

# HANDBUCH DER PHYSIK

UNTER REDAKTIONELLER MITWIRKUNG VON  
R. GRAMMEL-STUTTGART · F. HENNING-BERLIN  
H. KONEN-BONN · H. THIRRING-WIEN · F. TRENDELENBURG-BERLIN  
W. WESTPHAL-BERLIN

HERAUSGEGEBEN VON  
H. GEIGER UND KARL SCHEEL

BAND XXI  
LICHT UND MATERIE



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER  
1929

# LICHT UND MATERIE

BEARBEITET VON

TH. DREISCH · R. FRERICHS · L. GREBE · J. HOPMANN

F. JENTZSCH · P. JORDAN · A. LANDÉ · E. LAX · H. LEY

F. LÖWE · R. MECKE · R. MINKOWSKI · M. PIRANI

P. PRINGSHEIM · G. SZIVESSY

REDIGIERT VON H. KONEN

MIT 386 ABBILDUNGEN



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1929

ISBN-13: 978-3-642-88930-1 e-ISBN: 978-3-642-90785-2  
DOI: 10.1007/978-3-642-90785-2

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.  
COPYRIGHT 1929 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.  
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1929

# Inhaltsverzeichnis.

## A. Absorption.

### Kapitel 1.

	Seite
<b>Absorptionsspektren und ihre Veränderlichkeit</b> (unter besonderer Berücksichtigung der Lösungsspektren). Von Professor Dr. H. LEY, Münster. (Mit 14 Abbildungen.) . . . . .	1
1. Einleitung S. 1. — 2. Spektrum und Farbe S. 1.	
Absorptionsspektren in den verschiedenen Aggregatzuständen, Lösungsspektren. Vergleiche der Absorption in den verschiedenen Zuständen . . . . .	4
3. Einiges über Gasspektren S. 4. — 4. Absorptionsspektren der Stoffe in den anderen Aggregatzuständen S. 7. — 5. Normalspektren S. 9. — 6. Dampf- und Lösungsspektren S. 10. — 7. Allgemeines über Lösungsspektren S. 11. — 8. Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke und Konzentration S. 19. — 9. Ursachen der Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes. Partielle Gültigkeit in beschränkter Spektralgebieten S. 25. — 10. Einfluß der Lösungsmittel S. 26. — 11. Dipolcharakter der Lösungsmittel S. 32. — 12. Lösungsmittelinfluß bei Salzen und Komplexsalzen S. 36. — 13. Einfluß der Temperatur S. 39. — 14. Einfluß der elektrolitischen Dissoziation. Ionenfarbe. Optische Konstanz S. 45. — 15. Weiteres über optische Konstanz S. 48. — 16. Abhängigkeit der Absorption von nichtabsorbierenden Zusätzen S. 52.	

### Kapitel 2.

<b>Beziehungen zwischen Absorption und chemischer Konstitution</b> (unter besonderer Berücksichtigung der Lösungsspektren und des optischen Gebietes). Von Professor Dr. H. LEY, Münster. (Mit 44 Abbildungen.) . . . . .	57
A. Absorption von Stoffen vorwiegend polaren Charakters . . . . .	57
1. Absorption der Kationen und Anionen S. 57. — 2. Salze und Pseudosalze S. 61. — 3. Farbdifferenzen S. 63. — 4. Komplexsalze S. 64. — 5. Komplexbildung bei Salzen seltener Erden S. 66. — 6. Farbänderung durch Autokomplexbildung S. 68. — 7. Innere Komplexsalze S. 70. — 8. Optische Untersuchungen über Säuren, Salze und Ester S. 73. — 9. Verhältnis zu der neueren Theorie der Elektrolyte S. 77. — 10. Chemische Theorie der Säuren S. 78. — 11. Spezielle Messungen an anorganischen Säuren S. 79.	
B. Absorption von Stoffen vorwiegend apolaren Charakters . . . . .	87
12. Ursprüngliche Chromophortheorie S. 87. — 13. Weitere Entwicklung der Chromophortheorie S. 94. — 14. Absorption wichtiger aliphatischer Verbindungen S. 98. — 15. Benzol und wichtigere Derivate S. 115. — 16. Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate S. 129. — 17. Systeme mit kondensierten Benzolkernen S. 131. — 18. Heterozyklische Ringsysteme S. 136. — 19. Optische Effekte der Salzbildung bei organischen Säuren und Basen S. 137. — 20. Spektren der freien Radikale S. 143. — 21. Halochromiererscheinungen S. 146. — 22. Triphenylmethanfarbstoffe und Salze der Aminoazoverbindungen S. 154. — 23. Zur Theorie der Indikatoren S. 157. — 24. Anwendung der Absorptionsspektroskopie S. 161.	

### Kapitel 3.

<b>Absorption der festen Körper.</b> Von Dr. TH. DREISCH, Bonn. (Mit 22 Abbildungen.) . . . . .	165
1. Einteilung des Stoffes. Definitionen S. 165. — 2. Oberflächenfarben und Pigmentfarben S. 166.	
A. Die Absorption der Eigenfrequenzen . . . . .	166
3. Ultrarote Eigenfrequenzen S. 166. — 4. Eigenfrequenzen im Sichtbaren und im Ultravioletten S. 168. — 5. Nachweis von ultravioletten Eigenfrequenzen in Absorption S. 169. — 6. Berechnung der Eigenfrequenzen aus den optischen	

	Seite
Konstanten S. 170. — 7. Berechnung der Eigenfrequenzen aus den Dispersionsformeln S. 170. — 8. Beziehungen der Eigenfrequenzen zu anderen Körperkonstanten S. 171. — 9. Die Deutung der Eigenfrequenzen auf Grund der Gittertheorie S. 172. — 10. Eigenfrequenzen von Kristallen im polarisierten Licht (ultraroter Pleochroismus) S. 173. — 11. Der anharmonische Oszillator S. 174. — 12. Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenzen S. 174. — 13. Verhalten der Eigenfrequenzen bei Zerstörung der Kristallstruktur S. 176. — 14. Der Ramanefekt bei Kristallen S. 177. — 15. Ultrarote Schwingungen bei Kristallen ohne Ionengitter. Absorption organischer Radikale S. 178.	
B. Die Absorption ausgewählter Stoffe . . . . .	179
16. Absorption von farblosen Kristallen S. 179. — 17. Absorption von optischem Glas S. 181. — 18. Absorption von Farbgläsern mit Ionenfärbung S. 182. — 19. Absorption von Farbgläsern mit kolloidaler Färbung S. 183. — 20. Pleochroismus bei Kristallen S. 184. — 21. Einfluß der Temperatur auf die Absorption S. 184. — 22. Zeemaneffekt an Absorptionsbanden S. 186. — 23. Starkeffekt bei Absorptionsbanden S. 186.	
C. Die Absorption der Metalle . . . . .	186
24. Allgemeines über Metallabsorption S. 186. — 25. Absorption und Reflexion von Metallen S. 187. — 26. Optische Konstanten und Leitvermögen (DRÜDESCHES Gesetz). Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten S. 188. — 27. Verhalten dünner Metallschichten S. 188.	
<b>B. Emission.</b>	
Kapitel 4.	
<b>Temperaturstrahlung fester Körper.</b> Von Dr. E. LAX und Professor Dr. M. PIRANI. (Mit 81 Abbildungen.) . . . . .	190
A. Einleitende Bemerkungen . . . . .	190
1. Angaben über das zu behandelnde Gebiet S. 190. — 2. Einfluß der Oberfläche und der Materialstruktur S. 191. — 3. Einfluß der Flammenerhitzung S. 195. — 4. Feststellung der wahren Temperatur der Oberfläche S. 195. — 5. Charakterisierung der thermischen Strahlung S. 198.	
B. Gesetze der Hohlraumstrahlung . . . . .	199
6. STEFAN-BOLTZMANNSSCHES Gesetz S. 199. — 7. Das WIEN-PLANCKSCHE Strahlungsgesetz S. 200. — 8. Überblick über die Verteilung der Strahlung des schwarzen Körpers auf einzelne Wellenlängenbereiche S. 200. — 9. Die Strahlung im Raum S. 201. — 10. Das WIENSCHES Verschiebungsgesetz S. 202. — 11. Strahlungsbegrenzung für die Oberflächenstrahlung. KIRCHHOFFSCHES Gesetz S. 202. — 12. Reflexion, Absorption und Durchlässigkeit S. 202. — 13. Winkelabhängigkeit des Emissionsvermögens nach den FRESNELSCHEN Formeln S. 202.	
C. Strahlung der Metalle . . . . .	207
14. Das aus der MAXWELLSCHEN Theorie berechnete Reflexionsvermögen der Metalle S. 207. — 15. Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Werten des spektralen Emissionsvermögens S. 208. — 16. Durchlässigkeit von Metallen für langwellige ultrarote Strahlung S. 216. — 17. Das aus der elektromagnetischen Theorie gefolgerte Gesetz für die Gesamtstrahlung der Metalle S. 216. — 18. Gesamtstrahlung der Metalle unter Berücksichtigung der Änderung des Emissionsvermögens mit dem Emissionswinkel S. 217. — 19. Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten der Gesamtstrahlung S. 220. — 20. Messungen des Gesamtemissionsvermögens und des spektralen Emissionsvermögens in Abhängigkeit von der Temperatur S. 221. — 21. Empirisch aufgestellte Gesetze für die Strahlung metallischer Oberflächen S. 227. — 22. Die Konstanten der empirisch aufgestellten Gesetze nach den einzelnen Beobachtern S. 231.	
D. Strahlung nichtmetallischer Körper . . . . .	240
23. Strahlung der Kohle S. 240. — 24. Brechungsexponent und Dielektrizitätskonstante nach der MAXWELLSCHEN Theorie S. 243. — 25. Allgemeine Aussagen über das Spektrum. Bandenstruktur S. 243. — 26. Beispiele für typische Bandenspektren S. 244. — 27. Veränderung der Strahlungseigenschaften mit der Temperatur S. 247. — 28. Änderung der Strahlung durch Beimengungen S. 250. — 29. Änderung der Strahlung mit der Erhitzungsart S. 252. — 30. Struktur des untersuchten Materials S. 256. — 31. Untersuchungsmethoden der einzelnen Beobachter S. 258. — 32. Ergebnisse der Strahlungsmessungen an Oxyden S. 261.	

Kapitel 5.		Seite
<b>Analyse und Bau der Linienspektren</b> (Serien, Multipletts, systematische Übersicht über die bekannten Linienspektren). Von Dr. R. FRERICHs, Berlin, z. Zt. Ann-Arbor (USA). (Mit 35 Abbildungen.) . . . . .		273
A. Analyse der Linienspektren . . . . .		273
1. Einleitung, die Linienserie S. 273. — 2. Darstellung der Serien, Serienformeln S. 274. — 3. Berechnung der Serien S. 276.		
a)	Die Seriensysteme . . . . .	278
4. Singulettserien S. 278. — 5. Kombinationsprinzip und Auswahlregel der azimutalen Quanten S. 280. — 6. Dublettserien S. 284. — 7. Triplettserien S. 286. — 8. Interkombinationsserien S. 288.		
b)	Systeme höherer Multiplizität. . . . .	289
9. Struktur der Multipletts S. 289. — 10. Die LANDÉsche Termtabelle S. 291.		
c)	Bestimmung der Termform . . . . .	294
11. Intervallregel S. 294. — 12. Anomaler Zeemaneffekt S. 295. — 13. Intensitätsregel S. 296. — 14. Regelrechte und verkehrte Terme S. 296.		
d)	Bestimmung der Termgröße . . . . .	298
15. Die Bestimmung des Grundterms durch Absorptionsversuche S. 298. — 16. Angeregte Absorption, metastabile Atomzustände S. 299. — 17. Die Bestimmung der Größe der Terme durch Elektronenstoß S. 300. — 18. Die KINGSchen Temperaturklassen S. 301.		
B. Systematische Übersicht über die bekannten Linienspektren . . . . .		303
19. Das BOHRsche Aufbauprinzip S. 303.		
a)	Die Spektren der Atome und Ionen mit einem Valenzelektron . . . . .	305
20. Die Hypothese des rotierenden Elektrons und die Einführung der Quantenzahlen $l$ und $s$ S. 305. — 21. Die Feinstruktur der Balmerlinien S. 306. — 22. Das Funkenspektrum des Heliums S. 308. — 23. Die Spektren der Elemente der ersten Vertikalreihe S. 310. — 24. Die alkaliähnlichen Funkenspektren S. 311.		
b)	Die Spektren der Ionen und Atome mit zwei Valenzelektronen . . . . .	313
25. Die normalen Spektren der Atome und Ionen mit zwei Valenzelektronen S. 313. — 26. Das PAULISCHE Prinzip S. 314. — 27. Helium I und Lithium II S. 315. — 28. Verschobene Terme S. 317.		
c)	Die Spektren der übrigen Elemente . . . . .	320
29. Atome und Ionen mit drei Valenzelektronen S. 320. — 30. Die Spektren der Achterperioden S. 321. — 31. Die Spektren der Achtzehnerperioden S. 323.		
d)	Die Beziehungen zwischen Röntgenspektren und optischen Spektren . . .	325
32. Das Gesetz der irregulären Dubletts S. 326. — 33. Das Gesetz der regulären Dubletts S. 328.		

Kapitel 6.

<b>Röntgenspektren.</b> Von Professor Dr. L. GREBE, Bonn. (Mit 16 Abbildungen.) . . . .		329
1. Einleitung S. 329. — 2. Die Arbeiten von MOSELEY S. 329. — 3. Das Niveauschema der Röntgenlinien S. 331. — 4. Absorptionskanten S. 323. — 5. Die $K$ -Serie S. 333. — 6. Die $L$ -Serie S. 340. — 7. Die $M$ - und $N$ -Reihe S. 348. — 8. Röntgenspektren und chemische Bindung S. 350. — 9. Intensitätsmessungen in Röntgenspektren S. 355. — 10. Das kontinuierliche Röntgenspektrum S. 358.		

Kapitel 7.

<b>Zeemaneffekt.</b> Von Professor Dr. A. LANDÉ, Tübingen. (Mit 9 Abbildungen.) . . . .		360
1. Historisches S. 360.		
I.	Magnetische Aufspaltung der Terme . . . . .	364
2. Das Kreiselektron S. 361. — 3. Dublettaufspaltung S. 362. — 4. Dublett- abstand beim Wasserstoff S. 363. — 5. Dublett- abstand bei den Alkalien S. 365. — 6. Normale Präzession des Bahnimpulses S. 366. — 7. Anomale Präzession des Kreiselimpulses S. 367. — 8. Pascher-Back-Effekt der Dubletterme S. 367. — 9. Zeemaneffekt der Dubletterme S. 368. — 10. Multiplettstruktur bei normaler Kopplung S. 369. — 11. Magnetische Aufspaltung der Multipletterme S. 371. — 12. Intervallfaktor S. 371. — 13. Anomale Kopplung S. 372.		
II.	Magnetische Aufspaltung der Linien . . . . .	374
14. Zeemaneffekt der Linien S. 374. — 15. Intensitäten nach dem Korrespondenz- prinzip S. 376. — 16. Exakte Intensitätsformeln S. 377.		

	Seite
III. Paschen-Back-Effekt . . . . .	378
17. $g$ -Summenregel S. 378. — 18. Intervallfaktor $\gamma$ in starkem Feld S. 379. —	
19. Mittlere Feldstärken S. 381. — 20. Mittleres Feld bei den Dublettermen	
S. 382. — 21. Linienaufspaltung in mittlerem Feld S. 382.	
IV. Allgemeine Kopplungsverhältnisse . . . . .	385
22. Zeemaneffekt bei beliebiger Kopplung S. 385. — 23. Äquivalente Bahnen	
S. 386.	
Kapitel 8.	
<b>Starkeffekt.</b> Von Dr. R. MINKOWSKI, Hamburg. (Mit 20 Abbildungen.) . . . . .	389
1. Einleitung S. 389. — 2. Beobachtungsmethoden S. 389.	
I. Der Effekt der Wasserstofflinien . . . . .	393
3. Die Aufspaltung der Wasserstofflinien S. 393. — 4. Die Intensitäten im Stark-	
effekt der Balmererie S. 397. — 5. Der Effekt zweiter Ordnung an den Wasser-	
stofflinien S. 404. — 6. Der Effekt im He <sup>+</sup> -Spektrum S. 407. — 7. Die elektro-	
dynamische Aufspaltung S. 407. — 8. Die Lichtemission beim plötzlichen Über-	
tritt in den feldfreien Raum S. 408.	
II. Der Effekt an Atomen mit mehreren Elektronen . . . . .	409
9. Allgemeine Übersicht S. 409. — 10. Das Auftreten neuer Linien S. 412. —	
11. Die Aufspaltung in polarisierte Komponenten. Starkeffekttypen S. 415. —	
12. Die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Feldstärke S. 418. — 13. Die	
Intensität der Komponenten S. 424. — 14. Der Übergang zu großen Feldstärken	
S. 425.	
III. Effekt an Bandenspektren . . . . .	427
15. Bandenspektren S. 427.	
IV. Gleichzeitige Wirkung elektrischer und magnetischer Felder . . . . .	429
16. Parallele Felder S. 429. — 17. Gekreuzte Felder S. 429.	
V. Die Wirkung des molekularelektrischen Feldes . . . . .	430
18. Die Druckverbreiterung S. 430. — 19. Auftreten neuer Linien S. 434. —	
Druckverschiebung S. 435.	
VI. Poleffekt . . . . .	436
21. Poleffekt S. 436.	
Kapitel 9.	
<b>Intensitätsregeln.</b> Von Dr. RUDOLF FRERICHS, Berlin, z. Zt. Ann-Arbor (USA.). (Mit	
7 Abbildungen.) . . . . .	440
1. Einleitung S. 440.	
a) Die Intensitätsregeln der Multipletts . . . . .	441
2. Die Intensitätsverhältnisse der Triplets S. 441. — 3. Die BURGER-DORGELO-	
schen Summenregeln S. 444. — 4. Die Intensitätsformeln S. 445. — 5. Die Inten-	
sitätsverteilung innerhalb ausgedehnter Multipletts und die Übereinstimmung	
mit der Theorie S. 448. — 6. Abweichungen von den Intensitätsformeln S. 452. —	
7. Intensitäten in komplizierten Spektren: das Neonspektrum S. 454. — 8. Systeme	
verschiedener Multiplizität und Interkombinationen S. 455.	
b) Die Intensitäten der Komponenten beim anomalen Zeemaneffekt . . . . .	456
9. Struktur der Zeemaneffekte S. 456. — 10. Die Intensitätsformeln für die	
Zeemankomponenten S. 459.	
c) Intensitäten der Bandenlinien und Intensitätsverlauf innerhalb der Linienserie	461
11. Intensitäten der Bandenlinien S. 461. — 12. Der Intensitätsverlauf innerhalb	
der Linienserien S. 462.	
Kapitel 10.	
<b>Energiestufen in Spektren.</b> Von Professor Dr. P. JORDAN, Hamburg. (Mit 18 Ab-	
bildungen.) . . . . .	463
1. Spektren und atomare Energien S. 463. — 2. Elektronenstoßmethoden S. 467.	
— 3. Ergebnisse der Elektronenstoßmethoden S. 483. — 4. Metastabile Zustände	
S. 489.	
Kapitel 11.	
<b>Bandenspektren.</b> Von Professor Dr. R. MECKE, Bonn. (Mit 31 Abbildungen.) . . . .	493
A. Allgemeines . . . . .	493
1. Einleitung S. 493. — 2. Ältere Seriengesetze S. 494. — 3. Aufbau der	
Banden S. 495. — 4. Aufbau der Bandensysteme S. 498. — 5. Theorie des	
Rotators S. 499. — 6. Rotationsenergie mehratomiger Moleküle S. 500. —	
7. Theorie der Kernschwingung S. 501. — 8. Kernschwingungen mehr-	
atomiger Moleküle S. 503.	

	Seite
B. Ultrarote Banden . . . . .	503
9. Allgemeines S. 503. — 10. Rotationsspektren S. 504. — 11. Rotations-	
spektren mehratomiger Moleküle S. 505. — 12. Rotationsschwingungsspek-	
tren S. 506. — 13. Ramaneffekt S. 509.	
C. Elektronenschwingungsbanden . . . . .	510
14. Einordnung der Banden S. 510. — 15. Stokessche Regel S. 511. —	
16. Die Struktur der Banden S. 512. — 17. Kombinationsbeziehungen S. 513.	
— 18. Störungen S. 514. — 19. Kombinationsbeziehungen bei Banden mit	
Feinstruktur S. 515. — 20. Systematik der Elektronenterme S. 515. —	
21. Bandenterme S. 519. — 22. Erweiterte Serienformeln S. 521. — 23. Sym-	
metrische und antisymmetrische Terme S. 522. — 24. Zusammenfassung S. 523.	
D. Intensitäten . . . . .	524
a) Intensitätsverteilung der Bandenlinien . . . . .	524
25. Summenregel, Boltzmanfaktor S. 524. — 26. Linienintensitäten der	
<i>P</i> -, <i>D</i> -Terme S. 525. — 27. Linienintensitäten der <i>S</i> -Terme S. 527. — 28. Ex-	
perimentelle Bestätigungen S. 527.	
b) Intensitätsverteilung der Banden im Bandensystem . . . . .	528
29. Gruppen- und Reihenordnung der Banden S. 528. — 30. Theorien der	
Intensitätsverteilung der Banden S. 530.	
E. Einfluß des Magnetfeldes . . . . .	531
31. Ältere Untersuchungen S. 531. — 32. Theorie des Zeemaneffektes bei	
Bandenspektren S. 532. — 33. Experimentelle Prüfung der Theorie S. 534. —	
34. Magnetrotationsspektren S. 536.	
F. Bandenspektren und chemische Konstitution . . . . .	536
35. Einleitung S. 536. — 36. Bandenträger S. 537. — 37. Wasserstoff und	
Helium S. 538. — 38. Hydridspektren S. 541. — 39. Oxyde und Nitride	
S. 543. — 40. Moleküle der Elemente S. 546. — 41. Resonanzspektren S. 547.	
42. Halogenverbindungen S. 548. — 43. Mehratomige Molekeln S. 550.	
G. Spektroskopische Bestimmung von Trennungsarbeiten . . . . .	553
44. Einleitung S. 553. — 45. Dissoziation durch Kernschwingung S. 554. —	
46. Dissoziation des Wasserstoffs S. 557. — 47. Dissoziation der Halogene	
S. 558. — 48. Dissoziation der Sauerstoffgruppe S. 559. — 49. Dissoziation	
der Alkalien S. 559. — 50. Bestimmung der Dissoziation nach der Methode	
von BIRGE und SPONER durch Extrapolation S. 360. — 51. Dissoziations-	
energien von polaren Molekülen S. 561. — 52. Fluoreszenzmethode S. 562. —	
53. Chemilumineszenzmethode S. 562. — 54. Dissoziation durch Rotation	
S. 563. — 55. Prädissoziation S. 563. — 56. Dissoziationsenergien homologer	
Verbindungen S. 564. — 57. Zusammenfassung, Abspaltungsenergien von	
Atomgruppen S. 564.	
H. Spektroskopischer Isotopennachweis . . . . .	565
58. Allgemeines S. 565. — 59. Rotationseffekt S. 566. — 60. Kernschwin-	
gungseffekt S. 567. — 61. Spektroskopische Isotopenbestimmungen S. 569. —	
62. Übersicht S. 572.	

Kapitel 12.

<b>Lumineszenzspektren.</b> Von Professor Dr. P. PRINGSHEIM, Berlin. (Mit 32 Abbildungen.)	574
1. Definition S. 574. — 2. Lumineszenzspektren einatomiger Dämpfe S. 575. —	
3. Lumineszenzspektren mehratomiger Dämpfe S. 577. — 4. Dampfspektren aro-	
matischer Verbindungen S. 579. — 5. Molekülbanden kondensierter Systeme	
S. 581. — 6. Lumineszenz des festen Stickstoffes S. 581. — 7. Benzol und seine	
einfachen Derivate S. 585. — 8. Lösungsspektren aromatischer Verbindungen S. 586.	
— 9. Uransalze S. 590. — 10. Die seltenen Erdmetalle und Chrom in festen Ver-	
bindungen S. 591. — 11. Fluoreszenzbanden von Farbstofflösungen S. 596. —	
12. Biolumineszenzspektren S. 599. — 13. Lumineszenzspektren anorganischer	
Kristallphosphore S. 600. — 14. Lumineszenzspektren von Silikatgläsern S. 605.	
— 15. Kanalstrahlenlumineszenz fester Körper S. 605.	

Kapitel 13.

<b>Ramanspektren.</b> Von Professor Dr. P. PRINGSHEIM, Berlin. (Mit 15 Abbildungen.)	607
1. Entstehung und typische Form der Spektren S. 607. — 2. Experimentelles S. 608.	
— 3. Beispiele typischer Ramanspektren S. 609. — 4. Ramanspektren als Molekül-	
phänomen S. 611. — 5. Zusammenhang zwischen Ramanspektren und ultraroten	
Banden S. 613. — 6. Homöopolare Moleküle S. 615. — 7. Die Intensitätsverteilung	



in den Ramanspektren S. 617. — 8. Inkohärenz der Ramanstrahlung S. 619. — 9. Polarisation in den Ramanspektren S. 620. — 10. Linienbreite. Kontinuierliche Banden S. 622. — 11. Analogon zum Ramaneffekt im Gebiet der Röntgenstrahlen S. 625. — 12. Die KRAMERS-HEISENBERGSche Dispersionstheorie und die Auswahlregel für den Ramaneffekt S. 627. — 13. Anwendung der Auswahlregel auf Rotationsfrequenzen S. 628. — 14. Anwendung der Auswahlregel bei Änderung der Kernschwingungs- oder Elektronenquantenzahl S. 630. — 15. Übergang vom Ramanspektrum zum Resonanzspektrum S. 632. — 16. Berechnung des Polarisationsgrades S. 633.

## Kapitel 14.

**Kontinuierliche Gasspektren.** Von Professor Dr. R. MECKE, Bonn. (Mit 5 Abbildungen.) 634

1. Allgemeines S. 634. — 2. Theorien der kontinuierlichen Spektren S. 635. — 3. Grenzkontinua S. 636. — 4. Elektronenaffinitätsspektren S. 638. — 5. Zerfallsleuchten S. 638. — 6. Halogene und Halogenverbindungen S. 640. — 7. Kontinuierliche Spektren des Quecksilbers S. 642. — 8. Kontinuierliches Wasserstoffspektrum S. 645. — 9. Kontinua anderer Elemente S. 648. — 10. Diffuse Spektren S. 649. — 11. Druckspektren S. 649. — 12. Kosmische Kontinua S. 651.

**C. Anwendungen besonderer Art.**

## Kapitel 15.

**Spektralanalyse.** Von Dr. F. LÖWE, Jena. (Mit 13 Abbildungen.) . . . . . 652

- a) Absorptionsspektroskopie . . . . . 652
- α) Die Untersuchung und Ausmessung von Absorptionsspektren . . . . . 652
1. Wahl des Spektroskops und der Lichtquelle S. 652. — 2. Einfluß von Spaltbreite und -höhe S. 654. — 3. Der Einfluß von Konzentration und Schichtdicke; der Begriff der Grenzverdünnung S. 654. — 4. Einfluß der Schichtdicke. Absorptionsgefäße S. 655. — 5. Das Vergleichsspektrum S. 656. — 6. Das spektrophotometrische Verfahren mit Hilfe der Spektrographie S. 657. — 7. Die Kurve des molaren BUNSENSchen Extinktionskoeffizienten S. 658.
- β) Anwendungen der Analyse der Absorptionsspektren . . . . . 659
8. Blutlösungen S. 659. — 9. Farbstoffe S. 660. — 10. Spektroskopische Reaktionen mit Alkannatinktur S. 660. — 11. Die Spektrophotometrie im Dienste der Erforschung der Konstitution chemischer Verbindungen S. 660.
- b) Emissionsspektroskopie . . . . . 661
- α) Die Lichtquellen und die Verteilung der Proben auf diese . . . . . 661
12. Flammen S. 661. — 13. Vakuumröhren S. 662. — 14. Der elektrische Lichtbogen S. 662. — 15. Die Funkenstrecke S. 662.
- β) Quantitative Analyse von Emissionsspektren . . . . . 663
16. Die Aufgabe der qualitativen Spektralanalyse S. 663. — 17. Die Hilfsmittel zur qualitativen Spektralanalyse S. 663. — 18. Die letzten Linien A. DE GRAMONTS zum Nachweise von Spuren oder der Abwesenheit eines Elements S. 665. — 19. Allgemeine Eigenschaften der letzten Linien S. 669.
- γ) Quantitative Spektralanalyse . . . . . 669
20. Begriff der quantitativen Spektralanalyse: Einstufung der Konzentration in eine Größenklasse S. 669. — 21. Die Normalisierung der physikalischen Bedingungen der Erzeugung des Funkens S. 670. — 22. Arbeitsweise S. 672. — 23. Ergebnisse der quantitativen Spektralanalyse S. 675. — 24. Grenzen der Methode S. 677.

## Kapitel 16.

**Spektralanalyse im Röntgengebiet.** Von Professor Dr. L. GREBE, Bonn . . . . . 678

1. Einleitung S. 678. — 2. Methodik und qualitative Analyse S. 678. — 3. Quantitative Analyse S. 679.

## Kapitel 17.

**Die experimentelle Prüfung der allgemeinen Relativitätstheorie.** Von Professor Dr. J. HOPMANN, Bonn. (Mit 4 Abbildungen.) . . . . . 683

1. Vorbemerkungen S. 683. — 2. Die Bewegung des Merkurperihels S. 684. — 3. Die Lichtablenkung im Schwerfeld der Sonne S. 690. — 4. Die Rotverschiebung der Linien des Sonnenspektrums S. 697. — 5. Relativitätstheorie und Fixsternwelt S. 702.

Kapitel 18.		Seite
<b>Fluoreszenz und chemische Konstitution</b> (unter besonderer Berücksichtigung der Lösungsspektren). Eine Übersicht von Professor Dr. H. LEY, Münster. (Mit 5 Abbildungen.) . . . . .		710
1. Zur Beobachtung der Fluoreszenzerscheinungen bei Lösungen S. 710. — 2. Fluoreszenz und Absorption S. 711. — 3. Einfluß der Konzentration S. 711. — Einfluß des Lösungsmittels S. 712. — 5. Fluoreszenz und elektrolytische Dissoziation. Einfluß fremder Stoffe auf die Fluoreszenzfähigkeit S. 714. — 6. Fluoreszenz und chemischer Bau des Moleküls S. 715. — 7. Einfluß von Substituenten auf die Fluoreszenz des Benzols und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe S. 717. — 8. Beispiele S. 719. — 9. Fluoreszenz und Salzbildung S. 720. — 10. Allgemeines S. 722. — 11. Fluoreszenz bei nichtaromatischen Verbindungen S. 722.		
Kapitel 19.		
<b>Besondere Fälle von Doppelbrechung (sog. künstliche oder akzidentelle Doppelbrechung).</b> Von Professor Dr. G. SZIVESSY, Bonn . . . . .		724
A. Elektrische Doppelbrechung . . . . .		724
a) Elektrooptischer Kerreffekt . . . . .		724
α) Einleitendes zum elektrooptischen Kerreffekt . . . . .		724
1. Der elektrooptische Kerreffekt S. 724. — 2. KERRSche Konstante S. 728. — 3. Absolute Messung der KERRSchen Konstante S. 730. — 4. Relative Messung der KERRSchen Konstante S. 736. — 5. Numerische Werte der KERRSchen Konstante S. 738. — 6. Technische Anwendung des elektrooptischen Kerreffektes S. 741.		
β) Der elektrooptische Kerreffekt bei isotropen Körpern (Flüssigkeiten und Gasen) . . . . .		743
7. Theorien des elektrooptischen Kerreffektes bei isotropen Körpern; molekulare Orientierungstheorie S. 743. — 8. Molekulare Orientierungstheorie bei nichtaktiven Körpern S. 745. — 9. Erweiterungen der molekularen Orientierungstheorie S. 755. — 10. Berechnung der KERRSchen Konstante S. 757. — 11. Der elektrooptische Kerreffekt bei aktiven Körpern S. 763. — 12. Zusammenhang zwischen KERRScher Konstante und chemischer Konstitution S. 767. — 13. Abhängigkeit der KERRSchen Konstante von der Dichte S. 768. — 14. Abhängigkeit der KERRSchen Konstante von der Temperatur S. 769. — 15. Dispersion des elektrooptischen Kerreffektes S. 772. — 16. Verhältnis der absoluten Änderungen des Brechungsindex S. 780. — 17. Dichroismus im elektrischen Felde S. 782. — 18. Trägheit des elektrooptischen Kerreffektes S. 784. — 19. Elektrische Doppelbrechung für zeitlich langsam veränderliche elektrische Wellen S. 789.		
γ) Der elektrooptische Kerreffekt bei Kristallen . . . . .		790
20. Der elektrooptische Kerreffekt bei Kristallen S. 790. — 21. Symmetrieverhältnisse des elektrooptischen Kerreffektes bei Kristallen S. 791. — 22. Beobachtungen über die elektrooptischen Konstanten der Kristalle S. 798.		
b) Elektrische Doppelbrechung disperser Systeme . . . . .		802
23. Elektrische Doppelbrechung heterogener Flüssigkeiten S. 802. — 24. Elektrische Doppelbrechung kolloidaler Lösungen S. 805. — 25. Elektrische Doppelbrechung TYNDALLScher Nebel S. 807.		
B. Magnetische Doppelbrechung . . . . .		808
a) Cotton-Mouton-Effekt . . . . .		808
26. Der Cotton-Mouton-Effekt S. 808. — 27. COTTON-MOUTONSche Konstante S. 809. — 28. Messung der COTTON-MOUTONSchen Konstante S. 810. — 29. Numerische Werte der COTTON-MOUTONSchen Konstante S. 812. — 30. Erklärung des Cotton-Mouton-Effektes durch die molekulare Orientierungstheorie S. 813. — 31. Berechnung der COTTON-MOUTONSchen Konstante S. 816. — 32. Abhängigkeit von der COTTON-MOUTONSchen Konstante von der Temperatur S. 819. — 33. Dispersion des Cotton-Mouton-Effektes S. 820. — 34. Verhältnis der absoluten Änderungen des Brechungsindex S. 823. — 35. Trägheit des Cotton-Mouton-Effektes S. 823.		
b) Magnetische Doppelbrechung disperser Systeme . . . . .		823
36. Magnetische Doppelbrechung heterogener Flüssigkeiten S. 823. — 37. Magnetische Doppelbrechung kolloidaler Lösungen S. 825. — 38. Magnetische Doppelbrechung TYNDALLScher Nebel S. 832.		

	Seite
C. Mechanische Doppelbrechung . . . . .	832
a) Deformationsdoppelbrechung . . . . .	832
39. Doppelbrechung durch Deformation S. 832. — 40. Elastooptische und piezooptische Konstanten S. 835. — 41. Bestimmung der Hauptbrechungsindizes und der Lage des optischen Symmetrieachsensystems des deformierten Kristalls S. 837. — 42. Spezialisierung der elastooptischen und der piezooptischen Konstanten für die einzelnen Kristallklassen S. 839. — 43. Beobachtungen über die elastooptischen und piezooptischen Konstanten von Kristallen S. 841. — 44. Einfluß der Deformation auf die Lichtausbreitung bei optisch aktiven Kristallen S. 856. — 45. Deformationsdoppelbrechung bei isotropen Körpern S. 856. — 46. Dispersion der elastooptischen und piezooptischen Konstanten der isotropen Körper S. 862. — 47. Zeitliche Nachwirkungserscheinungen bei der Deformationsdoppelbrechung S. 862. — 48. Doppelbrechung gekühlter und ungleichmäßig erwärmter Gläser S. 863. — 49. Technische Anwendung der Deformationsdoppelbrechung zur Ermittlung der Spannungsverteilung in einem deformierten Körper S. 865. — 50. Dichroismus infolge einseitiger Deformation S. 866.	
b) Formdoppelbrechung. . . . .	867
51. Allgemeines über Formdoppelbrechung S. 867. — 52. Doppelbrechung sehr dünner Metallschichten S. 869. — 53. Zusammenwirken von Formdoppelbrechung und Eigendoppelbrechung S. 869. — 54. Deformationsdoppelbrechung bei Mischkörpern mit zusammenwirkender Form- und Eigendoppelbrechung S. 870. — 55. Erzeugung von Doppelbrechung durch Belichtung S. 874.	
c) Strömungsdoppelbrechung . . . . .	875
56. Allgemeines über Strömungsdoppelbrechung S. 875. — 57. Molekulare Theorie der Strömungsdoppelbrechung reiner Flüssigkeiten S. 876. — 58. Experimentelle Prüfung der molekularen Theorie der Strömungsdoppelbrechung S. 881. — 59. Strömungsdoppelbrechung bei kolloidalen Lösungen S. 882.	
Kapitel 20.	
<b>Einführung in die Beugungstheorie der optischen Instrumente.</b> Von Professor Dr. FELIX JENTZSCH, Jena. (Mit 15 Abbildungen.) . . . . .	885
A. Grundlagen . . . . .	885
1. Abbildung im Sinne der Wellentheorie S. 885. — 2. Analytische Darstellung des Wellenvorganges S. 886. — 3. Vereinfachung der Voraussetzungen für die Behandlung der Beugung S. 901. — 4. Das HUYGENS-FRESNELSche Prinzip S. 902. — 5. Die KIRCHHOFFSche Formel S. 904. — 6. Mathematische und physikalische Bedenken gegen die KIRCHHOFFSchen Annahmen S. 906.	
B. Allgemeine Sätze über die Lichtbeugung in optischen Instrumenten . . . .	911
7. Das allgemeine Beugungsproblem S. 911. — 8. Reziprozitätssätze. Das BABINETSche Theorem S. 914. — 9. FRESNELSche und FRAUNHOFERSche Beugungserscheinungen S. 915. — 10. Übersicht über die Art der in optischen Instrumenten auftretenden Beugungserscheinungen S. 917. — 11. Die Helligkeit von Beugungsbildern S. 921. — 12. Allgemeine Sätze über Ähnlichkeit in Beugungsfiguren S. 925. — 13. Symmetrieerscheinungen in Beugungsfiguren S. 927.	
C. Eine kreisförmig begrenzte, gleichmäßig mit Energie belegte Kugelwelle. . .	928
14. Die AIRY'sche Formel S. 929. — 15. Die optische Einheit S. 933. — 16. Größe und Helligkeit der Beugungsringe S. 934. — 17. Beugungstheoretischer Wirkungsgrad eines idealen Objektivs S. 939. — 18. Farberscheinungen bei der Beugung S. 942. — 19. Beugungserscheinungen auf der Achse außerhalb der Brennebene S. 945. — 20. Beugungserscheinungen außerhalb der Brennebene S. 947. — 21. Beugungserscheinungen weit außerhalb des Brennpunktes S. 952.	
Sachverzeichnis . . . . .	956

# Allgemeine physikalische Konstanten

(September 1926)<sup>1)</sup>.

## a) Mechanische Konstanten.

Gravitationskonstante . . . . .	$6,6_5 \cdot 10^{-8} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-2}$
Normale Schwerebeschleunigung . . . . .	$980,665 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$
Schwerebeschleunigung bei 45° Breite . . . . .	$980,616 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$
1 Meterkilogramm (mkg). . . . .	$0,980665 \cdot 10^8 \text{ erg}$
Normale Atmosphäre (atm) . . . . .	$1,01325_3 \cdot 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$
Technische Atmosphäre . . . . .	$0,980665 \cdot 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$
Maximale Dichte des Wassers bei 1 atm . . . . .	$0,999973 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Normales spezifisches Gewicht des Quecksilbers . . . . .	13,5955

## b) Thermische Konstanten.

Absolute Temperatur des Eispunktes . . . . .	$273,2_0^\circ$
Normales Litergewicht des Sauerstoffes . . . . .	$1,42900 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
Normales Molvolumen idealer Gase . . . . .	$22,414_5 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$
Gaskonstante für ein Mol . . . . .	$0,8204_5 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{grad}^{-1}$
	$0,8313_2 \cdot 10^8 \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}$
	$0,8309_0 \cdot 10^1 \text{ int joule} \cdot \text{grad}^{-1}$
	$1,985_8 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1}$
Energieäquivalent der 15°-Kalorie (cal) . . . . .	$4,184_2 \text{ int joule}$
	$1,1623 \cdot 10^{-6} \text{ int k-watt-st}$
	$4,180_3 \cdot 10^7 \text{ erg}$
	$4,268_8 \cdot 10^{-1} \text{ mkg}$

## c) Elektrische Konstanten.

1 internationales Ampere (int amp) . . . . .	$1,0000_0 \text{ abs amp}$
1 internationales Ohm (int ohm) . . . . .	$1,0005_0 \text{ abs ohm}$
Elektrochemisches Äquivalent des Silbers . . . . .	$1,11800 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{int coul}^{-1}$
Faraday-Konstante für ein Mol und Valenz 1 . . . . .	$0,9649_4 \cdot 10^5 \text{ int coul}$
Ionisier.-Energie/Ionisier.-Spannung . . . . .	$0,9649_4 \cdot 10^5 \text{ int joule} \cdot \text{int volt}^{-1}$

## d) Atom- und Elektronenkonstanten.

Atomgewicht des Sauerstoffs . . . . .	16,000
Atomgewicht des Silbers. . . . .	107,88
LOSCHMIDTSche Zahl (für 1 Mol) . . . . .	$6,06_1 \cdot 10^{23}$
BOLTZMANNsche Konstante $k$ . . . . .	$1,372 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}$
$\frac{1}{16}$ der Masse des Sauerstoffatoms . . . . .	$1,650 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
Elektrisches Elementarquantum $e$ . . . . .	$1,592 \cdot 10^{-19} \text{ int coul}$
	$4,77_4 \cdot 10^{-10} \text{ dyn}^{1/2} \cdot \text{cm}$
Spezifische Ladung des ruhenden Elektrons $e/m$ . . . . .	$1,76_3 \cdot 10^8 \text{ int coul} \cdot \text{g}^{-1}$
Masse des ruhenden Elektrons $m$ . . . . .	$9,02 \cdot 10^{-28} \text{ g}$
Geschwindigkeit von 1-Volt-Elektronen . . . . .	$5,94_5 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$
Atomgewicht des Elektrons . . . . .	$5,46 \cdot 10^{-4}$

## e) Optische und Strahlungskonstanten.

Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum) . . . . .	$2,998_5 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$
Wellenlänge der roten Cd-Linie (1 atm, 15° C). . . . .	$6438,470_0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$
RYDBERGSche Konstante für unendl. Kernmasse . . . . .	$109737,1 \text{ cm}^{-1}$
SOMMERFELDSche Konstante der Feinstruktur . . . . .	$0,729 \cdot 10^{-2}$
STEFAN-BOLTZMANNsche Strahlungskonstante $\sigma$ . . . . .	$5,7_5 \cdot 10^{-12} \text{ int watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-4}$
	$1,37_4 \cdot 10^{-12} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{grad}^{-4}$
Konstante des WIENSchen Verschiebungsgesetzes . . . . .	$0,288 \text{ cm} \cdot \text{grad}$
WIEN-PLANCKSche Strahlungskonstante $c_2$ . . . . .	$1,43 \text{ cm} \cdot \text{grad}$

## f) Quantenkonstanten.

PLANCKSches Wirkungsquantum $h$ . . . . .	$6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$
Quantenkonstante für Frequenzen $\beta = h/k$ . . . . .	$4,77_5 \cdot 10^{-11} \text{ sec} \cdot \text{grad}$
Durch 1-Volt-Elektronen angeregte Wellenlänge . . . . .	$1,233 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$
Radius der Normalbahn des H-Elektrons . . . . .	$0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

<sup>1)</sup> Erläuterungen und Begründungen s. Bd. II d. Handb. Kap. 10, S. 487—518.

# A. Absorption.

Kapitel 1.

## Absorptionsspektren und ihre Veränderlichkeit

(unter besonderer Berücksichtigung der Lösungsspektren).

Von

H. LEY, Münster.

Mit 14 Abbildungen.

**1. Einleitung.** In diesem Kapitel soll die Erscheinung der Lichtabsorption von chemischen bzw. physiko-chemischen Gesichtspunkten aus untersucht werden unter besonderer Berücksichtigung der Spektren der Lösungen<sup>1)</sup>. Läßt man elektromagnetische Strahlung auf die Schicht eines Stoffes fallen, so gibt es stets ein Wellenlängengebiet oder deren mehrere, wo die Strahlung in dem Körper steckenbleibt. Findet diese Absorption im Gebiet  $\approx 400-800 \mu$  statt, so nennt man den Stoff im engeren Sinne farbig.

Außer der Absorption kommt beim Auffallen von Strahlung noch Reflexion in Frage, die restliche, d. h. weder absorbierte noch reflektierte Strahlung wird von dem Körper durchgelassen. Fällt Strahlung bestimmter Wellenlänge  $\lambda$  von der Intensität 1 auf die Trennungsfläche zweier Medien und nennt man den absorbierten Anteil  $A$ , den in das erste Medium reflektierten  $R$  und den Anteil hindurchgelassenen Lichtes  $D$ , so ist

$$A + R + D = 1,$$

man bezeichnet  $A$  als Absorptionsvermögen,  $R$  als Reflexions- und  $D$  als Durchlassungsvermögen. Die Größe  $A/(1 - R)$  in der Gleichung

$$A/(1 - R) + D/(1 - R) = 1,$$

d. h. das Verhältnis von absorbierter zu überhaupt eindringender Strahlung ist gelegentlich<sup>2)</sup> als Extinktionsvermögen bezeichnet worden. Ist die durchgelassene Energie gleich Null, was bei Metallen für fast alle Wellen der Fall ist, bei anderen Stoffen (mit sog. Oberflächenfarbe) für gewisse Wellenlängen zutrifft, so ist  $A/(1 - R) = 1$ . Da bei Metallen  $R$  sehr groß ist, besitzen diese großes Extinktionsvermögen, während z. B. farbige Gläser großes Absorptionsvermögen haben.

**2. Spektrum und Farbe.** Zur vorläufigen Charakteristik der Farbe läßt man weißes Licht durch eine Schicht des Stoffes hindurchgehen und zerlegt

<sup>1)</sup> d. h. molekulardispenser Systeme; kolloid- und gröberdisperse Systeme werden nicht betrachtet.

<sup>2)</sup> K. SCHAUM, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 7, S. 406. 1909.

die hindurchgegangene Strahlung mit Hilfe des Spektroskops. Man kann folgende Arten von Absorptionsspektren unterscheiden, wobei zu bemerken ist, daß alle derartigen Einteilungen nicht frei von Willkür sind:

1. Eigentliche Bandenspektren, deren Banden bei genügend großer Dispersion zu Linien aufgelöst werden; diese Spektren treten ausschließlich in Gasen und Dämpfen auf (Jod, Stickstoffdioxid u. a.).

2. Streifenspektren (die auch häufig Bandenspektren genannt werden). Das Spektrum ist von mehr oder weniger breiten, meist verwaschenen Streifen durchzogen, die bisweilen linienartig schmal erscheinen (Lösung von Salzen des Neo- und Praseodyms, Uranyl-salze, viele Farbstoffe).

3. Einseitige Absorptionsspektren; die eine Hälfte des Spektrums, meist die blaue, erscheint ausgelöscht (Lösung von Kaliumbichromat, Eisenchlorid).

4. Zweiseitige Absorptionsspektren, bei denen nur eine mittlere Farbe durchgelassen, das kurz- und langwellige Ende des Spektrums ausgelöscht wird (Lösung von Nickelsalzen).

Wie später gezeigt wird, besitzen viele, besonders aromatische Verbindungen, Absorptionsbanden im Ultraviolett, durch Einführung bestimmter Atomgruppen erfolgt häufig eine Verschiebung dieser Banden in das Gebiet des sichtbaren

Spektrums, also zunächst ins Violett, wodurch der Stoff in der Komplementärfarbe, d. i. grüngelb, erscheint. Bekanntlich wird die physiologische Empfindung des Weiß durch Mischung je zweier komplementärer Farben, z. B. von Violett und Grüngelb, Indigo und Gelb usw., hervorgebracht, wie das in der Skizze<sup>1)</sup> (Abb. 1) veranschaulicht werden soll. Da die Vereinigung sämtlicher Farben des Spektrums Weiß ergibt, so muß nach Auslöschung einer Farbe im Spektrum dieses in der Komplementärfarbe erscheinen. Ist man nun imstande, durch sukzessive Einführung gewisser Gruppen in das Molekül des ursprünglich „farblosen“ Stoffes das Absorptionsband aus dem ultravioletten gegen das rote Ende des Spektrums zu verschieben (→ I), so ändert sich die Farbe allmählich von Grüngelb über Blau bis Grün (→ II). Grüngelb erscheint somit als primitivste Farbe. Nach dem Vorgange von SCHÜTZE<sup>2)</sup> wird der Übergang von Grüngelb nach Grün als Farbvertiefung, der entgegengesetzte als Farberhöhung bezeichnet. Gruppen, die farbvertiefend wirken, werden häufig als bathochrome, solche, die Farberhöhung verursachen, als hypsochrome bezeichnet. Schließlich sei noch erwähnt, daß die geschilderte Reihenfolge in der Farbänderung dadurch häufig gestört wird, daß mehrere Absorptionsbanden aus dem Ultraviolett heraustreten, und zwar die zweite Bande früher erscheint, ehe die erste über das sichtbare Rot hinweggeschritten ist.

Farben höherer Ordnung. Es ist eine bekannte, besonders von NIETZKI<sup>3)</sup> hervorgehobene Regel, daß bei organischen Farbstoffen durch Vergrößerung des Moleküls die Farbe von Grünlichgelb etwa in der genannten Reihenfolge schließlich zu Gelblichgrün führt. Neuere Untersuchungen, besonders von PICCARD<sup>4)</sup>, haben nun gezeigt, daß es häufig möglich ist, durch weitere Belastung

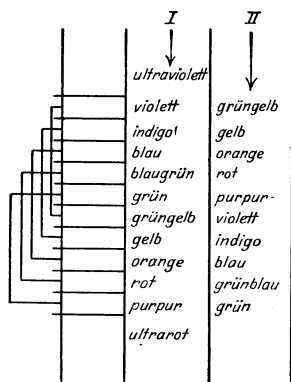


Abb. 1.

<sup>1)</sup> Dabei ist allerdings zu beachten, daß Purpur keine einfache Farbe ist.

<sup>2)</sup> M. SCHÜTZE, ZS. f. phys. Chem. Bd. 9, S. 109. 1892.

<sup>3)</sup> So z. B. R. NIETZKI, Chemie der organ. Farbstoffe. 5. Aufl. Berlin: Julius Springer 1906.

<sup>4)</sup> J. PICCARD, Chem. Ber. Bd. 46, S. 1843. 1913.

des Moleküls der tiefstfarbigen grünen Verbindung infolge Einführung geeigneter Gruppen wieder zu einer Farberhöhung, d. h. zu Farben höherer Ordnung, zu gelangen, auf die übrigens schon SCHÜTZE hingewiesen hat. So haben nach PICCARD die vom Benzidin  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$  sich ableitenden sog. merichinoiden Salze folgende Farben:

Leukoverbindungen	Merichinoides Salz
1. $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$	blau
2. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	grün gelbstichig
3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$	grün
4. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	gelb 2. Ordnung

Die Einführung zweier weiterer Phenyle in 3 erzeugt ein Gelb 2. Ordnung. Genaue spektroskopische Messungen, ob bei 4 tatsächlich eine Absorptionsbande nach Ultrarot gewandert ist, fehlen bis jetzt. Andere Beobachtungen siehe bei STRAUS<sup>1)</sup> und KEHRMANN<sup>2)</sup>.

Früher beschränkten sich die Beobachtungen über Absorption lediglich auf den dem Auge erreichbaren Teil des Spektrums; zu umfassenden Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Absorption konnte man aber erst durch Ausdehnung der Untersuchungen auf das ultraviolette und ultrarote Gebiet gelangen. Das Studium der Absorption ultravioletter Strahlung ist von A. MILLER (1862) begonnen und durch W. N. HARTLEY<sup>3)</sup> (1879) gefördert, dem man die bekannte Methode der Grenzabsorptionsmessung im Ultraviolett verdankt (s. ds. Handb. Bd. XIX). Andererseits absorbieren alle Stoffe auch im Gebiet der langen Wellen, und zwar zeigen selbst Stoffe, die im Sichtbaren und Ultravioletten nicht bzw. nur schwach absorbieren, wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, Wasser u. a., im Ultrarot selektive Absorption und häufig sehr kompliziert gebaute Spektren.

Zur exakten Charakterisierung der Absorption eines Stoffes (Farbe in weiterem Sinne) ist die Angabe nötig, welcher Bruchteil des in den Stoff eindringenden Lichtes bestimmter Wellenlänge unter den Versuchsbedingungen (Konzentration, Schichtdicke) absorbiert wird. Aus diesen Daten ergibt sich der für den Stoff unter den gegebenen Bedingungen charakteristische Extinktionskoeffizient  $k$  bzw. die Molarextinktion<sup>4)</sup>  $\epsilon = k/c$ . Die Abhängigkeit der  $k$ - bzw.  $\epsilon$ -Werte von der Wellenlänge liefert die für den Stoff charakteristische Absorptions- bzw. Extinktionskurve, die zwecks allseitiger Erfassung der Zusammenhänge über ein möglichst großes Wellenlängengebiet auszudehnen ist. Als Abszissen werden entweder Wellenlängen  $\lambda$  in  $m\mu$  oder  $\text{Å}$  oder Schwingungszahlen  $\nu$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) =  $c/\lambda$  ( $c = 3 \cdot 10^{10}$  cm) oder Wellenzahlen  $n$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) aufgetragen, als Ordinaten entweder  $\epsilon$ - oder  $\log \epsilon$ -Werte<sup>5)</sup>. In erster Annäherung kann über den Verlauf der Absorption eines gelösten Stoffes auch die Grenzabsorptionskurve nach HARTLEY-BALY unterrichten, bei der die Wellenzahlen der Absorptionsgrenzen in Abhängigkeit vom Logarithmus der Schichtdicken dargestellt werden.

Körperfarbe. Durch einen Absorptionsvorgang kommt auch die Farbe der festen Körper im diffus reflektierten Lichte zustande. Die Körper erscheinen unter diesen Umständen farbig, weil das auffallende Licht nach Eintritt in das Innere und erfolgter Absorption aus einer gewissen Tiefe heraus reflektiert wird,

1) F. STRAUS u. A. ZEIME, Chem. Ber. Bd. 46, S. 2267. 1913.

2) F. KEHRMANN u. M. CARDONE, Chem. Ber. Bd. 46, S. 2974. 1913.

3) Literatur s. bei H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie, Bd. III.

4) Siehe Handb. der Physik Bd. XIX.

5) Siehe hierzu J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 3627. 1913.

diesem Vorgange überlagert sich die Reflexion des Lichtes an der Oberfläche des festen Körpers; ist diese Reflexion nicht groß, so ist die Farbe des Körpers im durchfallenden und reflektierten Lichte ungefähr gleich. Besitzt der feste Körper jedoch ein gutes Reflexionsvermögen, so kann er weiß erscheinen, während er im gelösten oder geschmolzenen Zustande farbig aussieht. Das ist z. B. für Triphenylmethan und p-Nitrophenol der Fall, die geschmolzen von gelblicher Farbe sind, während die Kristalle rein weiß erscheinen<sup>1)</sup>.

Von der bisher behandelten Farbe fester Körper ist die sog. Oberflächenfarbe metallisch glänzender Stoffe zu unterscheiden, die außer bei den Metallen bei manchen organischen und anorganischen Stoffen (Fuchsin, Helianthin, Kaliumpermanganat u. a.) angetroffen wird. Die Erscheinung tritt auf bei Stoffen mit starker selektiver Absorption, so daß schon sehr dünne Schichten das Licht der betreffenden Wellenlänge zurückhalten. Da nun allgemein Stoffe, die eine Wellensorte metallisch absorbieren, diese auch so gut wie vollständig reflektieren, muß die Farbe im reflektierten Lichte komplementär zu der im durchfallenden Lichte sein. Bei den Metallen, wo die Absorption im gesamten sichtbaren Spektrum sehr stark ist, werden auch alle Strahlen stark reflektiert und das zurückgeworfene Licht ist weiß oder wie bei Gold und Kupfer rötlich infolge selektiver Absorption<sup>2)</sup>.

### **Absorptionsspektren in den verschiedenen Aggregatzuständen, Lösungsspektren. Vergleiche der Absorption in den verschiedenen Zuständen.**

**3. Einiges über Gasspektren.** Obgleich sich dieser Bericht vorwiegend mit den Lösungsspektren beschäftigt, sollen mit Rücksicht auf spätere Erörterungen auch einige Angaben über Absorption in den verschiedenen Formarten erfolgen, wobei besonders Vergleiche zwischen den Lösungs- und Gasspektren von Interesse sind.

Nach HENRI<sup>3)</sup> kann man die Spektren gasförmiger Stoffe im sichtbaren und ultravioletten Gebiet etwa zwischen 4000 und 2000 Å in 3 Gruppen einteilen: 1. Spektren, deren einzelne schmale Banden bei genügender Dispersion zu Linien auflösbar sind (eigentliche Bandenspektren mit Feinstruktur). 2. Spektren, die aus einer Reihe schmaler Banden bestehen (2–5 Å breit), die aber nicht in Linien auflösbar sind (Thiophen, aliphatische Amine). 3. Spektren, die aus breiten, vollständig kontinuierlichen Banden (bis 100 und mehr Å breit) bestehen (Azeton, Aldehyde u. a.), wie sie auch in der Regel bei Lösungsspektren beobachtet werden. Schließlich kann im gleichen Spektrum das Vorkommen von Feinstruktur mit dem von breiten Banden kombiniert sein, worauf noch später einzugehen ist.

Auf Grund der Theorie lassen sich aus den eigentlichen Bandenspektren Aufschlüsse über die „Struktur“ der Moleküle gewinnen (Molekülmodelle); derartige Untersuchungen an einfach gebauten organischen Verbindungen (Benzol, Naphthalin, Formaldehyd u. a.) sind neuerdings besonders von HENRI und seinen Mitarbeitern durchgeführt, sie werden an anderer Stelle eingehend behandelt<sup>4)</sup>. Bei der Kondensation des gasförmigen Moleküls zur Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Hier kommt allerdings noch dazu, daß Temperaturerhöhung die Absorption an und für sich nach Rot verschiebt.

<sup>2)</sup> Siehe besonders F. WEIGERT, *Optische Methoden der Chemie*. Leipzig 1927.

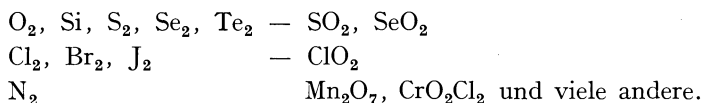
<sup>3)</sup> Siehe z. B. H. G. DE LASZLO, *ZS. f. phys. Chem.* Bd. 118, S. 369. 1925.

<sup>4)</sup> *Handb. d. Physik* Bd. XXI.



und zum Kristall sowie beim Übergang zum Lösungszustand ändern sich die Spektren in der Regel bedeutend.

In der anorganischen Reihe sind wohl Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) und Jod die am längsten bekannten Stoffe mit charakteristischer Bandenabsorption; im übrigen geben fast alle Elemente und fast alle unzersetzt vergasbaren chemischen Verbindungen Bandenspektren. Gut untersuchte Beispiele in Auswahl sind folgende:



Wie LIFSCHITZ<sup>1)</sup> fand, zeigt auch der Dampf des Osmiumtetroxyds<sup>2)</sup>  $\text{OsO}_4$  zwischen 311 und 281  $m\mu$  ein schmalbandiges Spektrum, während dem Lösungsspektrum nur zwei flache Banden zwischen 286 und 238  $m\mu$  eigen sind.

In der organischen Reihe sind Bandenspektren zuerst wohl bei aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet [HARTLEY<sup>3)</sup>, GREBE<sup>4)</sup>, PAUER<sup>5)</sup> u. a.], später hat besonders PURVIS<sup>6)</sup> Spektren von Dämpfen bei meist nicht großen Dispersionen untersucht. Aus seinen umfangreichen, mehr den Chemiker interessierenden Messungen sei einiges von allgemeiner Bedeutung mitgeteilt, wobei zu beachten ist, daß die Resultate bisweilen von denen anderer Beobachter etwas abweichen. In den nachstehenden Zusammenstellungen bedeutet *E* die bei kurzen Wellen vorhandene kontinuierliche Endabsorption. Von einfacheren Derivaten des Benzols wurden Halogenderivate wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , ferner die Homologen *o*-, *m*-  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Br}$  sowie Dichlor- und Dibrombenzole  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  untersucht.

Wird der Druck der Dämpfe größer, so nimmt die Zahl der Banden ab und diese werden diffuser. Es läßt sich nicht umgehen, schon an dieser Stelle kurz auf einige konstitutive Faktoren hinzuweisen, deren eingehende Behandlung erst später erfolgen kann: Ersatz des Wasserstoffs durch Methyl oder Halogen verringert die Zahl der Banden im kurzwelligen Gebiet und dieser Effekt scheint mit dem Molekulargewicht der eingeführten Gruppe zuzunehmen. Nach PURVIS<sup>7)</sup> enthalten die Dampfspektren der Homologen und Substitutionsprodukte des Benzols folgende maximale Anzahl von Banden<sup>8)</sup>:

Benzol $\text{C}_6\text{H}_6$ : 4	Chlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ : 72
Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ : 22	Brombenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ : 62
Äthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ : 19	<i>o</i> -Dichlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ : 29
<i>o</i> -Xylol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ : 23	<i>m</i> -Dichlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ : 35
<i>m</i> -Xylol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ : 41	<i>o</i> -Dibrombenzol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ : 30
<i>p</i> -Xylol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ : 30	<i>m</i> -Dibrombenzol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ : 13

1) J. LIFSCHITZ, ZS. f. phys. Chem. Bd. 97, S. 1. 1921.

2) Ob es sich bei den jetzt zu nennenden Spektren stets um reine, d. h. zu Linien auflösbare Bandenspektren handelt, ist nicht immer sicher.

3) W. N. HARTLEY u. A. K. HUNTINGTON, Phil. Trans. Bd. 170, S. 257. 1879; weitere Literatur s. H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie. Bd. III.

4) L. GREBE, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 3, S. 376. 1905.

5) J. PAUER, Wied. Ann. Bd. 61, S. 363. 1897.

6) J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 99, S. 1699. 1911 und spätere Arbeiten.

7) J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 99, S. 2318. 1911.

8) Von andern Autoren, die mit vollkommeneren Apparaturen arbeiteten, werden zum Teil weit mehr Banden angegeben; siehe die später zu erwähnenden Arbeiten von GREBE, HENRI, KLINGSTEDT, LASZLO u. a.; den obigen Zahlenangaben kommt zum Teil nur eine Art relativer Bedeutung zu.

Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ : 4	o-Chlortoluol $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CH_3$ : 23
Cymol $p(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ : 9	m-Chlortoluol $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CH_3$ : 20
	o-Bromtoluol $C_6H_4 \cdot Br \cdot CH_3$ : 15
	m-Bromtoluol $C_6H_4 \cdot Br \cdot CH_3$ : 19

Sehr charakteristisch für die Wirkung der Substituenten ist es, daß das Dampfspektrum des Jodbenzols  $C_6H_5J$  überhaupt keine schmalen Banden mehr erkennen läßt<sup>1)</sup>, auch in der Lösung ist die Selektivabsorption nur angedeutet<sup>2)</sup>, andere jodsubstituierte Benzole, wie o- und m-Jodtoluol, o- und m-Dijodbenzol, zeigen weder als Dampf noch in Lösung Selektivabsorption.

Dampfspektrum des Anisols<sup>3)</sup>  $C_6H_5 \cdot OCH_3$ .

16°	770 mm	41 Banden	(2786—2516) E: 2240 ( $\lambda$ )
30°	814 „	37 „	(2786—2516) E: 2250
45°	840 „	24 „	(2786—2516) E: 2260
60°	870 „	12 „	(2786—2516) E: 2270
75°	900 „	6 „	(2786—2544) E: 2290
90°	946 „	1 „	(2798—2491) E: 2300

Bei höherer Temperatur verschmelzen die Banden und ihre Zahl nimmt ab; zwei Gruppen der Banden scheinen denen der Lösung (Alkohol) bei  $\lambda = 2809$  und 2717 zu entsprechen.

Sehr eingehend ist von PURVIS<sup>4)</sup> das Dampfspektrum des Pyridins und seiner Homologen gemessen. Pyridindampf (im Gemisch mit Luft) bei steigender Temperatur und steigendem Druck:

14°	758 mm	38 Banden	(2878—2673) breites Band: 2660—2329 ( $\lambda$ )
30°	802 „	33 „	(2877—2712) „ „ 2700—2265
45°	828 „	27 „	(2877—2739) E: 2735
60°	858 „	28 „	(2930—2753) E: 2750
75°	888 „	26 „	(2929—2780) E: 2770
90°	918 „	22 „	(2929—2809) E: 2800
100°	934 „	21 „	(2930—2816) E: 2800

Es war stets die gleiche Dampfmenge vorhanden; im langwelligen Gebiet werden die Banden mit steigendem Druck und Temperatur intensiver, gleichzeitig nimmt die Endabsorption zu, so daß ein Teil der Banden im Ultraviolett verschwindet. Im kurzwelligen Gebiet sind bei 14° und 30° Anzeichen für ein sehr breites Band vorhanden ( $\lambda$ :2600—2329), das sich mit steigender Temperatur weiter verbreitert und bei 60° verschwindet (Lösungsbande). Pyridindampf bei konstanter Temperatur (15°) und verschiedenen Drucken:

758 mm	31 Banden	(2879—2727) breites Band: 2720—2329 ( $\lambda$ )
628 „	34 „	(2879—2712) „ „ 2700—2329
478 „	34 „	(2879—2690) „ „ 2680—2329
328 „	35 „	(2879—2672) „ „ 2665—2350
178 „	21 „	(2879—2672) Schwächung: 2550—2400
28,5 „	12 „	(2878—2675) Durchlässig

Mit abnehmendem Druck verschwinden die schwächeren Banden, bei 28,5 mm sind nur noch die stärksten sichtbar, auch diese werden schwächer, schärfer und schmaler. Mit Druckabnahme nimmt zunächst die Zahl der Banden im kurzwelligen Gebiet zu, dann Abnahme der Gesamtzahl der Banden mit abnehmender Konzentration.

<sup>1)</sup> J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 99, S. 2318. 1911.

<sup>2)</sup> Siehe auch H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 1. 1910.

<sup>3)</sup> J. E. PURVIS u. N. P. MC CLELAND, Journ. chem. soc. Bd. 101, S. 1514. 1912.

<sup>4)</sup> J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 97, S. 692. 1910.

Durch Einführung von Methylgruppen wird die Zahl der Banden des Pyridins verringert, gleichzeitig wird die allgemeine Absorption nach Rot verschoben, 2,6- und 2,4-Dimethylpyridin  $C_5H_3(CH_3)_2N$  sowie 2,4,6-Trimethylpyridin  $C_5H_2(CH_3)_3N$  besitzen im Dampf keine schmalen Banden mehr. Auch Piperidin  $C_5H_{10} \cdot NH$  besitzt nach PURVIS<sup>1)</sup> Bänder, die aber im Vergleich zum Pyridin breiter und diffuser sind; während die Banden des Pyridins nach langen Wellen zu scharfe Kanten haben, sind die Bänder des Piperidins nach beiden Seiten diffus.

Anilin  $C_6H_5 \cdot NH_2$  gibt ein Dampfspektrum, das zum Unterschied von Benzol viele scharfe und schmale Banden aufweist, PURVIS hat gegen 100, WITTE etwa 130 feine Banden gemessen. Von sonstigen Benzolderivaten sind unter anderem Phenole und Nitroverbindungen sowie deren Substitutionsprodukte als Dampf und Lösung gemessen<sup>2)</sup>.

Phenol  $C_6H_5OH$  zeigt bei 45° 76 schmale Banden, die sich mit steigender Temperatur zu einem breiten Bande, ähnlich dem in der Lösung, vereinigen. Bei den drei Homologen des Phenols  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  ist die Zahl der Dampfbanden wieder niedriger als im Phenol selbst, nur das p-Derivat besitzt eine ausgesprochene Ähnlichkeit mit der Grundsubstanz, auch beim dampfförmigen Chlorphenol ist die Zahl der Bänder geringer als beim Phenol. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß die Nitrogruppe die Ausbildung der Feinstruktur im Dampfspektrum zu unterdrücken vermag. Nitrobenzol  $C_6H_5NO_2$  und Homologe, o- und p-Nitroanisole  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$  o-Nitranilin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , o- und p-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  lassen keine schmalen Banden erkennen.

