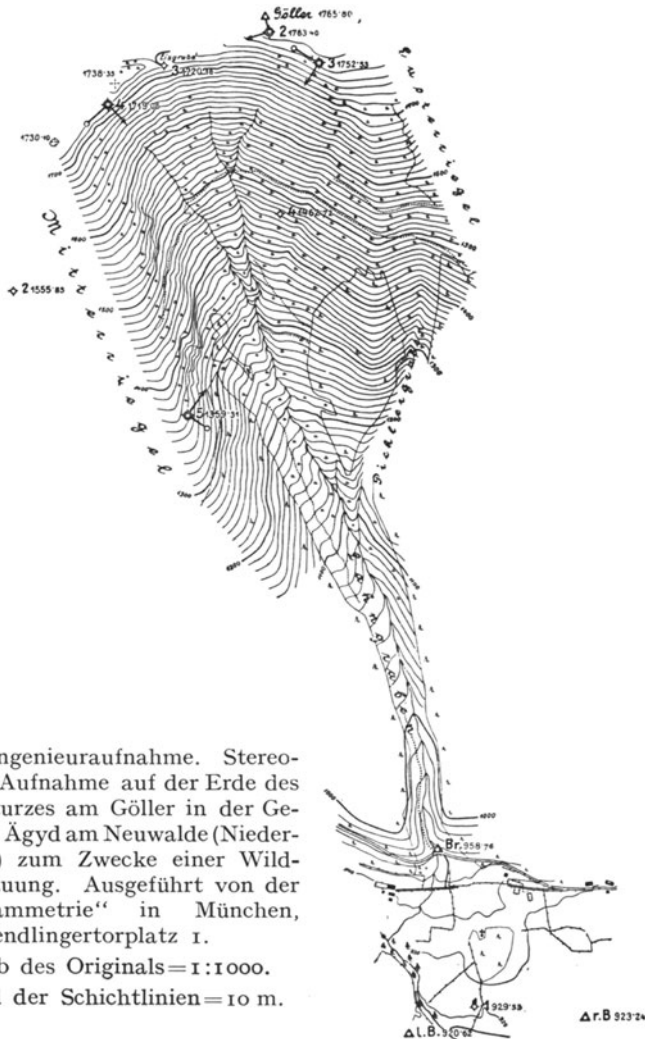


Abb. 9. Ingenieuraufnahme. Stereoskopische Aufnahme auf der Erde des Lawinensturzes am Göller in der Gemeinde St. Ägyd am Neuwalde (Niederösterreich) zum Zwecke einer Wildbachverbauung. Ausgeführt von der „Photogrammetrie“ in München, Sendlingertorplatz 1.

Maßstab des Originals = 1:1000.

Abstand der Schichtlinien = 10 m.

früher jedes politisch selbständige Gemeinwesen sich entwickelte, ohne sich um seine Nachbarn zu kümmern, wird heute zum Nutzen der Beteiligten vielfach Rücksicht genommen auch auf die nachbarlichen Verhältnisse, z. B. bei der Erweiterung des Ortsbildes, bei der Anlage von Industrien und Siedelungen, bei der Ausgestaltung des Verkehrsnetzes,

bei der Anlage von Grünflächen usw. Das ist besonders wichtig für dicht bevölkerte Teile unseres Landes, wie Industriegebiete und die Umgebung großer Städte. Dort entstanden denn auch größere Planungsverbände, wie der Siedelungsverband Ruhrkohlenbezirk, umfassend die Landkreise Geldern, Mons, Dinslaken, Essen und die Stadtbezirke Sterkrade, Hamborn, Oberhausen, Duisburg, Mülheim (Ruhr), Essen, der benachbarte Landesplanungsverband Düsseldorf e. V., umfassend die Landkreise

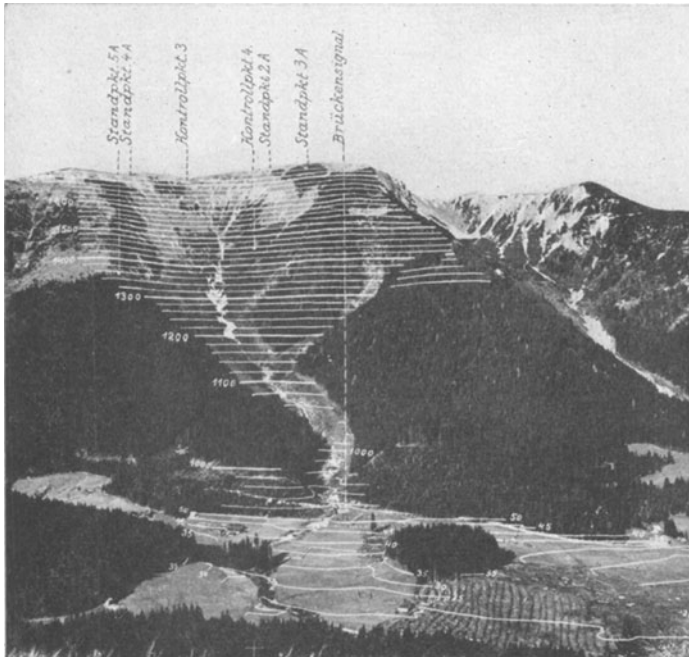


Abb. 10. Ein Bild des zum Plane Abb. 9 gehörigen Stereogramms mit eingetragenen perspektivischen Schichtlinien (Nebenprodukt des Auswertegeräts).

Cleve, Rees, Kempen, Krefeld, Neuß, Grevenbroich, Düsseldorf, Mettmann, Solingen, Lennep und die Stadtkreise Krefeld, München-Gladbach, Rheydt, Neuß, Düsseldorf, Elberfeld, Barmen, Remscheid, Solingen und andere Verbände.

32. Ergebnisse beim Planen beziehen sich auf die Herstellung des hier erforderlichen Kartenmaterials. Man benutzt als Planungsgrundlagen Kataster-, Bergwerks- und ähnliche Pläne oder vergrößerte Meßtischaufnahmen 1:25 000, die *vervollständigt werden durch photogrammetrische Aufnahmen aus der Luft*. Auf diesem Gebiet hat sich seit wenigen Jahren ein Sonderzweig der Photogrammetrie gebildet, dem wegen seiner Bedeutung ein eigener Abschnitt gewidmet werden soll (Ziff. 34).

33. Ein weiteres Ergebnis der Photogrammetrie kommt besonders hier beim Planen zur Geltung; es ist das große durchgehende *Quadratnetz* — das rechtwinklige Koordinatensystem der sechs Meridianstreifen —, welches das Reichsamt für Landesaufnahme im Jahre 1923 bei seinen Berechnungen und Karten eingeführt hat (vgl. Jahresbericht des Reichs-

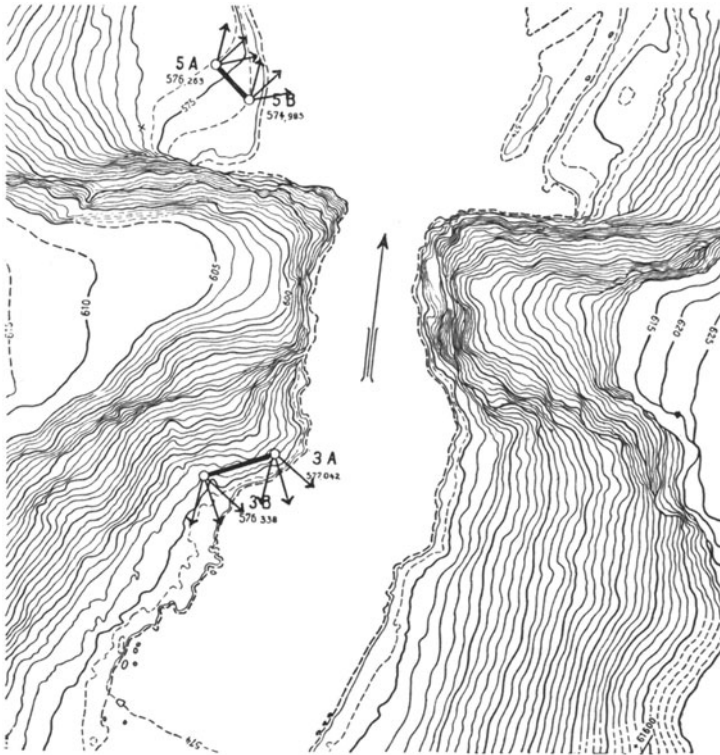


Abb. 11. Ingenieuraufnahme. Stereoskopische Aufnahme auf der Erde in der Tiroler Ache für eine Wasserkraftanlage. Ausgeführt vom Zeiss-Werk in Jena mit der Zeiss-Feldausüstung Modell C 3/b und dem Stereoautographen (Ziffer I 73). Maßstab des Originals = 1 : 500. Abstand der Schichtlinien = 1 m.

amts für Landesaufnahme 1922—24, S. 19 u. 31). Beim Planen ist dieses Quadratnetz unentbehrlich, z. B. bei der Herstellung maßstabgerechter Luftbildpläne (Ziff. 36).

Die geschichtliche Entwicklung genannten Systems beschreibt Oberstleutnant a. D. BOELCKE, von 1915 bis zum Kriegsende Chef des Kriegsvermessungswesens, in seinem Aufsatz: „Gitternetze“ — „Allgemeine Vermessungs-Nachrichten“, Nr. 30 vom 21. 10. 1926, Verlag R. Reiß, Liebenwerda i. Sa. — und kommt dort zu dem Ergebnis, daß das System

ein „Kriegskind“ sei. Es muß deshalb kurz nachgewiesen werden, daß das Kind drei Jahre vor dem Kriege geboren wurde, und zwar von der Photogrammetrie.

Unter Ziff. I 2 wurde bereits gesagt, daß seit 1904 unter dem General v. HARBOU die photographischen Meßversuche auf das rein militärische Gebiet ausgedehnt wurden. Sie führten bald zur Gründung einer militärischen Zentrale für Photogrammetrie, deren Chef der General v. HARBOU und deren technischer Leiter Verfasser war. Dieser Zentrale entsprang das Kriegsvermessungswesen, welches gelegentlich der, von

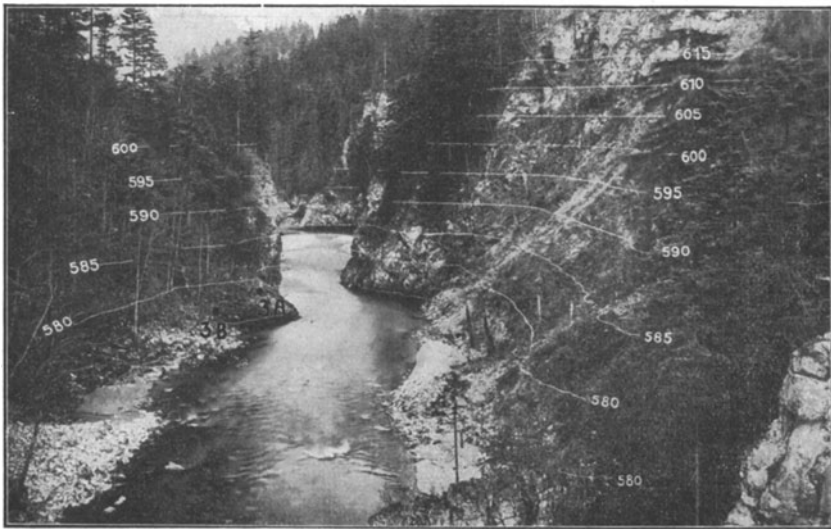


Abb. 12. Ein Bild des zum Plane Abb. 11 gehörigen Stereogramms mit durch den Stereoautographen eingetragenen perspektivischen Schichtlinien (Nebenprodukt des Auswertegeräts).

Oberstleutnant a. D. BOELCKE in seinem obigen Aufsätze erwähnten, Festungskriegsübung 1911 bei Thorn ebenfalls übte, jedoch nicht etwa zum ersten Male. Hier bei Thorn kam Verfasser zu der Gewißheit, daß die photographischen Messungen, das Meßplan- und Meldewesen eines kommenden Krieges unbedingt Karten erfordern, die mit einem durchgehenden rechtwinkligen Koordinatennetz versehen sind, nicht bloß für Festungen, sondern überall. Verfasser stellte sofort entsprechende Untersuchungen an, zunächst mit einer Kegelprojektion mit zwei längentreuen Breitengraden, dann mit dem Meridianstreifensystem von SOLDNER, das er bisher bei den Kriegsvermessungsübungen benutzt hatte. Verfasser prüfte die zulässige Breite des SOLDNERSchen Meridianstreifensystems, indem er nach den geographischen Koordinaten eines Dreiecks I. Ordnung SOLDNERSche Koordinaten und aus letzteren die Seiten und Winkel

desselben Dreiecks errechnete, um dieselben zu vergleichen mit den wirklichen Seiten und Winkeln, wie sie in den Abrissen der Triangulation verzeichnet sind. Das geschah bei verschiedenen Abständen des Dreiecks vom Nullmeridian und ergab für den vorliegenden militärischen Zweck eine zulässige Breite beiderseits des Meridians von etwa 100 km, im ganzen = etwa drei Längengraden für Deutschland.

Auf Grund dieses Ergebnisses stellte Verfasser im Januar 1912 schriftlichen Antrag auf Einführung rechtwinkliger Koordinatennetze auf den Karten und schlug vor für Deutschland sechs Meridianstreifen-systeme nach SOLDNER, deren Nullpunkte auf den Schnittpunkten des 51. Breitengrades mit den Längengraden 24, 27, 30, 33, 36 und 39 liegen sollten, außerdem Fortsetzung der Systeme über die Landesgrenzen hinaus. (Leider ist es nicht möglich gewesen, mit dieser Idee bis zum Kriege 1914 durchzudringen. Verfasser vermochte nur, alle seine Schüler entsprechend zu unterrichten.)

Etwas später, doch noch im Jahre 1912, erschien eine Arbeit des Prof. Dr. L. KRÜGER: Konforme Abbildung des Erdellipsoids in der Ebene. Leipzig: B. G. Teubner 1912, welche darstellt die Vollendung eines von GAUSS begonnenen Systems ebener Koordinaten für ein größeres Gebiet von etwa 16—18 Längengraden. Dieses System, welches ebenso wie das SOLDNERSCHE ein Meridianstreifen-system ist, soll die Landesaufnahme schon 1912 bei der Kolonial-Triangulation in Gebrauch genommen haben. (Zeitschr. für Vermessungswesen 1919, Heft 6, S. 187.)

Als dann 1923 die Landesaufnahme das System der sechs Meridianstreifen endlich einführt, wählte sie zwischen den Formeln von SOLDNER und GAUSS-KRÜGER die letzteren. Der Krieg hat uns also auf diesem Gebiete nichts Neues mehr gebracht, er hat nur die Notwendigkeit dessen zu beweisen vermocht, was die Photogrammetrie schon 1911 ergeben hatte.

g) Photographische Pläne.

34. Allgemeines. Senkrecht oder schräg nach unten gerichtete Luftmeßbilder (Ziff. I. 12—19) werden bei ebenem bis nahezu ebenem Gelände zu mehr oder weniger genauen Plänen für die verschiedensten Zwecke verarbeitet. Die Bedeutung dieses neuen Zweiges ergibt sich aus der Vervollkommnung des Entzerrungsgeräts (Ziff. I 19), den vielen Ausführungsformen der Pläne und ausführenden Gesellschaften usw.,

die nachstehend besprochen werden sollen.

35. Ein modernes Entzerrungsgerät ist in Abb. 13 dargestellt.

36. Maßstabgerechte Luftbildpläne (vgl. Abb. 14).

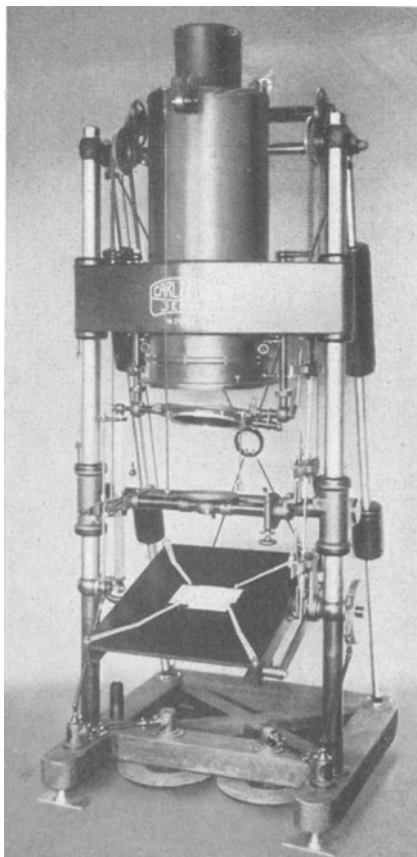
Die Aufnahme erfolgt mit automatischen Reihenbildnern (Ziff. I 87 und Abb. I 31) unter Benutzung von Filmen, deren etwa 15—20 cm breite und bis etwa 60 m lange Bänder bis 500 Aufnahmen liefern.

Die Herrichtung dieser Luftbildpläne zerfällt in drei Teile:

1. Anfertigung einer maßhaltigen und winkeltreuen Planunterlage.
— Konstruktion eines Quadratnetzes auf einem mit Zeichenpapier straff bespannten Reißbrett, Auftragen der trigonometrischen Punkte bzw.

Abb. 13. Selbstfokussierendes Entzerrungsgerät mit großem Wirkungsbereich der optischen Anstalt Karl Zeiss in Jena. (Zwei solcher Geräte stehen u. a. bei der „Hansa-Luftbild G. m. b. H.“, Berlin SW 29, Flugplatz, im Betriebe.) Höhe des Geräts 3,60 m. (Der Lichtabschluß aus Stoff zwischen Kondensator und Objektiv ist nicht mit dargestellt.)

Das Gerät ermöglicht nicht nur die gegenseitige Einstellung der Bild- und Kartenebene bei verschiedenen Vergrößerungs- und Verkleinerungsverhältnissen, sondern es gewährleistet auch stets scharfe Abbildung der einen Ebene auf die andere, ohne daß hierfür irgendein Handgriff notwendig wäre. Die Scharfabbildung einer Ebene auf die andere ist völlig zwangsläufig. *Wirkungsbereich:* Mit dem Gerät sind durch direkten Vorgang der Entzerrung für Filme und Platten 13 × 18 cm Vergrößerungen bis zum fünffachen Bildmaßstab und Verkleinerungen bis zum $\frac{1}{3}$ fachen Bildmaßstab, für Filme und Platten 18 × 24 cm Vergrößerungen bis zum dreifachen Bildmaßstab und Verkleinerungen bis zum $\frac{1}{3}$ fachen Bildmaßstab möglich. Bei der Entzerrung sind Nadirdistanzen bis 40° und Brennweiten der Aufnahmekammern zwischen 15 cm und 120 cm zulässig.



Zerschneiden der Pläne auf den Linien des rechtwinkligen Koordinatennetzes (siehe dieses unter Ziff. 33) und Einkleben der viereckigen Planstücke in das Quadratnetz —

2. Aufkleben der Luftbilder auf die Planunterlage, wobei die trigonometrischen Punkte bzw. das Wegenetz beider sich decken müssen. Die Entzerrung (Umformung Ziff. I 16) der schräg gerichteten Luftbilder und

ihre Anpassung an den Maßstab der Planunterlage erfolgen in größeren Betrieben mit einem modernen, selbstfokussierenden Entzerrungsgerät, wie es in Abb. 13 dargestellt ist.

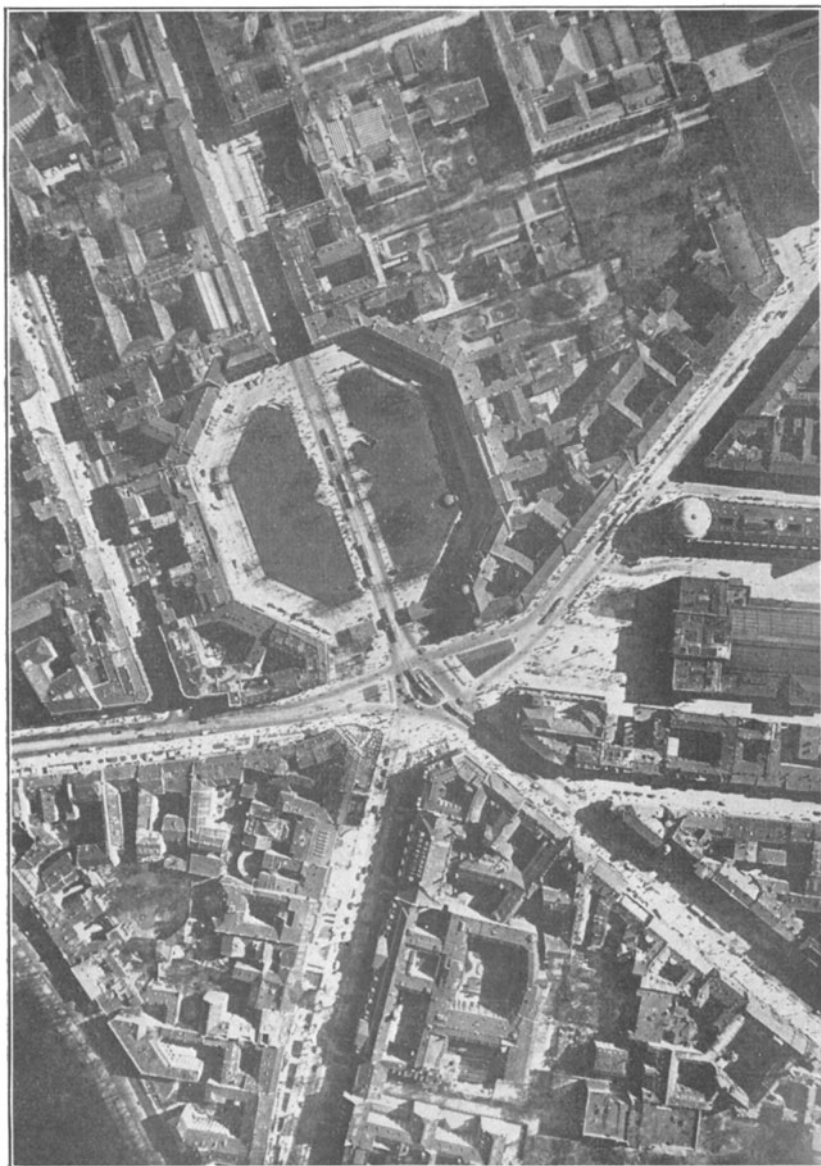


Abb. 14. Senkrechtaufnahme für die Herstellung eines Luftbildplanes, darstellend den Potsdamer und Leipziger Platz in Berlin. Aufnahme der „Hansa Luftbild G. m. b. H.“, Berlin SW 29, Flugplatz.

3. Einteilung des fertigen Luftbildplanes in gleiche Teile und Photographieren derselben auf Platten von etwa 40×50 cm. Vervielfältigung bis zu 100 Stück photographisch, darüber hinaus durch Druck.

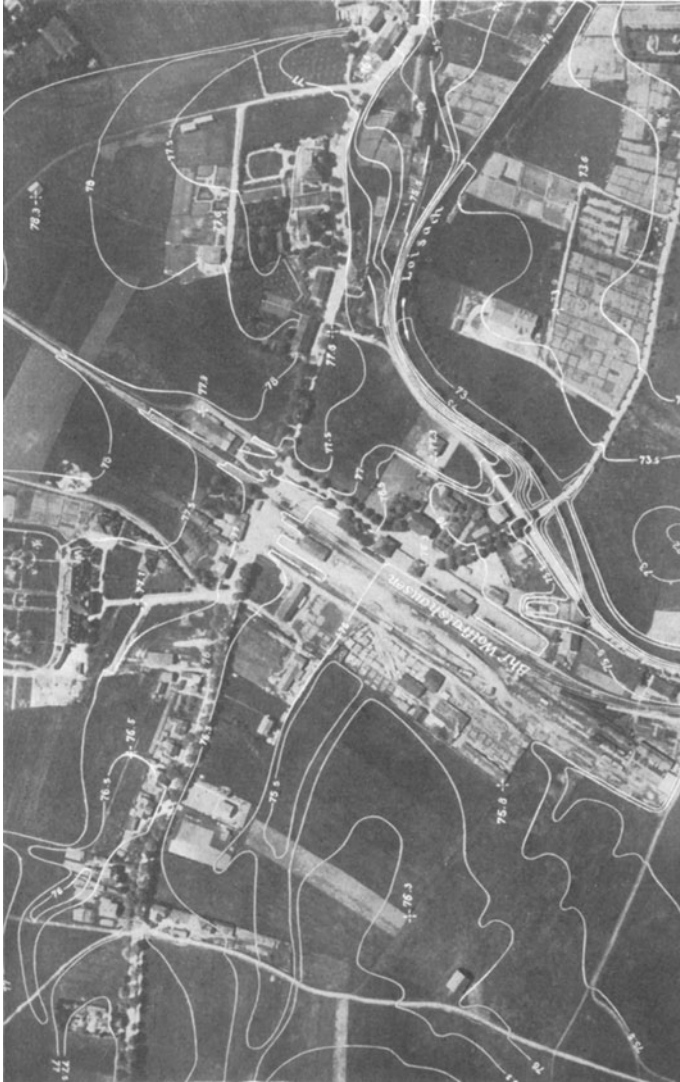


Abb. 15. Maßstabgerechter Luftbildplan mit eingemessenen Schichtlinien. Hergestellt durch die „Photogrammetrie“, München, Sendlingertorplatz 1.

37. Grundrißpläne nach maßstabgerechten Luftbildplänen. Nur die gewünschten Linien des Grundrisses werden auf dem photographischen Plane mit Tusche nachgezeichnet und das übrige wird durch ein Bleich-

verfahren zum Verschwinden gebracht, so daß ein klarer Strichplan übrig bleibt. Derartige Pläne werden auch durch Überpausen von der Photographie auf reines Papier hergestellt.

38. Maßstabgerechte Luftbildpläne mit Schichtlinien von Gelände mit Höhenunterschieden bis zu etwa 50 m und mit weichen Formen. Bei der Anfertigung der maßstabgerechten Luftbildpläne nach Ziff. 36 wird



Abb. 16. Schrägaufnahme des „Zuckerhutes“ bei Rio de Janeiro der „Junkers-Flugzeugwerke A.-G., Lufbildzentrale“, Dessau, Blumentalstr. 11.

nur der mittlere Teil der Luftbilder ausgenutzt (Ziff. I 13). Die Eintragung der Schichtlinien erfolgt hinterher nach bekannten geodätischen Methoden (tachymetrisch, Meßtisch, Nivellement usw.). Als Beispiel eines solchen Planes diene Abb. 15.

39. Luftbild-Übersichtspläne mit angenähertem Maßstabe, hergestellt ohne trigonometrische oder Kartengrundlage. Als Ergebnis auf diesem Gebiete ist bereits unter Ziff. 23 eine in Südamerika ausgeführte Arbeit und das dabei eingeschlagene Verfahren beschrieben worden.

40. Luftbildskizzen. Das sind einzelne oder wenige zusammengesetzte Senkrecht- oder entzerrte Aufnahmen ohne trigonometrische oder Kartengrundlage mit angenähertem Maßstabe auf Grund von Barometermessung oder ohne Maßstab, die schnell und billig herzustellen sind und für viele Zwecke genügen.

41. Schrägaufnahmen für Propagandazwecke, Prospekte, Postkarten, Briefköpfe usw. und besonders als Anschauungsmaterial für Unterrichtszwecke, die keine Bearbeitung außer der Kopie erfordern. (Vgl. Abb. 16, den „Zuckerhut“ bei Rio de Janeiro darstellend.)

42. Ausführende Stellen (soweit bekannt geworden):
Reichsamt für Landesaufnahme, Berlin SW 68, Lindenstr. 37,
„Hansa Luftbild G.m.b.H.“, Berlin SW 29, Flugplatz,
„Photogrammetrie G.m.b.H.“, München, Sendlingertorplatz 1,
„Aerokartographisches Institut A.-G.“, Breslau, Goethestr. 58,
„Aerotopograph G.m.b.H.“, Dresden N 23, Kleiststr. 10,
„Junkers-Flugzeugwerk A.-G. Luftbildzentrale“, Dessau, Blumentalstr. 11,
„Südwestdeutsche Luftverkehrs-G.m.b.H.“, Frankfurt a. M., Flugplatz Rebstock,
„Deutsch - Kolumbianische Lufttransport - Gesellschaft ‚Scadta‘, Deutsche Hauptagentur: Berlin W 35, Schöneberger Ufer 35.

43. Verwendungsgebiete.

Bahn technische und wasserbautechnische Arbeiten,
Flußregulierungen und Kanalprojekte,
Forsteinrichtungs- und Wirtschaftskarten,
Stadtpläne und Stadterweiterungen,
Siedelungen,
Landwirtschaft und Bodenmeliorationen,
Aufnahme unerforschter oder unzugänglicher Gebiete,
Schule und Unterricht.

Der Umfang der Arbeiten auf diesem Gebiet möge daran geschätzt werden, daß z. B. die „Hansa-Luftbild-G.m.b.H.“ im Jahre 1925 etwa 500 qkm und im Jahre 1926 etwa 2000 qkm zusammenhängende maßstabgerechte Luftbildpläne (Ziff. 36) vom Maßstabe 1:5000 im Rheinisch-Westfälischen Industriegebiet anfertigte, zu denen noch weitere Luftbildpläne in anderen Gegenden kommen.

44. Literatur.

SCHIERER, Breslau: Das Luftbild und seine Verwertung. Allg. Vermessungsnachrichten Nr. 36. Liebenwerda, Prov. Sachsen: R. Reiß. 1925,
„Luftbild und Städtebau“. Mitteilungen der „Photogrammetrie G. m. b. H.“ München, Sendlingertorplatz 1.
LÜSCHER, München: Die Verwendung des Luftbildes zur Gewinnung großmaßstäblicher Schichtenlinienkarten in hochwertigem Flachgelände. Zeitschr. f. Vermessungswesen H. 7. Stuttgart: Konrad Wittwer 1926.

- LÖRKE, Breslau: Die Wirtschaftlichkeit maßstäblicher Karten auf Grund von Luftbildaufnahmen. Alg. Vermessungs-Nachrichten, Beiheft Nr. 1 vom November 1926. Liebenwerda, Prov. Sachsen: R. Reiß.
- HELLWIEG, Essen: Luftbildaufnahme im Rhein.-Westf. Industriegebiet. Ebenda.
- SCHEWIOR, Münster i. W.: Das Lichtbild, im besonderen die Luftbilder und Luftkarten, im Dienste der Land- und Forstwirtschaft. Dtsch. landwirtschaftl. Presse 1926, Nr. 26. Berlin SW 11, Hedemannstr. 10 u. 11: Paul Parey.
- REBEL, München: Das Flugzeug im Dienste der Forstwirtschaft. Mitteilungen Nr. 3 vom März 1926 der „Photogrammetrie G. m. b. H.“, München, Sendlingertorplatz 1.
- KRUTZSCH: Das Luftbild im Dienste der Forsteinrichtung. Tharandter forstl. Jahrb. 76, H. 3. 1925. Berlin SW 11, Hedemannstr. 10 u. 11: Paul Parey.
- EWALD, Berlin-Charlottenburg: Das Luftbild im Unterricht. Bild u. Schule H. 1 von 1924. Breslau, Königsplatz 1: Ferdinand Hirt.
- Ders.: Das Luftbild im Dienste der Siedlungskunde. Verhandl. d. XXI. dtsh. Geographentages zu Breslau vom 2.—4. Juni 1925. Berlin: Dietrich Reimer (Ernst Vohsen).

h) Architektur.

45. Allgemeines. Wie schon gesagt (Ziff. I 2), lag der erste wesentliche Erfolg des photographischen Meßverfahrens in Deutschland auf dem Gebiete der Architektur. Im Jahre 1858 kam der spätere Königliche Bauinspektor, Prof. Dr. MEYDENBAUER, bei Vermessungsarbeiten am Dome zu Wetzlar auf die Idee, die zum Teil recht gefährlichen Vermessungen schwer zugänglicher Bauteile mit Hilfe der Photographie auszuführen. MEYDENBAUER mußte dann aber noch 28 Jahre hindurch arbeiten — wobei seit 1868 der unter Ziff. 13 genannte Forschungsreisende Prof. Dr. STOLZE mitgeholfen hat —, bis seine Unternehmungen, wenigstens auf seinem Berufsgebiete der Architektur, die ihnen zukommende staatliche Beachtung fanden. Im Jahre 1885 wurde MEYDENBAUER nach Berlin berufen, um als Leiter der beim Preußischen Kultusministerium neu begründeten Meßbildanstalt nachzuweisen, inwieweit das photographische Meßverfahren nutzbringend für die Denkmalspflege sei.

46. Ergebnisse beschreibt J. UNTE (seit 1886 Mitarbeiter MEYDENBAUERS und noch im Amte) in seinem Aufsatz: „Die staatliche Meßbildanstalt, ihr Werden und Wirken“ in: Bildmessung und Luftbildwesen, Heft 1 vom März 1927. Liebenwerda i. Sa.: R. Reiß. Die Schlußsätze der interessanten Abhandlung lauten:

„So wurden seit dem Bestehen der Meßbildanstalt außer einer Anzahl kleiner und mittelgroßer Bauwerke, wie die Klosterkirchen in Eberbach, Marienstadt, Walkenried und Eldena, die Kirchen in Offenbach a. Gl., Hadersleben, Wormditt, Hamersleben, Münster i. W., Jerichow, Danzig, Halle, Brandenburg u. a., die Marienburg i. Wpr., die

großen Dome zu Trier, Erfurt, Magdeburg, Freiburg i. Br., Königsberg i. Pr., Meißen, Bamberg, Breslau, Stargard, Verden a. A., das alte und das neue Rathaus in Bremen, die Saalburg und die Hohkönigsburg aufgetragen und mit den gefundenen Unregelmäßigkeiten in Strichzeichnung ausgeführt. Die Zeichnungen dienten teils als Unterlagen für die Wiederherstellung, teils archivarischen Zwecken.

Die während des mehr als 41 jährigen Bestehens der Anstalt zur Aufnahme gelangten außerdeutschen Kunstdenkmäler, wie die Hagia Sophia in Konstantinopel, die Tempelruinen in Baalbek und die Kathedralen zu Antwerpen und Laon während des Weltkrieges, bilden hierzu eine wertvolle Bereicherung.“

Abzüge der Aufnahmen und geometrischen Pläne von 64 Bauwerken sind erhältlich bei der „Staatlichen Bildstelle“, Berlin W 56, Schinkelplatz 6.

Weitere Literatur.

DOLEZAL, E., Wien: Die Photographie und Photogrammetrie im Dienste der Denkmalspflege und das Denkmälerarchiv. Internat. Arch. f. Photogrammetrie 1, 45. 1908/09. Wien u. Leipzig: Carl Fromme 1909.

i) **Kriminalistik.**

47. Allgemeines. Der im Selbstverlage des Hofrats Dr. EICHBERG in Wien, Rathausstr. 21 erschienenen Schrift: „Ein neuer Apparat für kriminalistische Tatbestandsaufnahmen“, Wien 1913, Druck: Guberner & Hierhammer, Wien IV ist folgendes entnommen: Photographische Tatbestandsaufnahmen sollen bereits Gemeingut aller modernen Polizeibehörden geworden sein. „So wertvoll die photographische Tatbestandsaufnahme ist, gibt sie leider über viele Fragen keinen Aufschluß, die für die Untersuchung oft von größter Bedeutung sind. So sagt sie uns nichts über die *Größenverhältnisse* der Objekte des Tatortes und nichts über ihre *Entfernung* von einander.“ „Hier eröffnet sich nun der Photogrammetrie ein dankbares Gebiet. Eine photogrammetrische Aufnahme des Tatortes kann dem geschilderten Übelstande mit einem Schlage abhelfen.“ „Das Aufnahmefeld muß horizontal sein oder eine bekannte konstante Neigung haben. Dieser Fall einer besonderen einfachen Anwendung der Photogrammetrie trifft nun bei Tatbestandsaufnahmen meistens zu, denn meistens handelt es sich bei Tatbestandsaufnahmen um Aufnahmen von Interieurs.“

48. Das Meßverfahren erinnert an die ersten Ergebnisse der unter Ziff. 33 genannten Zentrale für Photogrammetrie bei der Beobachtung vom Fesselballon aus, wobei Bild und zugehörige Karte mit dem hier angewandten identischen (in der Zeichnung natürlich verschiedenen) Koordinatennetz überzogen wurden. Das Verfahren kann bezeichnet werden als die Kombination einfacher photographischer Winkelmessung (Ziff. I 32) auf nur einem Standpunkte mit der Messung von Häuser-

zu sehen ist, in welches für jeden der im Bilde Fig. 3 sichtbaren Gegenstände die vom Standpunkte O aus gesehene Richtung übertragen werden kann.

Entfernungsbestimmung. Man denke sich auf dem Fußboden des Zimmers (Abb. 17, Fig. 2) auf der Hauptvisierebene OV von O aus Entfernungen von 1, 2, 3, 4 m usw. abgetragen und durch die erhaltenen Punkte Striche senkrecht zu OV gezogen, so werden sich letztere in der Photographie als parallele Striche zum Horizontalfaden mitabbilden. Die Abstände y dieser Parallelen vom Horizontalfaden hh (Fig. 3) lassen sich berechnen, wenn die Höhe OO' des Objektivs über dem Fußboden H (siehe Abb. 17, Fig. 1) gemessen ist.

$$E : H = f : y \quad \text{und} \quad y = \frac{H}{E} \cdot f.$$

Wird H bei allen Aufnahmen als Konstante innegehalten, so kann das System der horizontalen Drähte für ein dichtes Entfernungsliniennetz berechnet und auf dem Anschlagrahmen angebracht werden, so daß es sich immer mit abbildet, wie es Abb. 17, Fig. 3 zeigt. Mit diesem Netz dürfen ohne weiteres aber nur Entfernungen solcher Punkte aus dem Bilde in das in Fig. 2 dargestellte System (das für die Entfernungen nun einen Maßstab haben muß) übertragen werden, die auf dem Fußboden liegen. Weiteres siehe die Messungsbeispiele.

Höhenbestimmungen. In Abb. 17, Fig. 2 denke man sich auf den Entfernungslinien von 1, 2, 3, 4 m usw. senkrecht zum Fußboden gestellte Ebenen (sie sind in Abb. 17, Fig. 1 als senkrechte Striche zu sehen), so würden diese der Plattenebene der Kamera parallel laufen und für sie träfe zu, was unter Ziff. I 8 über Vermessung von Häuserfronten gesagt wurde. Alle Linien also, welche in diesen senkrechten Ebenen gelegen sind, vertikale, horizontale und schräge, können ohne weiteres im Bilde Fig. 3 gemessen werden, wenn der Maßstab des Bildes gegenüber der in Frage kommenden Vertikalebene bestimmt ist, wofür die Formel unter Ziff. I 6 gilt: Maßstab = $1 : \frac{E}{f}$. Das würde z. B. für $f = 50$ cm und Ent-

fernungen von 2, 2,5, 3, 3,5, und 4 m
die Bildmaßstäbe von 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 und 1:8 ergeben.

Messungsbeispiele:

1. Die Höhe der Kiste in Abb. 17, Fig. 3:

Die auf A stehende Kante wird im Bilde Fig. 3 = 16,5 cm gemessen.

A liegt in der Entfernung von 2 m mit dem Verhältnis 1:4.

Höhe der Kiste = $16,5 \times 4 = 66$ cm.

Kontrolle: Die auf B stehende Kante wird im Bilde = 13,2 cm gemessen.

B liegt in der Entfernung von 2,5 m mit dem Verhältnis 1:5.

Höhe der Kiste = $13,2 \times 5 = 66$ cm.

2. Länge der Strecke AC : Gemessen im Bilde Fig. 3 = 18,6 cm.
Die Strecke liegt auf der Entfernungslinie 2 m mit dem Verhältnis 1:4. Länge der Strecke $AC = 18,6 \times 4 = 74,4$ cm.
3. Länge des Stabes DL : Gemessen im Bilde Fig. 3 = 12,7 cm.
Verhältnis für 3 m Entfernung = 1:6. $DL = 12,7 \times 6 = 76,2$ cm.
4. Länge der Strecke CD : Dieselbe wird dem Grundriß Fig. 2 entnommen = 101 cm.
5. Länge der Strecke AB wird in derselben Weise = 60 cm gemessen.
6. Länge des schrägen Stabes FG : Im rechtwinkligen Dreieck FGG' wird die Kathete GG' nach Beispiel 1 gefunden als 155 cm,
 „ „ „ FG' „ „ 4 „ „ 92 „ .

$$FG = \sqrt{155^2 + 92^2} = 180 \text{ cm.}$$

k) Reliefs.

49. Allgemeines. Bisher stellte man Reliefs nach Schichtlinienplänen in der Weise her, daß man die verschiedenen Figuren der Schichtlinien aus entsprechend starkem Kartonpapier ausschneidet, die Figurenplatten dem Plane gemäß aufeinanderleimt und die Stufen mit einer Modelliermasse abgibt. Dies mühsame und teure Verfahren ist seit einigen Jahren ersetzt worden durch das patentierte

„*Wenschow-Verfahren*“, welches durch Prägung aus einem besonders präparierten Papier gestattet, wissenschaftlich einwandfreie, handliche, dauerhafte und billige Reliefs in jeder Auflagenhöhe anzufertigen.

Da nun heute Schichtlinienpläne durch Photogrammetrie nicht nur allein von der Erdoberfläche und anderen starren Objekten, sondern auch von beweglichen und lebenden Körpern und selbst vom Innern derselben angefertigt werden können, so hat sich der Reliefherstellung, besonders für Anschauungs- und Lehrzwecke, ein neues weites Arbeitsgebiet erschlossen.

50. Ergebnisse. Zur Herstellung von Reliefs nach dem „*Wenschow-Verfahren*“ haben sich besondere Gesellschaften gebildet.

Die Deutsche Hochbild-Gesellschaft G. m. b. H. in München, Rheinbergerstr. 5 fertigt neben plastischen Darstellungen vieler Krankheiten und Schädlinge auch *Wenschow-Reliefs* auf Grund photographischer Messungen an. Es kommen in Betracht

1. anatomische und andere Objekte, sofern es bei ihnen auf die Bestimmung und Darstellung der genauen Lage und Tiefenverhältnisse von Organen usw. ankommt,
2. *Röntgen-Reliefs* des normalen menschlichen Skeletts (vgl. auch Ziff. 71), sowie von Frakturen,
3. Porträtplastiken und Reliefs von Personen (bzw. auch Tieren).

Die Kartographische Relief-Gesellschaft G.m.b.H. in München, Ludwigstr. 8 fertigt Kartenreliefs an für verschiedene Zwecke, wie Technik,



Abb. 18. Kartenrelief, auf Grund des Schichtlinienplanes Abb 8. angefertigt von der Kartographischen Relief-Gesellschaft G.m.b.H. in München, Ludwigstr. 8.

Industrie, Verkehr, Land- und Forstwirtschaft, Schule und Wissenschaft, Heer und Marine, Behörden, Sport- und ähnliche Vereine, Reklame- und Werbewesen. Vgl. das Relief in Abb. 18.

Zweites Kapitel.

Messungen an beweglichen Körpern.**a) Astronomie.**

51. Allgemeines. Auf dem Felde der Astronomie hat das photographische Meßverfahren schon im Jahre 1840 Verwendung gefunden. Seitdem hat die Astrophotographie sich gewaltig entwickelt, doch scheint es eine neuere zusammenfassende Darstellung derselben noch nicht zu geben. Die vollständige Bearbeitung dieses Abschnittes würde sich sehr umfangreich gestalten, sehr weit führen und außerdem sehr mühsam sein, da die große Zahl der Abhandlungen über die ganze astronomische Literatur verstreut ist. Verfasser möchte sich deshalb auf einige wenige Literaturangaben beschränken, welche er dem unter Ziff. I 1 erwähnten Werke von Dr. MAX WEISS entnimmt.

52. Literatur.

- HERZ, NORBERT, Professor Dr.: Die Photogrammetrie im Dienste der Astronomie. Internat. Arch. f. Photogrammetrie Jg. 1, H. 4, 223. 1909. Wien u. Leipzig: Carl Fromme 1909. Als Arbeitsgebiete werden hier aufgeführt: Die photographische Karte des Himmels, in die sich 18 Sternwarten teilen, Detailaufnahmen von Sonne, Mond und Planeten, Meteoraufnahmen, geographische Ortsbestimmungen (vgl. auch Ziffer 15), Entdeckung und Identifizierung von Planeten und Kometen, Messung von Fixsternparallaxen und Bestimmung von Eigenbewegungen der Fixsterne.
- PALISA, JOHANN: Die Photogrammetrie und der Stereokomparator in der Astronomie. Neue Freie Presse. Wien 1908.
- SCHEINER, J.: Die Photographie der Gestirne. 153 ff. Leipzig 1897.
- SCHREINER, J., Professor Dr.: Resultate der Vorarbeiten zur Herstellung der photographischen Himmelskarte. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1891.
- ZURHELLEN, W.: Darlegung und Kritik der zur Reduktion photographischer Himmelsaufnahmen aufgestellten Formeln und Methoden. Diss., Bonn 1904.

b) Meereswellen.

53. Ergebnis an Bord S.M.S. „Planet“. Dem Bericht des Prof. Dr. E. KOHLSCHÜTTER „Wellen- und Küstenaufnahmen“ im 6. Kapitel des 3. Bandes — Ozeanographie — der Forschungsreise S.M.S. „Planet“ 1906/7, herausgegeben vom Reichsmarineamt 1909, Verlag von Karl Siegmund, Berlin, ist auf S. 138 folgendes entnommen:

„Das wesentlichste Ergebnis der Aufnahmen S.M.S. ‚Planet‘ sind daher die Lehren und Gesichtspunkte, die man für spätere derartige Arbeiten daraus gewonnen hat. Sie lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

Bei dem Bau der Apparate ist von der Verwendung von Gummi und anderen nicht tropen- oder seebeständigen Materialien vollständig Ab-

stand zu nehmen; ferner sind die Apparate möglichst einfach zu gestalten, alle Teile müssen zugänglich sein, die beweglichen Teile müssen ausgewechselt werden können, ohne die Justierung zu stören.

Die Apparate müssen möglichst hoch aufgestellt werden, da sonst der größte Teil der Meeresoberfläche durch die ersten dicht am Schiff befindlichen Wellenberge verdeckt wird, so daß der Einblick in die Wellentäler, der zur Feststellung der Wellenformen erforderlich ist, unmöglich wird. Die Höhe von 5 m, in der die Theodolite an Bord S. M. S. „Planet“ sich befanden, ist zu gering. Es empfiehlt sich daher die Verwendung großer, hochbordiger Schiffe, wenn hohe Wellen aufgenommen werden sollen.

Für die Gewinnung vieler Profile hat es sich am vorteilhaftesten erwiesen, das Schiff mit dem Bug gerade gegen die anrollende See zu legen und in das Wellental in dessen Längserstreckung hinein zu photographieren.

Wenn es nicht möglich ist, mit den Aufnahmen jemand zu betrauen, der die Wellentheorie und die noch zu lösenden Probleme genau kennt, so müssen möglichst viele Aufnahmen gemacht werden, um ein großes Material zu gewinnen. Zweckmäßiger dagegen ist es, schon vor den Aufnahmen eine Auswahl zu treffen und nur besonders charakteristische Formen zu photographieren, die zur Lösung bestimmter Probleme geeignet sind.

Da die Photographien nur Auskunft über Länge, Form und Höhe der Wellen geben, so müssen sie durch Okularbeobachtungen über die Periode, Geschwindigkeit, Richtung, Art und Entstehungsursache des Seegangs ergänzt werden. Besonders aber sind Angaben über die Vorgeschichte, die Stärke und Dauer des erzeugenden Windes notwendig, um den noch nicht genügend geklärten Zusammenhang zwischen dem Wind und dem Wachsen des Seegangs aufzuhellen.

Von den zahlreichen durch S. M. S. „Planet“ aufgenommenen Plattenpaaren haben sich nur sechs als zur Ausmessung brauchbar erwiesen.“

Das Ergebnis der Auswertung der sechs Plattenpaare wird dann auf S. 151 wie folgt zusammengefaßt:

„Das Ergebnis ist also, daß die stereophotogrammetrischen Beobachtungen sich durch die bisherige Theorie nicht ausreichend erklären lassen. Es muß daraus geschlossen werden, daß die Kreistrochoide höchstwahrscheinlich nicht die Grundform der Wellen in tiefem Wasser ist, und daß auch die Ellipse als Orbitalbahn nicht genügt. Welche Kurve jedoch dafür einzutreten hat, muß zunächst dahingestellt bleiben; es läßt sich nur soviel aus dem unmittelbaren Anblick entnehmen, daß es eine Kurve sein muß, deren Durchmesser in horizontaler Richtung im allgemeinen größer ist als der vertikale Durchmesser, und daß sie einer langgestreckten Ellipse nahekommmt, deren oberer Scheitel etwas in die

Höhe gezogen, gewissermaßen zugespitzt und der untere etwas abgeplattet ist.

Auf die Feststellung der Tatsache, daß der Kreis nicht die Idealform oder Grundform der Orbitalbahnen der Windseen in tiefem Wasser ist, möchte ich deshalb besonderes Gewicht legen, weil sich diese Behauptung in allen Lehrbüchern und Kompendien findet usw.“

54. Weitere Ergebnisse von Prof. Dr. W. Laas (seine ersten Ergebnisse wurden hier bereits angeführt unter Ziff. I 82 und Abb. I 24):

„Die photographische Messung der Meereswellen“, Veröffentlichungen des Instituts für Meereskunde an der Universität Berlin, Heft 7 vom April 1921, S. 21, Verlag E. S. Mittler & Sohn, Berlin SW 68. In diesem Berichte des Prof. Dr. LAAS wird mitgeteilt, daß im Jahre 1910 auf einer Reise von Hamburg nach Chile mit einem Segelschiff und 1913 auf einer Seereise von Hamburg aus mit einem Dampfschiff Wellenaufnahmen mit einer neuen Apparaturl gemacht worden sind. Letztere bestand aus einer starren Basis von 3,15 m Länge, an deren Enden sich die beiden Apparate in fester gegenseitiger Orientierung befanden. Dieser, einem Telemeter ähnliche Apparat wurde so hoch als möglich in die Takelage hineingezogen, so daß die aus etwa 18 m über Wasser gemachten Aufnahmen einen guten Einblick in die Wellenformen gewährten.

Über das gesamte Ergebnis sagt Prof. Dr. LAAS auf S. 28 folgendes:

„Das photogrammetrische Verfahren ist sehr gut brauchbar für die Messungen von Meereswellen und bedeutet einen großen Fortschritt gegenüber den bisherigen Schätzungsverfahren. Es ist die einzige Methode, um genaue Angaben über Höhe und Form der Meereswellen zu erhalten.“

55. Ergebnisse an Bord des „Meteor“, Vermessungs- und Forschungsschiff der „Deutschen Atlantischen Expedition“ in der Zeit vom 16. 4. 1925 bis Sommer 1927. Die Ergebnisse befinden sich zwar noch in der Bearbeitung, doch ist schon in den „Annalen der Hydrographie und Maritimen Meteorologie“, herausgegeben von der Deutschen Seewarte in Hamburg 1926, 54. Jahrgang, Heft 11 — Verlag E. S. Mittler & Sohn, Berlin SW 68 — eine Mitteilung von dem Ozeanographen der Expedition Dr. ARNOLD SCHUMACHER erschienen: „Die Deutsche Atlantische Expedition auf dem Vermessungs- und Forschungsschiff ‚Meteor‘, IV. Die Vorrichtung für stereophotogrammetrische Wellenaufnahmen an Bord des ‚Meteor‘.“

Danach wurde auch hier eine starre, aber 6 m lange und ausziehbare Basis benutzt, die bis zu 14 m Höhe über Wasser in die Takelage hineingezogen werden konnte. Die beiden Meßkamas waren mit Hilfskamas fest verbunden, um die gegenseitige Orientierung der beiden Meßbilder photographisch festzulegen. Bei jeder Aufnahme waren also vier Platten im gleichen Moment zu belichten. A. SCHUMACHER be-

richtet über die Auswertung zweier Meßstereogramme, welche auf der Reise zwischen Wilhelmshaven und Buenos Aires aufgenommen, im Maßstabe 1:500 ausgemessen wurden und keinerlei uneingesehene Räume aufweisen. Es sind dies:

1. Schwache Dünung beim St.-Paul-Felsen ($0^{\circ}55'5''$ n. Br., $29^{\circ}22'5''$ w. L.), aufgenommen am 10. 5. 1925 in etwa 7,5 m Höhe über Wasser. Wind SO 1. Schichtenabstand 10 cm. Deutlich erkennbar die aufstauende Wirkung des Felsens. Höhenunterschiede gegen den Felsen hin bis zu 2,75 m, sonst nur bis zu 1 m.

2. Dünung aus SSO, Seegang aus SSW, Stärke 3, aufgenommen am 18. 5. 1926 in etwa 13,5 m Höhe über Wasser in $22^{\circ}2''$ s. Br., $38^{\circ}3''$ w. L. Wind SSO 4. Schichtenabstand 20 cm. Der größte Höhenunterschied im Meßfelde beträgt etwas mehr als 5,20 m auf einer Entfernung von 110 m. „Das würde für die aus SSO kommende Dünung eine Wellenlänge von etwa 220 m ergeben.“ „Diese zweite Aufnahme ist insofern auch für sich allein stehend interessant, als sie die Kreuzsee, die beim Betrachten der Meeresoberfläche dem Auge unverkennbar war, auch in den Auslappungen der Schichtlinien einwandfrei zum Ausdruck bringt.“

c) Metereologie.

56. **Ergebnisse** sind verzeichnet in den „Veröffentlichungen des Preußischen Meteorologischen Instituts, herausgegeben durch dessen Direktor G. HELLMANN“. Dort in Nr. 317, Abhandlungen Bd. VII, Nr. 3 — Verlag Behrend & Co., Berlin 1922 — befindet sich eine umfangreiche Arbeit des Leiters des Meteorologischen Observatoriums bei Potsdam, Prof. Dr. R. SÜRING, betitelt: „Photogrammetrische Wolkenforschung in Potsdam in den Jahren 1900—1920“. Sie zerfällt in folgende Abschnitte:

1. Methode der Wolkenmessungen,
2. Höhe von Wolkenformen,
3. Bewegung und Häufigkeitsverteilung der Wolken,
4. Wolken und Wetterlage,
5. Einzelheiten über den Bau der Wolken.

57. **Die in Potsdam angewandte Methode** der photographischen Wolkenmessung benutzt zwei mit elektrischen Momentverschlüssen ausgerüstete, senkrecht nach oben gerichtete Meßkamas, welche verglichen werden können mit den Standphototheodoliten der Abb. I 15. Da aber die Standpunkte beider Apparate einen Höhenunterschied von 69,4 m haben, so stellen die Aufnahmen Stereogramme mit parallel verschwenkten Achsen (Ziff. I 49—58) dar.

Die Aufnahme der beiden zusammengehörigen Momentbilder erfolgt durch eine einzige Person, was bei der großen Basis von 1469,4 m auto-

matische Apparate — Wolkenautomaten — erfordert, welche nach Schließung eines Stromkreises folgende Funktionen selbsttätig und gleichzeitig ausführen:

Heben eines Wetterschutzdeckels,
Exposition,
Senken des Schutzdeckels,
Plattenwechsel,
Schlußsignal.

Der Wolkenautomat ist dargestellt in Abb. 19.

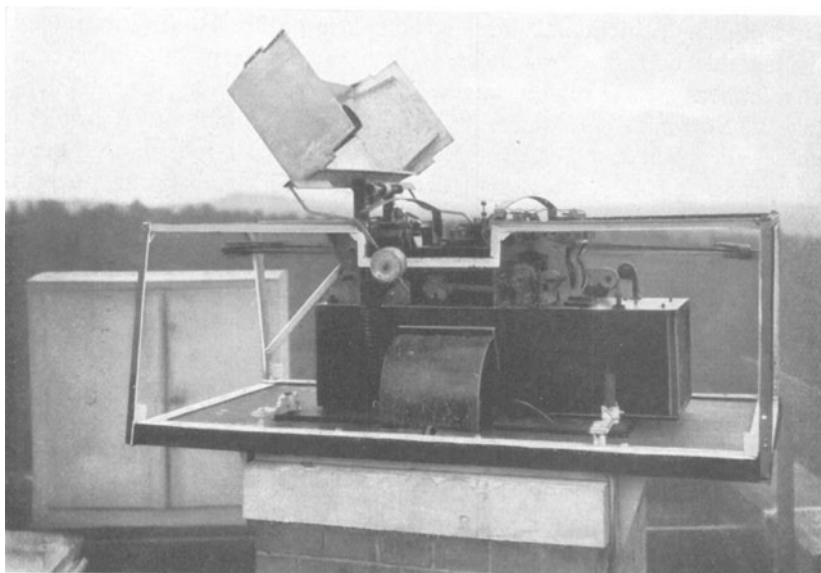


Abb. 19. Wolkenautomat nach SPRUNG. Objektiv: Goerz Dagor,
 $f = 183.7$ mm 1:6.8, Platten: 15 × 18 cm, Spiegelglas.
Ausgeführt von R. FUESS in Berlin-Steglitz.

Die Auswertung erfolgt nicht mittels eines stereoskopischen Auswertegeräts, sondern mittels Zirkel, Maßstab, Ableselupe und Rechnung, was bei der verhältnismäßig großen Basis zu einem guten Ergebnis führt, andererseits aber Wolken unter 1600 m Höhe von der Messung ausschließt.

Neuere Aufnahmegeräte für stereoskopische Wolkenmessungen: Es sei hingewiesen auf die in Abb. I 15 dargestellten Standphototheodolite der Optischen Anstalt C. P. Goerz A.-G., Berlin-Zehlendorf, sowie auf eine auch feldmäßig auf Stativ zu benutzende Universal-Aufnahmeapparat der Optischen Anstalt Karl Zeiss in Jena (siehe Abb. 21).

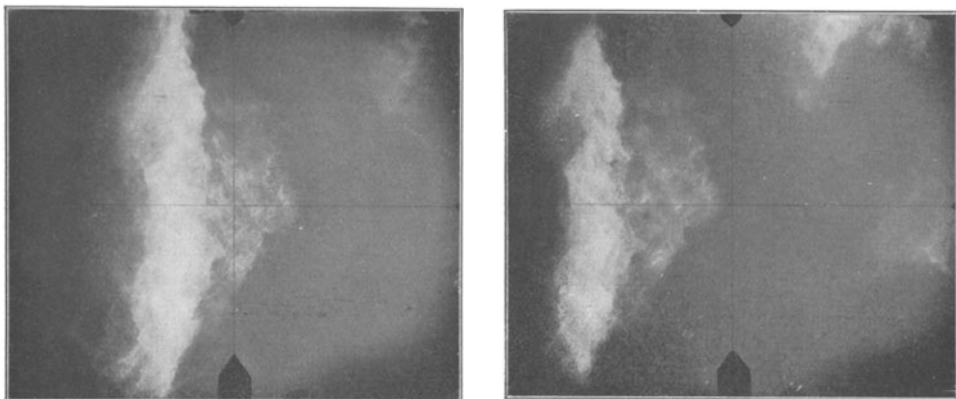


Abb. 20. Aufnahme einer Zirruswolke in 11,03 km Höhe des Meteorologischen Observatoriums bei Potsdam. Aus einer 1 Minute später wiederholten Aufnahme dieses Zirrusbandes wurde ermittelt, daß die Wolke mit 23,5 mps aus WSW zog.