Die Zahl der Verbindungen aliphatischen Charakters, die Dampfspektren mit Feinstruktur liefern, ist nur gering. Nach PURVIS und MC CLELAND<sup>3)</sup> geben von den gesättigten Aldehyden bzw. Dialdehyden Formaldehyd  $CH_2O$ , Glyoxal  $CHO \cdot CHO$  und Diazetyl  $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$  Spektren mit vielen schmalen Banden, während das Dampfspektrum des Azetaldehyds  $CH_3 \cdot CHO$  und der Homologen, des Chlorals  $Cl_3C \cdot CHO$ , Azetons  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  sowie der höheren Ketone nur aus einem Bande besteht, das dem Lösungsspektrum ähnlich, nur in seiner Lage etwas verschoben ist. Auch HENRI<sup>4)</sup> ist eine weitere Auflösung des Azeton-Dampfspektrums nicht gelungen.

Von ungesättigten Aldehyden und Ketonen, die PURVIS und MC CLELAND<sup>5)</sup> gemessen, weisen Akrolein  $CH_2 \cdot CH \cdot CHO$  und Krotonaldehyd  $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CHO$  bandenreiche Dampfspektren auf. Bei ersterem ist ein breites Band zu sehen, dessen langwellige Kante in feine Banden aufgespalten ist. Allylazeton ( $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ )<sub>2</sub>CO sowie Methylallylketon  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$  besitzen als Dampf und Lösung nur ein Band, ebenso tritt bei Mesityloxyd  $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$  und Phoron  $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$  im Dampfspektrum (2 Banden wie in Lösung) keine Feinstruktur auf. Nach den Erfahrungen von HENRI<sup>6)</sup> tritt Feinstruktur im Dampfspektrum im allgemeinen dann auf, wenn mehrere Absorptionszentren [Chromophore] vorhanden sind und das Molekül durch andere Substituenten nicht stark beschwert ist.

#### 4. Absorptionsspektren der Stoffe in den anderen Aggregatzuständen.

α) Beim Übergang des Dampfes in den flüssigen Zustand ändert sich das Spektrum durchwegs und meist so, daß die Feinstruktur des Dampfspektrums verloren geht und breite und verwaschene Streifen auftreten. Meist handelt es

1) J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 97, S. 705. 1910.

2) J. E. PURVIS u. N. P. MC CLELAND, Journ. chem. soc. Bd. 103, S. 1088. 1913.

3) J. E. PURVIS u. N. P. MC CLELAND, Journ. chem. soc. Bd. 101, S. 1810. 1912.

4) V. HENRI, Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 3, S. 206. 1922.

5) J. E. PURVIS u. N. P. MC CLELAND, Journ. chem. soc. Bd. 103, S. 433. 1913.

6) Siehe z. B. S. MENCZEL, ZS. f. phys. Chem. Bd. 125, S. 161. 1927.

sich bei diesen Vergleichen um Grenzabsorptionsmessungen, die keine quantitativen Schlüsse zulassen; die in der Literatur beschriebenen Fälle von optischer Konstanz werden bei genauer Nachprüfung wahrscheinlich nicht exakt bestehen. Nach SCHAEFER<sup>1)</sup> besitzt Äthylnitrat  $\text{NO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  als Dampf und homogene Flüssigkeit praktisch die gleiche Endabsorption.

Sehr genau ist von HENRI<sup>2)</sup> das Spektrum des flüssigen Benzols in sehr dünnen Schichten (0,0013—0,0960 mm) gemessen, es besitzt zwischen  $\lambda:2691$  und  $2292 \text{ \AA}$  acht Banden, die ungefähr an der gleichen Stelle  $\lambda:2690$  und  $2290 \text{ \AA}$  auch in verschiedenen Medien auftreten (vgl. S. 33); es besteht somit eine sehr bemerkenswerte optische Konstanz, auf die später noch einzugehen sein wird.

$\beta$ ) Der Übergang von dem festen in den geschmolzenen Zustand erfolgt in der Regel mit einer mehr oder weniger großen und wahrscheinlich stets individuellen Veränderung der Absorption. Für die Untersuchung fester Kristalle ist noch zu beachten, daß die Absorption hier von der Orientierung des Lichtstrahls zu den kristallographischen Achsen abhängig ist. So ändert sich die Absorption des Kaliumnitratkristalls beim Schmelzen sprunghaft, ohne daß aber das dem  $\text{NO}_3$ -Ion zukommende Band verloren geht, wie qualitative Beobachtungen von SCHAEFER<sup>3)</sup> nach der Grenzabsorptionsmethode erwiesen haben. Schon früher sind ähnliche Beobachtungen von RETSCHINSKY<sup>4)</sup> angestellt; er untersuchte Sulfate, Chloride, Bromide und Jodide der Alkalien, Erdalkalien, des Silbers, Zinks, Bleies, Kadmiums und einiger anderer Metalle. Beim Übergang fest-flüssig rückt die Endabsorption sprunghaft um etwa  $80 \cdot 10^5 \frac{1}{m\mu}$  nach langen Wellen; nur bei Silbernitrat, Chlorsilber und Bleichlorid wurde keine diskontinuierliche Änderung der Absorption bei der Schmelztemperatur beobachtet. Mit Recht weist LIFSCHITZ<sup>5)</sup> darauf hin, daß hier nur ein engbegrenztes Gebiet zur Untersuchung gelangt ist, aus der keine weitergehenden Schlüsse gezogen werden können.

$\gamma$ ) Häufig sind Lösungsspektren mit denen der homogenen Stoffe in den verschiedenen Aggregatzuständen verglichen; auch hier dürften sich bei genauer Messung stets Unterschiede ergeben. Nach SCHAEFERS<sup>6)</sup> Beobachtungen tritt die im festen und geschmolzenen Kaliumnitrat vorhandene Bande bei ungefähr  $303 m\mu$  ( $\lambda$ ) auch in der Lösung an gleicher Stelle auf. MASLAKOWEZ<sup>7)</sup>, der dieses Resultat bestätigte, fand auch für Kristalle des Kaliumnitrits  $\text{KNO}_2$  in dünnen Schichten gleiche Absorption wie in Lösung. Kupfersulfat-pentahydrat  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  absorbiert im Ultraviolett wesentlich weniger als seine wäßrige Lösung<sup>8)</sup>; Analoges gilt für Nickelsulfat  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ; der gleiche Unterschied besteht bei Natriumbromid zwischen Anhydrid und Hydrat  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  einerseits und der Lösung andererseits<sup>9)</sup>.

Im Anschluß an andere Messungen haben GORKE, KÖPPE und STAIGER<sup>10)</sup> Azobenzol und Derivate des Oxyazobenzols in geschmolzenem und gelöstem

1) K. SCHAEFER, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 8, S. 211. 1910.

2) V. HENRI, Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 3, S. 202. 1922.

3) K. SCHAEFER, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 8, S. 213. 1910; Bd. 17, S. 193. 1917.

4) T. RETSCHINSKY, Ann. d. Phys. (4) Bd. 27, S. 100. 1908.

5) J. LIFSCHITZ, Spektroskopie. Leipzig 1927.

6) K. SCHAEFER, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 8, S. 211. 1910.

7) J. MASLAKOWEZ, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 696. 1928.

8) H. LEY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 173, S. 287. 1928.

9) Absorptionsmessungen im Ultraviolett an einfachen Kristallen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlBr}$ ,  $\text{TlJ}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$  u. a.) bis etwa  $200 m\mu$  und neuerdings von POHL und Mitarbeitern ausgeführt; s. u. R. HILSCH, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 421. 1927, R. HILSCH und R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 384. 1928.

10) H. GORKE, E. KÖPPE u. F. STAIGER, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1156. 1906.

Zustände auf ihre Absorption im Sichtbaren miteinander verglichen; s. folgende Tabelle (unter 1 stehen die Molarextinktionen der geschmolzenen, unter 2 der in Hexan gelösten Verbindungen). Als wichtiges Ergebnis muß vermerkt werden, daß sämtliche untersuchten Stoffe in geschmolzenem Zustande eine teilweise sehr viel geringere Farbintensität besitzen als in Lösung, und zwar machen sich die Unterschiede hier nur im brechbarsten Teile des Spektrums geltend. Die Größe der Steigerung durch den Lösungsvorgang ist bei den einzelnen Stoffen sehr verschieden. In Hexan beträgt die Zunahme der Farbintensität bei Azobenzol ca. 30, für den Äthylester des Oxyazobenzols aber 300 Prozent. Durch den Solvatationsvorgang findet nicht nur eine Vergrößerung des Extinktionskoeffizienten, sondern auch eine Verschiebung des Absorptionsbandes nach Rot statt. Festes Azobenzol besitzt eine noch geringere Absorption als geschmolzenes.

Tabelle 1.

	$\lambda = 576$		$\lambda = 546$		$\lambda = 436$		$\lambda = 280$	
	ge- schmolzen	in Hexan	ge- schmolzen	in Hexan	ge- schmolzen	in Hexan	ge- schmolzen	in Hexan
	1	2	1	2	1	2	1	2
Azobenzol . . . .	5,4	—	17	8	350	440	280	290
Oxyazobenzol (=O)	—	—	—	< 2	—	620	—	440
O-Methyläther . . .	3,8	—	16	—	260	—	300	—
O-Äthyläther . . . .	2,8	—	14	19	280	1010	300	540
O-Propyläther . . . .	2,6	—	13	—	470	—	320	—
O-Propionat . . . .	8,4	—	20	13 <sup>1)</sup>	490	700 <sup>1)</sup>	305	390 <sup>1)</sup>

**5. Normalspektren.** Der Einfluß der Lösungsmittel ist später ausführlich zu erörtern; hier sei schon auf eine Ähnlichkeit zwischen den Dampf- und den Lösungsspektren in indifferenten Medien, wie Hexan und anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffen hingewiesen. LEY<sup>2)</sup> stellte fest, daß das Lösungsspektrum des Phenols, das in Alkohol ein breites Band ( $\lambda = 273 \text{ m}\mu$ ) besitzt, in Hexan in mehrere schmalere Banden aufgeteilt wird und wies in diesem Zusammenhange darauf hin, daß sich die in dem indifferenten und nicht assoziierten Kohlenwasserstoff gelöste Verbindung in einem mit dem Dampf vergleichbaren Zustande befindet, was auch in den Spektren angedeutet ist. Später ist diese Ähnlichkeit zwischen den Dampf- und Hexanspektren in großem Umfange von HENRI und seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> nachgewiesen; er nennt die Spektren in aliphatischen Kohlenwasserstoffen zweckmäßig Normalspektren. Als Beleg sei das Dampfspektrum des Benzols mit seinem Lösungsspektrum in Pentan zusammengestellt<sup>4)</sup> (s. Abb. 2). In der nebenstehenden Tabelle sind 11 Banden des letzteren ( $\lambda$ - und  $\nu$ -Werte) zugleich mit den Molarextinktionen  $\epsilon$  verzeichnet (s. Abb. 2). Die mikrophotometrisch ausgemessenen Banden sind asymmetrisch; nach den langwelligen Seiten hin zeigt jede Bande eine Ausbuchtung (*b, c, d, e, f*), ferner ist zwischen *C* und *D* noch eine schmale Bande *c'* zu

Tabelle 2.

Banden	$\lambda$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\epsilon$
<i>A</i>	2686	1117	9
<i>B</i>	2607	1151	180
<i>C</i>	2547	1179	234
<i>D</i>	2487	1206	176
<i>E</i>	2435	1232	90
<i>F</i>	2378	1262	36
<i>G</i>	2339	1283	23
<i>H</i>	2290	1310	12
<i>k</i>	2068	1451	5600
<i>l</i>	2034	1475	7200
<i>m</i>	1978	1517	7900

<sup>1)</sup> Die Angaben für Oxyazobenzol-propionat beziehen sich auf benzolische Lösungen.

<sup>2)</sup> H. LEY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 94, S. 405. 1920.

<sup>3)</sup> Siehe z. B. F. W. KLINGSTEDT, C. R. Bd. 174, S. 812. 1922; Akademieschrift Åbo 1924.

<sup>4)</sup> V. HENRI, Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 3, S. 202. 1922.

erkennen. Weiter ist in der Abbildung unten das Spektrum des Benzoldampfes in seinen wesentlichen Zügen wiedergegeben; letzteres geht in das Lösungsspektrum über durch Verbreiterung der Dampfbanden und gleichzeitige schwache Verschiebung der Absorption nach Rot. Es ist bemerkenswert, daß die erwähnten Feinheiten, die Asymmetrie der Banden sowie die Ausbuchtungen, auch im Dampfspektrum angedeutet sind.

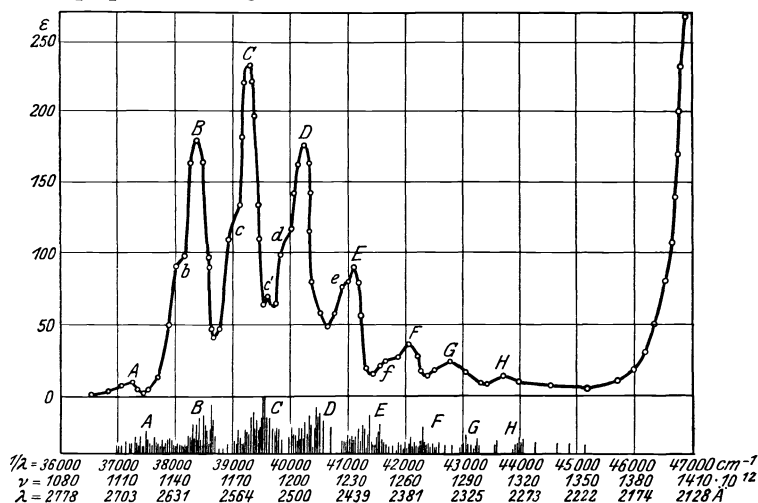


Abb. 2. Lösungsspektrum des Benzols in Pentan, darunter Dampfspektrum.

**6. Dampf- und Lösungsspektren.** Von allgemeinerem Interesse sind noch Messungen von PURVIS über das Verhältnis von Dampf- und Lösungsspektren innerhalb chemisch vergleichbarer Reihen. Die an den Spektren der Chinone<sup>1)</sup> gemachten, sowie auch andere, schon früher kurz erwähnte Beobachtungen lassen die Schlußfolgerung zu, daß mit zunehmender Vergrößerung des Moleküls die Dampfbanden den Lösungsbanden ähnlicher werden: Jede der drei Lösungsbanden des p-Benzochinons:  $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{O}$  (in Alkohol)  $\lambda = 475, 294$  und  $246$  spaltet sich an ihrer langwelligen Seite auf zu einer Serie von engen Dampfbanden. Im Dampfspektrum des Xylochinons:  $\text{O}:(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2:\text{O}$  und des Thymochinons:  $\text{O}:(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_2):\text{O}$  sind nur einige wenige schmale Banden vorhanden, die dem langwelligsten der drei Lösungsbanden entsprechen, es zeigte sich aber keine Auflösung bei den beiden Banden im brechbareren Teile des Spektrums. Bei Dichlor-thymochinon:  $\text{O}:(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_2):\text{O}$  wurde im Sichtbaren kein Band gefunden in Übereinstimmung mit einem Befunde von BALY und STEWART<sup>2)</sup>, die hier in Lösung ebenfalls keine selektive Absorption fanden. Im kurzwelligen Gebiet zeigte sich nur eine breite diffuse Bande, die der Lösungsbande  $\lambda = 273$  entspricht. Naphthochinon:  $\text{O}:\text{C}_{10}\text{H}_6:\text{O}$  enthält in Lösung zwei Banden bei  $327 \text{ m}\mu$  (stark) und zwischen  $256$  und  $232 \text{ m}\mu$  (schwach); diesen Banden entsprechen auch breite Dampfbanden, die keine Spur von Auflösung zeigen; Analoges wurde beim Anthrachinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}:\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$  beobachtet<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 123, S. 1841. 1923. Über Chinone (Lösungsspektren) s. E. C. C. BALY u. STEWART, ebenda Bd. 89, S. 618. 1906. Neuere Arbeiten: J. LIFSCHITZ, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 61. 1926; vgl. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Bd. 43, S. 269, 403, 654. 1924.

<sup>2)</sup> E. C. C. BALY u. A. W. STEWART, Journ. chem. soc. Bd. 89, S. 502. 1906.

<sup>3)</sup> Siehe auch J. E. PURVIS u. McCLELAND, Journ. chem. soc. Bd. 103, S. 1088. 1913; ebenda Bd. 105, S. 2482. 1914.

**7. Allgemeines über Lösungsspektren.** 1. Während man über den Bau der Molekülspektren gasförmiger Stoffe (Bandenspektren) weitgehend theoretisch unterrichtet ist, gibt es eine allgemeine Theorie der Spektren gelöster Stoffe nicht. Die folgenden Ausführungen sollen lediglich eine Zusammenfassung der auf experimenteller Basis aufgebauten Hypothesen sein. Der Absorptionsvorgang in dem zunächst gasförmig gedachten Molekül entsteht dadurch, daß die in den Körper eintretende Strahlung die Energie einer bestimmten Zahl von Molekülen erhöht. Ist die Energie in einem Normalzustand des Moleküls  $E_0$  und nach der Strahlungsabsorption, d. h. nach Aktivierung des Moleküls  $E_1$ , so ist die Frequenz der absorbierten Strahlung durch die BOHRsche Bedingung  $E_1 - E_0 = h\nu$  gegeben. Die uns hier zunächst interessierenden, durch zweiatomige Moleküle hervorgerufenen Bandenspektren werden durch Sprünge äußerer Elektronen in verschiedenen stabilen Bahnen des Moleküls erzeugt; als Grundvorstellung gilt die Annahme, daß auch in den Molekülen locker gebundene Elektronen vorhanden sind, von denen eines oder mehrere auf höhere Quantenbahnen gehoben werden können. Gleichzeitig mit den Elektronensprüngen treten noch zwei andere Bewegungen kombiniert auf, die Schwingungen der Atome bzw. Atomreste innerhalb des Moleküls und die Rotationen bzw. Kreiselungen desselben. Da auch die beiden letzten Bewegungen quantenmäßig bestimmt sind, so tritt eine dreifache Mannigfaltigkeit von Quantenübergängen auf. Die Energiedifferenz  $E_1 - E_0$  und ebenso die Frequenz setzen sich somit aus drei Anteilen zusammen, dem Anteil aus den Elektronensprüngen  $\Delta E_e$ , aus der Atomschwingung  $\Delta E_s$  und der Rotation  $\Delta E_r$ :

$$\nu = \frac{\Delta E_e}{h} + \frac{\Delta E_s}{h} + \frac{\Delta E_r}{h} = \nu_e + \nu_s + \nu_r,$$

wobei die allgemeine Beziehung gilt  $\Delta E_e > \Delta E_s > \Delta E_r$ . Einer bzw. zwei dieser Summanden können auch Null sein; sind  $\Delta E_e$  und  $\Delta E_s$  gleich Null, so liegt ein reines Rotationsspektrum vor (langwelliges Ultrarot), ist  $\Delta E_e$  gleich Null, so ist ein Rotationsschwingungsspektrum vorhanden, das im kürzerwelligeren Ultrarot liegt. Da der Elektronenanteil der Energie am größten ist, liegen die Bandenspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiete.

Das Resultat dieser drei quantenmäßig vor sich gehenden Bewegungen in einem Molekül ist, wie an anderer Stelle ausführlich dargelegt wird<sup>1)</sup>, ein Bandensystem, das aus verschiedenen Bandengruppen zusammengesetzt ist; jede Bandengruppe zerfällt wieder in eine Reihe von Einzelbanden, die schließlich aus Linien bestehen. Zu jeder Bandengruppe gehört ein bestimmter Elektronensprung, die einzelnen Banden werden durch die verschiedenen Schwingungen der Atomkerne hervorgerufen, jeder Linie einer Bande (Teilbande) entspricht eine verschiedene Änderung der Rotationsenergie.

2. Es wurde schon früher erwähnt, daß manche Gase und Dämpfe selbst im verdünnten Zustande kein Bandenspektrum mit Feinstruktur liefern, sondern daß im Spektrum mehr oder weniger breite Streifen auftreten. Ein weiterer, besonders von HENRI studierter Fall ist der, daß im sichtbaren und langwelligeren Ultraviolett feinstrukturierte Banden erscheinen, während das kürzerwellige Ultraviolett nur breite kontinuierliche Banden aufweist. So zeigt das Spektrum des Naphthalindampfes zwei Bandengebiete; zwischen 3200 und 2820 Å liegen enge scharfe Banden mit Feinstruktur, während im kurzwelligen Gebiete zwischen 2880 und 2500 Å breite strukturlose Banden auftreten. Die Moleküle ein und desselben Stoffes geben somit Spektren, die je nach der Frequenz der absorbierten Strahlung Banden von verschiedenem Bau aufweisen. Zur Erklärung dieser

<sup>1)</sup> Vgl. dies. Handb. Bd. XXI.

Tatsache nimmt HENRI<sup>1)</sup> an, daß dem Übergang von den Banden mit Feinstruktur zu den strukturlosen Banden eine Veränderung im Molekülzustande entspricht, es findet eine Lockerung der Atome statt, die Moleküle befinden sich im sog. Prädissoziationszustande; ist die Dauer dieses Zustandes vergleichbar mit der Rotationszeit des Moleküls, so wird die Rotation nicht mehr quantenhaft verlaufen können, die Rotationslinien verschwinden daher. Falls die wesentlich schneller verlaufenden Schwingungen der Atomkerne gequantelt verlaufen, treten die scharfen Bandkanten im Spektrum noch deutlich hervor. Verlaufen auch die Schwingungen innerhalb des Moleküls nicht mehr quantenhaft, so resultieren schließlich verwaschene Banden. Im Prädissoziationszustande ist das Molekül nach HENRI aktiver, dieser Zustand ist die Vorstufe zum photolytischen Zerfall des Moleküls. Eine andere Erklärung der genannten Erscheinung, die die Ausbildung der verschiedenartigen Absorptionsgebiete im Dampfspektrum auf verschiedene Elektronengattungen zurückführt, hat LIFSCHITZ<sup>2)</sup> gegeben.

3. Eigentliche Bandenspektren mit Feinstruktur treten in der Regel nur bei Gasen in verdünntem Zustande auf, stehen diese unter höherem Druck, so tritt sowohl in Emission als auch in Absorption Verbreiterung der Linien bzw. Banden auf. Bekanntlich hat STARK<sup>3)</sup> die Druckverbreiterung der Spektrallinien zurückgeführt auf die Wirkung elektrischer Molekülfelder, die an den Linien eine Veränderung im Sinne des Starkeffektes hervorrufen. Eine exakte Berechnung der Größe der elektrischen Felder in gasförmigen Molekülen erfolgte zuerst von DEBYE<sup>4)</sup>. In gewissen Molekülen sind die positiven und negativen Ladungen so gelagert, daß die von ihnen ausgehenden Kräfte sich annähernd kompensieren, bei anderen ist trotz der Gesamtladung Null eine derartige Kompensation nicht vorhanden. Das ist dann der Fall, wenn die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammenfallen; die Moleküle haben dann im natürlichen Zustande ein elektrisches Moment (natürliche Dipole), das sich nach verschiedenen Methoden berechnen läßt<sup>5)</sup>. Moleküle mit hohem Dipolmoment ( $15-20 \cdot 10^{-19}$ ) sind unter anderem  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ , Alkohole, Amine, Azeton u. a. Chemisch sind sie zum Teil dadurch ausgezeichnet, daß sich ihr Assoziationsgrad beim Übergang aus dem Gas- in den Flüssigkeitszustand erheblich erhöht. Es ist wichtig, daß auch chemisch sehr einfach gebaute Moleküle wie  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $J_2$  ein merkliches Dipolmoment besitzen ( $1,3-5,8 \cdot 10^{-19}$ ). Die elektrischen Molekularfelder in den flüssigen Systemen sind nun wesentlich größer als in den gasförmigen (für flüssiges Wasser von der Größenordnung  $20 \cdot 10^6$  Volt/cm, bezogen auf den cm-Würfel, gegenüber  $10^4$  Volt/cm bei dem Dampfe). Der unter dem Einfluß dieser enormen Feldstärken zustande kommende Starkeffekt ist infolge der Wärmebewegungen der Moleküle zeitlich veränderlich, d. h. die Elektronenbahnen des absorbierenden Atoms oder Moleküls erfahren eine zeitlich veränderliche Deformation, damit ist auch die Energie des Quantensprunges von der Zeit abhängig, woraus sich verbreiterte Absorptionslinien bzw. verwaschene Banden ergeben.

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch auf Lösungen absorbierender Stoffe anwenden; hier treten je nach der Natur des Lösungsmittels noch die von den Molekülen des letzteren herrührenden Felder hinzu. Es sind hier mehrere Effekte zu unterscheiden; in einigen Fällen hat das Lösungsmittelspektrum

1) V. HENRI, Structure des molécules. Paris 1925.

2) J. LIFSCHITZ, Kurzer Abriß der Spektroskopie und Kolorimetrie. Leipzig 1927.

3) Siehe z. B. J. STARK, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. Leipzig 1914.

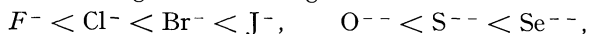
4) P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 13, S. 97. 1912; Bd. 20, S. 160. 1919; J. HOLTSMARK, ebenda Bd. 20, S. 162. 1919.

5) Siehe ds. Handb. Bd. XXII (K. H. HERZFELD).



mit dem Dampfspektrum große Ähnlichkeit, insofern als bestimmte, im Dampfspektrum auftretende Bandkanten auch im Lösungsspektrum deutlich hervortreten, während die auf die Drehbewegungen bestimmter Atomgruppen zurückzuführende Feinstruktur der Linien nicht mehr vorhanden ist. Das ist z. B. der Fall bei Benzol, das in allen Lösungsmitteln mit mehr oder weniger großer Deutlichkeit die Bandenstruktur erkennen läßt. Zur Erklärung kann man mit SCHEIBE<sup>1)</sup> annehmen, daß in diesem Falle die Struktur des Moleküls geschlossen ist derart, daß die äußerste Elektronenhülle die schwingungsfähigen Atome umschließt, dann werden zwar infolge der ungleichmäßigen Wärmebewegungen der Nachbarmoleküle die Rotationen unreiner werden und damit die Linien verschwinden, die Schwingungen der Atomkerne im Innern des Moleküls, denen die Bandkanten entsprechen, aber erhalten bleiben bzw. wenig geändert. Anders verhält sich z. B. Chinon als absorbierender Stoff (s. S. 111). Das langwellige Hauptband ist in Hexan und Tetrachlorkohlenstoff noch in Teilbanden aufgelöst, in Alkohol und Chloroform ist jedoch die Auflösung verschwunden. Das Chinonmolekül zeigt somit im Gegensatz zu dem des Benzols eine beträchtliche Empfindlichkeit gegenüber den elektrostatischen Feldern der umgebenden Lösungsmittelmoleküle. Lösungsmittel mit ausgesprochenem Dipolcharakter verhalten sich in der Regel anders als Medien ohne Dipolcharakter.

4. Allgemein hat jede Veränderung der Bahn eines Elektrons, das einem bestimmten Teil des Moleküls (Absorptionszentrum, Chromophor) angehört, eine Änderung der Lichtabsorption zur Folge, da durch die gegenseitige Verückung der stabilen Elektronenbahnen die Energie zur Hebung des Elektrons auf eine andere stabile Bahn verändert wird. Sehr deutlich tritt der absorptionsändernde Einfluß der Deformation bei gewissen typischen polaren Verbindungen hervor, hier sind die Zusammenhänge zwischen Ionendeformation und Absorption von FAJANS<sup>2)</sup> dargelegt. Als annäherndes Maß für die Deformierbarkeit eines Ions, das sich in dem inhomogenen elektrischen Felde eines anderen Ions befindet, kann die Molekularrefraktion  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$  ( $n$  = Brechungs-exponent,  $M$  = Molekulargewicht,  $d$  = Dichte) angesehen werden<sup>3)</sup>. Bei der geringen Deformierbarkeit der Kationen kann man diese in erster Annäherung als starr ansehen und braucht zunächst nur mit der Deformierbarkeit der Anionen zu rechnen. Diese wird in gesetzmäßiger Weise von ihrem Atombau bestimmt; so wächst die Deformierbarkeit innerhalb der Vertikalreihen des periodischen Systems mit steigender Ordnungszahl:



die deformierende Wirkung eines Kations nimmt zu mit der Höhe seiner Ladung:  $K^+ < Ba^{++} < La^{+++}$  und erweist sich als abhängig von der Elektronenanordnung in der äußeren Schale, derart, daß Ionen mit Edelgaskonfiguration wie  $Na^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Sc^{+++}$  weniger deformierend wirken als Kationen ohne Edelgaskonfiguration wie  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Ni^{++}$  u. a. Eine Verringerung der Deformation tritt ein, wenn das Ion Wasserstoffkerne aufnimmt, also z. B.  $H_2O < OH^- < O^{--}$ ,  $HCl < Cl^-$ ,  $HJ < J^-$  u. a., wie aus den Refraktionsverhältnissen erschlossen wurde.

Nun wird bisweilen beobachtet, daß sich die Farbe in der Reihe der Metallhalogenide  $MeCl_n$ ,  $MeBr_n$ ,  $MeJ_n$ , d. h. mit zunehmender Deformationsfähigkeit

<sup>1)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 58, S. 599. 1925.

<sup>2)</sup> K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923; K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

<sup>3)</sup> Näheres K. F. HERZFELD, ds. Handb. Bd. 22, Kap. 5; vgl auch H. G. GRIMM, ds. Handb. Bd. 24, Kap. 6.

des Anions vertieft,  $\text{PbCl}_2$  ist farblos,  $\text{PbJ}_2$  gelb. Das Auftreten von sichtbarer Farbe beim Jodid im Gegensatz zum farblosen und nur im Ultraviolett absorbierenden Chlorid würde bedeuten, daß die notwendige Energie zur Hebung eines Elektrons des Jodions auf eine höhere Quantenbahn geringer ist, falls dieses sich im Felde des Kations  $\text{Pb}^{++}$  befindet, als wenn es frei bzw. im Felde eines wenig deformierenden Kations vorhanden ist. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß durch die Feldwirkung des Kations entsprechend der BOHRschen Bedingung  $E_1 - E_0 = h \cdot \nu$  der Unterschied der Energien zwischen zwei Quantenbahnen eine Verringerung erleiden muß, und daß das Auftreten von Farbe über den Sinn der Änderung einer einzigen Quantenbahn nichts aussagt. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß die Beziehungen zwischen Refraktion und Farbe einerseits und Ionendeformation andererseits noch nicht allseitig geklärt sind, so entspricht bisweilen einer Farbvertiefung z. B. in der Reihe  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$  keine entsprechende Vergrößerung der Molrefraktion<sup>1)</sup>.

Analoge Betrachtungen lassen sich auf nicht polare Moleküle übertragen, falls diese dipolartig gebaut sind und ihnen Ionen oder andere Dipolmoleküle genähert werden; auf dieser Grundlage lassen sich Lösungsmiteleinflüsse bei anorganischen und organischen Chromophoren einheitlich erklären (s. S. 32). Auch bei vielen der später zu erwähnenden Absorptionsänderungen, die durch chemische Eingriffe, z. B. durch Substitutionen, an einem Absorptionszentrum (Chromophor) hervorgerufen werden, handelt es sich wohl zum Teil um Deformationserscheinungen.

5. Diese Erklärungen absorptiometrischer Effekte durch Verzerrung von Elektronenbahnen sind letzten Endes auf STARK<sup>2)</sup> zurückzuführen, der an der Hand eines zwar jetzt nicht mehr zutreffenden Atom- und Molekülmodells sowie einer Valenzhypothese erstmalig eine den modernen Erklärungen sehr verwandte Deutung der Absorptions- und Fluoreszenzerscheinungen gegeben hat. STARK führte aus, daß durch gewisse, z. B. chemische Veränderungen im Absorptionszentrum Valenzelektronen in mehr oder weniger feste Bindung zum Atomrest treten bzw. weniger oder mehr gelockert werden können, wobei einer Lockerung des Elektrons eine Verschiebung der Absorptionsbande nach Rot entsprechen würde.

6. Wie schon angedeutet und wie später ausführlich dargelegt werden soll, sind es bestimmte Atomkomplexe  $\text{C}:\text{O}$ ,  $\text{C}:\text{C}$ ,  $\text{N}:\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$  oder auch Ionen wie  $\text{J}'$ ,  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{CrO}_4'$  u. a., die Elektronen oder Elektronengruppen enthalten, deren Sprünge den Absorptionsakt bedingen. Manche, derartige Chromophore enthaltende Moleküle besitzen in Lösung ein relativ einfach gebautes Spektrum, das sich aus einer oder nur wenigen Absorptionsbanden zusammensetzt. Die Gestalt der Absorptionsbande läßt sich, wie HENRI<sup>3)</sup> zeigte, häufig durch eine einfache Exponentialgleichung wiedergeben; nimmt man rein formal an, daß die Frequenzen eines Elektrons von einem mittleren Wert  $\nu_0$  abweichen können und daß diese Abweichungen nach dem GAUSSschen Fehlergesetz verteilt sind, so gelangt man für die Molarextinktion  $\epsilon$  zu folgender Beziehung:  $\epsilon = \alpha \cdot \nu \cdot e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2}$ , der die Annahme zugrunde liegt, daß die Extinktion  $\epsilon$  für die Frequenz  $\nu$  proportional ist der Zahl der in jedem Augenblick vorhandenen Elektronen von dieser Frequenz,  $\nu_0$  bedeutet die Frequenz des Maximums der Absorption,  $\alpha$  ist proportional der Höhe des Maximums,  $\beta$  entspricht der Breite der Bande. HENRI zeigte, daß diese Gleichung die Abhängigkeit der  $\epsilon$ -Werte

<sup>1)</sup> Siehe hierzu K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

<sup>2)</sup> J. STARK, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 5, S. 124. 1908; Bd. 9, S. 23. 1912; Prinzipien der Atomdynamik; Elementare Strahlung.

<sup>3)</sup> V. HENRI, Phys. ZS. Bd. 14, S. 513. 1913.

von der Wellenlänge in der Nähe des Maximums in manchen Fällen (z. B. bei Azeton) gut wiedergibt.

7. Quantenmäßig läßt sich die häufig vorhandene Einfachheit im Bau der Lösungsspektren im Sinne von WEIGERT<sup>1)</sup> und SCHEIBE<sup>2)</sup> so deuten, daß wegen der Nähe der Lösungsmittelmoleküle nur der Übergang eines Elektrons auf eine höherquantige Bahn möglich ist. Würde der Quantensprung ungestört verlaufen, so würde eine einzige Absorptionslinie entstehen; die die Frequenz bestimmende Energiedifferenz ist aber bei den einzelnen Molekülen verschieden, was zum Teil durch die Änderung der Feldwirkung der Nachbarmoleküle infolge Abstandsänderung bedingt ist. Die Stärke der Absorption einer bestimmten Frequenz, d. h. die Größe des  $\epsilon$ -Wertes, ist bedingt durch die Zahl der Moleküle mit der entsprechenden Energiedifferenz in der Anfangs- und Endbahn. Dem Maximum der Absorption entspricht die am häufigsten auftretende Differenz. Um dieses Maximum gruppieren sich die anderen Energiedifferenzen nach ihren Übergangswahrscheinlichkeiten. Da bei flüssigen und gelösten Stoffen eine stetige Mannigfaltigkeit von Energiedifferenzen vorhanden ist, resultiert als Extinktionskurve in der Regel ein stetiger Kurvenzug, der die Häufigkeit der verschiedenen Zustände widerspiegelt und der, wie besonders Versuche von SCHEIBE zeigten, mit dem Wechsel des Mediums infolge der verschiedenen Feldwirkung der Lösungsmittelmoleküle eine Verschiebung in bezug auf die Wellenlänge erleidet, ohne daß sich in der Regel die Form der Kurve ändert, etwa entsprechend Abb. 3a.

Ähnliche Änderungen der Absorptionskurven beobachtet man manchmal durch Einführung von Alkylen und anderer das System beschwerender Gruppen in das die chromophore Gruppe enthaltende Molekül; die gleiche Horizontalverschiebung findet man bisweilen auch in zusammengehörigen Reihen analoger Verbindungen wie NaOCl, NaOBr; HClO<sub>3</sub>, HBrO<sub>3</sub>, HJO<sub>3</sub> u. a.

Einer Erniedrigung der Bande (nach Abb. 3b) entspricht eine Verringerung der Zahl der Moleküle, die am Absorptionsakt beteiligt sind. Wird eine derartige Vertikalverschiebung der Absorptionskurve etwa als Folge einer Konzentrationsänderung beobachtet, so ist bisweilen eine Deutung durch Annahme eines Gleichgewichtes zwischen zwei Formen:  $R_1 \rightleftharpoons R_2$  möglich, von denen die

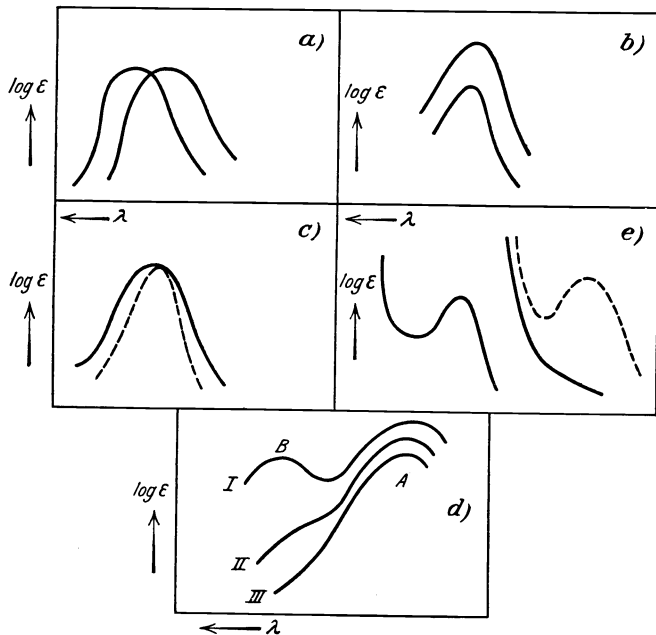


Abb. 3 a—e. Verschiedene Formen der Absorptionskurven.

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 416. 1922.

<sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 58, S. 598. 1925.

eine wesentlich weniger in dem betrachteten Wellenlängengebiet absorbiert als die andere.

Ein anderer häufig beobachteter optischer Effekt ist der, daß nicht der Schwerpunkt der Bande nach kürzeren oder längeren Wellen verschoben wird, sondern entsprechend Abb. 3c eine Verbreiterung der Bande eintritt, die sowohl symmetrisch als unsymmetrisch sein kann. Auf eine mögliche Deutung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Weiter können die geschilderten Effekte gleichzeitig auftreten und sich überlagern, wodurch eine wesentliche Komplikation in der Deutung der Kurven herbeigeführt wird.

Die Analyse eines Lösungsspektrums wird, worauf besonders STARK<sup>1)</sup> hinwies, bisweilen dadurch erschwert, daß zwei Banden (Abb. 3d), von denen die eine *A* wesentlich intensiver als die andere *B* ist, sich gegenseitig (etwa durch Lösungsmiteleinflüsse oder durch Substitutionen) einander nähern, wie das in den Kurven *II* und *III* zum Ausdruck gebracht wird; sind wie bei *II* die Maxima zunächst noch weit voneinander entfernt, so entsteht durch Überlagerung beider Kurven ein deutlich ausgeprägter Wendepunkt, der das erste Maximum ohne Schwierigkeit erkennen läßt. Wird aber der Intensitätsunterschied zwischen den beiden Banden noch größer (Kurve *III*), so schrumpft beim Zusammenrücken der Banden das im Wellenlängengebiet der intensiveren Bande liegende Maximum *B* zu einem bisweilen undeutlichen Wendepunkt zusammen.

Schließlich ist noch der Fall der totalen Änderung der Absorptionskurve zu erwähnen, etwa derartig, daß infolge eines chemischen Eingriffs in das Molekül kontinuierliche Absorption in selektive übergeht oder letztere verschwindet (s. Abb. 3e). Dieser Fall wird bisweilen bei Salzbildungen komplizierterer organischer Säuren, von Farbstoffen u. a. beobachtet (s. S. 140) und dürfte meist mit der Bildung neuer Chromophore zusammenhängen. Bei der Deutung derartiger Veränderungen in den Absorptionskurven ist übrigens häufig Vorsicht geboten; es ist stets notwendig, ein größeres Wellenlängengebiet zu untersuchen, um festzustellen, ob es sich bei der genannten Veränderung nicht etwa um eine Verschiebung der Kurve aus dem kurzwelligen Gebiet heraus handelt (s. den punktierten Teil in 3e), die natürlich anders zu deuten wäre. Auf weitere Veränderungen der Absorptionskurven wird später wiederholt hinzuweisen sein; ihre Deutung spielt unter anderem bei der Beurteilung der chemischen Konstitution einer Verbindung auf Grund ihrer Absorptionskurve eine wichtige Rolle.

8. Über den Absorptionsmechanismus bei den für die Lösungsspektren in Frage kommenden, teilweise recht komplizierten Verbindungen lassen sich in der Regel nur Hypothesen aufstellen unter Berücksichtigung der für die Gasspektren gültigen theoretischen Vorstellungen. Dabei nimmt man entsprechend der BOHRschen Grundvorstellung an, daß Elektronen eines bestimmten Atoms im Chromophormolekül beim Quantensprung wieder zu dem gleichen Atom bzw. Molekül zurückkehren. Von WEIGERT<sup>2)</sup> ist eine andere Hypothese aufgestellt, die zum Teil an Vorstellungen von STARK und LENARD anknüpft. Danach kann sich der Absorptionsvorgang nicht nur in einem einzigen Molekül, sondern auch in einem Komplex von Molekülen abspielen; das System besteht dann aus einem Elektronengeber, der das springende Elektron entläßt, und einem räumlich getrennten Elektronenfänger, der es aufnimmt. Im übrigen ist die Energie, mit der das Elektron abgeschleudert wird, durch die Frequenz mit der BOHRschen Quantenbedingung verknüpft. Je näher der Elektronenfänger dem Geber

<sup>1)</sup> J. STARK, Phys. ZS. Bd. 14, S. 845. 1913.

<sup>2)</sup> F. WEIGERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 101, S. 427; Bd. 102, S. 416. 1922.

steht, um so geringer ist die Energie, die das Elektron aus der Strahlung aufnimmt, um die Verbindung zwischen Geber und Fänger herzustellen, um so langwelliger ist somit auch die Strahlung, auf die das System anspricht. Es läßt sich daraus plausibel machen, daß bei konstanter Dichte der Geber und Verminderung derjenigen der Fänger sich die Absorption nach dem kurzwelligen Gebiet verschieben muß; eine Verschiebung im gleichen Sinne muß eintreten, wenn bei konstanter Konzentration der Fänger eine Steigerung der Geberkonzentration erfolgt.

Eine physiko-chemisch interessante Konsequenz ist diejenige, daß das BEERSche Gesetz, das die Unabhängigkeit der Molarextinktion von der Konzentration fordert, nur als Grenzgesetz angesehen werden kann, das z. B. bei großen Konzentrationen der Elektronenfänger versagen muß. Auf eine Anwendung dieser Prinzipien wird später einzugehen sein.

9. In diesem Zusammenhange ist kurz auf die theoretischen Vorstellungen der Periode vor PLANCK-BOHR-EINSTEIN hinzuweisen, die Theorien der Dispersion und Absorption<sup>1)</sup> von SELLMIEER-KETTELER-HELMHOLTZ und ihre Fortführung durch DRUDE, LORENTZ u. a. In diesen wird die Erscheinung der Dispersion und Absorption bekanntlich zurückgeführt auf Resonanzerscheinungen zwischen der eintretenden Welle elektromagnetischer Strahlung und schwingungsfähigen Gebilden im Innern der Körper, die entweder aus Resonatoren von atomaren Dimensionen (Atome, Atomgruppen, Moleküle) oder aus Elektronen bestehen können. Die wichtigste, noch jetzt gültige Folgerung aus diesen Theorien ist diejenige, daß die Absorption im Ultrarot durch Teilchen von der Größe der Atome bewirkt wird, während für Absorption im Ultraviolett Elektronen in Frage kommen, ferner ergab sich, daß stets nur ein bestimmter Bruchteil der Gesamtmoleküle in einem für den Absorptionsakt günstigen Zustande vorhanden ist.

Wird dem Oszillator eine Masse  $m$  und eine Ladung  $e$  sowie eine bestimmte Eigenfrequenz  $\nu_0$  zuerteilt und ferner in die Bewegungsgleichung des Oszillators noch eine der Geschwindigkeit proportionale Reibungskraft eingeführt, so gelangt man bei Annahme eines einzigen Oszillators zu folgender Beziehung:

$$2n\kappa = \frac{g g' \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + g^2 \lambda^2}. \quad (1)$$

$n$  ist der Brechungskoeffizient,  $\kappa$  der Absorptionsindex, definiert durch die Beziehung:

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{4\pi\kappa d}{\lambda}}$$

( $J_0$  Intensität des eintretenden,  $J$  die des austretenden Lichtes,  $d$  durchlaufene Schichtdicke),  $\lambda$  ist die zu  $\kappa$  gehörige Wellenlänge,  $\lambda_0$  die Wellenlänge der Eigenschwingung,  $g$  und  $g'$  sind Konstanten, die mit den Koeffizienten der Reibung ( $r$ ) und der quasielastischen Kraft ( $q^2$ ) in der Bewegungsgleichung des Oszillators:

$$m\ddot{x} + 2r\dot{x} + q^2x = Fe$$

in Beziehung stehen. In Gleichung (1) ist

$$g = 2\pi c \frac{2r}{q^2} \quad (c \text{ Lichtgeschwindigkeit}),$$

$$g' = \frac{n e^2 \lambda_0^3}{m \pi},$$

<sup>1)</sup> Da diese Theorien für die hier behandelten physiko-chemischen Probleme kaum mehr als historisches Interesse haben, konnten nur kurze Andeutungen gegeben werden. Näheres s. besonders A. PFLÜGER, Kaysers Handb. d. Spektroskopie Bd. 4.

$n$  ist die Zahl der Oszillatoren von der Eigenfrequenz  $\nu_0$  (entsprechend  $\lambda_0$ ) in  $1 \text{ cm}^3$ . Die Konstante  $g$  ist ein Maß für die Breite der Absorptionsbande,  $g'$  ist dem Produkt aus der Breite und Höhe der Bande proportional, die Höhe ist durch den Absorptionsindex für  $\lambda_0$  gegeben. Ferner ist

$$\lambda_0^3 = 4\pi^2 c^2 \frac{m}{g^2}.$$

Schließlich ist noch der für den absorbierenden Stoff charakteristische Faktor  $p \frac{e}{m}$ , der die Zahl  $p$  der schwingungsfähigen Teilchen pro Mol mit dem Wert  $e/m$  der Teilchen verbindet, berechenbar nach:

$$p \frac{e}{m} = \frac{\pi}{9660} \frac{M}{\rho} \frac{g'}{\lambda_0^3}.$$

$M$  Molekulargewicht des Stoffes,  $\rho$  seine Dichte. Die Formel 1 ist für chemisch einfach gebaute, im Ultravioletten absorbierende Stoffe besonders von HENRI<sup>1)</sup> angewendet; sie gibt den Verlauf der Absorptionskurve sowohl im ultraroten als auch ultravioletten Gebiet besonders in der Gegend des Absorptionsmaximums befriedigend wieder; derartige Rechnungen sind unter anderem bei Azeton durchgeführt. Für die ultraviolette Bande desselben von der Eigenfrequenz  $\nu_0 = 1109 \cdot 10^{12}$ , für die  $n = 10,77$  (entsprechend  $\epsilon = 15,8$ ) ist  $g = 0,356 \cdot 10^{-5}$  und  $g' = 42,45 \cdot 10^{-5}$ . Daraus berechnet sich, da  $e/m$  hier den für das Elektron gültigen Wert ( $1,77 \cdot 10^7$ ) hat,  $p$  zu 0,00076, d. h. unter ca. 1300 Molekülen absorbiert in jedem Augenblick 1 Molekül die Strahlung der Frequenz  $1109 \cdot 10^{12}$ .

10. Beziehungen zwischen ultravioletten und infraroten Absorptionsbanden. Die Absorptionsspektren im kurzwelligen Infrarot, die im Zusammenhang hier nicht behandelt werden<sup>2)</sup>, weisen insofern eine gewisse Einfachheit auf, als bestimmte Banden sich meist bestimmten Gruppen im Molekül, unabhängig von deren speziellen Bindungen zuordnen lassen. So ist es möglich, in den Absorptionsspektren der Ketone  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  u. a., die im Gebiet zwischen 3 und 13  $\mu$  eine größere Zahl von Banden aufweisen, einige Banden der  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppe, andere dagegen dem Carbonyl C:O zuzuordnen. So gehört nach HENRI die Bande des Azetons bei 3,26  $\mu$  der  $\text{CH}_3$ -Gruppe an, denn sie befindet sich auch im Spektrum der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Alkohole, während die Bande bei 4,9  $\mu$  dem Carbonyl zugerechnet werden muß. Im Spektrum des Äthylens  $\text{CH}_2:\text{CH}_2$  sind gewisse Banden für den doppelt gebundenen Kohlenstoff, andere für die Gruppe  $\text{CH}_2$  charakteristisch. Im Infrarotspektrum des Benzols koinzidieren einige Banden mit solchen des Äthylens, während andere dem Benzolkomplex selbst zuzugehören scheinen.

In erster Annäherung zeigt sich im Infrarot ein additives Verhalten, die Absorption ist hier im großen und ganzen eine unabhängige Eigenschaft der Einzelgruppen im Molekül im Gegensatz zu den Absorptionsphänomenen im

<sup>1)</sup> V. HENRI, Etudes de Photochimie; daselbst weitere Literatur.

<sup>2)</sup> Zusammenstellungen ultraroter Absorptionsspektren s. bei W. W. COBLENTZ, Investigations of Infrared Spectra. Publ. of Carnegie Inst. Washington 1905 u. 1906; Jahrb d. Radioakt. Bd. 4, S. 7. 1907; J. LÉCOMTE, Le Spectre infrarouge; Receuil des conférences. Paris 1928. Presses Universitaires de France. Von neueren Arbeiten über Absorption von Flüssigkeiten und Lösungen im Infrarot seien genannt: V. HENRI, Etudes de Photochimie. Paris 1919; P. HONEGGER, Dissert. Zürich 1922; J. W. ELLIS, Phys. Rev. Bd. 19, S. 546. 1922; Bd. 23, S. 48. 1924; G. B. BONINO, Gazz. Ital. Bd. 53, S. 555, 575, 583. 1923 J. LÉCOMTE, C. R. Bd. 178, S. 1530, 1698, 2073. 1924; Bd. 180, S. 825, 1481. 1925; Bd. 183, S. 27. 1926; L. MARTON, ZS. f. phys. Chem. Bd. 117, S. 97. 1925; TH. DREISCH, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 200. 1924; ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 23, S. 110. 1924; S. HIGUCHI, Sc. Reports Tokio Univ. Bd. 12, S. 359. 1924. Weitere Literatur s. u. a. bei TH. DREISCH, I. c.

Ultraviolett, wo die einer Gruppe zugehörige Absorptionsbande wesentlich mehr nach spektraler Lage und Form durch die Art der Bindung modifiziert wird, wie später eingehend darzulegen ist.

In diesem Zusammenhang sind noch kurz die zahlenmäßigen Beziehungen zwischen infraroten und ultravioletten Absorptionsbanden zu erwähnen. Wie besonders HENRI an einer großen Zahl einfach gebauter organischer Verbindungen feststellte, besitzen diese Absorptionsbanden im Ultraviolett, deren Frequenzen ganze Vielfache einer charakteristischen ultraroten Absorptionsfrequenz sind. So sind, um nur ein Beispiel zu erwähnen, die Frequenzen  $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_6$  von 6 Banden des Benzols im Ultraviolett (s. S. 9) ganze Vielfache der Frequenz  $\nu_0$  einer bestimmten Bande im Infrarot, so daß:

$$\nu_1 = 37 \cdot \nu_0, \nu_2 = 38 \cdot \nu_0, \dots \nu_6 = 42 \cdot \nu_0$$

ist. BALY<sup>1)</sup> hat versucht, diese Gesetzmäßigkeit in Anlehnung an die bekannte Auffassung von BJERRUM<sup>2)</sup> über die Entstehung infraroter Rotationsbanden zu deuten; eine andere Erklärung siehe bei HENRI<sup>3)</sup>.

Abhängigkeit der Lösungsspektren von verschiedenen Faktoren. Die Erörterungen in Ziff. 3—4 haben ergeben, daß die Absorptionsspektren schon durch die Formart (Dampf, Flüssigkeit, Festkörper, Lösung) verändert, also nicht als konstant angesehen werden können. Es ist jetzt zu zeigen, daß die Absorptionsspektren durch eine Reihe anderer Faktoren einer Variation unterliegen; es soll besonders der Einfluß der Konzentration, der Lösungsmittel, der Temperatur, der elektrolytischen Dissoziation sowie anderer Lösungsgenossen festgestellt werden, dabei sind in erster Linie Lösungsspektren zu berücksichtigen, doch ist es von Interesse, bisweilen auch andere Formarten zu untersuchen.

Diese Untersuchungen, die eine gelegentliche Äußerung von KAYSER<sup>4)</sup> bestätigen: „Es gibt nichts Veränderlicheres als ein Absorptionsspektrum“, haben die Frage nach der mehr oder weniger großen Konstanz bzw. Inkonstanz der Lösungsspektren nahegelegt, die schon in den allgemeinen Betrachtungen gestreift wurde und auf die später wieder zurückzukommen ist.

### 8. Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke und Konzentration.

a) Wie früher<sup>5)</sup> dargelegt wurde, führt die Annahme, daß in jedem Schichtelement die Abnahme der Intensität der in das Element eindringenden Strahlung der dort herrschenden Intensität proportional ist zu der Folgerung:

$$\log(J_0/J) = k \cdot d \quad (\text{LAMBERTSches Gesetz}).$$

Hier bedeutet  $J_0$  die Intensität des in die Schicht von der Dicke  $d$  cm eindringenden (also vom Reflexionsverlust befreiten) monochromatischen Lichtes,  $J$  bedeutet die Intensität des austretenden Lichtes;  $k$  ist der dekadische oder BUNSENSche Extinktionskoeffizient.  $J_0/J$  wird als Undurchlässigkeit, ihr Logarithmus  $\log(J_0/J) = E$  als Extinktion bezeichnet, der reziproke Wert der Undurchlässigkeit ist die sog. Transparenz  $T = 10^{-E}$ .

Setzt sich die Schichtdicke  $d$  aus mehreren, etwa zwei Teilen  $d_1 + d_2$  zusammen (zwei hintereinander gestellten absorbierenden Schichten gleichen Materials), so ist:

$$J/J_0 = T = 10^{-kd};$$

<sup>1)</sup> E. C. C. BALY, Phil. Mag. (6) Bd. 29, S. 223. 1915; s. auch weitere Arbeiten BALYS im Journ. chem. soc. u. a. E. C. C. BALY u. F. G. TRYHORN, ebenda Bd. 107, S. 1121. 1915; C. S. GARRET, Phil. Mag. (6) Bd. 31, S. 505. 1916 und folgende Arbeit.

<sup>2)</sup> N. BJERRUM, Nernst-Festschrift 1912, S. 90.

<sup>3)</sup> V. HENRI, Journ. chim. phys. Bd. 17, S. 625. 1919.

<sup>4)</sup> H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie, Bd. III, S. 73. 1905.

<sup>5)</sup> Handb. d. Phys. Bd. XIX, S. 634.

ferner:  $J_0/J_1 = 10^{-kd_1} = T_1$       und       $J_1/J = 10^{-kd_2} = T_2$ ,

da  $d = d_1 + d_2$ ,      ist       $T_1 \cdot T_2 = T$ .

Die Gesamttransparenz ist somit gleich dem Produkt der Einzeltransparenzen  $T_1, T_2$ . Drückt man andererseits die Lichtschwächung durch die Extinktion  $E = -\log T$  aus und nennt die durch die Schichtdicken  $d_1$  und  $d_2$  bewirkten Teilextinktionen  $E_1$  bzw.  $E_2$ , so wird die Gesamtextinktion:

$$E = E_1 + E_2,$$

die sich somit additiv aus den Teilextinktionen zusammensetzt.

Das LAMBERTSche Gesetz kann als exakt gültig angesehen werden<sup>1)</sup>. Für die subjektive Empfindung der Farbe spielt die Schichtdicke bisweilen eine wichtige Rolle, wie bei Stoffen mit geringer Farbintensität, wo erst bei extrem dicken Schichten die Farbe deutlich wird; das bekannteste Beispiel ist das Wasser, das in dünner Schicht farblos, in dicker blau erscheint<sup>2)</sup>.

Eine auffällige Änderung der Farbe mit Variation der Schichtdicke ist bisweilen bei typisch selektiv absorbierenden Stoffen vorhanden, indem mit veränderter Schichtdicke nicht allein eine Änderung der Farbintensität, sondern auch ein totaler Farbumschlag verbunden ist. Derartige mehrfarbige<sup>3)</sup> Stoffe sind von PFLÜGER<sup>4)</sup>, PRECHT<sup>5)</sup> u. a. untersucht. So ist eine Lösung von Kaliumchromisulfat in dünner Schicht blaugrau, in dicker Schicht violettrot. Brillant-säuregrün 6B erscheint bei Glühlichtbeleuchtung in dünner Schicht grün, wird bei wachsender Schichtdicke blaugrün, blau, dunkelblau, violett, purpur und rot. Diesen durch Betrachtung der Absorptionskurven der betreffenden Stoffe ohne weiteres verständlichen Erscheinungen kommt ein weitergehendes physiko-chemisches Interesse nicht zu.

b) BEERSches Gesetz. Eine andere Möglichkeit, die Lichtschwächung zu ändern, ist die Änderung der Zahl der absorbierenden Moleküle, was bei Gasen durch Änderung des Druckes bzw. Partialdruckes, bei Lösungen durch Konzentrationsänderung geschehen kann. Macht man mit BEER die Annahme, daß in jedem Schichtelement die Abnahme der Intensität des eintretenden Lichtes, der Konzentration des Stoffes sowie der herrschenden Lichtintensität proportional ist, so erhält man

$$\log(J_0/J) = \varepsilon \cdot c \cdot d \dots 1) \text{ LAMBERT-BEERSches Gesetz.}$$

Hier ist  $\varepsilon = k/c$  die sog. Molarextinktion, d. h. der reziproke Wert derjenigen Schichtdicke, die für die Konzentration  $c = 1$  die Intensität des einfallenden Lichtes bestimmter Wellenlänge auf den zehnten Teil schwächt;  $d$  wird in cm,  $c$  in g Molen pro Liter gemessen.

Während die Änderung der Schichtdicke ein lediglich physikalischer Vorgang ist, bedeutet eine Konzentrationsänderung einen wesentlich tieferen Eingriff, indem sich die Moleküle in der konzentrierteren Lösung einander mehr nähern und schon dadurch Wirkungen aufeinander ausüben können [Feldwirkungen<sup>6)</sup>], die sich in Absorption bemerkbar machen. Sieht man von derartigen Effekten vorläufig ab, so sollte man erwarten, daß stets gleiche Absorption vorhanden

<sup>1)</sup> Vgl. Handb. d. Physik Bd. XIX, S. 638.

<sup>2)</sup> Literatur s. bei H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie Bd. III, von neueren Arbeiten s. bes. J. C. McLENNAN, R. RUEDY u. A. C. BURTON, Proc. Roy. Soc. [A] Bd. 120, S. 296. 1928; woselbst weitere Lit.

<sup>3)</sup> H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie Bd. III, S. 19.

<sup>4)</sup> A. PFLÜGER, Phys. ZS. Bd. 4, S. 520. 1903.

<sup>5)</sup> J. PRECHT, Phys. ZS. Bd. 4, S. 572. 1903.

<sup>6)</sup> Vgl. S. 12.



ist, falls die Produkte zusammengehöriger Werte von Konzentration und Schichtdicke gleich sind. Sind  $c_1$ ,  $d_1$  und  $c_2$ ,  $d_2$  derartige Wertepaare, so sollte zufolge Gleichung (1) für gleiche Extinktion [gleiches  $\log(J_0/J)$ ]  $c_1 d_1 = c_2 d_2$  sein, eigentliches BEERSches Gesetz. Systeme, bei denen mit dem gelösten Stoff größere chemische Veränderungen wie Hydrolysen, Zerfall von Molekülen u. a. vor sich gehen können, sind von der Betrachtung ausgeschlossen, und es wird dem Lösungsmittel in etwa nur die Rolle eines indifferenten Verdünnungsmittels zugeschrieben, eine Annahme, die in der Regel nicht streng erfüllt sein wird. Wir wollen zunächst eine Reihe von Fällen kennenlernen, bei denen meist durch spektralphotometrische Messungen eine Prüfung des BEERSchen Gesetzes vorgenommen wurde, dabei sollen dem allgemeinen Programm entsprechend die gasförmigen Systeme nur gelegentlich berührt werden. Die älteren Messungen<sup>1)</sup>, die zur Prüfung des Gesetzes angestellt sind, können hier meist übergangen werden, da die Meßgenauigkeiten nicht ausreichen. Es ist nämlich zu beachten, daß für geringe Werte von  $E$  eine Prüfung der Beziehung zwischen Absorption und Konzentration in der Regel leicht ist, daß aber experimentelle Schwierigkeiten bei Lösungen mit großen  $E$ -Werten auftreten. Die methodischen Möglichkeiten zur Prüfung des BEERSchen Gesetzes sind besonders von v. HALBAN und EBERT<sup>2)</sup> diskutiert worden. Es sollen getrennt behandelt werden: 1. Lösungen indifferenten Stoffe in verschiedenen Medien, 2. wäßrige Lösungen von Elektrolyten, bei denen komplizierend die elektrolytische Dissoziation hinzutritt, die noch besonders behandelt werden soll.

1. Verschiedene Beobachter haben Jodlösungen in verschiedenen Medien auf die Gültigkeit des Gesetzes untersucht. Alkoholische Lösungen von Jod sollen nach STEWART und WRIGHT<sup>3)</sup> dem BEERSchen Gesetz nicht gehorchen, dabei ist allerdings zu beachten, daß derartige Lösungen ziemlich unbeständig sind. Die Autoren fanden, daß die Absorption mit steigender Verdünnung größer wird, gerade das umgekehrte Verhalten boten die wäßrigen Lösungen, mit abnehmender Konzentration wurden die Lösungen durchlässiger. Da die Resultate nach der qualitativen Grenzabsorptionsmethode erhalten wurden, sind sie reichlich unsicher. Nach spektralphotometrischen Messungen von PLOTNIKOW<sup>4)</sup> gilt das Gesetz für blaue und violette Strahlen ( $\lambda = 436$  resp.  $407 \mu\mu$ ) bei Lösungen in Benzol ( $c = 0,00492 - 0,00123$  Mole/Liter, bezogen auf  $J$ ) ebenso für  $\lambda = 436 \mu\mu$  bei Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff ( $c = 0,0059 - 0,00148$ ), nicht dagegen für das untersuchte Violett, die Molarextinktionen nahmen hier mit steigender Verdünnung ab. In Alkohol versagt das Gesetz besonders für  $\lambda = 405 - 408 \mu\mu$  [s. hierzu auch WAENTIG<sup>5)</sup>]. Nach Messungen von ORNSTEIN<sup>6)</sup>, die mit Galvanometer und Thermosäule ausgeführt wurden, gilt die Proportionalität zwischen Absorption und Konzentration für chloroformische Jodlösungen exakt. Näheres über die Farbe der Jodlösungen in Beziehung zu dem Lösungszustand s. ABEL und HALLA<sup>7)</sup>.

Für Azobenzol  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$  und einige andere Azoverbindungen gilt das BEERSche Gesetz im Gebiet  $\lambda = 546 - 404 \mu\mu$  in benzolischer Lösung mit großer Annäherung<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie Bd. III, S. 109ff.

<sup>2)</sup> H. v. HALBAN u. L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 112, S. 321. 1924.

<sup>3)</sup> W. A. STEWART u. R. WRIGHT, Chem. Ber. Bd. 44, S. 2819. 1911.

<sup>4)</sup> J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. Bd. 75, S. 385. 1911.

<sup>5)</sup> P. WAENTIG, ZS. f. phys. Chem. Bd. 65, S. 513. 1909.

<sup>6)</sup> L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, Akad. v. Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. Bd. 29, S. 573. 1920.

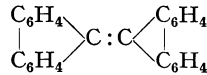
<sup>7)</sup> E. ABEL u. J. HALLA, Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV 2, S. 378.

<sup>8)</sup> H. GORKE, E. KÖPPE u. F. STAIGER, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1156. 1908.

Azobenzol in Benzol ( $\epsilon$ -Werte).

$\lambda =$	$c = 0,0001$	0,001	0,002 Mole/Liter
546	17	16	15
486	320	310	305
436	650	665	645
404	350	343	

Auch bei einem farbigen Kohlenwasserstoff, nämlich Dibiphenyläthen:



erwies sich nach Messungen von HANTZSCH und GLOVER<sup>1)</sup> die Molarextinktion, die allerdings nur bei einer Wellenlänge ( $\lambda = 535 \mu\mu$ ) bestimmt wurde, unabhängig von der Konzentration; hier wie in anderen Fällen zeigte sich ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe.

Von SCHEIBE<sup>2)</sup> sind Prüfungen des BEERSchen Gesetzes an Azetonlösungen mittels seiner photographisch-photometrischen Methode im Ultraviolett ausgeführt:

Tabelle 3. Azeton in Hexan.

$\lambda$	$\epsilon$	
	für $c=0,1464$	für $c=1,8217$
308,5	4,71	3,12
306,5	5,38	3,63
304,5	6,25	4,39
261,5	10,78	8,33
257	8,34	6,51
248	5,38	3,63

Tabelle 4. Azeton in Wasser.

$\lambda$	$\epsilon$	
	für $c=0,1598$	für $c=1,0613$
289	6,84	6,63
284	9,89	10,17
280	12,46	12,47
245,5	10,01	10,17

In Hexan sind große Abweichungen vorhanden, in Wasser sind diese gering und unterhalb der Meßfehler (ca. 3% in  $\epsilon$ ). In Tetrachlormethan und Chloroform als Lösungsmittel sind die Differenzen eben merklich, während sie in Methyl- und Äthylalkohol wieder unterhalb der Meßfehler liegen. Nach dem gleichen Autor gehorcht Jodäthyl in Wasser dem BEERSchen Gesetz, während die Abweichungen in Alkohol und Hexan gering sind. Auf diese Verhältnisse ist im Zusammenhang mit den Lösungsmiteleinflüssen zurückzukommen.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Beziehungen zwischen Absorption und anomaler Rotation von Kampferchinon untersuchte KRETHLOW<sup>3)</sup> 6 Lösungen des Chinons in Toluol in den Konzentrationen 4,695—0,171 g Chinon auf 100 ccm Toluol spektralphotometrisch im Gebiet  $\lambda: 520-440 m\mu$  und fand das BEERSche Gesetz bis auf etwa 8% in den  $\epsilon$ -Werten bestätigt.

2. Wesentlich größer ist die Zahl der untersuchten Elektrolyte; es handelt sich um Salzhydrate, Ammoniakate (WERNERSche Salze) sowie um Anionen mit hochwertig positiv geladenem Metallatom ( $\text{MnO}_4^-$  u. a.). Im folgenden sollen die wichtigeren Resultate neuerer Messungen zusammengestellt werden, zum Teil nach der kritischen Sichtung durch v. HALBAN und EBERT<sup>4)</sup>. Unter *A* stehen Messungen, die mit monochromatischem Licht, unter *B* solche, die mit weißem Licht (Nernstlampe u. a.) durchgeführt sind.

Ist der Komplex im Dissoziationszustande wie  $[\text{Me n NH}_3]X_2$ , so wird optische Konstanz nur erreicht, wenn der Neutralteil des Komplexes, z. B.  $\text{NH}_3$ , in großem Überschuß vorhanden ist (s. hierzu S. 52).

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. W. H. GLOVER, Chem. Ber. Bd. 39, S. 4153. 1906.

<sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 58, S. 586. 1925.

<sup>3)</sup> A. KRETHLOW, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 840. 1926.

<sup>4)</sup> H. v. HALBAN u. L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 112, S. 329. 1924.

A.

Tabelle 5.