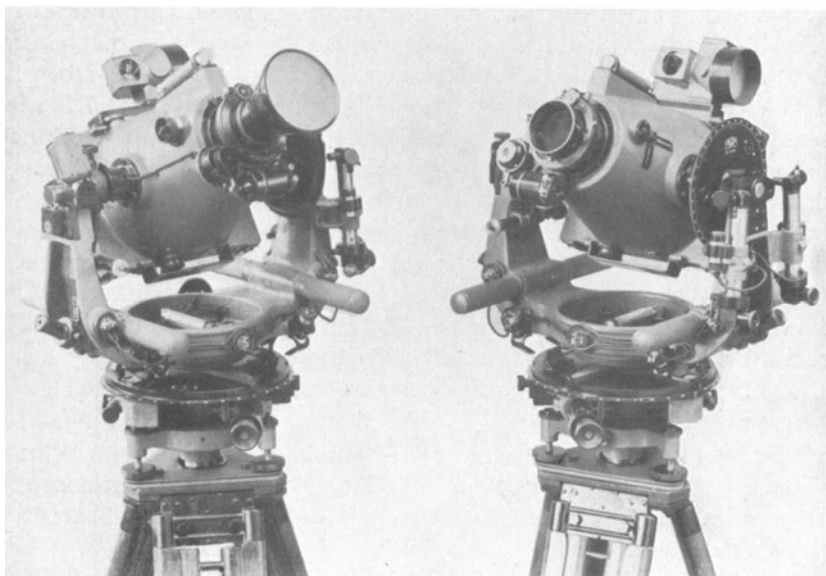


Abb. 21. Kippbare identische Phototheodolite 13×18 cm, $f = 21$ cm und $1 : 9$ für Spezialaufgaben der Photogrammetrie, insonderheit für meteorologische Zwecke und ballistische Arbeiten bei Tage und bei Nacht, der Optischen Anstalt Carl Zeiss in Jena. Für Tagesaufnahmen sind elektrische Momentverschlüsse vorgesehen; für Nachtaufnahmen sind vorgesehen Lämpchen zur Aufhellung des Fadenkreuzes im Haltefernrohr, für die Beleuchtung der Mikroskope des Horizontal- und Vertikalkreises und für die Visierscheibe zum Anzielen von der gegenüberliegenden Station aus. Für das Aufphotographieren der Meßmarken auf die Platten bei Nacht sind die Objektive mit Nachtbeleuchtungstuten ausgerüstet.

d) Ballistik.

58. Allgemeines. Es sind zu unterscheiden:

Innere Ballistik, Erforschung des Kräfte- und Bewegungsspieles beim Abschusse von Handfeuerwaffen, Geschützen, Minenwerfern, Raketen usw.,

äußere Ballistik, Verlauf der Geschößflugbahn, Verhalten des Geschosses im Fluge, Bestimmung der Lage von Sprengpunkten oder anderer Explosionserscheinungen, von Einschlagspunkten, Aufstellung von Schußtafeln und anderes mehr.

Ballistik ohne Photogrammetrie ist heute nicht mehr denkbar. Das Gebiet zerfällt in

Aufnahmen mit dem Reihenbildner,

„ „ der einfachen Meßkamera,

„ „ stereoskopischen Apparaten (Standphototheodoliten).

In allen Fällen werden Spezialapparate gebraucht, welche erheblich abweichen von den Darstellungen der Abb. I 31, 7 und 14.

59. Aufnahmen mit dem Reihenbildner. Sie erfolgen bei Tage oder bei Nacht. Im letzteren Falle werden die Geschosse mit einem Leuchtzünder ausgerüstet. Aufnahmen dieser Art sind beschrieben in dem Werke von Dr. Ing. H. RUMPF in Bonn, Händelstr. 13: „Die wissenschaftliche Photographie als experimentelle Grundlage des Geschützbaues“, Verlag Mathias Strucken, Düsseldorf 17, 1920. In diesem Werke, das sich gründlichst sowohl mit der inneren als auch der äußeren Ballistik beschäftigt und besonders Untersuchungen an einem Minenwerfer behandelt, ist auch die weitere in Betracht kommende Literatur angegeben, wie Werke von CRANZ, NEESEN, GLATZEL, SCHWINNING, SCHATTE, LEHMANN usw. Die Aufnahmen, deren nähere Beschreibung zu umfangreich sein würde, haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den jetzt wohl allgemein schon bekannten Zeitlupenaufnahmen, die schnelle Bewegungen ganz langsam vor Augen führen.

60. Aufnahmen mit der einfachen Meßkamera. Einer im Selbstverlage von Dr. Ing. H. RUMPF in Bonn, Händelstr. 13 erschienenen Schrift: „Geschwindigkeitsmessungen mit der Universal-Meßkamera“ ist folgendes entnommen:

„Die Notwendigkeit, bei Schießversuchen außerhalb der Schießplatzanlagen die Anfangsgeschwindigkeit möglichst aller Schüsse zu messen, ist in den letzten Jahren bei der Artillerie anerkannt worden. Alle feineren Versuche, wie z. B. die Erforschung der Witterungseinflüsse, der Rohrabnutzung usw. können erst dann zu zuverlässigen Ergebnissen führen, wenn das die Flugbahn hauptsächlich bestimmende Element, die Anfangsgeschwindigkeit, stets mitgemessen wird.“ Diesem Zwecke dient eine „Universal-Meßkamera“, deren Konstrukteur und Fabrikant der oben genannte Dr. Ing. H. RUMPF in Bonn ist.

Das Instrument ist ein Phototheodolit mit besonderen Einrichtungen. Objektiv: Goerz-Dogmar $f = 135 \text{ mm } 1:4,5$. Vorbedingung der Messung ist die Festlegung des Abstandes zwischen Meßkamera und Geschütz (Basis), der Erhöhungswinkel beider, der Richtungen beider gegen die Basis und der eventuellen Verkantung der Kamera.

Das Prinzip der Messung erklärt sich aus den unter Ziff. I 15 behandelten Aufnahmen mit geneigter Kameraachse, nur steht in diesem Falle die Objektebene senkrecht und die Auswertung der Aufnahmen erfolgt rechnerisch. Die Aufnahmen erfolgen auf einem rotierenden Filmbande von 120 mm Breite. Bei Nacht werden die Geschosse mit Leuchtzylinder versehen. Das Geschöß zeichnet einen Strich auf den Film, aus dessen Länge in Verbindung mit den trigonometrischen Daten die vom Geschöß zurückgelegte Teilstrecke der Flugbahn errechnet werden kann. Außerdem zeichnen sich auf dem Film die Schwingungen einer Stimmgabel ab, nach denen die vom Geschöß auf der abgebildeten Teilstrecke verbrauchte Zeit zu bestimmen ist. Aus diesen beiden Feststellungen ergibt sich die Anfangsgeschwindigkeit in Metern. Bezüglich der Genauigkeit des Verfahrens heißt es im Schlußsatze: „Die wahrscheinliche Abweichung der gemessenen Werte vom wahren Werte von rund 0,4 vH genügt aber für die verlangten Zwecke durchaus.“

61. Aufnahmen mit stereoskopischen Apparaten — Standphototheodoliten (Ziff. I 57) —. *Die ersten Feststellungen* auf diesem Gebiete in Deutschland bilden einen Teil der unter Ziff. I 2 und 33 erwähnten militärischen Meßversuche. Verfasser machte sie 1907 bei einer geeigneten Gelegenheit und benutzte dazu zwei identische Feldphototheodolite $9 \times 12 \text{ cm}$ mit $f = 127 \text{ mm}$ und einer Lichtstärke von $1:6,3$. Für Tagesaufnahmen waren die Apparate mit elektrischen Momentverschlüssen versehen, etwa wie es in Abb. I 15 zu sehen ist. Für Nachtaufnahmen waren Objektivaufsätze vorgesehen zur Belichtung der Platten um die Meßmarken herum mittels Taschenlampe usw., wie es bei Abb. 21 beschrieben ist.

Ergebnisse beschreibt Major Dr. Ing. KARL BECKER in seinem Aufsatz: „Meßbildaufnahmen in der Ballistik und Schießtechnik“ in „Technik und Wehrmacht“, 11. u. 12. Heft 1922, Verlag E. S. Mittler & Sohn, Berlin SW 68, Kochstraße 68—71. Sie beziehen sich auf:

Prüfung der Schußtafeln von Küstengeschützen,
 Aufnahme von Schüssen gegen Seeziele,
 Festlegung des Verlaufes von Geschößflugbahnen,
 Ermittlung der Schußtafeln für Flugabwehrgeschütze,
 Aufnahme von Schüssen gegen Luftziele,
 die Ballistik des Falles und Fluges von Bomben und Minen,
 Gewinnung meteorologischer Angaben durch Messung von Pilotballons,

Prüfungen der Entfernungsmesserbedienung,

Unterstützung der Truppe beim Einschießen durch Bestimmung der Lage der Sprengpunkte und

Feststellung feindlicher Geschütze durch Messung des Mündungsfeuers.

Auf dem letzten dieser Gebiete war der Erfolg gering, was nicht weiter zu bedauern ist, da es noch andere und brauchbare Methoden gibt!

Die Basen hatten 200—400 m Länge. Statt der *Stative* wurden in der Regel Betonpfeiler oder eingegrabene schwere Balkenstücke benutzt.

Die Apparate wurden von der Optischen Anstalt Carl Zeiss in Jena gefertigt. Die in Abb. 21 dargestellten identischen Phototheodolite 13×18 cm und $f = 21$ cm für Spezialaufgaben sind auch für ballistische Arbeiten verwendbar.

Drittes Kapitel.

Medizin und Anatomie.

62. Ergebnisse. *Messungen an der Oberfläche des Körpers.* Über Topographie des Menschen wurde bereits unter Ziff. I 83 berichtet. Photographische Messungen dieser Art werden benutzt zur Herstellung von Reliefs anatomischer Objekte und Porträts (Ziff. 50, 1 und 3).

Messungen im Innern des Körpers. Die Schrift des Prof. Dr. HASSELWANDER, Erlangen: „Die Bedeutung röntgenographischer und röntgenoskopischer Methoden für die Fremdkörperlokalisation“, Münchener medizinische Wochenschrift 1917, Nr. 21 und 22, Verlag von J. F. Lehmann, München, enthält eine Statistik über 1600 in der Zeit vom Mai 1915 bis Dezember 1916 im Felde ausgeführte stereophotogrammetrische Röntgenuntersuchungen. 18 Fälle dieser Statistik — Steckschüsse, Schrapnellkugeln, Granatsplitter — sind in 36 Abbildungen dargestellt und beschrieben.

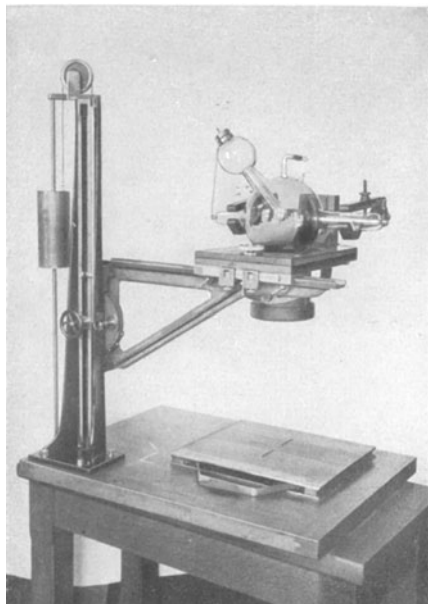
Im Röntgentaschenbuch IX. Band von 1924, Verlag von Keim & Nemnich, Frankfurt a. M., sagt Prof. Dr. HASSELWANDER auf S. 24 folgendes: „Im Vergleiche zu dem überaus reichen Ausbau, den die Anwendung der Röntgenstrahlen in der Medizin während des vergangenen Vierteljahrhunderts sowohl in diagnostischer wie in therapeutischer Hinsicht erfahren hat, muß es wundernehmen, wie langsam und mangelhaft die Bestrebungen Fuß fassen konnten, welche eine exakte und raumrichtige Wiedergabe des Körpers durch das Röntgenbild zum Ziele hatten; dies um so mehr, als schon in den ersten Jahren der Röntgenologie der einzig beschreibbare Weg bereits gewiesen worden ist, die Stereoskopie.“

Photographische Messungen nach Röntgenaufnahmen müssen aber doch schon eine große Bedeutung erlangt haben. Das erkennt man daran, daß sich hier eine besondere Meßmethode mit Spezialgeräten entwickelt hat, die nachstehend kurz beschrieben werden soll.

63. Prinzip stereoskopischer Röntgenmessung.

Vorbedingung ist die Erzeugung möglichst scharf und detailliert gezeichneter Röntgenplatten bei kurzer Exposition. Der Brennfleck der

Abb. 22. Stereoskopischer Röntgen-Aufnahmeapparat, nach Angaben von Prof. Dr. TRENDELENBURG, Tübingen, der Optischen Anstalt E. Leitz in Wetzlar. Der Apparat steht zur Aufnahme bereit. Die Kassette ist auf dem Grundbrett durch Zapfen und Löcher unverschieblich gemacht. Lotrecht unter dem Brennfleck der Röhre ist in den Deckel des Kassettenschubfaches ein Schrotkugeln eingelassen und zwar für beide Aufnahmen, so daß also zwei Schrotkugeln im Abstände der Basis eingelassen sind. Da dies für Hoch- und Queraufnahmen vorgesehen ist, befinden sich vier Schrotkugeln im Deckel, die ein Kreuz darstellen. Die Bildweite kann bis zu 1 m am Maßstabe eingestellt werden. Der ebenfalls mit Schlitten und Maßstab versehene horizontale Arm kann zur Durchleuchtung stehender Patienten in Senkrechtstellung umgelegt werden.



Röntgenröhre vertritt den Brechpunkt des photographischen Objektivs bzw. das Loch der Meßkamera, welche letztere selbst hier nicht erforderlich ist.

Bildweite (Ziff. I 9) ist der Abstand des Brennflecks der Röhre von der photographischen Platte.

Basis des Stereogramms ist der Augenabstand des das Stereogramm Messenden. Die Form des aufzunehmenden Stereogramms entspricht im allgemeinen dem *Normalstereogramm* (Ziff. I 50 und 71).

Die Aufnahmen erfolgen nacheinander unter seitlicher Verschiebung der Röhre, während der Körper an seinem Platze verbleibt. Die Platten liegen bei beiden Aufnahmen an derselben Stelle.

Die Messung. In dem Aufnahmegestell denke man sich den Körper entfernt, die beiden Platten aufeinander in der Aufnahmestellung liegend (vgl. Ziff. 67), die Augen des Messenden an den Punkten der

Röhrenbrennflecke befindlich und die Platten von hinten durchleuchtet. Der Messende wird nun an der Stelle des Körpers ein Raumgebilde wahrnehmen, welches dem Körper kongruent ist, an dem er mit Taster, Zirkel oder Maßstab messen kann, wie an dem Körper selbst, natürlich auch im Innern desselben.

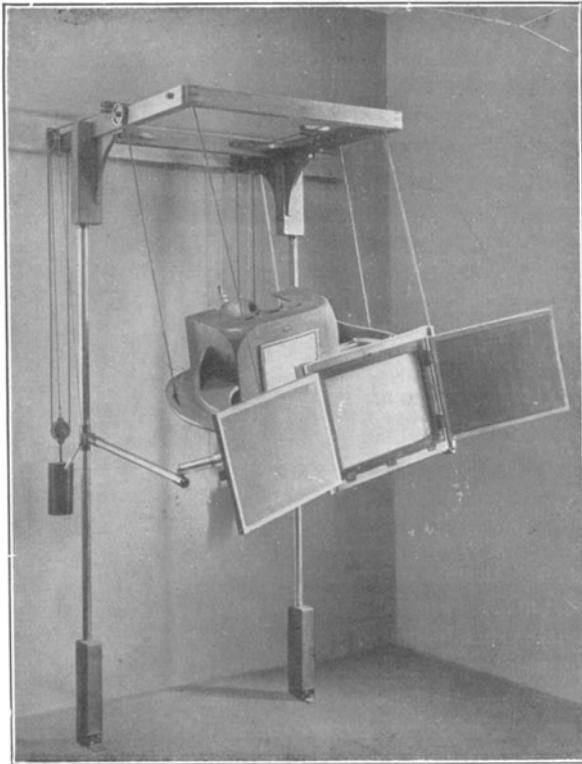


Abb. 23. Universalblende „Grashey-Beyerlen“ der „Röntgen-Stereo-Beyerlen“, München, Mandlstr. rd. Das Gerät besteht aus einem elliptischen Holzrahmen, mit dem an der Rückseite der Röntgenröhrenkasten und vorn der Schirm mit zwei einzuhängenden Kassetten starr verbunden ist. Zwischen beiden ist der Raum für den Patienten, der in jeder erdenklichen Stellung durchleuchtet und photographiert werden kann, einfach und stereoskopisch.

64. Literatur.

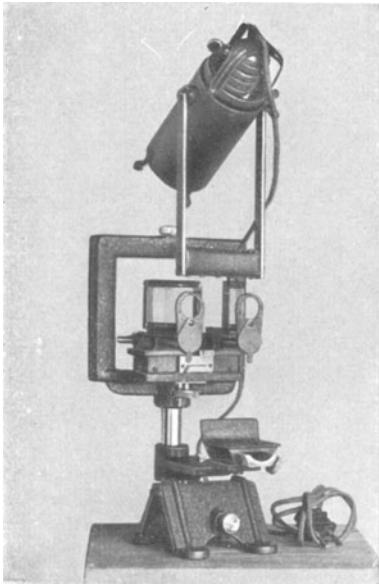
- TRENDELENBURG, W., Prof. Dr., Tübingen: Stereoskopische Raummessung an Röntgenaufnahmen. Mit 39 Textabbildungen. Berlin: Julius Springer 1917. Das Werk enthält 183 Nummern weiterer Literatur.
- HASSELWANDER, A., Prof. Dr., Erlangen: Die Bedeutung der Röntgenbilder für die Anatomie. Mit 72 Textabbildungen. München u. Wiesbaden: J. F. Bergmann 1921. Das Werk zählt 494 Nummern Literatur auf.

Ders.: Die Erzielung und Auswertung räumlicher Röntgenbilder durch den „Stereoskiagraphen“. Mit 12 Textabbildungen und 20 Nummern weiterer Literatur. Röntgen-Taschenbuch, IX. Band. Frankfurt a. M.: Keim & Nemann 1924.

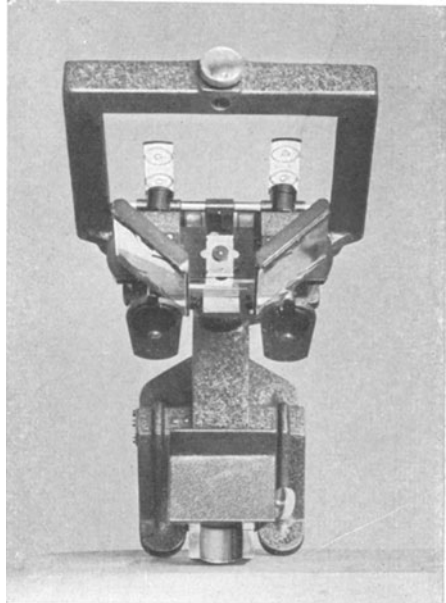
Prospekte der „Röntgen-Stereo-Beyerlen“. München, Mandlstr. 1 d.

65. Aufnahmeapparat nach Prof. Dr. Trendelenburg (Abb. 22).

66. Universal-Aufnahmeapparat (Abb. 23).



Ansicht schräg von der Seite.



Ansicht von oben.

Abb. 24. Zweispiegel-Stereoskopokular nach Angaben von Prof. Dr. TRENDLENBURG, Tübingen, der Optischen Anstalt E. Leitz in Wetzlar. Vor den Spiegeln befinden sich die großen kreisförmigen Einblicke, deren Abstand für den individuellen Augenabstand zugleich mit der erforderlichen Spiegelverschiebung einstellbar ist. Zur Einstellung der Bildweite werden die im linken Bilde sichtbaren, unter den Einblicken hängenden Visierscheiben um 180° nach oben herumgedreht, wobei gleichzeitig zwei im rechten Bilde sichtbare Platten gehoben werden, deren jede zwei durch konzentrische Kreise markierte Zielpunkte trägt. Die Visierscheiben an den Einblicken haben je zwei feine, etwa 5 mm voneinander entfernte Löcher. Die Augen werden nun so weit an die Visierscheiben herangebracht, daß sie durch die beiden feinen Löcher hindurch in die in verschiedenen Richtungen gelegenen Zentren der konzentrischen Kreise blicken. Das ist nur in einer bestimmten Kopfhaltung möglich und bei dieser werden die im linken Bilde deutlich sichtbaren Stützen für Kinn und Stirn an den Kopf angelehnt, womit der Abstand der Augendrehpunkte von den Platten gleich gemacht ist dem Abstände der Brennflecke von den Platten.

67. Allgemeines über Meßstereoskope für Röntgenaufnahmen. Würde man beim Meßstereoskop den Vorgang der Aufnahme vollkommen getreu kopieren, wie es unter Ziff. 63 angedeutet wurde, so müßten beide Röntgenplatten aufeinanderliegen. Da dies den Raumeindruck stört, bedient man sich eines Spiegelstereoskops, bei dem die beiden Platten getrennt werden und sich rechts und links vom Kopfe gegenüberstehen. Man kann unterscheiden:

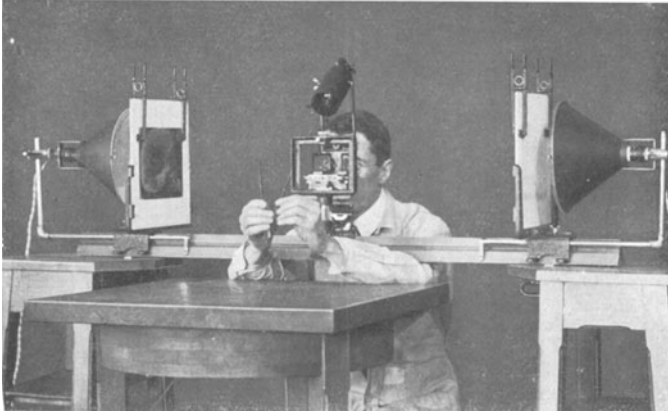


Abb. 25. Zweispiegel-Auswertegerät nach Prof. Dr. TREDELENBURG, Tübingen, der Optischen Anstalt E. Leitz in Wetzlar. Das Okular entspricht dem in Abb. 24 dargestellten. Auf den Milchglasscheiben der Plattenträger befinden sich Marken, auf welche die unter Ziffer 65 genannten Abbildungen der Schrottkügelchen eingestellt werden, wodurch die Platten justiert sind. Ein über dem Stereoskopokular hängendes Lämpchen beleuchtet die Zirkelspitzen, mit denen der Messende dem Raumgebilde ein Maß entnimmt. Ein auf dem Tische aufzustellendes *Zubehörstück* ist in Abb. 26 dargestellt.

Messungen mit individueller Augenbasis — wobei der Augenabstand des Messenden zuerst im Meßstereoskop ermittelt und dann danach die Basis im Aufnahmeapparat eingestellt wird — und

Messungen mit konstanter Basis — für welche sowohl der Aufnahmeapparat als auch das Meßstereoskop eingerichtet sein müssen —.

68. Messungen mit individueller Augenbasis. Es genügt ein einfaches Zweispiegel-Stereoskop, dessen Spiegel halb reflektierend, halb durchsichtig sind. Das Gerät muß einstellbar sein für

den individuellen Augenabstand — schwankend zwischen etwa 54 und 70 mm — und für

den Abstand der Augendrehpunkte von den Platten — gleich dem Abstände der Brennflecke von den Platten (Bildweite) —.

Ein Zweispiegel-Stereoskopokular dieser Art ist dargestellt in Abb. 24,

Ein *Zweispiegel-Auswertegerät* stellt Abb. 25 dar.

Ein *sehr ähnliches Auswertegerät* nach Angaben von Prof. Dr. HASSELWANDER, Erlangen, fertigt die Mechanische Anstalt Mich. Sendtner in München, Schillerstr. 22.

69. Messungen mit konstanter Basis bilden eine Vereinfachung des Meßvorganges. In diesem Falle muß das Stereoskopokular sowohl die konstante Basis enthalten als auch eine Einstellung für den Augenabstand des Messenden besitzen. Ein solches Okular zeigt die Abb. 27.

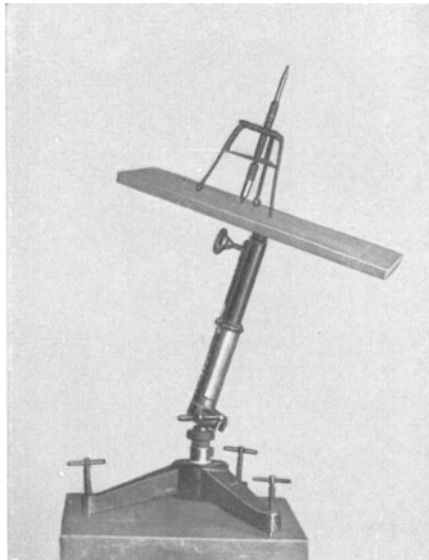


Abb. 26. Zeichentischchen, in verschiedene Ebenen einstellbar, zur Herstellung von Zeichnungen beliebig gerichteter Schnitte des Raumbildes, als Zubehörstück zum *Zweispiegel-Auswertegerät* Abb. 25.

Ein Nachteil der Messung mit konstanter Basis ist es, daß das vom Messenden im Meßstereoskop wahrgenommene Raumgebilde nicht kongruent ist dem aufgenommenen Körper. Das Raumgebilde ist winkeltreu, jedoch erscheint es verkleinert, wenn die Aufnahmebasis größer ist als der Augenabstand des Messenden, und zwar im Verhältnis Basis zu Augenabstand. Das wirkt sich verschieden aus, je nachdem ein Zweispiegel- oder Mehrspiegel-Stereoskop angewandt wird.

Im *Zweispiegel-Stereoskop* (Abb. 24) müssen alle mit Taster, Zirkel oder Maßstab dem Raumgebilde entnommenen Maße im Verhältnis Basis zu Augenabstand (z. B. 80:63) vergrößert werden. Im *Mehrspiegel-Stereoskop* (Abb. 27) dagegen erscheint auch der in das Raumgebilde hineingehaltene Maßstab verkleinert, so daß die abgegriffenen Maße unmittelbar der Wirklichkeit entsprechen und nur übrigbleibt *eine scheinbare Verkleinerung des Objektes.*

70. Der Stereorthodiograph nach BEYERLEN (Abb. 28) zeigt eine vom Spiegelstereoskop erheblich abweichende Bauart, welche darin begründet ist, daß zwecks Trennung der beiden Röntgenaufnahmen diese nicht seitlich vom Beobachter, sondern vor ihm und untereinander aufgestellt werden. Dem entspricht das Stereoskopokular, welches zu vergleichen ist mit dem Scherenfernrohr, nur daß hier der eine Arm desselben nach oben, der andere nach unten geklappt wird. Die Ausblicke

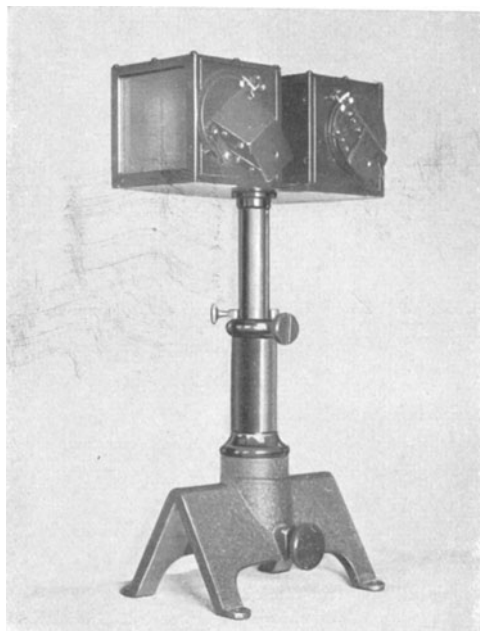


Abb. 27. Stereoskopokular für eine konstante Basis von 80 mm nach Prof. Dr. PULFRICH der Optischen Anstalt Carl Zeiss in Jena. Zur Einstellung des Augenabstandes dienen zwei drehbare Rhomboeder mit Totalreflexion. Die Basis von 80 mm liegt zwischen zwei halb versilberten größeren Prismen.

liegen nicht senkrecht untereinander, sondern die durch sie gedachten Lote schließen die verschieden einstellbare Aufnahmebasis ein. Die Einblicke sind für Dioptrie und Augenabstand verstellbar. Als Raummarke fungiert ein über beide Platten reichender, unten in einen Schreibstift auslaufender senkrechter Faden, der auf jede Entfernung und Richtung des Raumgebildes eingestellt werden kann. Ein am Faden der Höhe nach verschieblicher Zeiger bildet die Höhenmarke.

Die Arme des Okulars lassen sich um horizontale Drehachsen diametral herumschwenken, wodurch sich vor dem Beschauer ein Vertauschen der Aufnahmen bezüglich oben und unten vollzieht. Die Wir-

kung ist, daß der scheinbare Körper „Kehrt“ macht, so daß er nun von der entgegengesetzten Seite betrachtet und gemessen werden kann.

71. Röntgenreliefs, hergestellt durch Stereophotogrammetrie. Darüber berichtet Sanitätsrat Dr. C. MÜLLER in Immenstadt-München auf S. 108 des Röntgentaschenbuchs IX. Band, Verlag von Keim & Nemnich, Frankfurt a. M. 1924. Die stereoskopischen Messungen wurden



Abb. 28. Röntgen-Stereoorthodiagraph nach BEYERLEN der „Röntgen-Stereo-Beyerlen“, München, Mandlstr. 1d.

mit dem Stereokomparator (Ziff. I 59 und Abb. I 17) ausgeführt, die Reliefs nach dem unter Ziff. 49 schon beschriebenen WENSCHOW-Verfahren hergestellt. Es wurden Reliefs der anatomisch und röntgenologisch wichtigsten Teile des normalen menschlichen Skeletts „an Kliniken in Unterrichtskursen verwendet und allgemein ihre große Brauchbarkeit anerkannt. Sie stellen einen Übergang zwischen Skelett und Röntgenbild dar und erleichtern dem Lehrer sowohl wie dem Schüler die Einführung in das Wesen der Röntgenphotographien. Die Praktiker, denen Reliefs zur Prüfung überlassen wurden, haben sie mit

Nutzen als Vergleichsobjekte beim Betrachten von Röntgenaufnahmen benutzt“ usw. „Von Bedeutung ist, daß die Reliefs im Gegensatz zu den empfindlichen Moulagen gegen mechanische Schädigung unempfindlich und somit unbegrenzt haltbar und deshalb beim Unterricht Beschädigungen so gut wie ausgeschlossen sind.“

Weiteres über Reliefs siehe unter Ziff. 49 und 50.

Viertes Kapitel.

Schule und Unterricht.

72. Die Bedeutung der Photogrammetrie für die Schule. In der Schrift von Oberlehrer Dr. P. RIEBESELL: „Photogrammetrie in der Schule“, Verlag von Quelle & Meyer in Leipzig 1914 wird auf S. 4 folgendes ausgeführt:

„Aus der Bedeutung, die die Photogrammetrie für die verschiedensten Wissensgebiete hat, läßt sich allein schon die Forderung ihrer Einführung in die höheren Schulen ableiten. Dazu kommt aber noch die Einfachheit der Grundprinzipien, die Möglichkeit der Verknüpfung planimetrischer mit stereometrischen und trigonometrischen Sätzen, die Beziehungen zwischen Trigonometrie und darstellender Geometrie, endlich die Verwertung optischer und chemischer Kenntnisse beim Sehen und Photographieren. Die mit den Reformbestrebungen aufgestellte Forderung, die mathematischen Grundbegriffe aus der Umgebung abzuleiten und wieder auf die Umgebung anzuwenden, haben zu einer wesentlichen Förderung praktisch-geometrischer Messungen auf der Schule geführt. Die Überflügelung der alten geodätischen Technik durch die Anwendung der Phototheodolite macht die Einführung letzterer in die Schule notwendig. Dabei bietet sich gleichzeitig die Gelegenheit, die Schüler selbst zu vielseitiger Tätigkeit heranzuziehen und eine neue Gruppe von mathematisch-physikalischen Schülerübungen zu schaffen.“

Wenn trotz der vielen Hinweise auf die Bedeutung der Photogrammetrie und die Möglichkeit ihrer Nutzbarmachung für die Schule keinerlei praktische Versuche in dieser Richtung gemacht sind, so lag das an verschiedenen technischen Schwierigkeiten und an der Kompliziertheit der in der Praxis benutzten Apparate. Im folgenden soll gezeigt werden, wie diese Schwierigkeiten zu umgehen und wie mit einfachen Hilfsmitteln Apparate zu konstruieren sind, die den Anforderungen an Genauigkeit für die Schule vollauf genügen.“

73. Photogrammetrische Erzeugnisse im Unterricht.

Einfache Aufnahmen aus der Luft, besonders schräg nach unten gerichtete (Ziff. 41), haben sich als wertvolles neues Anschauungs- und Unterrichtsmittel erwiesen. Weiteres wolle man entnehmen einer sehr eingehenden Abhandlung über den umfangreichen Stoff von Dr. Ing.

EWALD: „Das Luftbild im Unterricht“, Bild und Schule, Heft 1 von 1924, Verlag Ferdinand Hirt in Breslau, Königsplatz 1, in welcher auch 32 Musteraufnahmen dargestellt sind und weitere Literatur angegeben ist.

Reliefs. Die Beschreibung derselben erfolgte bereits unter Ziff. 49 und 71. Durch Erlaß vom 31. 3. 1926 IV. 3705 empfiehlt der Minister für Handel und Gewerbe, Berlin W 9, Leipziger Str. 2, den Leitern und Lehrern der Fach- und Berufsschulen die Einführung der stereophotogrammetrischen Reliefbilder bei der Erteilung des hygienischen Unterrichts.

Die Deutsche Hochbild-Gesellschaft m. b. H., München, Rheinbergerstraße 5, erhielt Bestellungen auf Reliefs vom Preußischen Ministerium für Volkswohlfahrt, von der Heeres-Sanitätsinspektion, von Kreiswohlfahrtsstellen, von städtischen Gesundheitsämtern, von hygienischen Universitätsinstituten, von Krankenkassenverbänden, von Gewerbeaufsichtsämtern, vom Zentralkomitee zur Bekämpfung der Tuberkulose, von der Deutschen Gesellschaft zur Bekämpfung der Geschlechtskrankheiten und von Schulen aller Art.

Die Kartographische Relief-Gesellschaft m. b. H., München, Ludwigstraße 8, verfertigt Kartenreliefs, und zwar hauptsächlich für den erdkundlichen Unterricht an Schulen. Die Schulverwaltung von Berlin hat beschlossen, allen ihren nahezu 800 Schulen eine Serie von sechs besonders geeigneten Typenreliefs zugänglich zu machen.

74. Photogrammetrie als Lehrfach ist eingeführt bei einigen Hochschulen. An einzelnen Baugewerkschulen wird beim Lehrgang für Vermessungstechniker auch eine Unterweisung über Luftbildwesen erteilt.

Das Selbststudium ist mühsam und kostspielig, weil die Literatur übergroß ist; geeignete Lehrbücher noch nicht vorhanden und praktische Arbeiten unerläßlich sind. Zu empfehlen ist Fühlungnahme mit den unter Ziff. 30, 42, 47, 56, 60, 64, 66 und 75 genannten Stellen, sowie mit der „Internationalen Gesellschaft für Photogrammetrie“. Von ihrer Sektion Deutschland ist

1. Vorsitzender: Oberregierungsrat v. LANGENDORFF, Berlin W 30, Heilbronner Str. 2,

1. Schriftführer: Regierungsrat O. KOERNER, Berlin-Halensee, Karlsruher Str. 1.

75. Die Bildstelle des Preußischen Ministeriums für Handel und Gewerbe, Berlin W 9, Leipziger Str. 2 — Leiter Dr. Ing. EWALD — wurde eingerichtet am 5. Mai 1926 für folgende Aufgaben: Arbeiten im Luftbildwesen zur Förderung und Verbreitung des Luftbildgedankens, Fortführung des Luftbildarchivs und der Bildsammlung, Bearbeitung des Bildwesens für die staatlichen Baugewerkschulen und im weiteren Verfolg für sämtliche dem Handelsministerium unterstehenden Unterrichtsanstalten.

Von dem Material der Bildstelle seien genannt:

Diapositivsammlung: 3500 Aufnahmen von Bauwerken aller Art vom In- und Auslande, 3000 Aufnahmen nach Luftaufnahmen in Deutschland,

Luftbildarchiv: 4000 Luftaufnahmen,

Raumbildersammlung: 100 Raumbilder nach Luftaufnahmen, dazu ein Dutzend Stereoskope,

fünf Sammlungen von Luftbildern (Berlin, Schlesien, Provinz Sachsen, Mark Brandenburg, Thüringen),

vierzehn Verleihmappen (Berlin, Potsdam, Dörfer in den Provinzen Brandenburg und Sachsen, die deutsche Stadt, Vom Luftbild zur Karte I und II, Geographische Grundbegriffe I und II, das deutsche Wattenmeer im Luftbild, deutsche Seebäder im Luftbild, deutsche Küsten und Inseln im Luftbild, Spitzbergen und das Luftbild im Dienste des Reiseverkehrs),

Sammlungen von Literatur, Negativen und Ausstellungsmaterial.

Das Material darf von sämtlichen Lehranstalten, wissenschaftlichen Instituten und Vereinigungen, von Luftfahrverbänden und ähnlichen Vereinen entliehen werden, teils kostenlos, teils gegen eine geringe Gebühr.

76. Schlußwort. Die Zusammenstellung der vorbeschriebenen Ergebnisse auf dem Gebiete der Photogrammetrie wurde ermöglicht durch das Entgegenkommen von Behörden, Gesellschaften, Firmen und Persönlichkeiten, welche sich mit der Photogrammetrie beschäftigen; sie sind an den bezüglichen Stellen der Arbeit benannt worden. Leider war es nicht möglich, alle dem Verfasser mitgeteilten Ergebnisse besonders zu beschreiben; man wolle das entschuldigen im Hinblick auf den verfügbaren Raum und den Zweck dieser Arbeit: Darstellung des gegenwärtigen Standes der Photogrammetrie und ihrer Bedeutung für Wissenschaft und Technik.

Wenn es dem Verfasser gelungen sein sollte, sich seiner Aufgabe zur Zufriedenheit des Lesers zu entledigen, so hätte die Photogrammetrie ihm außer seinen unter Ziff. I 94 erwähnten angenehmen Erinnerungen noch eine weitere Freude beschert.

Verfasser schließt mit der Bitte, an dieser Stelle allen danken zu dürfen, die ihm ihre Erfahrungen und ihr Material so freundlich zur Verfügung gestellt haben.

Das Rhenium.

Von **Ida** und **Walter Noddack**.

Mit 5 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Geschichte.	334
II. Problemstellung	336
III. Prognose.	337
a) Physikalische Eigenschaften	338
b) Chemische Eigenschaften	339
c) Häufigkeit	342
d) Vorkommen	344
IV. Versuche bis zum Existenzbeweis des Elementes 75	345
a) Chemische Vorproben zur Auswahl von Mineralien.	345
b) Die Anreicherungsverfahren	346
c) Methoden zum Nachweis des Elementes 75	348
1. Chemische Methoden	348
2. Physikalische Methoden	349
d) Untersuchte Mineralien	349
1. Platinerz	349
2. Oxydische Mineralien.	351
3. Sulfidische Mineralien	353
V. Neuere Untersuchungen.	354
a) Platinerz.	355
b) Columbite	357
c) Tantalite.	358
d) Titano-Niobate und -Tantalate	358
e) Silikate	359
1. Zirkone	359
2. Gadolinite.	361
3. Orthite	363
f) Zusammenfassung.	364
VI. Reindarstellung des Rheniums	365
VII. Eigenschaften des Rheniums	368
a) Geochemische Eigenschaften	368
b) Physikalische Eigenschaften	370
c) Chemische Eigenschaften	372

I. Geschichte.

Die Entdeckungsgeschichte der chemischen Elemente kann wohl mit Recht als eines der interessantesten Kapitel der anorganischen Chemie bezeichnet werden. Man könnte an ein Bergwerk denken, das zuerst seine Gaben in verschwenderischer Fülle dem Bearbeiter spendet, das im Laufe der Zeit verarmt und fast verlassen wird; neue Methoden fördern dann wieder neue Schätze zutage, an die Stelle des mühelosen Sammelns tritt die harte Arbeit des Suchens, bis schließlich der Boden sich fast erschöpft hat und seine letzten kargen Schätze nur nach mühevoller und ausdauernder Bearbeitung freigibt.

So wurden die meisten der chemischen Elemente in schneller Reihenfolge im ersten Drittel des 19. Jahrhunderts entdeckt. Der glanzvolle Aufstieg und die Ausbreitung der Chemie in jener Zeit brachten den Forschern täglich neue Mineralien in die Hände, und wenige charakteristische Reaktionen entschieden oft die Anwesenheit eines neuen Elementes. Die meisten der damals aufgefundenen Elemente sind, wie wir heute wissen, recht häufig. Nur einige sind so selten, daß man die analytische Kunst ihrer Entdecker bewundern muß (z. B. das Palladium und das Rhodium).

Etwa um 1830 ließ die Flut der wirklichen Neuentdeckungen nach, nicht aber die Bekanntgabe der Auffindung angeblich neuer Grundstoffe. Man kann in der chemischen Literatur seit dieser Zeit leicht 100 Angaben finden, in denen von neuen Elementen die Rede ist, die dann ein kurzes Dasein fristeten und spurlos wieder aus der Geschichte der Chemie verschwanden.

Während die erste Epoche hauptsächlich Zufallsentdeckungen gebracht hatte, gaben in der folgenden Zeit BUNSEN und KIRCHHOFF in der Spektralanalyse ein neues Mittel zur Aufsuchung seltener Stoffe. Es begann ein eifriges Suchen nach neuen Elementen, das auch in kurzer Zeit manchen Erfolg hatte. Mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckten BUNSEN und KIRCHHOFF das Rubidium und das Cäsium, LECOQ das Gallium, REICH und RICHTER das Indium und CROOKES das Thallium.

Die Aufstellung des periodischen Systems der Elemente durch MENDELEJEFF und LOTHAR MEYER im Jahre 1869 legte der bisher scheinbar schrankenlosen Entdeckungsmöglichkeit Zügel an. Die Elemente reiheten sich zu Perioden zusammen, Lücken wurden sichtbar, und die Prophezeiung noch fehlender Elemente wurde möglich (MENDELEJEFF gab die Eigenschaften der später entdeckten Elemente Scandium, Gallium und Germanium an).

An einer Stelle des periodischen Systems gab es noch keine Grenzen, nämlich bei den Erden. Hier kamen durch feinere Trennungsmethoden immer neue Glieder ans Licht, ohne daß bei der großen Ähnlichkeit der

einzelnen miteinander ein Ende abzusehen war. Natürlich gab es auch hier echte und falsche Entdeckungen.

Hier setzte schließlich die Einführung der Ordnungszahlen (RUTHERFORD, MOSELEY) eine Grenze. Sie zeigte, daß die Zahl der noch vorhandenen Lücken nur mehr gering war; es fehlten nur noch sechs Elemente mit den Ordnungszahlen 43, 61, 72, 75, 85 und 87. Das Element 72, das sich trotz seiner Häufigkeit hinter dem ihm nahe verwandten Zirkon bisher verborgen hatte, wurde nun mit Hilfe der Röntgenspektroskopie gefunden.

Die beiden Elemente 85 und 87 stehen zwischen radioaktiven Elementen. Es besteht daher die Möglichkeit, daß sie selbst radioaktiv oder instabil sind.

61 konnte hinter der Fülle der anderen Erden verborgen sein.

Das interessanteste Problem war die Lücke unter dem Mangan, das Fehlen der Elemente 43 und 75. Es ist daher natürlich, daß diese Elemente viel gesucht wurden, sowohl auf chemischem wie auf röntgenspektroskopischem Wege. Die Zahl derartiger Arbeiten nahm erst ab, als man erkannte, daß weder chemische noch physikalische Methoden irgendeinen Anhalt für das Vorkommen dieser Ekamangane in der Erdrinde lieferten¹. An die Stelle des Suchens traten nun Spekulationen, die die Nichtexistenz dieser Elemente zeigen wollten.

Im Juni 1925 veröffentlichten Verfasser gemeinsam mit O. BERG ihre Untersuchungen², die zum Nachweis der Ekamangane geführt hatten. Sie gaben den neuen Elementen die Namen Masurium (43) und Rhenium (75). Die beiden Elemente wurden aus Platinerzen und aus Erdenmineralien durch langwierige chemische Anreicherungsverfahren gewonnen und durch ihr Röntgenspektrum identifiziert. Inzwischen ist es Verfassern gelungen, das eine dieser beiden neuen Elemente, das Rhenium, in Form seines Oxydes rein darzustellen³.

Im Oktober 1925 gaben HEYROWSKY und DOLEJZEK⁴ einerseits, DRUCE und LORING⁵ andererseits an, daß sie das Element 75 ebenfalls gefunden hätten, und zwar als Begleiter des Mangans. Die von diesen Forschern dem Element 75 zugeschriebenen Eigenschaften sind denen des Mangans außerordentlich ähnlich. Eine Reindarstellung oder Anreicherung ist ihnen bisher nicht gelungen. Verfasser sind nach Wiederholung der Versuche von HEYROWSKY und DOLEJZEK, DRUCE und LORING zu der Überzeugung gekommen, daß diese vier Forscher in ihren

¹ Vgl. die Zusammenfassung von M. HERSZFINKIEL, C. r. 1927, S. 968.

² NODDACK, W., TACKE, J., BERG, O.: Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 19, 400 1925; Naturwiss. 13, 567.

³ NODDACK, J. und W.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 125, 264, 1927.

⁴ HEYROWSKY und DOLEJZEK: Nature 1925, S. 782.

⁵ DRUCE und LORING: Chem. News 131, 273.

Präparaten keine Spur des Elementes 75 nachgewiesen haben. Über die Gründe, die zu dieser Überzeugung führten, ist mehrfach ausführlich berichtet worden¹.

II. Problemstellung.

Wenn man den Entschluß gefaßt hat, ein unbekanntes Element — oder in diesem Falle sogar zwei — zu finden, so geht man gewöhnlich mit frischem Mute und unbeschwert durch die Arbeiten aller Vorgänger an seine Aufgabe. Man durchforscht alle verdächtigen Substanzen nach bestem Können und findet mit Sicherheit auch bald Reaktionen, die auf die Anwesenheit eines unbekanntes Elementes hinzuweisen scheinen. Man probiert und hofft, man vergleicht, ist enttäuscht; hundertmal glaubt man seiner Sache sicher zu sein. Dann aber setzt die Bremse der eigenen Kritik ein, und man findet meist, daß das Neue im eigenen Unwissen oder manchmal auch in der beschränkten menschlichen Kenntnis der Chemie begründet ist. So wird es vielen vor uns ergangen sein, und so erging es auch uns. Es hat lange gedauert, bis wir merkten, daß die Auffindung der Ekamangane, wenn man sie erzwingen wollte, nicht das Geschenk einer glücklichen Stunde sein würde.

Die Mißerfolge des Suchens nach den Ekamanganen konnten drei Gründe haben:

1. die beiden Elemente könnten auf der Erdoberfläche nicht existieren;
2. sie könnten in ihren chemischen Eigenschaften anderen bekannten Elementen so ähnlich sein, daß sie sich trotz ziemlich großer Häufigkeit hinter diesen verborgen hielten, wie etwa das Hafnium hinter dem Zirkon;
3. die beiden fehlenden Grundstoffe könnten in der Erdrinde so selten sein, daß sie sich bisher jeder Nachforschung entzogen.

Die erste Ansicht ist als Spekulation mehrere Male ausgesprochen worden. Die zweite dürfte den meisten bekannt gewordenen Arbeiten über die Ekamangane zugrunde gelegen haben.

Die dritte Ansicht war unseres Wissens noch nicht zur Grundlage einer Forschung nach den Elementen 43 und 75 gewählt worden. Sie erschien uns als die wahrscheinlichste.

Wenn aber die Ekamangane in so kleiner Menge in den Mineralien der Erde vorkommen, so mußte man sie weitgehend chemisch anreichern, damit sie durch chemische und physikalische Reagentien erkennbar wurden.

Diese Anreicherung aus der Menge der bekannten Elemente war nur denkbar, wenn man die Eigenschaften, und zwar besonders die analytisch wichtigen Eigenschaften, der unbekanntes Stoffe so genau voraus sagte, daß eine weitgehende Abtrennung der anderen Elemente mög-

¹ NODDACK, W. und J.: Zeitschr. f. angew. Chem. **40**, 250. 1927. — Dieselben: Die Metallbörse **16**, 2129 und 2633 (1926). — Dieselben: Continental Metallurgical & Chemical Engineering **1**, 109 (1926).

lich war. Die erste Aufgabe einer systematischen Untersuchung über die Elemente 43 und 75 war also die Prognose ihrer Eigenschaften.

III. Prognose.

Eine Vorausbestimmung der Eigenschaften unbekannter Elemente kann auf zwei Wegen erfolgen, die wir als den mathematischen und den komplexen Weg bezeichnen möchten. Der mathematische Weg fußt auf der Kontinuität der zahlenmäßig bekannten Größen innerhalb des periodischen Systems und dürfte wohl unanfechtbar sein; der komplexe Weg mittelt nicht zwischen Zahlengrößen, sondern mehr summarisch zwischen Beobachtungen von Erscheinungen, also zwischen Empfindungsgrößen. Da sich aber jede Empfindungsgröße aus einem Komplex von Einzelempfindungen zusammensetzt, die sich nicht voneinander trennen lassen, und der Beobachter je nach seiner Einstellung der einen oder der anderen Einzelempfindung mehr Gewicht beilegt, so wird auch das Resultat der Mittelwertbildung bei verschiedenen Forschern ein verschiedenes sein; die Richtigkeit des Schlusses läßt sich nur nachträglich an der Erfahrung prüfen.

Die beiden Elemente mit den Atomnummern 43 und 75 sind höhere Homologe des Mangans, 43 steht zwischen Molybdän und Ruthenium, 75 zwischen Wolfram und Osmium. Die nächstliegende Art, die Eigenschaften beider Elemente mathematisch vorauszubestimmen, wäre die einer Interpolation zwischen den Eigenschaften der umliegenden Elemente. Bekanntlich hat MENDELEJEFF eine derartige Vorausbestimmung von Eigenschaften erfolgreich beim Scandium, Gallium und Germanium ausgeführt¹. Hierfür sind aber zwei Bedingungen notwendig. Zunächst müssen für jedes unbekanntes Element alle umliegenden Elemente bekannt sein, weiterhin muß sich für jede interpolierbare Eigenschaft bei den Nachbar-elementen eine Maßzahl angeben lassen. Diese beiden Bedingungen waren für die Ekamangane nicht erfüllt. Beim Element 43 waren das darüberstehende Mangan und die seitlichen Nachbar-elemente Mo und Ru bekannt, dagegen fehlte das höhere Homologe 75. Bei dem Element 75 waren nur die seitlichen Nachbar-elemente W und Os bekannt, das niedere Homologe 43 und das höhere 93 waren beide unbekannt. Außerdem waren Maßzahlen für die uns am meisten interessierenden Eigenschaften auch bei den bekannten Nachbar-elementen nur in sehr beschränktem Maße gegeben. Wir mußten uns darauf beschränken, einige zahlenmäßige Angaben von Eigenschaften, besonders bei dem hier in Frage kommenden Element 75, aus denen der seitlichen Nachbarn zu errechnen und die übrigen Eigenschaften komplex zu inter-

¹ So ermittelte er das Atomgewicht des Ge (Eksilicium) als Mittel zwischen den Atomgewichten von Si, Sn, Zn und Se

$$= \frac{1}{4}(283 + 118,7 + 65,4 + 79,2) = 72,9$$

in guter Übereinstimmung mit dem später gefundenen Werte Ge = 72,5.

polieren. Wir wollen im folgenden auf einige physikalische, chemische und geologische Eigenschaften des Elementes 75 näher eingehen und die Eigenschaften bringen, wie wir sie vor der Auffindung dieses Elementes interpolierten¹.

a) Physikalische Eigenschaften.

Die Kernladung 75 des zwischen dem Wolfram und dem Osmium fehlenden Elementes erlaubt eine recht genaue Interpolation der Wellenlängen seiner Röntgenserien mit Hilfe der MOSELEYSCHEN Kurven. In Tabelle 1 sind die berechneten Wellenlängen der stärksten Linien der L-Serie wiedergegeben².

Tabelle 1. Vorausberechnete Wellenlängen der L-Serie des Elementes 75.

L-Serie	L-Serie
$\alpha_1 = 1,4306 \text{ \AA}$	$\beta_1 = 1,2355 \text{ \AA}$
$\alpha_2 = 1,4406 \text{ ,,}$	$\beta_2 = 1,2041 \text{ ,,}$

Auf die Berechnung der Wellenlängen der K- und M-Serie wurde kein Wert gelegt, da nur die L-Serie als Reagenz der Anwesenheit des Elementes 75 benutzt wurde.

Da die Empfindlichkeitsgrenze der Röntgenspektalanalyse bei etwa 1 vT liegt, also Elemente, die in einem Gemisch in kleinerer Konzentration als 1 vT vorhanden sind, durch sie nicht mehr nachzuweisen sind, wäre eine Voraussage der „letzten Linien“ des Elementes 75 in seinem optischen Spektrum von besonderer Wichtigkeit gewesen, um durch diese Kenntnis eine wahrscheinlich weit höhere Empfindlichkeit zu erreichen. Diese Abschätzung ist aber zur Zeit nicht möglich, denn die Stellung des Elementes 75 zwischen dem sechswertigen Wolfram und den Elementen der Platingruppe läßt es zweifelhaft erscheinen, ob seine letzten Linien dem P- oder S-Term angehören, ob sie also Triplets oder Quartetts bilden. Man kann nur mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, daß sie in der Gegend zwischen 4000 und 3500 Å liegen werden.

Eine merkliche Radioaktivität des Elementes 75 im heutigen Sinne ist nicht zu erwarten, da es zwischen stabilen Elementen steht, und für die Verteilung der wenigen radioaktiven Elemente zwischen Wasserstoff und Blei keine Regeln bekannt sind.

Ebensowenig läßt sich etwas Sicheres über seine Isotopenverhältnisse aussagen.

Seine Stellung in der Nähe der Eisen-Platingruppe macht es wahrscheinlich, daß sich sowohl das Element wie seine Verbindungen durch einen merklichen Paramagnetismus auszeichnen werden.

¹ NODACK, W. und TACKE, J.: Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 19, 400. 1925; TACKE, J.: Zeitschr. f. angew. Chem. 38, 1157. 1925.

² BERG, O. und TACKE, J.: Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 19, 408. 1925; vgl. auch BERG, O.: Zeitschr. f. techn. Physik 6, 599. 1925.

Das Atomgewicht des Elementes 75 muß zwischen dem des Wolframs (184) und dem des Osmiums (191) liegen, also wahrscheinlich in der Nähe von 187. Eine genauere Abschätzung verbietet sich durch die Unkenntnis seines Isotopengemisches. Seine Dichte wird, da es nahe vor dem Minimum des Atomvolumens bei Osmium steht, etwa = 21 sein.

Interessant ist die Höhe des Schmelzpunktes. Das vor dem Element 75 stehende Wolfram hat mit 3600° abs. den höchsten Schmelzpunkt aller bekannten Schwermetalle. Es besteht die Möglichkeit, daß der Schmelzpunkt des Elementes 75 noch ein wenig höher liegt als der des Wolframs, doch ist der Verlauf der Schmelzpunktkurve in den Horizontalreihen des periodischen Systems ein so unregelmäßiger, daß wir den Schmelzpunkt von 75 vorläufig als Mittel zwischen dem des Wolframs (3600° abs.) und dem des Osmiums (2800° abs.) zu 3200° abs. ansetzen wollen. In Tabelle 2 sind die physikalischen Eigenschaften der Elemente W, 75 und Os mit Ausnahme der Wellenlängen ihrer Spektrallinien zusammengestellt.

Tabelle 2. Übersicht einiger physikalischer Eigenschaften der Elemente W, 75 und Os.

	W	75	Os
Kernladung	74	75	76
Radioaktivität	—	—	—
Isotopen	—	—	—
Magnetismus	paramagn.	paramagn.	paramagn.
Atomgewicht	184	187	191
Dichte	19,1	21	22,4
Schmelzpunkt	3600° abs.	3200° abs.	2800° abs.

b) Chemische Eigenschaften.

Entsprechend seiner Stellung in der siebenten Gruppe des periodischen Systems muß das Element 75 sieben verschiedene Wertigkeitsstufen besitzen. Ein Vergleich der Reihe Mn, 43, 75 mit den Nachbarreihen Cr, Mo, W und Fe, Ru, Os zeigt, daß mit steigendem Atomgewicht die höheren Wertigkeitsstufen immer stabiler werden; es werden also auch beim Element 75 die höchsten Stufen, die sechste und siebente, den stabilsten Charakter besitzen. Wir wollen uns kurz mit den einzelnen Stufen beschäftigen.

In der einwertigen Stufe sind weder beim W noch beim Os Verbindungen bekannt, und es erscheint daher unwahrscheinlich, daß das Element 75 stabile Verbindungen dieser Stufe besitzt.

Zweiwertiges W ist fast nur in Form von Halogenverbindungen untersucht worden (WCl_2 , WBr_2 und WJ_2). Diese Verbindungen haben mit steigendem Atomgewicht der Halogene eine vom Gelb ins Braun und Schwarz gehende Farbe; sie sind feste Körper und reagieren

mit Wasser schnell unter Oxydation. Das Oxyd WO , seine elektrolytischen Eigenschaften und etwaige Salzlösungen der zweiten Wertigkeitsstufe sind noch nicht genau untersucht. Beim Os kennt man ebenfalls einige Halogenverbindungen, die vielleicht dem Os^{II} angehören, wie $OsCl_2$ und das tiefgrüne OsJ_2 , außerdem wird mehrfach das schwarze OsO als ein in Säuren unlöslicher Körper beschrieben, doch fehlen auch hier noch quantitative Ergebnisse. Man darf annehmen, daß 75^{II} gleichfalls Verbindungen mit Halogenen und Sauerstoff bildet, die aber recht unbeständig gegen Wasser sind und analytisch vorläufig keine Bedeutung besitzen.

Die dritte Wertigkeitsstufe läßt sowohl beim W wie beim Os eine Anzahl ziemlich stabiler Verbindungen erkennen. Vor allem sind die komplexen Halogendoppelsalze des W und die Halogen- und Cyandoppelverbindungen des Os erforscht worden. Auch das Element 75 dürfte sich in dieser Stufe durch eine Reihe von Halogen- und Cyanverbindungen auszeichnen.