Absorbierender Komplex	$\lambda$ in $m\mu$ (Lichtquelle)	$\epsilon$ (Fehler in Proz.)	$C_{\max}$	$C_{\min}$	
1. $[\text{Cu } n \text{ NH}_3] \text{X}_2$ n wahrscheinlich = 4 $\text{X}_2 = \text{SO}_4, \text{Cl}_2$	436 (Hg)	$1,025 \pm 1,5$	0,5	0,03125	A. HANTZSCH u. R. ROBERTSON, Chem. Ber. Bd. 41, S. 4328. 1908
2. $[\text{Cu}(\text{Pyridin})_n] \text{X}_2$ $\text{X}_2 = \text{SO}_4$	546	$36,65 \pm 2$	0,5	0,005	A. HANTZSCH u. R. ROBERTSON, ebenda
	576 (Hg)	$49,3 \pm 1$	0,5	0,01	
	546	$41,9 \pm 1,8$	0,2	0,01	
3. $[\text{CrO}_4] \text{Me}_2$ in alkalischer Lösung Me = K	436 (Hg)	$314 \pm 1,2$	0,02	0,0002	A. HANTZSCH, ZS. f. phys. Chem. Bd. 72, S. 366. 1910
4. $[\text{PtCl}_6] \text{Me}_2$ Me = Na	405	$130,5 \pm 1$	0,02	0,0002	A. HANTZSCH u. R. CLARK, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1220. 1908
	436 (Hg)	$43,41 \pm 1$	0,02	0,0005	
	486	$30,8 \pm 1$	0,1	0,001	
5. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n] \text{X}_2$ $\text{X}_2 = \text{SO}_4$	667,8 (Hg)	$3,78 \pm 1$	1,0	0,1	A. HANTZSCH, ZS. f. phys. Chem. Bd. 84, S. 330. 1913
Anion des Azetyl- oxindons in $\text{H}_2\text{O}$ (ohne Li-Salz)	436 (Hg)	$387 \pm 1$	0,01	0,0002	A. HANTZSCH, ebenda
Anion des Oxindon- karbonsäureesters in $\text{H}_2\text{O}$ (ohne Li-Salz)	436 (Hg)	$521 \pm 1$	0,02	0,0002	A. HANTZSCH, ebenda

Neuerdings haben HANTZSCH und CARLSOHN<sup>1)</sup> das BEERSche Gesetz an einer Reihe von Salzen der Tetrarhodanato-diammin-chromisäure (Reineckesäure)  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4 2 \text{NH}_3] \text{H}$ , allerdings nur bei einer Wellenlänge ( $\lambda = 546 m\mu$ ), geprüft:

Tabelle 6.

Salz	$c$	$\epsilon$	Salz	$c$	$\epsilon$
K-Salz	0,01	83,0	Sr-Salz + 6 $\text{H}_2\text{O}$	0,01	83,2
	0,001	82,5		0,002	83,0
	0,0001	82,9		0,0001	83,0
		Mittel 82,8			Mittel 83,1
Na-Salz + 1 $\text{H}_2\text{O}$	0,0095	83,7	Ba-Salz + 2 $\text{H}_2\text{O}$	0,0096	83,4
	0,0019	82,7		0,0019	83,5
	0,00038	83,5		0,00038	83,8
		Mittel 83,2			Mittel 83,5

Das Gesetz ist innerhalb eines großen Konzentrationsbereiches sehr genau erfüllt.

B. Messungen in kontinuierlichem Licht,  $\lambda$  bedeutet den Schwerpunkt des optischen Spektralausschnittes.

Tabelle 7.

Absorbierender Komplex	$\lambda$	$\epsilon$ (Fehler in Proz.)	$C_{\max}$	$C_{\min}$	
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6] \text{X}_2$	$626 \pm 15$	$7,01 \pm 2$	1,0	0,004	N. BJERRUM, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 63, S. 140. 1909
	$564 \pm 11$	$13,1 \pm 2$	1,0	0,004	
	$519 \pm 8$	$6,55 \pm 2$	1,0	0,004	
	$486 \pm 6$	$3,28 \pm 2,5$	1,0	0,004	
	$462 \pm 8$	$4,32 \pm 2$	1,0	0,004	
	$446 \pm 14$	$8,82 \pm 3$	1,0	0,004	

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. H. CARLSOHN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 156, S. 199. 1926.

Messungen am Kupferaquokomplexe ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{SO}_4$ ) sind von MECKE u. LEY<sup>1)</sup> mit Hilfe des Spektralphotometers von KÖNIG-MARTENS im Gebiete 546—660  $m\mu$  unter Verwendung des Nernstbrenners als Lichtquelle ausgeführt. Die  $\varepsilon$ -Werte differieren mehr als in den anderen Fällen (s. folgende Tab.), weisen aber keinen

Tabelle 8.

$\lambda$	$c=0,5$	$c=0,1$	$c=0,05$	$c=0,01$	Mittel	Messungen von GRÜNBAUM	
	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon$		$\lambda$	$\varepsilon$
6600	3,632	3,579	—	3,474	3,560	—	—
6510	2,954	2,942	3,040	2,932	2,964	656	3,267
6450	2,465	2,495	2,530	2,502	2,490	645	2,456
6350	2,114	2,084	2,121	2,050	2,092	637	2,08
6280	1,724	1,753	1,746	1,722	1,731	—	—
6220	1,485	1,455	—	1,526	1,489	625	1,609
6150	1,220	1,249	1,234	1,248	1,244	617	1,350
6090	1,050	1,076	1,062	1,106	1,074	610	1,16
6010	0,885	0,879	0,897	0,874	0,882	601	0,89
5950	0,728	0,740	0,761	0,768	0,749	—	—
5893	0,627	0,619	0,633	0,646	0,631	590	0,652
5820	0,515	0,511	0,538	0,519	0,518	—	—
5778	0,473	0,500	0,457	0,466	0,472	578	0,472
5760	0,457	0,482	0,455	0,481	0,469	—	—

bestimmten Gang auf, so daß eine Konzentrationsabhängigkeit nicht festzustellen ist. Auch im kurzwelligen Ultrarot (zwischen 0,8 und 1,5  $\mu$ ) waren bei Kupfersulfatlösungen ( $c = 0,1$  und  $0,05$  Mol) mit Sicherheit keine Abweichungen vom BEERSchen Gesetz zu beobachten, beträchtlich sind diese aber im Ultraviolett (s. S. 26).

Sehr genaue Messungen mit Hilfe einer lichtelektrischen Anordnung wurden von v. HALBAN und EBERT<sup>2)</sup> angestellt, danach gilt für verdünnte Lösungen von Nitraten und Natriumsalzen nitrierter Phenole das BEERSche Gesetz vollkommen, wie nachstehende Beispiele zeigen ( $c$  bedeutet g Mole/Liter).

1. Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$   $\lambda = 303 m\mu$ :

$c$	1,007	0,4986	0,05005	0,002013
$\varepsilon$	6,915	6,910	6,913	6,944

2. Natriumpikrat,  $\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$   $\lambda = 405 m\mu$ :

$c$	$1,004 \cdot 10^{-3}$	$4,982 \cdot 10^{-5}$	$5,000 \cdot 10^{-6}$
$\varepsilon$	$8,734 \cdot 10^3$	$8,744 \cdot 10^3$	$8,796 \cdot 10^3$

3. Natrium- $\alpha$ -dinitrophenolat,  $\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ,  $\lambda = 405 m\mu$ :

$c$	$3,783 \cdot 10^{-4}$	$8,201 \cdot 10^{-5}$	$2,432 \cdot 10^{-6}$
$\varepsilon$	$10,03 \cdot 10^3$	$10,05 \cdot 10^3$	$9,995 \cdot 10^3$

Merkliche Abweichungen vom BEERSchen Gesetz treten aber in konzentrierten Lösungen auf, so ergab sich die Molarextinktion einer  $\text{NaNO}_3$ -Lösung  $c = 1,247$  für  $\lambda = 303 m\mu$  zu  $\varepsilon = 6,708$ , war somit um 3,2% geringer als für verdünnte Lösungen (Mittelwert 6,919).

Neuerdings haben v. HALBAN und EISENBRAND<sup>3)</sup> genaue Prüfungen des BEERSchen Gesetzes an Kalium- und Bariumnitratlösungen angestellt. Für die Wellenlänge 280  $m\mu$  sind die Resultate aus der folgenden Tabelle sowie der

<sup>1)</sup> R. MECKE u. H. LEY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 114, S. 385. 1924.

<sup>2)</sup> H. v. HALBAN u. L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 112, S. 321. 1924.

<sup>3)</sup> H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, ZS. f. physik. Chem. Bd. 132, S. 401. 1928.

Abb. 4 zu ersehen. Mit steigender Verdünnung werden die Werte identisch ( $\log \epsilon = 0,566$ ), es zeigt sich aber ein interessanter Einfluß der Wertigkeit des Kations: der Wert 0,566 wird bei dem einwertigen K<sup>+</sup> früher erreicht als bei dem zweiwertigen Ba<sup>2+</sup>; außerdem liegen die Abweichungen für diese Wellenlänge in entgegengesetzter Richtung (vgl. S. 54). Ferner wurde die Absorption

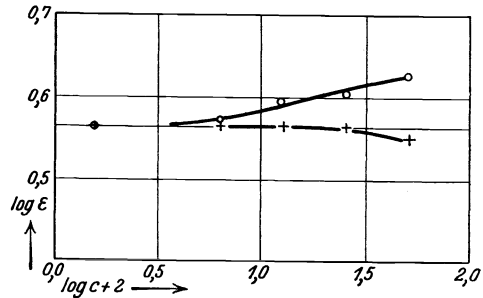
Tabelle 9.

$\log c_{\text{KNO}_3}$	$\log \epsilon$	$\log c_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$	$\log \epsilon$
$0,7070^{-1}$	0,5505	$0,6985^{-1}$	0,6240
$0,4060^{-1}$	0,5630	$0,3975^{-1}$	0,6052
$0,1050^{-1}$	0,5650	$0,0965^{-1}$	0,5926
$0,8040^{-2}$	0,5640	$0,7955^{-2}$	0,5731
$0,1963^{-2}$	0,5660	$0,1965^{-2}$	0,5670

verdünnter Salzlösungen bei Gegenwart von anderen nichtabsorbierenden Salzen in größeren Konzentrationen gemessen; in diesem Falle ist das absorbierende System in einem Zustande, der zum Teil mit dem der konzentrierten Lösung vergleichbar ist, was sich auch darin zeigte, daß die durch Salzzusatz bewirkte Änderung der Absorption den Abweichungen des reinen Salzes vom BEERSchen Gesetz entspricht. Auf diese Effekte und ihre Deutung soll in anderem Zusammenhang später eingegangen werden.

**9. Ursachen der Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes. Partielle Gültigkeit in beschränkten Spektralgebieten.** Danach ist das BEERSche Gesetz bisweilen in verdünnten Lösungen sehr genau erfüllt, d. h. unter Bedingungen, wo entsprechend den Forderungen bei der Ableitung des Gesetzes eine chemische und physikalische Änderung des gelösten Stoffes wenig wahrscheinlich ist. Bei größeren Konzentrationen finden Abweichungen statt, deren Sinn in der Regel der ist, daß mit steigender Konzentration die Molarextinktionen wachsen. Es liegt nun die Annahme nahe, daß jede Veränderung der Absorption und damit auch die Nichtgültigkeit des BEERSchen Gesetzes mit einer chemischen Veränderung des absorbierenden Moleküls verbunden sei. Wir haben hier einen wesentlichen Bestandteil der sog. chemischen Theorie der Farbe vor uns, die besonders von HANTZSCH entwickelt wurde und die manche, besonders bei organischen Verbindungen beobachtete, meist diskontinuierlich verlaufende Farbänderungen befriedigend zu erklären gestattet (s. S. 73).

Auch bei anorganischen Verbindungen sind bestimmte Abweichungen vom BEERSchen Gesetz zweifellos durch chemische Veränderungen, wie Autokomplexbildung, Zerfall von Hydraten u. a. bedingt, wie durch Messungen an Kupfer- und Kobaltchlorid festgestellt ist (S. 68); auch in anderen Fällen sind derartige Annahmen gemacht, um die Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes bei farbigen Elektrolyten zu deuten. Allein durch neuere Untersuchungen wird es immer überzeugender, daß die einseitige Annahme rein chemischer Vorgänge zur Erklärung der Abweichungen vom BEERSchen Gesetz nicht genügt, schon aus dem Grunde, weil sich diese chemischen Veränderungen nicht haben exakt nachweisen lassen. Es ist nämlich festzustellen, daß auch bei Abwesenheit chemischer Vorgänge an dem absorbierenden Molekül eine exakte Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes nicht zu erwarten ist. So hat LIVENS<sup>1)</sup> vom Standpunkte der DRUDE-LORENTZschen Theorie der Dispersion abgeleitet, daß die Lage des Absorptionsmaximums allmählich nach der Seite größerer Wellenlängen ver-

Abb. 4. ++ KNO<sub>3</sub> ○○ Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> G. H. LIVENS, Phys. ZS. Bd. 14, S. 841, 1050, 1271. 1913.

schoben wird, wenn die Dichte der absorbierenden Moleküle steigt, ferner ist ein Einfluß der Dichte der Oszillatoren und damit in erster Annäherung der tatsächlichen Dichte der Lösung auf die Extinktionskoeffizienten zu erwarten, so daß das BEERSche Gesetz lediglich als Grenzgesetz aufzufassen ist, das nur bei geringen Dichten gültig ist. Zu einer ähnlichen Schlußfolgerung ist WEIGERT<sup>1)</sup> von einer quantentheoretischen Vorstellung aus gelangt; auf diese und weitere Versuche, die Nichtigkeit des Gesetzes zu erklären, wird in anderem Zusammenhang später einzugehen sein.

Zur Prüfung des BEERSchen Gesetzes sind die Extinktionsmessungen in der Regel nur in einem begrenzten Wellenlängengebiet, bisweilen nur bei einigen wenigen Wellenlängen ausgeführt; das ist völlig ausreichend, wenn die  $\epsilon$ -Werte etwa für analytische Zwecke verwendet werden sollen; zur Prüfung der optischen Konstanz eines gegebenen farbigen Stoffes ist es jedoch von Bedeutung, die Absorptionsmessungen auf ein möglichst großes Wellenlängengebiet auszudehnen. Es ist dann möglich, daß das Gesetz nur innerhalb eines bestimmten Gebietes

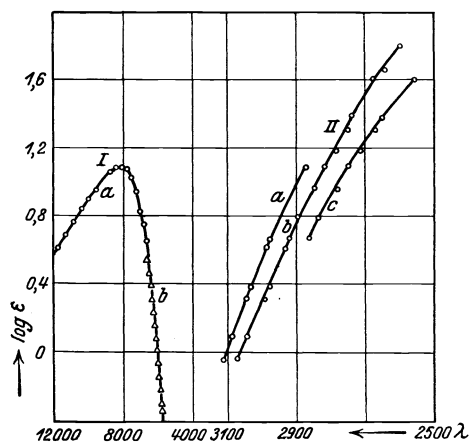


Abb. 5. I a)  $c = 1,0$  und  $0,05$  mol b)  $c = 0,5, 0,05$  und  $0,01$  mol. II a)  $c = 1,0$  mol, b)  $c = 0,1$  mol, c)  $c = 0,01$  mol.

gilt, außerhalb desselben jedoch versagt. Das ist in auffälliger Weise bei Lösungen des Kupfersulfats der Fall, die im Ultrarot und im sichtbaren Gebiet genaue Proportionalität zwischen Absorption und Konzentration zeigen, bei denen aber nach Messungen von MECKE und LEY<sup>2)</sup> im Ultraviolett erhebliche Abweichungen vom BEERSchen Gesetz auftreten. In Abb. 5 sind diese Abweichungen nach neueren Messungen<sup>3)</sup> für wäßrige Lösungen von der Konzentration 1,0, 0,1 und 0,01 Mol zum Ausdruck gebracht, in der gleichen Kurventafel sind die Messungen im Sichtbaren und Ultraroten verzeichnet, Gebieten, in denen das Gesetz ziemlich genau gilt. Nach einer Untersuchung von v. D. GON<sup>4)</sup> sind bei Kupfersulfatlösungen allerdings schon von 500  $m\mu$  an nach kürzeren Wellen beträchtliche Abweichungen vom BEERSchen Gesetz feststellbar; zwischen zwei Lösungen 1,15 und 0,90 Mol/Liter soll die Abweichung bei  $\lambda = 500 m\mu$  0,03 im  $\log \epsilon$  betragen.

**10. Einfluß der Lösungsmittel.** Bei allen absorptionsspektroskopischen Untersuchungen von Lösungen tritt als komplizierender Faktor die Abhängigkeit der Absorption von der Natur des Lösungsmittels hinzu. Für selektive Absorption hat KUNDT<sup>5)</sup> eine Regel aufgestellt, nach der die Verschiebung der Absorptionsstreifen im Zusammenhang mit dem Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels stehen soll: die Absorptionsbanden eines gelösten Stoffes sollen um so mehr durch das Medium nach längeren Wellen verschoben werden, je größer das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des farblosen

1) F. WEIGERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 101, S. 414. 1922; Bd. 102, S. 416. 1922.

2) R. MECKE u. H. LEY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 111, S. 385. 1924; vgl. H. LEY u. H. HEGGE, Chem. Ber. Bd. 48, S. 70. 1916.

3) Siehe W. HEIDBRINK, Dissert. Münster 1929; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 173, S. 287. 1928.

4) H. A. C. DENIER VAN DER GON, Arch. Néerland Bd. 7, S. 140. 1923.

5) A. KUNDT, Pogg. Ann., Jubelband, S. 615. 1874; Wied. Ann. Bd. 4, S. 34. 1878.

Lösungsmittels ist. In älteren Arbeiten von KUNDT u. a. wird eine Reihe von Belegen für die Gültigkeit der Regel mitgeteilt, spätere Messungen haben aber unzweifelhaft erwiesen, daß in vielen Fällen die Reihenfolge der Lösungsmittel eine andere ist, als sie die KUNDTsche Regel fordert. Dabei ist noch auf folgende Schwierigkeit hinzuweisen: in manchen Fällen besteht die Wirkung der Medien keineswegs in einer einfachen Verschiebung der gesamten Absorptionskurve nach kürzeren oder längeren Wellen, sondern der Effekt ist weniger einfach, indem eine vorhandene Bande sowohl hinsichtlich ihrer Lage ( $\lambda$ ) als auch ihrer Intensität geändert wird, und zwar in spezifischer Weise. Das geht schon aus älteren Arbeiten<sup>1)</sup> hervor, in denen festgestellt wurde, daß gewisse Banden gelöster Stoffe in allen Lösungsmitteln ungefähr an derselben Stelle liegen, während andere nach kürzeren oder längeren Wellen verschoben werden; auch der Fall ist beobachtet, daß durch ein Lösungsmittel neue Banden im Spektrum auftreten.

Ausgedehnte Untersuchungen über die Gültigkeit der KUNDTschen Regel bei Farbstoffen hat FORMANEK<sup>2)</sup> angestellt mit dem Resultat, daß nur etwa 50% derselben der Regel gehorchten, man also von einer Gesetzmäßigkeit eigentlich nicht sprechen könne.

Die häufig beobachtete Spezifität des Lösungsmiteleinflusses deutet darauf hin, daß die optische Wirkung der Medien bedingt ist durch Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel. Letzten Endes handelt es sich bei diesen „Solvaten“ oder „Solvationen“ um elektrostatische Anziehungen zwischen den Molekülen des gelösten farbigen Stoffes und den Lösungsmittelmolekülen; ob sich die Produkte dieser Wechselwirkungen nun in Form definierter chemischer Verbindungen nachweisen lassen oder nicht, ist für die Auffassung des Medieeinflusses auf die Lichtabsorption zunächst gleichgültig.

Einige charakteristische Beispiele:

a) Sehr eingehend ist nach dieser Richtung das Jod untersucht. Je nach dem Lösungsmittel kann man bekanntlich violette bis violettrote oder braune bis rotbraune Jodlösungen erhalten. Es lösen braun bis rotbraun: Pyridin, Alkohol, Azeton, Äther, Essigäther, Essigsäure u. a., violett bis violettrot: Hexan, Paraffin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Äthylchlorid u. a. Es gilt hier im großen und ganzen die Beziehung<sup>3)</sup>, daß gesättigte Kohlenwasserstoffe (Pentan, Hexan u. a.), sowie deren Halogensubstitutionsprodukte ( $\text{Cl}_4\text{C}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) violett bzw. rotviolett lösen, während Verbindungen mit Atomen, die noch Nebenvalenzen betätigen können ( $\text{N}^{\text{III}} \text{O}^{\text{II}} \text{S}^{\text{II}}$ ) wie Pyridin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , ferner Alkohole, Äther u. a. braune bis rotbraune Lösungen geben. Diese Regel<sup>3)</sup> gilt aber nicht ohne Ausnahmen, so lösen Nitroparaffine  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{NO}_2$  violett, flüssiges  $\text{SO}_2$  löst zwar braun, die Lösungen werden aber bei wenig erhöhter Temperatur violett,  $\text{PCl}_3$  löst violett,  $\text{POCl}_3$  braun; auffällig ist auch, daß flüssiger Jodwasserstoff bei niedriger Temperatur violette Lösungen gibt<sup>4)</sup>. Offenbar sind hier nahe Beziehungen zum elektroatomistischen Charakter der Medien vorhanden, indem solche mit ausgesprochenem Dipolcharakter braune Lösungen (Anlagerungsprodukte) entstehen lassen, während Lösungsmittel mit geringem Dipolmoment in der Regel violett lösen (s. S. 32). Doch kommen hier scheinbar noch andere Einflüsse in Frage. In einigen Fällen gelang es auch, Anlagerungsprodukte zu isolieren, wie z. B. das braune  $\text{J}_2$  (Pyridin) und so die Solvattheorie direkt zu stützen<sup>4)</sup>. Wichtig ist noch der Hinweis,

<sup>1)</sup> Siehe z. B. G. J. KATZ, Dissert. Erlangen 1898.

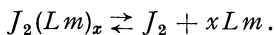
<sup>2)</sup> J. FORMANEK, ZS. f. Farben- u. Textilchemie Bd. 1, 1902.

<sup>3)</sup> Vgl. A. LACHMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 25, S. 50. 1903.

<sup>4)</sup> Weiteres s. bei P. WAENTIG, ZS. f. phys. Chem. Bd. 68, S. 513. 1909.

daß alle Lösungen, sowohl braune als auch violette, Moleküle  $J_2$  enthalten, der Farbwechsel somit nicht durch Assoziation ( $J_4$  und höhere) erklärt werden kann<sup>1)</sup>.

Wie zuerst von BECKMANN auf Grund von Dampfdruckmessungen erkannt wurde, ist der Partialdruck des Jods über den violetten Lösungen größer als über den braunen, woraus geschlossen wurde, daß die braunen Lösungen vorwiegend Verbindungen des Jods mit dem Solvens, die violetten Lösungen vorwiegend freies Jod enthielten, wodurch ihre Farbe der des violetten Joddampfes ähnlich wird<sup>2)</sup>. Zu ähnlichen Schlüssen gelangten HANTZSCH und VAGT<sup>3)</sup> auf Grund von Verteilungsversuchen des Jods zwischen zwei Lösungsmitteln. Weiter wurde die BECKMANNsche Ansicht durch eine Untersuchung von WAENTIG gestützt, z. B. durch den Nachweis eines Zusammenhanges zwischen der Verschiebung der Absorptionsgrenzen und der Lösungswärme; nach WAENTIG ist in allen Lösungen, auch den violetten, eine Solvataion bzw. ein Gleichgewicht vorhanden:



Überzeugend für die Existenz von Solvaten in den braunen Lösungen sind die Werte der Molekularvolumina des in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Jods im Vergleich zu dem Volumen des flüssigen Jods<sup>4)</sup>.

Genaue photometrische Messungen der Absorption verschiedenfarbiger Jodlösungen im sichtbaren und ultraroten Gebiet sind von COBLENTZ<sup>5)</sup> angestellt. Die roten und braunen Lösungen sind für lange Wellen sehr durchlässig, die Durchlässigkeit nimmt ab nach kurzen Wellen zu. Die violetten Lösungen ( $CS_2$ ) lassen ebenfalls lange Wellen durch, bei  $500\text{ m}\mu$  besitzen sie ein breites Absorptionsband und werden nach Ultraviolett zu wieder durchlässig, sie absorbieren das Rot stärker als die roten bzw. braunen Lösungen.

Eine Übersicht über die Absorption in Alkohol, Äther, Chloroform und Hexan, die nach der Grenzabsorptionsmethode bestimmt wurde, gibt eine Arbeit von LEY und v. ENGELHARDT<sup>6)</sup>, danach liegt das Band in den beiden letzten Lösungen bei ca.  $500\text{ m}\mu$  in Übereinstimmung mit den früheren Messungen, während es in den braunen bis etwa  $465\text{ m}\mu$  verschoben ist (dieses Band wurde von COBLENTZ nicht gemessen). Gleichzeitig wurde auf die große photochemische Zersetzlichkeit der Jodlösungen, besonders in Alkohol, hingewiesen, die sich auch optisch feststellen läßt und durch die sich zum Teil die großen Abweichungen von den Resultaten anderer Beobachter erklären. Die Zersetzung der Jodlösungen, in Alkohol bildet sich u. a.  $HJ_3$ , ist ausführlich später von STOBBE<sup>7)</sup> untersucht.

Berücksichtigt man, daß nach KONEN<sup>8)</sup> Joddampf seine maximale Absorption zwischen  $480$  und  $500\text{ m}\mu$  hat, so erscheint der Vergleich des dampfförmigen Jods mit dem der violetten Lösungen<sup>9)</sup> auch objektiv berechtigt zu sein; dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß Joddampf ein eigentliches Bandenspektrum besitzt.

<sup>1)</sup> E. BECKMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 5, S. 76. 1889; E. BECKMANN u. A. STOCK, ebenda Bd. 17, S. 107. 1895; E. BECKMANN u. Mitarbeiter, ebenda Bd. 58, S. 555. 1907.

<sup>2)</sup> Näheres s. z. B. im Artikel Jod (ABEL u. HALLA in Abegg-Auerbachs Handb. d. anorg. Chem. Bd. IV 2).

<sup>3)</sup> A. HANTZSCH u. A. VAGT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 38, S. 705. 1901.

<sup>4)</sup> M. H. DAWSON, Journ. chem. soc. Bd. 97, S. 1041, 1896. 1910.

<sup>5)</sup> W. W. COBLENTZ, Phys. Rev. Bd. 16, S. 72. 1903; Bd. 17, S. 5, 51. 1903.

<sup>6)</sup> H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 72, S. 55. 1911.

<sup>7)</sup> H. STOBBE u. P. SCHMIDT, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 20, S. 57. 1920.

<sup>8)</sup> H. KONEN, Wied. Ann. Bd. 65, S. 257. 1898.

<sup>9)</sup> Auf den wohl zuerst LIVEING und DEWAR (Proc. Roy. Soc. Bd. 35, S. 71. 1883) aufmerksam machten.



Neuerdings ist die Absorption der Jodlösungen im Sichtbaren quantitativ von F. H. GETMAN<sup>1)</sup> mit Hilfe des Photometers von NUTTING in Verbindung mit dem HILGERSCHEN Wellenlängenspektrometer ermittelt. Die Messungen wurden zwischen 680 und 430 m $\mu$  in Intervallen von 10 m $\mu$  ausgeführt (s. die folgende Tab. und Abb. 6). GETMAN unterscheidet wie LACHMAN zwei Gruppen, violette Lösungen ( $\lambda = 520 - 540$  m $\mu$ ), ähnlich den Hexanlösungen und braune Lösungen ( $\lambda = 460 - 480$  m $\mu$ ) ähnlich denjenigen in Alkohol.

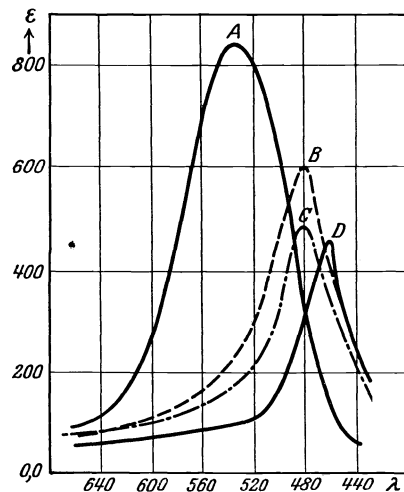
Tabelle 10.

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ in m $\mu$	$\epsilon_{\max}$	Gruppe	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ in m $\mu$	$\epsilon_{\max}$	Gruppe
n-Hexan . . . .	535	0,42	1	Äthylalkohol . .	480	0,30	2
Benzol . . . .	530	0,40	1	i-Propylalkohol	480	0,27	2
Toluol . . . .	520	0,42	1	Azeton . . . . .	460	0,23	2
Schwefelkohlenstoff . . . .	540	0,41	1	Azetophenon . .	470	0,29	2
Chlorkohlenstoff	540	0,41	1	Pyridin . . . . .	480	0,24	2
Chloroform . . . .	535	0,41	1	Wasser . . . . .	470	0,29	2
Nitrobenzol . . . .	550	0,42					

Die Stärke der Absorption ist bei den Lösungen der ersten Gruppe am größten und untereinander fast identisch, bei denen der zweiten Gruppe geringer und veränderlicher. Messungen von ORNSTEIN und BURGER<sup>2)</sup>, die ebenfalls neueren Datums sind, zeigen gegenüber den Resultaten von GETMAN erhebliche Abweichungen: vielleicht ist bei jener Untersuchung die Zersetzlichkeit der Jodlösung nicht genügend berücksichtigt<sup>3)</sup>.

Wie weit die von AMANN<sup>4)</sup> behauptete kolloide Natur der braunen Jodlösungen die Farbe beeinflusst, ist nicht genauer bekannt.

Schließlich noch die Bemerkung, daß festes und geschmolzenes Jod äußerst stark absorbieren, in dünnen Schichten lassen sie nur rotes Licht hindurch, während das übrige sichtbare und ultraviolette Licht völlig absorbiert werden. Nach Messungen von COBLENTZ<sup>5)</sup> ist festes Jod aber durchlässig für lange Wellen etwa zwischen 0,7 und 2,7  $\mu$  (für  $d = 0,015$  mm). Von Interesse wäre ein exakter Vergleich des festen Jods mit seinen braunen Lösungen in bezug auf die Absorption und die Frage, ob etwa die starke Absorption des ersteren ebenfalls durch die Existenz „fester Solvate“ zu deuten wäre<sup>6)</sup>.

Abb. 6. 0,0005 mol  $J_2$  in A Hexan, B Äthylalkohol, C Pyridin, D Azeton.

<sup>1)</sup> F. H. GETMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2883. 1928. Die Arbeit enthält eine ziemlich vollständige Literatur über die Spektroskopie der Jodlösungen.

<sup>2)</sup> L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam Bd. 29, S. 573. 1920.

<sup>3)</sup> Neuerdings sind Jodlösungen von A. BATLEY, Trans. Faraday Soc. Bd. 24, S. 438. 1928 gemessen.

<sup>4)</sup> J. AMANN, Kolloidchem. Beih. Bd. 3, S. 337. 1912.

<sup>5)</sup> W. W. COBLENTZ, Phys. Rev. Bd. 16, S. 72. 1903.

<sup>6)</sup> Neuerdings sind Jodkristalle innerhalb eines großen Wellenlängenbereichs vom Ultrarot bis 200 m $\mu$  von R. HILSCH und R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 384. 1928 gemessen.

b) Eine Reihe von konstitutiv unveränderlichen Stoffen (d. h. in primitiv-chemischem Sinne), wie Azobenzol  $C_6H_5N:NC_6H_5$  und Substitutionsprodukte, ferner Bibisphenylen-äthen  $(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2$ , Benzochinon  $O:C_6H_4:O$  u. a. sind von HANTZSCH und GLOVER<sup>1)</sup> sowie von GORKE<sup>2)</sup> auf ihren Lösungsmittel-einfluß untersucht. Sauerstoffhaltige Lösungsmittel vom Typus des Wassers wirken z. B. auf Azobenzol sehr viel stärker farbaufhellend als Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, was damit erklärt wird, daß erstere Lösungsmittel mit dem gelösten Stoff Solvate von hellerer Farbe erzeugen als letztere. Einige Messungen an Azobenzol und Derivaten bei drei verschiedenen Wellenlängen sind in den folgenden Tabellen im Auszug gegeben:

Tabelle 11.

Azobenzol in :	D.C	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$	$\lambda = 404$
Hexan $C_6H_{14}$ . . . . .	1,85	8	420	290
Tetrachlormethan $CCl_4$ . . . . .	2,00	20	608	330
Amylen $C_5H_{10}$ . . . . .	2,20	12	548	326
Benzol $C_6H_6$ . . . . .	2,29	15	665	343
Chloroform $CHCl_3$ . . . . .	5,20	12	763	436
Methylenchlorid $CH_2Cl_2$ . . . . .	7,00	—	505	300
Pyridin $C_5H_5N$ . . . . .	12,4	11	565	343
Methylalkohol $CH_3OH$ . . . . .	31,5	11	585	373

Die Daten genügen nicht, um die genaue Lage des im Blauvioletten befindlichen Maximums und die Art der Verschiebung durch das Medium anzugeben. Wie GORKE feststellte, ist eine Beziehung zur Dielektrizitätskonstanten des Mediums zu erkennen (s. Tab. 11), insofern, als im großen und ganzen die  $\epsilon$ -Werte mit Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten größer werden. Doch sind die Beziehungen keineswegs einfacher Art, was schon durch die Überschneidung der Kurven<sup>3)</sup> angedeutet wird sowie dadurch, daß unter anderem Chloroform als Lösungsmittel völlig aus der Reihe herausfällt. Sieht man von diesen Unstimmigkeiten ab, so besagt die obige Beziehung, daß der Dipolcharakter des Mediums für die Lage der Absorption mitbestimmend ist (vgl. S. 32).

Von sonstigen Messungen seien noch folgende erwähnt (GORKE):

Tabelle 12.

Gelöster Stoff	Lösungsmittel	Hexan			50% Äthylalkohol			Benzol		
		$\lambda = 546$	$\lambda = 436$	$\lambda = 404$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$	$\lambda = 404$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$	$\lambda = 404$
Azobenzol . . . . .		8	440	290	10	850	570	15	665	343
Oxyazobenzol = O . . . . .		< 2	620	440	3	1880	3330	7	870	600
O-Äthyläther . . . . .		19	1010	540	13	1630	1720	14	1150	920
O-Azetat . . . . .		16	340	310	12	980	700	11	610	370

Die Zahlen dieser wie der vorigen Tabelle bedeuten Molarextinktionen. Die  $\epsilon$ -Werte für grünes Licht sind weniger genau.

Eine Verbindung von anscheinend unveränderlicher Konstitution, deren Farbe in Lösungen in hervorragender Weise durch das Medium bestimmt wird, und auf die KAUFFMANN<sup>4)</sup> die Aufmerksamkeit gelenkt hat, ist Nitrohydrochinon-dimethylester  $C_6H_3NO_2(OCH_3)_2$ . Dieser Nitrokörper ist im festen Zustande von intensiv gelber Farbe, auch dissoziierende Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole, Eisessig lösen mit mehr oder weniger gelber Farbe, während

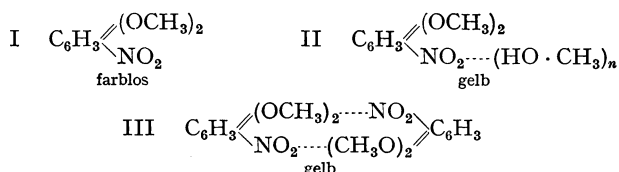
1) A. HANTZSCH u. W. H. GLOVER, Chem. Ber. Bd. 39, S. 4136. 1906.

2) H. GORKE, E. KÖPPE u. F. STAIGER, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1156. 1908.

3) Die allerdings auch zum Teil durch Meßfehler bedingt sind.

4) H. KAUFFMANN, Chem. Ber. Bd. 39, S. 4237. 1906.

sich der Ester in indifferenten Medien wie Hexan farblos löst. HANTZSCH<sup>1)</sup> erbrachte den Nachweis, daß die verdünnte, fast farblose Hexanlösung den Ester im monomeren Zustande enthält; in konzentrierten Lösungen nimmt die Molekulargröße zu und gleichzeitig erlangen die Lösungen schwach gelbe Farbe. Auch in den intensiv gelben Lösungen in Methylalkohol besitzt der Ester einfaches Molekulargewicht, das hier mit wachsender Konzentration keine Zunahme zeigt. Die farblosen Lösungen enthalten nach HANTZSCH den an sich farblosen Nitrohydrochinonäther, d. h. im normalen Zustande (I), die gelbe Farbe der alkoholischen Lösungen wird auf Bildung von Assoziationsprodukten mit dem Lösungsmittel z. B. CH<sub>3</sub>OH (Solvate) zurückgeführt (II), während die gelbe Farbe der konzentrierten Hexanlösungen auf Bildung von Polymerisationsprodukten beruht (III):



Nach diesem Erklärungsversuche ist die Farbänderung mit der chemischen Veränderung genetisch verknüpft. Eine andere Erklärung hat KAUFFMANN<sup>2)</sup> gegeben, er setzt im Sinne seiner Valenztheorie eine Teilbarkeit der Valenz voraus und nimmt an, daß der gelöste Stoff in verschiedenen je nach dem Medium wechselnden Zuständen vorkommen kann, die sich durch die Verschiebung der dem gelösten Stoffe eigenen Absorptions- und Fluoreszenzbanden verfolgen lassen. Beide Erklärungsversuche dürften sich auf Grund der Annahme elektrostatischer Anziehungen zwischen Chromophor- und Lösungsmittelmolekülen und der dadurch bedingten Wirkung auf die Elektronensprünge vereinigen lassen.

Die Wirkung einer größeren Zahl teils sauerstofffreier, teils sauerstoffhaltiger Lösungsmittel auf die Absorption des Nitrohydrochinondimethyläthers C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> · NO<sub>2</sub> · (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im brechbareren Teile des sichtbaren Spektrums ist von HANTZSCH und STAIGER<sup>3)</sup> gemessen.

Tabelle 13a.

Lösungsmittel	λ=436	λ=405	Lösungsmittel	λ=436	λ=405
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2,3	20	CH <sub>3</sub> · CH <sub>2</sub> Br	5,4	343
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,3	190	CH <sub>2</sub> Br · CH <sub>2</sub> Br	21,5	679
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	9,5	581	CHBr <sub>3</sub>	99	1060
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	50,5	662	CHBr <sub>2</sub> · CHBr <sub>2</sub>	267	—
CH <sub>3</sub> · CCl <sub>3</sub>	12	542	CCl <sub>4</sub>	0,8	130
CHCl <sub>2</sub> · CCl <sub>3</sub>	13	545	CHCl <sub>3</sub>	39	170
CH <sub>2</sub> Cl · CH <sub>2</sub> Cl	35	780	CH <sub>3</sub> · CH <sub>2</sub> J	8	502
			CH <sub>3</sub> J	13	804
			CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	178	1100

Tabelle 13 b.

Lösungsmittel	λ=436	λ=405	Lösungsmittel	λ=436	λ=405
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH · OH	30	605	H · COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13	487
CH <sub>3</sub> · OH	46,5	—	CH <sub>3</sub> · COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,2	—
CH <sub>3</sub> · CH <sub>2</sub> · OH	33	—	Cl <sub>3</sub> C · COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,5	478
CH <sub>2</sub> : CH · CH <sub>2</sub> · OH	112	909	Cl <sub>2</sub> HC · COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	23,5	700
			ClH <sub>2</sub> C · COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35	778

1) A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 40, S. 1556 insbes. 1570. 1907.

2) H. KAUFFMANN, Chem. Ber. Bd. 41, S. 4396. 1908. Die Valenztheorie.

3) A. HANTZSCH u. F. STAIGER, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1204. 1908.

Unter a) sind die Messungen in sauerstofffreien, besonders halogenhaltigen, unter b) in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln gegeben. Die Art der Verschiebung ist nur unvollkommen im blauvioletteten Teile der Kurve zu ersehen. Danach wirken die Halogene als Substituenten in sauerstofffreien Medien auf die Farbe des Nitrohydrochinondimethylesters vertiefend; gesättigte nichtsubstituierte Fettsäureester wirken schwächer im gleichen Sinne, stärker wirken die Alkohole. Auch bei Di- und Trinitrohydrochinonester wurde der Einfluß der Lösungsmittel auf die Farbe im brechbareren Teile des Spektrums gemessen.

**11. Dipolcharakter der Lösungsmittel.** Ausgehend von theoretischen Betrachtungen von DEBYE, HERZFELD u. a., hat SCHEIBE<sup>1)</sup> den Lösungsmittel einfluß auf chromophore Moleküle in umfassender Weise untersucht; zu diesen Messungen dienten teils unpolare Stoffe, Azeton, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, teils Ionen wie  $J'$ ,  $NO_3'$  u. a. Ausschlaggebend für die Verschieblichkeit der Banden eines Chromophors ist, wie schon angedeutet<sup>2)</sup>, in erster Linie die Frage, ob die Chromophor- und Lösungsmittelmoleküle Dipolcharakter besitzen oder nicht. Geht man von Lösungsmitteln indifferenten Natur (ohne Dipolcharakter) zu solchen mit allmählich gesteigerten Dipoleigenschaften über:  $C_6H_{14} \rightarrow CH_3OH \rightarrow H_2O$  und betrachtet die Wirkung derartiger Lösungsmittelreihen auf ein gegebenes Chromophormolekül, so lassen sich drei Arten von Banden unterscheiden:

1. solche, die in der genannten Reihenfolge keine Veränderung der Lage der Maxima aufweisen,
2. Banden, die nach langen Wellen,
3. Banden, die nach kurzen Wellen verschoben werden.

Zur Erklärung wird bei 1. eine völlige symmetrische Verteilung der Ladungen im Chromophor angenommen, während bei 2. und 3. diese Elektrosymmetrie nicht vorhanden ist. Da die Mehrzahl der Chromophore dipolartig gebaut ist (mit Ausnahme einiger Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen wie  $CCl_4$ ,  $Cl_6C_2$  u. a.), so wird bei Annäherung von dipolartigen Lösungsmittelmolekülen an die Chromophormoleküle eine Orientierung der Dipole des Lösungsmittels eintreten, wodurch dann entsprechend den Ansichten von STARK, DEBYE u. a. Elektronen eines Atoms oder bestimmter Atomgruppen der Wirkung elektrischer Felder ausgesetzt werden und bestimmte Elektronenhüllen des Chromophors eine Deformation erleiden. Die deformierende Wirkung wird um so größer sein, je stärker der Dipolcharakter des Lösungsmittels ausgebildet ist, der durch das Dipolmoment bestimmt ist; als Maßstab dafür kann in erster Annäherung die Dielektrizitätskonstante des Mediums gesetzt werden. Als Ursache für die absorptionsverschiebende Wirkung der Lösungsmittel wird die Tendenz zur Solvatisierung des gleichen Stoffes angesehen, aber in einem anderen Sinne als früher. Die Frage, ob sich zwischen den Chromophor- und Lösungsmittelmolekülen stöchiometrisch definierte Verbindungen bilden, ist von geringerer Bedeutung; es wird vielmehr die Wirkung der Moleküle des Mediums auf den gelösten Stoff als eine Wirkung elektrischer Felder aufgefaßt, die darin besteht, daß entgegengesetzt geladene Teile der Chromophor- und Lösungsmittelmoleküle sich anziehen. Als Normallage der Bande eines Chromophors wird zweckmäßig die in einem Medium von geringem Dipolmoment angesehen wie Hexan<sup>3)</sup>; die Lage des Spektrums in diesen Medien ähnelt am meisten der des Dampfspektrums (s. S. 9), meist zeigt sich letzteres um einen geringen Betrag nach kürzeren Wellen verschoben; die Maxima der Hexanspektren liegen entweder

<sup>1)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 58, S. 586. 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. S. 14.

<sup>3)</sup> Siehe hierzu jedoch M. C. TEVES, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 244. 1928.

am weitesten nach längeren oder nach kürzeren Wellen in Vergleich zu den Spektren in anderen Lösungsmitteln.

Die Verschiebung eines Absorptionsbandes wird in ziemlich komplizierter, im einzelnen noch nicht bestimmt anzugebender Weise von dem Dipolmoment des Mediums abhängig sein<sup>1)</sup>. Für die Wirkung des Dipolmoleküls wird es u. a. von Einfluß sein, wie weit es an das andere Molekül mit der chromophoren Gruppe herantreten kann, was besonders durch sterische Einflüsse, durch die Gegenwart abschirmender Gruppen bestimmt wird. Als solche kommen in erster Linie Molekülreste mit gering ausgebildetem Dipolcharakter wie Methyl in Frage. So sind z. B., worauf SCHEIBE hinweist, die Dipolmomente für die einwertigen Alkohole ungefähr gleich, während die Verschiebung der Azetonbande in diesen Medien mit dem Längerwerden der Kette abnimmt und sich anscheinend einem Grenzwert nähert (s. S. 35). In der Reihe der Alkohole ist die Dipolwirkung am größten beim Methanol und nimmt um so mehr ab, je größer der abschirmende Molekülteil ist.

Ebenso werden für das Chromophormolekül und seine Beeinflussbarkeit durch die Moleküle des Lösungsmittels sterische Momente maßgebend sein, u. a. die Art des Einbaus der polaren Gruppe im Chromophormolekül und der Umstand, wie diese von anderen indifferenten, abschirmenden Gruppen umgeben ist<sup>2)</sup>.

Auf Grund der Messungen der Verschieblichkeit der Absorptionsmaxima von Chromophorionen mit eindeutigem Ladungssinn (Jodion) wurde von SCHEIBE folgende Regel abgeleitet. Gehört eine Bande negativ geladenen Teilen eines Chromophormoleküls an, die positive Teile der Lösungsmitteldipole anziehen, so wird die Bande durch die genannte Lösungsmittelreihe (mit zunehmendem Dipolcharakter) nach kurzen Wellen verschoben, gehört die Bande umgekehrt positiv geladenen Teilen an, so wird sie nach langen Wellen verschoben. Diese Beziehungen lassen sich zu einer orientierenden Zuordnung von Absorptionsbanden zu bestimmten Atomen oder Atomkomplexen im Chromophormolekül verwenden<sup>3)</sup>.

1. Als Beispiel für die fast völlige Unbeeinflussbarkeit eines Chromophors durch mediale Einflüsse kann Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  gelten, der, wie u. a. die Messung des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante zeigte, sehr symmetrisch gebaut ist<sup>3)</sup>. Es konnte hier nur der Anstieg der Absorption nach kurzen Wellen, nicht aber das im kurzwelligen Ultraviolett gelegene Maximum gemessen werden. Die Verschiebung des Anstiegs in Hexan gegen die in Methylalkohol ist nach SCHEIBE<sup>4)</sup> bei  $\log \epsilon = 0,3$  nur  $1 \text{ m}\mu$ .

Tabelle 14.

Lösungsmittel	A	B	C	D	E	F	G	H	( $\lambda$ -Werte)
$\text{H}_2\text{O}$	2674	2594	2535	2477	2426	2372	2329	—	
$\text{CH}_3\text{OH}$	2682	2605	2543	2484	2430	2375	2333	—	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2684	2606	2545	2485	2434	2377	2335	—	
$\text{C}_6\text{H}_{14}$ und $\text{C}_8\text{H}_{12}$	2686	2607	2547	2487	2435	2378	2339	2290	
$\text{Cl}_4\text{C}$	—	2618	2558	2498	2439	—	—	—	
Flüss. $\text{C}_6\text{H}_6$	2691	2611	2552	2492	2436	2384	2340	2292	
$\text{C}_6\text{H}_6$ -Dampf	2667	2589	2529	2471	2416	2364	2324	2275	

<sup>1)</sup> Siehe besonders G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 60, S. 1406. 1927.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu besonders K. L. WOLF, ZS. f. phys. Chem. Bd. 2 (B), S. 39. 1929. Die Arbeit konnte nicht mehr berücksichtigt werden.

<sup>3)</sup> E. H. L. MEYER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 148. 1924; s. auch H. MARK u. K. WEISSENBERG, ebenda Bd. 17, S. 301. 1923.

<sup>4)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2617. 1926.

Wenig beeinflußt werden auch die Banden des Benzols, wie aus Messungen von HENRI<sup>1)</sup> hervorgeht (s. Tab. 14). Das entspricht der Tatsache, daß Benzol nur ein geringes Dipolmoment besitzt<sup>2)</sup>. Auch Hexamethylbenzol  $C_6(CH_3)_6$  scheint elektrosymmetrisch zu sein, dafür spricht die Tatsache, daß nach SCHEIBE<sup>3)</sup> das gesamte Spektrum in Hexan, Äthyl- und Methylalkohol die gleiche Lage besitzt, völlig verschieden ist dagegen das Spektrum in Chloroform und noch mehr in Tetrachlormethan.

Nach dem gleichen Autor ist auch bei Schwefelkohlenstoff  $CS_2$  der Lösungsmiteleinfluß gering:

Lösungsmittel . . .	$C_6H_{14}$	$C_2H_5OH$	$CH_3OH$
Maximum $m\mu$ . . .	316,0	315,4	314,8
$\log \epsilon_{max}$ . . . . .	1,71	1,66	1,49

Der symmetrische Bau des  $CS_2$ -Moleküls wird durch die Temperaturunabhängigkeit der Molekularpolarisation<sup>4)</sup> sowie durch das Fehlen eines Dipolrotations-effektes<sup>2)</sup> angezeigt.

Ein sehr geringer Lösungsmittelleffekt ist Messungen von DRECHSLER<sup>5)</sup> zufolge auch beim Eisenpentakarbonyl  $Fe(CO)_5$  vorhanden, das in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, m-, o-Xylol, Chloroform und Azeton untersucht wurde. Das BEERSche Gesetz ist im Bereiche von 99—0,5% gültig und die Absorption zeigte sich völlig unabhängig vom Lösungsmittel. Diese optische Konstanz ist höchst merkwürdig, wenn man berücksichtigt, daß die photochemische Zersetzung dieses sehr empfindlichen Stoffes in den verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich geht und auch die Zersetzungsprodukte verschieden gefärbt sind.

2. Als Beispiel für die Bandenverschiebung nach kurzen Wellen im Verlauf der genannten Lösungsmittelreihe sei Azeton genannt. Die folgende Tabelle<sup>6)</sup> gibt die Lage der Maxima der molaren Extinktionskoeffizienten sowie die Logarithmen der letzteren an; die eingeklammerten Werte sind diejenigen von RICE<sup>7)</sup>, der schon früher die Lösungsmittelleffekte bei Ketonen untersucht hatte.

Tabelle 15.

Lösungsmittel	$CCl_4$	$C_6H_{14}$	$CHCl_3$	$CH_3CO_2C_2H_5$	$C_2H_5OH$	$CH_3OH$	$H_2O$
Lage des Max. . .	279,5 (278,9)	279 (278,5)	277 (274,7)	275 (274,7)	272 (272,0)	270 (270,3)	264,5 (264,5)
$\log \epsilon_{max}$ . . . .	1,23 (1,23)	1,17 (1,23)	1,23 (1,23)	1,17 (1,23)	1,18 (1,27)	1,19 (1,26)	1,24 (1,27)

Abb. 7 stellt den Verlauf der Absorptionskurven in Hexan, Äthylalkohol und Wasser dar; auf den durch die konzentrierte Salzlösung ( $CaCl_2$ ) bewirkten Effekt wird später einzugehen sein.

Die Lage der Maxima in homologen Alkoholen und Estern und die zugehörigen Dipolmomente der Medien zeigt folgende Tabelle<sup>8)</sup>; sie läßt den erwähnten Einfluß abschirmender Gruppen in den Lösungsmittelmolekülen erkennen.

<sup>1)</sup> V. HENRI, Journ. de phys. et le Radium (4) Bd. 3, S. 205. 1922.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. P. LERTES, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 56. 1921.

<sup>3)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2617. 1926.

<sup>4)</sup> H. ISNARDI, Phys. ZS. Bd. 22, S. 230. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 153. 1922.

<sup>5)</sup> J. DRECHSLER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 320. 1928.

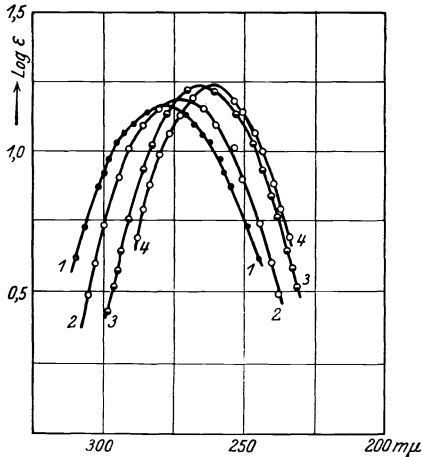
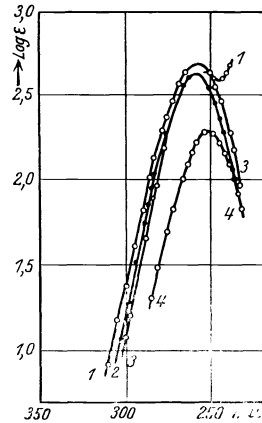
<sup>6)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 58, S. 586. 1925.

<sup>7)</sup> F. O. RICE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 42, S. 727. 1926.

<sup>8)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 60, S. 1406. 1927; Bd. 58, S. 586. 1925.

Tabelle 16.

	Wasser	Methyl- alkohol	Äthylalkohol	n-Propyl- alkohol	n-Butyl- alkohol	i-Amyl- alkohol
Dipolmoment des Alko- hols $\times 10^{18}$ . . . . .	1,87	1,64	1,64	1,66	1,65	1,76
$\lambda_{\max}$ des Azetonbandes in $m\mu$	264,5	270,6	272,0	273,0	273,6	274
$\log \epsilon_{\max}$ . . . . .	1,24	1,19	1,18	1,18	1,15	
Lage des Max. der Acetonbande	Essigsäure	Methyl- acetat	Äthylacetat	Propyl- acetat	n-Butyl- acetat	
in $m\mu$ . . . . .	270	274,6	275,6	276,3	276,5	

Abb. 7. Azeton in: 1. Hexan, 2. Äthylalkohol, 3. Wasser, 4.  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (10 n Cl').Abb. 8. Jodäthyl in: 1.  $\text{CCl}_4$ , 2.  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , 3.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 4.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Absorption des Azetons wurde von SCHEIBE<sup>1)</sup> auch in binären Lösungsmittelgemischen gemessen; das Maximum verschiebt sich hier nicht proportional der Menge des zugesetzten zweiten Lösungsmittels; die größten Abweichungen fanden sich in Gemischen von Hexan oder Tetrachlorkohlenstoff mit einem Medium, in dem die Lage des Maximums möglichst weit von der Lage in den genannten Lösungsmitteln abwich. Auch dieses Verhalten ist bis zu einem gewissen Grade unter Berücksichtigung der Wirkungen der elektrischen Felder verständlich, es überwiegt der Einfluß des Mediums mit stärkerem Dipolcharakter.

Ebenfalls nach kurzen Wellen verschiebbar ist nach SCHEIBE das dem Jodatome in den Alkyljodiden zugehörige Band<sup>2)</sup>:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$
Maximum $m\mu$ . . . . .	259	256,5	256	251

In Wasser, wo das BEERSche Gesetz nicht gilt, sind die Extinktionskoeffizienten wesentlich niedriger (s. Abb. 8), in Tetrachlormethan ist im äußeren Ultraviolett noch ein zweites Band vorhanden; ähnlich verhält sich Jodoform  $\text{CHJ}_3$ , das durch drei Banden charakterisiert ist.

3. Im entgegengesetzten Sinne, d. h. nach langen Wellen, wird durch Lösungsmittel mit zunehmendem Dipolcharakter das bei wesentlich kürzeren Wellen liegende Äthylband verschoben. Die Selektivabsorption des Äthylens

<sup>1)</sup> G. SCHEIBE: siehe Fußnote 8, S. 34.

<sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 58, S. 586. 1925.

selbst ist von STARK und Mitarbeitern<sup>1)</sup> gemessen, es weist in der Nähe von  $195\text{ m}\mu$  mehrere schmale Banden auf. Vom Trimethyläthylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_3$  hat SCHEIBE<sup>2)</sup> den nach Ultraviolett zu ansteigenden Ast gemessen; für Hexan und Wasser als Lösungsmittel ergaben sich folgende Werte<sup>3)</sup>:

$\log \varepsilon$ . . . . .	1,50	1,40	1,25
$\lambda$ in $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . . . .	219,5	220	221,2 $\text{m}\mu$
$\lambda$ in $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	221,2	222,3	224 „

aus denen die erwähnte Verschiebung des Kurvenastes hervorgeht.

Schließlich ist noch die Bemerkung wichtig, daß der Einfluß eines Lösungsmittels auf die Absorption eines Chromophormoleküls auch ein anderer sein kann, als man nach dem Dipolcharakter des Lösungsmittels erwarten sollte; bisweilen bewirken gewisse Lösungsmittel auch eine wesentliche Änderung in der Form der Absorptionskurve; als Beispiel sei Hexamethylbenzol  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  in Tetrachlormethan als Lösungsmittel erwähnt<sup>4)</sup>; die Absorptionskurve hat in diesem Medium einen völlig anderen Charakter als in Hexan trotz der Gleichheit des Dipolcharakters der Lösungsmittelmoleküle. Ob diese Anomalien durch eine wesentliche Änderung im Bau des Chromophors infolge des Einflusses des Mediums gedeutet werden kann oder ob sie mit einer Deformation der Lösungsmittelmoleküle zusammenhängt, läßt sich vorläufig noch nicht entscheiden<sup>5)</sup>.

**12. Lösungsmiteleinfluß bei Salzen und Komplexsalzen.** Mehrere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Lösungsmiteleinfluß bei Elektrolyten. Die für das Ion  $[\text{MnO}_4]'$  charakteristischen Absorptionsbanden erfahren in verschiedenen Lösungsmitteln nach Beobachtungen von HANTZSCH<sup>6)</sup> nur geringe Verschiebungen:  $\text{KMnO}_4$  0,001 Mol ( $\text{m}\mu$ ).

Lösungsmittel						
Wasser . . . . .	572,2	546,3	526,7	506,6	488,5	—
Methylalkohol . . . . .	572,9	550,3	528,4	—	—	—
Eisessig . . . . .	569,8	547,9	525,4	506,0	—	—
Azeton . . . . .	572,9	546,6	528,8	508,0	490,1	473,1
Pyridin . . . . .	574,4	550,1	527,9	507,6	489,7	471,3

Tabelle 17. Molarextinktionen von  $\text{K}[\text{Co} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{NO}_2]$  bei ca.  $15^\circ$ .

Liter/Mol	Wasser $\lambda=546$	Wasser $\lambda=436$	Methylalkohol $\lambda=436$	Pyridin $\lambda=436$
10	3,9	—	—	—
25	4,1	—	—	—
50	4,2	—	—	—
100	3,9	—	—	—
400	4,2	490	—	—
1 000	—	500	530	520
2 000	—	500	530	520
4 000	—	490	540	530
10 000	—	490	540	—

Da es sich um visuelle Beobachtungen der Bandenschwerpunkte handelt, sind exakte Schlüsse daraus nicht zu ziehen.

Ein gesättigter Komplex, nämlich Kalium-diammin-tetra-nitrokobalt (sog. ERDMANN'Sches Salz) zeigt zufolge spektrophotometrischer Messungen des gleichen Autors<sup>7)</sup> zwar geringe, aber deutlich meßbare Unterschiede der Molextinktionen in den verschiedenen Medien (Tab. 17).

<sup>1)</sup> J. STARK, W. STEUBING, C. J. ENKLAAR u. P. LIPP, *Jahrb. d. Radioakt.* Bd. 10, S. 139. 1913.

<sup>2)</sup> G. SCHEIBE, *Chem. Ber.* Bd. 58, S. 586. 1925.

<sup>3)</sup> Vgl. E. LÜTHY, *ZS. f. phys. Chem.* Bd. 107, S. 285. 1925.

<sup>4)</sup> G. SCHEIBE, *Chem. Ber.* Bd. 59, S. 2617. 1926.

<sup>5)</sup> S. hierzu besonders K. L. WOLF, *ZS. f. phys. Chem.* (B) Bd. 2, S. 53. 1929.

<sup>6)</sup> A. HANTZSCH u. R. H. CLARK, *ZS. f. phys. Chem.* Bd. 65, S. 367. 1908.

<sup>7)</sup> A. HANTZSCH, *ZS. f. phys. Chem.* Bd. 72, S. 362. 1910.



Die von HANTZSCH auf Grund anfänglicher Messungen<sup>1)</sup> aufgestellte These, daß die Absorption derartiger gesättigter Komplexe vom Lösungsmittel überhaupt unabhängig sei, hat sich späteren Messungen zufolge<sup>2)</sup> nicht bestätigt, so zeigt sich bei Wasserstoff- und Natriumplatinchlorid  $H_2$ ,  $Na_2[PtCl_6]$  in Wasser und Alkohol ein erheblicher Lösungsmittelleffekt, der scheinbar mit Erhöhung des Molekulargewichtes des Alkohols zunimmt.

	Molarextinktionen 0,1 mol. Lösungen $\lambda = 526,8$ .		
	$H_2O$	$C_2H_5OH$	62% $C_2H_5OH$ + 38% $C_2H_4OH$
$H_2PtCl_6$	553	744	945
$Na_2PtCl_6$	575	863	—

Hier wie in anderen Fällen werden diese Effekte durch Bildung von Solvaten erklärt, d. h. durch die Annahme, daß Lösungsmittelmoleküle an die empfindliche Stelle des Moleküls, nämlich die erste Sphäre des Komplexes, herantreten (vgl. S. 47).

Sehr eigenartige Lösungsmittelleffekte haben HANTZSCH und CARLSOHN<sup>3)</sup> an den schon erwähnten Reineckesalzen beobachtet. In Azeton, in dem sich nicht allein die Hydrate,  $RNa \cdot H_2O$ ,  $R_2Ba \cdot 2 H_2O$ ,  $R_2Sr \cdot 6 H_2O$ ,  $R_2Ca \cdot 6 H_2O$ , sondern auch verschiedene wasserfreie Salze,  $RCs$ ,  $RN(C_2H_5)_4$  ( $R = [Cr 4 SCN 2 NH_3]$ ), lösen, gilt nur für die Lösungen der Salzhydrate das Gesetz von BEER, und zwar unabhängig von deren Wassergehalt. Die Lösungen der wasserfreien Salze in Azeton haben dagegen eine von der Löslichkeit und der Verdünnung abhängige Molextinktion.

Wie die folgende Tabelle zeigt, wird die Molextinktion (86,8) einer alkoholischen Lösung des Kalziumsalzes durch Zusatz nicht dissoziierender Lösungs-

Tabelle 18.

Lösungsmittel	Volumenprozent der zugesetzten Lösungsmittel	Molverhältnis Alkohol:Lösungsmittel	$c$	$\epsilon$	Molvolumen der Lösungsmittel
Alkohol	100	—	—	86,8	53
„ + $CHCl_3$	98	1: 35,5	0,001	93,5	80
„ + $C_6H_6$	88	1: 4,9	0,001	94,7	89
„ + $CCl_4$	80	1: 2,5	0,01	95,2	98
„ + $(C_2H_5)_2O$	88	1: 42	0,001	95,5	104

mittel größer, und zwar im allgemeinen um so mehr, je größer das Molvolumen des im Überschuß zugesetzten Lösungsmittels ist. Auch diese Effekte werden durch Annahme von Solvatation chemisch erklärt.

Verglichen mit den WERNERSCHEN Komplexen zeigt die Mehrzahl der stärker absorbierenden Schwermetallsalze (Hydrate) in bezug auf den Lösungsmiteleinfluß geringere Konstanz bzw. ausgesprochene Inkonzanz. Letzteres ist besonders für die Halogenide des Kupfers, Kobalts und einiger anderer Metalle seit langem bekannt und wird in anderem Zusammenhang später erörtert (siehe S. 68). An dieser Stelle mögen einige Beobachtungen an Salzen der seltenen Erden sowie des Urans registriert werden, die sich wegen der schmalbandigen, fast linienhaften Absorption für diese Untersuchungen besonders eignen. Aus den sehr umfangreichen, allerdings nur qualitativen Untersuchungen von JONES und Mitarbeitern<sup>4)</sup> kann nur das Wesentliche gegeben werden. Jedes Salz,

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1216. 1908; vgl. ZS. f. Elektrochem. Bd. 18, S. 470. 1912.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH, ZS. f. phys. Chem. Bd. 84, S. 321. 1913.

<sup>3)</sup> A. HANTZSCH u. H. CARLSOHN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 156, S. 199. 1926.

<sup>4)</sup> H. C. JONES u. Mitarbeiter, siehe die Auszüge in ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 325. 1910; Bd. 80, S. 361. 1912; daselbst befindet sich eine ausführliche Bibliographie.

Chlorid, Bromid oder Nitrat (Nd, Pr,  $\text{UO}_2$  u. a.) zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln ein anderes Spektrum mit anders gelagerten Banden, mit Ausnahme von  $\text{NdCl}_3$ , das in Methyl- und Äthylalkohol ungefähr identisch absorbiert. Um eine Vorstellung von der Größe der Verschiebung der Banden zu erhalten, mögen einige am  $\text{NdCl}_3$  erhaltenen Zahlen wiedergegeben werden. Bei diesem Salz unterscheiden JONES und ANDERSON 6 Bandengruppen:  $\alpha$ -Gruppe zwischen 3400 und 3600,  $\beta$ -Gruppe bei ca. 3400,  $\gamma$ -Gruppe zwischen 4600 und 4800,  $\delta$ -Gruppe zwischen 5000 und 5400,  $\varepsilon$ -Gruppe bei 5800,  $\varrho$ -Gruppe bei 6300 ( $\lambda$  in Å). Die Veränderung der  $\alpha$ -Gruppe ist folgende:

Lösungsmittel					
Wasser . . . . .	3390 schwach	3465 schmal	3505 schmal	3540 schmal	3560
Methyl- und Äthyl- alkohol . . . . .	3475 sehr schwach	3506	3560 sehr breit und stark		
Propylalkohol . . .	3445 scharf	3460	3490	3510 schwach	3525 stark
	3540 stark	3560 verwaschen	3580 schwach		
	schmal				
Isopropylalkohol . .	3460	3510 verschwommen	3535		
Glycerin . . . . .	3520 schwach	3475 stark	3550 stark		
		scharf	scharf		

Ähnlich ist der Lösungsmiteleinfluß auf die übrigen Bandengruppen; es wird sowohl deren spektrale Lage als auch Intensität geändert. Von Interesse ist noch die Tatsache, daß isomere Alkohole als Lösungsmittel verschiedene Effekte hervorrufen, so sind die Banden des Neodymchlorids in Butylalkohol wesentlich schmaler und schärfer als in Isobutylalkohol und außerdem hier schwach nach Rot verschoben.

Die Banden des Uranyl-nitrats  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in Methylalkohol sind gegenüber denen in Wasser um ungefähr 50 Å nach Rot verschoben. Wird ein Salz in Gemischen von zwei Lösungsmitteln wechselnder Zusammensetzung gelöst, so treten zwei bestimmte Absorptionsspektren auf, von denen jedes für ein Lösungsmittel charakteristisch ist. Ändert sich die Zusammensetzung des Gemisches, so ändern sich lediglich die relativen Intensitäten der beiden Spektren. In Gemischen von Wasser und einem nichtwäßrigen Medium ändert sich das Spektrum des  $\text{NdCl}_3$  nicht wesentlich, falls die Wassermengen von 100 bis etwa 15% variiert werden; nimmt die Menge des Wassers weiter ab, so tritt eine Überlagerung der zur wäßrigen und nichtwäßrigen Lösung gehörigen Spektren ein.

Ein ganz auffälliger Effekt machte sich bei den Spektren des  $\text{PrCl}_3$  in Gemengen von Wasser und Methylalkohol geltend; in der methylalkoholischen Lösung erscheint bei etwa 3000 Å ein ganz neues, äußerst intensives Band, das in der wäßrigen Lösung kein Analogon besitzt und das beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Schon bei Gegenwart von 16% Wasser ist in 0,5 norm. Lösung bei 1 cm Schichtdicke nur noch eine Andeutung des Bandes zu sehen; von ungefähr 8% Wasser ab wird es bei weiterer Reduktion des Wassergehaltes schnell breiter und intensiver, in reinem Alkohol liegen die Absorptionsgrenzen etwa zwischen 297 und 323  $m\mu$ .

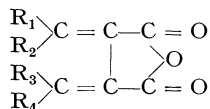
Zur Erklärung dieser zum Teil äußerst komplizierten Änderungen der Spektren der Salze seltener Erden (sowie auch von Salzen mit einfacher gebauten

Spektralen) geht JONES<sup>1)</sup> von der Annahme aus, daß in den Lösungen Aggregate bestehen, d. h. Verbindungen der Ionen des absorbierenden Salzes mit Molekülen des Lösungsmittels von stöchiometrischen Verhältnissen, und daß ein bestimmtes Absorptionsspektrum stets einem Aggregat bestimmter Zusammensetzung zuzuordnen ist. Bei den völlig veränderten Ansichten, die man sich gegenwärtig über die Hydrate (oder allgemein Solvate) in Lösungen etwa im Sinne von BORN<sup>2)</sup> u. a. gebildet hat, haben die im einzelnen zu übergehenden Erklärungsversuche JONES' nur noch historische Bedeutung. Von größerer Bedeutung sind jedoch die vielfach beobachteten feineren Änderungen im Spektrum der genannten Salze durch Lösungsmittel- (und Temperatur-) Einflüsse, die u. a. auch darauf hinweisen, daß den einzelnen Banden verschiedene Träger zuzuordnen sind, was bei dem komplizierten Bau der Ionen der seltenen Erden (mit unausgefüllten Elektronenschalen) bis zu einem gewissen Grade verständlich ist.