Vierwertige Wolfram- und Osmiumverbindungen sind gut bekannt und vielfach untersucht worden. Von W kennt man WCl_4 , WJ_4 und WO_2 , vom Os $OsCl_4$ und OsO_2 , außerdem noch eine Reihe von Komplexsalzen. Es ist wohl anzunehmen, daß auch das Element 75 viele Verbindungen dieser Stufe bildet. So dürfte $(75)O_2$ ähnlich dem WO_2 und OsO_2 ein dunkler Körper sein, der bei Reduktion höherer Oxydationsstufen in wässriger Lösung entsteht, doch läßt sich hier keine Reaktion voraussetzen, die analytisch ein besonderes Interesse böte.

Vom fünfwertigen Wolfram ist eine ganze Reihe wohlcharakterisierter Verbindungen bekannt, vor allem die Halogenverbindungen WCl_5 und WBr_5 , außerdem Doppelsalze der Oxychloride, der Oxyrhodanides und -cyanides. Unter den Sauerstoffverbindungen spielt der dreiwertige Komplex WO eine Rolle. Ebenso zeigt Os^V einen großen Reichtum sowohl an Verbindungen mit Halogenen und mit Cyan wie an basischen Salzen. Auch das Element 75 wird viele Verbindungen dieser Stufe bilden. In ihr dürfte sich wohl auch schon der Säurecharakter des Oxydes $(75)_2O_5$ zeigen, so daß Salze der Form $R^I(75)O_3$ existenzfähig sein werden.

Wir haben uns mit den fünf niedrigeren Oxydationsstufen nur kurz beschäftigt, da die Nachbarelemente zeigen, daß die niedrigeren Wertigkeitsstufen bei Gegenwart von Wasser leicht oxydieren. So erschien es uns wahrscheinlich, daß wir bei der chemischen Analyse das Element 75 fast stets in Form seiner höchsten Wertigkeitsstufen vor uns haben würden, mit denen wir uns nun eingehender befassen wollen.

Bei den Elementen Cr, Mo, W ist das Trioxyd XO_3 der sechsten Wertigkeitsstufe das stabilste, und sein thermischer Existenzbereich wächst vom Cr zum W. Die Farbe geht vom Rot bei CrO_3 zum Weiß bis Gelb bei MoO_3 zurück; WO_3 ist wieder gelb, wahrscheinlich infolge

einer Polymerisation. Die Salze $X_2^I CrO_4$ sind gelb, die Salze $X_2^I MoO_4$ und $X_2^I WO_4$ farblos, doch liegt der Beginn der Absorption bei den Molybdaten bei etwa 3800 Å, bei den Wolframaten bei 3500 Å. Man beobachtet also sowohl bei den Oxyden wie bei den Salzen im allgemeinen ein Verblassen der Farbe mit steigendem Atomgewicht. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, die Salze der Erdalkalien und die der Schwermetalle dagegen schwer löslich. Beim Mn ist das freie Oxyd MnO_3 unbekannt, seine Salze sind dunkelgrün. Für ihre Löslichkeit gilt dasselbe wie bei der Reihe Cr, Mo, W. In der Reihe Fe, Ru, Os sind die Oxyde FeO_3 , RuO_3 und OsO_3 in freiem Zustande nicht bekannt. Dagegen sind die entsprechenden Salze $X_2^I FeO_4$ (rot), $X_2^I RuO_4$ (gelbbraun) und $X_2^I OsO_4$ (grün) existenzfähig. Auch hier zeigt sich ein Verblassen der Farbe mit steigendem Atomgewicht.

Wir nehmen an, daß in der Reihe Mn, 43, 75 die Verhältnisse ähnlich liegen und das Element 75 ein gelbes Oxyd $(75)O_3$ von gewisser Stabilität besitzt, daß seine Alkalisalze wasserlöslich und hellgelb oder farblos sind. Die Halogenverbindungen $(75)Hal_6$ dürften existieren, ihre Schmelz- und Siedepunkte lassen sich aus denen der entsprechenden Wolfram- und Osmiumverbindungen interpolieren, doch sind sie analytisch von geringem Interesse. In salzsaurer Lösung wird das Oxyd $(75)O_3$ Oxychloride bilden, vielleicht von der Formel $(75)O_2Cl_2$, die farblos oder gelb und in Salzsäure leicht löslich sind.

Besonderes analytisches Interesse haben die Sulfide des Elementes 75. Molybdän und Wolfram bilden Sulfide MoS_3 und WS_3 . Vom Ruthen und Osmium sind Sulfide der sechsten Stufe nicht bekannt, da die in Wasser gelösten Verbindungen dieser Elemente durch Schwefelwasserstoff reduziert werden und dann niedere Sulfide ausfallen. Wir nehmen an, daß auch das Element 75 kein Sulfid der Formel $(75)S_3$ bildet, daß aber bei genügender Einwirkung von Schwefelwasserstoff ein niedrigeres Sulfid, vielleicht $(75)_2S_3$ oder $(75)S_2$ entstehen und ausfallen wird. Dieses Sulfid dürfte eine nur geringe Löslichkeit in Schwefelalkalien haben und analog den Sulfiden von Mo, W, Ru und Os unlöslich in Salz- und Schwefelsäure sein. Das Mangan steht in seinem chemischen Verhalten in den höheren Oxydationsstufen dem Element 75 zu fern, als daß man es zu Vergleichen heranziehen könnte.

In der siebenten Wertigkeitsstufe muß das Element 75 ein Oxyd $(75)_2O_7$ bilden. Das analoge violette Oxyd des Mangans Mn_2O_7 ist höchst unbeständig. Es ist zu erwarten, daß das Heptoxyd des Elementes 75 ziemlich beständig sein wird, da die thermischen Existenzbereiche der höchsten Oxyde in den Reihen Cr, Mo, W und Fe, Ru, Os mit steigendem Atomgewicht stark zunehmen. Seiner chemischen Formel entsprechend müßte das Oxyd $(75)_2O_7$ monokline oder triklone Nadeln bilden, die nach der Regel vom Verblassen der Farbe in der Homologenreihe farblos sein sollten.

Die höchsten Oxyde der Metalle in der Umgebung des Elementes 75 besitzen alle eine ausgesprochene Sublimierbarkeit; man muß diese Eigenschaft daher auch dem Oxyd $(75)_2O_7$ zuschreiben. In der Tabelle 3 sind die Eigenschaften der höchsten Oxyde einiger Elemente in der Umgebung des Elementes 75 wiedergegeben. Man erkennt, daß die Schmelzpunkte und Siedepunkte der höchsten Oxyde in den Reihen V, Nb, Ta

Tabelle 3. Einige Eigenschaften der höchsten Oxyde der Nachbarlemente des Elementes 75.

<p>V V_2O_5 Smp. $660^\circ C$ flüchtig $> 1200^\circ C$ Farbe braungelb</p>	<p>Cr CrO_3 Smp. $196^\circ C$ flüchtig $> 200^\circ C$ Farbe dunkelrot</p>	<p>Mn Mn_2O_7 Smp. $-25^\circ C$ flüchtig $> 4^\circ C$ Farbe rotviolett</p>	<p>Fe FeO_4 unbekannt</p>
<p>Nb Nb_2O_5 Smp. — flüchtig — Farbe kalt weiß, heiß gelb</p>	<p>Mo MoO_3 Smp. $791^\circ C$ flüchtig $> 500^\circ C$ Farbe kalt weiß, heiß gelb</p>	<p>43 X_2O_7 Smp. $350^\circ C$ flüchtig $> 250^\circ C$ Farbe hell (gelb bis rosa)</p>	<p>Ru RuO_4 Smp. $22,5^\circ C$ siedet $> 100^\circ C$ Farbe orange</p>
<p>Ta Ta_2O_5 Smp. — flüchtig — Farbe weiß</p>	<p>W WO_3 Smp. $1800^\circ (?) C$ flüchtig $> 1300^\circ C$ Farbe gelb</p>	<p>75 X_2O_7 Smp. $600^\circ C$ flüchtig $> 400^\circ C$ Farbe weiß</p>	<p>Os OsO_4 Smp. $55^\circ C$ siedet $> 100^\circ C$ Farbe weiß</p>

und Cr, Mo, W mit dem Atomgewicht steigen; in der Gruppe Fe, Ru, Os ist das Oxyd FeO_4 unbekannt, bei RuO_4 liegt der Siedepunkt etwas höher als bei OsO_4 . Für das höchste Oxyd des Elementes 75 ergibt sich ein Schmelzpunkt von etwa 600° , und wahrscheinlich ist bei 400° schon eine merkliche Sublimation erkennbar. Die Salze der Säure $H(75)O_4$ werden ähnliche Eigenschaften wie die Permanganate haben, d. h. die Salze der Alkalien werden leichtlöslich in Wasser, die der Erdalkalien und Schwermetalle werden wie beim Mangan ziemlich löslich in Wasser sein.

Das Sulfid $(75)_2S_7$ dürfte bei Gegenwart von Wasser hydrolysieren. Schwefelwasserstoff wird die Lösungen der Salze $RI(75)O_4$ reduzieren und schließlich dasselbe Sulfid fallen wie aus den Salzlösungen des Typus $Re^I_2(75)O_4$.

c) Häufigkeit.

Der Anteil der einzelnen chemischen Elemente am Aufbau der Erdkruste ist ein sehr verschiedener. Während etwa zehn Elemente so häufig sind, daß sie zusammen 99 vH der uns bekannten Erdkruste bilden, sind

die anderen erheblich seltener. Diese verschiedene Häufigkeit der Elemente ist durch zwei Ursachen bedingt, erstens durch die uns noch unbekannt absolute Häufigkeit der Elemente im Weltraum und zweitens durch die Fraktionierung, die bei der Bildung der festen Erdoberfläche stattgefunden hat. Die zahlreichen Mineralanalysen vieler Jahrzehnte erlauben einen gewissen Schluß auf die Konzentration der Elemente in der uns erreichbaren Erdschicht zu machen¹. Abb. 1 zeigt eine Häufigkeitsabschätzung aller bekannten chemischen Elemente, wie sie sich aus den Angaben vieler Autoren ergibt. Die Abszisse enthält die Ordnungszahlen der Elemente, die Ordinate die Logarithmen ihrer Häufigkeiten, d. h. der Anteile an der Erdkrinde. Man darf den absoluten Angaben bei den einzelnen Elementen nicht zu großes Gewicht beilegen, da der Fortschritt unserer Kenntnis von der Zusammensetzung der obersten Erdschicht noch manche Änderung bringen wird, doch ist schon das

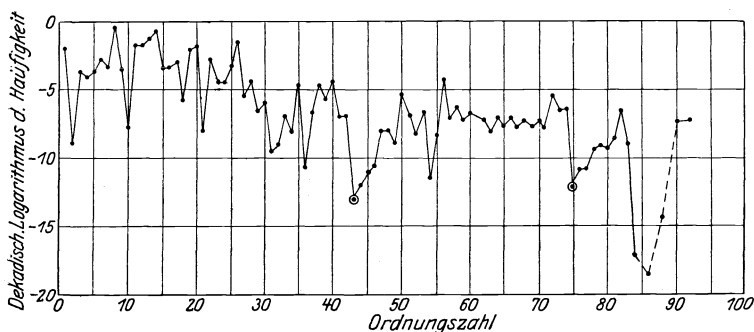


Abb. 1. Häufigkeit der chemischen Elemente in der Erdkrinde.

heutige Bild von Interesse. Es zeigt deutlich die von HARKINS aufgestellte Regel, daß die geradzahigen Elemente im allgemeinen häufiger sind als die ungeradzahigen, und zwar scheint jedes ungeradzahige etwa zehnmal seltener zu sein als das folgende geradzahige. Diese Regel besitzt einige Ausnahmen, so sind z. B. die geradzahigen Edelgase entschieden seltener als die auf sie folgenden Alkalien; doch hat sich die Regel in vielen anderen Fällen bewährt, wie z. B. bei der Häufigkeit der seltenen Erden², so daß wir glaubten, sie auch für unsere Betrachtungen über die Häufigkeit der Ekamangane in Anspruch nehmen zu können. Die Nachbarn des Elementes 75 (W und Os) haben eine sehr verschiedene Häufigkeit. Man kann die des W zu etwa 10^{-7} schätzen, während Os erheblich seltener ist. Einen Anhalt gibt der durchschnittliche Gehalt des Platinerzes an diesem Element. Die Platinerze enthalten etwa 1 vH Osmium. Setzt man die Häufigkeit des Platins zu 10^{-9} an, so kommt man für Os zu 10^{-11} . Es war nun die Frage, ob man

¹ Vgl. HARKINS, W. D.: Journ. of the Americ. chem. soc. 1, 856. 1917.

² Vgl. GOLDSCHMIDT, V. M.: Videnskap. Skr. I, Nr. 5. 1924.

das ungeradzahlige Element 75 in bezug auf seine Häufigkeit dem W oder dem Os zuordnen sollte. Zwei Gründe sprachen dafür, es dem Os zuzuordnen. Einmal hätte sich ein Element, das nur zehnmal seltener ist als W, schwerlich bisher der chemischen Forschung entzogen, zumal wenn seine Eigenschaften so charakteristische sind wie die des Elementes 75, und zum andern dürfte vielleicht das Verhältnis 75:Os ein ähnliches sein wie das Verhältnis Mn:Fe. Aus diesen Gründen nehmen wir an, daß das Element 75 etwa zehnmal seltener sein wird als Os, woraus sich seine Häufigkeit zu 10^{-12} berechnet.

Die Aussichten, ein derartig seltenes Element zu fassen, mußten außerordentlich abhängig sein von seinem geochemischen Verhalten. Befindet es sich überwiegend in einem an und für sich seltenen Mineral, wie etwa Osmium im Platinerz, so mußte es verhältnismäßig leicht sein, nach der Prognose das Element 75 aus ihm anzureichern. Ist es dagegen in der gesamten Erdrinde einigermaßen gleichmäßig verteilt, so mußte es verborgen bleiben, bis man einmal eine so markante Eigenschaft von ihm voraussagen konnte, wie etwa die Radioaktivität der Radioelemente es ist.

d) Vorkommen.

Bei genügend genauer Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Elementes 75 mußte es möglich sein, seinen Weg bei der Bildung der Erdrinde zu verfolgen und die Stellen vorauszusagen, an denen es sich vorzugsweise konzentriert hat. Dazu gehört aber eine so eingehende Kenntnis seiner Eigenschaften bei höheren Temperaturen, wie wir sie selbst bei gut bekannten Elementen kaum besitzen. Wir waren daher für die Voraussage des Vorkommens auf allgemeinere Betrachtungen angewiesen.

Aus der Prognose der chemischen Eigenschaften folgt, daß das Element 75 dem Osmium ziemlich ähnlich sein muß und sich nur durch seine noch größere Verwandtschaft zum Sauerstoff vor diesem unedelsten der Platinmetalle auszeichnet. Da nun Osmium in merklicher Menge in fast allen Platinerzen vorkommt, konnten wir erwarten, daß auch das Element 75 in Platinerzen vorhanden sein würde¹, allerdings in erheblich geringerer Menge als Osmium, da es seltener als dieses ist, und da seine größere Affinität zum Sauerstoff wahrscheinlich seinen Eintritt in das gediegene Platinerz ungünstig beeinflußt hat. Ein erheblicher Teil des in der Erdrinde enthaltenen Elementes 75 muß sich daher in oxydischer oder sulfidischer Form vorfinden. Da wir annahmen, daß die Verwandtschaft des Elementes 75 zum Sauerstoff größer ist als zum Schwefel, besonders bei höheren Temperaturen, wandten wir dem oxydischen Vorkommen unser besonderes Interesse zu. Wenn das Element etwa gleich-

¹ Vgl. auch die Voraussage von GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze II, Videnskap. Skr. I, 21. 1924.

mäßig in der Silikathülle der Erde verteilt ist, so war eine Aufsuchung wegen seiner geringen Konzentration hoffnungslos; es war daher unser Bestreben, Mineralien zu finden, in denen wenigstens eine gewisse Anreicherung stattgefunden hat.

Da wir kein Mineral angeben konnten, in dem eine Anreicherung des Elementes 75 allein zu erwarten ist, wählten wir solche oxydischen Vorkommen aus, in denen möglichst viele andere Elemente angereichert sind, die dem Element 75 ähnlich sind. Als vorzüglich konnte ein oxydisches Mineral gelten, in dem sich merkliche Mengen von Mo, W, Ru und Os gleichzeitig befinden. Wir untersuchten eine große Anzahl von Mineralien unter diesem Gesichtspunkte und fanden, daß die meisten oxydischen Mineralien sowohl Mo wie W, zum Teil in beträchtlicher Menge, enthalten, daß aber Ru und Os äußerst selten und dann nur in sehr kleiner Menge oxydisch vorkommen. Nur einige Gadolinite, Columbite und ein Titanerz (Rutil) enthielten neben relativ viel Mo und W auch Ru und Os oder doch eins von diesen beiden Elementen. Wir hielten daher diese Erdenmineralien für die aussichtsreichsten Stoffe zum Nachweis des Elementes 75 (ebenso des Elementes 43) und wandten uns trotz zahlreicher Mißerfolge immer wieder ihnen zu.

IV. Versuche bis zum Existenzbeweis des Elementes 75.

a) Chemische Vorproben zur Auswahl von Mineralien.

Wie oben angegeben, hielten wir das gleichzeitige Vorkommen der Elemente Mo, W, Ru und Os in einem Mineral für ein günstiges Anzeichen; wir prüften daher eine Reihe von oxydischen und sulfidischen Mineralien auf ihren Gehalt an diesen Elementen.

Molybdän. Zur Bestimmung des Molybdängehaltes wurden 100 g des gepulverten Minerals mit Königswasser zur Trockne gedampft, mit Salzsäure übergossen, erwärmt und filtriert. Der unlösliche Rest wurde mit Kaliumnitrat geschmolzen, die Lösung der Schmelze mit Salzsäure stark angesäuert und diese Lösung mit der ersten Aufschlußlösung vereinigt. Die Lösung wurde dann mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, um das in der salzsauren Lösung befindliche MoO_2Cl_2 in den Äther zu bringen. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, die zurückbleibende Substanz im Chlorwasserstoffstrom auf 250° erhitzt. Hierbei destilliert das leichtflüchtige $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ ab. Das Destillat wurde mit 5proz., an Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure übergossen, das ausgeschiedene MoS_3 abfiltriert, in Königswasser gelöst, zur Trockne gedampft, mit Salzsäure aufgenommen, mit Rhodankalium versetzt, erwärmt, mit Äther ausgezogen und der Molybdängehalt der roten ätherischen Lösung kolorimetrisch bestimmt.

Wolfram. 100 g gepulvertes Mineral wurden mit einem Gemisch von Kaliumhydroxyd und wenig Kaliumnitrat geschmolzen, die Schmelze

mit Wasser gekocht, die Lösung filtriert, mit konzentrierter NH_4Cl -Lösung versetzt und wieder filtriert. In die alkalische Lösung wurde Schwefelwasserstoff geleitet und dann mit konzentrierter Schwefelsäure stark angesäuert. Die ausgeschiedenen Sulfide wurden nach mehrtägigem Stehen abfiltriert, mit Salpetersäure oxydiert; der unlösliche Rückstand, der größtenteils aus WO_3 besteht, wurde mit Ammoniaklösung behandelt. Das WO_3 löst sich hierbei zu $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Die Lösung wurde filtriert, zur Trockne gedampft und der Rückstand (WO_3) geglüht und gewogen.

Ruthenium und Osmium. Das gepulverte Mineral (meist 1 kg) wurde mit Kaliumhydroxyd und Kalisalpeter geglüht, die Schmelze mit Wasser gelöst und filtriert. Zu der Lösung wurde Chlorammon zur Abscheidung der Kieselsäure gegeben und filtriert (Lösung A). Da der Chlorammonniederschlag, wie die Versuche ergaben, häufig etwas Osmium mitreißt, wurde er gewaschen, mit Schwefelammon übergossen und im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknet. Die trockne Masse wurde mit Königswasser erwärmt und die Lösung mit dem Destillat vereinigt (Lösung B). Die Lösungen A und B wurden vereinigt und aus ihnen alle Sulfide in alkalischer und saurer Lösung gefällt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Lösungen vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff mit einer kleinen Menge von Merkuronitratlösung zu versetzen, da das ausfallende HgS selbst sehr kleine Mengen anderer Sulfide, die sonst schwierig fallen, mitreißt. Alle Sulfide wurden dann im Wasserstoffstrom zur Entfernung des Schwefels und des Quecksilbers geglüht. Die reduzierte Substanz wurde mit Kaliumhydroxyd aufgeschlossen und in die warme Lösung Chlor geleitet. Hierbei destillieren OsO_4 und RuO_4 über. Sie wurden in Wasser aufgefangen, mit Hydrazinhydrochlorid reduziert, zur Trockne gedampft und der Rückstand im Sauerstoffstrom geglüht. Hierbei wird das OsO_2 in flüchtiges OsO_4 verwandelt, das RuO_2 bleibt zurück. Das Ruthenium kann direkt durch Wägung bestimmt werden. Das Osmiumtetroxyd wird in wenig Schwefelammonlösung aufgefangen, die Lösung im Wasserstoffstrom verdunstet und das Osmiumsulfid reduziert und gewogen.

Bei vorsichtiger Arbeit kann man, wie Vergleichsversuche zeigten, noch 0,2 mg Ruthenium und 0,5 mg Osmium in 1 kg Ausgangssubstanz sicher nachweisen.

b) Die Anreicherungsverfahren.

Durch die oben wiedergegebene Prognose der chemischen Eigenschaften war der Weg für die chemische Anreicherung des Elementes 75 aus Mineralien gegeben. — Um diese Anreicherung nicht bei diesem oder jenem Mineral ins Uferlose zu treiben, setzten wir uns eine Grenze durch folgende Überlegung:

Die Abschätzung der Häufigkeit hatte ergeben, daß das Element 75 etwa 10^{-12} der zugänglichen Erdoberfläche ausmachen müsse. Wir be-

rechneten nun bei jedem zu untersuchenden Mineral die im günstigsten Falle mögliche Konzentration des gesuchten Elementes aus dem Verhältnis seiner Häufigkeit zu der des Hauptbestandteiles des betreffenden Minerals unter der Annahme, daß das Element 75 einerseits und der Hauptbestandteil andererseits *nur* in *diesem* Mineral vorkämen. — Ein Beispiel sei am Columbit ausgeführt: Sein Hauptbestandteil, das Niob, hat eine ungefähre Häufigkeit von $5 \cdot 10^{-7}$, das Verhältnis 75: Nb wäre also $10^{-12} : 5 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-6}$. Da die vorhin genannte Annahme sicherlich nicht zutrifft, weil sowohl das Niob als auch das Element 75 noch in mehreren anderen Mineralien vorkommen, stellten wir uns die Aufgabe, daß noch ein zehnmal kleinerer Gehalt an 75, also 0,2 mg in 1 kg Columbit, nachgewiesen werden sollte. Die als Reagens verwendete Röntgenspektroskopie hat eine Empfindlichkeitsgrenze von etwa 1 vT. Daher mußte der Columbit einem solchen chemischen Anreicherungsverfahren unterworfen werden, das alles in 1 kg Mineral enthaltene Element 75 in etwa 0,2 g Substanz vereinigte. Ein derartiges Präparat mit einem Gehalt von etwa 1 vT des Elementes 75 mußte in seinem Röntgenspektrum die stärkste Linie α_1 der L-Serie des gesuchten Elementes erkennen lassen. — Wir wollen das Verhältnis

$$\frac{\text{Menge des Ausgangsminerals}}{\text{Menge des möglicherweise positiven Anreicherungsproduktes}}$$

den Anreicherungsfaktor für das betreffende Mineral nennen. In Tabelle 4 ist die Errechnung des notwendigen Anreicherungsfaktors auch

Tabelle 4. Übersicht über den vermutlichen Gehalt verschiedener Mineralien am Element 75.

1	2	3	4	5	6
Platinerz	Pt, Fe	Pt = 10^{-9}	10^{-3}	100 g	10^4
Molybdänglanz	MoS ₂	Mo = 10^{-7}	10^{-5}	1 g	10^3
Wolframit	FeWO ₄	W = 10^{-7}	10^{-5}	1 g	10^3
Columbit	Fe(NbO ₃) ₂	Nb = $5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,2 g	$5 \cdot 10^3$
Zirkon	ZrSiO ₃	Zr = 10^{-5}	10^{-7}	0,01 g	10^5
Tantalit	Fe(TaO ₃) ₂	Ta = $5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,2 g	$5 \cdot 10^3$
Monazit	CePO ₄	Ce = $6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,02 g	$5 \cdot 10^4$
Zinnstein	SnO ₂	Sn = $7 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,014 g	$7 \cdot 10^6$
Feldspat	KAlSi ₃ O ₈	Si = $2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-12}$	0,000005 g	$2 \cdot 10^9$

für einige andere Mineralien angegeben. Spalte 1 nennt das Mineral, Spalte 2 seine ungefähre Zusammensetzung (nur Hauptbestandteile), Spalte 3 die Häufigkeit des Hauptbestandteiles, Spalte 4 das Verhältnis 75: Hauptbestandteil, Spalte 5 die Menge des aus 1 kg Mineral herzustellenden Anreicherungsproduktes, das unter den angeführten Bedingungen ein positives Röntgenspektrogramm geben kann, Spalte 6 den notwendigen Anreicherungsfaktor.

Bei der sehr großen Zahl der für die ersten Untersuchungen in Aussicht genommenen Mineralien war als maximale Ausgangsmenge 1 kg anzusetzen, da größere Mengen zu lange Arbeitszeiten bedingt hätten. Die kleinste Menge des Anreicherungsproduktes, die sich durchschnittlich herstellen ließ, war 0,1 g, der Anreicherungsfaktor also 10^4 . Alle Mineralien, bei denen der mutmaßlich notwendige Anreicherungsfaktor größer als 10^4 ist, mußten wir von vornherein ausschließen¹. — Eine andere untere Grenze gebot die Konzentration der Nachbarelemente des Elements 75 (Mo, W, Ru und Os), von denen zwar W noch weitgehend durch die Schwerlöslichkeit seines Oxyds in Säuren, Os durch die leichte Flüchtigkeit seines Tetroxyds abgetrennt werden konnten; Mo und Ru jedoch konnten bis vor kurzem fast nicht aus den Rheniumpräparaten entfernt werden.

Bei der Anreicherung des Elements 75 aus Mineralien gingen wir so vor, daß wir die *Gesamtheit* derjenigen Elemente in *einem* Präparate zu konzentrieren suchten, die das Element 75 im periodischen System umgeben, also Mo, W, Ru und Os, in der Annahme, daß dann das gesamte in dem betreffenden Mineral enthaltene Element 75 mit in dieses Präparat gehen würde. — Wir waren uns bewußt, daß bei der angenommenen sehr geringen Konzentration des Rheniums in den Ausgangsmaterialien viele seiner Reaktionen erheblich modifiziert sein würden. So konnten vor allem schwerlösliche Verbindungen in Lösung bleiben und leichtlösliche durch Adsorption oder Isomorphie in Fällungen großer Masse mitgerissen werden. Wir mußten daher besonders bei den ersten Operationen an Lösung und Niederschlag dieselbe Operation wiederholen, um sicher zu sein, daß das gesamte Element 75 den gewünschten Weg gegangen war. *Wir besaßen kein Reagens, das uns bei solchen geringen Konzentrationen leiten konnte*, wie man es in dem ähnlichen Falle der Radiumdarstellung in der Strahlung hatte. *Wir mußten sozusagen blind nach den aus der Prognose der Eigenschaften des Elements 75 abgeleiteten Anreicherungsverfahren arbeiten.*

Die Arbeitsweise mußte den einzelnen Mineralien angepaßt werden und ist bei diesen näher beschrieben. Die Anreicherung wurde stets so weit geführt, bis die geringe Menge des Endproduktes eine weitere Zerlegung verbot, oder bis das Endprodukt in der Hauptmenge aus mehreren dem Element 75 nach der Prognose so ähnlichen Elementen bestand, daß wir auf eine weitere Anreicherung verzichten mußten.

c) Methoden zum Nachweis des Elementes 75.

1. Chemische Methoden. Zur Isolierung des Elementes 75 wurden in der ersten Zeit der rein chemischen Arbeit die Endprodukte der An-

¹ Erst später, als wir die Eigenschaften des Rheniums und sein analytisches Verhalten an guten Präparaten geprüft hatten, konnten wir auch die Anreicherungsverfahren weiter treiben.

reicherung im Sauerstoffstrom geglüht, um das flüchtige Oxyd des Elementes 75 zu erhalten. Die entstehenden Sublimat wurden chemisch und mikroskopisch untersucht, um festzustellen, ob neben den bekannten flüchtigen Oxyden des As, Mo, Sb usw. noch eine unbekannt Verunreinigung vorhanden war. Später gewann die Röntgenspektroskopie einen maßgebenden Einfluß auf die Analyse der Endprodukte der Anreicherungen.

2. Physikalische Methoden. *Röntgenspektroskopie.* Zur Auffindung der ersten schwachen Spuren des Elementes 75 wurde seit August 1924 in gemeinsamer Arbeit mit Herrn OTTO BERG von der Firma Siemens & Halske die Röntgenspektroskopie benutzt¹. Schon vorher hatten Herr P. GÜNTHER und Herr STRANSKI eine Reihe von Röntgenspektrogrammen für uns aufgenommen, auf denen sich aber noch keine Spur des Elementes 75 zeigte. — Die reduzierten Endpräparate unserer Aufarbeitungen wurden auf die Kupfer- oder Silberantikathode einer Siegbahnröhre aufgetragen und zum Nachweis der Gegenwart des Elementes 75 die stärksten Linien seiner *L*-Serie benutzt. Da die Grenze der Empfindlichkeit der Röntgenspektroskopie etwa 1 vT ist, und für die Aufnahme 1 mg Substanz genügt, konnte 10^{-3} mg des Elementes 75 noch mit Sicherheit aufgefunden werden. Da auf den Spektrogrammen auch die *K*- und *L*-Serien einer Reihe anderer Elemente sichtbar waren, wurde so auch deren Vorhandensein im Präparat festgestellt und ihre Konzentration aus der Linienstärke ermittelt, wodurch die chemische Analyse der Präparate weitgehend unterstützt wurde.

Optische Spektroskopie. Während des ganzen Verlaufs unserer Arbeit versuchten wir durch Aufnahme des Funken- und Bogenspektrums vieler Präparate Anhaltspunkte über die Gegenwart des Elementes 75 durch das Auftreten unbekannter Spektrallinien zu gewinnen.

Da aber diese Untersuchungen keinen maßgebenden Faktor bei der Auffindung dieses Elementes gebildet haben, wollen wir die uns verdächtigen Linien erst publizieren, wenn die zur Zeit in Arbeit genommene Aufnahme des Bogenspektrums des reinen Rheniums zu Ende geführt ist und ein Vergleich mit den früheren Linien möglich ist.

d) Untersuchte Mineralien.

1. Platinerz. Unsere ersten Untersuchungen befaßten sich mit russischem Platinerz, von dem wir etwa 80 g besaßen. Auch in diesem konnte — nach unseren Schätzungen — die Konzentration der Ekamangane nur eine geringe sein. Wir versuchten, ihre höchsten Oxyde, deren auffallendste Eigenschaft ja ihre leichte Sublimierbarkeit sein mußte, aus dem Erz zu isolieren. Wir gingen so vor, daß wir das gesamte fein-

¹ Wegen der Beschreibung der Apparatur und der Arbeitsmethoden sei auf die Arbeit von O. BERG und J. TACKE verwiesen: Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., 19, 405. 1925.

gepulverte Erz mit Königswasser abrauchten, um einen Aufschluß der in Königswasser löslichen Teile zu erzielen. Die zur Trockne gedampfte Gesamtmenge des Erzes wurde dann abwechselnd im Wasserstoff- und Sauerstoffstrom stark geglüht, um durch abwechselnde Reduktion und Oxydation eine möglichst gute Auflockerung der Erzteilchen zu erzielen. Hierbei sollten im Sauerstoffstrom alle flüchtigen Oxyde abdestillieren. Für unsere Sublimationsversuche benutzten wir folgende Apparatur (Abb. 2). Der durch Schwefelsäure getrocknete Sauerstoff wurde durch das Quarzrohr *B* geleitet, in dessen Vertiefung sich das vorbehandelte Erz *E* befand. Die entstehenden Sublimate gingen durch einen Pfropfen von Quarzwolle *C*, der verspritzende Teilchen zurückhalten sollte. In dem kühleren Teil des Quarzrohres setzten sie sich in der umgekehrten Reihenfolge ihrer Sublimationspunkte ab. Zur Erzielung eines möglichst gleichmäßigen Wärmegefälles wurde um diesen Teil des Rohres ein Asbestmantel *D* gelegt. Die am leichtesten übergehenden Oxyde wurden in der Waschflasche *F* in Natronlauge aufgefangen. Wir erhielten in der Vorlage eine große Menge Überosmiumsäure, der Spuren von Ruthenium beigemischt waren. In dem kühleren Teil des Rohres befand sich ein schwarzer Spiegel von RuO_2 , das sich durch Zersetzung von RuO_4 gebildet hatte, und ein kräftiger Anflug von As_2O_3 . Kurz vor diesem zeigte sich eine kleine Menge (etwa 1 mg) von weißen Nadeln, die unseren Verdacht erregten. Sie gaben folgende Reaktionen:

Im Sauerstoffstrom sublimierten sie bei etwa 400° , ebenso im Wasserstoffstrom, anscheinend ohne sich zu reduzieren. In Schwefelwasserstoff färbten sie sich dunkel, vermutlich durch Bildung eines Sulfides, das sich durch Sauerstoff leicht wieder rösten ließ. In Wasser lösten sich die Nadeln farblos auf und gaben mit Schwefelwasserstoff weder in alkalischer noch in saurer Lösung

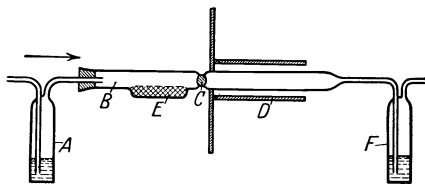


Abb. 2.

einen Niederschlag. Beim Eindampfen wurde die wässrige Lösung gelb und hinterließ keinen merklichen Rückstand. Dieses merkwürdige Verhalten vermochten wir mit keinem bekannten Körper in Einklang zu bringen.

Da organische Substanzen ausgeschlossen waren, und wegen der vorausgegangenen Reduktion keine flüchtigen Halogenverbindungen, wie z. B. PbCl_2 in Frage kamen, handelte es sich bei dem Sublimat zweifellos um ein Oxyd. An leicht flüchtigen Oxyden sind bekannt CrO_3 , MoO_3 , RuO_4 , OsO_4 , As_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 und TeO_2 . Mit Ausnahme des Cr bilden die genannten Elemente sämtlich charakteristische Sulfide in wässriger Lösung, die wir von unserem Sublimat nicht herstellen konnten. CrO_3 war wegen seiner Farbe und wegen seiner leichten Zersetzlichkeit ausgeschlossen. Wir nahmen daher an, daß es sich um

ein Oxyd der Ekamangane, und zwar wegen der Ähnlichkeit mit der Voraussage um das Oxyd X_2O_7 des Elementes 75 handelte.

Wir schlossen nun das geglühte Erz mit Ätzkali und Salpeter auf, um etwa zurückgebliebene Anteile der Ekamangane mit den anderen säurebildenden Metallen, die beim Platinerz nur etwa 1 vH des Erzes betragen (Os und Ru), in eine wasserlösliche Form überzuführen. Die Lösung der Schmelze wurde alkalisch und sauer mit H_2S behandelt. Aus den dabei erhaltenen Sulfiden suchten wir jedoch vergeblich mehr von dem vorhin beschriebenen Sublimat zu erhalten.

Dagegen konnten wir bei ähnlichen Sublimationsversuchen mit Os-miridium (aus kalifornischem Gold) ein Sublimat erhalten, das die gleichen Eigenschaften aufwies wie das geschilderte. Leider ging uns dieses Sublimat, dessen Menge äußerst gering war, bei Versuchen, die Lösung des Oxyds mit Schwermetallen zu fällen, verloren.

Eine größere Menge von Rückständen der Verarbeitung von Platinmetallen, die wir sowohl nach der Sublimationsmethode wie durch Aufschluß und nachfolgendes Füllen der Lösung mit H_2S untersuchten, lieferte kein sicheres Anzeichen unbekannter flüchtiger Oxyde.

Da uns in der damaligen Zeit der Inflation die Beschaffung von einwandfreiem Platinerz in größerer Menge unmöglich war, gaben wir die Versuche, die Ekamangane aus diesen Erzen zu isolieren, notgedrungen auf¹. Gediegen Gold, das wegen seines Gehaltes an dem Element 75 ähnlichen Grundstoffen, wie z. B. Ru und Os, eine Möglichkeit geboten hätte, stand uns in nur unzulänglicher Menge zur Verfügung und ergab kein Resultat.

2. Oxydische Mineralien. Die Zahl der oxydischen Mineralien ist außerordentlich groß. Man kann sie nach der Art ihrer Säuren in zwei große Gruppen teilen, die Silikate und die Titan-Niob-Tantalmineralien. Dazu kommt noch eine kleinere Anzahl selbständiger Vorkommen der Schwermetalle wie Chromeisenstein, Wolframit usw. Als Basen kommen bei den Silikaten alle Leichtmetalle, Eisen und die Erden vor, bei den Titan-Niob-Tantalmineralien meist Eisen, Mangan und die Erden.

Die Silikate der Leichtmetalle sind so häufig, daß bei ihnen eine ungeheure chemische Anreicherung nötig wäre, um zu einer nachweisbaren Spur des Elementes 75 zu gelangen. Sie boten deshalb wenig Aussicht auf Erfolg. Wir haben zwar eine ganze Anzahl derartiger Silikate aufgearbeitet, ohne aber zu einem positiven Resultat zu gelangen, obgleich sich in ihnen kleine Mengen der Elemente V, Mo, W, As, Sn und Ge nachweisen ließen. Erheblich seltener sind die Silikate der seltenen Erden. Da in ihnen die Elemente V, Mo und W in Mengen von 0,1—1 vH, vorkommen, und in einigen Fällen auch Ru und Os nachzuweisen waren, wandten wir ihnen unsere besondere Aufmerksamkeit zu. In der Tat

¹ Vgl. die neueren Untersuchungen S. 355, welche die damaligen Befunde bestätigen.

war es ein Erdsilikat, ein Gadolinit, in dem sich die erste sichere Spur des Elementes 75 nachweisen ließ.

Ähnlich günstig schien uns der Fall bei den Titanaten, Niobaten und Tantalaten zu liegen, da sich in ihnen verhältnismäßig große Mengen von Schwermetallen befinden, die dem Element 75 verwandt sind. Bei mehreren dieser Mineralien war die Anwesenheit des Elementes 75 in dem Endprodukt der Aufarbeitung wahrscheinlich und in zwei Fällen sicher. Die Untersuchung anderer oxydischer Mineralien führte in keinem Falle zu einem deutlich positiven Endpräparat.

Für den Arbeitsgang benutzten wir, wenn irgend zugänglich, folgendes Schema:

1—10 kg des Minerals wurden fein gepulvert und mit einem Gemisch von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat geglüht. Bei den Niobaten und Tantalaten ersetzten wir das Kaliumhydroxyd durch Natriumhydroxyd, da Na-Niobat und -Tantalat schwerer löslich sind als die entsprechenden Kaliumsalze.

Die erkaltete Schmelze wurde zerschlagen und mit kaltem Wasser digeriert. Dabei lösten sich von den Schwermetallen alle diejenigen, die wasserlösliche Alkalisalze bilden, vor allem V, Mo, W, Mn, Ru, Os, As, Sn, Ge, Sb und nach der Prognose auch das Element 75. Die Aufschlußlösung wurde vom Ungelösten abfiltriert. Der Rückstand enthielt je nach dem Mineral Eisenoxyd, Erdenoxyde, Zirkon- und Hafniumoxyd, Titan-, Niob- und Tantalsäure. Aus der Lösung wurde das Mn mit Wasserstoffsperoxyd gefällt.

Zu der filtrierten Lösung wurde gesättigte Chlorammonlösung gesetzt, um Kieselsäure, Titan-, Niob- und Tantalsäure, Aluminium- und Berylliumhydroxyd zu fällen, und nach dem Absetzen des Niederschlages wieder filtriert. Wir nahmen an, daß bei dieser Fällung das Alkalisalz des Elementes 75 ebenso wie die Salze der verwandten Elemente Mo, W, As in Lösung bleiben würde. In die klare Lösung wurde Schwefelwasserstoff geleitet und die ausgeschiedenen Sulfide nach einigen Tagen abgenommen. (Da die Aufarbeitung jedes Kilogramms Ausgangssubstanz zu 30—60 l Lösung führte, wandten wir bei gut absetzenden Niederschlägen häufig statt der Filtration das Abhebern der Lösung an.) Die von den ersten Sulfiden befreite alkalische Lösung wurde nach Zusatz von Schwefelammon mit Salzsäure angesäuert, die dabei entstehenden Sulfide wurden ebenfalls abgenommen. Beide Arten der Sulfidfällung wurden mehrere Male wiederholt. Alle Sulfide wurden vereinigt, durch Schwefelkohlenstoff vom überschüssigen Schwefel befreit und chemisch und röntgenspektroskopisch analysiert. Sie enthielten in der Hauptmenge V, Mo, W, Sn, As, Mn, daneben häufig Ti, Nb, Ta und auch Fe, Ni, Zr, d. h. Elemente, die eigentlich im Rückstand des Aufschlusses bleiben sollten, aber in teils kolloider Form in die Lösung und von da in die Sulfide gelangt waren.

Da wir anfangs nicht sicher waren, ob es möglich sein würde, das Element 75 bei seiner sicher sehr kleinen Konzentration als Sulfid zu fällen, engten wir die von allen Sulfiden befreite Lösung stark ein, zogen die ausgeschiedenen Salzmassen mit konzentrierter Salzsäure aus und suchten so das noch gelöste 75 auf einen möglichst kleinen Raum zu konzentrieren. Aus der Restlösung, die etwa 50 ccm betrug, fällten wir nochmals Sulfide, die mit den früheren vereinigt wurden, befreiten die Lösung durch Salpetersäure vom Schwefelwasserstoff und setzten Merkuronitratlösung hinzu in der Hoffnung, daß der hierbei ausfallende Niederschlag alle noch gelösten Reste vom Element 75 mitreißen würde. Auch dieser Niederschlag wurde analysiert und mit den Sulfiden vereinigt.

Die vereinigten Sulfide wurden im Wasserstoffstrom reduziert, das erhaltene Produkt aufs neue mit Kaliumhydroxyd aufgeschlossen und wieder nach Entfernung des Mangans aus der Aufschlußlösung durch Wasserstoffsuperoxyd alle Sulfide gefällt. Diese Sulfide bestanden fast nur noch aus V, Mo, W, As, Pt, Ge und Sn und enthielten wenig Pb, Nb und Ta, fast kein Fe, Ni und Zr. Wir versuchten nun, der Reihe nach die Hauptbestandteile abzuscheiden, und zwar das Wolfram durch die Unlöslichkeit von WO_3 in Salzsäure, das Arsen durch seine Flüchtigkeit beim Glühen im Wasserstoffstrom, das Vanadin und Sn durch Fällen mit gesättigter Chlorammonlösung. Die von der Hauptmenge des W, As, V und Sn befreiten Präparate wurden im Sauerstoffstrom heftig geglüht und die entstehenden Sublimate von MoO_3 und As_2O_3 auf einen etwaigen Gehalt an einem unbekanntem Oxyd geprüft. Diese Prüfungen geschahen in der ersten Zeit rein chemisch, und wir hatten mehrere Male den Verdacht, daß sich ein Oxyd des Elementes 75 in den Sublimaten befand, ohne daß es uns bei der kleinen, wenige Milligramm betragenden Menge dieser Sublimate möglich war, Sicherheit zu gewinnen.

Dies gelang erst, als, wie erwähnt, die Röntgenspektroskopie in weitestem Umfange zur Analyse der kleinen Endprodukte herangezogen wurde. Es zeigte sich, daß in einigen Fällen Andeutungen der stärksten Linie α_r der *L*-Serie des Elementes 75 auftraten. Durch weitere Verarbeitung dieser Präparate erhielten wir Produkte, in denen die Anwesenheit dieses Elementes durch mehrere Linien seiner *L*-Serie mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

3. Sulfidische Mineralien. Neben den oxydischen Mineralien wurde eine ganze Anzahl von natürlichen Sulfiden untersucht. Insbesondere als der Nachweis des Elementes 75 in einigen Columbiten und Gadoliniten geglückt war, hielten wir es für möglich, daß dieses Element ein ständiger Begleiter eines der in den Erdenmineralien in kleiner Menge vorkommenden Schwermetalle sei, und untersuchten deren sulfidische Vorkommen. Alle derartigen Versuche verliefen damals negativ.

In Tabelle 5 sind die Mineralien zusammengestellt, die wir bis zur Veröffentlichung der Auffindung des Elementes 75 untersucht hatten.

Das Pluszeichen bedeutet, daß in den Endpräparaten eine kleine Menge des Elementes 75 enthalten war. Das Fragezeichen deutet an, daß wir des Befundes nicht sicher sind, das Minuszeichen kennzeichnet das Fehlen des Elementes 75 im Endprodukt.

Tabelle 5. Untersuchte Mineralien.

a) Gediogene.		Rutil	—
Platinerz	+	Titaneisen	—
Osmiridium	+	Vanadinit	—
Gediegen Iridium	—	Zinnstein	—
„ Palladium	—	Granit	—
„ Gold	—	Olivin	—
		Serpentin	—
b) Oxydische.		c) Sulfidische.	
Gadolinit	+	Arsenkies	—
Columbit	+	Molybdänglanz	—
Tantalit	+	Grauspießglanz	—
Fergusonit	+ ?	Bleiglanz	—
Monazit	—	Manganblende	—
Zirkon	—	Zinkblende	—
Chrom Eisenstein	—		
Wolframit	+ ?	d) Arsenide.	
Magneteisen	—	Sperryolith	+ ?
Braunstein	—		
Pechblende	—		

V. Neuere Untersuchungen.

Nachdem durch die früheren Untersuchungen der Beweis geführt war, daß das Element 75 tatsächlich in der Erdkrinde vorhanden ist und sich durch geeignete chemische Verfahren aus einigen Mineralien soweit anreichern läßt, daß sein röntgenspektroskopischer Nachweis möglich ist, war es die weitere Aufgabe, das Element 75, für das wir nun den Namen Rhenium (Re) gebrauchen wollen, rein darzustellen, um seine Eigenschaften zu studieren.

Es galt also zunächst, Mineralien ausfindig zu machen, die soviel Rhenium enthalten, daß ihre Verarbeitung auf dieses Element lohnt. Zu diesem Zwecke untersuchten wir im Herbst 1926 mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft die Vorkommen der Erdenmineralien in Südnorwegen, da wir in ihnen die ersten reproduzierbaren und sicheren Spuren des Rheniums gefunden hatten. Wir sammelten und kauften in Norwegen eine große Anzahl von Proben dieser Mineralien und verarbeiteten sie chemisch im Laufe des Winters 1926/27. Die Aufarbeitungen zeigten, daß sich unter den gesammelten Mineralien einige befanden, die einen zwar sehr kleinen, aber für die Reindarstellung des Elementes ausreichenden Rheniumgehalt aufweisen.

Vom Platinerz konnten wir nur eine kleinere Menge untersuchen, da wir trotz aller Bemühungen und zahlreicher Versprechen verschiedener russischer Wissenschaftler und Industrieller keinerlei Platinerz aus Rußland direkt erhielten.

Wir wollen jetzt den Gang der Verarbeitung bei einigen mit Erfolg untersuchten Mineralien eingehend beschreiben, um anderen Forschern die Reproduktion unserer Versuche zu erleichtern.

a) Platinerz.

Durch Vermittlung der Firma Siemens & Halske erhielten wir im Herbst 1926 etwa 100 g russisches Platinerz. Dieses Erz hatte im Mittel ein spezifisches Gewicht von 14,85 und enthielt etwa 7 vH Gold in kleinen gelben Körnern. Das Platinerz bestand aus Partikeln von sehr verschiedenem Aussehen. Einige Körner hatten Gewichte von 0,2—3 g und besaßen schönen Metallglanz, das meiste aber bestand aus kleinen, teils blanken, teils grauen Stücken von 0,1—1 mm Durchmesser. In den Körnern konnte man mit der Lupe winzige Tafeln von Osmiridium erkennen. Da die Gesamtmenge zu klein war, um eine Aufarbeitung von einzelnen Teilen vorzunehmen, lasen wir nur das sichtbare Gold aus und verarbeiteten den Rest des Erzes zusammen (93 g). Die Hauptbestandteile des Erzes waren Pt, Fe und Ir.

Eine Übersichtsanalyse der Bestandteile ergab 44 vH Pt, 28 vH Fe, 9 vH Ir, 7 vH Au, 3 vH As, 2 vH Ag, 2 vH Rh, 1 vH Pd, 1 vH Os, 1 vH Pb, 1,5 vH Ru, SiO_2 und ZrO_2 .

Das Erz wurde in einer Quarzretorte mit Königswasser ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:1$) übergossen und erwärmt, bis keine Dämpfe von Stickoxyd mehr auftraten. Das Destillat wurde in einer Quarzvorlage aufgefangen. Die Lösung in der Retorte wurde vom Ungelösten abfiltriert. Dieselben Operationen wurden mit dem ungelösten Erz zehnmal wiederholt. Seine Masse nahm dabei von 93 g auf 3 g ab. Alle Lösungen wurden zusammengewaschen und zur weiteren Verarbeitung beiseite gestellt. Das im Königswasser ungelöste Erz wurde mit dem doppelten Gewicht NaCl gemischt und in einem Quarzschiffchen im Chlorstrom geglüht. Die Destillate wurden in verdünnter Natronlauge aufgefangen, das geglühte Produkt mit heißem Wasser ausgelaugt und die Chlorbehandlung noch zweimal wiederholt. Nach der dritten Behandlung blieb nichts Unlösliches zurück, so daß also das Erz sich restlos in Lösung befand. Alle Lösungen wurden in ein Gefäß getan und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis nichts mehr fiel. Nach zweitägigem Stehen wurde das ausgeschiedene Gemenge von Sulfiden und Schwefel abfiltriert. Die Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, die dabei ausfallenden Sulfide wurden wieder abfiltriert. Danach wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt und der geringe Rest der jetzt noch ausfallenden Sulfide abgetrennt. Alle Sulfide wurden zusammen im Wasserstoffstrom reduziert und das Reduktionsprodukt mit

einem Gemisch von NaOH und NaNO₃ im Silbertiegel aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen und vom Ungelösten abfiltriert. Hierbei blieb die Hauptmenge des Fe, Pt und Ir zurück. Aus der Lösung wurden durch H₂S in saurer und durch (NH₄)₂S_n in alkalischer Lösung alle sulfidbildenden Metalle gefällt und wieder zusammen im Wasserstoffstrom reduziert. Die reduzierte Substanz hatte ein Gewicht von 2g und besaß laut Röntgenspektrogramm und chemischer Analyse etwa folgende Zusammensetzung:

Tabelle 6. Zusammensetzung eines Zwischenproduktes.

Pt	40	vH	Ni	1	vH
Ir	15	„	Co	0,5	„
As	12	„	Ge	0,3	„
Os	25	„	Mo	0,3	„
Rh	2	„	Pb	0,3	„
Ru	2	„	Zn	0,1	„
Fe	1	„			

Da das Präparat noch Pt und Ir als Hauptsubstanzen enthielt, wurde der alkalische Aufschluß wiederholt und die vom Ungelösten abfiltrierte Lösung der Schmelze zuerst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak versetzt, die ausgefallenen Hydroxyde abfiltriert, aus der Lösung alle Sulfide gefällt und im Wasserstoffstrom reduziert. Das Reduktionsprodukt hatte ein Gewicht von 0,04 g und ergab die in Tabelle 7 wiedergegebene Zusammensetzung.

Tabelle 7. Zusammensetzung des Endproduktes aus der Aufarbeitung eines Platinerzes.

Pt	65	vH	Ru	0,5	vH
As	20	„	Ag	0,5	„
Ir	5	„	Au	0,5	„
Rh	3	„	Zr	0,4	„
Os	2	„	Re	0,2	„
Mo	2	„	Zn	0,1	„
Ge	0,8	„			

Der Rheniumgehalt war deutlich erkennbar. Da der Hydroxydniederschlag viel Os, Ru, Pt, Zr und Pb, aber kein Re enthielt, dürfte sich die ganze Menge des Rheniums in dem angegebenen Endprodukt befinden. Aus der Masse des Endproduktes (40 mg) und seinem Rheniumgehalt ergibt sich die Menge des Rheniums zu 0,08 mg, also seine Konzentration in dem untersuchten Platinerz zu ungefähr 10^{-6} . Da wir den Fundort dieses Erzes nicht kennen, es vielmehr seinem Aussehen nach ein Gemisch von verschiedenen Vorkommen war, glauben wir, daß es möglich sein wird, Platinerze von höherem Rheniumgehalt zu finden. Wir setzen den von uns gefundenen Wert als einen Mittelwert an.

b) **Columbite.**

1 kg norwegischer Columbit von Raade bei Moss, den uns Herr Prof. SCHELELIG, Oslo, liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte, wurde in folgender Weise verarbeitet: Das Mineral, das aus Kristallen und Kristallbruchstücken bestand und fast völlig frei von Feldspat war, wurde gepulvert und in einer Eisenschale mit 2,5 kg NaOH und 0,1 kg NaNO₃ geglüht. Die erkaltete Schmelze wurde zerschlagen und mit Wasser (50 l) ohne stärkere Erwärmung ausgelaugt. Die klare Lösung wurde nach einigen Tagen vom gut abgesetzten Rückstand abgehebert, mit 5 l kalter konzentrierter NH₄Cl-Lösung zur Entfernung des Niobs, Tantals und Mangans versetzt und nach zweitägigem Stehen filtriert. Aus der klaren Lösung wurden alle Sulfide gefällt, teils durch Zusatz von Schwefelammon, teils durch Ansäuern der schwefelammonhaltigen Lösung. Alle Sulfide wurden zusammengetan und mit Königswasser erwärmt. Hierbei bleiben die Hauptmengen des noch im Sulfid enthaltenen Niobs, Tantals und Wolframs ungelöst. In die filtrierte Lösung wurde Schwefelwasserstoff geleitet, Ammoniak bis zur Neutralität zugesetzt und mit Salzsäure stark angesäuert. Die ausgefallenen Sulfide wurden reduziert und ergaben ein schwarzes Pulver vom Gewicht 0,02 g. Seine Zusammensetzung war ungefähr folgende:

Tabelle 8. Zusammensetzung des Endproduktes der Aufarbeitung eines norwegischen Columbits.

W	40	vH	Ni	1	vH
Mo	20	„	Re	1	„
Sn	10	„	Ta	0,3	„
As	10	„	Zn	0,2	„
Pb	5	„	Ag	0,2	„
V	5	„	Ge	0,2	„
Nb	4	„	Ru	0,1	„
Cu	3	„			

Aus dem Rheniumgehalt des Endpräparates folgt seine Konzentration im Ausgangsmineral zu $2 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 9. Rheniumgehalt einiger Columbite.

			Re-Gehalt
1	Columbit aus Norwegen, Raade b. Moß	v. Prof. SCHELELIG	$2 \cdot 10^{-7}$
2	Columbit v. Moß, Norwegen	selbst gesammelt	$1 \cdot 10^{-7}$
3	Columbit v. Kragere, Norwegen	in Norwegen gekauft	$2 \cdot 10^{-7}$
4	Columbit aus Norwegen, näherer Fundort unbekannt	v. KRANTZ, Bonn, gekauft	$0,5 \cdot 10^{-7}$
5	Columbit aus Madagaskar, näherer Fundort unbekannt	„ „ „	$0,5 \cdot 10^{-7}$

Außer dem genannten Columbit wurden noch drei andere norwegische Columbite und einer von Madagaskar untersucht. Die Aufarbeitung war in allen Fällen dieselbe, die Resultate finden sich in Tabelle 9.

Einige andere Columbite aus Norwegen von unbekanntem Fundort erwiesen sich in bezug auf ihren Rheniumgehalt als fraglich oder negativ. Wir können noch nicht entscheiden, ob dies an der zu kleinen Menge des verarbeiteten Materials, an einem Fehler in der Aufarbeitung oder an einem wirklichen Fehlen des Rheniums in diesen Columbiten liegt.

c) Tantalite.

Da sich die Columbite im allgemeinen als rheniumhaltig erwiesen hatten, war es von Interesse, die Tantalite auf ihren Rheniumgehalt zu prüfen. Diese Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, da wir bisher nur einen Tantalit in genügender Menge erhielten, um seine Verarbeitung mit Aussicht auf Erfolg durchzuführen.

1 kg Tantalit vom Steinkopff in Südafrika (den wir von Krantz, Bonn, bezogen) wurde in genau derselben Weise verarbeitet wie es bei den Columbiten beschrieben wurde. Das Endprodukt wog reduziert 0,01 g und hatte die in Tabelle 10 angegebene Zusammensetzung.

Tabelle 10. Zusammensetzung des Endproduktes der Aufarbeitung eines Tantalits.

W	50	vH	Zr	2	vH
Pb	10	„	Pt	2	„
Mo	10	„	Th	1	„
As	5	„	Fe	1	„
Ta	5	„	Zn	1	„
Hf	4	„	Ni	0,5	„
Cu	3	„	Co	0,3	„
Sn	2	„	Re	0,3	„
Nb	2	„	Mn	0,2	„

Aus den angegebenen Daten berechnet sich ein Rheniumgehalt des Tantalits von $3 \cdot 10^{-8}$.

Da wir später von demselben Mineral noch 60 kg erhielten, wiederholten wir die Aufarbeitung mit 1 kg Ausgangssubstanz und erhielten ein Endpräparat von 0,005 g mit einem Gehalt von 0,7 vH Re, woraus ein Gehalt des Tantalits von $3,5 \cdot 10^{-8}$ Re folgt.

Man kann aus der bisher einzigen neueren Untersuchung eines Tantalits noch nicht erkennen, ob die Tantalite im allgemeinen ungünstiger sind als die Columbite, oder ob es sich nur in diesem Falle um einen rheniumarmen Tantalit handelt.

d) Titano-Niobate und -Tantalate.

In Gesellschaft der Columbite und der später zu besprechenden Gadolinite finden sich in den südnorwegischen Pegmatitgängen häufig

die Erdenminerale Euxenit, Fergusonit, Blomstrandin und Samarskit. Wir untersuchten daher diese Mineralien, soweit sie uns zur Verfügung standen.

Das Resultat war bis auf einen Fall negativ, so daß diese Mineralien — soweit unsere Erfahrungen bisher reichen — keine geeigneten Ausgangsminerale zur Anreicherung oder Darstellung des Rheniums zu sein scheinen. Die untersuchten Mineralien sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11. Rheniumgehalt einiger Titanoniobate aus Norwegen.