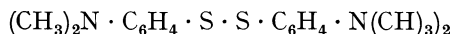
**13. Einfluß der Temperatur.** a) In allen Fällen erweisen sich die Absorptionsspektren als temperaturvariabel, und zwar treten die Effekte von Fall zu Fall in verschiedener Stärke auf. Daß die Farbe fester Stoffe bisweilen in auffälliger Weise durch Temperaturwechsel verändert wird, ist eine bekannte Erscheinung (Thermochromie). Zinkoxyd ZnO, Antimonoxyd Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Molybdänoxyd MoO<sub>3</sub> werden beim Erhitzen mehr oder weniger intensiv gelb, orange-farbiges Natriumdichromat Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> braun, gelbes Bleichromat PbCrO<sub>4</sub>, ferner Bleijodid PbJ<sub>2</sub> und Arsensulfid As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bei hoher Temperatur rot. Bekannt ist ferner die farbaufhellende Wirkung niedrigerer Temperatur; als Beispiele seien Chlor und Brom genannt, die bei -250° farblos werden<sup>3)</sup>, das goldgelbe Bleijodid wird bei -190° hellschwefelgelb<sup>4)</sup>, das zitronengelbe Phosphorbromid PBr<sub>5</sub> und das gelbe Jodoform CHJ<sub>3</sub> weiß.

Nicht zu verwechseln mit diesen bei Temperaturänderung völlig kontinuierlich verlaufenden Farberscheinungen sind die bisweilen bei enantiotropen Umwandlungen auftretenden Farbänderungen bei Überschreitung des Umwandlungspunktes. Ein bekanntes Beispiel ist Merkurijodid; die bei gewöhnlicher Temperatur rote Form geht bei 126° in eine gelbe Modifikation über; beide Formen zeigen nach KASTLE<sup>5)</sup> thermochrome Eigenschaften: beim Abkühlen auf -180° wird die rote Form orange, die gelbe Form, ohne Umwandlung in die enantiotrope zu erleiden, weiß.

Thermochromie ist auch bei organischen Verbindungen beobachtet, so von STOBBE<sup>6)</sup> bei den Fulgiden (Tab. 17), die sich von folgendem Schema ableiten:



Ferner wird die Farbe gewisser aromatischer Disulfide im festen Zustande ziemlich stark durch die Temperatur beeinflusst<sup>7)</sup>.



ist in flüssiger Luft weißgelb, bei Zimmertemperatur gelb, bei 100° dunkelgelb.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. H. C. JONES u. W. W. STRONG, Amer. Chem. Journ. Bd. 47, S. 150. 1912.

<sup>2)</sup> M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 221. 1920; siehe auch R. LORENZ, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 424. 1920.

<sup>3)</sup> H. MOISSAN u. J. DEWAR, C. R. Bd. 136, S. 641. 1903.

<sup>4)</sup> J. H. KASTLE, Amer. Chem. Journ. Bd. 21, S. 398. 1899.

<sup>5)</sup> J. H. KASTLE, Amer. Chem. Journ. Bd. 23, S. 500. 1900.

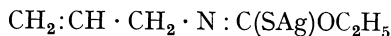
<sup>6)</sup> H. STOBBE, Lieb. Ann. Bd. 380, S. 22. 1911.

<sup>7)</sup> H. LECHER, Chem. Ber. Bd. 48, S. 524, 1425. 1915.

Tabelle 19.

	Bei Zimmer- temperatur	Beim Abkühlen auf -80 bzw. -180°	Beim Erwärmen
$\alpha$ -Diphenyl- $\delta$ , $\delta'$ -dimethyl-fulgid . . . $R_3, R_4 = C_6H_4 \cdot C_6H_4$ $R_1, R_2 = CH_3$	orange	zitronengelb	72–140° orangerot
$\alpha$ -Phenyl- $\delta$ -diphenyl-fulgid . . . . . $R_3 = H$ ; $R_4 = C_6H_5$ ; $R_1, R_2 = (C_6H_4)_2$	dunkelrot	orange gelb	54–152° purpur
$\alpha$ -Diphenyl-, $\delta$ , $\delta$ -diphenylfulgid . . . $R_3, R_4 = (C_6H_4)_2$ ; $R_1, R_2 = C_6H_5$	bordeauxrot	kirschrot	76–156° dunkelblau

Ob der Farbwechsel mit einer Auflockerung der Valenzen des Schwefels Hand in Hand geht, scheint nicht genügend begründet. In auffälliger Weise zeigen Silbersalze der Allylthiourethane thermochrome Eigenschaften<sup>1)</sup>;



ist bei 0° farblos, bei 15° hellgelb, bei 30° zitronengelb, die Farbänderung ist völlig reversibel.

b) Temperatureffekte in Absorption bei gelösten Stoffen sind in sehr großer Zahl beobachtet<sup>2)</sup>, meistens wurden salzartige Stoffe untersucht. Um einen reinen Temperatureffekt festzustellen, wird man unter dem Versuchsmaterial eine Auswahl treffen und nur solche Stoffe berücksichtigen, bei denen größere chemische Veränderungen wie Hydrolyse, Assoziation, Umlagerungen u. a. ausgeschlossen bzw. unwahrscheinlich sind. Es sind das in erster Linie wieder möglichst gesättigte Komplexe (Ammoniakate, Anionen mit hochwertig geladenen Zentralatomen); bestehen die Absorptionsspektren aus einzelnen Banden, so rücken diese mit Erhöhung der Temperatur nach längeren Wellen, was besonders für breite Absorptionsstreifen gilt<sup>2)</sup>. So ist die Lage der Banden einer wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat nach BREMER<sup>3)</sup> folgende:

KMnO <sub>4</sub>	20°	574,9	550,9	524,0	505,8	486,4 m $\mu$
80°	576,8	553,7	527,6	508,5	489,7	„

Die hier durchgeführte rein visuelle Festsetzung der Absorptionsgrenzen ist allerdings zur genauen Charakterisierung des Temperatureinflusses ungenügend, was u. a. daraus hervorgeht, daß andere Beobachter eine geringere Verschiebung der Banden beobachtet haben wollen; außer der Wellenlängenänderung besteht der Effekt noch in einer Abschwächung der Intensität der Bande mit steigender Temperatur, was durch rein qualitative Beobachtungen nicht zum Ausdruck kommen kann.

Einen verhältnismäßig kleinen Temperaturkoeffizienten der Absorption zeigt nach HANTZSCH<sup>4)</sup> auch Kaliumchromat K<sub>2</sub>[CrO<sub>4</sub>] sowohl in wäßriger als auch alkalischer Lösung. Die allerdings nur bei einer Wellenlänge durchgeführten Messungen ergaben folgendes:

K <sub>2</sub> [CrO <sub>4</sub> ], $c = 0,001$ , $\lambda = 436$ m $\mu$ :	
in H <sub>2</sub> O:	20° $\epsilon = 309$ 100° $\epsilon = 334$
in 0,1 mol. NaOH:	20° $\epsilon = 315$ 99° $\epsilon = 341$

Sehr wenig wird auch Kaliumdichromat in neutraler und saurer Lösung durch die Temperatur beeinflusst,  $\lambda = 436$  m $\mu$ :

1) W. SCHNEIDER u. G. HÜLLWECK, Chem. Ber. Bd. 47, S. 1246. 1914.

2) Ältere Literatur siehe H. KAYSER, Spektroskopie Bd. III, S. 100ff.

3) Siehe G. u. H. KRÜSS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 1, S. 104. 1892; H. BREMER, Dissert. Erlangen 1891.

4) A. HANTZSCH, ZS. f. phys. Chem. Bd. 72, S. 362. 1910.

$1/2 K_2[Cr_2O_7]$	$c = 0,0013$	$20^\circ \epsilon = 229$	$98^\circ \epsilon = 215$
in	$c = 0,0013$	$20^\circ \epsilon = 233$	$98^\circ \epsilon = 221$
$H_2O$	$c = 0,001$	$20^\circ \epsilon = 227$	$98^\circ \epsilon = 223$
$1/2 K_2[Cr_2O_7]$ in 0,2 n $H_2SO_4$	$c = 0,001$	$20^\circ \epsilon = 216$	$98^\circ \epsilon = 209$

Größer ist der Effekt bei Lösungen des Kupfersulfats, die zwecks Zurückdrängung der Hydrolyse bei Gegenwart von 0,5 norm.  $H_2SO_4$  gemessen wurden:

$CuSO_4$ ,  $c = 0,1$   $\lambda = 576 m\mu$   $\epsilon = 4,35$  bei  $20^\circ$ ,  $\epsilon = 5,41$  bei  $100^\circ$ .

Die Untersuchung der komplexen Säure  $H_2[PtCl_6]$   $c = 0,001$  mol. in 0,1 mol. HCl, im Gebiete  $\lambda$  400 bis 312  $m\mu$  zwischen  $t = 20$  und  $80^\circ$  ergab eine Verschiebung der allgemeinen Absorption nach längeren Wellen, doch lassen sich aus dieser nach der Grenzabsorptionsmethode durchgeführten Untersuchung keine quantitativen Schlüsse ziehen. Eine gewisse Sonderstellung nehmen die Salze der seltenen Erden ein; an wäßrigen Lösungen der Neodymsalze konnten JONES und STRONG<sup>1)</sup> zwischen 0 und  $90^\circ$  praktisch keine Verschiebung der schmalen Banden nachweisen, wohl eine Verbreiterung der Banden. Komplexe von auffallend großer Stabilität sind die später kurz zu erwähnenden Kobaltisalze von Aminosäuren (vgl. S. 70); auch diese äußerst gesättigten Systeme weisen einen Temperaturkoeffizienten der Absorption auf. Aus den bei Kobaltglyzin  $Co(CO_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3$  spektralphotometrisch ermittelten Werten:

$Co(CO_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3$	$c = 0,01$ .	
	$\lambda = 435$	$620 m\mu$
$\log \epsilon$ bei $20^\circ$	1,343	1,425
$\log \epsilon$ „ $60^\circ$	1,388	1,488

ergibt sich eine Änderung von 3,3 bzw. 4,3% in  $\epsilon$ .

Den bisher betrachteten durchweg geringen spektralen Änderungen durch Temperaturveränderung stehen Effekte gegenüber, die in einer wesentlichen Änderung des Charakters der Absorptionsspektren bestehen und die ausnahmslos einer meist leicht nachweisbaren chemischen Reaktion in der Lösung ihre Entstehung verdanken. Es seien hier genannt das Braunwerden verdünnter Lösungen von Ferrisalzen ( $FeCl_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$  u. a.) beim Erhitzen durch Bildung von kolloidem Ferrihydroxyd, ferner die auffälligen Farbumschläge beim Erhitzen blauer Lösungen des Cuprichlorids und roter Lösungen von Kobaltochlorid, die sich durch Bildung von Autokomplexen  $[Cu_nH_2O]$   $[CuCl_4]$  sowie  $[Co_nH_2O]$   $[CoCl_4]$  u. a. erklären (vgl. S. 68). Starke Beeinflußbarkeit der Spektren durch das Lösungsmittel geht bisweilen parallel mit einem großen Temperatureffekt der Absorption. Das bestätigt sich z. B. bei Jodlösungen, wo allerdings nur qualitative Beobachtungen der Farbe vorliegen. Wie schon WIEDEMANN<sup>2)</sup> fand, wird die violette Lösung in Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur braun, während braune Lösungen in Stearin- und Ölsäureester bei  $80^\circ$  violett werden. Diese Versuche sind von WAENTIG<sup>3)</sup> fortgesetzt, dem es ebenfalls gelang, eine Anzahl von Lösungen herzustellen, die bei Zimmertemperatur dem „braunen“ Typus entsprechen, durch bloßes Erhitzen aber umkehrbar in den violetten Typus verwandelt werden können; es sind das Lösungen des Jods in Thiophen und flüssigem Schwefeldioxyd; umgekehrt verhält sich eine violette Lösung des Jods in Paraffinöl, die bei  $-90^\circ$  bräunlich wird<sup>4)</sup>. Nach WAENTIG verhalten sich Jodlösungen annähernd wie Lösungsgemische zweier absorbierender Stoffe, von denen infolge

<sup>1)</sup> H. C. JONES u. W. W. STRONG, Amer. Chem. Journ. Bd. 45, S. 1. 1910.

<sup>2)</sup> E. WIEDEMANN, Wied. Ann. Bd. 41, S. 299. 1890.

<sup>3)</sup> P. WAENTIG, ZS. f. phys. Chem. Bd. 68, S. 513. 1910.

<sup>4)</sup> Mit Rücksicht auf neue Beobachtungen von J. PICCARD u. E. HERRMANN (Helv. Chim. Acta Bd. 5, S. 625. 1922) ist dieser Versuch nicht mehr beweisend.

Temperaturänderung der eine auf Kosten des anderen seine Konzentration ändert; das Spektrum des einen ist dem des freien Jods in Dampfform ähnlich, während das des anderen von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden ist; diese Annahme findet ihren Ausdruck in dem schon S. 28 erwähnten Solvatgleichgewicht, das in sämtlichen Lösungen vorhanden sein soll.

c) Die ersten Messungen des Temperatureinflusses der Absorption sind an festen Körpern (Gläsern und Kristallen) gemacht worden, die meist breite und verwaschene Absorptionsbanden besitzen. Aus älteren Messungen von PULFRICH sowie besonders von KÖNIGSBERGER folgt, daß mit steigender Temperatur die Absorptionsbanden nach längeren Wellen verschoben werden und daß in der Regel auch eine Verbreiterung der Banden eintritt.

Besonders deutlich prägen sich die Temperatureffekte bei Salzen gewisser seltener Erden (Pr, Nd, Er) sowie Salzen und Doppelsalzen des Uranyls aus<sup>1)</sup>. Die Banden derartiger Stoffe, wie des Minerals Xenotim<sup>2)</sup>, verbreitern sich mit Erhöhung der Temperatur und werden schwächer, feinere Banden vereinigen sich schließlich miteinander; bei höherer Temperatur ähneln sie dann den breiten und verwaschenen Banden, die man an den gelösten Salzen bzw. den Gläsern (festen Lösungen [s. S. 43]) beobachtet. Andererseits werden durch Temperaturerniedrigung (bis  $-180^{\circ}$ ) die Banden schmaler und klarer sowie im allgemeinen auch intensiver. Banden, die bei gewöhnlicher Temperatur kaum wahrnehmbar sind, treten deutlich hervor, ebenso erscheinen neue Banden, oder es lösen sich bestimmte Streifen in Komponenten auf; während die Mehrzahl der Banden an Intensität zunimmt, werden andere auch schwächer. Schließlich ändert sich auch die Lage der Banden, und zwar werden — besonders deutlich ist das beim Tysonit<sup>3)</sup> zu beobachten — in der Regel die Banden nach der brechbareren Seite hin verschoben. So wird eine Bande des Tysonits ( $\lambda: 517,66 \text{ m}\mu$  bei  $25^{\circ}$ ) bei Abkühlung bis  $-188^{\circ}$  um  $0,36 \text{ m}\mu$  nach Violett verschoben, bei anderen Banden ist die Verschiebung geringer, die Größenordnung derselben beträgt in dem genannten Temperaturintervall für die meisten Banden  $0,1$  bis  $0,2 \text{ m}\mu$ . Während beim Tysonit fast alle Banden durch Abkühlung nach Violett rücken, kommt beim Xenotim auch eine Verschiebung der Banden in entgegengesetzter Richtung vor, und zwar in ungefähr gleicher Häufigkeit.

Die Salze des Uranyls weisen ähnliche Temperatureffekte auf; wie bei den Verbindungen der seltenen Erden werden die Absorptionsbanden bei extrem niederen Temperaturen immer schmaler und äußerlich linienhafter. Die Absorptions-Temperatureffekte stehen bei den Salzen des Uranyls in enger Beziehung zu den Veränderungen der Lumineszenzspektren<sup>4)</sup>.

Der Einfluß der Temperatur auf die Absorption einiger geschmolzener Salze ist in einer schon früher (s. S. 8) erwähnten Arbeit von RETSCHINSKY gemessen. Dabei handelt es sich allerdings nur um die Feststellung einer Verschiebung der Endabsorption, nicht des Maximums, das bei wesentlich kürzeren Wellen liegt. Der Temperaturkoeffizient ist von der Wellenlänge ungefähr unabhängig, wenn mit Schwingungszahlen gerechnet wird. Von den Schmelzen fallen die des Zink- und Kadmiumchlorids durch einen besonders hohen Temperaturkoeffizienten auf. Die Endabsorption der festen Salze verschiebt sich mit der Temperatur in derselben Richtung und um einen Betrag von derselben Größenordnung wie im geschmolzenen Zustande; auf die Unstetigkeit beim Übergang fest-flüssig wurde schon früher verwiesen (s. Tab. 20).

1) Siehe J. BECQUEREL, s. u. a. Phys. ZS. Bd. 8, S. 929. 1907; vgl. R. A. HOUSTON, Ann. d. Phys. (4) Bd. 21, S. 535. 1906.

2) Xenotim: (Y + Er) Phosphat; die Banden rühren vom Er her.

3) Tysonit: (Ce + La + Nd + Pr) Fluorid.

4) Siehe P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Interessante Systeme, nämlich farbige Borax- und Phosphorsalzperlen, haben SCHAUM und FUNCK<sup>1)</sup> untersucht. Die Perlen enthielten Oxyde des Eisens, Chroms, Kupfers, Nickels, Kobalts und Mangans. Es wurden die typischen Farbkurven<sup>2)</sup> durch Extinktionsmessungen mit Hilfe des KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometers bei gewöhnlicher und hoher Temperatur (800–850°) ermittelt. Temperaturerhöhung verschiebt in den meisten Fällen die Absorptionsbanden nach Rot, bei Cu-Cr-Mn-Boraxperlen sehr bedeutend (100 m $\mu$  und mehr); manche Streifen, wie die kurzwelligen Banden der Kobaltperlen, scheinen von der Temperatur wenig beeinflußt zu werden.

Tabelle 20.

	Ungefähre Lage der Absorption in m $\mu$	Verschiebung der Absorption für 100° in $\frac{1}{m\mu} \cdot 10^5$
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	238	12
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	270	14
(K, Na, Rb) Cl	303	13
(K, Na, Rb) Br	357	12
PbCl <sub>2</sub>	513	12
ZnCl <sub>2</sub>	270	20
CdCl <sub>2</sub>	454	20

d) Diese Untersuchung soll zu Arbeiten überleiten, die sich mit der Messung des Temperatureinflusses auf die Absorption farbiger Gläser beschäftigen. Da das Glas als ein System angesprochen werden kann, das mit unterkühlten Lösungen von hoher Viskosität die größte Ähnlichkeit besitzt, mögen zunächst kurz die absorptiometrischen Eigenschaften farbiger Gläser berührt werden. Die für die Zwecke der praktischen Optik wichtige Absorption der farblosen Gläser ist eingehend von KAYSER<sup>3)</sup> und neuerdings von ECKERT<sup>4)</sup> behandelt; letzterer hat auch die Literatur über die farbigen Gläser ausführlich berücksichtigt. Man hat bei letzteren zu unterscheiden:

1. Gläser, die Oxyde solcher Metalle enthalten, die in Wasser farbige Ionen bilden: Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Cr, Ur, Vd, farbige Erdmetalle, u. a.
2. Gläser, in denen der färbende Bestandteil in kolloiddisperser Form vorkommt; kolloide Metalle, Sulfide u. a.

I. Die ersten Systeme enthalten die farbigen Metalle wohl stets in Form von Silikaten oder Silikatkomplexen im farblosen Grundglase (Na-Ca-Silikat, K-Ca-Silikat, Na-Pb-Silikat, K-Pb-Silikat, Na-Zn-Silikat, Borosilikat, Barytborosilikat u. a.) molekulardispers gelöst. Systematische Untersuchungen der Absorption liegen von EDER und VALENTA<sup>5)</sup>, ZSIGMONDY<sup>6)</sup>, CROOKES<sup>7)</sup>, WEIDERT<sup>8)</sup> u. a. vor. Das Absorptionsspektrum ist außer von der Oxydationsstufe des Metalls auch von der Zusammensetzung des Grundglases abhängig, worüber man ZSIGMONDY eingehende Messungen im sichtbaren Gebiete verdankt. Alle Kobaltgläser zeigen zwei Absorptionsstreifen bei 640 und 590 m $\mu$ , Nickelgläser absorbieren im ganzen sichtbaren Gebiet. Bisweilen erinnert die Farbe der Gläser an die der betreffenden Ionenlösungen; Mangan als Oxydul besitzt z. B. nur schwach färbende Wirkung, Ferri- und Ferroxyd liefern gelbliche bzw. blaugrüne Gläser. Komplizierte Spektren weisen in teilweiser Übereinstimmung mit den Lösungen die Proseodym-Neodym- und Samariumgläser auf, die WEIDERT studierte. Sowohl die Intensität als auch die Lage der Banden wird hier durch die Natur des Grundglases mitbestimmt. Wie bei anderen Farbgläsern wirkt ein Gehalt an Natrium- und Kaliumoxyd im Grundglase verschieden, ersteres

<sup>1)</sup> K. SCHAUM u. M. FUNCK, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 23, S. 73. 1924.

<sup>2)</sup> Siehe F. WEIGERT, Chem. Ber. Bd. 49, S. 1496. 1910; vgl. Handb. d. Physik Bd. XIX.

<sup>3)</sup> H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie Bd. III.

<sup>4)</sup> F. ECKERT, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 20, S. 93. 1923.

<sup>5)</sup> J. M. EDER u. E. VALENTA, Denkschr. Wiener Akad. Bd. 61, S. 285. 1894.

<sup>6)</sup> R. ZSIGMONDY, Ann. d. Phys. (4) Bd. 4, S. 60. 1901.

<sup>7)</sup> W. CROOKES, Phil. Trans. A. 1914, S. 1.

<sup>8)</sup> F. WEIDERT, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 21, S. 254. 1922.

vergrößert die Unschärfe der Bänder, die größte Schärfe der Bänder zeigten Bleigläser bei nicht zu hohem Gehalt an Bleioxyd. Gegenüber der wäßrigen Lösung erscheinen die Glasbanden im allgemeinen breiter und verwaschener.

Interessante Resultate zeitigten neuere Arbeiten von DREISCH<sup>1)</sup> im langwelligen Gebiete zwischen  $0,7$  und  $2,0 \mu$ , hier kommen den Gläsern in bezug auf Form und Lage ungefähr die gleichen Absorptionskurven zu wie den wäßrigen Lösungen der färbenden Ionen bzw. bestimmten Komplexen derselben. Das

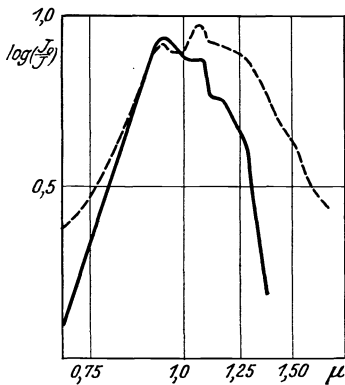


Abb. 9.  
— FeSO<sub>4</sub>-Lösung  $d=5\text{mm}$   $c=1\text{ mol}$   
- - - Eisenoxydul-Glas  $d=2,05\text{ mm}$

blaue Kobaltglas zeigt z. B. eine Bande bei  $1,5 \mu$  ähnlich wie die mit Salzsäure versetzte Lösung des Chlorürs, in der das Ion  $[\text{CoCl}_4]''$  vorhanden ist, mit dem Unterschied, daß die Bande im festen System nach Rot verschoben erscheint und erheblich breiter ist. Die große Ähnlichkeit zwischen Eisenoxydulglas und Ferrosulfatlösung zeigt Abb. 9; die Ordinaten bedeuten Extinktionen  $\log(I_0/I)$ , bezogen auf die angegebene Schichtdicke und Konzentration. Auch Kupfer- und Chromgläser zeigten mit den Lösungen entsprechender Salze große spektrale Ähnlichkeit; es liegt somit nahe, auch in den Gläsern Komplexe anzunehmen, die denen in wäßriger Lösung analog gebaut sind. Mit ähnlichen Resultaten wurde eine Arbeit von LUEG<sup>2)</sup> abgeschlossen, der im gleichen Wellenlängengebiet die Spektren von Praseodym und Neodym in Gläsern und wäßrigen Lösungen verglich.

Der Temperatureinfluß auf die Absorption äußert sich bei den die färbenden Stoffe in molekulardisperser Form enthaltenden Gläsern stets so, daß reversible Effekte ausgelöst werden, die besonders von KOENIGSBERGER<sup>3)</sup> im sichtbaren Gebiet festgestellt wurden: in der Regel werden die Absorptionskurven mit Temperatursteigerung nach längeren Wellen verschoben, wobei in einigen Fällen auch eine geringe Ausdehnung des Absorptionsgebietes erfolgt, ohne daß sich scheinbar die Größe der maximalen Absorption ändert; eine Ausnahme machen nach KOENIGSBERGER die schmalen Banden des Didyms, die selbst in dem Intervall von  $10-500^\circ$  keine Verschiebung zeigen.

Nach neueren Untersuchungen kommen allerdings auch kompliziertere Temperatureffekte vor, so zeigt ein mit Uran gefärbtes kanariengelbes Bleiglas<sup>4)</sup> ein Absorptionsband bei  $0,49 \mu$ , das mit steigender Temperatur immer flacher wird und schließlich in allgemeine Absorption übergeht.

II. Eine besondere Stellung nehmen die Gläser mit kolloid gelösten farbigen Stoffen ein; am bekanntesten sind die Gold- und Kupferrubingläser, ferner die kolloides Silber, Selen, Metallsulfide und Selenide enthaltenden Gläser. Bei diesen Systemen wird ähnlich den farbigen Hydrosolen die Absorption nicht allein von der stofflichen Natur des färbenden Bestandteils, sondern auch von der Teilchengröße und Form desselben bestimmt. Auf diese Verhältnisse kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden; wichtig ist der Hinweis, daß sich der Temperatureinfluß bei diesen Gläsern in anderer und irreversibler Weise äußert. Die zunächst im Glas molekulardispers und häufig völlig farblos gelösten Teilchen wachsen bei höherer Temperatur zu ultramikroskopischer Größe —

<sup>1)</sup> TH. DREISCH, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 714. 1927.

<sup>2)</sup> P. LUEG, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 391. 1926.

<sup>3)</sup> J. KOENIGSBERGER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 4, S. 796. 1901.

<sup>4)</sup> K. S. GIBSON, Phys. Rev. Bd. 7, S. 194. 1916.



unter Umständen zu noch größeren Teilchen — heran, wobei auffällige Farbänderung eintritt [Anlauffarben, besonders bei den Goldrubingläsern<sup>1)</sup>].

e) Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß bei allen chemischen Systemen die Verschiebung der Absorptionsbanden nach langen Wellen die normale Änderung durch Temperatursteigerung darstellt. Da bei gesättigten Komplexen in Lösung diese Effekte verhältnismäßig gering sind, liegt es nahe, größere durch Temperaturerhöhung ausgelöste Wirkungen auf chemische Ursachen zurückzuführen. Ob nun bei Abwesenheit aller chemischen Veränderungen eine Unabhängigkeit der Absorption von der Temperatur bestehen würde, wie das zeitweilig im Sinne der chemischen Theorie der Farbe angenommen wurde<sup>2)</sup>, ist wenig wahrscheinlich, schon mit Rücksicht auf die bei festen Systemen beobachteten analogen Effekte, ZnO u. a., bei denen schwerlich irgendwelche größeren chemischen Veränderungen vorausgesetzt werden können. Wenn man ferner berücksichtigt, daß in einem chemisch so einfach gebauten Molekül wie O<sub>2</sub> durch Temperaturerhöhung analoge optische Effekte ohne chemische Veränderungen eintreten<sup>3)</sup>, erscheint obige Annahme kaum haltbar. Wahrscheinlich sind sowohl bei gasförmigen als auch gelösten Systemen die genannten Effekte darauf zurückzuführen, daß mit Temperaturerhöhung die Zahl der Moleküle mit höheren Oszillationsquantenzahlen zunimmt<sup>3)</sup>.

**14. Einfluß der elektrolytischen Dissoziation. Ionenfarbe. Optische Konstanz.** Vom Standpunkte der klassischen Dissoziationstheorie, nach der in der Lösung aller Elektrolyte, auch der starken, ein Gleichgewicht zwischen Ionen und undissoziierten Molekülen angenommen wird, ergibt sich folgende selbstverständliche Folgerung: die Lichtabsorption eines Salzes, z. B. MeX<sub>n</sub>, muß sich in verdünnter Lösung additiv aus der der Ionen Me<sup>m+</sup> und nX<sup>n-</sup> zusammensetzen. Kommt dem einen Ion, z. B. X<sup>n-</sup>, im Sichtbaren keine Absorption zu (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> u. a.), so sollten die sehr verdünnten und völlig dissoziierten Lösungen sämtlicher Salze die gleiche Farbe zeigen. Dieses Postulat der Theorie ist von OSTWALD<sup>4)</sup>, der zuerst den Begriff der Ionenfarbe aufstellte, in großem Umfange geprüft und meist bestätigt worden; so zeigen die Permanganate des K, Na, Li, NH<sub>4</sub>, Cd, Al u. a. in starker Verdünnung das gleiche dem MnO<sub>4</sub>-Ion zukommende Absorptionsspektrum. Analoges wurde bei farbigen Salzen des Fluoreszeins, Eosins, von Substitutionsprodukten derselben sowie bei einer großen Zahl anderer Farbstoffsalze nachgewiesen. Photometrische Messungen mit Hilfe der Thermosäule sind zuerst von PFLÜGER<sup>5)</sup> angestellt, der für mehrere Permanganate mit farblosem Kation gleiche Extinktion für  $\lambda = 576 \mu$  (Mitte des ersten Streifens) feststellte; gleiches wurde für die Salze des Pararosanilins gefunden. Weitere Untersuchungen über Ionenfarbe haben KNOBLAUCH<sup>6)</sup>, MAGNANINI<sup>7)</sup>, EVAN<sup>8)</sup>, VAILLANT<sup>9)</sup>, DONNAN<sup>10)</sup>, MÜLLER<sup>11)</sup> u. a. ausgeführt.

<sup>1)</sup> Näheres s. Wo. OSTWALD, Licht und Farbe in Kolloiden. 1924; H. FREUNDLICH, Kapillarchemie; ferner J. ECKERT, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 20, S. 93. 1923. Von neueren Arbeiten s. u. a. K. S. GIBSON, Phys. Rev. Bd. 7, S. 194. 1916.

<sup>2)</sup> Siehe besonders A. HANTZSCH, ZS. f. Elektrochem. Bd. 18, S. 471. 1912.

<sup>3)</sup> Siehe CHR. FÜCHTBAUER u. E. HOLM, Phys. ZS. Bd. 26, S. 345. 1925.

<sup>4)</sup> W. OSTWALD, ZS. f. phys. Chem. Bd. 9, S. 579. 1902.

<sup>5)</sup> A. PFLÜGER, Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 430. 1903.

<sup>6)</sup> O. KNOBLAUCH, Wied. Ann. Bd. 43, S. 738. 1891.

<sup>7)</sup> G. MAGNANINI, Rend. dei Linc. (4) Bd. 7, S. 308, 356. 1891; ZS. f. phys. Chem. Bd. 12, S. 56. 1893; Gazz. chim. ital. (1) Bd. 23, S. 444. 1893.

<sup>8)</sup> TH. EVAN, Proc. Roy. Soc. London Bd. 56, S. 286. 1894; Bd. 57, S. 117. 1895; Phil. Mag. (5) Bd. 33, S. 317. 1892.

<sup>9)</sup> P. VAILLANT, Ann. chim. phys. (7) Bd. 28, S. 213. 1903.

<sup>10)</sup> F. G. DONNAN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 19, S. 465. 1896.

<sup>11)</sup> E. MÜLLER, Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 767. 1903; Bd. 21, S. 515. 1906.

Über die Farbe des undissoziierten Salzes  $\text{MeX}_n$  in dem Gleichgewicht:  $\text{MeX}_n \rightleftharpoons \text{Me}^{n'} + n\text{X}'$  lassen sich, worauf auch OSTWALD hinwies, keine allgemeinen Angaben machen; sie kann gleich oder verschieden sein von der Farbe der Ionen; in ersterem Falle ist die Absorption proportional der Bruttokonzentration des farbigen Salzes, mit anderen Worten, es gilt das Gesetz von BEER in einem größeren Konzentrationsbereiche; man spricht dann von einer Farbkonstanz der Verbindung, die sich bisweilen auch darin äußert, daß der Einfluß der Temperatur und des Lösungsmittels relativ gering ist. Ist die Konzentration eines binären Salzes  $\text{MeX}$ , dessen Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist, gleich  $c$  und bedeuten ferner  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_K$ ,  $\epsilon_S$  die Molarextinktionen des Anions, Kations und undissoziierten Salzes, so setzt sich die spektralphotometrisch gemessene Molarextinktion des Salzes  $\epsilon = (\log J_0 - \log J)/c \cdot d$  aus folgender Summe zusammen:

$$\epsilon = (\epsilon_A + \epsilon_K)\alpha + \epsilon_S(1 - \alpha),$$

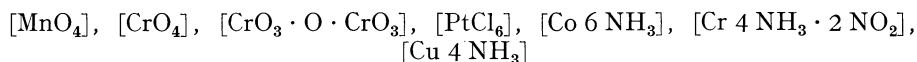
eine für jede Wellenlänge gültige Beziehung. Ist etwa die Absorption des Anions in dem betreffenden Gebiete zu vernachlässigen, so ist

$$\epsilon = \epsilon_K\alpha + \epsilon_S(1 - \alpha),$$

es muß sich somit  $\epsilon$  linear mit dem Dissoziationsgrad ändern<sup>1)</sup>. Ist schließlich  $\epsilon_K = \epsilon_S = \epsilon'$ , so wird  $\epsilon = \epsilon'$ , die Absorption ist vom Dissoziationszustand unabhängig. Derartig farbkonstante Verbindungen haben wir in den Chromaten, Permanganaten, einigen WERNERSCHEN Salzen, ferner im Cuprisulfat und einigen anderen Aquoverbindungen kennengelernt. Die Absorption erweist sich somit als völlig unabhängig vom Dissoziationsgrade, denn die optische Konstanz stellt sich schon bei Konzentrationen ein, bei denen die elektrolytische Dissoziation noch sehr unvollständig ist. Auf den wichtigen Punkt, daß die Farbe durch den Vorgang der elektrolytischen Dissoziation häufig nicht geändert wird, hat übrigens zuerst MAGNANINI<sup>2)</sup> hingewiesen. Die Tatsache der Gültigkeit des BEERSCHEN Gesetzes in Gebieten unvollständiger Dissoziation ist früher von einigen Autoren in Verkennung des OSTWALDSCHEN Grundgedankens als unvereinbar mit der Farbe der Ionen angesehen; aus jener Tatsache haben sich wichtige Prinzipien für die weitere Forschung ergeben.

Eine Erklärung der optischen Konstanz ist von zwei verschiedenen Standpunkten aus möglich:

1. Nach HANTZSCH<sup>3)</sup>, der sich auf den Standpunkt der klassischen Dissoziationstheorie stellt, ist der optisch unveränderliche Bestandteil der farbigen Elektrolyte der Komplex, d. h. nach WERNER das Zentralatom mit seinen durch Haupt- oder Nebenvalenzen in erster Sphäre gebundenen Gruppen. Der Komplex ist sowohl im Ion als auch im undissoziierten Molekül vorhanden, dadurch erklärt es sich, daß in diesem Falle die elektrolytische Dissoziation ein optisch indifferenten Vorgang ist. Bleibt der als Anion oder Kation fungierende Komplex konstitutiv unveränderlich, so wird, wie in mehreren Fällen nachgewiesen, das Absorptionsspektrum weder durch Konzentrationsänderung noch durch Variation des Lösungsmittels oder der Temperatur wesentlich geändert, wobei allerdings zu beachten ist, daß die genaue Umschreibung dieses „wesentlich“ häufig auf Schwierigkeiten stößt. Derartig optisch unveränderliche oder besser wenig beeinflussbare Komplexe sind nach HANTZSCH

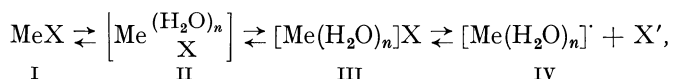


<sup>1)</sup> Wegen der Unbestimmtheit von  $\alpha$  bei höheren Konzentrationen ist mit dieser Beziehung praktisch nicht viel anzufangen.

<sup>2)</sup> G. MAGNANINI, l. c. S. 45.

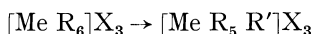
<sup>3)</sup> A. HANTZSCH, s. z. B. ZS. f. Elektrochem. Bd. 18, S. 470. 1912.

u. a. Dabei wird häufig auch die allmähliche Solvataion des Salzes zu berücksichtigen sein. Schon WERNER hat darauf hingewiesen, daß diese ursächlich mit der Dissoziation in Beziehung steht. Wird ein anhydrisches, also im WERNERschen Sinne nicht dissoziationsfähiges Salz  $\text{MeX}$  (wobei Me den farbigen Komplex liefern möge) in Wasser gelöst, so wird zunächst die Tendenz bestehen, ein etwa gesättigtes Hydrat zu bilden, das erst das Ionenmaterial  $[\text{Me}(\text{OH}_2)_n]$  und  $\text{X}'$  zu liefern imstande ist, eine etwaige Hydratation von  $\text{X}'$  möge unberücksichtigt bleiben. Wie der ganze Vorgang im einzelnen abläuft, wird meist schwer zu entscheiden sein; möglicherweise wird folgendes Schema dabei in Frage kommen<sup>1)</sup>:



es soll zum Ausdruck bringen, daß sich zunächst Lösungsmittelmoleküle an das Salz I als Ganzes addieren, das gebildete Hydrat II sich in den dissoziierbaren Komplex III umlagert, der das farbkonstante Ion IV liefert. Nach Analogien würden Verschiebungen der Gleichgewichte  $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$  und  $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$  die Absorption wesentlich beeinflussen; es ist bekannt, daß anhydrische Salze und ihre Hydrate bisweilen in der Farbe stark differieren<sup>2)</sup>, während Verschiebungen des Gleichgewichtes  $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$  im Sinne von HANTZSCH keinen optischen Effekt haben würden.

Ausgehend von der Beobachtung, daß schon geringe chemische Änderungen, die sich im Komplex, d. h. in der sog. ersten Sphäre desselben



abspielen, häufig beträchtliche Änderungen in der Absorption veranlassen, führt HANTZSCH optische Inkonzanz auf chemische Veränderungen im farbgebenden Komplex zurück. In manchen Fällen ist das befriedigend gelungen, worauf schon früher (s. S. 25) hingewiesen wurde; u. a. ist die bei den Chromaten der Alkalimetalle ohne Überschuß der Base auftretende Abweichung vom BEERSchen Gesetz wohl größtenteils durch Bildung von Bichromat zu erklären, ebenso ist die unter gewissen Bedingungen sich zeigende optische Inkonzanz bei Cupritetramminkomplexen wie  $[\text{Cu } 4 \text{NH}_3] \text{SO}_4$  durch Bildung anderer Komplexe wie Aquoverbindungen wenigstens teilweise zu deuten. Eine allgemeine Erklärung der optischen Inkonzanz auf dieser Grundlage begegnet aber Schwierigkeiten, wie vor allem die Untersuchungen v. HALBANS und seiner Mitarbeiter gezeigt haben. Die Schwierigkeiten lassen sich zum Teil beseitigen, wenn man die optischen Erscheinungen bei salzartigen Stoffen vom Standpunkt der neuen Auffassung der starken Elektrolyte betrachtet.

2. Nach den Theorien von BJERRUM, GHOSH, DEBYE und HÜCKEL<sup>3)</sup> u. a. sind die starken Elektrolyten unabhängig von der Konzentration vollständig in die Ionen gespalten. Es besteht somit in der Lösung kein durch das Massenwirkungsgesetz beherrschtes Gleichgewicht zwischen Ionen und undissoziierten Molekülen, sondern ein elektrostatisches Gleichgewicht zwischen den Ionen. Die Ionenfunktionen bei der Leitfähigkeit, dem osmotischen Verhalten, der Löslichkeit u. a. ändern sich kontinuierlich mit der Konzentration des Elektrolyten in dem Maße, wie mit abnehmender Verdünnung die Stärke der elektrostatischen Felder der Ionen zunimmt. Im Sinne dieser Auffassung erklärt sich nach BJERRUM ohne jede weitere Zusatzhypothese die bei manchen starken

<sup>1)</sup> Siehe z. B. K. SCHAEFER, ZS. f. anorgan. Chem. Bd. 97, S. 285. 1916.

<sup>2)</sup> Vgl. S. 63.

<sup>3)</sup> Siehe u. a. E. HÜCKEL, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. 3. 1924; N. BJERRUM, ebenda Bd. 5. 1926.

Elektrolyten beobachtete weitgehende Unabhängigkeit der Absorption von der Konzentration. Aus der Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes für die Hexaquo-chromsalze z. B.  $[\text{Cr } 6 \text{ H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  (vgl. S. 23) hatte BJERRUM umgekehrt auf die völlige elektrolytische Dissoziation auch in konzentrierten Lösungen geschlossen.

Folgerichtig hat man nun versucht, die abnormen absorptiometrischen Erscheinungen in Elektrolyt- (und Dipol-) Lösungen durch den Einfluß elektrischer Felder zu erklären, worauf später (s. S. 54 und 56) bei Darlegung der optischen Wirkungen von Salzzusätzen (Kationen) auf die Absorption der Nitratbande  $\approx 300 \text{ m}\mu$  sowie des Pikrations hinzuweisen sein wird. Die Deformierbarkeit des absorbierenden Ions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}'$ , d. h. die Größe der Verzerrung der Elektronenhülle ist durch seine besondere Konstitution (Dissymmetrie, Verteilung der Ladungen u. a.) bedingt; ausschlaggebend ist die Feldstärke des deformierenden Kations, d. h. seine Ladung und sein Radius. Die wesentlich größere Wirkung des  $\text{Ca}^{++}$  im Vergleich zum  $\text{Na}^+$  ist nur auf dieser Grundlage zu erklären. Die Annahme einer Bildung von Komplexen, also auf chemischer Grundlage, ist sehr unwahrscheinlich, da auch die Erdalkalimetalle wenig zur Komplexbildung neigen; wahrscheinlich kommt auch noch die eigene Deformierbarkeit der Kationen in Frage, die in der Regel geringer ist als die der Anionen<sup>1)</sup>.

Die Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes in konzentrierten Lösungen von Nitraten sowie die besondere Art der Beeinflussbarkeit der Absorption der Nitrationen durch Kationen haben v. HALBAN und EISENBRAND<sup>2)</sup> bestimmt, in konzentrierten Lösungen außer den Ionen noch eine andere Molekülart von anderem Absorptionsvermögen anzunehmen. Dieses Resultat steht nun mit Forderungen der neuen Theorie der starken Elektrolyte im Einklang. BJERRUM<sup>3)</sup> hat die Vorstellung entwickelt, daß in der Lösung eines starken Elektrolyten entgegengesetzt geladene Ionen sich häufiger in größerer Nähe voneinander befinden als Ionen gleicher Ladung. Es entsteht so der Zustand des „assozierten Ionenpaares“, der nicht mit dem undissoziierten Molekül verglichen werden darf. Die Tendenz zur Bildung derartiger assoziierter Ionenpaare nimmt zu mit abnehmendem Ionenradius und mit Zunahme der Wertigkeit. Die Konzentration des assoziierten Ionenpaares steht mit derjenigen der erzeugenden Ionen durch das Massenwirkungsgesetz in Beziehung. Es ist nun v. HALBAN und EISENBRAND gelungen, aus den absorptiometrischen Daten den Assoziationsgrad für das Ionenpaar  $\text{NO}_3^- \cdot \text{Li}^+$  zu berechnen; dabei wird die Annahme gemacht, daß in einer konzentrierten Lösung von Lithiumchlorid (13,9 mol) das in der Konzentration 0,15 mol vorhandene Nitration völlig als  $\text{Li}^+ \cdot \text{NO}_3^-$  assoziiert ist; der so gefundene Wert stimmt mit dem nach der BJERRUMSchen Theorie berechneten Assoziationsgrade der Größenordnung nach überein, wobei — allerdings ziemlich willkürlich — auch die Hydratation des Salzes berücksichtigt wird.

**15. Weiteres über optische Konstanz.** a) Von Interesse ist ferner die Frage, in welchem Maße die Absorption von Salzen mit farbigen Kationen (Anionen) durch das im Salz vorhandene farblose Anion (Kation) beeinflusst wird, falls die Lösungen nicht verdünnt sind.

Bekannt ist, daß Salze farbiger Kationen mit schwachen Säuren (Azetate, Formiate u. a.) bisweilen in der Farbe der Lösungen wesentlich differieren von den Salzen starker Säuren. Als Beispiel diene Kupfersulfat, das die Ionenfarbe des Kupfers  $[\text{Cu} \text{ n H}_2\text{O}]^{++}$  zeigt und Kupferazetat  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; letzteres Salz

<sup>1)</sup> K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923.

<sup>2)</sup> Siehe S. 24.

<sup>3)</sup> N. BJERRUM, Danske Vidensk. Medd. Mathem.-phys. Kl. Bd. 7, Nr. 9, S. 3. 1926.

ist selbst in verdünnten (0,1—0,01 mol) Lösungen wesentlich tieferfarbig; kolorimetrische sowie exakte Extinktionsmessungen sind von SIDGWICK<sup>1)</sup>, FRENCH und LOWRY<sup>2)</sup> u. a. ausgeführt. Die Ursache der Farbverschiedenheit ist wohl sicher in der Verschiedenheit der Komplexe begründet; während das Sulfat den Aquokomplex, vielleicht  $[\text{Cu } 4 \text{ H}_2\text{O}]^{++}$  enthält, ist in dem anderen Salz ein Azetatokomplex, etwa  $[\text{Cu } \frac{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2}{n \text{ H}_2\text{O}}]^{++}$  vorhanden<sup>3)</sup>, worauf schon die unvollständige Dissoziation (geringes Leitvermögen) hindeutet. Es ist bekannt, daß Kupfer große Tendenz besitzt, mit sauerstoffhaltigen Resten zu undissoziierbaren, abnorm farbigen Komplexen zusammenzutreten (Salze der Kupferoxysäuren u. a.). FRENCH und LOWRY sehen auch in den Cuprisalzen der schwachen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure und Homologe, für die genaue Extinktionswerte im sichtbaren und ultravioletten Gebiet angegeben werden, Koordinationsverbindungen<sup>4)</sup> (4zählige), die den innerkomplexen Cuprisalzen der  $\alpha$ -Diketone (vgl. S. 72) an die Seite zu stellen sind. Allen diesen Salzen ist ein Band im Rot eigentümlich, das in ähnlicher Lage auch dem Cupriion (s. S. 59) zukommt; im Ultraviolett zeigen die Cuprisalze der Karbonsäuren nach FRENCH und LOWRY kein Band<sup>5)</sup>, während die innerkomplexen Cuprisalze der Diketone und ähnlicher Verbindungen ein Maximum der Absorption im Ultraviolett besitzen, das, etwas nach kürzeren Wellen verschoben, auch den Wasserstoffverbindungen eigentümlich ist<sup>6)</sup>.

Weniger groß ist die Tendenz zur Verkettung mit sauerstoffhaltigen Gruppen beim Nickel (und Kobalt); damit steht in Einklang, daß Nickelazetat und -sulfat fast identisch absorbieren<sup>7)</sup>, d. h. beide den normalen Aquokomplex  $[\text{Ni } n \text{ H}_2\text{O}]^{++}$  ( $n$  vielleicht = 6) enthalten. Ähnliches gilt für Kobaltazetat und -sulfat; auch die Dissoziationsverhältnisse der Azetate des Nickels und Kobalts sind normaler als die des Kupfers.

Von vielen Seiten sind die Salze der seltenen Erden, ferner des Uranyl in dieser Richtung untersucht; die ältere Literatur hat KAYSER<sup>8)</sup> eingehend berücksichtigt, von neueren Arbeiten ist die von JONES und GUYE<sup>9)</sup> zu erwähnen, die mit Hilfe des Radiomikrometers u. a. feststellten, daß Lösungen des Neodymazetats wesentlich stärker absorbieren als Lösungen von Neodymsalzen mit starken Säuren ( $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ). Möglicherweise ist diese optische Differenz auch auf verschiedene Komplexe in der Lösung analog den vorigen Beispielen zurückzuführen<sup>10)</sup>.

b) Die Absorptionsverhältnisse einer Reihe von Monochromaten  $\text{Me}_2[\text{CrO}_4]$  in Abhängigkeit von der Natur des Metalls Me hat HANTZSCH<sup>10)</sup> gemessen, wobei gleichzeitig die optische Wirkung eines Überschusses von Alkali ermittelt wurde. Die mit Hilfe des Spektralphotometers von KÖNIG-MARTENS erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

1) N. V. SIDGWICK u. H. TH. TIZARD, Journ. chem. soc. Bd. 93, S. 187. 1908.

2) H. S. FRENCH u. TH. M. LOWRY, Proc. Roy. Soc. London A Bd. 106, S. 489. 1924.

3) Siehe u. a. die Zusammenstellung der Daten über Cuprisalze bei F. H. GETMAN, Journ. phys. chem. Bd. 26, S. 217. 1922.

4) Über Elektronenformeln derartiger Salze siehe besonders N. V. SIDGWICK, Electronic Theory of Valency. Oxford 1927; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 445. 1928.

5) Wahrscheinlich ist aber ein Band im kurzwelligen Ultraviolett vorhanden.

6) H. S. FRENCH u. TH. M. LOWRY, Proc. Roy. Soc. London A Bd. 106, S. 489. 1924.

7) H. LEY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 377. 1927; Chem. Ber. Bd. 50, S. 1123. 1917.

8) H. KAYSER, Spektroskopie, Bd. 3.

9) H. C. JONES u. J. S. GUYE, Phys. ZS. Bd. 13, S. 649. 1912; Ann. d. Phys. (4) Bd. 43, S. 555. 1914.

10) A. HANTZSCH, ZS. f. phys. Chem. Bd. 84, S. 321. 1913.

Tabelle 21. Molarextinktionen von Monochromaten (halbmolare Lösungen + norm. Alkali)  
 $\lambda = 500 \text{ m}\mu$ .

Konzentration des Alkalis	Spur	1 Mol	2 Mol	3 Mol
Rb <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	—	157,9	—	—
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	197,5	177,3	166,6	150,6
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	—	201,2	191,2	185,6
Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	—	216,8	—	—
MgCrO <sub>4</sub>	—	(235,6)	—	—

Danach sind erhebliche Abweichungen von der optischen Konstanz vorhanden; die  $\epsilon$ -Werte nehmen bei ein und demselben Salz ab mit Zunahme des Alkaligehaltes und bei den verschiedenen Salzen mit Zunahme des positiven Charakters des betreffenden Alkalimetalls. HANTZSCH

deutet diese für das Metallatom charakteristischen Effekte durch Annahme von Nebenvalenzbeziehungen zwischen dem Metall- und Sauerstoffatom innerhalb des Komplexes. Näherliegend als diese chemische Deutung ist wohl die Annahme von Feldwirkungen, die von den verschiedenen Kationen auf das Anion CrO<sub>4</sub>'<sup>2-</sup>, das zu den leichter deformierbaren gehört, ausgeübt werden.

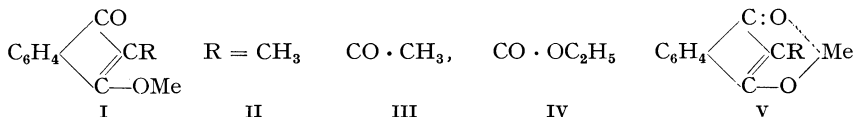
Tabelle 22. Molarextinktionen von Ferrozyaniden 0,25 mol Lösungen  
 $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ .

	Reines Wasser	1 norm. Alkali
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	462,6	446,4
Na <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	470,2	440,2
Ca <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	487,4	—

Auch bei Ferrozyaniden sind von HANTZSCH analoge Messungen ange stellt. Wie die nebenstehende Tabelle zeigt, sind die Effekte nicht so groß wie bei dem vorigen Beispiele, liegen aber in derselben Richtung, was mit der geringeren Deformierbarkeit des stark gesättigten sechszähligen Komplexes

[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> im Vergleich zum [CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> zusammenhängen könnte.

Weitere Beispiele für derartige Effekte sind die Alkali- und Erdalkalisalze ungesättigter farbiger Anionen von unveränderlicher Struktur, wie die von HANTZSCH<sup>1)</sup> gemessenen Salze der Oxindone I



Die folgende Tabelle enthält die Molarextinktionen für  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$  der Salze des Azetyloxindons (III) in absolutem Alkohol, in dem sie zum größten Teile undissoziiert sind; in verdünnter wäßriger Lösung sind die Salze völlig dissoziiert

Tabelle 23.

Konzentration (norm.)	0,01	0,001	0,001	0,0004	0,0002	Mittel
Schichtdicke	1 cm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	
Ca-Salz	—	214	220	226	217	219
Sr-Salz	—	230	227	232	231	231
Ba-Salz	—	230	238	240	236	236
Li-Salz	259	263	255	250	258	257
Na-Salz	325	330	328	325	322	326
K-Salz	339	338	333	325	340	335
Rb-Salz	329	327	329	343	341	336
Cs-Salz	390	409	393	383	393	394

und es tritt bei allen die Ionenfarbe auf. Jedes Oxindonsalz besitzt somit in alkoholischer Lösung eine spezifische, nur vom Kation abhängige, aber von der Verdünnung unabhängige Absorption, die mit Zunahme des elektropositiven

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH, l. c. S. 49.

Charakters des Metalls ebenfalls wächst. Die Absorptionskurven sämtlicher Salze sind übrigens einander sehr ähnlich (2 Banden bei 384 und 303  $m\mu$ ); es handelt sich im wesentlichen um eine in der Reihe: Ca- bis Cs-Salz zunehmende Verbreiterung der im Sichtbaren liegenden Bande.

HANTZSCH erklärt die Effekte durch die Annahme von Restaffinitäten zwischen Metall und ungesättigter Gruppe etwa entsprechend Schema V, die je nach der Natur des Metalles von verschiedener Stärke sind. Da es sich hier jedenfalls um leicht deformierbare Anionen handelt, wird man zur Erklärung auch Deformationseffekte heranziehen können.

c) Auch Salze desselben Metalls mit verschiedenen starken Säuren, die im Sinne der neueren Auffassung als völlig dissoziiert angesehen werden können, zeigen in bestimmten Konzentrationsgebieten bisweilen merkwürdige Unterschiede in der Absorption, besonders im kurzwelligen Gebiete. So sind merkliche Unterschiede zwischen Sulfat und Perchlorat des Kupfers im Ultraviolett aufgefunden<sup>1)</sup> derart, daß das Perchlorat besonders in hohen Konzentrationen wesentlich geringer als das Sulfat absorbiert und sich die Abweichungen vom BEERSCHEN Gesetz beim Perchlorat erst bei wesentlich höheren Konzentrationen zeigen als beim Sulfat. In Abb. 10 sind unter IIIa Messungen an verdünnten Lösungen des  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  wiedergegeben; die auch hier wohl vorhandenen Abweichungen vom BEERSCHEN Gesetz sind mit Hilfe der verwendeten spektralphotometrischen Methode nicht mit Sicherheit festzustellen, bei wesentlich größeren Konzentrationen (Kurve IIIb und c) werden diese Abweichungen aber deutlich. Wie die Kurven IIa—c erkennen lassen, weicht das Sulfat des Kupfers in entsprechenden Konzentrationen wesentlich stärker vom BEERSCHEN Gesetz ab als das Perchlorat. Zur Erklärung dieses Verhaltens könnte man geltend machen, daß die Tendenz zur Komplexbildung beim Perchlorat wesentlich geringer ist als beim Sulfat, woraus sich das normalere Verhalten des Cupriperchlorats erklären würde. Vielleicht handelt es sich auch hier nicht um einen rein chemischen Effekt; es wäre möglich, daß die Absorption des Kations insofern durch die Natur des Anions mitbedingt wird, als dieses unter Umständen auch auf das Kation deformierend wirken kann<sup>2)</sup>. Daß im Falle des Perchlorations dieser „Störungseffekt“ kleiner ist als bei anderen Ionen, dürfte mit dem besonderen Bau dieses Ions in Verbindung stehen, in dem die Sauerstoffatome mit dem Chloratom in besonders fester Bindung stehen, worauf auch die refraktometrischen Verhältnisse hinweisen<sup>3)</sup>. Auf das normalere Verhalten der Perchlorate wird noch weiter (s. S. 58) zurückzukommen sein.

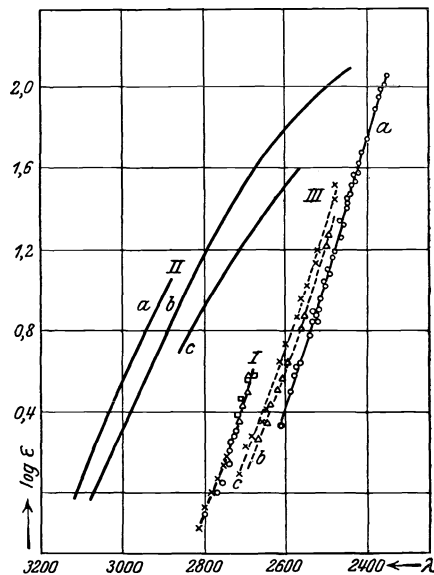


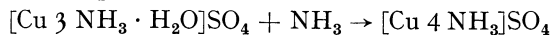
Abb. 10. I.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Krystall. Schichtdicken:  $d=0,0935$  cm  $\times$ ,  $d=0,0385$  cm  $\square$ ,  $d=0,0795$  cm  $\circ$ ,  $d=0,040$   $\triangle$ . II.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , a) 1,0, b) 0,1, c) 0,01 mol. III.  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ . a)  $c=0,226$ ,  $c=261$ ,  $c=0,026$ ,  $c=0,009$   $\circ$  b)  $c=1,041$   $\triangle$ ,  $c=3,67$ ,  $c=3,56$  mol  $\times$ .

<sup>1)</sup> H. LEY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 173, S. 287. 1928.

<sup>2)</sup> Kation nicht edelgasähnlich.

<sup>3)</sup> Siehe besonders K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

d) In diesem Zusammenhange ist auf einen Effekt hinzuweisen, den WEIGERT<sup>1)</sup> bei dem Cupritetramminkomplex beobachtete. Nach HANTZSCH<sup>2)</sup> sollte der Komplex  $[\text{Cu } 4 \text{ NH}_3] \text{SO}_4$  schon bei verhältnismäßig geringem Überschuß an Ammoniak optisch konstant sein, später zeigte WEIGERT, daß mit Erhöhung der Ammoniakkonzentrationen (7–300 Mol  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol  $\text{CuSO}_4$ ,  $c = 0,033$  mol) noch bedeutende Änderungen in der Extinktion im langwelligen Teile des Spektrums auftreten, die im wesentlichen in einer allmählichen Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen bestehen. Wäre diese durch eine chemische Reaktion, etwa eine allmähliche Umwandlung eines Aquoammin in einen Tetramminkomplex:



bedingt, so sollte nach Analogien (vgl. S. 65) eine Verschiebung des Maximums nach kurzen Wellen stattfinden. WEIGERT erklärt die Rotverschiebung im Sinne des von ihm ersonnenen Absorptionsmechanismus (s. S. 16); das für die Absorption in diesem Falle maßgebende System ist: unveränderter, also nicht im Zerfall begriffener Komplex  $[\text{Cu } 4 \text{ NH}_3] \text{SO}_4$ , überschüssiges  $\text{NH}_3$ , wobei das Kupferatom als Elektronengeber und das Ammoniakmolekül als Elektronenfänger fungiert; durch Vergrößerung der Konzentration des Ammoniaks muß zwangsläufig eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen eintreten. Nun ist zu beachten, daß zugleich mit dieser Rotverschiebung eine erhebliche Änderung der Absorption im Ultraviolett einhergeht, die darin besteht, daß mit steigender Ammoniakkonzentration eine vorhandene Bandenabsorption unter Abnahme der Extinktion allmählich in kontinuierliche Absorption übergeht<sup>3)</sup>. Das spricht dafür, daß außer dem von WEIGERT beschriebenen Effekt noch eine konstitutive Änderung des Systems (Bildung eines neuen Komplexes  $[\text{Cu } 4 \text{ NH}_3]$  oder eines analogen mit 6 Molekülen  $\text{NH}_3$ ) vor sich geht.

Tabelle 24. Mol. Extinktionskoeffizienten  
 $[\text{Co } 6 \text{ NH}_3] \text{Cl}_3$  0,06 mol.

$\lambda$	Salz allein $\epsilon$	Salz + 7 mol $\text{NH}_3$ $\epsilon$	Salz + 0,5 mol KCl $\epsilon$
644	0,40	0,42	0,39
613	0,58	0,60	0,56
587	0,87–0,90	0,93	0,87
577	1,08	1,12	1,03
546	5,02	5,07	5,04

Übrigens tritt bei einem stabilen, d. h. nicht im Dissoziationszustande befindlichen Komplex:  $[\text{Co } 6 \text{ NH}_3] \text{Cl}_3$  der von WEIGERT beschriebene Effekt nicht oder doch nur undeutlich auf. Die Extinktionskoeffizienten in rein wäßriger Lösung ( $c = 0,06$  mol) und bei Gegenwart von 7 mol  $\text{NH}_3$  und 0,5 mol

KCl, d. h. von über 100 bzw. 8 Molen  $\text{NH}_3$  bzw. KCl, sind bis auf die Versuchsfehler identisch<sup>4)</sup>.

### 16. Abhängigkeit der Absorption von nichtabsorbierenden Zusätzen.

Neuerdings ist die Frage wiederholt geprüft, inwieweit die Absorption eines Systems beeinflusst wird von der Anwesenheit anderer in dem betreffenden Wellenlängenbereich nicht absorbierender Zusätze, insbesondere von Salzen in wäßriger Lösung. Da durch den Salzzusatz die Natur des Lösungsmittels durchgreifend verändert wird, kann man obige Frage als einen Spezialfall der Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Medium auffassen. Die ersten systematischen Versuche sind von v. HALBAN und EBERT<sup>5)</sup> an Lösungen von Nitraten

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, Chem. Ber. Bd. 49, S. 1529. 1916; ZS. f. phys. Chem. Bd. 101, S. 414. 1922.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH, ZS. f. Elektrochem. Bd. 18, S. 470. 1912.

<sup>3)</sup> H. LEY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 377. 1927.

<sup>4)</sup> E. LOHMANN, Dissert. Münster 1927.

<sup>5)</sup> H. v. HALBAN u. L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 112, S. 321. 1924.



sowie von Di- und Trinitrophenolaten angestellt. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Resultate wurden mit Hilfe einer lichtelektrischen Anordnung unter Benutzung der lichtstarken Quecksilberlinien gewonnen, die Zahlen bedeuten Molarextinktionen.

Tabelle 25.  
Natriumpikrat  $c = 4,89 \cdot 10^{-6}$  (= P) mit verschiedenen Zusätzen.

$\lambda$	P (allein)	P + NaCl 1 mol	P + NaCl 2 mol	P + KCl 1 mol	P + KCl 2 mol
436	4158	4454	4875	4697	5126
405	8760	8780	9082	8870	9042
366	12800	12750	12590	12820	12900
334	11020	10800	10390	10500	10290
313	7788	7652	7494	7580	7387

Ferner wurde mit Hilfe des Spektralphotometers von KÖNIG-MARTENS bei  $\lambda = 436 m\mu$  der Einfluß von Zusätzen auf die Absorption des Natriumpikrats untersucht; die Konzentration des letzteren betrug bei allen Versuchen  $c = 9,891 \cdot 10^{-5}$ , die Molarextinktion der rein wäßrigen Lösung des Pikrats ist 4156.  $\Delta \epsilon$  sind prozentische Änderungen. Noch größer waren die Erhöhungen der  $\epsilon$ -Werte in einer methyllalkoholischen Lösung des Natriumpikrats durch zugesetzte Elektrolyte (NaBr, NaOCH<sub>3</sub>).

Tabelle 26.

Zusatz	Konzentration	$\epsilon$	$\Delta \epsilon$	Zusatz	Konzentration	$\epsilon$	$\Delta \epsilon$
NaCl	1 mol	4490	+ 8	CaCl <sub>2</sub>	0,5 Mol	4470	+ 5,1
NaCl	2 „	4938	+ 19	CaCl <sub>2</sub>	1 „	5030	+ 21
KCl	1 „	4772	+ 15	CaCl <sub>2</sub>	1,5 „	5389	+ 30
KCl	2 „	5280	+ 27	CaCl <sub>2</sub>	3 „	6563	+ 58
NaBr	2 „	5293	+ 27	BaCl <sub>2</sub>	0,5 „	4988	+ 20
KBr	2 „	5432	+ 30,5	BaCl <sub>2</sub>	1 „	5645	+ 35,6
NaNO <sub>3</sub>	1 „	4803	+ 15,5				
NaNO <sub>3</sub>	2 „	5238	+ 26				
NaNO <sub>3</sub>	4 „	6043	+ 45				
NaNO <sub>3</sub>	6 „	6565	+ 58				

Danach besteht der Effekt durchwegs in einer teilweise beträchtlichen Vergrößerung der Molarextinktionen, nur La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wirkt in entgegengesetzter Richtung. Vergleicht man die Effekte bei Kalium- und Baryumchlorid, so macht sich ein Einfluß der Wertigkeit des Kations bemerkbar, ferner zeigt sich, daß zwischen ionengleichen und ionenfremden Zusätzen kein wesentlicher Unterschied besteht. Auch das dem Nitration eigene Band bei 300 m $\mu$  wird bei Gegenwart von konzentrierten Salzlösungen wie CaCl<sub>2</sub> u. a. verändert; neben einer feineren Modifikation in der Struktur der Bande konnte eine Verschiebung nach kürzeren Wellen festgestellt werden.

Derartige Salzeffekte haben ein theoretisches Interesse, weil sie sich kaum durch rein chemische Vorstellungen erklären lassen. v. HALBAN und EBERT führen sie auf Deformationserscheinungen zurück, die durch elektrische Felder in den Ionenlösungen auf die absorbierenden Anionen ausgeübt werden. Die Bedeutung derartiger, von STARK, DEBYE und anderen zuerst erkannten Deformationsprozesse für physico-chemische Vorgänge ist besonders von FAJANS<sup>1)</sup> betont worden.

Je nachdem die Anionen leichter oder schwerer deformierbar sind, werden die Effekte größer oder kleiner sein. Daß hier elektrische Feldwirkungen in Frage kommen, wird auch aus dem Grunde wahrscheinlich, weil in einem Medium

1) K. FAJANS vgl. S. 13.

mit geringerer Dielektrizitätskonstanten wie Methylalkohol infolge der hier größeren Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen größere Salzeffekte beobachtet wurden.

SCHEIBE<sup>1)</sup> hat eingehende Versuche über die Beeinflussbarkeit des Jod- und Nitrations durch Elektrolyte angestellt. Das Band des Jodions (KJ) liegt in wässriger Lösung bei  $\lambda = 2273 \text{ \AA}$ ; durch zugesetzte Kationen in größerer Konzentration verschiebt sich die Bande nach Ultraviolett (s. Abb. 14):

Lage des Bandes	in 9 n CaCl <sub>2</sub>	bei 2200 Å	} log $\epsilon_{\max}$ erniedrigt
" "	in 9 n MgCl <sub>2</sub>	" 2200 Å	
" "	(in 4,64 n CaCl <sub>2</sub>	" 2230 Å	log $\epsilon_{\max}$ 4,06
" "	in 4,64 n MgCl <sub>2</sub>	" 2230 Å	log $\epsilon_{\max}$ 4,00
" "	in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	" 2190 Å	log $\epsilon_{\max}$ 4,03

Die Normalität  $n$  bezieht sich auf das Anion. Die Jodionen stehen unter dem Einfluß der hydratisierten Kationen Ca<sup>++</sup> sowie von Komplexionen (CaCl)<sup>+</sup> u. a., ferner unter der Einwirkung der durch die vorhandenen Elektrolyte polarisierten

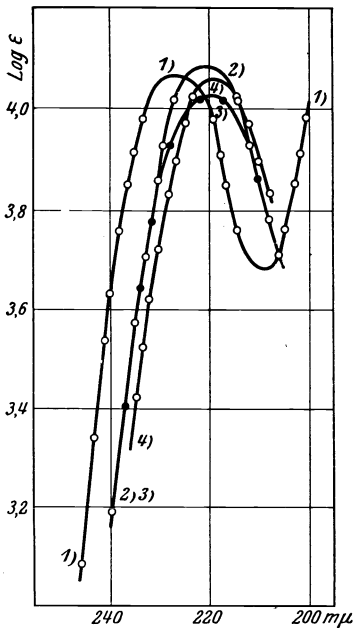


Abb. 14. Kaliumjodid: 1. in H<sub>2</sub>O, 2. in 9 n CaCl<sub>2</sub>, 3. in 9 n MgCl<sub>2</sub>, 4. in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Wassermoleküle. Da hier ein Ionenchromophor von eindeutiger Ladung vorliegt, läßt sich der Effekt folgendermaßen charakterisieren: Das Band eines negativ geladenen Chromophors wird durch positive Felder (Kationen) nach kürzeren Wellen verschoben.