		Re
Euxenit von Kragerö	selbst gesammelt	nicht nachgewiesen
Blomstrandin von Arendal	v. Christiania Mine Comp.	„ „
Fergusonit, Berg bei Råde	in Norwegen gekauft	$0,3 \cdot 10^{-7}$
Fergusonit von Arendal	„ „ „	nicht nachgewiesen
Risörit von Risør	„ „ „	„ „

Als Ausgangsmenge wurde, wie fast stets, 1 kg gewählt; der alkalische Aufschluß, die Chlorammonfällung und die Sulfidabscheidungen waren dieselben wie beim Columbit. Das einzige positive Mineral war ein Fergusonit von BERG bei Råde, der einen sicheren Rheniumgehalt von $0,3 \cdot 10^{-7}$ zeigte. Der im allgemeinen negative Befund ist bemerkenswert; denn die Mineralien Euxenit und Blomstrandin zeigen einen merklichen Gehalt an Mo, W, As, V und Pt. Es scheint also in der Natur kein einfaches Verhältnis zwischen dem Gehalt an diesen Elementen und dem Rheniumgehalt zu bestehen.

e) Silikate.

1. **Zirkone.** Vergesellschaftet mit den Columbiten kommen in den norwegischen Pegmatitgängen häufig auch Zirkone vor. Da nun die Columbite meist kleine Mengen von Rhenium enthalten, erschien es möglich, daß man auch Zirkone ausfindig machen könnte, die einen merklichen Gehalt an diesem Element aufweisen. Die Zirkone sind häufiger als die Niobminerale und können aus ein und derselben Grube in größeren Mengen gesammelt werden. Wir haben daher eine Anzahl dieser Mineralien untersuchen können. Der Aufschluß erfolgte in derselben Weise wie bei den Columbiten, nur konnte die Chlorammonfällung meist ausgelassen werden, da die Zirkone nur geringe Mengen von Nb und Ta enthalten und Zr beim Ausziehen der Schmelze mit kaltem Wasser fast völlig im Rückstande bleibt. Die Resultate der Zirkonuntersuchungen waren meist negativ in bezug auf Rhenium, bis wir in dem Zirkonmineral Alvit ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Rheniumdarstellung auffanden.

Wir wollen uns daher mit diesem Mineral näher befassen. Der untersuchte Alvit stammte aus einer Grube bei Kragerö in Südnorwegen. Er

bestand in der Hauptsache aus Zr und Kieselsäure und enthielt einige Prozent Eisen, Titan, Niob, Uran und Hafnium, außerdem etwa 10 vH Erden. Da es uns nach mehrfachen positiven Ergebnissen an diesem Mineral von Interesse schien, festzustellen, in welcher Form das Rhenium in ihm enthalten ist, pulverten wir 1 kg des Materials fein und erwärmten es mit konzentrierter Salzsäure etwa 2 Stunden lang. Dabei wurde nur etwa ein Viertel des Minerals aufgeschlossen. Aus der salzsaurer Lösung fällten wir mit Schwefelwasserstoff Sulfide — wir wollen sie A nennen. Wir versetzten dann die Lösung mit Ammoniak, Schwefelammon und setzten Salzsäure zu; dadurch fiel ein zweites Sulfid B. Der Rückstand des Minerals vom Salzsäureaufschluß wurde mit Natriumhydroxyd und Natriumnitrat geglüht und die Schmelze so verarbeitet, wie es bei den Columbiten angegeben ist. Die bei der Fällung der Lösung dieses alkalischen Aufschlusses entstehenden Sulfide seien C. Alle drei Sulfide A, B und C wurden einzeln im Wasserstoffstrom reduziert und mit Natriumhydroxyd und Natriumnitrat aufgeschlossen. Die Lösungen der Schmelze wurden nacheinander mit Salzsäure, Ammoniak, Schwefelammon und wieder mit Salzsäure versetzt und nach jedem Zusatz filtriert. In Tabelle 12 sind die Zusammensetzungen der durch Zusatz von Salzsäure entstehenden Sulfide für die Reihen A, B und C angegeben.

Tabelle 12. Zusammensetzung der Endprodukte von drei verschiedenen Aufarbeitungen des Alvits.

	A	B	C.		A	B	C
	vH	vH	vH		vH	vH	vH
W	5	60	40	Zr	5	3	4
As	25	10	10	Hf	3	1	0,5
Mo	10	10	5	Pt	2	—	1
Pb	6	1	10	Sn	1	0,2	0,5
Si	30	9	15	Ge	0,5	0,2	0,5
Ti	10	2	6	Fe	0,5	—	—
Nb	1	0,5	5	Zn	0,3	0,3	—
Ta	0,3	0,5	2	Sb	0,2	—	—
Re	0,5	2	—	Menge in g	0,01	0,04	0,04

Unter den Spalten stehen die Gewichte der Endprodukte nach der Reduktion im Wasserstoffstrom.

Aus der Tabelle folgt, daß alles Rhenium in den sauren Aufschluß gegangen ist, da C trotz einer A und B sehr ähnlichen Zusammensetzung keine merkliche Spur von Re enthält. Ein Teil des Rheniums findet sich in A, es ließ sich also mit Schwefelwasserstoff aus der Lösung des sauren Aufschlusses fällen. Der größte Teil blieb bei den Sulfiden, die beim Ansäuern der Schwefelammonlösung fielen. Der Gesamtgehalt des

Minerals an Re berechnet sich zu $6 \cdot 10^{-7}$. Nächst dem Platinerz und einem einzigen Gadolinit stellt also dieser Alvit das rheniumreichste der bisher untersuchten Mineralien dar.

Außer dem beschriebenen Alvit von Kragerö besaßen wir von norwegischen Alviton nur sehr kleine Mengen, die eine Verarbeitung nicht lohnten. Ein als Alvit bezeichneter Zirkon von Madagaskar wies eine kleinere Konzentration an Erden auf, hatte aber sonst eine ähnliche Zusammensetzung wie der von Kragerö. Seine Aufarbeitung führte zu keinem sicheren Resultat.

In Tabelle 13 sind die bisher untersuchten Zirkonvorkommen zusammengestellt. Spalte 1 enthält Namen und Herkunft, Spalte 2 die Bezugsquelle, Spalte 3 den Rheniumgehalt.

Tabelle 13. Rheniumgehalt von Zirkonen.

Zirkon von Norwegen, Brevik	selbst gesammelt	—
„ vom Ural	KRANTZ, Bonn	?, $< 10^{-8}$
„ von Ceylon	„ „	—
„ von Connecticut	„ „	—
Malakon von Madagaskar	„ „	—
Alvit von Norwegen, Kragerö	selbst gesammelt	$6 \cdot 10^{-7}$
„ „ Madagaskar	KRANTZ, Bonn	?, $< 10^{-8}$

Unter den Zirkonmineralien bieten also bisher nur die Alvite Aussicht auf Erfolg. Mit der Aufarbeitung einer Reihe weiterer norwegischer Vorkommen sind wir beschäftigt.

2. Gadolinite. Da wir bei den früheren Untersuchungen die erste sichere Spur des oxydischen Vorkommens des Rheniums in einem Gadolinit gefunden hatten, wandten wir auch neuerdings diesem Mineral besondere Aufmerksamkeit zu. Es zeigte sich, daß der Rheniumgehalt der Gadolinite viel stärkeren Schwankungen unterliegt als der der Columbite. Gadolinite gaben in vielen Fällen negative, manchmal fragliche und einige Male ausgezeichnete Resultate. Wir begannen daher bei den Gadoliniten besonderen Wert auf die Zusammensetzung des Ausgangsminerals zu legen, einerseits, um die Zahl der Fehlschläge zu vermindern und andererseits, um den Zusammenhang zwischen dem Aufbau der Gadolinite und dem Rheniumgehalt zu erkennen. Dabei zeigte sich ein deutlicher Parallelismus zwischen der Art ihrer Erdenzusammensetzung und ihrem Rheniumgehalt. Gadolinite mit viel Cer- und wenig Yttererden hatten kein Rhenium, solche mit wenig Cererden, aber viel Yttererden gaben zuweilen leidliche Endprodukte, und solche mit einer deutlichen Anreicherung der letzten Erden, des Ytterbiums und des Cassiopeiiums, sind die besten Ausgangsmineralien, die wir außer dem Platinerz bisher kennen. Wir wollen uns kurz der Aufarbeitung eines derartigen Gadolinitis zuwenden.

1 kg Gadolinit von Iveland in Südnorwegen wurde mechanisch von anhaftenden Verunreinigungen, wie z. B. Feldspat, Quarz, Biotit usw., befreit, fein gepulvert und mit konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden auf 60° erwärmt. Die gelbe Lösung wurde abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das ausgefallene Sulfid A abfiltriert und die Lösung nacheinander mit Ammoniak, Schwefelammon und Salzsäure versetzt. Die beim Ansäuern mit Salzsäure ausfallenden Sulfide seien B. Um auch bei diesem Gadolinit einen Überblick zu bekommen, welcher Anteil des Rheniums in den sauren Aufschluß gegangen war und welcher Teil im Aufschlußrückstand verblieb, wurde der letztere mit Natriumhydroxyd und Salpeter geschmolzen und die Schmelze genau wie bei den Columbiten behandelt. Das aus ihrer Lösung gefällte Sulfid heiße C. Die drei Sulfide wurden getrennt reduziert und, wie beim Alvit, alkalisch aufgeschlossen. Aus den Lösungen wurden wieder alle Sulfide gefällt, die in Salzsäure unlöslich sind.

In Tabelle 14 sind die Zusammensetzungen der reduzierten Endprodukte wiedergegeben.

Tabelle 14. Zusammensetzung der Endprodukte von drei verschiedenen Aufarbeitungen eines Gadolinitis.

	A	B	C		A	B	C
	vH	vH	vH		vH	vH	vH
W	5	50	50	Pt	—	0,3	1
As	25	10	20	Sn	0,5	0,2	1
Mo	10	15	10	Cu	2	1	—
Pb	20	—	—	Ge	0,3	0,1	1
Si	30	8	10	Zn	0,3	—	0,2
Nb	—	5	5	Fe	5	2	0,5
Ta	—	5	1	Ni	2	1	1
Re	0,5	2	—	Co	0,2	0,3	0,1
Zr	0,5	0,7	0,5				
Hf	0,1	0,4	0,3	Menge in g	0,04	0,05	0,08

Unter jeder Spalte ist das Gewicht des reduzierten Endproduktes angegeben. Wieder erkennt man, daß sowohl A wie B Rhenium enthalten, während C keine sichere Spur zeigt. Es ist also die überwiegende Menge Rhenium in den sauren Aufschluß gegangen. Die Konzentration des Minerals an Rhenium beträgt $11 \cdot 10^{-7}$. Es steht damit an der Spitze aller untersuchten Mineralien. Wie bereits erwähnt, haben wir eine ganze Reihe von Gadolinitvorkommen untersucht und ihren Rheniumgehalt festgestellt. In Tabelle 15 ist die Abhängigkeit der Rheniumkonzentration von der Erdenzusammensetzung an einigen Gadoliniten dargestellt. Spalte 1 enthält den Fundort des Minerals, Spalte 2 die Gesamtmenge an Erden in Prozenten, Spalten 3—18 die Konzentration der einzelnen Erden, Spalte 19 den gefundenen Rheniumgehalt.

Man erkennt an den wenigen Beispielen der Tabelle deutlich, daß der Rheniumgehalt mit der Anreicherung der letzten Erden enorm anwächst. Da die Aufarbeitung der ersten fünf Vorkommen bei 1 kg Ausgangsmineral zu keinem positiven Ergebnis führte, haben wir die Anreicherung mit 10 und 20 kg wiederholt und bei Nr. 5 in der Tat eine geringe Rheniummenge sicher nachweisen können.

Bei den ersten vier Vorkommen war trotz Herabdrückens der Empfindlichkeitsgrenze auf 10^{-9} keine Spur von Re zu finden. Der Parallelismus zwischen der Anreicherung der letzten Erden und der Rheniumkonzentration besteht anscheinend nur bei den Silikaten, den Gadoliniten, Zirkonen und Orthiten, nicht aber bei den Titanaten und Niob-Tantalaten, denn eine Untersuchung der Erdenbestände verschiedener Fergusonite zeigte, daß dort ein verhältnismäßig großer Gehalt an Dy, Er und Yb nicht mit einer merklichen Rheniumkonzentration verknüpft zu sein braucht. Wir sind z. Z. damit beschäftigt, die noch unbekanntesten Faktoren, die eine Anreicherung des Rheniums begünstigen, an den Lagerstätten der südnorwegischen Erdenminerale zu studieren.

3. Orthite. Im Anschluß an die Gadolinite wurden auch drei Orthitvorkommen untersucht, von denen sich zwei in der Nachbarschaft von Gadoliniten, die wir untersuchten, gebildet

Tabelle 15. Erdenbestandteile und Rheniumgehalt einiger norwegischer Gadolinite.

Fundort	Gesamtgehalt an Erden vH	Y	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Rheniumkonzentration
		vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	vH	
Fyrisdal	20	7	—	1	4	0,4	2	—	—	1,5	0,5	1	0,1	0,1	—	0,1	—	nicht bestimmbar, $< 10^{-8}$
Dale bei Arendal	12	6	—	1	3	0,1	0,5	0,5	—	0,4	—	0,4	—	0,1	—	—	—	"
Kragerö	22	12	—	0,2	1	0,1	1,5	1	—	2	0,5	2	0,3	1	0,1	0,3	—	"
Tvedestrand	25	14	—	—	0,5	—	0,7	1	0,1	2,5	0,6	3	0,4	1,5	0,2	0,6	0,1	"
Kaabuland in Iveland	21	10	—	—	0,4	—	0,3	0,4	—	2	0,7	3	0,5	2	0,2	1	0,3	"
Arendal	25	12	0,1	—	0,8	0,1	0,5	0,3	—	2	0,5	3	0,5	3	0,4	1,8	0,7	$0,1 \cdot 10^{-7}$ $0,3 \cdot 10^{-7}$
Ivedal in Iveland	24	10	0,2	0,1	1	0,1	0,5	1	—	2	0,5	2,5	0,4	2,5	0,3	2,5	1	$1 \cdot 10^{-7}$
Frigstad in Iveland	24	9	2	—	0,5	—	0,3	0,5	—	2	0,3	2	0,3	2,5	0,3	3	1,2	$6 \cdot 10^{-7}$
Iveland	27	6	4	0,2	1,5	0,1	0,8	0,5	—	2	0,4	2,5	0,5	2,8	0,5	3,5	1,5	$11 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 16. Rheniumgehalt einiger Mineralien.

Namen	Fundort	Bruttoformel	Rheniumgehalt
Platinerz	Rußland, Fundort unbek.	Pt + Fe	$10 \cdot 10^{-7}$
Gadolinit	Iveland, Norwegen	$(\text{Fe, Be})_2(\text{Y}_2)\text{Si}_2\text{O}_{16}$	$11 \cdot 10^{-7}$
„	Frigstad, Iveland, Norwegen		$6 \cdot 10^{-7}$
„	Ivedal, Iveland, „		$1 \cdot 10^{-7}$
„	Arendal, „		$0,3 \cdot 10^{-7}$
„	Kaabuland, Iveland „		$0,1 \cdot 10^{-7}$
Alvit	Kragerö, „	$(\text{Zr, Hf})\text{SiO}_4$	$6 \cdot 10^{-7}$
Columbit	Råde bei Moss, „	$(\text{Fe, Mn})[(\text{Nb, Ta})\text{O}_3]_2$	$2 \cdot 10^{-7}$
„	Kragerö, „		$2 \cdot 10^{-7}$
„	Moss, „		$1 \cdot 10^{-7}$
„	Norwegen, Fundort unbek.		$0,5 \cdot 10^{-7}$
„	Madagaskar „		$0,5 \cdot 10^{-7}$
Tantalit	Steinkopff, Südafrika	$(\text{Fe, Mn})[(\text{Ta, Nb})\text{O}_3]_2$	$0,3 \cdot 10^{-7}$
Fergusonit	Berg bei Råde, Norwegen	$\text{Y}(\text{Nb, Ta})\text{O}_4$	$0,3 \cdot 10^{-7}$
Orangit	Langesundfjord, „	ThSiO_4	} Endpräparat negativ oder ungewiß $< 0,2 \cdot 10^{-7}$
Zirkon	Ural, Fundort unbekannt	ZrSiO_4	
Malakon	Madagaskar, Fundort unbek.		
Euxenit	Kragerö, Norwegen	$[\text{R}(\text{Nb, Ta})\text{O}_3 \cdot \text{R}_2\text{TiO}_3]$	
Blomstrandin	Arendal, „	$\text{R} = \frac{(\text{Y, Ce}) \text{Ca, Fe, ThO, UO}}{3 \quad 2}$	
Fergusonit	Arendal, „	$\text{Y}(\text{Nb, Ta})\text{O}_4$	
Risöret	Risör, „	$\text{Y}(\text{Nb, Ta})\text{O}_4 \cdot \text{Y}_2(\text{TiO}_3)_3$	
Samarskit	Råde, „	$\text{R}_4(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_7$; R wie oben	
Monazit	Norwegen, Fundort unbek.	CePO_4	
Gadolinit	Fyrrisdal, Norwegen	$(\text{Fe, Be})_2(\text{Y}_2)\text{Si}_2\text{O}_{10}$	
„	Dale, „		
„	Tvedestrand, „		
Orthit	Kragerö, „	$\text{AlOHCa}_2(\text{Al, Fe, Ce})(\text{SiO}_4)_3$	

hatten. Alle drei Orthite haben einen bedeutenden Erdengehalt, dessen Maximum einmal beim Cer, in den beiden anderen Fällen (vgl. Tabelle 16) bei der Gruppe Sm, Gd, Dy liegt. Bei der Anreicherung ließen sich die Elemente W, Mo, As, Pb und Pt nachweisen, aber in keinem Falle Re.

f) Zusammenfassung der neueren Untersuchungen.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß das Rhenium sowohl in norwegischen wie in afrikanischen Mineralien der Erden und Erdsäuren in allerdings außerordentlich kleiner Konzentration sehr verbreitet ist. Es findet sich besonders in Columbiten in Konzentrationen von $0,5—2 \cdot 10^{-7}$, ferner in Gadoliniten und in Alvitzen. Bei den Gadoliniten steigt der Rheniumgehalt mit der Anreicherung der letzten Erden außerordentlich an.

In vielen der genannten Mineralien läßt sich die chemische Anreicherung aus 1 kg so weit treiben, daß in einem Endprodukt von einigen Milligrammen, das das gesamte Rhenium des Minerals enthält, das Re deutlich durch die *L*-Serie seines Röntgenspektrums nachweisbar wird. Aus solchen Endprodukten lassen sich die Rheniumverbindungen rein darstellen und durch ihre chemischen Eigenschaften charakterisieren. Bei anderen Mineralien derselben Art verläuft die Anreicherung selbst bei Ausgangsmengen von 10 und 20 kg erfolglos. Von den Erdenmineralien eignen sich einige wenige zur Reindarstellung des neuen Elementes, mit der wir uns noch näher befassen wollen. In Tabelle 16 sind einige in neuerer Zeit untersuchte Mineralien zusammengestellt. Spalte 1 enthält den Namen des Minerals, Spalte 2 seinen Fundort, Spalte 3 seine Bruttoformel, Spalte 4 den Rheniumgehalt.

VI. Reindarstellung des Rheniums.

Von den Aufarbeitungen der im vorigen Kapitel genannten Mineralien her besaßen wir eine Anzahl Präparate mit Einzelgewichten von 1—30 mg, die Rheniumkonzentrationen von 0,2—2 vH enthielten. Diese

Tabelle 17. Zusammensetzung des Ausgangspräparates für die Reindarstellung der Rheniumverbindungen.

Si	33	vH	Re	0,3	vH
V	20	„	Ni	0,3	„
W	15	„	Fe	0,2	„
Cu	10	„	Ta	0,2	„
Ti	10	„	Sn	0,1	„
Mo	5	„	Co	0,1	„
As	3	„	Zr	0,1	„
Pt	1,0	„	Sb	0,1	„
Nb	0,5	„	Zn	0,1	„

Präparate wurden zusammengetan und für die Reindarstellung der Rheniumverbindungen benutzt. Die Gesamtmasse des reduzierten Präparates betrug 0,670 g. Seine ungefähre Zusammensetzung ist in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 18. Zusammensetzung des Aufschlußrückstandes.

Si	60	vH	Mo	0,4	vH
Cu	16	„	Sn	0,2	„
Ti	16	„	Co	0,2	„
V	2	„	Zr	0,2	„
W	2	„	Sb	0,2	„
Nb	1	„	Zn	0,2	„
Ni	0,6	„	As	—	„
Fe	0,4	„	Re	<0,05	vH
Ta	0,4	„			

Das im Wasserstoffstrom stark geglühte Präparat wurde in einem Silbertiegel mit 4 g Kaliumnitrat geschmolzen, die Schmelze mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung filtriert. Der ungelöste Rückstand wurde im Wasserstoffstrom reduziert. Er wog 0,350 g. Seine Zusammensetzung enthält Tabelle 18.

Er enthielt also die Hauptmenge von Si, Cu, Ti, dagegen keine nachweisbare Spur von Rhenium. Die Lösung (10 ccm) wurde mit 10 ccm kaltgesättigter Chlorammonlösung versetzt, um die noch gelösten Mengen von Kiesel- und Titansäure zu fällen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, reduziert und gewogen. Sein Gewicht war 0,020 g.

Tabelle 19. Zusammensetzung des Chlorammonniederschlages.

Si	30 vH	Ti	12 vH
V	30 "	Mo	4 "
W	24 "	Re	< 0,05 vH

Diese Fällung entfernte also die gesamte noch gelöste Kieselsäure, die Titansäure, dazu einen Teil des Vanadins, Wolframs und wenig Molybdän. Sie enthielt kein Rhenium.

Die alkalische Lösung wurde nun mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bis zum Verschwinden der Stickoxyde gekocht. Ein Niederschlag oder eine Trübung zeigte sich nach dieser Operation nicht. In die stark (10 vH) schwefelsaure Lösung wurde Schwefelwasserstoff geleitet und die Lösung dann verschlossen 2 Tage stengelassen. Das ausgeschiedene braune Sulfid wurde abfiltriert, reduziert und gewogen. Sein Gewicht war 0,135 g, seine Zusammensetzung findet sich in Tabelle 20.

Tabelle 20. Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffniederschlages.

V	40 vH	Cu	2,5 vH
W	30 "	Re	1,5 "
Mo	20 "	Pt	1,0 "
As	5 "		

Nach der Schwefelwasserstofffällung wurde die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit einigen Tropfen gelben Schwefelammons versetzt.

Tabelle 21. Zusammensetzung des zweiten Sulfidniederschlages.

V	50 vH	Mo	0,1 vH
W	35 "	As	0,1 "
Cu	10 "	Ir	0,1 "
Pt	4 "	Ge	0,1 "
Sn	0,5 "	Re	? < 0,05 vH

Hierbei zeigte sich kein Niederschlag. Die Lösung wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Sulfide wurden abfiltriert und reduziert. Das Gewicht nach der Reduktion war 0,185 g. Die Zusammensetzung findet sich in Tabelle 21.

Dieser Sulfidniederschlag enthielt keine sichere Spur von Rhenium. Die ganze Menge war in den Schwefelwasserstoffniederschlag gegangen.

Der reduzierte Schwefelwasserstoffniederschlag wurde in ein Quarzschiffchen getan und in einem Quarzrohr längere Zeit im Sauerstoffstrom heftig geglüht. Dabei entstand ein in der Hitze gelbes, kalt weißes Sublimat, das sich an mehreren Stellen des Rohres absetzte. Die weißen Blättchen des sublimierten Molybdänoxyds waren an einigen Stellen auch in der Kälte hellgelb gefärbt. Der Sublimationsrückstand wog nach der Reduktion 0,116 g und hatte die in Tabelle 22 angegebene Zusammensetzung.

Tabelle 22. Zusammensetzung des Rückstandes der Sublimation im Sauerstoffstrom.

V	45 vH	As	1 vH
W	35 "	Pt	1 "
Mo	15 "	Re	0,3 "
Cu	3 "		

Bei der Sublimation war also der größte Teil des Rheniums aus dem oxydierten Produkt entwichen, dagegen war ein großer Teil des Molybdäns zurückgeblieben. Um völlig sicher zu sein, daß fast alles Rhenium in das Sublimat gegangen war, wurde dieses mit einem Tropfen Schwefelammon übergossen und im Wasserstoffstrom reduziert. Sein Gewicht war nach der Reduktion 0,016 g.

Da die Menge schon recht gering war, wurde 1 mg mit 1 mg Kupferpulver gemischt und das Röntgenspektrogramm dieses Gemisches aufgenommen. Tabelle 23 enthält die Zusammensetzung des Sublimats (unter Abzug des zugesetzten Kupfers).

Tabelle 23. Zusammensetzung des Sublimates.

Mo	50 vH
V	25 "
As	15 "
Re	10 "

Das Vanadin war wahrscheinlich durch Überspritzen beim Glühen in das Präparat gelangt.

Die Hauptaufgabe bei der endgültigen Reindarstellung des Rheniums bestand in der Abtrennung des Molybdäns. Wir versuchten an anderen rheniumhaltigen Präparaten verschiedene Trennungsmethoden und fanden, daß die zur Zeit beste Methode auf der Ätherlöslichkeit des $\text{Mo}(\text{CNS})_5$ beruht. Das vorher beschriebene, stark rheniumhaltige Präparat wurde nach der Reduktion wieder im Sauerstoffstrom geglüht, wobei der größte Teil sublimierte. Die flüchtigen Oxyde wurden in 2 ccm 5proz. Schwefelsäure gelöst, mit 0,5 ccm 10proz. Rhodankaliumlösung versetzt, erwärmt und mit Äther zweimal ausgeschüttelt. Die ätherische

Lösung wurde verdunstet, der Rückstand mit Schwefelammon befeuchtet und im Wasserstoffstrom reduziert. Sein Gewicht war 0,014 g. Seine Zusammensetzung zeigt Tabelle 24.

Tabelle 24. Zusammensetzung des Ätherauszugs nach Versetzen der Oxydlösung mit KCNS.

Mo	60	vH
V	25	"
As	15	"
Ge	0,1	"
Re	0,1	"

Das Rhenium befand sich also mit viel V und As in der wässrigen Lösung. Die Lösung wurde gründlich mit Schwefelwasserstoff behandelt, die ausgefallenen Sulfide abfiltriert und reduziert. Die Reduktion im Wasserstoffstrom wurde besonders kräftig ausgeführt, es entwich dabei noch Arsen, das sich als Spiegel stromabwärts an der Rohrwand absetzte. Das reduzierte Produkt wurde wiederum im Sauerstoffstrom geglüht, die entweichenden Dämpfe wurden durch einen Pfropfen von Quarz- wolle geleitet, um das Mitreißen nicht flüchtiger Teile zu vermeiden. Es entstand ein geringes gelbes Sublimat, das auch nach dem Erkalten hellgelb blieb. Unter dem Mikroskop sieht man zum Teil kleine erstarrte Tröpfchen, zum Teil Kristallnadeln.

Dieses Sublimat stellt nach unserer Ansicht ein mit sehr wenig Arsen und Molybdän verunreinigtes höheres Oxyd des Rheniums dar. Sein Metallgehalt berechnet sich aus den Daten von Tabelle 23 und 24 zu 0,0016 g.

VII. Die Eigenschaften des Rheniums.

a) Geochemische Eigenschaften.

Zur Zeit unserer ersten Veröffentlichungen über den Nachweis der Existenz des Elementes 75 in der Erdoberfläche waren wir noch nicht in der Lage, unsere theoretischen Voraussagen über das geologische Vorkommen dieses Elementes an den natürlichen Mineralvorkommen zu prüfen, da wir die Mineralien stets nur in kleiner Menge ohne genaue Kenntnis ihrer Fundorte beziehen konnten. Erst im Oktober vorigen Jahres wurden wir durch einen Geldbetrag, den uns die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung stellte, in die Lage versetzt, systematische Untersuchungen über das Vorkommen des Rheniums in den Erdenmineralien Norwegens anzustellen. Das Resultat dieser Untersuchungen war die Auffindung einiger besonders günstiger Mineralien, aus denen die im vorigen Abschnitt beschriebenen 1,6 mg Rhenium hergestellt wurden. Wir sind jetzt damit beschäftigt, von den als beste erkannten Mineralien größere Mengen in Norwegen zu gewinnen, um Rheniummengen darzustellen, die auch für quantitative chemische und

physikalische Untersuchungen genügen. Im folgenden wollen wir kurz die geochemischen Eigenschaften des Rheniums betrachten, soweit sie uns heute einigermaßen gesichert erscheinen.