Beim NO<sub>3</sub> liegen die Verhältnisse komplizierter; außer dem längst bekannten Band bei 302 mμ (log  $\epsilon_{\max}$  : 0,8 – 0,9,  $c \approx 0,3$ ) fand SCHEIBE noch ein zweites kurzwelliges Band bei 193 mμ (log  $\epsilon_{\max}$  ca. 4,08). Diese beiden Banden werden nun durch Ionen in verschiedener Weise beeinflußt. Die Bande 302 mμ wird durch Kationen nach Ultraviolett verschoben, MgCl<sub>2</sub> (5 n) verschiebt ca. 20 Å, MgCl<sub>2</sub> (7,6 n) ca. 40 Å, CaCl<sub>2</sub> (5 n) und SrCl<sub>2</sub> (5 n) verschieben stärker ca. 70 bzw. 110 Å, Wechsel der Kationen bringt somit wechselnde Effekte hervor, die Anionen sind ohne merklichen Einfluß. Das Nitratband 302 mμ verhält sich somit dem J'-Band analog. Demgegenüber wird Band 193 mμ durch Kationen kaum verändert, während ein Wechsel der Anionen Cl' → Br' eine Verschiebung dieser Bande nach Rot hervorbringt. Auf Grund der verschiedenen Verschieblichkeit der beiden Bänder wird der Versuch gemacht, diesel-

ben verschiedenen Elektronengruppen des NO<sub>3</sub>-Komplexes zuzuordnen.

In großem Umfange haben v. HALBAN und EISENBRAND<sup>2)</sup> den Einfluß von Salzen auf die Absorption der Nitratbande 303 mμ gemessen. Zur Untersuchung gelangten ultraviolett-durchlässige Kationen der drei ersten Gruppen des periodischen Systems in einem größeren Konzentrationsbereiche. Selbst Alkali-metallionen zeigten sich wirksam, und zwar verschieben Na', Li', H' nach kurzen, Cs', Rb', K' nach langen Wellen (was mit Rücksicht auf den Befund SCHEIBES von Interesse ist), unter gleichzeitiger Verringerung des Maximums. Wesentlich größer sind die Effekte der zweiwertigen Ionen Ca'', Ba'' sowie des dreiwertigen La''' (s. folgende Tab.).

<sup>1)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 1321. 1926.

<sup>2)</sup> H. v. HALBAN u. J. EISENBRAND, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 401. 1928.

Tabelle 27.

$\lambda$	0,139 NO <sub>3</sub> BaCl <sub>2</sub> 3,4	0,100 NO <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub> 3,4	0,100 NO <sub>3</sub> Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 3,6	0,100 NO <sub>3</sub> Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 9,1	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6,92	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9,5	
334	—	—	—	—	0,411	—	Die Zahlen be- deuten log $\epsilon$
313	0,540	0,602	0,578	—	0,644	0,365	
303	0,852	0,833	0,832	0,513	0,833	0,720	
297	0,910	0,869	0,866	0,718	0,841	0,857	
289	0,920	0,851	0,841	0,917	0,761	0,955	
280	0,851	0,748	0,744	1,02	0,623	0,968	
265	0,348	0,431	0,414	0,780	0,241	0,738	
254	0,527	—	0,568	0,501	0,490	0,668	

Außer einer Ultraviolettverschiebung wird das Maximum, das stets erhalten bleibt, beträchtlich erhöht (vgl. Abb. 12). Zur Prüfung des Anioneneinflusses

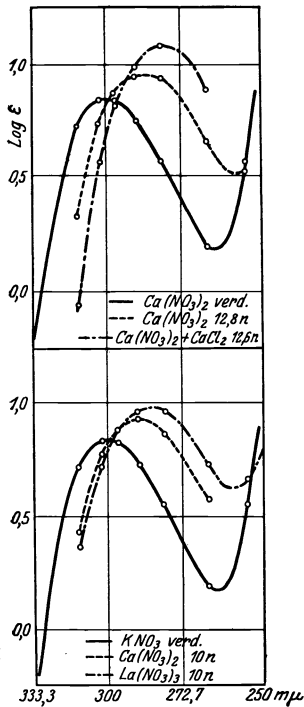


Abb. 12.

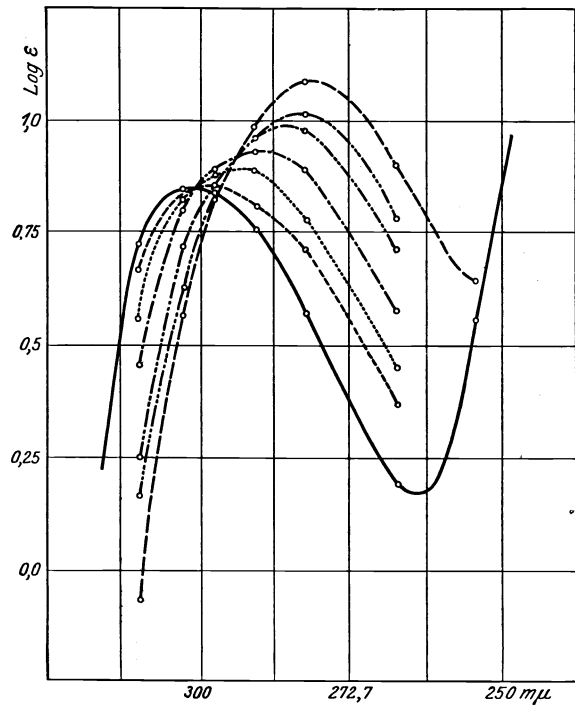


Abb. 13. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.  
 — verdünnt, - - - 2 n CaCl<sub>2</sub>, ..... 4 n CaCl<sub>2</sub>,  
 - · - · - 6 n CaCl<sub>2</sub>, ······ 8 n CaCl<sub>2</sub>, ······ 10 n CaCl<sub>2</sub>,  
 - - - - - 12,6 n CaCl<sub>2</sub>.

wurde u. a. ein Vergleich zwischen der Wirkung einer Konzentrationssteigerung bei Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> einerseits und eines Zusatzes von CaCl<sub>2</sub> zu Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> andererseits angestellt. Hier ergab sich, daß auf gleiche Ca<sup>++</sup>-Konzentrationen bezogen, das Spektrum der Kalziumchloridlösungen sich von dem der verdünnten reinen Nitratlösung viel stärker unterscheidet als das der konzentrierten Kalziumnitratlösung. Jeder konzentrierten Kalziumnitratlösung läßt sich eine verdünnte Lösung von Kalziumnitrat in Kalziumchlorid zuordnen, die innerhalb der Versuchsfehler das gleiche Spektrum besitzt; z. B. entspricht einer 6 n-CaCl<sub>2</sub>-Lösung eine 10 n-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung. Man hätte erwarten können, daß bei konstanter hoher Ca<sup>++</sup>-Konzentration das BEERSche Gesetz in Gemischen von

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaCl}_2$ -Lösungen gelten müßte, wegen des genannten Anioneneinflusses ist das aber nicht der Fall.

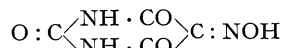
Was die Deutung dieser Tatsachen betrifft, so halten die Autoren an der früheren Annahme fest, daß die Salzeffekte als Äußerungen der Deformation des  $\text{NO}_3$ -Ions aufgefaßt werden müssen, zur Erklärung der feineren optischen Änderungen in den Lösungen sind sie aber gezwungen, noch eine zweite Form mit anderem Absorptionsvermögen anzunehmen. Das Wesentliche ist somit die Annahme, daß es sich nicht um kontinuierliche Veränderungen der einzelnen Moleküle oder Ionen handelt, sondern um eine Verschiebung in den relativen Anteilen verschiedener diskreter Formen, die eine ist das Ion  $\text{NO}_3'$ , die andere ein Molekül, das sowohl  $\text{NO}_3$  als auch das betreffende Kation enthält. Für das Vorhandensein diskreter Formen sprechen folgende Tatsachen: 1. daß die durch verschiedene Kationen bewirkten Veränderungen im Spektrum nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden sind, 2. daß bei gleichem Kation und verschiedenen Anionen sich der Effekt nur quantitativ ändert, 3. daß innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches die Extinktionskurven durch einen gemeinsamen Schnittpunkt gehen (Abb. 13); sicher ist das bei  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{HNO}_3$ , bei den Alkalinitraten sind die Effekte zu klein. Wie WEIGERT<sup>1)</sup> nachgewiesen, ist das Auftreten derartiger Schnittpunkte charakteristisch für Gleichgewichtssysteme aus zwei verschiedenen Formen.

Aus 1. und 2. ist zu schließen, daß bestimmte neue absorbierende Teilchen gebildet werden, deren Natur bei gegebenem Anion durch das Kation bestimmt wird; diese neuen Gebilde stehen in ihrem optischen Verhalten dem  $\text{NO}_3$ -Ion sehr nahe, da das Maximum der Kurve erhalten bleibt, sie unterscheiden sich

grundsätzlich von den später zu erwähnenden (s. S. 79) homöopolaren Salpetersäureestern, in deren Extinktionskurve nur ein flacher Wendepunkt angedeutet ist.

Die in konzentrierter Lösung anzunehmende neue Form ist möglicherweise vergleichbar der im Kristallgitter vorhandenen Form des Nitrats<sup>2)</sup>.

Es ist von weitgehendem Interesse, daß sich hinsichtlich der Absorptionsbeeinflussung durch Salzzusatz das wesentlich komplizierter gebaute und im Sichtbaren absorbierende Ion der Violursäure:



dem Nitration analog verhält. Die dunkelrote Lösung des Ammoniumviolurats erleidet durch Zusatz von viel Kalziumchlorid einen Farbumschlag nach Gelb, dem in der Absorptionskurve eine Verschiebung des für das Violuration charakteristischen Bandes bei  $\sim 520 \text{ m}\mu$  nach kurzen Wellen entspricht. Wie Abb. 14 erkennen läßt, ist die Art der Verschiebung derjenigen des Nitration äußerst ähnlich. In anderem Zusammenhang wird auf diesen Effekt später zurückzukommen sein.

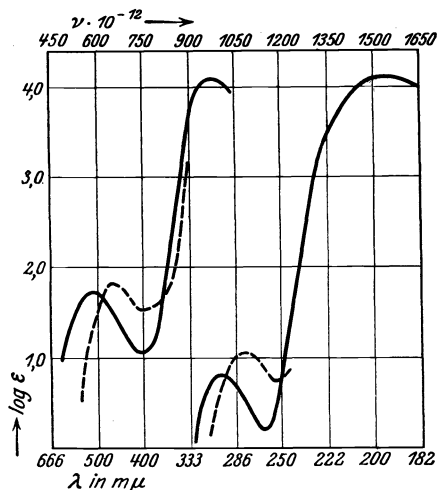


Abb. 14.

— K-Violurat verd.      - · - · - KNO<sub>3</sub> verd.  
 - - - K-Violurat +      ····· KNO<sub>3</sub> +  
 12 n CaCl<sub>2</sub>.            12 n CaCl<sub>2</sub>.

des bei  $\sim 520 \text{ m}\mu$  nach kurzen Wellen entspricht. Wie Abb. 14 erkennen läßt, ist die Art der Verschiebung derjenigen des Nitration äußerst ähnlich. In anderem Zusammenhang wird auf diesen Effekt später zurückzukommen sein.

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, Chem. Ber. Bd. 49, S. 1496. 1916; s. auch Optische Methoden der Chemie, S. 185. Leipzig 1927.

<sup>2)</sup> Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Absorption der im Kristallgitter festgelegten Ionen meist geringer als in Lösung ist (vgl. S. 8).

## Kapitel 2.

# Beziehungen zwischen Absorption und chemischer Konstitution

(unter besonderer Berücksichtigung der Lösungsspektren  
und des optischen Gebietes).

Von

**H. LEY**, Münster.

Mit 44 Abbildungen.

Dieser Abschnitt ist den speziellen Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution der Stoffe und ihren Absorptionsspektren gewidmet, wobei vorwiegend wieder Lösungsspektren und die Gebiete sichtbarer und ultravioletter Absorption berücksichtigt werden sollen. Bei der außerordentlich großen Zahl der zu den verschiedensten Zwecken spektroskopisch untersuchten Stoffe mußte eine Auswahl getroffen werden, und zwar in der Regel nach dem Prinzip besonderer Einfachheit im Bau der Stoffe und nach Möglichkeit auch der quantitativen Bestimmung der Absorption.

## A. Absorption von Stoffen vorwiegend polaren Charakters.

**1. Absorption der Kationen und Anionen.** Der Begriff des Chromophors hat sich an den organischen Verbindungen herausgebildet. Vor der Behandlung dieser möge zunächst das Wichtigste über die Absorption der einfachsten Kationen und Anionen sowie der Komplexverbindungen und Säuren mitgeteilt werden. Es soll in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß die Ionen, die man als die einfachsten anorganischen Chromophore bezeichnen könnte, in Lösung hydratisiert sind, etwa  $[\text{Me } n \text{ H}_2\text{O}]^{m+}$ ; in selteneren Fällen ist man über die Zahl der vom Ion addierten Wassermoleküle  $n$  orientiert<sup>1)</sup>.

1. Im sichtbaren Spektrum absorbierende Ionen treten zuerst in der vierten Periode des Systems auf; nach den Perioden und Ordnungszahlen sind es folgende Elemente, von denen sich farbige Ionen (oder richtiger Komplexionen) ableiten.

4. Periode . . . . .	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
Ordnungszahl . . . . .	22	23	24	25	26	27	28	29	
5. Periode . . . . .	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd				
Ordnungszahl . . . . .	41	42	44	45	46				
6. Periode . . . . .	Pr	Nd	Sm	Eu	Dy	Ho	Er	Tu	Cp
Ordnungszahl . . . . .	59	60	62	63	66	67	68	69	71
	Ta	Wo	Os	Ir	Pt	Au			
	73	74	76	77	78	79			
7. Periode . . . . .		U							
Ordnungszahl . . . . .		92							

<sup>1)</sup> Siehe hierzu H. G. GRIMM, Atombau und Chemie, Handb. d. Phys. Bd. XXIV, S. 466.

Diese Elemente befinden sich bekanntlich in den Minimis bzw. in der Nähe der Minima der LOTHAR MEYERSchen Atomvolumkurve, in der Regel findet sich die Ionenfarbe mit dem Paramagnetismus der Ionen vergesellschaftet<sup>1)</sup>, ferner treten die farbige Ionen liefernden Elemente stets in mehreren Oxydationsstufen auf.

Die Ursache für die Absorption im sichtbaren Spektrum sieht BOHR<sup>2)</sup> in einer gewissen Unsymmetrie des Elektronenaufbaues, die darin besteht, daß z. B. in der 4. Periode die Vollendung der Elektronengruppe der 3quantigen Bahnen unter dem gleichzeitigen Vorhandensein von Elektronen höherquantiger Bahnen vor sich geht; außer den äußeren bestehen noch innere Elektronengruppen mit gelockerten Elektronen, und bei der Strahlungsabsorption kommen gerade die Sprünge von und zu diesen inneren Bahnen in Frage.

2. Über die Absorption der Metallionen finden sich nur wenige Angaben vor. Für die Messung der Ionenabsorptionen eignen sich, besonders wenn es sich um größere Wellenlängegebiete handelt, vor allem die Perchlorate<sup>3)</sup>, da bei ihnen die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Absorption und Konzentration besonders klein sind, für verdünnte Lösungen sind z. B. auch die Sulfate und Salze mit anderen durchlässigen Anionen starker Säuren brauchbar. Im folgenden ist die Absorption einiger Salze kurz skizziert, aus der man Schlüsse auf die Ionenabsorption ziehen kann.

Über Alkalimetallsalze liegen Messungen von BRANNIGAN und MACBETH<sup>4)</sup> vor, die aber Bestimmungen von HANTZSCH<sup>5)</sup> zufolge durch die bei hoher Konzentration besonders ins Gewicht fallenden Verunreinigungen entstellt sind. Nach MÜLLER<sup>6)</sup> nimmt die Absorption der Salze mit steigender Ordnungszahl im allgemeinen zu, wie aus folgender Tabelle der  $\epsilon$ -Werte (0,5 mol. Lösungen für  $\lambda = 327 \text{ m}\mu$ ) hervorgeht.

Tabelle 1.

	Na	K	Rb	Cs
F	0,010	0,010	—	—
Cl	0,014	0,0145	0,034	0,015
Br	0,019	0,026	0,053	0,040
J	0,053		0,070	

$\lambda = 327 \text{ m}\mu$ ) hervorgeht.

NaJ gibt ein Maximum bei 3153, RbJ bei 3245 Å, CsCl zeigt ein schwaches Maximum bei 2945<sup>7)</sup>.

Ebenfalls weitgehend ultraviolett-durchlässig sind die Ionen

der Erdalkalimetalle, wie aus Messungen von v. HALBAN<sup>8)</sup> und SCHEIBE<sup>9)</sup> hervorgeht. Messungen von POOL<sup>10)</sup> sowie BRANNIGAN-MACBETH<sup>4)</sup> und GETMAN<sup>4)</sup>, die u. a. für  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  Maxima im Ultraviolett finden, dürften unsicher sein; vgl. hierzu VITERBI<sup>11)</sup>.

Von dreiwertigen Ionen sind  $\text{Al}^{+++}$  und  $\text{La}^{+++}$  weitgehend durchlässig, ebenso die Ionen der Metalle der zweiten Nebengruppe  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ . Merkuriperchlorat  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  absorbiert ähnlich wie das Chlorid im Gebiet 0,26—0,23  $\mu$  kontinuier-

<sup>1)</sup> Siehe G. JOOS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 85, S. 641. 1928.

<sup>2)</sup> N. BOHR, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. 1922; R. LADENBURG, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 262. 1920; Naturwissensch. Bd. 8, S. 6. 1920; s. auch F. EPHRAIM u. R. BLOCH, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2692. 1926.

<sup>3)</sup> H. LEY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 173, S. 287. 1928.

<sup>4)</sup> P. J. BRANNIGAN u. A. K. MACBETH, Journ. chem. soc. Bd. 109, S. 1277. 1916; s. auch F. H. GETMAN, Journ. phys. chem. Bd. 29, S. 853. 1925; vgl. dazu W. R. BRODE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 1877. 1926.

<sup>5)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 59, S. 1096. 1926.

<sup>6)</sup> L. A. MÜLLER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 82, S. 39. 1927.

<sup>7)</sup> Vgl. dazu W. R. BRODE, l. c. (wahrscheinlich sind die Maxima im mittleren Ultraviolett nur vorgetäuscht).

<sup>8)</sup> H. v. HALBAN u. J. EISENBRAND, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 401. 1928.

<sup>9)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2321. 1926.

<sup>10)</sup> G. M. POOL, Dissert. Utrecht 1925; ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 311. 1924.

<sup>11)</sup> E. VITERBI, Gazz. chim. ital. Bd. 57, S. 615. 1927.

lich, die Absorption nimmt mit abnehmender Wellenlänge stark zu. Merkurion (Merkuropchlorat  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ ) besitzt in verdünnter Lösung ein Band  $\lambda_{\text{max}} = 2375$ ,  $\log \epsilon_{\text{max}} = 4,20$ .

3. Von sonstigen Absorptionsdaten seien noch die der Salze des  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in wäßriger Lösung angeführt<sup>1)</sup>, die mit Ausnahme der Ferrisalze in erster Annäherung die Ionenabsorption des betreffenden Metallions wiedergeben, bei den Ferrisalzen wird diese durch die starke Hydrolyse der Salze verwischt.

$\text{CoCl}_2$	Maximum: $\lambda = 515 \text{ m}\mu$ $c = 0,361$ $\epsilon_{\text{max}} = 5,16$	R. A. HOUSTOUN u. A. R. BROWN, Proc. Roy. Soc. Edinburgh Bd. 31, S. 530. 1910/11.
$\text{CoSO}_4$	Maximum: $\lambda = 517 \text{ m}\mu$ $c = 0,306$ $\epsilon_{\text{max}} = 5,85$	
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Maximum: $\lambda = 517 \text{ m}\mu$ $c = 0,305$ $\epsilon_{\text{max}} = 5,23$	TH. DREISCH, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 714. 1927.
$\text{CoCl}_2^{2)}$ im Infrarot	Maxima: $\lambda = 1250$ $770 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}} = 2,67$ $0,40$ $c = 1,0$	
$\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ ( $\text{Co}^{\text{III}}$ -Ion)	Maxima: $\lambda = 612$ $400 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 1,62 ca. 1,7	J. TOPP, Dissert. Münster 1928.
$\text{CuSO}_4^{3)}$	Maximum: $\lambda = 820 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}} = 12,5$ $c = 1,0$	Messung von TH. DREISCH; siehe R. MECKE u. H. LEY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 111, S. 385. 1924.
$\text{NiSO}_4$	Maxima: 405 687 1210 $\epsilon_{\text{max}}$ 7,8 2,04 2,00 $c$ 0,35	R. A. HOUSTOUN, Proc. Roy. Soc. Edinburgh Bd. 31, S. 538. 1910 bis 1911.
$\text{NiCl}_2$	Maxima: 405 690 1210 $\epsilon_{\text{max}}$ 7,44 1,95 2,00 $c$ 0,757	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Maxima: 405 695 1210 $\epsilon_{\text{max}}$ 8,80 1,87 2,00 $c$ 0,52	
$\text{NiCl}_2$ im Infrarot	Maxima: $720 \text{ m}\mu$ $1200 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}}$ 1,25 2,65 $c = 1,0$	TH. DREISCH, l. c.
$\text{FeCl}_3$	Max. $\lambda = 788 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}} = 0,49$ Min. $\lambda = 653 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{min}} = 0,19$	J. S. ANDERSON, Proc. Roy. Soc. Edinburgh Bd. 33, S. 35. 1913. Infolge Hydrolyse äußerst starke Ab- weichung von BEERS Gesetz
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Max. $\lambda = 837 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}} = 0,64$ Min. $\lambda = 653 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{min}} = 0,21$	
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Max. $\lambda = 790 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}} = 0,5$ Min. $\lambda = 582 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{min}} = 0,17$	
$\text{FeCl}_2$	Max. $\lambda = 1020 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}} = 1,04$ Min. $\lambda = 562 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{min}} = 0,063$	
$\text{FeSO}_4$	Max. $\lambda = 1040 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}} = 1,64$ Min. $\lambda = 582 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{min}} = 0,054$	J. S. ANDERSON, l. c. $c = 1,0$ Werte etwas un- sicher wegen An- wesen- heit von Ferra- salz
$\text{FeSO}_4^{4)}$ im Infrarot	Maxima: $1070 \text{ m}\mu$ $950 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{\text{max}}$ 1,74 1,86	TH. DREISCH, l. c.

<sup>1)</sup> Neue Messungen an Alkali-, Silber- und Kupfersalzen von H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 1. 1929 konnten nicht mehr berücksichtigt werden.

<sup>2)</sup> Vgl. H. C. JONES u. J. S. GUY, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 594. 1914; W. W. COBLENTZ, Scient. Pap. Bureau of Stand. 1918, Nr. 325.

<sup>3)</sup> Siehe auch W. W. COBLENTZ, Bull. Bureau of Stand. Bd. 7, S. 658. 1911.

<sup>4)</sup> Siehe auch W. W. COBLENTZ, Scient. Pap. Bureau of Stand. 1918, Nr. 325.

4. Von Interesse sind noch Beziehungen zwischen Absorption und Wertigkeit, über die allerdings noch keine systematischen Untersuchungen vorliegen<sup>1)</sup>. Es scheint, als ob das niederwertige Ion im Ultraviolett stets schwächer absorbiert als das höherwertige, sicher ist das für  $\text{Fe}''$  und  $\text{Fe}'''$ ,  $\text{Co}''$  und  $\text{Co}'''$ ,  $\text{Pb}''$  und  $\text{Pb}'''$ ,  $\text{Mn}''$  und  $\text{Mn}'''$  und einige andere der Fall<sup>2)</sup>.

Doch ist hier zweierlei zu beachten, 1. daß es sich hier um koordinativ gesättigte Ionen der beiden Wertigkeitsstufen handelt, also z. B.  $[\text{Co } 6 \text{ H}_2\text{O}]''$  und  $[\text{Co } 6 \text{ H}_2\text{O}]'''$  und 2. daß die spektralen Beziehungen zwischen den Ionen verschiedener Wertigkeit bisweilen nicht einfacher Natur sind, etwa derart, daß sich das Spektrum des höherwertigen Ions aus dem des niederwertigen durch eine Verschiebung nach längeren Wellen ableitet; vielmehr unterscheiden sich die Spektren der Ionen (wie des  $\text{Co}''$  und  $\text{Co}'''$ ) durch charakteristische neue Eigenfrequenzen.

In diesem Zusammenhange hat die Absorption des Merkurions ein Interesse, die in Form des Merkuropchlorats der Messung zugänglich ist<sup>3)</sup>. Wäre die Konstitution des Ions  $\text{Hg}'$ , so sollte man eine geringere Absorption erwarten als für  $\text{Hg}''$ ; tatsächlich absorbiert Merkuropchlorat aber wesentlich stärker als das Merkurisalz, was nicht mit der Formel  $\text{Hg}'$ , wohl aber mit der Komplexformel des Merkurions ( $\text{Hg} \cdot \text{Hg}''$ ) vereinbar ist. Immerhin ist bei derartigen Schlußfolgerungen noch Vorsicht geboten.

5. Über die Absorption wichtigerer Anionen seien folgende Angaben gemacht:  $\text{ClO}_4'$ ,  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{SO}_4'$  absorbieren bis etwa  $190 \text{ m}\mu$  sehr wenig, ebenso  $\text{Cl}'$ . Aus Dispersionsmessungen im Ultraviolett an vollständig dissoziierten Lösungen der Alkalichloride berechnet LÜBBEN<sup>4)</sup> mit Hilfe einer vereinfachten KETTELER-HELMHOLTZschen Formel die Eigenschwingung des  $\text{Cl}'$  zu  $165 \text{ m}\mu$ <sup>5)</sup>.

$\text{Br}'$	1. Band: $\lambda_{\text{max}}$ ca. 1900 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 4,08 2. „ bei kürzeren Wellen angedeutet	G. SCHEIBE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 497. 1928.
$\text{J}'$	1. „ $\lambda_{\text{max}}$ ca. 2273 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 4,06 $c = 0,004915$ 2. „ $\lambda_{\text{max}}$ ca. 1920 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 4,08	G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 1321. 1926 und l. c.
$\text{NO}_3'$	1. Band: $\lambda_{\text{max}}$ ca. 3030 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 0,833 $c = 0,04813$ 1. „ $\lambda_{\text{max}}$ ca. 3010 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 0,84 $c = 0,5$ 1. „ $\lambda_{\text{max}}$ ca. 3020 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 0,8 bis 0,9 $c = 0,290$ 2. „ $\lambda_{\text{max}}$ ca. 1936 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 4,08 $c = 0,290$	v. HALBAN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 112, S. 321. 1924. H. LEY u. F. VOLBERT, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 23, S. 41. 1924. G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 1321. 1926.
$\text{NO}_2'$	1. Band: $\lambda_{\text{max}}$ ca. 3660 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 1,345 $c$ (verdünnt)	H. v. HALBAN u. J. EISENBRAND, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 425 1928.
$\text{CrO}_4''$	1. Band: $\lambda_{\text{max}}$ ca. 3695 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 3,65 2. „ $\lambda_{\text{max}}$ ca. 2750 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 3,53 1. „ $\lambda_{\text{max}}$ ca. 3660 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 3,645 2. „ $\lambda_{\text{max}}$ ca. 2800 Å, $\log \epsilon_{\text{max}}$ ca. 3,517 $c = 0,00007403$ + 0,5 mol. KOH	Nach G. RÖSSLER, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2606. 1926. Nach H. v. HALBAN u. K. SIEDENTOPF, ZS. f. phys. Chem. Bd. 100, S. 208. 1922.

1) Siehe u. a. C. R. CRYMBLE, Proc. Chem. Soc. Bd. 27, S. 68. 1911.

2) Unveröffentlichte Beobachtungen.

3) H. LEY u. F. FISCHER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 82, S. 329. 1913.

4) C. LÜBBEN, Dissert. Rostock 1913 (Heydweiller).

5) Für  $\text{Br}'$  und  $\text{I}'$  berechnet LÜBBEN 185 bzw. 233  $\text{m}\mu$ .



**2. Salze und Pseudosalze.** Für die stark bzw. im Sinne der neuen Auffassung völlig dissoziierten Salze liegen die Absorptionsverhältnisse insofern einfach, als wenigstens für verdünnte Lösungen die Absorption des Salzes in erster Annäherung gleich der Summe der Absorptionen des Kations und Anions ist. Diese Einfachheit ändert sich bisweilen, wenn man von den stark dissoziierten zu den in Wasser wenig dissoziierten Verbindungen von Salzcharakter übergeht, die sich häufig auch in anderen Beziehungen, z. B. durch ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie durch Flüchtigkeit von den typischen Salzen unterscheiden. Bei diesen auch in elektrochemischer Beziehung sich abweichend verhaltenden Salzen treten bisweilen hinsichtlich der Absorption erhebliche Abweichungen von der Additivität (Ionenabsorption) auf. Die Verhältnisse lassen sich gut an den Salzen des zweiwertigen Quecksilbers erläutern<sup>1)</sup>, wo die Lichtabsorption weitgehend abhängig ist von der besonderen Art der Bindung. Es ist bekannt, daß sich zwischen bestimmten Metallen und gewissen Atomen oder Atomgruppen spezifische, besonders feste Bindungen herstellen, die nur geringfügige elektrolytische Dissoziation aufkommen lassen. In diesem Sinne wurde von einer spezifischen Atom- bzw. Radikalaffinität gesprochen, die auch die Lichtabsorption charakteristisch beeinflußt, so ist (im Ultraviolett) die Absorption des Systems  $\text{Hg}^{++} + 2 \text{J}'$  ( $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 + 2 \text{KJ}$ ) auch in verdünnten Lösungen wesentlich geringer als diejenige des  $\text{HgJ}_2$ <sup>2)</sup>.

Derartige Bindungen, die zu anomal dissoziierten Salzen (Pseudosalzen) von teilweise auch abnormer Farbe Veranlassung geben, sind in der folgenden Zusammenstellung gegeben:

Metall-Halogen:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$  —  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$ <sup>3)</sup> —  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{SnJ}_4$ .

Metall-Schwefel:  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , Hg-Sulfonate  $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{K})_2$ , Xanthogenate des Co, Ni u. a. ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{S}$ )<sub>2</sub>Me, Dithiokarbamate der Schwermetalle ( $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{S}$ )<sub>2</sub>Me<sup>4)</sup>.

Metall-Kohlenstoff:  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  u. a.

Metall-Stickstoff: Hg-Säureamide und -imide,  $\text{Hg}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$   
 $\text{Hg}(\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ , Pt-azetamid  $\text{Pt}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ <sup>5)</sup>.

Metall-Sauerstoff: Salze der Cu-oxysäuren u. a.<sup>6)</sup>.

Als charakteristisch für das Vorliegen eines Pseudosalzes wurde die auffällige Differenz zwischen den Dissoziationsgraden der Säure und des Salzes angesehen<sup>7)</sup> ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HSCN}$  äußerst stark,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  äußerst schwach dissoziiert). Neuerdings hat HANTZSCH<sup>8)</sup> versucht, ausgehend von seinen Ansichten über die Konstitution der Säuren, die Kriterien zur Erkennung von Pseudosalzen zu erweitern. Atomphysikalisch dürften sich allgemein starke Atomaffinitäten im Sinne von FAJANS<sup>9)</sup> durch Ionendeformationen erklären; in den Salzen wie  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  u. a. liegen wahrscheinlich Zwischenstufen zwischen

<sup>1)</sup> H. LEY u. K. SCHAEFER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 42, S. 690. 1903; daselbst weitere Literatur. Siehe auch E. WEITZ, Ann. d. Chem. Bd. 410, S. 139. 1903.

<sup>2)</sup> H. LEY u. W. FISCHER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 82, S. 329. 1913.

<sup>3)</sup> K. SCHAEFER u. F. HEIN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 100, S. 249. 1917.

<sup>4)</sup> Siehe u. a. M. DELÉPINE, Bull. Soc. Chim. (4) Bd. 8, S. 643. 1910; (4) Bd. 27, S. 470. 1920; A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 59, S. 793. 1926; daselbst weitere Literatur.

<sup>5)</sup> K. A. HOFMANN, Chem. Ber. Bd. 41, S. 312. 1908.

<sup>6)</sup> A. BYK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 61, S. 1. 1908; vgl. A. BYK und H. JAFFE, ZS. f. phys. Chem. Bd. 68, S. 323. 1910.

<sup>7)</sup> Zur Literatur s. H. LEY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 377. 1927.

<sup>8)</sup> A. HANTZSCH u. H. CARLSOHN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 160, S. 5. 1927.

<sup>9)</sup> K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923; K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

homöopolaren und heteropolaren Verbindungen vor, zwischen denen stetige Übergänge möglich sind.

Der Nachweis derartiger Zwischenstufen bei den Haloiden des zweiwertigen Quecksilbers sowie des Kadmiums und Zinks ist neuerdings SCHEIBE<sup>1)</sup> durch Absorptionsmessungen im kurzwelligem Ultraviolett gelungen. Die Alkyljodide zeigen ein Spektrum mit nur einem Bande, das bei Jodäthyl in Hexan bei ca.  $190\text{ m}\mu$  liegt und der typisch homöopolaren Bindung entspricht. Jodion hat zwei Absorptionsmaxima in Wasser bei  $225$  und  $192\text{ m}\mu$  (s. Abb. 1), die gleichen Banden finden sich in den undissoziierten heteropolaren Molekülen (Alkali- und Erdalkalijodide in Alkohol), es zeigt sich hier nur ein Lösungsmiteleinfluß, die Lage der Maxima bleibt auch bei hohen Konzentrationen erhalten. Demgegenüber sind die Banden der Jodide des Zinks, Kadmiums und Quecksilbers in äthylalkoholischer Lösung in der angegebenen Reihenfolge nach Rot verschoben und das langwellige Band besonders beim Quecksilberjodid stark erniedrigt (s. Abb. 2). Daß diese Spektren den undissoziierten Mole-

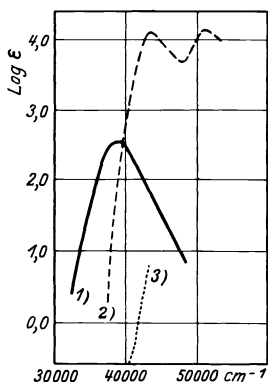


Abb. 1. 1) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in Hexan, 2) Jodion in Wasser. 3) KJ fest.

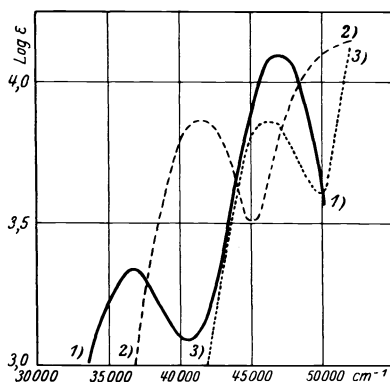


Abb. 2. 1) HgJ<sub>2</sub> in Äthanol, 2) CdJ<sub>2</sub> in Äthanol, 3) ZnJ<sub>2</sub> in Äthanol.

külen angehören, geht daraus hervor, daß in sehr verdünnten Lösungen des Zink- und Kadmiumjodids die gleich hohen Banden des Jodions auftreten, während bei Quecksilberjodid das Molekülspektrum mit der erniedrigten ersten Bande erhalten bleibt. Nimmt man nun an, daß die deformierende Wirkung des mit dem Jodion verbundenen Kations immer mehr zunimmt, so wäre ein kontinuierlicher Übergang vom Salz zum homöopolaren Ester denkbar, der sich optisch dadurch zu erkennen gibt, daß die Banden weiter nach Rot rücken und das erste Band mehr und mehr verringert wird, bis es im Ester schließlich verschwindet.

Analoge Verhältnisse sind schon früher von v. ANGERER und MÜLLER<sup>2)</sup> sowie von FRANCK und Mitarbeitern<sup>3)</sup> bei Alkalijodiden und Jodsilber im gasförmigen Zustande beobachtet. Der Dampf des Natriumjodids (Ionenverbindung) besitzt ein kontinuierliches Spektrum, das aus zwei Banden mit einem Abstand von  $8000\text{ cm}^{-1}$  besteht, während Jodsilber (das als Atomverbindung dem Jodalkyl vergleichbar ist) nur ein Band hat. FRANCK deutet das durch die Annahme einer zweifachen Zerlegung des Natriumjodids durch Aufnahme von Lichtenergie, nämlich 1. in Jodatom und Alkaliatom, 2. in angeregtes Jodatom im

<sup>1)</sup> G. SCHEIBE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 497. 1928.

<sup>2)</sup> E. v. ANGERER u. A. MÜLLER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 643. 1925; A. MÜLLER, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 39. 1927.

<sup>3)</sup> J. FRANCK, H. KUHN u. G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 155. 1927; J. FRANCK u. H. KUHN, ebenda Bd. 43, S. 164. 1927; J. FRANK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 120, S. 144. 1926.

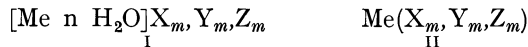
metastabilen Zustände und Alkaliatom, während bei Jodsilber nur ein Zerfall analog 2 möglich ist. Der gefundene Wert  $\Delta \frac{1}{\lambda}$  entspricht etwa der Energiedifferenz: stabiles-metastabiles Jodatomb.

Auf Grund dieser Tatsachen nimmt SCHEIBE auch bei den genannten Lösungsspektren des Jodions einen ähnlichen Elementarprozeß an, bei dem vorübergehend das Elektron des Jodions abgegeben wird, wobei Jodatomb und metastabiles Jodatomb zurückbleiben. Daß das kontinuierliche Spektrum des Jodions in Lösung als Elektronenaffinitätsspektrum aufzufassen ist, wurde von FRANCK und SCHEIBE<sup>1)</sup> energetisch begründet. Einen analogen photochemischen Dissoziationsprozeß kann man mit SCHEIBE auch für die Absorptionsbanden des Quecksilber- und Kadmiumjodids annehmen, bei denen ein ähnlicher  $\Delta \frac{1}{\lambda}$ -Wert beobachtet wird. Zur Erklärung der Erniedrigung des ersten Bandes bevorzugt SCHEIBE die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen einer heteropolaren (alkalijodidähnlichen) Form und einer homöopolaren Molekülform, dafür spricht u. a. die Erniedrigung des ersten Bandes beim Übergang des Merkurijodids von alkoholischer zu ätherischer Lösung. Möglicherweise ist aber auch nur eine Molekülart vorhanden, die in verschiedenen Deformationszuständen vorkommt.

**3. Salzhydrate und wasserfreie Salze.** Schließlich ist noch auf allfällige Unterschiede zwischen der Farbe der Salzhydrate, die als komplexe Aquoverbindungen aufzufassen sind, und der wasserfreien Salze hinzuweisen, Farbdifferenzen, die an den festen Zustand der Stoffe gebunden sind. Als Beispiele mögen folgende genannt werden:

1. [Cu 2 H <sub>2</sub> O]Cl <sub>2</sub> blau	CuCl <sub>2</sub> braun	4. [Cu 4 H <sub>2</sub> O]SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O blau	CuSO <sub>4</sub> weiß
2. [Cu 4 H <sub>2</sub> O]Br <sub>2</sub> blau	CuBr <sub>2</sub> schwarzbraun	5. [Ni 6 H <sub>2</sub> O]SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O grün	NiSO <sub>4</sub> gelb
3. [Cr 6 H <sub>2</sub> O]Cl <sub>3</sub> graublau	CrCl <sub>3</sub> rotviolett		

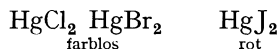
Während die Aquoverbindungen I nach dem früheren



annähernd farbgleich sind, weisen die wasserfreien Salze II häufig starke Unterschiede in der Farbe auf, was valenzchemisch auch verständlich ist, da aus den koordinativ gesättigten Komplexen stark ungesättigte Salze entstehen, die in der Regel den Charakter von Pseudosalzen haben. Derartige farbverschiedene Reihen, die in anderem Zusammenhange schon gestreift wurden, sind:

CuCl <sub>2</sub> braun	CuBr <sub>2</sub> schwarz	TiCl <sub>4</sub> farblos	TiBr <sub>4</sub> gelb	TiJ <sub>4</sub> rotbraun	
SnCl <sub>4</sub> weiß	SnBr <sub>4</sub>	SnJ <sub>4</sub> rot	BiCl <sub>3</sub> farblos	BiBr <sub>3</sub> gelb	BiJ <sub>3</sub> braunschwarz

FAJANS<sup>2)</sup> führt die Farbvertiefung in den Reihen auf eine Deformation des Anions zurück, die Deformierbarkeit nimmt zu in der Reihe Cl' → Br' → J'. Auch die häufig diskutierte Farbvertiefung bei den festen Salzen:



ist von MEISENHEIMER<sup>3)</sup>, der zuerst auf die Beziehung zwischen Farbe und Verzerrung der Elektronenbahnen hinwies, auf eine Deformationserscheinung

<sup>1)</sup> J. FRANCK u. G. SCHEIBE, ZS. f. phys. Chem. Bd. 139, S. 22. 1928.

<sup>2)</sup> K. FAJANS, I. c. S. 13.

<sup>3)</sup> J. MEISENHEIMER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 97, S. 304. 1921.

zurückgeführt. Nun ist festgestellt<sup>1)</sup>, daß die Lösungen in Methylalkohol, die einfache Moleküle  $\text{HgJ}_2$  enthalten, farblos sind, und falls man den im langwelligen Ultraviolett aufsteigenden Ast der Kurve berücksichtigt, bei ungefähr denselben Wellenlängen absorbieren wie der farblose Dampf des Merkurijodids<sup>2)</sup>, der ebenfalls unimolar ist. Dem Dampf- bzw. Lösungszustande entspricht wahrscheinlich die farblose Form des Quecksilberjodids, die TAMMANN<sup>3)</sup> unter bestimmten Bedingungen erhalten hat. Da das feste Jodid im ganzen Spektralgebiet außer im Rot und Gelb äußerst stark absorbiert, dürfte das feste rote Salz eine polymere Form des farblosen Jodids sein  $\text{Hg}[\text{Hg}_{n-1}\text{J}_{2n}]$ , was auch mit Rücksicht auf den Befund einleuchtet, daß die anionischen Komplexe wie  $[\text{HgJ}_4]''$  ( $\text{K}_2\text{HgJ}_4$  u. a.) äußerst stark absorbieren<sup>4)</sup>.

Den S. 63 vermerkten Farbunterschied zwischen  $\text{CuSO}_4$  und  $[\text{Cu } 4 \text{ H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  führt FAJANS<sup>5)</sup> ebenfalls auf eine Deformationserscheinung zurück, die blaue Farbe des Aquosalzes soll dadurch zustande kommen, daß die Elektronenhüllen des Wassers unter dem Einfluß des Cupriions eine Deformation erlitten haben, er vergleicht den Farbwechsel  $\text{CuSO}_4 \rightarrow [\text{Cu } 4 \text{ H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit der Farbvertiefung, die bisweilen in der Reihe der Halogenverbindungen  $\text{MeCl}$ ,  $\text{MeBr}$ ,  $\text{MeJ}$ , z. B. bei  $\text{AgCl} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{AgJ}$ , anzutreffen ist. Würde beim Farbwechsel  $\text{CuSO}_4 \rightarrow [\text{Cu } 4 \text{ H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  allein die Deformation des Wassers in Frage kommen, so sollte man erwarten, daß die Farbe des Tetramminkupri-komplexes  $[\text{Cu } 4 \text{ NH}_3]''$  von der des Aquokomplexes  $[\text{Cu } 4 \text{ H}_2\text{O}]''$  sich in ähnlicher Weise unterscheidet wie etwa die Farbe des Jodsilbers von der des Chlorsilbers, da auch die Elektronenhülle des Ammoniaks leichter deformierbar ist als die des Wassers. Tatsächlich findet man, daß zwar die Extinktion beim Ersatz der Wassermoleküle durch Ammoniak größer geworden, daß aber das Absorptionsband von  $0,82 \mu$  nach etwa  $0,63 \mu$  verschoben ist, also gerade in entgegengesetzter Richtung, und Ähnliches ist auch bei anderen Komplexen der Fall, bei denen stickstoffhaltige Gruppen mit dem Kupferatom in Nebervalenzaustausch stehen<sup>6)</sup>. Einfacher scheint die Deutung<sup>7)</sup>, daß die Farbänderung  $\text{CuSO}_4 \rightarrow [\text{Cu } 4 \text{ H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nicht eine Farbvertiefung, sondern eine Farberhöhung darstellt (indem das im äußersten Rot liegende Band des Aquokomplexes ins Infrarot gerückt ist), und daß die die Absorption im Rot erzeugenden Elektronen dem Cupriion bzw. -atom zugehören. Analog wäre die früher genannte Farbänderung bei der Anhydrierung des Nickelaquokomplexes zu deuten.

**4. Komplexsalze**<sup>8)</sup>. 1. Zu spektroskopischen Untersuchungen eignen sich besonders die stabilen WERNERSchen Komplexe  $[\text{Me R}_6]\text{X}_m$  und ihre vielgestaltigen Substitutionsprodukte. Daß konstitutive Änderungen in der ersten Sphäre erhebliche Änderungen in der Farbe hervorrufen, wurde schon von WERNER<sup>9)</sup> betont. Quantitativ ist der Einfluß verschiedener Gruppen bei

<sup>1)</sup> H. LEY u. W. FISCHER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 82, S. 329. 1913.

<sup>2)</sup> H. LEY, ZS. f. angew. Chem. Bd. 41, S. 845. 1928 (Auszug aus einem Vortrag).

<sup>3)</sup> G. TAMMANN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 109, S. 213. 1920.

<sup>4)</sup> Einen etwas anderen Standpunkt bezüglich der Konstitution des festen Mercurijodids vertritt A. HANTZSCH, ZS. f. phys. Chem. Bd. 134, S. 453. 1928.

<sup>5)</sup> K. FAJANS, l. c. S. 13.

<sup>6)</sup> Z. B. den Cuprisalzen der Aminosäuren, vgl. S. 71.

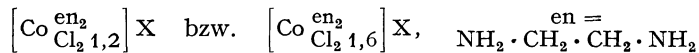
<sup>7)</sup> H. LEY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 173, S. 287. 1928.

<sup>8)</sup> Über den exakten spektroskopischen Nachweis von Komplexen der Silber- und Kupferhalogenide in den Lösungen der Alkalihalogenide s. die Arbeit von H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 1. 1929. Diese Komplexe [z. B. mit den Ionen  $(\text{AgJ}_2)'$ ,  $(\text{Ag}_2\text{J})'$  u. a.] sind die Ursache der für die optische Erregbarkeit maßgebenden Absorptionsbanden in den von POHL und Mitarbeitern untersuchten Alkalisalzphosphoren. Lit. s. bei FROMHERZ; die Arbeit konnte nicht mehr berücksichtigt werden.

<sup>9)</sup> A. WERNER, Ann. d. Chem. Bd. 386, S. 1, insbesondere S. 31. 1911.

Substitutionen in der inneren Sphäre: z. B.  $[\text{MeR}_6]\text{X}_3 \rightarrow [\text{MeR}_{6-m}\text{R}'_m]\text{X}_3$  von LUTHER und NIKOLOPULOS<sup>1)</sup> festgestellt. Der Eintritt von Cl an Stelle von  $\text{NH}_3$  verschiebt das Absorptionsmaximum um ca.  $50 \text{ m}\mu$  nach Rot und bewirkt anscheinend eine Verflachung, den gleichen Effekt hat der Ersatz von  $\text{NH}_3$  durch  $\text{H}_2\text{O}$ , doch ist die Verschiebung nur etwa halb so stark. Ebenfalls eine Rotverschiebung hat die Substitution von Cl durch Br im Gefolge. Ersatz von  $\text{NO}_3$  durch  $\text{H}_2\text{O}$ :  $[\text{Co } 5 \text{ NH}_3 \cdot \text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \rightarrow [\text{Co } 5 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  hat nur einen geringen Effekt, was schon WERNER<sup>2)</sup> betonte und mit der gleichartigen Bindung am Kobaltatom  $\text{Co} \dots \text{O} \cdot \text{NO}_2$ ,  $\text{Co} \dots \text{OH}_2$  erklärte. Substitution von  $\text{NH}_3$  durch  $\text{NO}_2$  verschiebt hingegen die Absorptionskurve erheblich nach Ultraviolett. Analoges gilt übrigens auch für vierzählige Zentralatome, wie Grenzabsorptionsmessungen an Kupferkomplexen gezeigt haben<sup>3)</sup>.

2. Einige allgemeine Gesichtspunkte zur Spektroskopie der Komplexverbindungen hat LIFSCHITZ<sup>4)</sup> aufgestellt. Die einfachsten Verhältnisse sind bei den koordinativ gesättigten Metallkomplexen  $[\text{MeR}_6]\text{X}_n$  zu erwarten, hier wird das Spektrum abhängig sein von der Natur des Zentralatoms, der koordinierten Moleküle, ihrer räumlichen Lage und Wechselwirkung. Bei den koordinativ gesättigten Komplexen des  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  beobachtet man im Gebiet zwischen  $0,8$  und  $0,2 \mu$  in wäßriger Lösung in der Regel 3 Banden, bei den Komplexen des  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Vd}^{\text{III}}$  ist die Zahl der Streifen geringer, und diese sind meistens verwaschener. Für die Komplexe der erstgenannten Metalle gilt etwa folgendes: das langwelligste Band scheint am meisten von der Natur des Zentralatoms, das nach kürzeren Wellen zu liegende von den koordinierten Gruppen abhängig zu sein, im kurzwelligsten Bande prägen sich die Einflüsse der in zweiter Sphäre befindlichen Gruppen aus. Optische Antipoden liefern völlig gleiche Spektren. Das Fehlen von allgemeinen Gesichtspunkten erklärt LIFSCHITZ dadurch, daß die koordinierten Gruppen nicht voneinander unabhängig sind, was besonders an Beispielen geometrisch-isomerer Kobaltisalze, etwa der violetten Violeo- und grünen Praseosalze,



anschaulich wird. Für andere Stereoisomere, wie die Flavo-(1,2)- und Croceo-(1,6)-Kobaltisalze  $[\text{Co } 4 \text{ NH}_3 \cdot 2 \text{ NO}_2]\text{Cl}$  sind die spektralen Unterschiede weniger groß<sup>5)</sup>.

Bei den WERNERSCHEN Komplexen wird, worauf SHIBATA<sup>6)</sup> hinwies, die Art der Absorption in erster Linie bedingt durch die Natur der Atome, die die Bindung zwischen dem Zentralatom und den koordinierten Gruppen besorgen (N, O, S u. a.); das geht u. a. aus der Ähnlichkeit der Spektren der Hexammin- und Hexanitrokobaltisalze hervor; die ersten und zweiten Bänder liegen bei vergleichbaren Wellenlängen<sup>7)</sup>:

	1. Band	2. Band
$[\text{Co } 6 \text{ NH}_3]\text{Br}_3 \dots$	$476 \text{ m}\mu$	$351 \text{ m}\mu$
$[\text{Co } 6 \text{ NO}_2]\text{K}_3 \dots$	$476 \text{ ,,}$	$357 \text{ ,,}$

<sup>1)</sup> R. LUTHER u. A. NIKOLOPULOS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 82, S. 361. 1913.

<sup>2)</sup> A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

<sup>3)</sup> Y. SHIBATA, Journ. Coll. Science Japan Bd. 41, S. 1. 1920.

<sup>4)</sup> J. LIFSCHITZ u. E. ROSENBOHM, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 19, S. 198. 1920; J. LIFSCHITZ, ZS. f. phys. Chem. Bd. 97, S. 1. 1921; Spektroskopie 1927, S. 228.

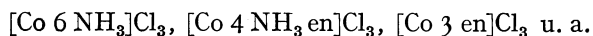
<sup>5)</sup> H. LEY u. H. WINKLER, Chem. Ber. Bd. 45, S. 372. 1912; A. PIUTTI, ebenda Bd. 45, S. 1830. 1912.

<sup>6)</sup> Y. SHIBATA, Coll. of Science Univ. Tokio Bd. 37, Art. 2. 1915.

<sup>7)</sup> Siehe hierzu den Befund von R. LUTHER und A. NIKOLOPULOS, Fußnote 1.

Wesentliche Unterschiede treten nur in der Intensität der zweiten Banden zutage; in beiden Fällen bilden Stickstoffatome die Verknüpfungspunkte zwischen dem Kobaltatom und den koordinierten Gruppen,  $\text{Co} \dots \text{NO}_2$ ,  $\text{Co} \dots \text{NH}_3$ , auf derartige Farbähnlichkeiten hat übrigens im Prinzip schon WERNER aufmerksam gemacht.

Geringe Farbveränderlichkeit, besonders im langwelligen Gebiete, bedingt auch der Ersatz koordinativ einwertiger durch zweiwertige Gruppen, z. B. von  $2 \text{NH}_3$  durch  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  wie in der Reihe



Bei bestimmtem Zentralatom und bestimmten koordinierten Gruppen kann übrigens das langwellige Band völlig verschwinden und der Komplex farblos erscheinen. Nach LIFSCHITZ ist das z. B. der Fall bei dem Hexazyankomplex des dreiwertigen Kobalts  $\text{K}_3[\text{Co } 6 \text{ CN}]$ , das Band ist schwach angedeutet bei Kaliumferrioxalat  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  und den Fluorkomplexen des dreiwertigen Eisens.

Von theoretischem Interesse ist ferner die Zuordnung der verschiedenen Absorptionsbanden zu bestimmten Elektronengruppen des komplexen Systems. Bei optisch aktiven Komplexen läßt sich dazu, wie LIFSCHITZ<sup>1)</sup> gezeigt hat, der normale bzw. anomale Verlauf der Rotationsdispersion des farbigen Komplexes verwenden, der in den einzelnen Absorptionsgebieten bisweilen charakteristisch verschieden ist. Ebenso wird man für den genannten Zweck unter Umständen auch die Beziehungen zwischen Absorption und photochemischer Wirksamkeit in den verschiedenen Absorptionsbereichen heranziehen können.

Systematische, meist qualitative Untersuchungen der Absorptionsspektren von WERNERSchen Komplexen sind außer in den schon genannten Arbeiten von LIFSCHITZ in folgenden Schriften enthalten:

H. S. FRENCH, Dissertation Zürich, Cr-Komplexe; A. GORDIENKO, Dissertation Zürich 1912, Co-Komplexe; C. SCHLEICHER, Dissertation Zürich 1921, Cr-, Co-Komplexe; Y. SHIBATA, Journ. Imp. Univ. Tokyo Coll. of Science Bd. 37, Art. 2. 1915; Bd. 37, Art. 8. 1916, Co-Komplexe; ebenda Bd. 41, Art. 6. 1920, Ammoniakate des Nickels, Chroms, Kupfers; K. MATSUNO, ebenda Bd. 41, Art. 10. 1921, Stereoisomere Aquotriammin- und Diamminkomplexe.

Absorptionsspektren komplexer Eisensalze sind in folgenden Arbeiten behandelt:

W. MANCHOT u. E. LINCKH, Konstitution und Absorptionsspektren der Ferro- und Kupristickoxydsalze, Chem. Ber. Bd. 59, S. 406. 1926; W. MANCHOT u. E. LINCKH, Konstitution und Absorptionsspektren der Schwefeleisen-Stickoxyd-Verbindungen, ebenda Bd. 59, S. 412. 1926; L. CAMBI u. L. SZEGÖ, Absorptionsspektren der Schwefeleisen-Stickoxyd-Verbindungen, Gazz. chim. ital. Bd. 57, S. 536. 1927; Atti R. Accad. Lincei Rend. (6) Bd. 4, S. 491. 1927; L. CAMBI u. L. SZEGÖ, Komplexe Zyanide des Eisens, ebenda (6) Bd. 5, S. 636. 1927; F. H. GETMAN, Kaliumferro- und Ferrizyanide. Journ. phys. chem. Bd. 25, S. 147. 1921; Bd. 32, S. 187. 1928.

**5. Komplexbildung bei Salzen seltener Erden.** Die Systematik der Absorptionsspektren von Salzen seltener Erden kann hier übergangen werden, zumal sich allgemeinere Gesichtspunkte von größerem Interesse nicht ergeben

<sup>1)</sup> J. LIFSCHITZ, ZS. f. phys. Chem. Bd. 105, S. 27. 1923; Bd. 114, S. 485. 1925; vgl. auch ds. Handb. Bd. XX, S. 953.

haben<sup>1)</sup>. Der Einfluß von Säuren mit gleichem Ion auf die Absorption der Salze seltener Erden ist wiederholt untersucht (s. die ältere Literatur bei KAYSER, ferner u. a. H. C. JONES u. W. W. STRONG, Amer. Chem. Journ. Bd. 43, S. 37, 97, 224. 1910), er besteht teils in einer Verbreiterung, teils in einer Verschiebung einzelner Banden und dürfte zum Teil auf der Bildung neuer Komplexe beruhen.

Der Einfluß eines gemeinschaftlichen Ions auf die Absorptionsspektren der Lösungen ist neuerdings von QUILL und SELWOOD<sup>2)</sup> gemessen mit dem Resultat, daß die Absorptionsspektren der Nitrate von Pr, Nd, Sa, Er durch Salpetersäure stark verändert werden, ohne daß sich darüber allgemeine Angaben machen ließen; noch stärkeren Einfluß als die Säure übt bei gleicher Konzentration Magnesiumnitrat aus, wahrscheinlich ist außer der Bildung eines neuen Ions noch eine Feldwirkung vorhanden. Die Nitrate der bunten und nichtbunten Erden wirken wie Magnesiumnitrat. Neodymnitrat gehorcht nicht dem BEERschen Gesetz, die Abweichungen sind ähnlich wie der durch Salpetersäure bewirkte Effekt.

In diesem Zusammenhange sollen noch Messungen von EPHRAIM<sup>3)</sup> und Mitarbeitern genannt werden, die die spektralen Änderungen bei der Bildung von festen Ammoniakaten und Hydraten der Salze mit Hilfe der Reflexionspektren untersuchten. Geht ein wasserfreies Salz des Praseodyms in das Ammoniakat über, so wird die Mehrzahl der Banden nach kurzen Wellen verschoben. Im sichtbaren Spektrum der Praseodymsalze werden vier Bandengruppen unterschieden, die im wasserfreien  $\text{PrCl}_3$  und im Oktammin  $\text{Pr} \cdot 8\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3$  vorhandenen stärksten Streifen sind folgende:

	I	II	III	IV
$\text{PrCl}_3$ . . . . .	594,5 $m\mu$	489 $m\mu$	475,2 $m\mu$	450,5 $m\mu$
$\text{Pr} \cdot 8\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3$ .	592 „	486,7 „	473,2 „	448 „

Es findet also durchschnittlich eine Verschiebung um 2  $m\mu$  nach Violett statt. Bei unvollständiger Sättigung mit Ammoniak tritt eine ungleichmäßige Veränderung der Bandenlage ein, im Pentammin haben die Banden I, III und IV ungefähr die gleiche Lage wie im wasserfreien Salz, während die Bande II noch mit der des Oktammins übereinstimmt. Im Monammin  $\text{Pr} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3$  hat eine Spaltung der Banden II und III stattgefunden, die mit der Bildung einer assoziierten Verbindung mit zwei verschieden gebundenen Pr-Atomen:  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_2](\text{PrCl}_6)$  in Beziehung gebracht wird. Eine ähnliche Violettverschiebung beobachtet man bei der Bildung der Hydrate der Praseodym-

halogenide, wie das aus der nebenstehenden Tabelle für das Jodid hervorgeht ( $m\mu$ ).

Tabelle 2.

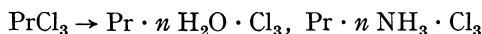
	I	II	III
$\text{PrJ}_3$ . . . . .	456,3	482,1	495,9
$\text{PrJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	448,4	473,7	485,5
$\text{PrJ}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	445,2	470,8	484,5
$\text{PrJ}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O}$ (Lösung)	443,9	468,9	482,0

<sup>1)</sup> Außer den bei H. KAYSER, Spektroskopie, Bd. III, genannten Arbeiten und denjenigen von H. C. JONES und Mitarbeitern (s. ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 351. 1910) sei noch auf folgende Untersuchungen über Spektren seltener Erden hingewiesen: J. H. GARDNER, Journ. chem. soc. 1926, S. 1518, Absorptionsbanden seltener Erden im Ultraviolett (Nitrate des Pr, Nd, Sa, Eu, Er); L. F. YNTEMA, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 45, S. 907. 1923, Ausmessung der sichtbaren Banden der Chloride von Pr, Nd, Sa, Dy, Ho, Er, Thu nach der Grenzabsorptionsmethode; es wird eine quantitative Bestimmungsmöglichkeit nach Art der Restlinienmethode angegeben. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der wichtigeren Literatur bis 1920.

<sup>2)</sup> L. L. QUILL, P. W. SELWOOD u. B. S. HOPKINS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2929. 1928.

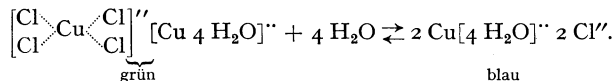
<sup>3)</sup> F. EPHRAIM u. R. BLOCH, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2692. 1926; Bd. 61, S. 65 u. 72. 1928.

Zur Deutung dieser Erscheinungen stellen sich die Autoren auf den Standpunkt BOHRs, daß sich die Farbe der sog. bunten Erden durch Elektronensprünge zwischen den nicht aufgeföüllten Elektronenniveaus erklärt, und machen die Annahme, daß die Verbindungsbildung, etwa

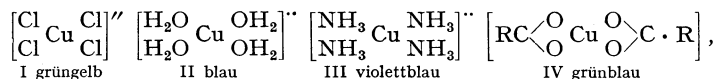


von einer Kompression des Atoms begleitet ist, wodurch die Elektronenniveaus näher zum Kern rücken; da unter diesen Umständen die zur Abtrennung des Elektrons erforderliche Energie größer wird, rücken die Banden nach kürzeren Wellen. Die Farbänderung ist somit durch eine Deformation des Kations bedingt, die hier in einer Kompression besteht. Da in wäßriger Lösung die Affinitätsbetätigung besonders groß ist, muß auch die Kompression und damit die Violettverschiebung extrem groß sein. In der Reihe der Halogenverbindungen  $\text{PrJ}_3 \rightarrow \text{PrBr}_3 \rightarrow \text{PrCl}_3 \rightarrow \text{PrF}_3$  nimmt die Violettverschiebung zu; die Lage der ersten Banden sind:  $\text{PrJ}_3$  456,5 —  $\text{PrBr}_3$  453,2 —  $\text{PrCl}_3$  450,3 —  $\text{PrF}_3$  442,5; damit steht in Übereinstimmung, daß die bei der Bildung der Halogenverbindungen aus den Elementen erfolgende prozentuale Kontraktion vom Fluorid zum Jodid abnimmt. Das Spektrum des Fluorids ist noch kurzwelliger als das der verdünntesten Lösung, was auf eine besonders starke Kontraktion des Praseodymatoms im Fluorid schließen läßt. Bei den Sauerstoffsalzen des Praseodyms, die sich in ihren Reflexionsspektren voneinander nur wenig unterscheiden, ist der Einfluß koordinativ gebundenen Wassers in bezug auf die Lage der Banden der Hydrate und Anhydride ebenfalls gering. Im Molekül der Salze der Sauerstoffsäuren soll die Kompression besonders groß sein.

**6. Farbänderung durch Autokomplexbildung; farbige Salze der Karbonsäuren.** Besonders durch die Untersuchung der Überförungsverhältnisse ist festgestellt worden, daß eine Reihe von Salzen  $\text{MeX}_2$  in konzentrierter Lösung oder durch Temperaturerhöhung anionische Komplexe  $[\text{CoCl}_4]''$   $[\text{CuCl}_4]''$  u. a. entstehen lassen<sup>1)</sup>, wobei zugleich auffällige Farbänderungen auftreten; am bekanntesten sind diese Erscheinungen bei Kupfer und Kobaltsalzen ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$ ), die in konzentrierter Lösung (auch bei Gegenwart von Chloriden  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) intensiv grün bzw. blau sind, beim Verdünnen blau bzw. rot werden, d. h. die Farbe der  $\text{Cu}''$ - bzw.  $\text{Co}''$ -Ionen zeigen. Da das Cupriion wahrscheinlich ein Tetraquoion ist, würde der Farbwechsel etwa folgendermaßen darzustellen sein:



Berücksichtigt man beim Kupfer auch die Existenz des Ammoniakats und die Tatsache, daß die Koordinationszahl des Kupfers wohl durchweg 4 ist, so hat man hier folgende Reihe verschiedenfarbiger Komplexe:



deren Farbverhältnisse von FRENCH und LOWRY<sup>2)</sup> untersucht sind. Sämtliche Komplexe I, z. B.  $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ , II, III, ferner die ebenfalls komplexen Cuprisalze der Fettsäuren IV sowie die später (S. 72) zu erwähnenden innerkomplexen

<sup>1)</sup> F. G. DONNAN u. H. BASSETT, Journ. chem. soc. Bd. 81, S. 939. 1902; V. KOHLSCHÜTTER, Chem. Ber. Bd. 37, S. 1153. 1904; H. G. DENHAM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 55, S. 641. 1909; G. N. LEWIS, ebenda Bd. 52, S. 224. 1905; Bd. 56, S. 223. 1906.

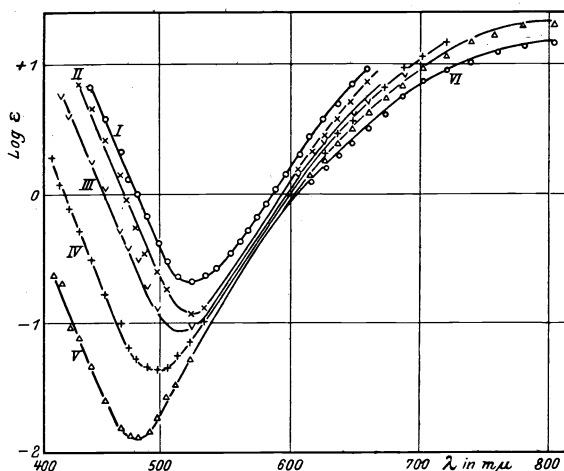
<sup>2)</sup> H. S. FRENCH u. T. M. LOWRY, Proc. Roy. Soc. London Bd. 106, S. 489. 1924.



Cuprisalze der Diketone und Verwandten sind durch ein dem Kupferatom zukommendes Band im Infrarot bzw. Rot ausgezeichnet, das durch die obigen Substitutionen nach kürzeren Wellen verschoben wird, im Ultraviolett zeigen die Komplexe kontinuierliche bzw. für den Säurerest charakteristische Selektivabsorption. Beim Komplex I  $K_2[CuCl_4]$  liegt das Maximum bei  $9600\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 0,77$ , das Minimum bei  $5100\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = -0,73$ , beim Komplex II wurde das Maximum bei  $7700\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 1,07$ , das Minimum bei  $4850\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = -1,28$  gefunden (vgl. S. 26), bei III ( $CuSO_4 + NH_3$ , dessen Überschuß nicht angegeben wird) finden die Autoren das Maximum der Absorption bei  $6000\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 1,73$ . Die Verschiebung des langwelligen Bandes von I beim Durchlaufen der einzelnen Komplexe kann schrittweise verfolgt werden, es ist sicher, daß es sich in allen Fällen um ein und dasselbe Band handelt.

In größeren Konzentrationsbereichen sind die blauen bzw. grünen Lösungen des Kupferchlorids in Wasser von MÜLLER<sup>1)</sup> und neuerdings von v. D. GON<sup>2)</sup> untersucht; letzterer maß mit Monochromator und Thermosäule im Gebiet  $0,3\text{--}4,5$  molar; die äußerst starken Abweichungen vom BEERSchen Gesetz zeigt Abb. 3; die annähernde Gültigkeit desselben erstreckt sich nur auf Wellenlängen in der Nähe von  $0,56\text{ }\mu$ .

Der bekannte und häufig untersuchte Farbumschlag von rot nach blau, den die Kobalthaloide beim Erwärmen oder durch Konzentrationserhöhung erleiden, ist quantitativ zuerst von HOUSTOUN unter Mitwirkung von BROWN<sup>3)</sup> untersucht. Spektroskopisch soll sich die Farbänderung von der analogen beim Kupfer dadurch unterscheiden, daß beim Kobalt ein neues intensives

Abb. 3.  $CuCl_2$  in Wasser.

I 4,50 mol.      II 3,73 mol.      III 2,65 mol.  
IV 1,50 „      V 0,775 „      VI 0,310 „

Band bei  $660\text{ m}\mu$  auftritt, das somit nach Analogien dem Anion  $[CoCl_4]''$  zuzuschreiben wäre; HOUSTOUN deutet allerdings den Farbwechsel anders, nämlich durch Hydratzerfall. Auf neuere Arbeiten von HANTZSCH<sup>4)</sup> und GROH<sup>5)</sup> über das Phänomen sowie besonders über die durch Lösungsmittel auftretenden Farbänderungen muß verwiesen werden, ersterer bringt dieselben in Beziehung zu der Bildung von Pseudosalzen, letzterer hält seine spektroskopischen Befunde mit der Komplextheorie vereinbar. Exakte Messungen von Absorptionsspektren der Kobalthaloide in den konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren nach einer photographisch-photometrischen Methode mit mikrophotometrischer Ausmessung hat BRODE<sup>6)</sup> ausgeführt, die Arbeit ist von besonderem Interesse, weil durch sie die spektralen Eigenschaften der anionischen Komplexe, etwa

<sup>1)</sup> E. MÜLLER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 12, S. 767. 1903; Bd. 21, S. 515. 1906.

<sup>2)</sup> D. v. D. GON, Arch. Néerland Bd. 7, S. 140. 1923.

<sup>3)</sup> R. A. HOUSTOUN u. A. R. BROWN, Proc. Roy. Soc. Edinburgh Bd. 31, S. 530. 1911; A. R. BROWN, ebenda Bd. 32, S. 50. 1912.

<sup>4)</sup> A. HANTZSCH, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 159, S. 273. 1927; Bd. 166, S. 237. 1927.

<sup>5)</sup> J. GROH, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 146, S. 305. 1925.

<sup>6)</sup> W. R. BRODE, Proc. Roy. Soc. London Bd. 118, S. 295. 1928; Bd. 120, S. 21. 1928.

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CoJ}_4]^{2-}$ , die nach allen Erfahrungen in den Lösungen vorhanden sind, genau festgelegt sind. In der Lösung ( $\text{CoCl}_2$ , konz.  $\text{HCl}$ ) besteht das Hauptband zwischen 750 und 440  $\mu$  aus 7 Komponenten mit der konstanten Frequenzdifferenz 12,28, die Frequenzen der Bänder sind ganzzahlige Vielfache dieser Frequenzdifferenz. Das Band im Spektrum der Lösung ( $\text{CoBr}_2$ , konz.  $\text{HBr}$ ), die wie die vorige im Sichtbaren gemessen wurde, besteht aus 6 Komponenten mit der Frequenzdifferenz 11,70. Das Spektrum der Lösung ( $\text{CoJ}_2$ , konz.  $\text{HJ}$ ) wurde zwischen 0,5 und 0,9  $\mu$  gemessen, es besteht aus 6 Banden mit der konstanten Frequenzdifferenz 10,79. Mit steigendem Atomgewicht des Halogens erleidet die Absorption, wie zu erwarten war, eine sukzessive Verschiebung nach Rot und eine Verstärkung.

Schon früher ist von HANTZSCH und SHIBATA<sup>1)</sup> Kobaltorhodanid  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ , das den Farbumschlag von Rot nach Blau ebenfalls sehr deutlich zeigt, nach der Grenzabsorptionsmethode untersucht.

Abschließend seien noch einige Daten für die Absorption der Cuprisalze aliphatischer Säuren gegeben, die von FRENCH und LOWRY den nullwertigen Komplexen zugerechnet werden; in wäßriger Lösung ändert sich allerdings die Konstitution dadurch, daß ein Säurerest ionisiert wird. Die Lösungen gehorchen in der Regel dem BEERSchen Gesetze nicht.

Tabelle 3.

Cu-salze der	Lösungsmittel	C Mole Liter	log $\epsilon$		$\lambda$		Farbe der Lösung
			Max.	Min.	Max.	Min.	
Kapronsäure . . .	$\text{CHCl}_3$	$\frac{1}{750}$	2,18	0,43	6800	4900	bläulichgrün
Valeriansäure . . .	$\text{CHCl}_3$	$\frac{1}{400}$	2,22	0,63	6700	4900	"
Buttersäure . . .	$\text{CHCl}_3$	$\frac{1}{500}$	2,09	0,46	6750	4900	"
Propionsäure . . .	$\text{CHCl}_3$	$\frac{1}{500}$	2,02	0,39	6700	4850	grünlichblau
Kapronsäure . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{50}$	—	0,10	—	4950	bläulichgrün
" . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{100}$	—	0,62	—	5000	"
" . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{300}$	—	0,77	—	5100	"
" . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{600}$	1,94	0,85	7100	5100	"
Valeriansäure . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{100}$	—	0,45	—	5000	"
" . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{1000}$	2,25	1,14	6900	5200	"
Propionsäure . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{100}$	—	0,39	—	5000	grünlichblau
" . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{400}$	1,71	0,79	7100	5200	"
Essigsäure . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{100}$	—	0,63	—	5100	"
" . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{350}$	1,97	—	8000	—	"
" . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\frac{1}{800}$	1,98	1,15	7000	5300	"
Propionsäure . . .	$\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{50}$	1,32	—	8100	—	"
" . . .	$\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{100}$	—	0,6	—	5000	"
Essigsäure . . .	$\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{50}$	1,32	— 0,33	8100	4700	"
" . . .	$\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{100}$	—	+ 0,16	—	5100	"
Ameisensäure . . .	$\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{50}$	1,25	— 0,35	8200	5050	blau
" . . .	$\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{100}$	—	— 0,21	—	5100	"
" . . .	$\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{200}$	—	— 0,06	—	5100	"

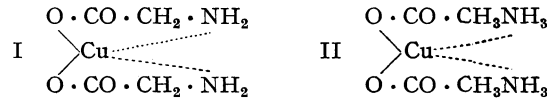
**7. Innere Komplexsalze.** Im Anschluß an die gewöhnlichen Komplexe mögen kurz noch die sog. inneren Komplexsalze erwähnt werden, die wiederholt als Modelle zur Erklärung von chromophoren Eigenschaften bestimmter Atomgruppierungen gedient haben. Nach dem Vorschlage von LEY<sup>2)</sup> werden

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. Y. SHIBATA, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 73, S. 309. 1912.

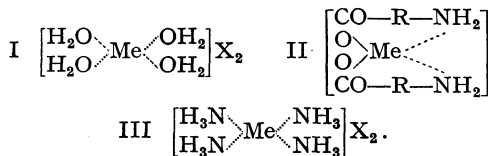
<sup>2)</sup> H. LEY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 10, S. 954. 1904; G. BRUNI, Atti R. Acad. Lincei (5) Bd. 13 II, S. 26. 1904; T. TSCHUGAEFF, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 153. 1907. Zur Systematik siehe u. a. A. WERNER, Neuere Anschauungen 1923, S. 291 ff.

als Innerkomplexe solche Metallsalze bezeichnet, bei denen bestimmte, dem Säurerest der Salze angehörige Gruppen wie  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{SR}$ ,  $\text{C:O}$ ,  $\text{C:NH}$ ,  $\text{C:NOH}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aryl}$ ) u. a. mit dem Metall (Zentralatom des Komplexes) durch Nebenvalenzen gebunden sind. Die doppelte Verknüpfung des Metalls durch Haupt- und Nebenvalenzen bedingt es, daß bei diesen Verbindungen der Komplexcharakter gebunden ist an den undissoziierten Zustand des Moleküls.

Die einfachsten Verhältnisse trifft man bei gewissen Metallsalzen von Aminosäuren, z. B. Cuprilyzin I, dem als gewöhnliches Komplexsalz Cupriazetat-ammoniak II entspricht:



Innerkomplexe von kompliziertem Bau sind u. a. die Farblacke, das Chlorophyll und der Blutfarbstoff. Durch die gleichzeitige Betätigung von Haupt- und Nebenvalenzen sind die Eigenschaften der Innerkomplexe in der Regel völlig abweichend von denen normaler Salze, was sich außer in den Dissoziationsverhältnissen besonders in der Farbe äußert, Glyzinkupfer besitzt in Lösung wie die Ammoniakate tief violettblaue Farbe, Glyzinnickel ist nicht grün wie gewöhnliche Nickelsalze, sondern blau. Die folgende Abb. 4 ermöglicht einen Vergleich der Aquo- und Amminkomplexe I und III mit dem Innerkomplex II<sup>1)</sup>.



Die typischen Unterschiede in der Art der Koordination zeigen sich besonders im langwelligen Gebiet. Beim Übergang von I in III findet eine Verschiebung der maximalen Absorption nach kürzeren Wellen statt ( $\lambda$ : 0,81 bis 0,645  $\mu$ ), zugleich mit erheblicher Zunahme der Extinktion:  $\epsilon_{\text{max}}$  12,5 bis 72,0. Beim Innerkomplex ist die Wellenlänge maximaler Absorption wenig von der des Ammoniakats verschieden<sup>2)</sup>, während die Extinktion  $\epsilon_{\text{max}}$  ziemlich genau in der Mitte zwischen Ammin- und Aquokomplex liegt. Die Bindung  $\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$  ist bis zu einem gewissen Grade gleichwertig der Bindung  $\text{Cu} \dots \text{OH}_2$  im Aquokomplex (vgl. S. 65). Nach kürzeren Wellen im Sichtbaren nimmt die Absorption bei allen Komplexen ab, um im Ultraviolett beträchtlich anzusteigen. Ob das bei 230  $m\mu$  liegende Absorptionsmaximum der CO-Gruppe oder dem Cu zuzuschreiben ist, steht noch nicht fest.

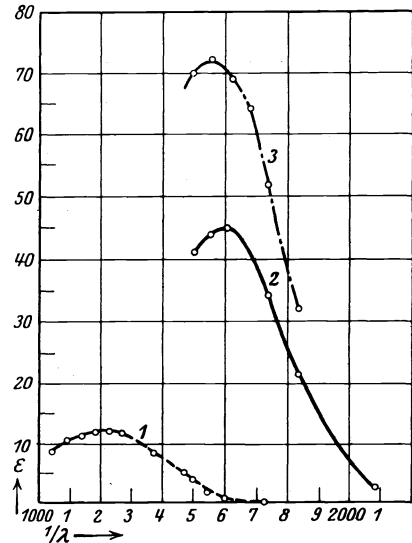


Abb. 4.

1.  $[\text{Cu n H}_2\text{O}] \text{SO}_4$   $c = 0,5 - 0,01$  mol.  
 2.  $[\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2]$   $c = 0,01$  mol.  
 3.  $[\text{Cu n NH}_3] \text{SO}_4$   $c = 0,01$  mol.  $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$   $c = 6,74$  mol.

<sup>1)</sup> Siehe H. LEY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 377. 1924; F. VANHEIDEN, Dissert. Münster 1926.

<sup>2)</sup> Es ist zu beachten, daß die Lage des Ammoniakatbandes noch von der Konzentration des Ammoniaks abhängt; s. S. 52.

Ebenso durchsichtig sind die Zusammenhänge bei den entsprechenden Nickelsalzen, für die Abb. 5 die Absorptionskurven im Sichtbaren wiedergibt. Dem Übergang I → III entspricht wieder eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach Violett. Das Innerkomplexsalz II nimmt eine Mittelstellung ein sowohl in bezug auf die Intensität als auch den Spektralbereich.

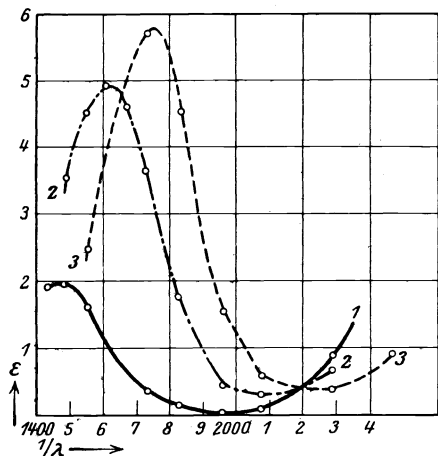
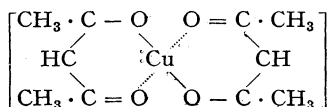


Abb. 5.

1.  $[\text{Ni n H}_2\text{O}] \text{SO}_4$   
 $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  0,2 mol.  
 2.  $[\text{Ni}(\text{CO}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2]$   
 0,04 mol.  
 3.  $[\text{Ni n NH}_3] \text{SO}_4$   
 $\text{NiSO}_4$  0,02 mol. +  $\text{NH}_3$  3,29 mol.

braune bis violette Farbe besitzen<sup>2)</sup>; hier wird die Nebenvalenzbindung und damit die Farbe in spezifischer Weise durch die Konstitution der durch Nebenvalenz mit dem Metall in Verbindung stehenden Gruppe beeinflusst.

Metallsalze von Diketonen, Ketokarbonsäuren und verwandten Verbindungen mit ausgesprochen innerkomplexem Charakter sind von FRENCH und LOWRY<sup>3)</sup>, MORGAN<sup>4)</sup>, LIFSCHITZ<sup>5)</sup> u. a. untersucht. Diese Verbindungen, z. B. das Cuprisalz des Acetylacetons:



enthalten als optisch wirksamen Bestandteil die Gruppierung  $\frac{\text{Cu}}{2} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} = \text{C} \end{array}$

FRENCH und LOWRY stellen sie mit den Cuprisalzen der Fettsäuren (Formel IV, S. 68) in Parallele. Über die Absorptionsverhältnisse im Sichtbaren und die Farbe unterrichtet die folgende Tabelle, im Ultraviolett besitzen sämtliche Verbindungen noch ein intensives, dem organischen Rest zukommendes Band. In allen Fällen hat hier die Ultrarotbande eine Verschiebung bis in das sichtbare Gebiet erfahren.

<sup>1)</sup> H. LEY u. H. HEGGE, Chem. Ber. Bd. 48, S. 70. 1916; s. auch F. VANHEIDEN, Dissert. Münster 1926.

<sup>2)</sup> H. LEY, CHR. SCHWARTE, C. MÜNNICH, Chem. Ber. Bd. 57, S. 349. 1924.

<sup>3)</sup> H. S. FRENCH u. T. M. LOWRY, Proc. Roy. Soc. London Bd. 106, S. 489. 1924.

<sup>4)</sup> G. T. MORGAN u. H. W. MOSS, Journ. chem. soc. Bd. 105, S. 189. 1914.

<sup>5)</sup> J. LIFSCHITZ u. E. ROSENBOHM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 97, S. 1. 1921.

Tabelle 4.

Cu-Salz des	Lösungs- mittel	C Mole/Liter	log $\epsilon$		$\lambda$		Farbe
			Max.	Min.	Max.	Min.	
Azetylazeton . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1/500	1,67	0,86	6300	4700	violettblau
„ . . .	CHCl <sub>3</sub>	1/200	1,55	1,03	6500	4650	„
Azetessigester . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1/500	1,65	1,16	6600	4800	bläulichgrün
„ . . .	CHCl <sub>3</sub>	1/200	1,55	1,20	6600	4900	grün
Benzoylkämpfer . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1/500	1,80	1,42	6450	5400	grünlichgelb
„ . . .	CHCl <sub>3</sub>	1/1000	1,78	1,74	6600	6000	grünlichbraun

Bei den bisherigen Feststellungen handelt es sich um die Farbe gelöster Stoffe (Ionen, Komplexionen, undissoziierte Moleküle); von teilweise großem Interesse sind die Farbverhältnisse gewisser fester Verbindungen polaren Charakters, für die sich eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten ergeben haben, die aber nur kurz gestreift werden können. So macht HOFMANN<sup>1)</sup> darauf aufmerksam, daß häufig tiefere Färbung auftritt, wenn im Molekül sich zwei Komponente verschiedener Wertigkeitsstufe miteinander vereinigt haben, wobei es sich sowohl um das gleiche als auch um zwei verschiedene Elemente handeln kann. Von Beispielen seien genannt:

Fe <sup>II</sup> (OH) <sub>2</sub> farblos	(n Fe <sup>II</sup> (OH) <sub>2</sub> m Fe <sup>III</sup> (OH) <sub>3</sub> ) schwarz	Fe <sup>III</sup> (OH) <sub>3</sub> braun
TiCl farblos	Ti[Ti <sup>III</sup> Cl <sub>4</sub> ] gelb	Ti <sup>III</sup> Cl <sub>3</sub> farblos
Ce <sup>III</sup> O <sub>3</sub> farblos	n Ce <sup>III</sup> O m Ce <sup>IV</sup> O <sub>2</sub> blau	Ce <sup>IV</sup> O <sub>2</sub> gelblich
UO <sub>2</sub> braun	UO <sub>2</sub> · Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup> blau	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> farblos

Ein oszillatorischer Austausch der Oxydationsstufen im Molekül derartiger Verbindungen unter dem Einfluß des Lichtes, der zeitweilig angenommen wurde, findet, wie ZINTL und RAUCH<sup>3)</sup> nachwiesen, nicht statt.

Eine große Zahl von Beispielen für die tiefere Färbung der Mischverbindungen gegenüber der Farbe der Komponenten hat vor allem BILTZ<sup>4)</sup> gebracht, der aus der Gesamtheit der Farbverhältnisse bei anorganischen Verbindungen die Folgerung zieht, daß die Ursache der Färbung in dem Vorhandensein nicht voll ausgenützter oder schwacher Hauptvalenzkräfte (Elektrovalenzkräfte) zu suchen ist.

**8. Optische Untersuchungen über Säuren, Salze und Ester**<sup>5)</sup> haben wesentlich zur Klärung unserer Ansichten über die Elektrolyte beigetragen. Die von HANTZSCH inaugurierten Arbeiten stehen in nahem Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über Pseudosäuren, die kurz zu berücksichtigen sind. Pseudosäuren stellen in strukturchemischer Auffassung Wasserstoffverbindungen dar, die bei der Salzbildung eine Umlagerung erleiden, deren Salze sich somit von einer anderen (Azi-) Form ableiten. In einigen Fällen, wie beim Phenylnitromethan C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub> · NO<sub>2</sub>, ist die echte Säure auch als solche isoliert, in anderen

<sup>1)</sup> K. A. HOFMANN, F. RESENSCHECK, Ann. d. Chem. Bd. 342, S. 373. 1905; A. WERNER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 12, S. 46. 1896.

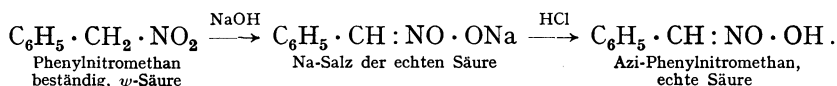
<sup>2)</sup> Im Ceruranblau wurde Valenzwechsel entsprechend Ce<sub>2</sub><sup>IV</sup>O<sub>6</sub>U<sup>IV</sup> ⇌ Ce<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>6</sub>U<sup>VI</sup> angenommen. K. A. HOFMANN u. K. HÖSCHELE, Chem. Ber. Bd. 48, S. 20. 1915; vgl. Fußnote 3.

<sup>3)</sup> A. ZINTL u. A. RAUCH, Chem. Ber. Bd. 57, S. 1739. 1924.

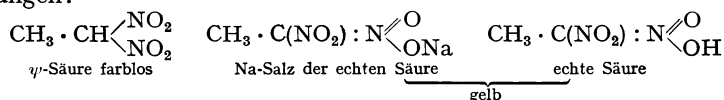
<sup>4)</sup> W. BILTZ, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 127, S. 169, 372. 1923.

<sup>5)</sup> Es läßt sich nicht vermeiden, daß in diesem Abschnitt auch einfache organische Säuren behandelt werden.

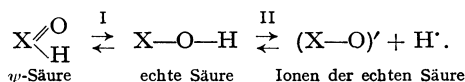
wie bei aliphatischen Dinitrokohlenwasserstoffen läßt sich ihre vorübergehende Existenz scharf nachweisen. Phenylnitromethan, eine an sich neutrale Verbindung, wird durch Alkali in ein Salz verwandelt, aus dem sich durch Säuren ein isomeres Phenylnitromethan (Azi-Form) ausfällen läßt, das sich von dem ersteren durch deutlich saure Eigenschaften unterscheidet und von diesem auch konstitutionsverschieden ist:



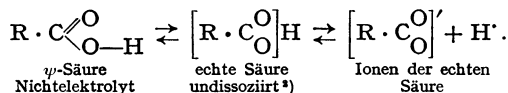
In einigen Fällen ist zugleich mit der unter Umlagerung verlaufenden Salzbildung Auftreten von Farbe verbunden, wie bei Dinitroäthan und anderen Dinitroverbindungen:



Auf Grund eines großen Versuchsmaterials hatte sich HANTZSCH<sup>1)</sup> von dem in der Lösung einer  $\psi$ -Säure vorhandenen Gleichgewichtszustande eine Vorstellung gebildet, die sich symbolisch in folgender Weise darstellen läßt:



Das wesentliche derselben war die Annahme, daß in den Lösungen zwei konstitutionell verschiedene Arten undissoziierter Säure ( $\text{X} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$  und  $\text{X}-\text{O}-\text{H}$ ) vorhanden sind. Nach dem von HANTZSCH aufgestellten Prinzip, daß die elektrolitische Dissoziation ein optisch unwirksamer Vorgang ist, soll eine Gleichgewichtsänderung nach II keine Änderung der Farbe bewirken, wohl aber der rein chemische Vorgang I, der u. a. auch durch Lösungsmittel verschiebbar ist. Es gibt nach HANTZSCH Lösungsmittel, die die  $\psi$ -Säure und solche, die die echte Säure begünstigen. Ein derartiges Gleichgewichtssystem nahm er außer bei den schon erwähnten Nitroverbindungen auch bei den Karbonsäuren an und glaubte durch absorptiometrische Versuche konform mit rein chemischen Reaktionen folgende Lösungsgleichgewichte festgestellt zu haben:



Als Prinzip der optischen Konstitutionsbestimmung wurde das folgende benutzt: der  $\psi$ -Säure entspricht, auch in seinen Absorptionsverhältnissen, weitgehend der Ester, in dem der Zustand der  $\psi$ -Säure gewissermaßen fixiert ist:  $\text{R} \cdot (\text{C}:\text{O})\text{OH} \rightarrow \text{R} \cdot (\text{C}:\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ , während die Absorption der echten Säure  $[\text{R} \cdot \text{CO}_2]\text{H}$  der des Alkalisalzes, d. h. des Ions  $[\text{RCO}_2]'$  weitgehend ähnlich ist; es sollte mit anderen Worten weder der Vorgang der Substitution noch der der elektrolitischen Dissoziation einen wesentlichen Einfluß auf die Absorption ausüben. Nach abnehmender Größe der Absorption soll unabhängig von anderen Faktoren, wie verschiedenen Lösungsmitteln, die Reihenfolge: Ester  $\rightarrow$  Säure  $\rightarrow$  Salz bestehen. So sollte Trichloressigsäure in Hexan und Wasser als echte Säure, in Alkohol und Äther als  $\psi$ -Säure vorhanden sein, weil die Absorption der

<sup>1)</sup> S. besonders ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 221. 1923.

<sup>2)</sup> Über die Formulierung s. S. 76.

Trichloressigsäure in Hexan und Wasser ungefähr gleich der des Natriumsalzes, in Alkohol und Äther ungefähr gleich der des Esters gefunden wurde. Den Einfluß der Lösungsmittel glaubte HANTZSCH gegenüber dem der konstitutiven Faktoren vernachlässigen zu dürfen. Eine Kritik dieser Arbeiten durch v. HALBAN<sup>1)</sup> zeigte jedoch, daß die Grundlagen der Theorie nicht richtig sind. Mit Hilfe einer empfindlichen Methode (lichtelektrische Spektralphotometrie) ist es nämlich nach v. HALBAN und EBERT<sup>2)</sup> möglich, die Konzentration der echten Säureform im undissoziierten Zustande zu schätzen und es ergab sich, daß diese Form mit den von HANTZSCH angegebenen Eigenschaften in den Lösungen der als typische  $\psi$ -Säuren angesehenen Stoffe wie Pikrinsäure, Dinitrophenol und Phenolphthalein nur in minimalen Mengen vorhanden ist, also praktisch nicht existiert. Dieses Resultat sei für Pikrinsäure im einzelnen wiedergegeben: zunächst wurde festgestellt, daß verdünnte Lösungen (ca.  $10^{-4}$  mol.) von Säure und Salz gleich absorbieren und daraus geschlossen, daß die Absorption des Piktations bei genügender Verdünnung vom Kation unabhängig ist. Nun wird die Farbe der wäßrigen Pikrinsäure auf Zusatz von Salzsäure zunehmend heller, in konzentrierter Säure fast farblos; macht man die Annahme, daß die gesamte Lichtabsorption der Pikrinsäure in konz. Salzsäure von der echten Säureform herrührt, so kann man, da Ion und undissoziierte Säure gleichfarbig sein sollen, aus einer Messung einen Höchstwert für die Konzentration der letzteren ableiten, nach dem Massenwirkungsgesetz muß ja der Quotient: echte Säure/ $\psi$ -Säure von der Verdünnung unabhängig sein. Bei einer Pikrinsäurekonzentration von  $1,6 \cdot 10^{-2}$  bei Gegenwart von 11,9 mol. Salzsäure wurde der Quotient zu  $4,06 \cdot 10^{-4}$  durch feinkolorimetrischen Vergleich gefunden: dieser Wert ist aber ein Höchstwert, wahrscheinlich ist wegen der Anwesenheit einer geringen Menge von Ionen die Konzentration an echter undissoziierter Säure sehr viel kleiner; die undissoziierte Säure (bzw. Pseudosäure) ist demnach farblos.

Etwas Analoges wurde übrigens schon früher von DONNAN<sup>3)</sup> für einen schwachen Elektrolyten, Violursäure  $C_4O_4N_3H_2 \cdot H$ , der intensiv rote Ionen liefert, wahrscheinlich gemacht; die auf dem Wege gewöhnlicher Kolorimetrie unter der Annahme, daß die undissoziierte Säure farblos ist, in rein wäßriger Lösung und bei Gegenwart von Säuren gefundenen Dissoziationsgrade stimmen mit den aus Leitfähigkeitsmessungen gefundenen überein<sup>4)</sup>.

Ferner machte v. HALBAN sehr wahrscheinlich, daß die von HANTZSCH beobachteten optischen Effekte, die er der Umlagerung  $\psi$ -Säure  $\rightleftharpoons$  echte Säure zuschrieb, normale Lösungsmittelleffekte sind. Auch die Messungen von LEY und HÜNECKE<sup>5)</sup> über Absorption von Karbonsäuren und ihren Estern in verschiedenen Medien ergaben keinen Anhaltspunkt für die Existenz eines Gleichgewichts zweier undissoziierter Formen der Karbonsäuren. Das folgt schon, worauf v. HALBAN hinwies, aus der Tatsache, daß die Extinktionskurven der Essigsäure und ihres Methylesters in wäßriger Lösung sich schneiden<sup>6)</sup>. In besonders auffälliger Weise wird jene Reihenfolge: Ester, Säure, Salz bei der Trichloressigsäure  $Cl_3C \cdot COOH$  durchbrochen; hier ist der Ester in einem größeren Gebiete in alkoholischer Lösung durchlässiger als die Säure in Wasser. Berücksichtigt man weiter, daß die Ester einiger Karbonsäuren durch Lösungs-

<sup>1)</sup> H. v. HALBAN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 434. 1923.

<sup>2)</sup> H. v. HALBAN u. L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 112, S. 359. 1924.

<sup>3)</sup> F. G. DONNAN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 19, S. 465. 1896; s. auch J. WAGNER, ebenda Bd. 12, S. 314. 1893.

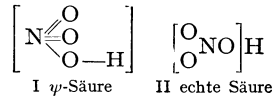
<sup>4)</sup> Über quantitative Absorptionsmessungen von Violursäure und Natriumviolurat s. R. A. MORTON u. A. H. TIPPING, Journ. chem. soc. Bd. 126, S. 2514. 1925.

<sup>5)</sup> H. LEY u. H. HÜNECKE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 510. 1926.

<sup>6)</sup> S. besonders V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 1304. 1913.

mittel in ihrer Absorption ebenso stark beeinflußt werden wie die Säuren selbst, so liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß die bei den Säuren infolge Wechsel des Lösungsmittels beobachteten Effekte durch Umlagerung zu erklären sind.

Da somit die undissoziierte echte Säure nach v. HALBAN aus dem obigen Gleichgewicht fortfällt, kommt man zu einer wesentlich einfacheren Auffassung desselben zurück; von der ARRHENIUS-OSTWALDSchen unterscheidet sie sich dadurch, daß die Dissoziation der schwachen und mittelstarken Elektrolyte nicht in einer einfachen Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus der undissoziierten Säure besteht, sondern daß letztere sich in ihrem Bau wesentlich von den Ionen unterscheidet<sup>1)</sup>. Diese Unterschiede sollen sich im Sinne von HANTZSCH auch konstitutionschemisch ausdrücken lassen, prinzipiell so, daß die Ionen, auf eine Komplexformel nach WERNER:  $\left[ \text{ON} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right]'$   $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{SO} \right]''$   $[\text{J}]'$  bezogen, während die nicht dissoziationsfähigen ( $\psi$ -) Säuren durch die gewöhnlichen Strukturformeln:  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ ,  $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ ,  $\text{JH}$  wiedergegeben werden. Dieser Formulierung liegt die WERNERSche Idee zugrunde, daß erst durch den Übertritt des Wasserstoffatoms aus der 1. Sphäre (I) in die 2. Sphäre ein dissoziationsfähiges System II resultiert, und daß nach Analogien mit den eigentlichen Komplex-



salzen dieser Vorgang auch optisch wirksam sein muß. In gewisser Weise verwandt mit dieser Auffassung der ionogenen Bindung (II) ist diejenige von KAUFFMANN<sup>2)</sup>, der von dem Prinzip der Teilbarkeit der Valenz ausgehend, in vielen (häufig farbigen) Verbindungen eine „Valenz“zersplitterung annimmt, derart, daß z. B. in Sauerstoffsäuren der Wasserstoff gegenüber sämtlichen Sauerstoffatomen Affinität betätigt. Je größer die Zahl der Sauerstoffatome, desto größer ist die Affinitätszersplitterung des Wasserstoffatoms, und so erklärt es sich, daß unter vergleichbaren Umständen die Zahl der zentral gebundenen Sauerstoffatome bestimmend ist für die Fähigkeit der Säuren zur elektrolytischen Dissoziation sowie für die Lage des Gleichgewichts zwischen  $\psi$ -Säure und echter Säure. In Übereinstimmung mit den Tatsachen ist  $\text{H}[\text{ClO}_4]$  mit stärkster Affinitätszersplitterung die stärkste Säure,  $\text{H}[\text{NO}_3]$  schon schwächer, während  $\text{HClO}$  fast ausschließlich in der  $\psi$ -Form besteht (s. S. 83).

Mit Recht hat v. HALBAN<sup>3)</sup> darauf hingewiesen, daß die heutigen chemischen Formeln nicht imstande sind, physikalische Zustände, z. B. die optischen Eigenschaften chemischer Systeme, zu charakterisieren, da diese Formeln lediglich auf Grund des Studiums chemischer Reaktionen entwickelt sind. Immerhin sind jene Formeln von HANTZSCH geeignet, konstitutive Extremformen (rein heteropolare und rein homöopolare Systeme) zu symbolisieren. Die kontinuierliche Änderung der Lichtabsorption bei Änderung irgendwelcher Faktoren wird in diesem Falle durch Annahme verschieblicher Gleichgewichte zwischen jenen Extremformen umschrieben.

Einen völlig anderen Standpunkt vertritt FAJANS<sup>4)</sup>: das elektronenlose Wasserstoffion kann infolge seiner Kleinheit besonders nahe an ein Anion herantreten und deshalb wird seine deformierende Wirkung besonders groß sein

<sup>1)</sup> S. besonders N. BJERRUM, Danske Vid. Selsk. Skr. (7) Bd. 4, S. 26. 1907; s. auch Sammlg. chem. und chem.-techn. Vorträge Bd. 21, S. 61. 1915.

<sup>2)</sup> H. KAUFFMANN, Valenzlehre 1911.

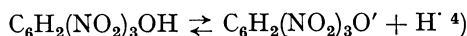
<sup>3)</sup> H. v. HALBAN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 434. 1923.

<sup>4)</sup> K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923; K. FAJANS u. G. Joos, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924; K. FAJANS, ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 321. 1928.



können; wie aus Messungen der Molarrefraktion erschlossen wurde, äußert sich die Deformation in der Regel in einer Stabilisierung der Elektronenhüllen des Anions. Die Dissoziation einer Säure erfolgt nach FAJANS so, daß sich der Wasserstoffkern vom Anion ablöst, und sich an ein Wassermolekül als Ion  $[H_3O]^+$  anlagert. Ausschlaggebend für den Vorgang sind deshalb einerseits die konstante Deformationsenergie des Wassers und die individuell verschiedene Deformationsenergie des Säureanions. Eine Äußerung dieser verschiedenen Deformierbarkeit haben wir in dem absorptiometrischen Verhalten, d. h. dem mehr oder weniger großen Unterschied zwischen den Spektren der undissoziierten und der völlig dissoziierten Säure zu erblicken. Sehr gering ist die Deformationsenergie bei der Anlagerung des Wasserstoffkerns an das Perchloration, woraus sich die extrem große Stärke dieser Säure sowie bestimmte optische Eigenschaften der Perchlorate (s. S. 54) erklären. Leichter deformierbar sind  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_3^-$ , die Anionen der Karbonsäuren  $R \cdot CO_2^-$  und die große Zahl der häufig sichtbar absorbierenden organischen Ionen komplizierter Zusammensetzung, Violursäure, Indikatoren (s. z. B. S. 141 u. 157). Eine durch ihre Einfachheit beachtenswerte Konsequenz dieser Auffassung ist die, daß die Annahme bestimmter isomerer Formen der Säuren nach HANTZSCH, die miteinander im Gleichgewicht stehen, prinzipiell überflüssig wird; es ist je nach den Bedingungen (Konzentration, Anwesenheit anderer Ionen mit Feldwirkungen) eine beliebig große Zahl von Zuständen<sup>1)</sup> der Säure möglich, die sich lediglich durch ihren verschiedenen Deformationsgrad unterscheiden. Ob es zweckmäßig ist, diese Ansichten auch auf solche meist farbige Wasserstoffverbindungen<sup>2)</sup> auszudehnen, bei denen die Bildung der undissoziierten Säure aus den Ionen eine Zeitreaktion ist, erscheint fraglich; da solche Zeitphänomene in der Regel die Bildung neuer Atombindungen und damit neuer chromophorer Gruppen anzeigen, erscheint in diesen Fällen die Annahme isomerer Formen durchaus diskutabel.

**9. Verhältnis zu der neueren Theorie der Elektrolyte.** Die optischen Effekte bei den absorbierenden Neutralsalzen ( $KNO_3$  u. a.) konnten, wie S. 48 dargelegt wurde, befriedigend im Sinne der neueren Auffassung der starken Elektrolyte gedeutet werden. Das gleiche trifft für einige starke, aber noch nicht völlig dissoziierte Säuren zu, bei denen man also noch mit einem Dissoziationsgrade rechnen muß. v. HALBAN und EBERT<sup>3)</sup> haben eingehend Lösungen der Pikrinsäure in dieser Richtung untersucht. Unter der Annahme, daß verdünnten Lösungen des Natriumpikrats die Farbe des Ions  $C_6H_2(NO_2)_3O^-$  entspricht, wurden durch feinkolorimetrischen Vergleich von Pikrinsäure mit ihrem Natrium-salz die Dissoziationsgrade  $\alpha$  der Säure nach dem Schema:



im Konzentrationsbereich  $c = 0,0025$  bis  $0,04$  aus der Beziehung  $\epsilon/\epsilon_0$  ( $\epsilon$  Molextinktion der Säure,  $\epsilon_0$  des völlig dissoziierten Salzes) gemessen. Die  $\alpha$ -Werte wurden wesentlich höher gefunden, als nach den anderen Methoden zu erwarten war, das Massenwirkungsgesetz ist nicht anwendbar, die Funktion  $K_c$  nimmt mit steigender Verdünnung erheblich ab.

$c \cdot 10^3$ (Mole/Liter)	100 $\alpha$	$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$
3,989	91,85	0,4132
1,960	94,90	0,3461
0,9968	96,79	0,2909
0,2503	98,85	0,2131

<sup>1)</sup> S. hierzu besonders H. KAUFFMANN, Valenzlehre 1911.

<sup>2)</sup> Dinitroparaffine u. a. s. S. 140.

<sup>3)</sup> H. v. HALBAN u. L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 112, S. 359. 1924.

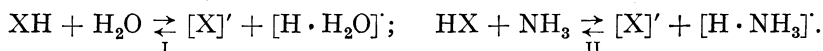
<sup>4)</sup> Das  $H^+$ -Ion ist stillschweigend als hydratisiert angenommen.

Die aus den  $\alpha$ -Werten errechnete Aktivitätskonstante  $a$

( $-\log f_a = a \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}$ , wo  $c_{\text{Ion}} = 2 \cdot c \cdot \alpha$ ,  $f_a =$  Aktivitätskoeffizient der Pikrinsäure) ergab  $\approx 0,84$ , einen Wert, der für ein einwertiges Ion abnorm hoch ist und der, wie eine besondere Messung der Aktivität des H' der Pikrinsäure auf elektrometrischem Wege zeigte, auf Kosten des Pikrations zu setzen ist.  $a$  steht in Beziehung zu der Größe des Ionenradius und ist ein Maß für die elektrostatische Wirkung des Ions. Der große Wert von  $a$  wird bis zu einem gewissen Grade verständlich, wenn man die von BJERRUM<sup>1)</sup> gefundenen Gesetzmäßigkeiten zwischen der relativen Größe von  $a$  und der unsymmetrischen Anordnung der Ladung im Ion berücksichtigt; möglicherweise spielen beim Pikration noch spezifische Wirkungen der NO<sub>2</sub>-Gruppe eine Rolle.

Auffallend ist auch die hohe elektrotonische Wirkung des Pikrations (hoher Flockungseffekt gegenüber positiven Kolloiden), durch den dasselbe aus der Reihe der einwertigen Ionen herausfällt. Damit wird auch bis zu einem gewissen Grade der starke Einfluß der Kationen auf die Farbe des Pikrations (s. S. 53) verständlich, denn auch hier handelt es sich um eine elektrostatische Wirkung von Ionen auf ein deformierbares Anion.

**10. Chemische Theorie der Säuren<sup>2)</sup>.** Eigentliche Säuren, die in wäßriger Lösung die typischen Reaktionen zeigen, die man früher allgemein dem H'-Ion zuschrieb, sind salzartige Verbindungen mit dem Kation Hydroxonium [H · H<sub>2</sub>O]<sup>3)</sup>. Alle homogenen Säuren HCl, HBr, HI, HO · NO<sub>2</sub>, (HO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cl<sub>3</sub>C · CO · OH u. a. sind nach HANTZSCH homöopolare Pseudosäuren, Nichtelektrolyte, die durch Wasser mehr oder weniger vollständig zu den Hydroxoniumsalzen, d. h. den eigentlichen Säuren, gelöst werden. Die Stärke der Säuren oder ihr Aziditätsgrad wird nicht nach der klassischen Dissoziationstheorie durch die Konzentration der sog. H'-Ionen bestimmt, sondern durch die Tendenz zur Bildung von Hydroxoniumsalzen [X'] [H · H<sub>2</sub>O]



Die Vereinigung des Wassers mit der Pseudosäure HX (I) ist ein Vorgang, der mit der Bildung eines Ammoniumsalzes (II) vergleichbar ist, was u. a. daraus hervorgeht, daß nach VOLMER<sup>4)</sup> das feste Monohydrat der Überchlorsäure, das ist Hydroxoniumperchlorat [ClO<sub>4</sub>'] [H<sub>3</sub>O]', ein dem Ammoniumperchlorat [ClO<sub>4</sub>'] [NH<sub>4</sub>]' entsprechendes Kristallgitter besitzt.

Das Gleichgewicht entsprechend I, dessen Lage nach verschiedenen Methoden ermittelt werden kann, bestimmt die eigentliche Stärke der Säuren; so ordnen sich die bekannteren starken Säuren nach abnehmender Azidität in folgende Reihe<sup>5)</sup>: ClO<sub>4</sub>H > RSO<sub>3</sub>H > BrH > ClH > NO<sub>3</sub>H > SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> > CCl<sub>3</sub> · COOH.

Außer dem Kation [H · H<sub>2</sub>O]' unterscheidet HANTZSCH noch die durch weitere Wasseraddition gebildeten Polyhydroxoniumkationen [H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>']; so bildet die stärkste Säure, nämlich Perchlorsäure, schon mit 1 Mol Wasser festes Hydroxoniumsalz [ClO<sub>4</sub>'] [H<sub>3</sub>O]', während die wesentlich schwächere Salpetersäure

<sup>1)</sup> N. BJERRUM, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 129, S. 323. 1923.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH, ZS. f. phys. Chem. Bd. 134, S. 406. 1928.

<sup>3)</sup> H. v. HALBAN erinnert daran, daß die Ansicht, daß das Wasserstoffion als H<sub>3</sub>O' aufzufassen ist, wohl zuerst von E. C. FRANKLIN (ZS. f. anorg. Chem. Bd. 46, S. 1. 1905) geäußert ist, und zwar auf Grund der Analogie mit der Rolle des NH<sub>4</sub>' im flüssigen NH<sub>3</sub>. Vgl. ferner H. GOLDSCHMIDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 60, S. 728. 1907; A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 40, S. 3798. 1907; L. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 31. 1924; H. G. GRIMM, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 476. 1925.

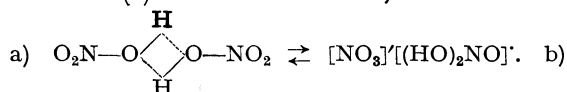
<sup>4)</sup> M. VOLMER, Ann. d. Chem. Bd. 440, S. 200. 1924.

<sup>5)</sup> Siehe A. HANTZSCH u. F. DÜRIGEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 134, S. 433. 1928.

erst durch etwa 90 Moleküle  $H_2O$  in die nur in Lösung existierenden Polyhydroxoniumnitrate  $[NO_3] \cdot [H_3O \cdot n H_2O]^+$  verwandelt werden soll.

Auch die organischen Derivate des Wassers, die Alkohole und Äther vereinigen sich mit den Pseudosäuren; hier sind aber zu unterscheiden: 1. alkylierte Hydroxoniumsalze wie  $[Br][HO(C_2H_5)_2]$ , das sich bei der Lösung von  $HBr$  in Äther bildet und das ähnlich absorbiert wie  $NaBr$  in Wasser; 2. Pseudosäuresolvate, z. B. -Ätherate wie  $O_2N \cdot OH \dots O(C_2H_5)_2^1$ , die Existenz dieser Verbindungen wird aus der Tatsache gefolgert, daß Salpetersäure in Äther wie die Ester der Säure absorbieren soll, es ist aber zu vermerken, daß hier grundlegende experimentelle Differenzen mit den Messungen v. HALBANS (siehe S. 82) vorliegen.

Schließlich sind die homogenen Sauerstoffsäuren ähnlich dem Wasser assoziiert, und zwar unter Beteiligung der ungesättigten Wasserstoff- und Sauerstoffatome der Hydroxylgruppe. Bei der homogenen Salpetersäure kann sich die dimolare Pseudosäure (a) teilweise in ein Salz, Nitroniumnitrat (b) umlagern:



Diese Resultate sind teilweise aus später zu erwähnenden absorptiometrischen Daten, teilweise aus Messungen der Molrefraktionen abgeleitet<sup>2)</sup>; Einzelheiten sind im Zusammenhang in der nächsten Ziffer zu erwähnen.

**11. Spezielle Messungen an anorganischen Säuren.** a) Salpetersäure. Eine Verbindung, an der sich die Wandlungen des Säurebegriffs auf Grund

optischer Messungen gut verfolgen lassen, ist die Salpetersäure, über die von SCHAEFER<sup>3)</sup> die ersten grundlegenden Messungen angestellt sind. Nach seinen ersten Versuchen mit Hilfe der Grenzabsorptionsmethode existieren zwei typische Absorptionskurven der  $NO_3$ -Gruppe, die verschiedenen Zuständen dieses Restes entsprechen (vgl. Abb. 6).

1. Ein Spektrum mit einem ausgesprochenen Absorptionsband im Ultraviolett bei  $\approx 300 m\mu$ , dieses ist charakteristisch:

$\alpha$ ) für Alkali- und Erdalkalinitrate in einem großen Konzentrationsbereich in wäßriger und alkoholischer Lösung;

$\beta$ ) für alle übrigen anorganischen Nitrate — soweit die Eigenabsorption des Kations zu vernachlässigen ist oder abgezogen werden kann — in verdünnten wäßrigen Lösungen.

2. Ein Spektrum, das nur eine ultraviolette Endabsorption enthält; dieses ist

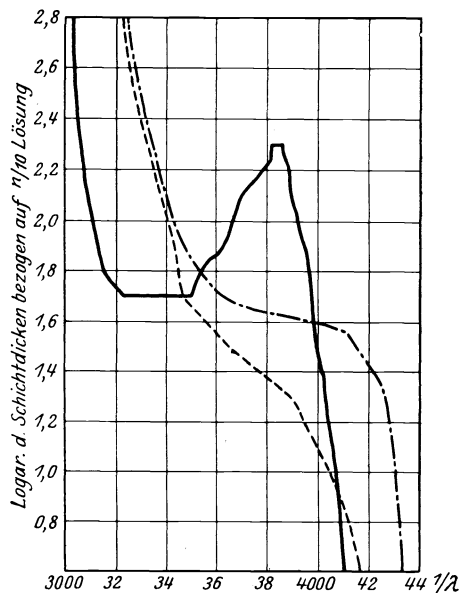


Abb. 6.

— 0,1 m  $HNO_3$  identisch mit  $KNO_3$ .- - - 23,7 m (98,6%)  $HNO_3$ .

- · - · Äthylnitrat (homogen u. in Lösung).

<sup>1)</sup>  $O_2N \cdot OH$  ist das Symbol für die Pseudosäure.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH u. F. DÜRIGEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 134, S. 413. 1928; s. jedoch K. FAJANS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 137. S. 361. 1928.

<sup>3)</sup> K. SCHAEFER, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 8, S. 212 (10); ZS. f. anorg. Chem. Bd. 97, S. 285; Bd. 98, S. 70. 1916; ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 17, S. 193. 1918; ZS. f. Elektrochem. Bd. 21, S. 181. 1915.

den Alkylnitrat in homogen flüssigem und dampfförmigem Zustande, ferner den zahlreichen Lösungen eigen. Die von SCHAEFER zuerst angenommene große optische Konstanz der Selektivabsorption trifft nach den Präzisionsmessungen v. HALBANS und seiner Mitarbeiter nicht zu<sup>1)</sup>.

Die Absorption der Salpetersäure ist von SCHAEFER von 0,05—23,7 mol für 20 verschiedene Konzentrationen gemessen. Bei den verdünnten Lösungen 0,05 bis ca. 1,0 mol war mit Hilfe der benutzten Methode (Grenzabsorptions-

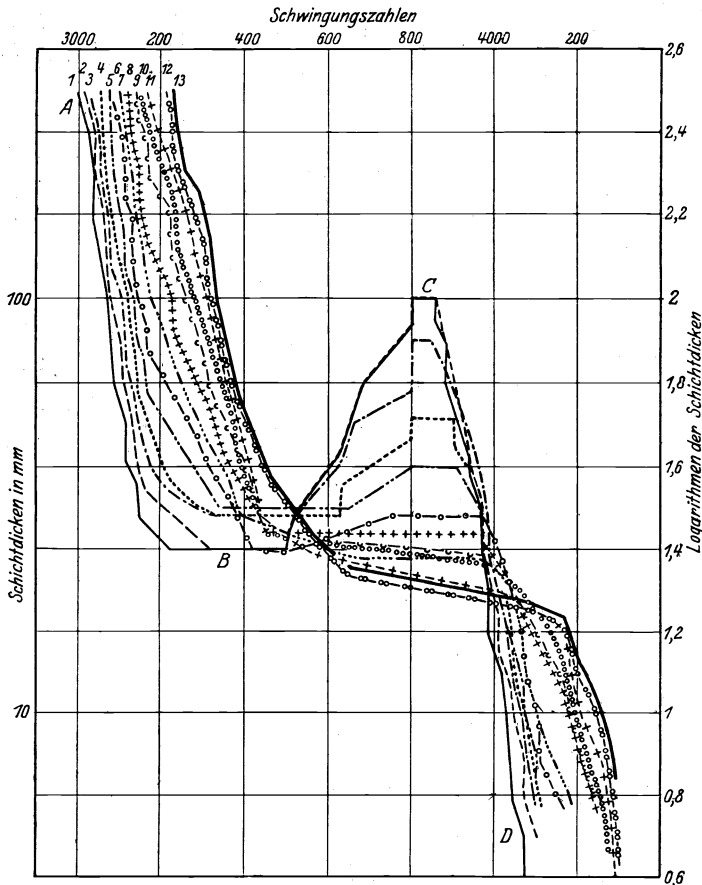


Abb. 7. Absorptionskurven der Salpetersäure bei verschiedenen Konzentrationen.

1. ————	$\frac{n}{20} \cdot n$ 0,3—0,6%,	6. -o-o-	10 n 48,3%,	10. ooooooooo	18 n 77,3%,	} bezogen auf Kon- zentration $\frac{n}{5}$
2. - - - - -	2 n 11,8%,	7. - · · · · -	12 n 56,0%,	11. - + - +	20 n 84,4%,	
3. - · · · · -	4 n 22,2%,	8. + + + +	14 n 63,4%,	12. -oo-oo	22 n 91,2%,	
4. - · · · · -	6 n 31,6%,	9. -o-v-	16 n 70,3%,	13. ————	23,12 n 98,6%,	
5. - · · · · -	8 n 40,3%.					

messung) kein wesentlicher Unterschied erkennbar, in diesem Gebiete ist die Säure annähernd identisch mit Alkalinitrat. Etwa mit der Konzentration 2 mol beginnt eine kontinuierliche Veränderung, wie Abb. 7, der ein gewisses historisches Interesse zukommt, erkennen läßt: der Ast AB der Kurve wird mit steigender Konzentration nach Ultraviolett verschoben, während der Umkehrpunkt C sich nach unten verschiebt, was einem allmählichen Übergang in die Kurve der Alkylnitrate entspricht (vgl. Abb. 7). Mit der höchsten praktisch erreich-

<sup>1)</sup> Siehe hierzu die neuen Messungen von H. v. HALBAN und J. EISENBRAND S. 81.

baren Konzentration (23,7 mol = 98,6%) ist auch die Verschiebung am weitesten erfolgt. Die Diskontinuitäten in den einzelnen Kurven werden auf die Unvollkommenheiten der Methode zurückgeführt. Zur Deutung der optischen Befunde nahm SCHAEFER zunächst Gleichgewichte zwischen 2 Formen, einer esterähnlichen und einer salzähnlichen an, die HANTZSCH, dem früher erörterten Prinzip zufolge, als  $O_2N \cdot OC_nH_{2n+1}$  ( $n = 0$ ) bzw.  $\left[ \overset{O}{\underset{||}{N}} \right]' H$  formulierte. Indes war SCHAEFER bei seinen Messungen schon auf eine wichtige Unstimmigkeit aufmerksam geworden, daß es nämlich nicht möglich ist, die Kurven für die mittleren Konzentrationen aus den dem Ester und dem Ion zukommenden Kurven zu berechnen, es ergab sich stets eine die Versuchsfehler übersteigende Differenz. SCHAEFER nahm deshalb noch eine weitere Form in den konzentrierten Lösungen an. Neuen Untersuchungen zufolge faßt HANTZSCH<sup>1)</sup> die reine Salpetersäure als pseudohomogene Flüssigkeit auf, die außer der  $\psi$ -Säure noch bestimmte Mengen einer salzartigen Verbindung von geringerem Absorptionsvermögen enthält, nämlich Nitroniumnitrat  $[NO(OH)_2][NO_3]'$ , das Nitrat eines einwertigen Kations; eine Stütze für diese Ansicht bildet die Tatsache, daß sich aus Perchlorsäure und Salpetersäure feste Verbindungen isolieren lassen, denen die Konstitution  $[NO(OH)_2][ClO_4]$  und  $[N(OH)_3][ClO_4]_2$  zuerteilt wird. Ferner besitzen die Lösungen der Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure, die nach HANTZSCH Nitroniumpyrosulfat  $HS_2O_7[NO(OH)_2]$  enthalten, abnorm geringes Absorptionsvermögen, das sich infolge der Durchlässigkeit der kationischen Komponente erklärt; schließlich macht auch die Anwesenheit des Nitroniumsalzes die ziemlich beträchtliche Leitfähigkeit der absoluten Salpetersäure verständlich<sup>2)</sup>.

Auf Grund der meist nach der Grenzabsorptionsmethode gewonnenen Kurven versucht HANTZSCH<sup>3)</sup> auch eine Analyse der Salpetersäuren verschiedener Konzentration; dabei wird die Annahme gemacht, daß die Ätherlösung der Säure die reine Pseudoform enthält<sup>4)</sup>. In der fast absoluten Säure mit dem Lösungsgleichgewicht  $3 O_2N \cdot OH \rightleftharpoons [NO_3]_2[N(OH)_3]$  soll ca. 80% undissoziierte  $\psi$ -Salpetersäure (in assoziierter Form) und ca. 20% Salz enthalten sein. Durch Zusatz von Wasser wird zunächst die Nitroniumverbindung zersetzt, weitere Mengen Wasser führen die  $\psi$ -Säure in das Hydrat, das ist das einfachste dissoziationsfähige Hydroxoniumsalz  $[NO_3][H_3O]$  über; die Zunahme der echten Säure durch den Verdünnungsvorgang wird durch Bildung beständiger Polyhydroxoniumsalze  $[NO_3][H_3O \cdot n H_2O]$  erklärt.

Zu einer wesentlich anderen Auffassung über den Zustand der Salpetersäure kommen v. HALBAN und EISENBRAND<sup>5)</sup> auf Grund von Messungen mittels der lichtelektrischen Methode und im Anschluß an frühere Messungen über die Absorption der Nitrate (s. S. 54). Sie bestätigen zunächst einen älteren Befund, daß verdünnte Lösungen der Säure genau wie die Nitrate absorbieren. Konzentrierte Lösungen verhalten sich wie die Nitrate bei Zusatz konzentrierter Salzlösungen insofern, als die Kurven von geringen Konzentrationen bis zu etwa 10 Mol durch einen Punkt gehen (s. Abb. 8). Ebenso verhalten sich Lösungen in Perchlorsäure den Nitratlösungen analog, jeder konzentrierten Salpetersäure entspricht eine verdünnte Lösung von Salpetersäure in Perchlorsäure bestimmter Konzentration von gleichem Absorptionsspektrum. Salpetersäure verhält sich somit in den genannten Konzentrationen nicht anders wie die Nitrate. Die Lösung der Salpetersäure in Äther absorbiert etwa wie verdünnte Salpetersäure in

1) A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 58, S. 941. 1925.

2) Siehe P. WALDEN, ZS. f. angew. Chem. Bd. 37, S. 390. 1924.

3) A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 58, S. 941. 1925.

4) Die Annahme ist aber nach H. v. HALBAN nicht zutreffend (s. S. 83).

5) H. v. HALBAN u. J. EISENBRAND, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 433. 1928.

9 mol  $\text{HClO}_4$ , sie zeigt noch ein deutliches Maximum ebenso wie die Lösung in Eisessig oder Phosphorsäure. Gegen die von HANTZSCH gemachte Annahme, daß Salpetersäure mittlerer Konzentration wesentliche Mengen von homöopolarer undissoziierter Salpetersäure enthält, sprechen folgende Tatsachen: 1. die Analogie mit den Spektren der Nitrats, die nach den jetzigen Anschauungen nicht als homöopolar angesehen werden können; 2. die teilweise schon von SCHAEFER erkannte Unmöglichkeit, die Spektren der konzentrierten Salpetersäure bzw. der Salpetersäure in Perchlorsäure, Äther, Eisessig, Phosphorsäure aus einem von dem Esterspektrum nur wenig verschiedenem Spektrum einerseits und dem Spektrum des Nitrations andererseits zu konstruieren. Das

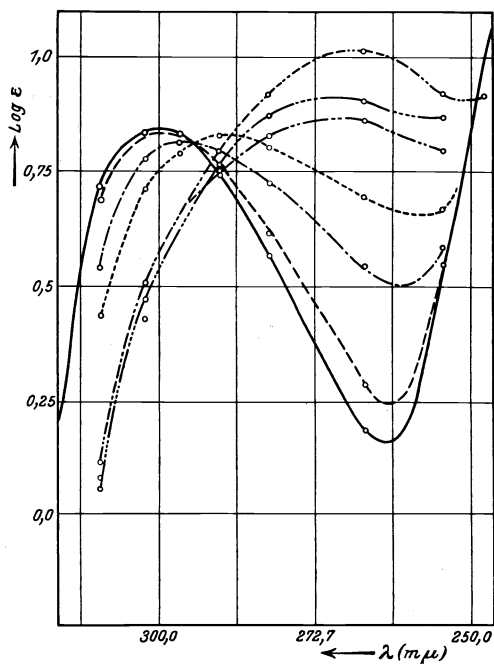


Abb. 8.

—  $\text{HNO}_3$  verdünnt,      - - -  $\text{HNO}_3$  1,94 mol.,  
 - - -  $\text{HNO}_3$  6,86 mol.,      - - -  $\text{HNO}_3$  9,22 mol.,  
 - - -  $\text{HNO}_3$  14,8 mol.,      - - -  $\text{HNO}_3$  15,3 mol.,  
 - - -  $\text{HNO}_3$  0,053 mol. in Äther.

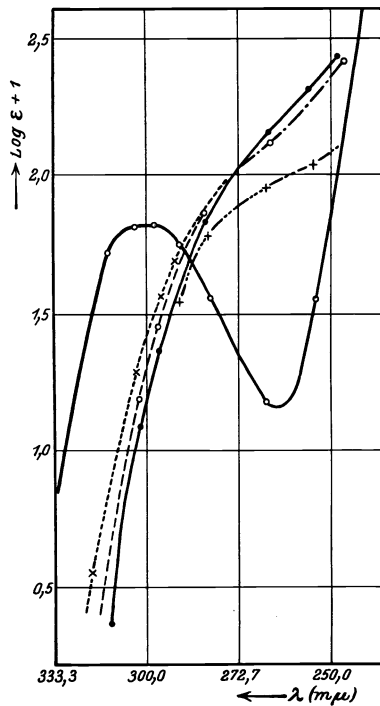


Abb. 9.

—○—  $\text{KNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 - - - Äthylnitrat in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 -○- Äthylnitrat in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  
 - - - × - × Äthylnitrat in Hexan,  
 - - - × - -  $\text{HNO}_3$  in Hexan.

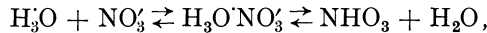
Spektrum des Esters schneidet das des Ions beträchtlich unterhalb des Schnittpunktes des letzteren mit den konzentrierten Lösungen, es müßte also der Ester viel stärker absorbieren als die nicht dissoziierten Moleküle.

In diesem Zusammenhange werden die Spektren des Äthylnitrats in verschiedenen Lösungsmitteln mitgeteilt (s. Abb. 9), die kein Maximum aufweisen. Ferner zeigt das Spektrum von Salpetersäure in Hexan den für nicht dissoziierte Säure zu erwartenden Verlauf, es weist kein Maximum auf, liegt unter dem Spektrum des Esters und läuft diesem parallel.

Daß die beträchtlichen spektralen Änderungen der Salpetersäure innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes nicht auf die Gegenwart undissoziierter Moleküle zurückgeführt werden können, wird außerdem indirekt aus den Partialdrucken der Salpetersäure über ihren Lösungen geschlossen; aus diesen wird

ein oberer und unterer<sup>1)</sup> Grenzwert für die Konzentration der undissoziierten Salpetersäure berechnet. Wie die Rechnungen ergeben, ist aber diese Konzentration viel zu klein, als daß das Spektrum wesentlich beeinflußt werden könnte.

Wegen der Analogie mit den Nitratspektren liegt es nun nahe, in den Säurelösungen ein Gleichgewicht zwischen freien und assoziierten Ionen anzunehmen:



doch läßt sich ein exakter Beweis nicht erbringen, möglicherweise kommen auch komplexe Ionen wie  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$  oder ähnliche in Betracht<sup>2)</sup>. Für die Annahme von assoziierten Ionen spricht, daß die berechneten Assoziationsgrade in der theoretisch zu erwartenden Größenordnung liegen.

Für die Lösung in Äther ergibt sich unter Zugrundelegung des Spektrums des assoziierten Ionenpaares in Wasser und desjenigen des Esters in Äther, daß in ätherischer Lösung etwa 36% der Säure aus nicht dissoziierten Molekülen besteht.

Die Untersuchung der Säure in Schwefelsäure variabler Konzentration ergab etwa folgendes (s. Abb. 10): Bei einer Konzentration der Schwefelsäure über 13,9 n ist das Spektrum dem der Lösung in Äther ähnlich, bei 17,3 n unterscheidet es sich kaum von dem des Esters, die große Durchlässigkeit der Salpetersäure in konz. Schwefelsäure bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ , die HANTZSCH durch Nitroniumsalze bedingt ansieht, führt v. HALBAN auf die Gegenwart von Anhydriden der Salpetersäure bzw. gemischter Anhydride der Salpeter- und Schwefelsäure zurück; gewisse Schwierigkeiten bereitet allerdings die Erklärung der Leitfähigkeit der letztgenannten Systeme.

Im Gegensatz zu HANTZSCH ist v. HALBAN der Ansicht, daß das Salpetersäureproblem noch nicht gelöst ist, bewiesen ist nur das Vorhandensein eines diskontinuierlichen Effektes, über die Natur der neuen Molekülgattung läßt sich noch nichts Sicheres aussagen.

b) Andere Sauerstoffsäuren. α) Unterchlorige und unterbromige Säure:  $\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$ .

Übersichtliche Absorptionsverhältnisse fand SCHAEFER<sup>3)</sup> bei unterchloriger Säure und ihren Derivaten sowie den entsprechenden Bromverbindungen, die nach der Grenzabsorptionsmethode untersucht wurden. Unterchlorige Säure in Wasser gibt allgemeine Absorption (vielleicht Andeutung eines Bandes zwischen 320 und 260  $m\mu$ ), eine ähnliche, etwas schwächere Absorption zeigt die Säure in Petroläther; auch die Lösungen des Esters  $\text{Cl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  in Äther und Petroläther absorbieren ähnlich wie die Säure, so daß auf ähnliche Konstitution geschlossen

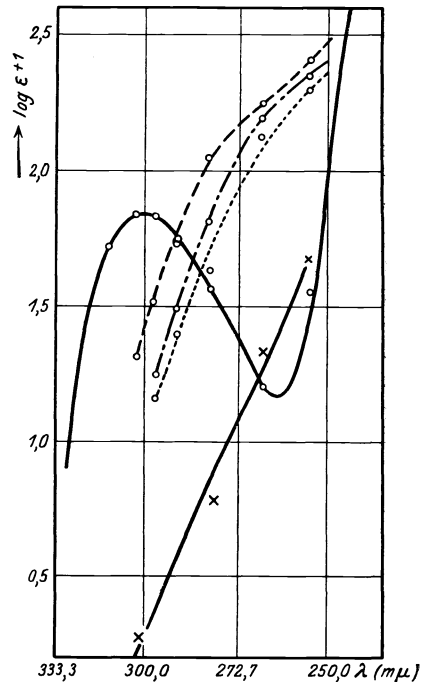


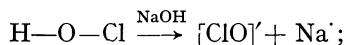
Abb. 10.  
 —○—  $\text{KNO}_3$  verdünnt,  
 —×—  $\text{KNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ ,  
 .....  $\text{KNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95,6%,  
 - - - -  $\text{KNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  92,9% (= Ester),  
 - · - ·  $\text{KNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  90,1%.

<sup>1)</sup> L. EBERT, Naturwissensch. Bd. 13, S. 393. 1925; s. dazu K. FAJANS, Trans. Faraday Soc. Bd. 21, S. 620. 1924.

<sup>2)</sup> K. FAJANS, Trans. Faraday Soc. Bd. 23, S. 357. 1927.

<sup>3)</sup> K. SCHAEFER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 93, S. 312. 1919.

werden muß. Ein völlig neues Spektrum entsteht aber, falls die Säure mit Alkali neutralisiert wird, es besitzt ein breites und tiefes Absorptionsband mit einem Maximum bei 290  $m\mu$ . Die mit ihrem Ester optisch identische unterchlorige Säure ist demnach eine typische Pseudosäure, die bei der Salzbildung eintretende Umlagerung läßt sich so darstellen:



auch das verschiedene chemische Verhalten von Säure und Salz macht diese Annahme wahrscheinlich.

$\beta$ ) Unterbromige Säure verhält sich der Chlorverbindung weitgehend analog,  $\text{HBrO}$  besitzt kontinuierliche Absorption, die gegenüber  $\text{HClO}$  nach Rot verschoben ist,  $\text{NaOBr}$  ein breites Band  $\lambda_{\text{max}}: 333 m\mu$ .

$\gamma$ ) Ferner wurden Lösungen des Chlordioxyds in Wasser gemessen, worin wahrscheinlich folgende Reaktion vor sich geht:  $2 \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$ . Gasförmiges  $\text{ClO}_2$  gibt ein typisches, sich bis ins Sichtbare erstreckendes Bandenspektrum, das von KÄBITZ<sup>1)</sup> ausgemessen und von MAYER<sup>2)</sup> im Sinne der Theorie der Bandenspektren untersucht wurde. Die Lösung des Dioxyds in Petroläther weist nach SCHAEFER ein ähnliches optisches Bild auf, die Banden sind teilweise verbreitert und zusammengeflossen, aber der gesamte Absorptionsbereich hat seine Lage nicht wesentlich geändert. In der wäßrigen Lösung ist die Feinstruktur völlig verschwunden, es ist nur noch ein breites verwaschenes Band (Maximum  $\lambda = 345$ , Minimum = 263  $m\mu$ ) zu erkennen. Aus der spektralen Ähnlichkeit darf geschlossen werden, daß durch den Lösungsvorgang die Konstitution des  $\text{ClO}_2$  nicht durchgreifend verändert und obige Reaktion nur in geringem Betrage vor sich gegangen ist, was auch mit anderen Erfahrungen im Einklang steht<sup>3)</sup>.

Die Salze der chlorigen Säure  $\text{Na}[\text{ClO}_2]$  sind völlig durchlässig.

Brom- und Jodsäure sowie ihre Alkalisalze besitzen nach SCHAEFER nur kontinuierliche Endabsorption, und zwar ist, wie zu erwarten, die Bromverbindung durchlässiger als die Jodsäure.

$\delta$ ) Schweflige Säure und Derivate. Wesentlich kompliziertere Verhältnisse weisen schweflige Säure und ihre Verbindungen auf, die von SCHAEFER<sup>4)</sup>, WRIGHT<sup>5)</sup>, GARRET<sup>6)</sup>, GETMAN<sup>7)</sup> u. a. untersucht wurden. In den wäßrigen Lösungen des Schwefeldioxyds sind außer dem Anhydrid  $\text{SO}_2$  bzw. Hydraten desselben, Ionen  $\text{SO}_3'$ ,  $\text{HSO}_3'$  sowie undissoziierte Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zu berücksichtigen. Wäßrige Lösungen von  $\text{SO}_2$ , die ähnlich wie das gasförmige Dioxyd absorbieren (mit dem Unterschied, daß das Gas unter geringem Druck typische schmale Banden, die Lösung aber ein breites verwaschenes Band besitzt), weisen ein Maximum der Absorption bei 278  $m\mu$  (SCHAEFER) auf, GETMAN findet 276  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 1,86$  für  $c = 0,005$  Mol). Die Lösungen gehorchen nicht dem Gesetz von BEER, vielmehr wird die Absorption größer mit zunehmender Konzentration. Ein völlig anderes Verhalten zeigt Natriumsulfit, d. h. das Ion  $\text{SO}_3'$ ; zwischen  $\lambda$  257 und 233  $m\mu$  ist nur kontinuierliche Absorption festzustellen; auch Natriumbisulfit, d. h. das Ion  $\text{HSO}_3'$ , besitzt nach GETMAN keine Selektivabsorption. Der optische Befund läßt sich nach SCHAEFER u. a. so deuten, daß die wäßrigen

1) B. KÄBITZ, Dissert. Bonn 1904.