Da das Rhenium vor dem Osmium, dem unedelsten Vertreter der Platingruppe steht, wird es ebenso wie dieses in die Platinerze gegangen sein. Für seinen Eintritt in diese Erze dürften folgende Gesichtspunkte maßgebend gewesen sein:

Die Abscheidung des Platinerzes aus dem flüssigen Magma erfolgte bei Temperaturen zwischen 2000 und 1500° C. Diesem Spielraum in der Abscheidungstemperatur dürften die Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Platinerze entsprechen. Bei diesen Temperaturen sind die Oxyde des Osmiums zum großen Teil in Metall und Sauerstoff dissoziiert. Der gediegene Teil des Osmiums hat Gelegenheit, in die Platinerze einzugehen, während der oxydische in der Silikathülle verbleibt. Bei jeder Temperatur wird ein bestimmter Verteilungskoeffizient des Os zwischen Silikat und Platinerz bestehen, dieser Koeffizient wird mit steigender Temperatur abnehmen. Für das Rhenium gilt dieselbe Betrachtung, nur daß bei jeder Temperatur sein Verteilungskoeffizient zwischen Silikat und Platinerz größer sein wird als der des Osmiums, da es eine größere Affinität zum Sauerstoff besitzt. Da das Rhenium als ungradzahliges Element seltener ist als das Osmium, wird seine Konzentration auch dadurch kleiner sein. Wir errechneten früher eine wahrscheinliche Konzentration des Re im Platinerz von 10^{-4} . Diese Gehaltsschätzung fürfte in Wirklichkeit nur die obere Grenze für die bei den höchsten Temperaturen abgeschiedenen Platinerze darstellen, denn mit sinkender Temperatur mußte der Dissoziationsdruck der Rheniumoxyde stark abnehmen und ein immer geringerer Teil in das sich ausscheidende Platinerz eintreten. In dem einzigen von uns in neuerer Zeit untersuchten Platinerz (wahrscheinlich einem Gemisch) fanden wir $\text{Re} = 10^{-6}$ bei einer Konzentration des Os von 10^{-2} . Es ist zu erwarten, daß osmiumreichere Platinerze auch mehr Rhenium enthalten.

Der Anteil des Rheniums, der bei Temperaturen zwischen 2000 und 1500° C als Oxyd vorlag, wird primär in die Silikatgesteine gegangen sein. Das Rhenium wird zum Teil als Re_2O_7 , zum Teil als ReO_3 und Re_2O_5 vorgelegen haben. Diese drei Oxyde haben Säurecharakter, aber sie sind wahrscheinlich schwache Säuren. Da die Konzentration des Re in der Erdkrinde eine außerordentlich geringe ist, werden nur sehr kleine Mengen von Re_2O_5 aus Gründen der Isomorphie mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 in die Columbite und Tantalite gegangen sein. Die Hauptmenge wird sich immer mehr in den Teilen der Erdkrinde angereichert haben, die zuletzt erstarrten. So erscheint es natürlich, daß gerade die Erdenminerale, die aus den Endkristallisationen stammen, wie die Yb-reichen Gadolinite und der Alvit, das meiste Rhenium enthalten.

Ein Teil des Rheniums, der als ReO_3 vorlag, wird in äußerst kleiner

Konzentration in manche Wolframate und Molybdate gegangen sein. Genauere Untersuchungen über diesen Anteil sind im Gange. Für Re_2O_7 existiert keine isomorphe, bei hohen Temperaturen beständige Verbindung, in die es eingetreten sein könnte; es wird sich daher in Form eines Salzes in den Restkristallisationen finden.

Wir können jetzt noch nicht übersehen, wie die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den einzelnen Rheniumoxyden bei höheren Temperaturen sind. Jedenfalls dürfte Rhenium nicht nur ein äußerst seltenes, sondern auch ein stark dispergiertes Element sein. Die Beobachtung, daß es sich in den rheniumreichsten Mineralien Gadolinit und Alvit in einem durch Salzsäure angreifbarem Zustande befindet, läßt darauf schließen, daß es hier in Form eines Schwermetallrhenates (vielleicht als CuReO_4) vorliegt. Welcher Anteil des Rheniums in die Sulfide der Schwermetalle eingegangen ist, läßt sich noch nicht sagen; Versuche in letzter Zeit haben gezeigt, daß Rhenium in einigen natürlichen Sulfiden vorkommt, doch sind die Arbeiten über dieses Vorkommen noch nicht abgeschlossen.

b) Physikalische Eigenschaften.

Unter den physikalischen Eigenschaften des Rheniums ist das Spektrum seiner L -Serie, die ja zur Identifizierung diente, am besten bekannt.

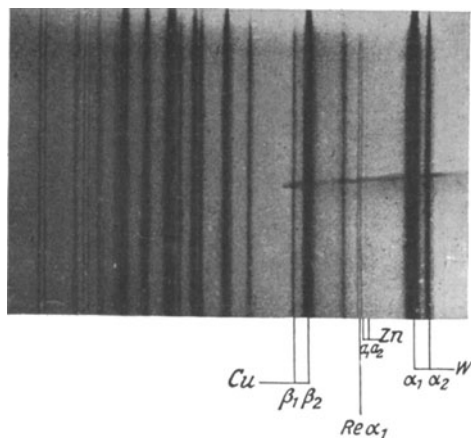


Abb. 3. Röntgenspektrogramm mit Rhenium $L\alpha_1$ -Linie nach O. BERG und J. TACKE.

In Tabelle 25 sind die bisher beobachteten Wellenlängen der L -Serie wiedergegeben.

Tabelle 25. Gemessene Wellenlängen der L -Serie des Rheniums.

α_1	=	1,4299 Å
α_2	=	1,4407 "
β_1	=	1,2350 "
β_2	=	1,2048 "

In den Abb. 3—5 sind Photogramme der *L*-Serie einiger Rheniumpräparate vergrößert wiedergegeben.

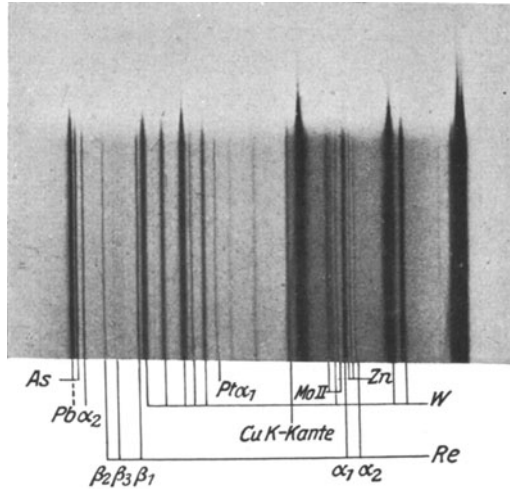


Abb. 4. Röntgenspektrogramm der *L*-Serie des Rheniums nach O. BERG, H. BEUTHE und R. KLEIN.

Da die röntgenspektroskopischen Aufnahmen stets mit Kupferantikathode und Wolframkathode gemacht wurden, finden sich die Linien

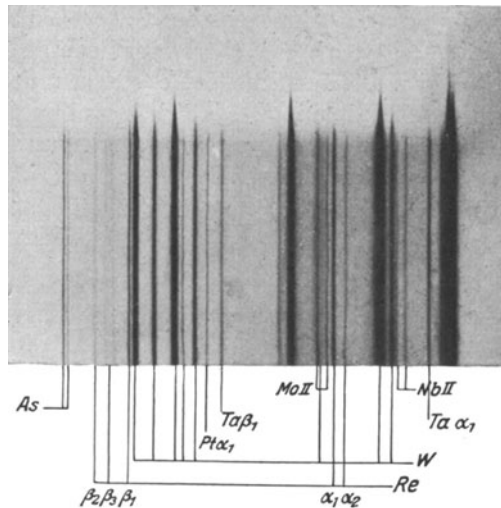


Abb. 5. Röntgenspektrogramm der *L*-Serie des Rheniums nach O. BERG, H. BEUTHE und R. KLEIN.

von Cu und W in allen Aufnahmen sehr stark. Ihre Intensität entspricht nicht dem Gehalt der Präparate an diesen beiden Elementen.

Abb. 3 (Vergrößerung 3,7) ist eine ältere Aufnahme von O. BERG und J. TACKE mit geringem Rheniumgehalt. Man erkennt nur die stärkste Linie der L -Serie des Rheniums $ReL\alpha_1$ deutlich. Diese Linie ist aber deutlich getrennt von der benachbarten Zinklinie $ZnK\alpha_1$. Die Möglichkeit dieser Trennung ist bisher mehrfach angezweifelt worden.

Die Abb. 4 und 5 stellen Vergrößerungen neuerer Aufnahmen von O. BERG, H. BEUTHE und R. KLEIN dar. (Vergrößerung 2,6).

Deutlich erkennbar sind die Linien $ReL\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta_1$ und $L\beta_2$, undeutlich $L\beta_3$, daneben finden sich einige Linien von Nb, Zn, Mo, Ta, Pt, Pb und As.

In Abb. 4 sieht man zwischen $ReL\alpha_1$ und $L\alpha_2$ das Paar $ZnK\alpha_1$ und $K\alpha_2$, während das Präparat von Abb. 5 frei von Zink ist.

Herr Prof. DAUVILLIER hatte die Güte, die L -Serie von einem unserer Rheniumpräparate aufzunehmen. Wie er uns mitteilt, erkennt man auf seinem Spektrogramm deutlich die Linien $ReL\alpha_2$, $L\alpha_1$ und $L\beta_1$.

Läßt man den elektrischen Funken zwischen zwei Kohlen übergehen, die mit einer Lösung eines rheniumhaltigen Präparates in Salzsäure getränkt sind, so erhält man neben den Linien der bekannten Elemente eine Anzahl neuer Linien, mit deren genauer Ausmessung wir noch beschäftigt sind.

c) Chemische Eigenschaften des Rheniums.

Zur Anreicherung des Rheniums aus den Mineralien wurden ständig die chemischen Eigenschaften dieses Elementes benutzt, die in der Prognose vorgesehen waren. Die Tatsache, daß es sich so rationell anreichern ließ, beweist, daß das Rhenium im wesentlichen die ihm zugeschriebenen Eigenschaften besitzt. Die oben angeführte Abtrennung von allen anderen Elementen bis auf Spuren von Mo und As gestattete uns, einige chemische Eigenschaften an dem reinen Element qualitativ nachzuprüfen. Dabei ergaben sich folgende Beobachtungen:

1. Beim Glühen des Sulfids im H_2 -Strom entsteht ein schwarzes, schweres Pulver — entweder das Metall oder ein schwefelärmeres Sulfid.

2. Dieses Pulver verbrennt im O_2 -Strom bei geringem Erhitzen zu einem Oxyd, daß sich an der kalten Rohrwand als weißer, in dickerer Schicht gelber Überzug absetzt. Es ist leichter flüchtig als MO_3 und hat eine andere Kristallstruktur.

3. Durch Schwefelwasserstoffgas wird das durch Erhitzen im Sauerstoffstrom gewonnene Oxyd des Re in ein graues Sulfid übergeführt, aus dem sich durch Erhitzen im O_2 -Strom leicht wieder das Oxyd gewinnen läßt.

4. Das flüchtige Oxyd des Rheniums löst sich farblos in wenig verdünnter Salzsäure.

5. Die salzsaure Lösung gibt mit Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak und mit Schwefelsäure keine Färbungen und keine Niederschläge.

6. Beim Einleiten von H_2S in die kalte salzsaure oder schwefelsaure Lösung zeigt sich zunächst keine Veränderung, beim Erwärmen tritt eine geringe Trübung auf, und nach einiger Zeit entsteht ein grauer Niederschlag, der wahrscheinlich aus Rheniumsulfid besteht.

7. Beim Zusatz von Ammoniak und Schwefelammon zu einer sauren rheniumhaltigen Lösung tritt keine Veränderung ein, darauf folgendes Ansäuern mit viel HCl gibt einen grauen Niederschlag, der in Schwefelammon schwer löslich ist.

8. Schüttelt man eine salzsaure rheniumhaltige Lösung mit Äther, so geht das Rhenium, wahrscheinlich in Form eines Oxychlorides, in den Äther über.

9. Versetzt man eine schwefelsaure rheniumhaltige Lösung mit Kaliumrhodanid und schüttelt dann mit Äther, so geht das Rhenium im Gegensatz zum Molybdän nicht in den Äther über.

Die bisher hergestellte geringe Rheniummenge genügt bereits zu seiner chemischen Identifizierung, sie ließ aber noch keine quantitativen Bestimmungen zu. Wir sind zur Zeit bemüht, aus großen Mengen rheniumhaltiger Mineralien ein größeres Quantum dieses seltenen Elementes zu gewinnen, um sein Atomgewicht und seine physikalischen Konstanten zu bestimmen und es andern Forschern zugänglich zu machen.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft möchten wir an dieser Stelle unseren Dank sagen, da sie uns, besonders bei der Beschaffung der norwegischen Mineralien, weitgehende finanzielle Unterstützung gewährte.

Inhalt der Bände 1–6.

I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
Auerbach, Friedrich (Berlin), Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation	1	228–255
Bjerrum, Niels (Kopenhagen), Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen	5	125–145
Bodenstein, Max (Hannover), Chemische Kinetik	1	197–209
— Photochemie	1	210–227
Braunbek, W. (Stuttgart), Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers	6	124–154
Brill, A. (Neubabelsberg), Die Strahlung der Sterne	3	1–37
Brodhun, E. (Berlin), Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert	6	231–278
v. Brunn, A. (Danzig-Langfuhr), Der empirische Zeitbegriff	4	70–85
Cassel, H. (Berlin), Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes	6	104–123
Coehn, Alfred (Göttingen), Kontaktpotential	1	175–196
Eucken, A. (Breslau), Der NERNSTsche Wärmesatz	1	120–162
Franck, J. (Göttingen), Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstoßen von Atomen und Molekülen	2	106–123
Freundlich, Erwin (Potsdam), Die Energiequellen der Sterne	6	27–43
Gerlach, Walther (Tübingen), Magnetismus und Atombau	2	124–146
— Atomstrahlen	3	182–198
Grammel, R. (Stuttgart), Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen	1	92–119
Gudden, Bernhard (Göttingen), Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle	3	116–159
Güntherschulze, A. (Charlottenburg), Elektrische Ventile und Gleichrichter	3	277–315
Hanle, W. (Göttingen), Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz	4	214–232
Heckmann, G. (Göttingen), Die Gittertheorie der festen Körper	4	100–153
Henning, F. (Berlin-Lichterfelde), Wärmestrahlung	1	163–174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen	2	88–105
Hertz, Paul (Göttingen), Statistische Mechanik	1	60–91
Heß, R. (München), Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne	3	38–54
Hopmann, J. (Bonn), Die Bewegungen der Fixsterne	2	1–18
Hückel, E. (Zürich), Zur Theorie der Elektrolyse	3	199–276
Johnsen, A. (Berlin), Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur	1	270–297

	Band	Seite
Kallmann, H. und Mark, H. (Berlin-Dahlem), Der COMPTONSche Streuprozeß	5	267—325
Katz, J. R. (Kopenhagen), Quellung I. Teil	3	316—404
— Die Quellung II. Teil	4	154—213
Kienle, Hans (Göttingen), Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie.	3	55—66
Kirsch, G. (Wien), Atomzertrümmerung	5	165—191
Kohlrausch, K. W. F. (Graz), Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes.	5	192—212
Kopff, A. (Heidelberg), Das Milchstraßensystem	2	50—81
Kratzer, A. (Münster), Stand der Theorie der Bandenspektren	1	315—334
Landé, Alfred (Tübingen), Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt	2	147—162
Laski, G. (Berlin), Ultrarotforschung	3	86—115
Laue, M. v. (Berlin-Zehlendorf), Röntgenstrahlenspektroskopie	1	256—269
Mark, H. , s. unter Kallmann, H.		
Masing, G. und Polanyi, M. (Berlin), Kaltreckung und Verfestigung	2	177—245
Meitner, Lise (Berlin-Dahlem), Der Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlen	3	160—181
Minkowski, R. (Hamburg) und Sponer, H. (Göttingen), Über den Durchgang von Elektronen durch Atome	3	67—85
Noddack, I. und W. (Charlottenburg), Das Rhenium	6	333—373
Orthmann, W. (Berlin), Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte	6	155—200
Paneth, Fritz (Berlin), Das periodische System der chemischen Elemente	1	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium)	2	163—176
Pietsch, Erich (Berlin), Gasabsorption unter dem Einfluß der elektrischen Entladung — clean up — und verwandte Erscheinungen	5	213—266
Polanyi, M. , s. unter Masing, G.		
Prager, R. (Neubabelsberg), Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921	1	1—25
Prey, A. (Prag), Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse	4	30—69
Pringsheim, Peter (Berlin), Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz	1	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen	5	146—164
Schnauder, G. (Potsdam), Entwicklung und Stand der Parallaxenforschung	2	19—49
Schoenberg, Erich (Breslau), Über die Strahlung der Planeten	5	1—46
Seliger, Paul (Berlin-Lichterfelde), Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie	5	47—95
— Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil	6	279—332
Sponer, H. (Göttingen), Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen.	6	75—103
— s. unter Minkowski, R.		

	Band	Seite
Steinhaus, W. (Charlottenburg), Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe.	6	44—74
Stracke, G. (Berlin-Dahlem), Die kleinen Planeten	4	1—29
Strömgren, Elis (Kopenhagen), Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem	4	233—242
Thirring, Hans (Wien), Die Relativitätstheorie	1	26—59
Vogt, H. (Heidelberg), Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne	6	1—26
Wanach, B. (Potsdam), Die Polhöschwankungen.	2	82—87
Wegener, Alfred (Graz), Ergebnisse der dynamischen Meteorologie.	5	96—124
Wehnelt, A. (Berlin-Dahlem), Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen	4	86—99
Wentzel, Gregor (München), Fortschritte der Atom- und Spektraltheorie	1	298—314

II. Sachverzeichnis.

Aggregatzustand , adsorbierter (H. Cassel, Berlin)	6	104—123
Astronomie , Fortschritte im Jahre 1921 (R. Prager, Neubabelsberg)	1	1—25
Atom- und Spektraltheorie , Fortschritte (Gregor Wentzel, München)	1	298—314
Atombau und Magnetismus (W. Gerlach, Tübingen)	2	124—146
Atome , Durchgang von Elektronen (R. Minkowski, Hamburg und H. Spöner, Göttingen)	3	67—85
— und Moleküle, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
Atomstrahlen (W. Gerlach, Tübingen)	3	182—198
Atomzertrümmerung (G. Kirsch, Wien)	5	165—191
Bandenspektren . Stand der Theorie (R. Kratzer, Münster)	1	315—334
Comptonscher Streuprozess (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267—325
Dissoziation , elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
Dissoziationswärme von Gasen, optische Bestimmung (H. Spöner, Göttingen)	6	75—103
Dreikörperproblem , Bewegungsformen (Elis Strömgren, Kopenhagen)	4	233—242
Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden, Göttingen)	3	116—159
Elektrolyse , Theorie (E. Hückel, Zürich)	3	199—276
Elektrolyte , starke, kritische Arbeiten zu ihrer elektrolytischen Theorie (W. Orthmann, Berlin)	6	155—200
Elektrolytische Dissoziation , neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
Elemente , Chemische, periodisches System (Fritz Paneth, Berlin).	1	362—403
Element 72 (Hafnium) (Fritz Paneth, Berlin)	2	163—176
Ferromagnetische Erscheinungen und magnetische Eigenschaften der Stoffe, unsere Kenntnis von ihrer Natur (W. Steinhaus, Charlottenburg)	6	44—74

	Band	Seite
Fixsterne, Bewegungen (J. Hopmann, Bonn)	2	1-18
Gasabsorption unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch, Berlin)	5	213-266
Gase, Dissoziationswärme, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen)	6	75-103
— Lichtelektrische Ionisierung (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146-164
Gittertheorie der festen Körper (G. Heckmann, Göttingen)	4	100-153
Gleichrichter und Ventile, Elektrische (Güntherschulze, Charlottenburg)	3	277-315
Hafnium (Element 72) (Fritz Paneth, Berlin)	2	163-176
Ionen, elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum, Kopenhagen)	5	125-145
Ionisierung, Lichtelektrische von Gasen (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146-164
Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey, Prag)	4	30-69
Kaltreckung und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177-245
Kinetik, Chemische (Max Bodenstein, Hannover)	1	197-209
Kontaktpotential (Alfred Coehn, Göttingen)	1	175-196
Kristallisierte Stoffe, Elektrizitätsleitung (Bernhard Gudden, Göttingen)	3	116-159
Kristallstruktur, Fortschritte (A. Johansen, Berlin)	1	270-297
Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335-361
Magnetische Eigenschaften und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe, unsere Kenntnis von ihrer Natur (W. Steinhaus, Charlottenburg)	6	44-74
Magnetismus und Atombau (W. Gerlach, Tübingen)	2	124-146
Mechanik, Statistische (Paul Hertz, Göttingen)	1	60-91
Meßverfahren, photographisches (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde)	5	47-95
— — II. Teil.	6	279-332
Meteorologie, dynamische, Ergebnisse (Alfred Wegener, Graz)	5	96-124
Milchstraßensystem (A. Kopff, Heidelberg)	2	50-81
Moleküle und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen)	2	106-123
Nernstscher Wärmesatz (A. Eucken, Breslau)	1	120-162
Optische Bestimmung, Dissoziationswärme von Gasen (H. Sponer, Göttingen)	6	75-103
Oxydkathoden, praktische Anwendungen (A. Wehnelt, Berlin-Dahlem)	4	86-99
Parallaxenforschung, Entwicklung und Stand (G. Schnauder, Potsdam)	2	19-49
Photochemie (M. Bodenstein, Hannover)	1	210-227
Photolumineszenz und Lichtelektrische Wirkung (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335-361
Photometrie, ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert (E. Brodhun, Berlin)	6	231-278
Planeten, kleine (G. Stracke, Berlin-Dahlem)	4	1-29
— Strahlung (Erich Schoenberg, Breslau)	5	1-46

	Band	Seite
Polhöschwankungen (B. Wanach, Potsdam)	2	82-87
Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen (J. Franck, Göttingen)	2	106-123
Quellung, I. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	3	316-404
— II. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	4	154-213
Radioaktives Zerfallsgesetz, experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrusch, Graz)	5	192-212
Relativitätstheorie (Hans Thirring, Wien)	1	26-59
— allgemeine, astronomische Prüfungen (Hans Kienle, Göttingen)	3	55-66
Resonanzfluoreszenz, magnetische Beeinflussung (W. Hanle, Göttingen)	4	214-232
Rhenium (I. und W. Noddack)	6	333-373
Röntgenstrahlenspektroskopie (M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf)	1	256-269
Spektral- und Atomtheorie (Gregor Wentzel, München)	1	298-314
Sterne, Statistik der Leuchtkräfte (R. Heß, München)	3	38-54
— Strahlung (A. Brill, Neubabelsberg)	3	1-37
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt, Heidelberg)	6	1-26
— Die Energiequellen (E. Freundlich, Potsdam)	6	27-43
Strahlen der Planeten β und γ, Zusammenhang (Lise Meitner, Berlin-Dahlem)	3	160-181
Streuprozeß, COMPTONScher (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267-325
Temperaturen, tiefe, Erzeugung und Messung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde)	2	88-105
Ultrarotforschung (G. Laski, Berlin)	3	86-115
Ventile und Gleichrichter, Elektrische (Güntherschulze, Charlottenburg)	3	277-315
Verfestigung und Kaltreckung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177-245
Wärmesatz, NERNSTScher (A. Eucken, Breslau)	1	121-162
Wärmestrahlung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde)	1	163-174
Wasserstoffatome, freie, ihre Eigenschaften (K. F. Bonhoeffer, Berlin)	6	201-230
Wellen, Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender (R. Grammel)	1	92-116
Zustandsgleichung und -begrenzung des festen Körpers (W. Braunebeck, Stuttgart)	6	124-154
Zeemaneffekt, Fortschritte (A. Landé, Tübingen)	2	147-162
Zeitbegriff, empirischer (A. v. Brunn, Danzig-Langfuhr)	4	70-85
Zerfallsgesetz, radioaktives, experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrusch, Graz)	5	192-212

Naturwissenschaftliche Monographien und Lehrbücher

Herausgegeben von der

Schriftleitung der „Naturwissenschaften“

1. Band: **Allgemeine Erkenntnislehre.** Von Moritz Schlick. Zweite Auflage. IX, 375 Seiten. 1925. RM 18.—; gebunden RM 19.20
2. Band: **Die binokularen Instrumente.** Nach Quellen und bis zum Ausgang von 1910 bearbeitet von Dr. phil. Moritz von Rohr, wissenschaftlichem Mitarbeiter der Optischen Werkstätte von Carl Zeiß in Jena und a. o. Professor an der Universität Jena. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 136 Textabbildungen. XVII, 303 Seiten. 1920. RM 8.—
3. Band: **Die Relativitätstheorie Einsteins** und ihre physikalischen Grundlagen. Elementar dargestellt von Max Born. Dritte, verbesserte Auflage. Mit 135 Textabbildungen. XII, 268 Seiten. 1922. Gebunden RM 10.—
4. Band: **Einführung in die Geophysik.** Von Professor Dr. A. Prey, Prag, Professor Dr. C. Mainka, Göttingen, Professor Dr. E. Tams, Hamburg. Mit 82 Textabbildungen. VIII, 340 Seiten. 1922. RM 12.—
5. Band: **Die Fernrohre und Entfernungsmesser.** Von Dr. phil. A. König, Beamten des Zeiß-Werkes. Mit 254 Abbildungen. VIII, 207 Seiten. 1923. RM 7.50; gebunden RM 9.50
6. Band: **Kristalle und Röntgenstrahlen.** Von Dr. P. P. Ewald, Professor der Theoretischen Physik an der Technischen Hochschule zu Stuttgart. Mit 189 Abbildungen. VIII, 327 Seiten. 1923. RM 25.—
7. Band: **Sternhaufen.** Ihr Bau, ihre Stellung zum Sternsystem und ihre Bedeutung für die Kosmogenie von P. ten Bruggencate. Mit 36 Abbildungen und 4 Tafeln. VII, 158 Seiten. 1927. RM 15.—; gebunden RM 16.50

Die Bexieher der „Naturwissenschaften“ erhalten die Monographien mit einem Nachlaß von 10%

Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung. Von Dr.-Ing. e. h., Dr. phil. Arnold Berliner. Dritte Auflage. Mit 734 Abbildungen. X, 645 Seiten. 1924. Gebunden RM 18.60

Physikalisches Handwörterbuch. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben von Dr.-Ing. e. h., Dr. phil. Arnold Berliner und Dr. phil. Karl Scheel, Professor an der Physik.-Techn. Reichsanstalt, Geheimer und Oberregierungsrat. Mit 573 Abbildungen. VI, 903 Seiten. 1924. Gebunden RM 39.—

Landolt-Börnstein, Physikalischemische Tabellen.

Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von Dr. Walther A. Roth, Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, und Dr. Karl Scheel, Professor an der Physik.-Techn. Reichsanstalt in Charlottenburg. Mit einem Bildnis. In zwei Bänden. XV, 784 Seiten und IV, 785 Seiten. 1923. Gebunden RM 106.—

Erster Ergänzungsband nebst Generalregister. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von Professor Dr. Walther A. Roth und Professor Dr. Karl Scheel. X, 919 Seiten. 1927. Gebunden RM 114.—

Struktur der Materie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von **M. Born**, Göttingen, und **J. Franck**, Göttingen.

- I. **Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien.** Von Dr. **E. Back**, Privatdozent für Experimentalphysik in Tübingen, und Dr. **A. Landé**, a. o. Professor für Theoretische Physik in Tübingen. Mit 25 Textabbildungen und 2 Tafeln. XII, 214 Seiten. 1925. RM 14.40; gebunden RM 15.90
- II. **Vorlesungen über Atommechanik.** Von Dr. **Max Born**, Professor an der Universität Göttingen. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dr. **Friedrich Hund**, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. Erster Band. Mit 43 Abbildungen. IX, 358 Seiten. 1925. RM 15.—; gebunden RM 16.50
- III. **Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.** Von Dr. **J. Franck**, Professor an der Universität Göttingen, und Dr. **P. Jordan**, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. Mit 51 Abbildungen. VIII, 312 Seiten. 1926. RM 19.50; gebunden RM 21.—
- IV. **Linienspektren und periodisches System der Elemente.** Von Dr. **Friedrich Hund**, Privatdozent an der Universität Göttingen. Mit 43 Abbildungen und 2 Tafeln. VI, 221 Seiten. 1927. RM 15.—; gebunden RM 16.20
- V. **Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaues.** Von Professor Dr. **Georg v. Hevesy**, Vorstand des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. Mit 15 Abbildungen. VIII, 140 Seiten. 1927. RM 9.—; gebunden RM 10.20
- VI. **Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie.** Von Professor Dr. **Peter Pringsheim**. Dritte Auflage. Mit etwa 85 Textabbildungen. Erscheint im Oktober 1927

Weitere Bände in Vorbereitung

Probleme der Atomdynamik. Erster Teil: **Die Struktur des Atoms.** Zweiter Teil: **Die Gittertheorie des festen Zustandes.** Dreißig Vorlesungen, gehalten im Wintersemester 1925/26 am Massachusetts Institute of Technology. Von **Max Born**, Professor der Theoretischen Physik an der Universität Göttingen. Mit 42 Abbildungen und 1 Tafel. VIII, 184 Seiten. 1926. RM 10.50; gebunden RM 12.—

Der Aufbau der Materie. Drei Aufsätze über moderne Atomistik und Elektronentheorie. Von **Max Born**. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 37 Textabbildungen. VI, 86 Seiten. 1922. RM 2.—

Über den Bau der Atome. Von **Niels Bohr**. Dritte, unveränderte Auflage. Mit 9 Abbildungen. 60 Seiten. 1925. RM 1.80

Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues.

Gemeinverständlich dargestellt von **H. A. Kramers**, Dozent am Institut für Theoretische Physik der Universität Kopenhagen und **Helge Holst**, Bibliothekar an der Königlichen Technischen Hochschule Kopenhagen. Deutsch von **F. Arndt**, Professor an der Universität Breslau. Mit 35 Abbildungen, 1 Bildnis und 1 farbigen Tafel. V, 192 Seiten. 1925. RM 7.50; gebunden RM 8.70

Der innere Aufbau der Sterne. Von Dr. **A. S. Eddington**, Plumian Professor für Astronomie an der Universität Cambridge (England). Übersetzt von Dr. **Baron E. v. d. Pahlen**, Astrophysikal. Observatorium, Potsdam. Mit etwa 10 Textabbildungen. Erscheint im November 1927