2) H. MAYER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 113, S. 220. 1294.

3) W. BRAY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 54, S. 569. 1906.

4) K. SCHAEFER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 21, S. 181. 1915; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 104, S. 212. 1918.

5) R. WRIGHT, Journ. chem. soc. Bd. 105, S. 669. 1914.

6) C. S. GARRET, Journ. chem. soc. Bd. 107, S. 1324. 1915.

7) F. H. GETMAN, Journ. phys. chem. Bd. 30, S. 266. 1926.



Lösungen vorwiegend das Hydrat  $\text{SO}_2 \dots n\text{H}_2\text{O}$  enthalten und nur ein kleiner Teil desselben in die eigentliche Säure  $\text{SO}(\text{OH})_2$  umgewandelt ist. Bestärkt wird diese Auffassung indirekt durch die Spektren des  $\text{SO}_2$  bei Gegenwart von Schwefelsäure verschiedener Konzentration, wobei in allen Fällen die spektrale Lage des Bandes kaum verändert wird. Bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure wird die  $\text{SO}_2$ -Absorption etwas verstärkt, dieser Effekt wächst mit der Konzentration der Schwefelsäure und erreicht bei etwa 8 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Maximum; bei noch höherer Konzentration tritt wieder eine Abschwächung des Bandes ein und in 20 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbiert die schweflige Säure ungefähr wie in Wasser. Die anfängliche Verstärkung wird durch Zurückdrängung der Dissoziation der schwefligen Säure bedingt. Die Identität der Absorption von  $\text{SO}_2$  in konzentrierter Schwefelsäure und Wasser spricht für die Annahme, daß in beiden Fällen konstitutiv wenig verändertes Schwefeldioxyd gelöst ist.

Frisch bereitete Lösungen von Natriumbisulfid zeigen kontinuierliche Absorption; beim Stehen im Licht bei Gegenwart von Sauerstoff findet, wie GETMAN genauer untersuchte, Photooxydation des  $\text{HSO}_3^-$ -Ions statt, gleichzeitig tritt das für gelöstes  $\text{SO}_2$  charakteristische Band bei  $270 \text{ m}\mu$  auf, die Absorption nimmt mit dem Stehen zu.

Die isomeren Ester der schwefligen Säure:  $(\text{O}_2\text{S})\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  und  $(\text{OS})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  absorbieren untereinander ähnlich, aber wesentlich verschieden von Schwefeldioxyd; auch dieser Befund macht es sehr unwahrscheinlich, daß das Spektrum des wäßrigen Schwefeldioxyds als Spektrum der Säure zu deuten ist.

Kaliummetabisulfid  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  absorbiert nach GETMAN selektiv:  $\log \epsilon_{\text{max}} 1,26$  bei  $c = 0,025$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 263$ ; das BEERSche Gesetz gilt nicht.

Die Lösung des Selendioxyds in Wasser besitzt im Gegensatz zum Schwefeldioxyd nach SCHAEFER nur kontinuierliche Endabsorption (etwa zwischen  $0,25$  und  $0,23 \mu$ ,  $c = 0,2$  und  $0,02$  mol). Noch geringer und ebenfalls kontinuierlich absorbiert Natriumselenit, das damit eine weitgehende spektrale Ähnlichkeit mit Natriumsulfid aufweist (auffällig ist allerdings die wesentlich stärkere Absorption des Sulfids im Gegensatz zum Selenit). Aus dem gesamten spektralen Verhalten wird geschlossen, daß selenige Säure und ihre Salze gleiche Konstitution, nämlich  $\text{H}_2[\text{OSeO}_2]$  bzw.  $\text{Na}_2 [\text{OSeO}_2]$ , besitzen, und daß sowohl dem Alkalisulfid als auch -selenit ein analoger, und zwar symmetrischer Bau zukommt.

c) Halogenwasserstoffsäuren und Salze sind von HANTZSCH<sup>1)</sup> im Anschluß an seine Säuretheorie untersucht, wobei allerdings nur ein Teil der ansteigenden Äste der Absorptionskurven qualitativ festgelegt wurde. Jodwasserstoff, der wie die übrigen Halogenwasserstoffe gasförmig homöopolar ist<sup>2)</sup>, absorbiert ähnlich wie die Jodalkyle, bei letzteren tritt das auch schon von früheren Beobachtern<sup>3)</sup> bei  $\approx 256 \text{ m}\mu$  gefundene Band auf. Wesentlich schwächer ist die Absorption der verdünnten wäßrigen Lösung, die mit der entsprechenden Lösung des Kaliumjodids identisch ist. Analoge Resultate ergab der optische Vergleich der Bromide  $\text{HBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  und  $\text{NaBr}$ . Auch die alkoholischen und ätherischen Lösungen des  $\text{HBr}$  sind optisch identisch mit den Lösungen des  $\text{NaBr}$ , woraus geschlossen wird, daß jene Lösungen den Hydroxoniumsalzen analoge Verbindungen wie  $[\text{Br}][\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5]$  und  $[\text{Br}][\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  enthalten.

Von den Halogenwasserstoffsäuren optisch verschieden verhält sich nach HANTZSCH Rhodanwasserstoff  $\text{NCSH}$ , vor allem dadurch, daß seine wäßrige

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 58, S. 612. 1925.

<sup>2)</sup> S. bes. A. REIS, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 299. 1920; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 408. 1920.

<sup>3)</sup> C. R. CRYMBLE, A. W. STEWART u. R. WRIGHT, Chem. Ber. Bd. 43, S. 1183. 1910; H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 1. 1910; s. ferner besonders G. SCHEIBE, l. c. S. 35.

und ätherische Lösung optisch nicht identisch sind, wie das bei Bromwasserstoff der Fall ist; vielmehr absorbieren die ätherischen Lösungen des NCSH, ähnlich  $\text{HNO}_3$ , wesentlich stärker als die wäßrigen, was so gedeutet wird, daß erstere Ätherate der Pseudosäure:  $\text{N}:\text{C}\cdot\text{SH}\dots\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  enthalten; es wird also auch hier von spezifischen optischen Wirkungen des Lösungsmittels völlig abstrahiert.

Im Anschluß mögen noch einige Angaben über die Gasspektren der Halogenwasserstoffe von LEIFSON<sup>1)</sup> sowie BONHOEFFER und STEINER<sup>2)</sup> Platz finden. Ersterer fand, daß Chlorwasserstoff im kurzwelligen Ultraviolett vier Banden von kontinuierlichem Aussehen besitzt  $\lambda:2150 - 1850$ ,  $\lambda:1750 - 1650$ ,  $\lambda:1580 - 1290$ ,  $\lambda:1270 - 1250 \text{ \AA}$  (Ende des beobachtbaren Ultravioletts). BONHOEFFER und STEINER stellten bei Jodwasserstoff im Gebiet  $3000 - 2300 \text{ \AA}$  selbst bei sehr großer Auflösung nur kontinuierliche Absorption fest. Das Fehlen der Bandenstruktur wird dadurch erklärt<sup>3)</sup>, daß durch die Energieaufnahme sofort eine Spaltung des Moleküls in zwei neutrale Atome herbeigeführt wird; durch diese Annahme wird bekanntlich auch der Befund WARBURGS bei der Photolyse des Jodwasserstoffs erklärt.

In einer späteren Arbeit werden von HANTZSCH<sup>4)</sup> besonders die Absorptionsverhältnisse der Alkalihaloide in Beziehung zu den Halogenwasserstoffen behandelt. Die festen Alkalihaloide sind weitgehend durchlässig, selbst für festes KJ war bei  $\sim 200 \mu$  keine Absorption festzustellen<sup>5)</sup>; in wäßriger Lösung wächst die Absorption der Salze in der Reihenfolge der Azidität ihrer Säuren:  $\text{MeCl} < \text{MeBr} < \text{MeJ}$ , sie ist viel schwächer als die Absorption der homogenen gasförmigen Säuren. Da die Absorption der Alkalibromide und Jodide schon bei mäßiger Verdünnung mit der der Lösungen von Brom- und Jodwasserstoff identisch wird, wirkt somit beim Lösungsvorgange das Wasser auf HBr und HJ stark hypsochrom und auf KBr und KJ stark bathochrom, so daß durch die ausgleichende Wirkung des Wassers Lösungen von mittelstarker Absorption resultieren. Im Sinne seiner chemischen Theorie erklärt HANTZSCH die Wirkung des Wassers folgendermaßen: die homöopolaren Wasserstoffverbindungen HX werden durch Wasser primär in Hydroxoniumsalze  $\text{X}[\text{H}_3\text{O}]$  übergeführt, der bathochrome Effekt bei der Lösung der durchlässigen heteropolaren Salze entsteht dadurch, daß die im festen Zustande nicht absorbierenden Halogenionen sekundär in absorbierende Aquoionen übergehen. Beim letzten Vorgange wirkt das Wasser aber nicht proportional seiner Masse; der Effekt nimmt mit der Verdünnung ab. Wie an Lösungen von NaJ und NaBr nachgewiesen wurde, absorbiert die konzentrierteste Lösung am stärksten, nach Zusatz von wenig Wasser schwächer und wird schon bei einem Gehalt von relativ wenig Wassermolekülen (bei NaJ 30 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol NaJ) optisch konstant. Die Steigerung der Absorption der Haloidsalze mit abnehmendem Wassergehalt ließ sich in der Reihe der Bromide durch Vergleich der Lösung NaBr 8  $\text{H}_2\text{O}$  mit der Lösung des schon bei  $39,2^\circ$  schmelzenden Kalziumbromid-Hexahydrats  $\text{CaBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  nachweisen. Zur Erklärung der Verhältnisse wird angenommen, daß zuerst wasserärmere Hydrate entstehen, die allmählich in die schwach absorbierenden normalen Hydrate  $[\text{Me}(\text{OH})_2]_n [(\text{OH})_2]_m \text{X}$  übergehen. Da in allen Fällen nur der ansteigende Ast der Absorptionskurve, nicht aber das Maximum gemessen wurden, sind die Schlußfolgerungen z. T. unsicher.

1) S. W. LEIFSON, *Astrophys. Journ.* Bd. 63, S. 73. 1926.

2) K. F. BONHOEFFER u. W. STEINER, *ZS. f. phys. Chem.* Bd. 122, S. 287. 1926.

3) J. FRANCK, H. KUHN u. G. ROLLEFSON, *ZS. f. Phys.* Bd. 43, S. 155. 1927.

4) A. HANTZSCH, *Chem. Ber.* Bd. 59, S. 1096. 1926.

5) Was im Widerspruch mit Messungen von A. SMAKULA, *ZS. f. Phys.* Bd. 45, S. 1. 1927.

Nach WALDEN<sup>1)</sup> bilden die Haloid-, nicht aber die Sauerstoffsalze der Alkalien mit Schwefeldioxyd feste, zum Teil farbige Additionsverbindungen, z. B.  $\text{KJ} + 4 \text{SO}_2$  (gelb). Aus dem optischen Verhalten der in Wasser gelösten Alkalihaloiden bei Gegenwart von  $\text{SO}_2$  folgert HANTZSCH, daß das Wasser in Halogenaquationen teilweise durch  $\text{SO}_2$  ersetzt wird und Komplexe vom Typus  $[(\text{OH}_2)_n \text{X}(\text{SO}_2)_m]'$  gebildet werden. Die Alkalihaloidsalze einschließlich der Chloride und Rhodanide erzeugen bei Gegenwart gleicher Mengen von  $\text{SO}_2$  in wäßriger Lösung starke bathochrome Effekte, wobei die Jodide am stärksten wirken, so daß die Lösungen schwach gelb erscheinen, die Reihenfolge ist J',  $\text{SCN}'$ , Br', Cl'. Im Gegensatz dazu bleiben die Alkalisalze der Sauerstoffsäuren durchlässig und schwächen im Gegenteil die Absorption der schwefligen Säure. Der optischen Sonderstellung der Haloidsalze entspricht nach HANTZSCH auch ihre chemische Sonderstellung bei den „Neutralsalzwirkungen“. Der vielfach untersuchte Effekt besteht darin, daß die Salze MeCl, MeBr, MeJ die katalytische Wirkung, z. B. bei der Rohrzuckerinversion durch die Säuren HCl, HBr, HJ verstärken, und zwar in weit höherem Maße, als alle anderen Salze die katalytischen Wirkungen der zugehörigen Säuren erhöhen. Diese Effekte werden durch die wasserentziehenden Wirkungen der Haloidsalze erklärt.

## B. Absorption von Stoffen vorwiegend apolaren Charakters.

**12. Ursprüngliche Chromophortheorie.** 1. Bei der größeren Mannigfaltigkeit, die die organischen Verbindungen aufweisen, ist es begreiflich, daß hier auf Grund eines sehr großen Beobachtungsmaterials und infolge der höher entwickelten Systematik die Beziehungen zwischen Farbigkeit und Konstitution relativ am besten erkannt sind. Die ersten Versuche nach dieser Richtung rühren von GRAEBE und LIEBERMANN<sup>2)</sup> her und erreichten in der von WITT<sup>3)</sup> aufgestellten Chromophortheorie einen vorläufigen Abschluß. Diese Vorstellung macht bekanntlich für die Farbe eines Stoffes gewisse Atomgruppen verantwortlich, die Chromophore genannt werden, und deren geeignete Einführung in farblose Moleküle Absorption im sichtbaren Spektrum erzeugt. Wenn von weniger wichtigen abgesehen wird, so sind folgende Atomgruppierungen als Chromophore erkannt:

1. Äthylengruppen  $>\text{C}=\text{C}<$  (in bestimmter Zahl und Lagerung).
2. Carbonylgruppen  $\text{C}=\text{O}$ .
3. Stickstoff-Kohlenstoffgruppierungen  $>\text{C}=\text{NR}$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$  u. a.
4. Azogruppen  $-\text{N}=\text{N}-$ .
5. An Kohlenstoff gebundene Nitrosogruppen  $>\text{C}-\text{N}=\text{O}$ .
6. Nitrogruppen  $-\text{N}\equiv\text{O}$  (besonders in Verbindung mit aromatischen Resten).
7. Schwefelhaltige Gruppen  $\text{C}=\text{S}$ ,  $-\text{C}-\text{S}_2-\text{C}-$  u. a.
8. Ungesättigte Atome, vor allem 3wertiger Kohlenstoff ( $\text{R}_3\text{C}-$ ) und 2wertiger Stickstoff ( $\text{R}_2\text{N}-$ ).  $\text{R}=\text{Aryle}$ .
9. Schließlich können auch metalloide Elemente wie Jod in geeigneter Bindung als Chromophore wirken.

Auf Grund vielseitiger, zunächst meist subjektiver Beobachtungen zeigte sich, daß die mehrmalige Einführung chromophorer Gruppen im allgemeinen

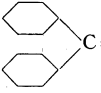
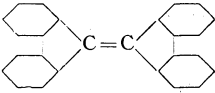
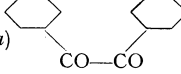
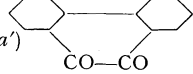

<sup>1)</sup> P. WALDEN, Chem. Ber. Bd. 32, S. 2863. 1899; ZS. f. phys. Chem. Bd. 42, S. 432. 1903; F. EPHRAIM, Chem. Ber. Bd. 49, S. 2007. 1916.

<sup>2)</sup> C. GRAEBE u. C. LIEBERMANN, Chem. Ber. Bd. 1, S. 106. 1868.

<sup>3)</sup> O. N. WITT, Chem. Ber. Bd. 9, S. 522. 1876.

den Effekt verstärkt, häufig überhaupt erst in dieser Form farbgebend wirkt ( $>C=O$ ,  $-(C=O)-(C=O)-$ ), daß weiter die gegenseitige Lage der Chromophore sowie die räumliche Orientierung anderer Gruppen zu dem Chromophore einen Einfluß ausübt. Ferner wurde festgestellt, daß die Nähe der Chromophore bzw. ihre dichte Gruppierung die Farbe verstärkt. Schließlich wird sich ergeben, daß eine Kombination verschiedener Chromophore in demselben Molekül zu neuen, z. B. chinoiden Chromophoren, häufig kräftig farberregend wirkt. Weitere die Farbe verstärkende Momente, auf die besonders KAUFFMANN<sup>1)</sup> hingewiesen, sind Vergrößerung des Molekulargewichts (z. B. in homologen Reihen), zyklische Verkettung der Chromophore, Häufung von Benzolkernen im chromophoren System u. a. Die folgende Zusammenstellung soll zunächst eine lediglich orientierende Übersicht über wichtigere Verbindungen mit Chromophoren, die Chromogene genannt werden, bringen:

Tabelle 5.

Chromophor	Beispiele
<p>1. <math>&gt;C=C&lt;</math>                      Beispiele einfacher farbiger Äthylenderivate etwa vom Typus <math>R_2C:CR_2</math> sind nicht bekannt, Farbe tritt erst auf, wenn mehrere Gruppen in zyklischer Anordnung vorhanden sind<sup>2)</sup>.</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}=\text{CH}_2</math> <p>Fulven gelb</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2</math> <p>Diphenyl-fulven rot</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Biphenylpropylen gelb</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Bi-bisphenyleneaethen rot</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\   \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}</math> <p>Dinaphtylen-diphenyleneaethen, violettrot</p> </div>
<p>2. <math>C=O</math>                      Die einfachsten Aldehyde und Ketone sind farblos, jedoch schon die aliphatischen <math>\alpha</math>-Diketone und mehr noch die Triketone farbige.</p> <p>Bei <i>a</i> und <i>a'</i> zeigt sich wieder die farbvertiefende Wirkung des Ringchlusses.</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <math>\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3, \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3, \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3</math> <p>farblos                      gelb                      orange</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5</math> <p>Benzophenon farblos</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5</math> <p>Benzil gelb</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <math>\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5</math> <p>Diphenyl-triketon goldgelb</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5</math> <p>Diphenyl-tetraketon rot</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <p><i>a)</i></p>  <p>Benzil, gelb</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><i>a')</i></p>  <p>Phenanthrenchinon, orange</p> </div> </div>
<p>3. <math>&gt;C=N-</math></p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5</math> <p>Benzalanilin, gelb</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math>(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NC}_6\text{H}_5</math> <p>Benzophenon-phenylimin, gelb</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <math>\text{CH}_3\text{C}(:\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(:\text{NC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3</math> <p>Diacetyl-dianil, gelb</p> </div>
<p>4. <math>-N=N-</math>                      stärker chromophor als die vorige Gruppe.</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Diazomethan, gelb</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5</math>  <math>\text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5</math> <p>Azodicarbonsäureester, gelb</p> </div> </div> <p style="text-align: center;"><math>\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5</math> und Substitutionsprodukte orange bis rot</p>

<sup>1)</sup> H. KAUFFMANN, s. z. B. Auxochrome, Sammlg. chem. und chem.-techn. Vorträge Bd. XII. 1907.

<sup>2)</sup> Dabei kommt es allerdings vor, daß durch Kombination mehrerer Äthylengruppen ein völlig neues chromophores System gebildet wird, wie im Benzol, was erst durch genaues Studium des Spektrums erkannt wurde; s. z. B. S. 117.

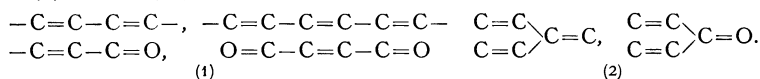
Tabelle 5 (Fortsetzung).

Chromophor	Beispiele
	Wenig farbig sind Azoverbindungen der Isobuttersäurereihe:
	$\begin{array}{cc} \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN} & \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH} \\ \parallel & \parallel \\ \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN} & \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH} \end{array}$
4 a. $\begin{array}{c} -\text{N}=\text{N}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{cc} \text{ClC}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} & \text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{O})\text{CH}_4\text{J} \\ \text{pp'Dichlor-azoxybenzol, blaßgelb} & \text{mm'Dijod-azoxybenzol, gelb} \end{array}$
Die Azoxygruppe ist wesentlich schwächer farbgebend als die Azogruppe	
5. $\text{>C}-\text{N}=\text{O}$	$\text{O}:\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ Nitrosotertiärbutan in Lösung und geschmolzen blau
KAUFFMANN <sup>1)</sup> bezeichnet die äußerststark chromophore Nitroso- gruppe (ebenso die Azogruppe) als selbständige Chromophore, da sie schon in Verbindung mit aliphatischen Resten farbige Verbindungen erzeugen.	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{O}$ Nitrosobenzol in Lösung und geschmolzen: grün.
5 a. $=\text{N}=\text{O}$ (mit 4wertigem N)	$\text{O}:\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ Stickoxyddisulfonsaures Natrium, fest: orange, gelöst: violett
	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}=\text{O} \\   \quad \diagup \\ \text{HN}=\text{C}-\text{NH} \\ \text{Porphyrexyd, rot} \end{array}$

Außer den genannten Chromophoren, für die entweder ein einziges stark ungesättigtes Element (3 wertiger Kohlenstoff) oder eine Lückenbindung zwischen zwei Atomen charakteristisch ist, werden von LIFSCHITZ<sup>2)</sup> noch Gruppen mit intramolekularem Nebenvalenzgleich, die wir schon in den sog. innerkomplexen

Salzen kennengelernt, z. B.:  $\begin{array}{c} \text{RC} \diagup \text{O} \diagdown \text{Me} \\ \parallel \quad \vdots \\ \text{R}_1\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$  als Chromophore angesehen.

2. Die farbverstärkenden Wirkungen zweier oder mehrerer Chromophore im gleichen Molekül hängen aufs engste mit der Konjugation der Doppel- oder allgemein Lückenbindungen zusammen, die entweder fortlaufend (1) — oder gekreuzt (2) — konjugiert sein kann



Als Beispiele mögen folgende genannt werden:

- Diphenyl-hexatrien  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ : hellgelb,
- Maleinaldehyd  $\text{O}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{O}$  gelb,
- Phoron  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{C}:\text{O} \cdot \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$  gelb,
- Chalcon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}:\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  hellgelb,
- Dibenzalazeton  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH})_2\text{C}:\text{O}$  hellgelb.

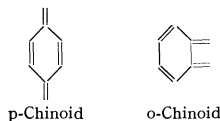
<sup>1)</sup> H. KAUFFMANN, Auxochrome; Chem. Ber. Bd. 40, S. 2341. 1907.

<sup>2)</sup> J. LIFSCHITZ, Spektroskopie und Kolorimetrie. 1927; s. auch Änderung der Lichtabsorption bei der Salzbildung, Sammlg. chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. XXI. 1914.

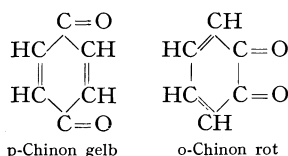
Eine konjugierte bzw. gekreuzt konjugierte Doppelbindung liegt auch in dem schon früher erwähnten Diazetyl bzw. Fulven vor.

Eine erhebliche Verstärkung erfahren die farbgebenden Eigenschaften der Karbonylgruppe durch Konjugation mit Äthylenbindungen (*b - e*). Eine andere Art der Verknüpfung der Karbonyl- mit der Äthylengruppe liegt in der Kombination  $>C=C=O$  vor, der im allgemeinen schwächere chromophore Eigenschaften zukommen und die im Keten  $H_2C:C:O$  realisiert ist; während dieses wie Dimethylketen farblos ist, ist Diphenylketen  $(C_6H_5)_2C:C:O$  gelb.

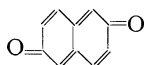
Die wichtigsten kombinierten Chromophore liegen in den chinoiden Systemen vor, die besonders von ARMSTRONG<sup>1)</sup> zur Erklärung der Farbe organischer Verbindungen herangezogen wurden und die sich ganz allgemein durch die Formeln:



veranschaulichen lassen; die Grundsubstanzen sind

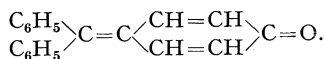


von denen sich eine ungeheure Zahl farbiger Derivate ableiten; es ist die Feststellung wichtig, daß ein m-Chinon offenbar nicht existenzfähig ist. Die Existenz

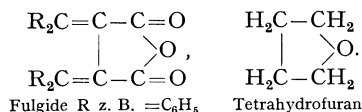


des Amphi-Naphtochinons beweist, daß sich die p-chinoide Struktur auch über zwei Ringe erstrecken kann.

Wird in den Chinonen die Karbonylgruppe durch die Atomgruppierung  $CH_2:C$  resp.  $R_2C:C$  ersetzt, so bleibt die Farbigekeit bestehen; ein weitergehendes Interesse hat von den chinoiden Verbindungen dieser Reihe das goldgelbe p-Diphenyl-chinomethan (Fuchson), von dem sich wichtige Farbstoffe ableiten.



Die Farbe der sehr eingehend untersuchten Fulgide wird darauf zurückgeführt, daß diese Verbindungsklasse als Doppelchinone, und zwar als o- und p-Chinone des Tetrahydrofurans anzusehen sind<sup>2)</sup>:



Auch die Fulvene enthalten die für die p-Chinone charakteristische Atomgruppierung, sie sind gewissermaßen „halbe Chinone“.

3. Chemische Natur der Chromophore, Farbänderung durch Einführung neuer Gruppen, Auxochrome. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Chromophore durchwegs ungesättigte Gruppen mit meist

<sup>1)</sup> S. hierzu die Spezialliteratur, z. B. SMILES-HERZOG, Chemische Konstitution und Physikalische Eigenschaften 1914, S. 367.

<sup>2)</sup> H. STOBBE, s. u. a. Ann. d. Chem. Bd. 349, S. 361. 1906.

konjugierten Doppel- bzw. Lückenbindungen darstellen, und daß in diesen „Lücken im Molekül“ der Sitz für die Entstehung der Farbe zu suchen ist. Mit wenigen Ausnahmen, wie der der aliphatischen Nitrosoverbindungen, enthalten die im sichtbaren Spektrum absorbierenden Stoffe mehrere Chromophore, die häufig nicht voneinander unabhängig sind. Werden diese Doppelbindungen in einfache Bindungen übergeführt, d. h. die Lücken ausgefüllt, so verschwindet gleichzeitig die Farbe, die farbigen ungesättigten Stoffe (Chromogene) gehen in die nicht mehr im sichtbaren Spektrum absorbierenden Stoffe von höherem Sättigungsgrade (Leukoverbindungen) über, wie an einigen Beispielen gezeigt werde:

Chromogene:	Leukoverbindungen:
$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ Azobenzol	$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ Hydrazobenzol
$C_6H_5 \cdot N:O$ Nitrosobenzol	$C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ Phenylhydroxylamin
$O:C_6H_4:O$ Chinon	$HO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ Hydrochinon
$O:C_6H_4:C_6H_4:O$ Diphenochinon	$HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ Diphenol
$C_6H_5 \cdot C:O \cdot C:O \cdot C:O \cdot C_6H_5$ Diphenyltriketon	$C_6H_5 \cdot C:O \cdot CH_2 \cdot C:O \cdot C_6H_5$ Dibenzoylmethan.

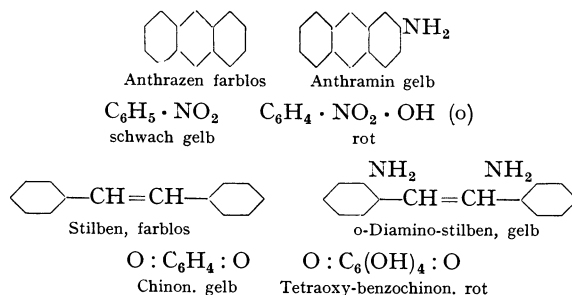
4. Sämtliche Chromogene verändern durch Einführung bestimmter Gruppen ihre Farbe, die bald erhöht, bald vertieft wird. Fast alle Chromogene sind jedoch verhältnismäßig reaktionsfähige Stoffe, die durch chemische Eingriffe, d. h. Einführung neuer Gruppen, mehr oder weniger leicht verändert werden. Es ist deshalb zu untersuchen, ob durch die Substitution eine intramolekulare Umlagerung erfolgt, so daß die Farbänderung, die dann in der Regel diskontinuierlich verläuft, auf der Bildung eines ganz neuen Chromophors beruht, oder ob die Einführung der neuen Gruppe einen weniger energischen Eingriff in das Molekül des Chromogens bedeutet; wegen der kontinuierlichen Übergänge ist die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten häufig schwierig zu treffen. Doch wird auch im zweiten Falle irgendein Affinitätsaustausch zwischen den neu eingeführten meist auch reaktionsfähigen Gruppen und gewissen anderen Atomkomplexen im Chromogen anzunehmen sein, auch wird im allgemeinen jede Substitution feinere Veränderungen in der Konstitution des Chromogens auslösen, die sich optisch bemerkbar machen, die aber meist nur unvollkommen durch Formeln darstellbar sind. Auf derartige Beziehungen wird in anderem Zusammenhang einzugehen sein.

Von den verschiedenen farbändernden Substituenten verdienen die Amino- und Hydroxylgruppe besondere Erwähnung, die von WITT in seiner Farbtheorie zuerst als auxochrome Gruppen erkannt wurden und die die Farbe des Chromogens vertiefen. Eine ähnliche Wirkung kommt den substituierten Gruppen wie  $N(CH_3)_2$ ,  $N(C_2H_5)_2$ , ferner  $OCH_3$ ,  $OCH_5$  zu. Außer der farbvertiefenden Wirkung besitzen die  $NH_2$ - und  $OH$ -Gruppen noch die lediglich den Farbchemiker interessierende Eigenschaft, das Chromogen in einen Farbstoff zu verwandeln, d. h. in eine Verbindung, die vermöge basischer oder saurer Eigenschaften Verwandtschaft zu Faserstoffen besitzt.

Zu einigermaßen übersichtlichen Resultaten in bezug auf die Deutung auxochromer Effekte kommt man allerdings nur dann, wenn man im Sinne von KAUFFMANN<sup>1)</sup> solche Chromogene berücksichtigt, die den Benzolkern oder ähnliche zyklische Systeme enthalten, ein Auxochrom ist dann dadurch charak-

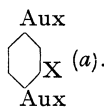
<sup>1)</sup> H. KAUFFMANN, Auxochrome, Sammlg. chem. und chem. techn. Vorträge, Bd. XII. 1907; Valenzlehre 1911, S. 504; Chem. Ber. Bd. 39, S. 2724. 1906; ebenda Bd. 52, S. 1422. 1919; daselbst weitere Literatur.

terisiert, daß es in direkter Verknüpfung mit dem Benzolkern oder ähnlichen Systemen die Farbe des Chromogens vertieft. Als Beispiele seien genannt:



Die auxochrome Wirkung der Oxalkylgruppen  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$  ist im allgemeinen geringer,  $o-C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OCH_3$  ist nur schwach gelb gegenüber dem tiefgelben  $o$ -Nitrophenol  $o-C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH$ .

5. Von Bedeutung ist noch die Stellung des Auxochroms zum Chromophor; in der Regel ist die Wirkung in  $o$ -Stellung am stärksten, wie aus der meist tieferen Farbe der  $o$ -Substitutionsprodukte, (z. B.  $o-C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot NO_2$  gegenüber  $p-C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot NO_2$ ) hervorgeht. Sind zwei Auxochrome vorhanden, so wird in vielen Fällen ihre Wirkung nach KAUFFMANN<sup>1)</sup> durch den sog. Verteilungssatz der Auxochrome geregelt, der besagt, daß die Farbvertiefung dann am stärksten ist, wenn sich die beiden Auxochrome in  $p$ -Stellung zueinander im Benzolkern befinden. Von den verschiedenen Isomeren  $C_6H_3(Aux)_2X$  ist ( $a$ ) am stärksten farbig; Aux, z. B. =  $NH_2$ ,  $X = NO_2$ .



Während bei der Hydroxylgruppe die Salzbildung ( $OH \rightarrow ONa$ ) die auxochromen Wirkungen steigert ( $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot ONa$  stärker farbig als  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH$ ), werden diese vernichtet, falls die Aminogruppe zur Salzbildung ( $NH_2 \rightarrow NH_2 \cdot HX$ ) veranlaßt wird, dem stark farbigen  $p-C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$  steht das farblose Chlorhydrat  $p-C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$  gegenüber. Auch durch Einführung von Säureradikalen in die Auxochrome  $NH_2 \rightarrow NH \cdot CO \cdot CH_3$ ,  $NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ ;  $OH \rightarrow O \cdot CO \cdot CH_3$ ,  $O \cdot CO \cdot C_6H_5$  werden ihre Wirkungen herabgesetzt,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  ist farblos, dieser farbvermindernde Effekt ist bei der  $O \cdot CO \cdot CH_3$ -Gruppe stärker als bei  $NH \cdot CO \cdot CH_3$ .

6. Da die Farbeigenschaften in nächster Beziehung zu dem Sättigungszustande bestimmter Gruppen innerhalb des Moleküls stehen, so ist es verständlich, daß die verschiedenen rein chemischen Erklärungsversuche der Chromophor- und Auxochromeffekte mit den Ansichten über Affinität bzw. Affinitätsbeanspruchung sowie über die Natur der Lückenbindungen des Benzolkerns zusammenhängen. KAUFFMANN<sup>2)</sup> hat auf Grund von Untersuchungen von Lumineszenzerscheinungen und magneto-optischen Anomalien geschlossen, daß der Benzolkern je nach den eingeführten Substituenten eine beliebig große Reihe von Zuständen durchlaufen kann; in dem einen Grenzzustand ist der aliphatische Charakter realisiert, der für die Farbgebung ungünstig wirkt, in dem anderen Grenzzustand, für den auch eine Formel festgesetzt wird herrscht ein wesentlich

<sup>1)</sup> H. KAUFFMANN, s. Fußnote 1, S. 91.

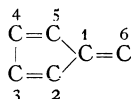
<sup>2)</sup> H. KAUFFMANN, Valenzlehre. Stuttgart 1911.



geringerer Grad der Sättigung, in diesen Zustand werden die Benzolderivate durch Substitution von auxochromen Gruppen gebracht. Indem KAUFFMANN weiter im Sinne THIELES die Theorie der Partialvalenzen auf die aromatischen Verbindungen anwendet, kommt er, ausgehend von der Beobachtung, daß nur der 3wertige Stickstoff auxochrom wirkt, zu der Schlußfolgerung, daß dessen Auxochromeffekte um so größer sind, mit je mehr Partialvalenz die vierte Valenz des Stickstoffs an den Benzolkern gekettet ist.

Ferner zieht KAUFFMANN<sup>1)</sup> zur Erklärung von Auxochromwirkungen die Vorstellung der Teilbarkeit und Zersplitterung der Valenz heran. Danach hat man sich die Einzelvalenzen eines chemischen Atoms als unbegrenzt teilbar und jede durch ein Kraftfeld vorzustellen, das durch Bündel von Valenzlinien gegeben ist, die Valenzlinien enden stets an einer anderen Stelle des eigenen oder fremden Atoms. Dadurch, daß die Kraftbündel einer Einzelvalenz sich auf verschiedene Valenzstellen anderer Atome verteilen, findet eine Valenzzersplitterung statt [wie bei  $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdots \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}\right)$ ], letztere wirkt nun ionogen und unter Umständen, jedoch nicht immer, farbgebend.

Eine starke Valenzsplitterung ist in gewissen Systemen mit gekreuzt-konjugierten Doppelbindungen anzunehmen, z. B. im Fulven, in dem die Doppelbindungen zwischen 2·3·4·5, 4·5·1·6 und 3·2·1·6 konjugiert sind. Das Kohlenstoffatom 1 sendet nun Valenzlinien sowohl nach



2 und 5 als auch nach 6, die Valenz von 1 unterliegt somit einer starken Zersplitterung, in der KAUFFMANN die Ursache der starken Farbigkeit sieht.

Auf die anderen von KAUFFMANN<sup>2)</sup> zur Deutung von Farbverhältnissen angewandten Prinzipien, so das der verschiebbaren Zustände sowie der Dezentralisation der chemischen Funktionen<sup>2)</sup>, kann hier nur verwiesen werden.

Die KAUFFMANNschen Vorstellungen lassen sich zum Teil im Sinne der Elektronentheorie darstellen; man kommt dann zu Bildern, die mit denen von STARK über Lockerung der Elektronen sowie von FAJANS über Deformation der Elektronenhüllen gewisse Ähnlichkeit haben.

Eine andere chemische Erklärung der Auxochromwirkung gab STAUDINGER<sup>3)</sup>, der die Auxochromeffekte mit der Reaktionsfähigkeit chromophorer Gruppen in Beziehung setzt; danach sollen z. B. durch Einführung von Auxochromen, besonders der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, in den Benzolkern dessen Lückenbindungen<sup>4)</sup> ungesättigter werden, d. h. größere Beträge von Partialvalenz erhalten; bestimmte spektroskopische Beobachtungen stehen mit dieser Vorstellung im Einklang<sup>5)</sup>.

7. Die Chromophore enthalten, wie schon hervorgehoben, Lückenbindungen, d. h. Atome, deren Valenzen nicht völlig oder nicht in normaler Weise abgesättigt sind. Es liegt deshalb die Frage nahe, ob der auf Grund chemischer Reaktionen ermittelte Grad der Ungesättigtheit zweier Chromogene in einer einfachen Be-

<sup>1)</sup> S. hierzu auch H. KAUFFMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 100, S. 238. 1922.

<sup>2)</sup> H. KAUFFMANN, Chem. Ber. Bd. 49, S. 1324. 1916; s. ferner die zusammenfassende Darstellung in F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie, 4. Aufl. 1921.

<sup>3)</sup> H. STAUDINGER u. N. KON, Lieb. Ann. Bd. 384, S. 45. 1911.

<sup>4)</sup> Der Benzolkern enthält keine eigentlichen Äthylenbindungen.

<sup>5)</sup> Siehe S. 122.

ziehung zu der Farbänderung dieser Verbindungen steht. STAUDINGER<sup>1)</sup> hat aus Untersuchungen über Karbonylverbindungen den Schluß gezogen, daß sich die Farbe um so mehr vertieft, je ungesättigter das Karbonyl ist; am reaktionsfähigsten erweisen sich die Chinonkarbonyle in den tieffarbigsten Chinonen, am wenigsten reaktionsfähig die farblosen Säurechloride, zwischen diesen Extremen ordnen sich die anderen Karbonylverbindungen in allerdings nur roher Annäherung nach ihrer Farbigkeit ein. Weiter hat STAUDINGER<sup>2)</sup> aus vergleichenden Untersuchungen in der Reihe der Ketene  $\text{CH}_2\text{:C:CO}$  und anderer reaktionsfähiger Verbindungen (z. B. Diazomethane) gefolgert, daß sich die Farben der Verbindungen in der gleichen Weise infolge von Substitutionen (Alkyle und Aryle) vertiefen, wie ihre Reaktionsfähigkeiten zunehmen. Derartige Befunde wurden dann weiter dahin verallgemeinert, daß jede Substitution, die die Absorption der Verbindung nach Rot verschiebt, auch den Sättigungszustand des Moleküls vermindert. In diesem Zusammenhang soll schon vorgreifend bemerkt werden, daß HENRI<sup>3)</sup> sehr nahe Beziehungen zwischen der Intensität der Absorption und der Stabilität des Moleküls annimmt, derart, daß die Intensität der Absorptionsbande ein direktes Maß für die Reaktivität der Gruppe darstellt, der jene Absorptionsbande zuzuordnen ist. Alle diese Beziehungen dürften wohl innerhalb begrenzter Reihen zusammengehöriger Verbindungen zutreffen, jedoch kaum allgemeine Geltung besitzen<sup>4)</sup>; auch die eindeutige Feststellung der Reaktivität einer Gruppe und ihres Sättigungszustandes ist schwer durchzuführen und in komplizierter Weise von den speziellen Reaktionen abhängig, die zu jenen Feststellungen gedient haben.

**13. Weitere Entwicklung der Chromophortheorie.** Die bisherigen Ausführungen über Chromophore und Auxochrome stellen im wesentlichen eine Sammlung empirischer Regeln dar, die aus rein qualitativen, häufig nur subjektiv gewonnenen Beobachtungen abgeleitet sind, und zwar an Objekten, die bisweilen sehr komplizierten Bau mit mehreren Farbzentren besitzen, deren gegenseitige Beeinflussung häufig überhaupt nicht ermittelt werden konnte. Die ältere Chromophortheorie litt auch an einer Reihe von Unsicherheiten; schon der Begriff des Auxochroms wurde nicht immer eindeutig verwendet, ursprünglich verstand man unter Auxochromwirkung wohl ausschließlich eine Farbänderung, der eine Verschiebung der (Maximal-) Absorption nach längeren Wellen entsprach, bisweilen wurde der Auxochrombegriff auch im Sinne einer Verstärkung der Absorption, d. h. einer Erhöhung der Extinktion, gebraucht.

Die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe wurden um vieles durchsichtiger, als die Beobachtungen auf das ultraviolette Gebiet ausgedehnt wurden mit Hilfe von Methoden, die man vor allem HARTLEY verdankt. Die wesentlichste Förderung der genannten Beziehungen in neuerer Zeit geht auf V. HENRI zurück, der systematisch möglichst einfache Verbindungen im Ultraviolett quantitativ untersuchte, so daß sich die Absorptionseffekte zahlenmäßig ausdrücken ließen. Aus derartigen Messungen ist allmählich eine neue Chromophortheorie entstanden. Chromophore sind danach Atome oder Atomkomplexe, deren Elektronen bei der Aufnahme von Strahlung in energiereichere Quantenbahnen übergeführt werden und die dadurch zur Entstehung von Absorptionsbanden bestimmter Form und spektraler Lage sowie Intensität Veranlassung geben.

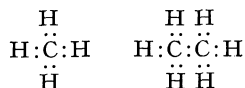
<sup>1)</sup> H. STAUDINGER, Ann. d. Chem. Bd. 384, S. 45. 1911.

<sup>2)</sup> H. STAUDINGER, Die Ketene. Stuttgart 1912; s. auch Helv. Chem. Acta Bd. 5, S. 87. 1922.

<sup>3)</sup> V. HENRI, Photochimie, S. 181. 1919.

<sup>4)</sup> S. hierzu besonders J. LIFSCHITZ, Spektroskopie und Kolorimetrie. 1927.

Die Mehrzahl der uns hier interessierenden Verbindungen sind homöopolare Stoffe; die einfachsten unter ihnen sind Methan und die Homologen, bei denen die unpolare Bindung zwischen den C- und H-Atomen durch Elektronenformeln im Sinne von LEWIS<sup>1)</sup>, LANGMUIR<sup>2)</sup> u. a. zur Darstellung gebracht werden kann.



Die Formel soll zum Ausdruck bringen, daß jedes C- und H-Atom 2 Elektronen gemeinsam haben, deren Bahnen die Atome umschließen. Die C:H- bzw. C:C-Bindung ist im Sinne STARKS wenig gelockert, was nach den neueren Anschauungen etwa damit umschrieben werden kann, daß die Elektronen sich in niederquantigen, d. h. kernnahen Bahnen bewegen, so daß die Hebung dieses Elektrons auf eine höhere Quantenbahn verhältnismäßig große Energie erfordert, der ein hoher  $\nu$ -Wert entspricht, d. h. die Maxima aller dieser gesättigten Verbindungen liegen im kurzwelligen Ultraviolett (s. S. 98). Die schon qualitativ berührte stärkere Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, z. B. der Olefine, läßt sich elektronentheoretisch etwa in folgender Weise umschreiben: im Äthylen mit nachstehender Elektronenkonstitutionsformel haben die beiden C-Atome 4 Elek-



tronen gemeinsam, die die Atome in höherquantigen Bahnen umkreisen, was u. a. eine größere Raumerfüllung des gesamten Systems bedingt, die auch durch die größere Molarrefraktion der ungesättigten Verbindungen angezeigt wird. Den höheren Quantenbahnen entspricht aber eine geringere Energie zur Hebung eines locker gebundenen Elektrons und damit rückt das Absorptionsmaximum in Übereinstimmung mit der Erfahrung nach längeren Wellen.

Analoge Betrachtungen können auf andere Systeme mit sog. mehrfachen Bindungen zwischen 2 Atomen, wie sie in den chromophoren Gruppen enthalten sind, angewendet werden<sup>3)</sup>.

Besteht der Chromophor wie gewöhnlich aus mehreren Atomen, so erhebt sich weiter die Frage, ob es möglich ist, bestimmte Absorptionsbanden einzelnen Elektronen bestimmter Atome zuzuordnen. Derartige Untersuchungen sind von STARK<sup>4)</sup> inauguriert auf Grund einer Theorie der Valenz und Bandenspektren und später von HENRI, SCHEIBE, LIFSCHITZ u. a. ausgeführt.

Bei Gegenwart mehrerer Chromophore sind in der Regel die jedem einzelnen zukommenden Absorptionsbanden vorhanden. Ob die einzelnen Banden bei den gleichen oder wenig veränderten Wellenlängen erscheinen oder beträchtlich nach längeren bzw. kürzeren Wellen verlagert werden, läßt sich vorläufig nicht ohne weiteres vorhersagen und hängt von den gegenseitigen Einflüssen der chromophoren Gruppen ab. Diese durch gegenseitige Beeinflussung der Gruppen bedingten Verlagerungen der Absorptionsmaxima scheinen im Ultraviolett durchwegs viel größer zu sein als im infraroten Spektralgebiet. Besonders für den

<sup>1)</sup> G. N. LEWIS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 38, S. 762. 1916.

<sup>2)</sup> J. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 868. 1920; weitere Literatur siehe u. a. bei R. MÜLLER, Aufbau der chemischen Verbindungen. Sammlg. chem. und chem. techn. Vorträge Bd. XXX. 1928.

<sup>3)</sup> Wegen der Elektronen-Konstitutionsformeln s. u. a. E. MÜLLER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 143. 1925. Bd. 33, S. 152. 1927.

<sup>4)</sup> J. STARK, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 5, S. 124. 1908; Bd. 9, S. 23. 1912.

Fall, daß dem Chromophor ein einfaches, nur aus einem oder zwei Banden bestehendes Spektrum zukommt, ist es leicht, die Banden den einzelnen Chromophoren zuzuweisen. Wesentlich schwieriger ist diese Zuordnung, falls der Chromophor ein bandenreicheres Spektrum besitzt wie das Benzol, da dann bisweilen mehrere Banden zu einer einzigen zusammenfließen. In diesem Falle ist es häufig auf indirektem Wege möglich, die Zuordnung von Banden zu bestimmten Elektronengruppen durchzuführen, z. B. nach SCHEIBE durch Untersuchung der Lösungsmiteleinflüsse (Dipolnatur der Lösungsmittel).

Ein entscheidendes Moment für die Ausbildung des Spektrums bei Gegenwart von zwei und mehreren Chromophoren liegt nach HENRI darin, ob die chromophoren Gruppen benachbart oder durch andere indifferente, d. h. erst im kurzwelligen Ultraviolett absorbierende Gruppen wie einfach gebundene Kohlenstoffatome  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , voneinander getrennt sind. Im Falle 1 werden die Banden, etwa des  $\text{CO}\cdot\text{CO}$ -Chromophors, nach Rot verschoben, während sich die Intensität nicht wesentlich verändert<sup>1)</sup>, im Falle 2 bleibt die spektrale Lage der Banden ungefähr erhalten, während die Intensität der Banden wesentlich erhöht wird. Bei mehrbandigen Chromophoren sind für bestimmte Banden allerdings Ausnahmen von diesen Regeln zu erwarten. Gänzlich neue Verhältnisse können dadurch eintreten, daß aus dem Zusammenwirken mehrerer einfacher Chromophore ein neuer Chromophor entsteht; das ist vor allem bei Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  der Fall, das nicht als ein verdreifachter Äthylenchromophor aufgefaßt werden kann, worauf vor allem von STARK<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht wurde. Der Reihe der Chromophore ist somit der Benzolkern als wichtiges Absorptionszentrum hinzuzufügen; möglicherweise entstehen übrigens auch aus der Verkettung anderer ungesättigter Gruppen mit Benzol neue chromophore Systeme. Ziemlich verwickelt sind im Ultraviolett die Beziehungen zwischen der Intensität der Banden (Werte von  $\epsilon$ ) und der Zahl der zum Molekül kondensierten Gruppen<sup>3)</sup>; im Infrarot gilt in erster Annäherung additives Verhalten insofern, als z. B. in homologen Reihen die Absorption durch die Formel  $\epsilon_n = na + b$  ausgedrückt werden kann, wo  $a$  die Extinktion für die Gruppe  $\text{CH}_2$  bzw.  $\text{CH}_3$ ,  $b$  diejenige für die zweite absorbierende Gruppe und  $n$  die Zahl der  $\text{CH}_2$ -Reste bedeutet, diese Regel gilt z. B. annähernd für die Reihe der Alkohole. Im Ultraviolett ändert sich die Extinktion hingegen annähernd in geometrischer Reihe mit der Zahl der Gruppen. So kann man z. B. die drei Säuren Essigsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ , Bernsteinsäure  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , Trikarballylsäure  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  als eine Kondensation von 1, 2 und 3 Gruppen  $A = \text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  (resp.  $\text{CH}\cdot\text{COOH}$ ) auffassen; da sich die die Absorption bedingenden Gruppen  $\text{C}:\text{O}$  nicht in Nachbarstellung befinden, wird nach dem früheren die Lage der Absorption ( $\lambda_{\text{max}}$  für  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 208  $m\mu$ ) nicht wesentlich geändert, während die  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werte bedeutend steigen, die Werte für die 3 Säuren sind 33,5, 106,5, 320, was etwa den Werten 35,5,  $35,5\cdot 3$ ,  $35,5\cdot 9$  entspricht<sup>4)</sup>. Diese Regeln erleiden allerdings häufig Ausnahmen.

Geschieht die Verkettung der absorbierenden Gruppen derart, daß die Chromophore chemisch modifiziert werden, so verändert sich sowohl die spektrale Lage als auch die Extinktion. Es ist das z. B. bei der Kondensation von Benzolkernen der Fall. Im Spektrum des Benzol I, Naphthalin II und Anthrazen III




<sup>1)</sup> Bisweilen tritt jedoch auch Intensitätsvergrößerung auf.

<sup>2)</sup> J. STARK, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 179. 1913.

<sup>3)</sup> Siehe besonders V. HENRI, Photochimie.

<sup>4)</sup> Nach neueren Messungen liegt das Absorptionsmaximum für Essigsäure allerdings bei wesentlich kürzeren Wellen, wodurch die quantitative Seite des obigen Beispiels unsicher wird.

sind eine Reihe von schmalen Banden vergleichbar, so gilt für die erste langwellige Bande folgendes:

	I	II	III
			
$\lambda_{\max}$	268 m $\mu$	311 m $\mu$	476 m $\mu$
$\epsilon_{\max}$ { =	39	280	9700
{ =	39 · 1	39 · 7	39 · 250

Neben einer bedeutenden Erhöhung der Extinktion hat somit auch eine beträchtliche Verlagerung der Bande nach Rot stattgefunden.

Was die Form der Absorptionskurve betrifft, die letzten Endes den absorptiometrischen Effekt bei der Einführung von Gruppen in Chromogene in ihrer Gesamtheit charakterisiert, so läßt sich diese, wie HENRI gezeigt hat, in einigen Fällen besonders in der Nähe der Maxima (Azeton, Säuren u. a.) durch die HELMHOLTZ-KETTELERSche Formel darstellen (s. S. 17).

Es ist noch die Bemerkung hinzuzufügen, daß in der neuen Auffassung die Sonderstellung der OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppe als Auxochrome bis zu einem gewissen Grade verschwindet, beiden Gruppen sind wie irgend einer anderen, z. B. CH<sub>3</sub>, Absorptionsstreifen im kurzwelligen Ultraviolett eigentümlich; daß die Effekte der OH- und NH<sub>2</sub>-Reste häufig wesentlich größer sind, erklärt sich, wenn man von der Möglichkeit tiefergehender chemischer Veränderungen absieht, wohl in der Regel dadurch, daß der Dipolcharakter der Chromogene erhöht wird und damit größere Deformationseffekte eintreten können.

Symmetrie der Moleküle. Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß die Lösungsmiteleinflüsse in Absorption zum Teil durch Berücksichtigung des Dipolcharakters von Solvens und gelöstem Stoff erklärt werden können. Symmetrisch gebaute Moleküle ohne Dipolcharakter sind Kohlendioxyd, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. a., wie durch Messung der Temperaturunabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, durch Untersuchung des Dipolrotationseffektes, der Änderung der Dielektrizitätskonstanten im elektrischen Feld sowie durch andere Methoden<sup>1)</sup> erwiesen ist; diese Stoffe zeigen auch nur geringe Lösungsmiteffekte in Absorption. Aus Absorptionsmessungen SCHEIBES<sup>2)</sup> scheint die Elektrosymmetrie auch für gewisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie 2, 3-Dimethylbutadien: CH<sub>2</sub>:C(CH<sub>3</sub>) · C(CH<sub>3</sub>):CH<sub>2</sub> zu folgen, dessen Absorptionsmaximum sowohl in Hexan als auch in Methylalkohol die gleiche Lage (226 m $\mu$ , log  $\epsilon$  ca. 4,3) besitzt. Besteht der Chromophor aus verschiedenen Atomen, z. B. C:O, so hat das Molekül in der Regel Dipolcharakter, wie sich u. a. durch die Lösungsmiteffekte bei den Ketonen feststellen ließ (vgl. S. 34). Durch Koppelung symmetrischer Moleküle mit polaren Gruppen wird das ganze Molekül elektroasymmetrisch und bestimmte Banden desselben werden jetzt durch Lösungsmittel verschieblich, das ist der Fall, wenn z. B. die Karboxylgruppe mit der Äthylengruppe kombiniert wird, wie im Mesityloxyd CH<sub>3</sub> · CO · CH:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Phoron (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH · CO · CH:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ferner durch Verknüpfung von CO-, NO<sub>2</sub>-, CN-, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- und anderen Gruppen mit dem Benzolkern, wie von SCHEIBE durch Untersuchung der Spektren des Azetophenons C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CH<sub>3</sub>, Nitrobenzols C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · NO<sub>2</sub>, Benzonitrils C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CN, Benzoessäureesters C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. a. sowie ihrer Verschieblichkeit durch Lösungsmittel nachgewiesen wurde.

<sup>1)</sup> Siehe ds. Handb. Bd. XXII.

<sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2617. 1926; Bd. 60, S. 1406. 1927.

Im folgenden soll eine Übersicht über ausgewählte Verbindungen mit wichtigeren Chromophoren für das optische Spektrum gegeben werden, wobei auch vergleichsweise auf die Absorptionsbeziehungen im Infrarot einzugehen ist.

**14. Absorption wichtigerer aliphatischer Verbindungen.** 1. Kohlenstoffbindungen C·C, C:C, C:C (Kohlenwasserstoffe und einfache Derivate).

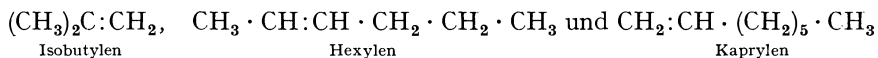
Daß auch Kohlenwasserstoffe mit einfacher Kohlenstoffbindung im kurzwelligen Ultraviolett deutlich absorbieren, haben STARK und STEUBING mittels Flußspatoptik<sup>1)</sup> gezeigt, die aus dem Verlauf der Absorption des Hexandampfes  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$  folgerten, daß diese Verbindung wahrscheinlich unterhalb  $180 \text{ m}\mu$  eine Absorptionsbande aufweist, die der C—C-Bindung zukommt; ähnlich ist die Absorption des Zylohexans I, etwas stärker absorbiert Kamphan II



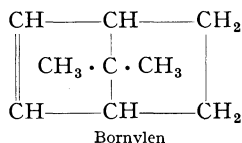
Daß Zylohexan im Quarzultraviolett nicht selektiv absorbiert, hat auch PURVIS<sup>2)</sup> festgestellt. Merklich weiter nach längeren Wellen ist die Absorption der C:C-Bindung verschoben. Äthylen  $\text{CH}_2:\text{CH}_2$  selbst wurde zuerst von STARK und STEUBING untersucht, die an Stelle der bei den Derivaten auftretenden breiten Banden in der Gegend von  $195 \text{ m}\mu$  eine Gruppe schmaler Absorptionsstreifen fanden, die schon bei etwa  $100 \text{ mm}$  Druck sichtbar werden.

Von einfacheren Derivaten wurde Trimethyl-äthylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_3$  genauer untersucht; für den Dampf gibt STARK 2 Banden an, eine schwache langwellige bei ca.  $230 \text{ m}\mu$  (1. Bande) und eine intensivere kurzwellige bei etwa  $180 \text{ m}\mu$  (2. Bande), die Banden treten schon bei etwa  $0,1 \text{ mm}$  Druck auf, die zweite ist gegenüber der entsprechenden des Äthylens etwas nach längeren Wellen verschoben; diese Messungen sind wie die früheren nach der Grenzabsorptionsmethode ausgeführt. LÜTHY<sup>3)</sup> findet die maximale Wellenlänge der schwachen Bande ( $\log \epsilon \sim -1,2$ ) bei  $234-235 \text{ m}\mu$ , die zweite Bande ( $\log \epsilon > 4$ ) liegt unterhalb  $190 \text{ m}\mu$ .

Ähnliche Verhältnisse fand STARK bei



Als Beispiel einer Äthylenbindung in zyklischer Gruppierung hat STARK u. a. Bornylene gemessen; wegen des geringen Dampfdrucks bei Zimmertemperatur wurde nur die zweite Äthylenbande bei etwa



$204-198 \text{ m}\mu$  gefunden; auffällig ist, daß hier die zyklische Bindung die Absorption merklich nach längeren Wellen verschiebt. Außerdem wurden Kamphen und Pinen ebenfalls nach der Grenzabsorptionsmethode gemessen. Azetylen  $\text{CH}:\text{CH}$  zeigt — ebenfalls im Gegensatz zu seinen komplizierteren Sub-

<sup>1)</sup> J. STARK, W. STEUBING, C. J. ENKLAAR u. P. LIPP, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 139. 1913.

<sup>2)</sup> J. E. PURVIS, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 23, S. 588. 1927.

<sup>3)</sup> A. LÜTHY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 107, S. 285. 1923.

stitutionsprodukten — nach STARK<sup>1)</sup> im Gebiet 215—188 m $\mu$  eine Reihe schmaler Banden. Im langwelligen Ultraviolett ist das Gas von HENRI<sup>2)</sup> untersucht, der zwischen 3157 und 2236 Å eine große Zahl schmaler Banden fand, die sich in 3 Gruppen einteilen ließen. Die alkoholische Lösung ließ nur ein breites Band erkennen, das bei ungefähr 2850 Å beginnt und bei  $\sim$  2631 Å ein Maximum ( $\epsilon = 12,2$ ) besitzt.

Alkohole. Die Grenzkohole  $C_nH_{2n+1} \cdot OH$ , Methyl- bis Butylalkohol besitzen nach HENRI<sup>3)</sup> sehr schwache, nach kurzen Wellen zu steigende Absorption; bei etwa 0,23  $\mu$  weisen die Kurven Inflexionsstellen auf, die als schwache Absorptionsbanden gedeutet werden. Die für die Stoffe geschätzten Wellenlängen dieser Maxima und die zugehörigen Molarextinktionen sind folgende:

	I	II	III	IV
	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
$\lambda_{\max}$	2207	2231	2273	2344
$10^{-12} \cdot \nu_{\max}$	1358	1340	1320	1280
$\epsilon_{\max}$	0,017	0,034	0,089	0,60

Die Differenzen der Schwingungszahlen für die Maxima sind:

für I und II:  $18 \cdot 10^{12}$ , für II und III:  $20 \cdot 10^{12}$ , für III und IV:  $40 \cdot 10^{12}$ .

Ähnliche Differenzen beobachtet man übrigens auch in anderen homologen Reihen, z. B. bei den Fettsäuren. Die dem Inkrement CH<sub>2</sub> entsprechende Schwingungszahl stimmt annähernd überein mit der Schwingungszahl einer infraroten Bande für die Gruppe CH<sub>2</sub>, die nach den Messungen von COBLENTZ<sup>4)</sup> = 21 bis  $23 \cdot 10^{12}$  ist. Auch die Frequenz der Ultraviolettbande des Äthylalkohols  $\nu_u = 1340 \cdot 10^{12}$  steht mit einem entsprechenden Wert einer intensiven infraroten Bande  $\nu_i = 90 \cdot 10^{12}$  in Beziehung; es ist  $15 \nu_i = 15 \cdot 90 \cdot 10^{12} = 1350 \cdot 10^{12}$ . Der Verlauf der Absorptionskurven der Alkohole weist auf eine weitere sehr intensive Bande im kurzwelligen Ultraviolett hin. Mit Hilfe der experimentell ermittelten Brechungsexponenten im Gebiete 420—215 m $\mu$  berechnet HENRI nach einer früher gegebenen Formel folgende Werte für die Maxima der kurzwelligen Banden:

	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
$\lambda_0$ in Å	1063	1239	1114
$\nu_0 \cdot 10^{-12}$	2822	2421	2693

Die Frequenzen sind etwa doppelt so groß wie die für die langwelligen Ultraviolettbanden gefundenen. Nach diesen Rechnungen und den Messungen von COBLENTZ besitzen die Alkohole Absorptionsbanden mit folgenden Schwingungszahlen:  $\nu_0/4$ ,  $\nu_0/2$ ,  $\nu_0$ ,  $2\nu_0$  im Infrarot und  $15\nu_0$ ,  $30\nu_0$  im Ultraviolett, wo  $\nu_0 = 88$  bis  $90 \cdot 10^{12}$  ist. Derartige einfache Beziehungen sind auch in anderen Fällen aufgefunden.

Von ungesättigten Alkoholen wurde Allylalkohol CH<sub>2</sub>:CH · CH<sub>2</sub> · OH in Hexanlösung von LÜTHY<sup>5)</sup> gemessen, die Kurve zeigte ein schwaches und flaches Band bei  $\sim$  234 m $\mu$ ,  $\epsilon$  ca. 1, das Maximum des zweiten wesentlich intensiveren Bandes liegt unterhalb 193 m $\mu$ ; das Spektrum ähnelt, wie zu erwarten, dem des Trimethyläthylens.

<sup>1)</sup> J. STARK u. P. LIPP, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 175. 1913.

<sup>2)</sup> V. HENRI, C. R. Bd. 156, S. 697. 1913.

<sup>3)</sup> V. HENRI, Etudes S. 56.

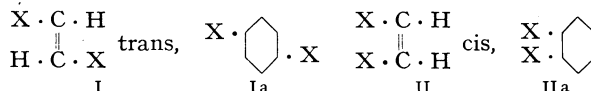
<sup>4)</sup> W. COBLENTZ, Investigations of infrared Spectra. Washington 1905.

<sup>5)</sup> A. LÜTHY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 107, S. 285. 1923.

Halogenalkyle. Jodäthyl  $C_2H_5J$  wurde schon bei anderer Gelegenheit (S. 35) erwähnt; Jodoform  $CJ_3H$  besitzt nach SCHEIBE<sup>1)</sup> drei Banden, eine vierte ist im äußersten Ultraviolett angedeutet; der Lösungsmiteleinfluß ist der gleiche wie bei Jodäthyl. Lage der Maxima des  $CJ_3H$  in

Hexan	Tetrachlorkohlenstoff	Alkohol
348	348,5	341
307	307	301

Die dritte Bande bei  $275 m\mu$  ist nur schwach angedeutet. Stereoisomere Dihalogenverbindungen des Äthylens (I, II) hat ERRERA<sup>2)</sup> gemessen (vgl. Abb. 11):



Die Brom- und Jodderivate ( $X = Br, J$ ) wurden in Alkohol, die Dichloräthylene, die am stabilsten sind, auch in Hexan und homogen untersucht. Die Gleichheit und Kontinuität der Kurven erlaubt die Annahme, daß sich die Moleküle der

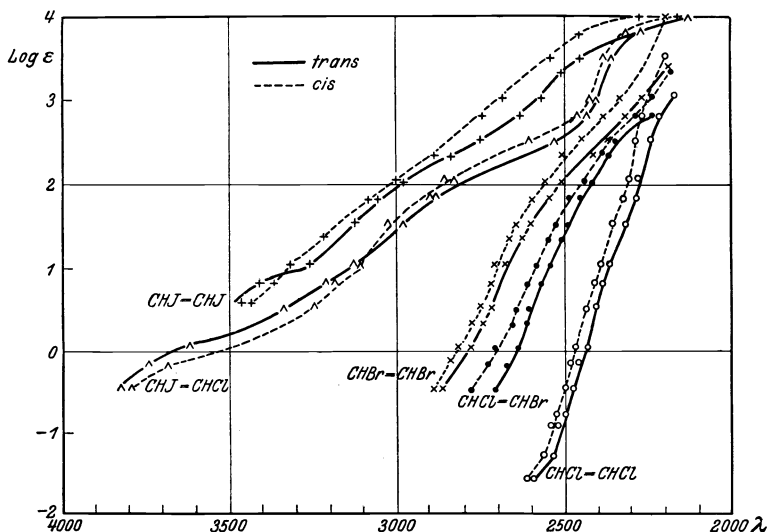


Abb. 11. Stereoisomere Dihalogenverbindungen des Äthylens.

isomeren Chlorverbindungen in den Lösungen und in homogener Form in demselben Zustand befinden, trotz der verschiedenen D.K. der Lösungsmittel. Bemerkenswert ist, daß die trans-Verbindungen  $CHBr:CHBr$ ,  $CHCl:CHBr$ ,  $CHCl:CHCl$  stärker absorbieren als die Isomeren, was damit gedeutet wird, daß sich in ersteren die Halogenatome weniger beeinflussen als in letzteren, so daß der Einfluß der Doppelbindung stärker zur Geltung kommen kann. Bei den Jodverbindungen  $CHJ:CHJ$ ,  $CHJ:CHCl$  kehrt sich unterhalb  $300 m\mu$  das Absorptionsverhältnis um. Das Verhalten der Stereoisomeren läßt sich mit dem der p- und o-Verbindungen in der Benzolreihe vergleichen, von denen auch die p-Isomeren am stärksten absorbieren und wo auch bei den Jodverbindungen Unregelmäßigkeiten auftreten.

<sup>1)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 58, S. 586. 1925.

<sup>2)</sup> J. ERRERA, Journ. de phys. (6) Bd. 7, S. 215. 1926.



2. Karbonylchromophor C:O. Die optische Wirkung des Karbonylchromophors kommt am deutlichsten in den aliphatischen Aldehyden und Ketonen zum Ausdruck. Das für Azeton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  charakteristische Ultraviolettband wurde von STEWART und BALY<sup>1)</sup> nach der Grenzabsorptionsmethode festgestellt; quantitativ wurde Azeton eingehend von HENRI<sup>2)</sup> untersucht. Nach Abb. 12 schließen sich die Werte für das homogene Keton denen für die alkoholische Lösung gut an; das Maximum liegt bei  $\lambda = 2706 \text{ \AA}$  in Alkohol ( $\epsilon = 15,8$ ) und bei  $\lambda = 2648 \text{ \AA}$  in Wasser ( $\epsilon = 17,8$ ). Bei größeren Schichtdicken reinen Azetons ist im langwelligen Ultraviolett eine deutliche Ausbuchtung der Kurve zu beobachten (s. Abb. 12), die nach STARK und HENRI eine zweite

der CO-Gruppe zugehörige Bande darstellt; ihre Lage ist verhältnismäßig schwierig genau zu ermitteln, HENRI gibt  $353 \text{ m}\mu$  an ( $\log \epsilon \approx -3,6$ ); nach GELBKE<sup>3)</sup> liegt qualitativen Messungen zufolge das Maximum bei  $365 \text{ m}\mu$ , nach letzterem erstreckt sich die Bande von etwa  $327 \text{ m}\mu$  an bis ins sichtbare Gebiet. Die Feststellung dieser Bande ist wichtig zur Erklärung der Farbe mancher Diketoverbindungen. Außerdem besitzt nach COBLENTZ u. a. Azeton noch eine Reihe von Banden im Infrarot zwischen  $\approx 15$  und  $7,5 \mu$ , die teils der  $\text{CH}_3$ -, teils der CO-Gruppe bzw. dem O zugeschrieben werden. Zwischen den infraroten und ultravioletten Banden finden wieder einfache Beziehungen statt, so sind die Frequenzen der beiden Ultraviolettbanden  $\lambda = 353 \text{ m}\mu$  ( $\nu = 850 \cdot 10^{12}$ ) und  $\lambda = 270,6 \text{ m}\mu$  ( $\nu = 1109 \cdot 10^{12}$ ) etwa 30mal so groß als die zweier Infrarotbanden, für die  $\nu = 27,5 \cdot 10^{12}$  und  $36,5 \cdot 10^{12}$  experimentell ermittelt wurde (HENRI). Durch Lösungsmittel mit steigendem Dipolcharakter wird das Band bei  $270 \text{ m}\mu$  nach kürzeren Wellen verschoben (s. S. 34), die gleiche Verschiebung bringen Kationen in großer Konzentration hervor, wie aus folgenden Daten von SCHEIBE<sup>4)</sup> hervorgeht:

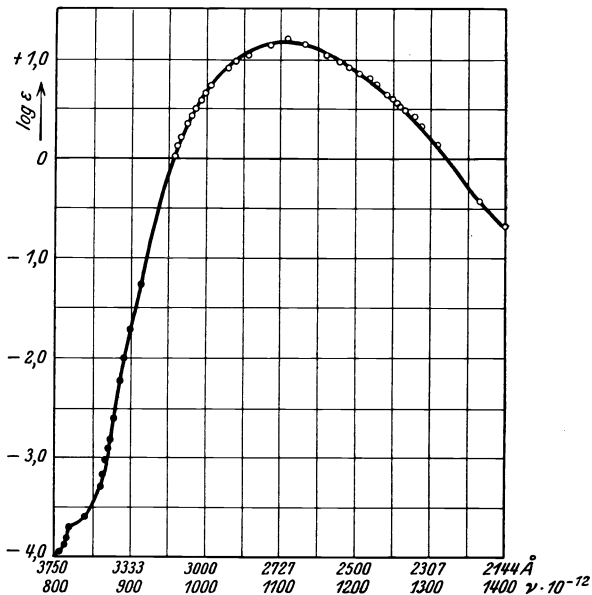


Abb. 12. Azeton. ... Homogen, ... Lösung in Alkohol.

Tabelle 6.

Lösungsmittel	Wasser	CaCl <sub>2</sub> -Lösung 10n. Cl'	LiCl-Lösung 12,2n. Cl'	HCl 10,8n.
Lage des Max. $\text{m}\mu$ . .	264,5	261	259,6	259
$\log \epsilon$ . . . . .	1,24	1,24	—	—

<sup>1)</sup> A. W. STEWART u. E. C. C. BALY, Journ. chem. soc. Bd. 89, S. 489. 1906.

<sup>2)</sup> J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 3627. 1913; V. HENRI, Phys. ZS. Bd. 14, S. 516. 1913.

<sup>3)</sup> M. GELBKE, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 18. 1913; Phys. ZS. Bd. 13, S. 584. 1912; vgl. H. T. CLARKE u. A. W. STEWART, ebenda Bd. 14, S. 1049. 1913.

<sup>4)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 1321. 1926.

Auf Grund dieser Tatsachen ordnet letzterer jenes Azetonband negativen Teilen des Moleküls, d. h. Elektronen des Sauerstoffs, zu<sup>1)</sup>. Ein zweites bis jetzt noch nicht exakt gemessenes, intensiveres Band liegt im kurzwelligen Ultraviolett, es ist wahrscheinlich Elektronen des Kohlenstoffs zuzuschreiben. Die Zuordnung

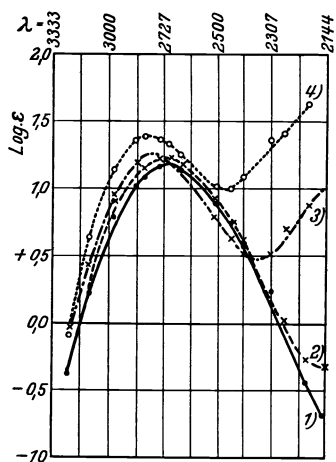
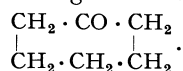


Abb. 13.

1. — Azeton,
2. × — — — Methyl-äthyl-keton,
3. × — — — Äthyl-propyl-keton,
4. o — — — — — Dipropyl-keton.

des langwelligen Azetonbandes zu Elektronen des Sauerstoffs ist übrigens zuerst von STARK<sup>2)</sup> vorgenommen; wird der Sauerstoff durch andere Gruppen, z. B. NOH [im Azetoxim  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{NOH}$ ] ersetzt, so verschwindet jene Bande<sup>3)</sup>. Die ebenfalls von HENRI<sup>4)</sup> gemessenen homologen Ketone  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$  (s. Abb. 13) zeigen das Hauptband, schwach nach längeren Wellen verlagert, während das Minimum mit steigender Kohlenstoffzahl beträchtlich in gleicher Richtung verschoben wird.

Grenzabsorptionsmessungen von höheren Ketonen sowie von Cl- und Br-Substitutionsprodukten sind von verschiedenen Autoren gemacht [Literatur siehe bei HENRI<sup>5)</sup>]. Der erwähnten Arbeit GELBKES sei noch entnommen, daß Zyklohexanon das typische Ketonband bei  $\sim 280 \text{ m}\mu$ , d. h. etwas nach Rot verschoben und gleichzeitig verbreitert erkennen läßt.



Aldehyde. Azetaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  besitzt ein ähnliches Band<sup>6)</sup>, das in alkoholischer Lösung von HENRI gemessen wurde. Sehr genau ist die Lage des Bandes von SCHOU<sup>7)</sup> untersucht:

	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$		$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$		$\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CHO}$
	$\text{H}_2\text{O}$	Hexan	$\text{H}_2\text{O}$	Hexan	Hexan
Maximum $\lambda$ . . . . .	2778	2934	2765	2895	2900
Maximum $\epsilon$ . . . . .	8,7	11,8	9,1	18,2	33,0
Ausbuchtung $\lambda$ . . . . .	3175	3330	3175	3330	3270
Ausbuchtung $\epsilon$ . . . . .	0,7	1,2	0,6	0,9	6,7
Minimum $\lambda$ . . . . .	2150	2225	2160	2245	2440
Minimum $\epsilon$ . . . . .	0,24	0,68	0,32	0,95	4,6
$\epsilon$ bei $\lambda$ 2000 . . . . .	0,35	1,5	0,7	1,8	—

Danach befindet sich an der langwelligen Seite eine schwache Einbuchtung, die einer zweiten schwächeren Bande entspricht, im Dampf ist an dieser Stelle eine Serie sehr schmaler Banden. Die stärkere Absorption in Hexan erklärt Verfasser damit, daß in Wasser ein Hydrat vorhanden ist, bei Chloral ist das Band in wäßriger Lösung infolge Bildung eines stabilen Hydrats überhaupt verschwunden. Die sehr schwache Endabsorption glaubt der Autor der Enolform zuschreiben zu müssen. Formaldehyd  $\text{H} \cdot \text{CHO}$  zeigt in Wasser bei  $280 \text{ m}\mu$  kein Band, wohl aber in Hexan; der Dampf gibt ein ausgesprochenes Banden-

<sup>1)</sup> Siehe hierzu jedoch K. L. WOLF, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 39. 1929.

<sup>2)</sup> J. STARK, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 9, S. 23. 1912.

<sup>3)</sup> E. C. C. BALY u. A. W. STEWART, Journ. chem. soc. Bd. 89, S. 502. 1906.

<sup>4)</sup> J. BIELECKI u. V. HENRI, l. c. S. 101.

<sup>5)</sup> V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 3627. 1913.

<sup>6)</sup> J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 3642. 1913.

<sup>7)</sup> S. A. SCHOU, C. R. Bd. 182, S. 965. 1926.

spektrum, dessen genaue Analyse zwecks Ermittlung der Trägheitsmomente von HENRI und SCHOU<sup>1)</sup> durchgeführt ist.

3. Karbonsäuren. Wesentlich abweichend von den bisherigen Karbonylverbindungen verhalten sich die Säuren  $R \cdot CO \cdot OH$ <sup>2)</sup>. Im Gegensatz zum Azeton steigen die  $\epsilon$ -Werte für Essigsäure nach kurzen Wellen dauernd an, jedoch ist bei ca. 206  $m\mu$  (wäßrige Lösung) ein Maximum angedeutet (Wendepunkt). Deutlich ist das Band jedoch infolge der Nahewirkung zweier chromophorer Gruppen beim Dimethyloxalat  $CH_3O \cdot CO \cdot CO \cdot OCH_3$  entwickelt ( $\lambda = 250 m\mu$ )<sup>3)</sup>, der Verlauf der Absorptionskurve dieses Stoffes läßt noch auf eine intensivere Bande bei kürzeren Wellen schließen. Die Verkettung der Hydroxylgruppe mit dem Karbonylchromophor in  $R \cdot CO \cdot OH$  hat somit eine Verschiebung des Absorptionsbandes nach kürzeren Wellen und eine gleichzeitige Erhöhung der Extinktion im Gefolge, was vielleicht einer Verschmelzung der beiden Bänder der CO-Gruppe entspricht<sup>3)</sup>.

In der Reihe der homologen Säuren wird die Absorption mit Zunahme der  $CH_2$ -Gruppen nach Rot verschoben, Ameisensäure fällt als Anfangsglied aus der Reihe heraus und absorbiert stärker als Essigsäure und Propionsäure. Alkylierung der COOH-Gruppe verstärkt im allgemeinen die Absorption, wie HENRI<sup>4)</sup> an vielen Beispielen zeigte, doch ist das nicht immer der Fall, Trichloressigsäure  $Cl_3C \cdot COOH$  absorbiert z. B. innerhalb eines größeren Wellenlängenbereichs stärker als ihr Methyl- und Äthylester<sup>5)</sup>. Im allgemeinen gilt für die Karbonsäureester nach BIELECKI und HENRI das Folgende: bei einer Verbindung  $C_nH_{2n+1} \cdot COOR$ ,  $R = CH_3$  oder  $C_pH_{2p+1}$  wird die Absorption hauptsächlich durch die Gruppierung  $C_nH_{2n+1} \cdot COO$  bestimmt und wenig durch R beeinflusst.

Lösungsmittelinfluß<sup>5)</sup>. Bei Essigsäureäthyl- und -methylester wird die Absorption in der Reihe: Hexan, Alkohol, Wasser nach kurzen Wellen verschoben, also in derselben Weise wie bei Azeton, was darauf schließen läßt, daß der gleiche Chromophor zugrunde liegt; sehr gering ist der Lösungsmittelinfluß bei Trichloressigsäureester. Bei der Essigsäure selbst äußert sich der Lösungsmittelinfluß in anderer Weise; nach zunehmender Absorption ordnen sich die Medien in die Reihe: Wasser, Hexan, Alkohol (s. Abb. 14), wobei sich die Wasser- und Hexankurven schneiden; im Vergleich zum Methylazetat absorbiert die Hexanlösung der Säure wesentlich schwächer. Zur Deutung der Resultate ist zu beachten, daß die Karbonsäuren in den verschiedenen Medien nicht in direkt vergleichbaren Zuständen vorhanden sind, Essigsäure und Trichloressigsäure sind in Hexan bimolar, während in Alkohol und Wasser der Assoziationsgrad gering ist. Mit diesem verschiedenen Molekularzustand kann das verschiedene absorptiometrische Verhalten von Säure und Ester zu-

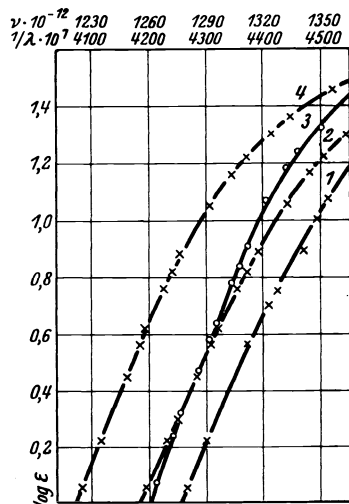


Abb. 14.

1. Na-azetat in Wasser,
2. Essigsäure in Wasser,
3. Essigsäure in Hexan,
4. Essigsäure in Alkohol.

<sup>1)</sup> V. HENRI u. S. A. SCHOU, C. R. Bd. 182, S. 1612. 1926. ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 774. 1928.  
<sup>2)</sup> J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 1304. 1913; ferner V. HENRI, Photochemie, S. 90.

<sup>3)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 510. 1926; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 497. 1928.

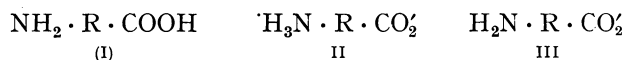
<sup>4)</sup> J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 1304. 1913.

<sup>5)</sup> H. LEY u. H. HÜNECKE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 510. 1926.

sammenhängen, das auch durch die verschiedene Solvatationsfähigkeit der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe im Ester und der OH-Gruppe in der Säure beeinflusst werden wird.

Salzbildung  $\text{R} \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{COONa}$  verschiebt die Absorption nach kürzeren Wellen<sup>1)</sup>, Analoges ist auch bei den Homologen und substituierten Säuren wie Glykolsäure der Fall. Dieser optische Effekt der Salzbildung ist von ähnlicher Größe wie der Lösungsmittelleffekt; auf Grund der bisherigen Messungen am aufsteigenden Ast der Kurve läßt sich noch nicht exakt entscheiden, ob der Hypsochromeffekt der Salzbildung auf eine wesentliche Änderung im Chromophor hinweist.

Von den Substitutionsprodukten der Karbonsäuren  $\text{X} \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$ , die gegenüber den Grundstoffen  $\text{H} \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$  stets stärker absorbieren, verdienen die aliphatischen Aminosäuren Erwähnung, da die Einführung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe, z. B. in die Essigsäure, die Absorption der letzteren schwächt und die Alkalisalze der Säuren stärker als diese selbst absorbieren<sup>2)</sup>; so beträgt für eine substituierte Aminoessigsäure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  Piperidoessigsäure der Unterschied zwischen Säure und Alkalisalze mehr als  $180 \text{ \AA}$  (für  $\epsilon = 1$ ). Dieses Verhalten ist im Einklang mit der Theorie der Ampholyte von BJERRUM<sup>3)</sup>, nach der die aliphatischen Aminosäuren nicht Karbonsäuren mit der Gruppe COOH (I) sind, sondern innere Salze, Dipole (II), die mit Alkali Anionen der Form III bilden.



Da durch die Bildung des Zwitterions (Dipols) die  $\text{NH}_2$ -Gruppe gewissermaßen optisch ausgeschaltet ist, erklärt sich die geringe Absorption der freien Aminosäure und die große Differenz zwischen Säure und Salz (III).

Der Einfluß von Hydroxylgruppen auf die Absorption ein- und mehrbasischer Karbonsäuren ist von HENRI<sup>4)</sup> untersucht, in allen Fällen findet eine Erhöhung der  $\epsilon$ -Werte statt, die Absorptionsmaxima wurden nicht erreicht.

4. Chromogene mit mehreren Chromophoren. a) Mehrere  $>\text{C}=\text{C}<$  Lückenbindungen. Sind die Doppelbindungen isoliert, so üben sie wie STARK, u. a.<sup>5)</sup> am Diallyl  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$  fand, nur geringe gegenseitige Wirkung aufeinander aus; beim Dampf liegt die erste Bande zwischen  $230$  und  $205 \text{ m}\mu$ , die zweite in der Nähe von  $180 \text{ m}\mu$ , d. h. im Absorptionsgebiet der einzelnen Äthylenbindung, es wird nur die Intensität der Absorption verstärkt.

Die Absorption zweier konjugierter Doppelbindungen haben STARK und Mitarbeiter<sup>5)</sup> an Derivaten des Butadiens  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$ , z. B. 2, 3-Dimethylbutadien  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ , untersucht. In der dampfförmigen Substanz sind beide Äthylenbanden vorhanden, jedoch beträchtlich nach langen Wellen verschoben (1. Bande zwischen  $255$  und  $235 \text{ m}\mu$ , 2. Bande  $\approx 212 \text{ m}\mu$ ).

Lösungen des 2, 3-Dimethylbutadiens in Hexan hat SCHEIBE<sup>6)</sup> gemessen, er findet ein Band bei  $226 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,33$ , d. h. ungefähr die gleiche Intensität

1) V. HENRI, Photochimie; H. LEY u. F. ZSCHACKE, Chem. Ber. Bd. 57, S. 1700. 1924; H. LEY u. H. HÜNECKE, ebenda Bd. 59, S. 570. 1926.

2) H. LEY u. B. ARENDS, Chem. Ber. Bd. 61, S. 212. 1928.

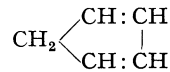
3) N. BJERRUM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 104, S. 147. 1923; P. PFEIFFER, Chem. Ber. Bd. 55, S. 1762. 1922.

4) J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 2596. 1913.

5) J. STARK, W. STEUBING u. C. J. ENKLAAR, P. LIPP, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 139. 1913.

6) G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 1333. 1926.

wie bei der einfachen Äthylenbindung. Wird die konjugierte Doppelbindung durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe zum Zyklpentadienring geschlossen,



so rückt das Absorptionsmaximum etwas nach längeren Wellen  $\lambda_{\text{max}} = 238,5 \text{ m}\mu$ , — was nach den Erfahrungen der Chromophorlehre (s. S. 88) zu erwarten war —, die Intensität der Bande wird aber stark erniedrigt,  $\log \epsilon = 3,53$ .

Dimethyl-fulven (s. S. 88) mit drei gekreuzten Äthylenbindungen weist nach STARK und STEUBING<sup>1)</sup> als Dampf und in Hexanlösung zwei ziemlich intensive Banden bei 270 und 365  $\text{m}\mu$  auf, die letzte reicht bis in das sichtbare Gebiet und bedingt die braungelbe Farbe der Substanz. Weitere nicht genauer festgelegte Banden befinden sich im kurzwelligem Ultraviolett; Absorption von Licht der Wellenlänge unterhalb 230  $\text{m}\mu$ , und zwar nur dieses kurzwellige Licht, erregt im Dimethyl-fulven grünblaue Fluoreszenz, daraus wurde zufolge den STARKschen Vorstellungen geschlossen, daß die Verbindung im Gebiete 230—190  $\text{m}\mu$  eine kurzwellige Bande besitzt, mit der die Bande bei 365  $\text{m}\mu$  gekoppelt ist.

Den optischen Effekt zweier isolierter Azetylenbindungen hat STARK<sup>2)</sup> im Dipropargyl:  $\text{CH:C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C:CH}$ , einem Isomeren des Benzols, untersucht; für den Dampf findet er zwei Bänder bei 201 und 245  $\text{m}\mu$ , die vielleicht der 2. bzw. 1. Bande der Äthylenbindung entsprechen.

b)  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Diketone. Im Diazetyl  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  ist die Absorption durch direkte Verknüpfung der beiden Karbonylchromophore bis ins Sichtbare verschoben. Nach GELBKE<sup>3)</sup> besitzt die Verbindung zwei Banden bei 420 und ca. 280  $\text{m}\mu$  (Grenzabsorptionsmessung); erstere erscheint gegenüber der langwelligen und äußerst schwachen Bande des Azetons ( $\approx 365 \text{ m}\mu$ ) außerordentlich verstärkt, und dieser Verstärkung verdankt das Diazetyl seine intensiv gelbe Farbe. HENRI<sup>4)</sup> hat die kurzwelligen Banden des Diazetyls (2) und Azetonylazetons (3)  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  ( $\gamma$ -Diketon) mit der des Azetons (1) verglichen (s. Abb. 15). Das Maximum des Diazetyls  $\lambda = 286 \text{ m}\mu$  weicht von dem des Azetons merklich ab, während Azetonylazeton mit zwei isolierten Chromophoren das Maximum bei derselben Wellenlänge wie Azeton besitzt, dagegen ist die Intensität auf den 8fachen Betrag gestiegen. Die vollständige Extinktionskurve des Diazetyls ist von LIGHT<sup>5)</sup> gemessen (s. Abb. 20). Das langwellige Band (Max. ca. 428  $\text{m}\mu$ ,  $\log \epsilon$  ca. 1,3) ist in Hexan in vier schmalere Bänder aufgelöst. Wenn dieses Band mit dem langwelligen Maximum des Azetons genetisch zusammenhängt (s. S. 101), so deutet

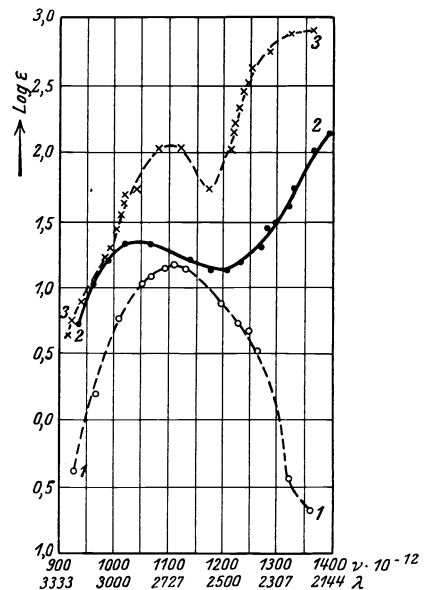


Abb. 15.  
1. Azeton, 2. Diazetyl, 3. Azetonyl-azeton.

1) J. STARK u. W. STEUBING, Phys. ZS. Bd. 9, S. 661. 1908.

2) J. STARK u. P. LIPP, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 175. 1913.

3) M. GELBKE, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 1. 1913.

4) J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 3641. 1913.

5) L. LIGHT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 414. 1926.

die enorme Verstärkung der Absorption im Diketon vielleicht darauf hin, daß in der Gruppierung C:O · C:O ein neuer Chromophor vorliegt.  $\beta$ -Diketone, die qualitativ u. a. auch von GELBKE<sup>1)</sup> untersucht sind, werden später in anderem Zusammenhange besprochen.

c) Mehrbasische Säuren, ungesättigte Säuren, Aldehyde und Ketone. Die Absorptionskurven der zweibasischen Säuren HOCO · (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> · COOH (n = 0, 1, 2 . . .) wurden in dem nach Ultraviolett ansteigenden Ast untersucht, ausschlaggebend ist die Entfernung der beiden COOH-Gruppen voneinander; wie die folgende Tabelle<sup>2)</sup> (wäßrige Lösungen) erkennen läßt, in der auch die  $\epsilon$ -Werte für Ameisen- und Essigsäure aufgenommen sind, ist bei Oxalsäure eine bedeutende Exaltation der Molextinktionen vorhanden.

$\lambda$ in Å	2195	2265	2307	2366	2389	2405	2555
Essigsäure . . . .	27	9,3	4,8	1,62	0,95	0,54	
Ameisensäure . . .	35	19,4	10,8	4,9	3,3	2,8	
Oxalsäure . . . .	630	240	128	—	—	81	54,5
Malonsäure . . . .	63	34,5	20	—	—	4,7	
Bernsteinsäure . .	51	27	14	—	—	1,7	

Für die ungesättigten Säuren bestimmt nach HENRI die gegenseitige Entfernung der C:C- und COOH-Gruppe die Größe der Absorption, mit abnehmender Entfernung der Chromophore wachsen die  $\epsilon$ -Werte beträchtlich<sup>3)</sup>, wie aus folgender Zusammenstellung der  $\epsilon$ -Werte für  $\lambda = 2307 \text{ Å}$  zu ersehen ist; zu ähnlichen

$\delta$ - $\gamma$ -Säure:	CH <sub>2</sub> :CH · CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> · COOH, Allyl-essigsäure . . . . .	19,8
$\beta$ - $\gamma$ -	CH <sub>2</sub> :C(COOH) · CH <sub>2</sub> · COOH, Itaconsäure . . . . .	270
$\alpha$ - $\beta$ -	CH <sub>3</sub> :CH:CH · COOH, Krotonsäure . . . . .	700
	HOOC · CH:CH · COOH, Fumarsäure . . . . .	4000
	CH <sub>3</sub> :C(COOH):CH · COOH, Citraconsäure . . . . .	3703

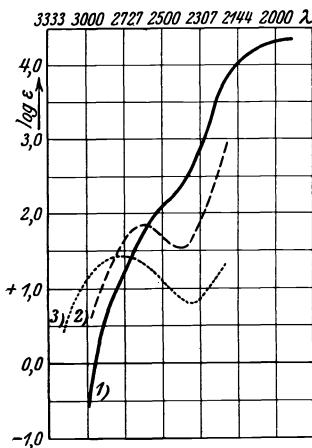


Abb. 16.

1. ———  $\alpha$ -Krotonsäure } in  
 2. - - - Akrolein } Alkohol.  
 3. ····· Allyl-azeton }

Resultaten sind übrigens schon früher MACBETH, STEWART und WRIGHT<sup>4)</sup> gekommen. Wesentlich größer sind die gegenseitigen Einwirkungen der beiden Chromophore bei Fumar- und Citraconsäure. Von den geometrisch-isomeren Säuren dieser Reihe absorbieren die cis- schwächer als die trans-Formen, also Maleinsäure schwächer als Fumarsäure, Citraconweniger als Mesaconsäure. Im großen und ganzen werden die gegenseitigen Effekte durch die HENRISCHE Multiplikationsregel wiedergegeben.

Von ungesättigten Aldehyden und Ketonen mögen zunächst Akrolein CH<sub>2</sub>:CH · CO · H und Allylazeton CH<sub>2</sub>:CH · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CO · CH<sub>3</sub> mit Krotonsäure CH<sub>3</sub>:CH:CH · CO · OH verglichen werden<sup>5)</sup> (s. Abb. 16), die Messungen beziehen sich auf alkoholische Lösungen. Akrolein besitzt ein Maximum in der für die CO · H-Gruppe charakteristischen Gegend, die Intensität ist gegenüber der des Azet- bzw. Propionaldehyds beträchtlich gesteigert (log  $\epsilon_{\max} = 1,8$ ). An Stelle der mit

1) M. GELBKE, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 1. 1913.

2) J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 2596. 1913.

3) Da die Maxima nicht erreicht sind, lassen sich in diesen wie in ähnlichen Fällen keine sicheren Schlußfolgerungen ziehen.

4) A. K. MACBETH, A. W. STEWART u. R. WRIGHT, Journ. chem. soc. Bd. 101, S. 599. 1912.

5) J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 3627. 1913.

Akrolein vergleichbaren  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  wurde Krotonsäure gemessen, die eine nach kurzen Wellen stark ansteigende Kurve ergibt, es herrscht hier scheinbar ein analoges Verhältnis wie zwischen Azeton und Essigsäure. Wesentlich anders verhält sich Allylazeton; wegen der großen Entfernung der Chromophore ist hier die Exaltation nur gering, das Maximum liegt bei  $\lambda = 2778 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 28$ , also nicht stark abweichend vom Azeton.

d) Direkte Koppelungen des Karbonyl- und Äthylenchromophors liegen im Mesityloxyd:  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH:C}(\text{CH}_3)_2$  und Phoron:  $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH:C}(\text{CH}_3)_2$  vor (s. Abb. 17), die von HENRI<sup>1)</sup> und SCHEIBE<sup>2)</sup> gemessen sind. Durch die Nähe-

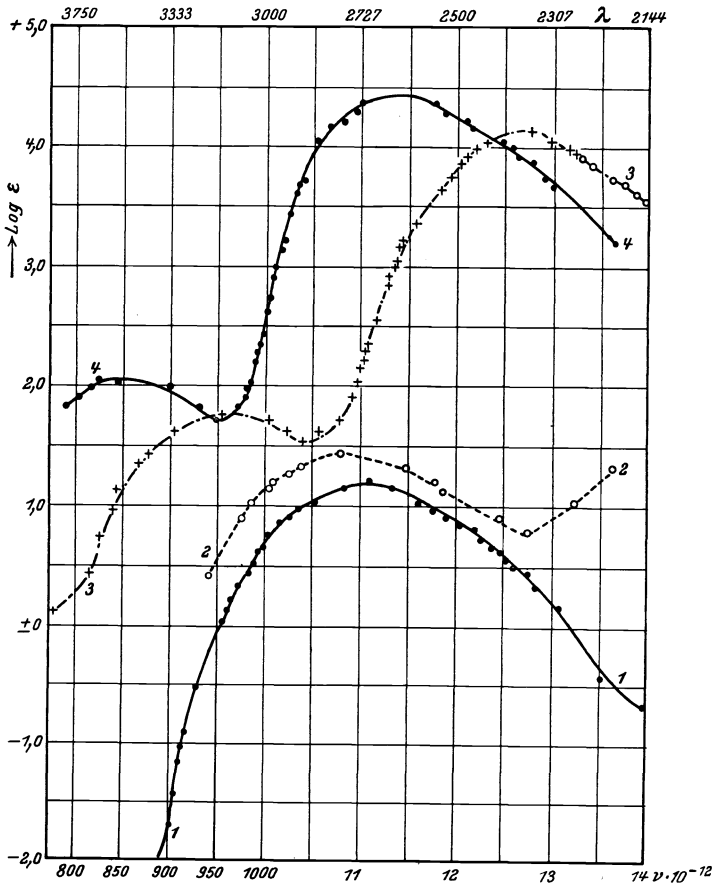


Abb. 17. 1. Azeton, 2. Allyl-azeton, 3. Mesityloxyd, 4. Phoron (Lösungen in Alkohol).

wirkung der beiden Gruppen ist im Mesityloxyd auch das Äthylenband weitgehend nach Rot verschoben (Ketonband  $\lambda_{\text{max}} = 3135$ ,  $\epsilon = 58,5$ , Äthylenband  $\lambda_{\text{max}} = 2375$ ,  $\epsilon = 14000$ , alkoholische Lösung). Die Verknüpfung zweier Äthylenchromophore mit dem Karbonyl bringt eine weitere Rotverschiebung und Verstärkung beider Banden hervor, so daß im Phoron das Ketonband in den Bereich des Sichtbaren rückt,  $\lambda_{\text{max}} = 3592$ ,  $\epsilon = 110$ .

<sup>1)</sup> V. HENRI, Photochimie; vgl. P. GROSSMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 109, S. 305. 1924.

<sup>2)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 58, S. 586. 1925.

Einen Beweis für die Richtigkeit der Zuordnung dieser beiden Banden hat SCHEIBE durch die Feststellung erbracht, daß im Mesityloxyd Lösungsmittel mit steigendem Dipolcharakter die langwellige Bande nach kurzen und die kurz-wellige Bande nach langen Wellen verschoben. Auf Grund der früheren Befunde (s. S. 34 u. 35) muß diese somit die Äthylen-, jene die Ketonbande sein. In der folgenden Tabelle sind die charakteristischen Größen gegeben:

Tabelle 7.

Mesityloxyd in:	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> -Lösung 9n. Cl'	LiCl-Lösung 12,2n Cl'
Äthylenband . . . . .	229,5	(230)	—	237	238	244,5	247,5	248
log ε . . . . .	4,1	4,1	—	4,1	4,03	4,0	4,04	—
Ketonband . . . . .	327	326	318	315	312	(305)	(297)	—
log ε . . . . .	1,6	1,6	1,8	1,94	1,74	1,98	(2,12)	—

In Wasser und besonders in CaCl<sub>2</sub>-Lösung verschwindet die Ketonbande fast in der Äthylenbande; während die Äthylenbande ihre Höhe und Form weitgehend beibehält, erhöht sich die Ketonbande mit dem Vorrücken nach Ultraviolett.

Noch größer sind die Verschiebungen beim Phoron:

Tabelle 8.

Phoron in:	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CCl <sub>4</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Äthylenband . . . . .	259,0	263,5	259,5	264,5	265,5	266,5	266,7	273,5	341
log ε . . . . .	4,37	4,36	4,36	4,3	4,36	4,34	4,36	4,35	4,35
Ketonband . . . . .	374,7	369,5	371,5	357,5	354,8	352	(343)	(335)	275
log ε . . . . .	1,91	1,93	1,91	2,02	2,08	2,11	2,19	2,42	3,73

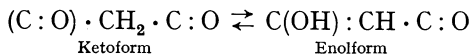
e) Ketene. Eine besonders enge Verknüpfung der Carbonyl- und Äthylen-gruppe ist in den von STAUDINGER<sup>1)</sup> entdeckten äußerst reaktionsfähigen Ketenen vorhanden, Derivaten der Grundsubstanz O:C:CH<sub>2</sub>, die von LARDY<sup>2)</sup> in Hexan-lösung gemessen wurden. Keten selbst O:C:CH<sub>2</sub> besitzt eine Bande ( $\lambda_{\max} = 3244 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\max} = 14,6$ ,  $\lambda_{\min} = 2631 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\min} = 0,75$ ), die wohl der C:O-Gruppe zuzuordnen ist, unterhalb 250 m $\mu$  nimmt die Absorption zu, bei ca. 230 m $\mu$  ist die Andeutung eines Bandes ( $\epsilon$  ca. 20) vorhanden, nach kürzeren Wellen zu steigt die Kurve weiter an.

Diäthyl-keten O:C:C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> hat ein der CO-Gruppe angehöriges Band bei  $\lambda_{\max} = 3735 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\max} = 17,5$  und ein zweites  $\lambda_{\max} = 2241$ ,  $\epsilon_{\max} = 361$ , das wegen seiner verhältnismäßig geringen Intensität kaum dem Äthylenchromophor zu-kommen dürfte; möglicherweise ist durch die dichte Lagerung der Gruppen im Keten ein neues chromophores System entstanden.

Dampfförmiges Keten besitzt ein Spektrum, das zwischen 385 und 313 m $\mu$  eine große Zahl schmaler Banden enthält, also ungefähr an gleicher Stelle, wo sich das langwellige Band der Lösung befindet; die Banden sind nach Rot zu abschattiert.

Unter den Derivaten, die LARDY gemessen, fällt Diphenyl-keten O:C:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> durch seine intensiv gelbe Farbe auf (1. Band  $\lambda_{\max} = 4009 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\max} = 270$ , 2. Band zwischen 270 und 250 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  ca. 23000). Auch die Polymerisationsprodukte der Ketene wurden spektroskopisch untersucht.

f) Azetessigester,  $\beta$ -Diketone. Für die  $\beta$ -Diketoverbindungen —CO·CH<sub>2</sub>·CO— kommt als neues Moment die Fähigkeit hinzu, im Schmelz-fluß, im Dampf, sowie in Lösungen in zwei Gleichgewichtsformen:



Ketoform

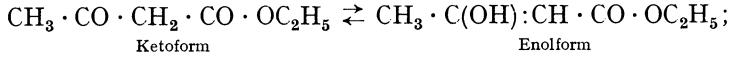
Enolform

1) Siehe H. STAUDINGER, Die Ketene. Stuttgart 1912.

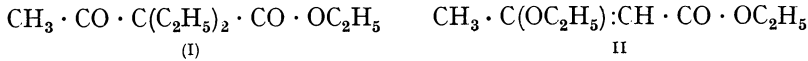
2) G. C. LARDY, Thèse. Paris: Presses Universitaires de France.



aufzutreten. Das Gleichgewicht ist von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels abhängig<sup>1)</sup>; aus diesem Grunde bieten die  $\beta$ -Diketoverbindungen auch optisch interessante Verhältnisse. Die ersten absorptiometrischen Versuche sind von BALY und DESCH<sup>2)</sup> angestellt, deren theoretische Vorstellungen über das Zustandekommen des intensiven Bandes in den alkalischen Lösungen des Azetessigesters (Isorrhopesis) nach späteren Messungen von HANTZSCH<sup>3)</sup> u. a. sich als nicht stichhaltig erwiesen. Die starke Abhängigkeit der Absorption des Azetessigesters vom Lösungsmittel deutete letzterer durch die verschiedene Lage des Gleichgewichts:



auch gelang es ihm, unter der Annahme, daß im Diäthyl-azetessigester (I) und Äthoxy-krotonsäureester (II)



die Keto- und Enolform des Esters fixiert sind, aus den qualitativen Absorptionsmessungen in verschiedenen Lösungen deren Gehalt an Enolform annähernd zu berechnen. Eine neue Untersuchung von GROSSMANN<sup>4)</sup> brachte photometrische Messungen (s. Abb. 18) und stellte einige Unrichtigkeiten früherer Beobachter richtig. Die Verbindung I zeigt nach ihm in Alkohol ein Band  $\lambda_{\text{max}} = 2280$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 485$ , sehr viel intensiver ist die Selektivabsorption bei II  $\lambda_{\text{max}} = 2289$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 18000$ ; die Kurve des Azetessigesters in Hexan verläuft der des Äthoxy-krotonsäureesters parallel, aber um 100 Å verschoben, was dem geringeren Effekt der  $\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe gegenüber der OH-Gruppe entspricht. Abb. 19 zeigt die Kurven des Azetessigesters in Hexan, Äther, Alkohol und Wasser, sie entsprechen ihrer Form nach Gemischen von Keto- und Enolform; die Konzentrationsbestimmung an letzterer geschah unter Benutzung der  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werte und nicht der  $\epsilon$ -Werte für gleiche Wellenlängen, wobei vom Lösungsmittel einfluß abstrahiert wurde. Die Messungen stimmen nur annähernd mit den genauen Werten von K. H. MEYER überein, was mit den relativ großen Fehlern der photographisch-photometrischen Methode zusammenhängt.

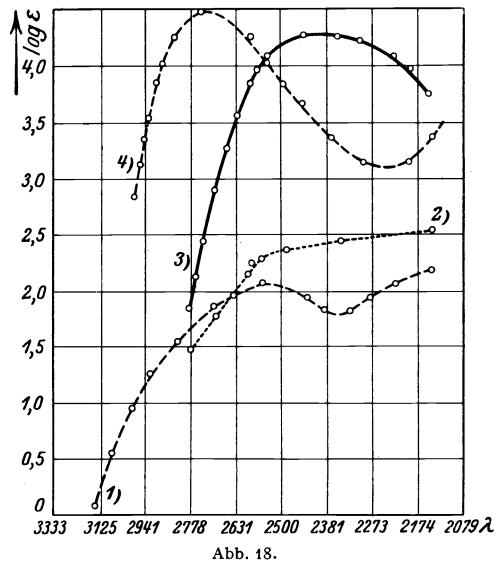


Abb. 18.  
1. Azetessigester in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
2. Diäthyl-azetessigester in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
3.  $\beta$ -Äthoxy-krotonsäure-äthylester in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
4. Azetessigester m/2000 in NaOH m/100.

<sup>1)</sup> S. besonders K. H. MEYER, Lieb. Ann. Bd. 380, S. 212. 1911; Chem. Ber. Bd. 54, S. 579. 1921; L. KNORR u. Mitarbeiter, ebenda Bd. 44, S. 1147. 1911.

<sup>2)</sup> E. C. C. BALY u. C. H. DESCH, Journ. chem. soc. Bd. 85, S. 1029. 1904; Bd. 87, S. 766. 1905; ZS. f. phys. Chem. Bd. 55, S. 485. 1906.

<sup>3)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 43, S. 3049. 1910.

<sup>4)</sup> P. GROSSMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 109, S. 305. 1924.

Wie BALY und DESCH<sup>1)</sup> zuerst fanden, besitzt Azetessigester in alkalischer Lösung ein tiefes Band bei  $\approx 271 \text{ m}\mu$ , die der Enolform zukommende Absorption verschiebt sich somit infolge Salzbildung nach Rot; nach GROSSMANN ist für Natrazetessigester in Wasser  $\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 30000$ , von den sehr erheblichen Effekten der Salzbildung gibt Abb. 18 eine Anschauung, in der die Absorptionen in wäßriger Lösung wiedergegeben sind (GROSSMANN). Nach HANTZSCH<sup>2)</sup>

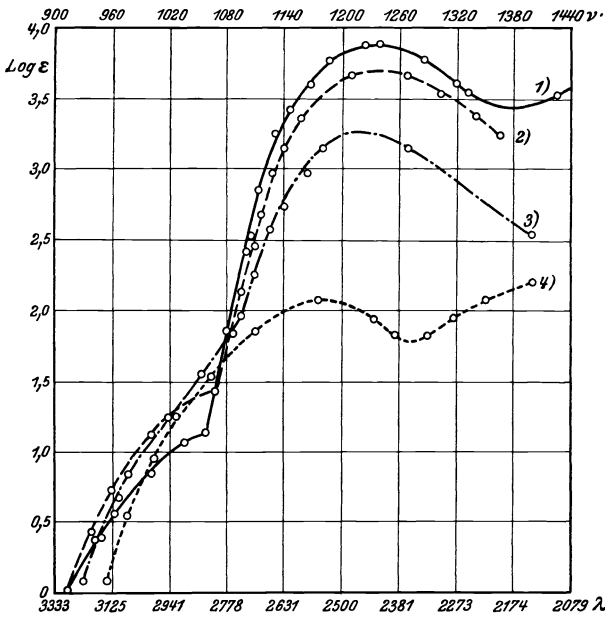
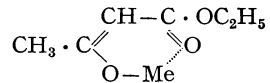


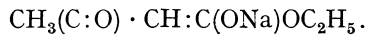
Abb. 19. Azetessigester in 1. Hexan, 2. Äther, 3. Alkohol, 4. Wasser.

soll in dem stark absorbierenden Alkalisalze ein konjugiertes Enolsalz (Innerkomplexsalz) vorliegen; dieser Ansicht hat sich besonders LIFSCHITZ angeschlossen,



LEY<sup>3)</sup> hat demgegenüber darauf hingewiesen, daß die optischen Effekte bei der Salzbildung der Enole durchaus denen der Phenole (s. S. 124) vergleichbar sind, für die obige Formulierung nicht anwendbar ist; wahrscheinlich hängt die Rotverschiebung mit einer Lockerung von Elektronen der Äthylengruppe (bzw. des Benzols im Phenol) zusammen.

Aus der Stärke der Absorption schließt GROSSMANN, daß im Alkalisalze des Azetessigesters außer der Äthylengruppe noch eine eigentliche CO-, nicht Karboxylgruppe vorhanden sein muß und kommt so zu der auch von chemischer Seite diskutierten Formel:



Später sind  $\beta$ -Diketoverbindungen und ihre Tautomerieverhältnisse von MORTON<sup>4)</sup> untersucht; aus den Messungen sei hervorgehoben, daß Azetessigester als Dampf bei  $-80^\circ$  ein Band  $\lambda_{\text{max}} = 2381 \text{ \AA}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 1000$ ), im homogenen Zustande ein Band  $\lambda_{\text{max}} = 2430 \text{ \AA}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 367$ ) zeigt, die gleiche Selektivabsorption tritt in Alkohol, Äther und Hexan auf und wird der Enolform zugeschrieben, da die  $\epsilon$ -Werte der Maxima in Alkohol und Hexan sich verhalten wie die Enolgehalte in diesen Medien. Der homogene Ester und die Hexanlösung weisen in der Kurve einen Knick bei  $270\text{--}280 \text{ m}\mu$  auf, die Andeutung des Ketonbandes des Azetons; homogene Dialkyl-azetessigester lassen das Ketonband bei  $290 \text{ m}\mu$  erkennen.

Ähnliche optische Erscheinungen zeigt Azetylazeton:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , das ebenfalls von GROSSMANN gemessen wurde; verschiedene Salze, von denen

<sup>1)</sup> E. C. C. BALY u. C. H. DESCH, Journ. chem. soc. Bd. 85, S. 1029. 1904; Bd. 87, S. 766. 1905.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 43, S. 3049. 1910; A. HANTZSCH u. K. VOIGT, ebenda Bd. 45, S. 85. 1912.

<sup>3)</sup> H. LEY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 94, S. 405. 1920.

<sup>4)</sup> R. A. MORTON u. W. C. V. ROSNEY, Journ. chem. soc. 1926, S. 706.

einige, wie das Cuprisalz, deutlich innerkomplexen Charakter besitzen (s. S. 72), hat MORGAN<sup>1)</sup> auf Absorption untersucht. Messungen an anderen  $\beta$ -Diketo-Verbindungen nach der Grenzabsorptionsmethode s. bei BALY und DESCH, nach der spektral-photometrischen Methode bei MORTON<sup>2)</sup>.

5. Chinon und chinonähnliche Verbindungen. Das p-Benzochinon ist als Grundsubstanz der chinoiden Chromogene und als relativ einfache, sichtbar absorbierende Verbindung von weitergehendem Interesse, zumal früher die Tendenz bestand, sichtbare, z. B. durch Umlagerung entstandene Farbeffekte, stets durch chinoide Atomgruppierungen zu erklären. Systematische Untersuchungen der Lösungsspektren sind von LIFSCHITZ<sup>3)</sup> nach der Grenzabsorptionsmethode, von KLINGSTEDT<sup>4)</sup>, LIGHT<sup>5)</sup> und SCHEIBE<sup>6)</sup> mit Hilfe photometrischer Messungen ausgeführt, Dampfspektren sind von PURVIS sowie besonders eingehend von LIGHT<sup>5)</sup> gemessen. Nach letzterem sind bei p-Chinon in allen Lösungsmitteln drei Absorptionsgebiete zu unterscheiden, zu dem gleichen Resultat kommt auch LIFSCHITZ. In Hexan ist die Lage der Banden:

Gebiet A,  $\lambda$  ca. 455 m $\mu$  — Gebiet B,  $\lambda$  ca. 286 m $\mu$  — Gebiet C,  $\lambda$  ca. 238 m $\mu$   
 $\epsilon$  ca. 17  $\epsilon$  ca. 350  $\epsilon$  ca. 20 000

Das erste Gebiet zerfällt in mehrere schmale Banden, in Hexan wurden 14, in Äther 5, in Alkohol 3 beobachtet. Die beiden kurzwelligen Banden zeigen keine Auflösung. Die kurzwelligste Bande mit sehr hoher Extinktion ist jedenfalls auf die Anwesenheit der beiden Äthylengruppen zurückzuführen, deren Selektivabsorption durch die Koppelung mit den Karbonylen aus dem kurzwelligen Ultraviolett (ca. 195 m $\mu$ ) nach längeren Wellen verschoben ist. Die mittlere Bande B ist nur im Dampf-, nicht im Lösungsspektrum aufgelöst, sie wird von LIGHT dem aromatischen Kern des Benzochinons zugeschrieben<sup>7)</sup>. Die langwellige Bande A ist für Verbindungen mit zwei benachbarten Carbonylgruppen (CO · CO) charakteristisch, wie die Messungen des Diazetyls CH<sub>3</sub> · CO · CO · CH<sub>3</sub> und Glyoxals H · CO · CO · H in Hexan (Abb. 20) zeigen. Auf Grund dieser auffallenden Ähnlichkeit wird auch bei dem Chinon eine diketoide Struktur angenommen, die aber an der Hand der üblichen Strukturformeln ganz unverständlich erscheint. Zum Vergleich ist noch die Kurve des Hydrochinons p · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> gezeichnet, in der die A-Bande völlig fehlt.

Von den Homologen wurden Toluchinon und p-Xylochinon untersucht, deren Spektren dem des Chinons ähnlich sind, die aber eine geringere Zahl feiner Banden im Sichtbaren zeigen.

Die genaue Durchmessung der Dampfspektren des p-Benzochinons<sup>8)</sup>, des Diazetyls und Glyoxals ergab für das sichtbare Spektrum eine völlige Analogie in der Art der Bandenverteilung.

<sup>1)</sup> G. T. MORGAN, Journ. chem. soc. Bd. 105, S. 189. 1914.

<sup>2)</sup> L. c. S. 110, Fußnote 1 und R. A. MORTON u. E. ROGERS, Journ. chem. soc. 1926, S. 713.

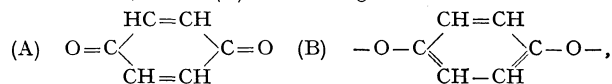
<sup>3)</sup> J. LIFSCHITZ, Rec. Trav. Chim. Pay. Bas. Bd. 43, S. 403. 1924.

<sup>4)</sup> F. W. KLINGSTEDT, C. R. Bd. 176, S. 1550. 1923.

<sup>5)</sup> L. LIGHT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 414. 1926; s. daselbst auch die ältere Literatur, Messungen von HARTLEY, DOBBIE, BALY, STEWART u. a.

<sup>6)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2617. 1926.

<sup>7)</sup> Man könnte hier die Annahme machen, daß neben dem eigentlichen Chinon (A) noch ein System mit Benzolkern, etwa, (B) als Gleichgewichtsform vorkäme:



doch kann das Band B auch anders gedeutet werden.

<sup>8)</sup> S. dazu J. LIFSCHITZ u. E. ROSENBOHM, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 61. 1926.

Zu einer völlig anderen Zuordnung der Banden des Chinons kommt LIFSCHITZ<sup>1)</sup>, der besonders den Einfluß von

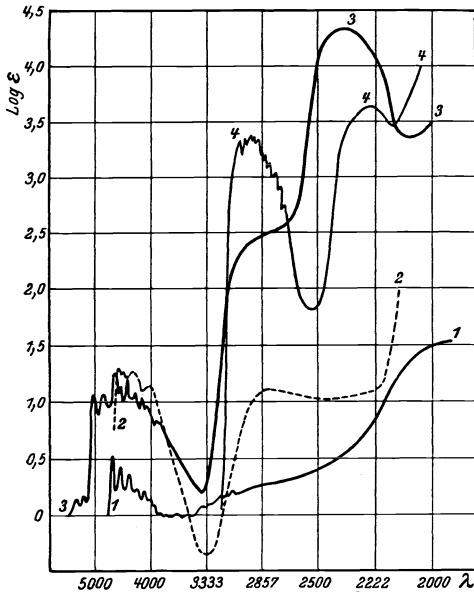
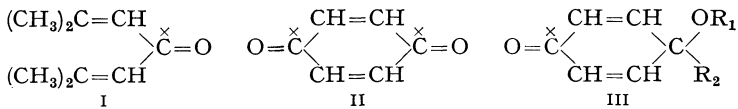


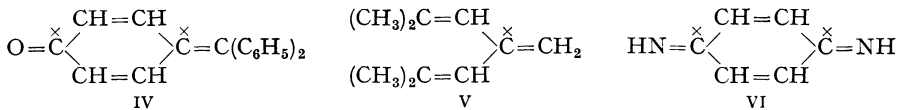
Abb. 20.

1. Glyoxal in Hexan, 2. Diazetyl in Hexan,  
3. p-Benzochinon in Hexan, 4. Hydrochinon in Alkohol.

Substituenten auf das Chinonspektrum untersucht. Methylene und gesättigte aliphatische Gruppen verschieben das langwelligste Band A ohne erhebliche Schwächung nach Ultraviolett, die Banden B und C nach längeren Wellen. Anellierung bzw. Substitution ungesättigter Kohlenwasserstoffgruppen schwächt A und verstärkt B derart, daß z. B. beim Anthrachinon A kaum noch deutlich ist. Substitution von Chlor schwächt das langwelligste Band unter Verschiebung nach kurzen Wellen und verstärkt das B-Band, das nach Rot rückt, C wird ebenfalls nach Rot verschoben. Sehr erheblich ist der Einfluß auxochromer Gruppen OH, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und besonders ONa, die eine ähnliche, doch viel stärkere Wirkung als Chlor haben; bei Dioxychinonnatrium C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)(ONa)<sub>2</sub> ist schon ein farbstoffähnliches Spektrum vorhanden. LIFSCHITZ sieht das Wesentliche der p-chinoiden Bindung II in der gekreuzten Konjugation, wie sie auch im Phoron I und den sog. Chinolen III vorhanden ist und deren Spektren besonders im langwelligem Gebiet Ähnlichkeit aufweisen,



das langwellige Band A führt er analog KAUFFMANN<sup>2)</sup> auf Elektronen des der gekreuzten Konjugation angehörigen zentralen  $\overset{\times}{\text{C}}$ -Atoms zurück, während er das kurzwelligere Band B Elektronen des Sauerstoffs zuordnet. Mit dieser Ansicht steht in Übereinstimmung, daß auch die Spektren der Methylenchinone wie Fuchson IV dem Chinon ähnlich sind; beim Fuchson ist nur die Intensität



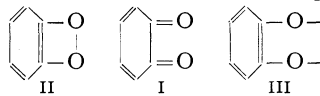
des langwelligen Bandes sehr stark vergrößert. Auch die Tatsache, daß Phoron I und die aus diesem durch Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch CH<sub>2</sub> hervorgehende Methylenverbindung V das gleiche langwellige Band aufweisen, dessen Intensität bei dieser Verbindung allerdings wesentlich geringer ist, spricht nach LIFSCHITZ dafür, daß jenes Band nicht dem Sauerstoff eigentümlich sein kann. Eine Schwierigkeit tritt allerdings dadurch auf, daß die Iminverbindungen, z. B. Chinondiimin VI, trotz der Gegenwart des  $\overset{\times}{\text{C}}$ -Atoms völlig farblos sind;

<sup>1)</sup> J. LIFSCHITZ, Rec. des Pays.-Bas. Bd. 43, S. 405. 1924.

<sup>2)</sup> H. KAUFFMANN, Valenzlehre S. 358.

LIFSCHITZ erklärt diese Tatsache durch den an sich sehr schwach chromophoren Charakter der C=NH-Gruppe.

o-Chinon ist in einer roten und farblosen Form bekannt, die wechselseitig ineinander überführbar sind und denen man die folgenden Strukturen I und II

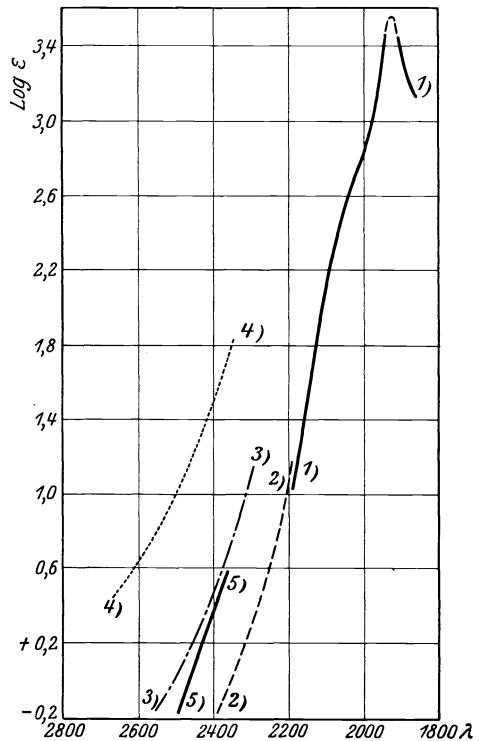


zuschreiben kann. Möglicherweise steht die chinoide Form I in Lösung mit einer dritten benzoiden, aber farbigen Form III mit einwertigem Sauerstoff im Gleichgewicht. Die Existenz derartiger Gleichgewichte glaubt GOLDSCHMIDT<sup>1)</sup> auf Grund der von ihm ermittelten Absorptionskurven, insbesondere ihrer starken Beeinflussbarkeit durch Lösungsmittel, annehmen zu können. Das langwelligste Band des o-Chinons ist, verglichen mit dem des p-Isomeren, wesentlich weiter nach Rot verschoben. Die Maxima der beiden ersten Banden haben folgende Lagen; Homochinon =  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$ :

	o-Chinon				o-Homochinon			
	1. Max.		2. Max.		1. Max.		2. Max.	
	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\log \epsilon$
Hexan . . . . .	—	—	3630	3,45	—	—	3655	3,31
Äther . . . . .	5790	1,40	3660	3,37	5750	1,35	3760	3,28
Chloroform . . . . .	5685	1,48	3750	3,28	5650	1,50	3820	3,24

Auch o-Naphtochinon ist gemessen.

6. Ammoniak, Amine, Nitrosoverbindungen u. a. Aus WARBURGS<sup>2)</sup> Messungen der Photolyse des Ammoniaks folgt, daß dieses im Gebiete kurzer Wellen ein Absorptionsmaximum besitzen muß. Die annähernde Lage desselben im gasförmigen Ammoniak bestimmten LANDSBERG und PREDWODITELEFF<sup>3)</sup> mit Hilfe lichtelektrischer Photometrie bei etwa  $\lambda = 193 \text{ m}\mu$ , den Verlauf der Absorptionskurve zeigt Abb. 21. Für Ammoniak im Gemisch mit trockener Luft gilt beim Gesamtdruck von etwa einer Atmosphäre das BEERSche Gesetz. Eine photographische Aufnahme zeigte, daß die Absorptionsbande komplizierter gebaut ist und aus Teilbanden besteht, deren genaue Lage von LEIFSON<sup>4)</sup> mit Hilfe einer im kurzwelligen Ultraviolett kontinuierlichen Lichtquelle festgelegt wurde; unter dem Druck einer Atmosphäre sind 3 Banden vorhanden: 2260, 2210, 2166 Å, jenseits des letzten Bandes vollständige Absorption, die Banden werden mit abnehmender



1) ST. GOLDSCHMIDT u. F. GRAEF, Chem. Ber. Bd. 61, S. 1858. 1928.

2) E. WARBURG, Berl. Ber. 1911, S. 746.

3) G. LANDSBERG u. A. PREDWODITELEFF, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 544. 1925.

4) S. W. LEIFSON, Astrophys. Journ. Bd. 63, S. 73. 1926.

Abb. 21. 1.  $\text{NH}_3$  (Gas), 2.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , 3.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , 4.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , 5.  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$  (Piperidin), sämtlich in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Wellenlänge breiter. Bei 3 mm Druck erhält man im Gebiet 2210—1515 Å eine Reihe fast äquidistanter Banden, die zwischen 1813 und 1614 Å liegenden Banden konnten wegen der geringen Intensität des Emissionsspektrums nicht ausgemessen werden. Lage der Banden:

$\lambda =$	2260	2210	2166	2127	2089	2050	2013
	1978	1944	1911	1877	1845	1814	Lücke
	1614	1589	1564	1539	1515		

Die Frequenzdifferenz scheint mit abnehmender Wellenlänge langsam zuzunehmen. Die Intensität der Banden nimmt von der Mitte nach beiden Seiten gleichmäßig ab.

Die Absorption einiger aliphatischer Amine — allerdings nur im aufsteigenden Ast der Kurve — ist von BIELECKI und HENRI<sup>1)</sup> gemessen, wobei u. a. folgende Gesetzmäßigkeiten gefunden wurden: 1. die Absorption der primären Amine  $C_nH_{2n+1} \cdot NH_2$  nimmt mit steigendem  $n$  zu, die sekundären und tertiären Amine verhalten sich untereinander wie die primären, die Einführung von  $NH_2$  an Stelle von  $OH$  verstärkt die Absorption beträchtlich. In der Reihe der primären, sekundären und tertiären Amine wird die Absorption erheblich vergrößert:

bei  $\lambda = 239 m\mu$  ist  $\varepsilon$  für  $CH_3 \cdot NH_2$ : 0,66  
 „  $(CH_3)_2NH$ : 1,8  
 „  $(CH_3)_3N$ : 15,8

Die Verstärkung folgt einem Exponentialgesetz.

Eine Übersicht über die Messungen gibt Abb. 21. Auch die Kurve eines komplizierter gebauten sekundären zyklischenamins  $(CH_2)_5NH$ , Piperidin<sup>2)</sup>, paßt in den allgemeinen Verlauf hinein. Bemerkenswert für das letzte Amin — was auch für die anderen gelten dürfte — ist die starke Beeinflußbarkeit der Absorption vom Medium. Nach abnehmender Intensität der Absorption wurde die folgende Reihenfolge beobachtet:

$(CH_2)_5NH$ : Dampf — Homogen — Lösung in Hexan — Lösung in Alkohol und Wasser — Lösung in Salzsäure.

Das in der letzten Lösung vorhandene Kation  $[(CH_2)_5NH_2]^+$  ist sehr durchlässig, die Absorption beginnt erst unterhalb  $217 m\mu^2$ ; ob auch durch Salzbildung die dem Stickstoffatom im kurzwelligen Ultraviolett zukommende Eigenschwingung verändert wird, ist von theoretischer Bedeutung. Von BIELECKI und HENRI<sup>3)</sup> sind noch folgende Klassen stickstoffhaltiger Verbindungen untersucht: Diamine  $NH_2 \cdot R \cdot NH_2$ , Nitrile  $R \cdot C \cdot N$ , Isonitrile  $R \cdot N \cdot C$ , Amide:  $R \cdot CO \cdot NH_2$ , Ketoxime  $R_2C:NOH$ , Aldoxime  $RHC:NOH$ .

Die Säureamide absorbieren analog den entsprechenden Säuren, der Ersatz von  $OH$  durch  $NH_2$  bedingt eine Verstärkung der Absorption, die aber geringer ist als in der Reihe: Alkohol  $\rightarrow$  prim. Amin. Die Absorption der Oxime ist wesentlich stärker als die der Amine; sehr durchlässig sind die Nitrile, so daß sich z. B. Azetonitril  $CH_3CN$  als Lösungsmittel für Absorptionsmessungen eignet.

Als besonders einfach gebaute Chromogene, die schon im sichtbaren Gebiet Absorption bewirken, verdienen die Nitrosoverbindungen  $R \cdot N:O$  besondere Erwähnung<sup>4)</sup> (vgl. S. 89). Die echten Nitrosoverbindungen, die die chromophore Gruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom gebunden enthalten:  $:C \cdot N:O$ , sind im Gegensatz zu den farblosen Isonitrosoverbindungen  $C:N \cdot OH$  blau oder grün. Nitroso-tert-isopropylazeton:  $CH_3 \cdot CO \cdot C(NO)(CH_3)_2$  besitzt nach Grenzabsorptionsmessungen in alkoholischer Lösung ein Band bei  $\lambda = 666 m\mu$  in großen Schichtdicken, ferner ein intensives ultraviolettes Band bei  $282 m\mu$ ;

<sup>1)</sup> J. BIELECKI u. V. HENRI, C. R. Bd. 156, S. 1860. 1913.

<sup>2)</sup> H. LEY u. F. H. ZSCHACKE, Chem. Ber. Bd. 57, S. 1700. 1924; H. LEY u. F. VOLBERT, ebenda Bd. 59, S. 2119. 1926.

<sup>3)</sup> J. BIELECKI u. V. HENRI, l. c. Fußnote 1.

<sup>4)</sup> S. besonders E. C. C. BALY u. C. H. DESCH, Journ. chem. soc. Bd. 93, S. 1747. 1908.

bei ungefähr gleichen Wellenlängen liegen die Bänder des ebenfalls blauen tert. Nitrosobutans  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NO}$  in ätherischer Lösung.

Daneben kommen die Nitrosoverbindungen noch in einer bimolekularen Form  $(\text{R} \cdot \text{NO})_2$  vor, in der sie kein sichtbares, wahrscheinlich aber das gleiche ultraviolette Band besitzen wie die monomeren Formen. Bei den grünen Lösungen des Nitrosobenzols ist das langwellige Band bis ins Ultrarot verschoben, das sehr intensive Ultraviolettband liegt bei  $\lambda = 294 \text{ m}\mu$  (alkoholische Lösung<sup>1)</sup>). Bei den Nitrosaminen mit der Gruppe  $\text{N} \cdot \text{NO}$ , die ebenfalls von BALY und DESCH untersucht wurden, fehlt das Band im sichtbaren Gebiet;  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NO}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$  besitzen ein intensives Band bei etwa  $340 \text{ m}\mu$ .

**15. Benzol und wichtigere Derivate.** a) Benzol besitzt nach den Untersuchungen von HARTLEY<sup>2)</sup>, die später von BALY und COLLIE<sup>3)</sup> bestätigt wurden, in alkoholischer Lösung sieben schmale Absorptionsbanden, die nach Rot abgeschattiert sind, zwischen den Wellenlängen 270 und  $230 \text{ m}\mu$ . Diese unter Verwendung diskontinuierlicher Lichtquellen vorgenommenen Messungen sind neuerdings mit verfeinerten Mitteln von HENRI<sup>4)</sup> wiederholt. Danach weist Benzol in verschiedenen Lösungsmitteln zwei Gruppen von Absorptionsbanden auf, 8 Banden zwischen 2690 und  $2290 \text{ \AA}$  und eine zweite Gruppe im kurzwelligen Ultraviolett zwischen  $2060$  und  $1935 \text{ \AA}$ , wo 3 Einzelbanden gemessen wurden (s. Tab. 14, S. 33 u. Abb. 2). Diese zweite, wesentlich intensivere Bandengruppe ist erstmalig von STARK<sup>5)</sup> im Dampf des Kohlenwasserstoffs beobachtet; auch flüssiges Benzol läßt in dünnen Schichten (zwischen  $0,0013 - 0,096 \text{ mm}$ ) die erste aus 8 Banden bestehende Gruppe zwischen 2691 und  $2292 \text{ \AA}$  erkennen. Eine wesentlich größere Zahl von Lösungsbanden, nämlich 23 in absolutem Alkohol zwischen  $\lambda = 278$  und  $227 \text{ m}\mu$ , fanden neuerdings ORNDORFF<sup>6)</sup> und Mitarbeiter. Die folgende Zusammenstellung enthält die gefundenen Wellenzahlen  $1/\lambda$  ( $\text{mm}^{-1}$ ) und die entsprechenden Differenzen  $\Delta \frac{1}{\lambda}$ .

3628	—	—	—	—	—
(98)	—	—	—	—	—
3726	—	—	—	—	—
(114)	—	—	—	—	—
3840	—	—	—	—	—
(92)	—	—	—	—	—
3932	—	—	3785	—	—
(92)	—	—	(98)	—	—
4024	(69)	3955	(72)	3883	—
(89)	—	(91)	—	(98)	—
4113	(67)	4046	(65)	3981	—
(95)	—	(94)	—	(94)	—
4208	(68)	4140	(65)	4075	—
(92)	—	(95)	—	(95)	—
4300	(65,	4235	(65)	4170	—
	—	(97)	—	(94)	—
	—	4332	(68)	4264	(81) 4183
	—	—	—	(87)	(96)
	—	—	—	4351	(72) 4279
	—	—	—	—	(92)
	—	—	—	—	4371

Die Lage der Banden entspricht dem Schema:  $\nu = \nu_0 + a n - b p$  ( $\nu = 1/\lambda$ ).

<sup>1)</sup> Nitrosobenzol gehört streng genommen nicht hierher.

<sup>2)</sup> W. N. HARTLEY, Phil. Trans. Bd. 208, S. 475. 1908; s. daselbst auch die ältere Literatur.

<sup>3)</sup> E. C. C. BALY u. J. N. COLLIE, Journ. chem. soc. Bd. 87, S. 1332. 1905.

<sup>4)</sup> V. HENRI, Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 3, S. 181. 1922.

<sup>5)</sup> J. STARK u. P. LEVY, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 179. 1913.

<sup>6)</sup> W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS, S. A. McNULTY, C. V. SHAPIRO, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 831. 1928.

Benzoldampf zeigt, wie wiederholt erwähnt, ein typisches Bandenspektrum, das außer von HARTLEY<sup>1)</sup> von PAUER<sup>2)</sup>, GREBE<sup>3)</sup>, FRIEDRICHS<sup>4)</sup>, WILLE<sup>5)</sup>, STRASSER<sup>6)</sup> und neuerdings besonders eingehend von HENRI<sup>7)</sup> gemessen wurde; es besteht aus einer Folge von Bandengruppen mit gut definierten kurzwelligen Kanten, deren jede in eine Anzahl von Teilbanden zerfällt, die schließlich aus Linien bestehen. Diese Messungen werden ausführlich in anderem Zusammenhange gegeben; es genügt hier, auf ein wichtiges Resultat hinzuweisen<sup>7)</sup>; die Untersuchung der Feinstruktur im Ultraviolett hat ergeben, daß die gleichen Formeln anwendbar sind wie auf zweiatomige Moleküle, woraus bestimmte Schlüsse auf den Bau des Benzolmoleküls gezogen werden. Auch war es möglich, aus der allgemeinen Formel, der jede der 4 Bandenserien im Gebiete 2701 — 2213 Å gehorcht, die Absorptionsbanden im infraroten Gebiet in guter Übereinstimmung mit den tatsächlich gefundenen Werten zu berechnen.

Die Atomschwingungen des Benzolmoleküls, die das Auftreten der Teil- und Einzelbanden im Absorptionsspektrum des Dampfes hervorrufen, bleiben auch im Kristallgitter bei hinreichend tiefen Temperaturen erhalten<sup>8)</sup>.

Das ganze Bandensystem im Dampf ist gegenüber dem im festen Benzol nach kürzeren Wellen verschoben, und zwar um etwa  $285 \text{ cm}^{-1}$ .

Festes Benzol bei  $0^\circ$  zeigt gegenüber dem flüssigen Benzol bei  $0^\circ$  keinen Unterschied. Bei  $-18^\circ$  werden die Banden schmaler, die Hauptmaxima bleiben aber an derselben Stelle erhalten, es treten außerdem eine Reihe sekundärer Absorptionsmaxima auf, die stellenweise wieder äquidistante Serien bilden. Eine Feinstruktur, wie sie von HENRI bei den Banden des gasförmigen Benzols gefunden wurde, ist nicht festzustellen und nach der Theorie auch nicht zu erwarten<sup>8)</sup>.

Von Interesse sind noch die Beziehungen zwischen den ultravioletten und infraroten Banden; im Gebiet 12,95 bis  $1,6 \mu$  sind etwa 8 Banden vorhanden<sup>9)</sup>, u. a.:  $\alpha$ -Bande:  $9,8 \mu$  ( $\nu = 30,2 \cdot 10^{12}$ ) und  $\gamma$ -Bande:  $5,3 \mu$  ( $\nu = 56,6 \cdot 10^{12}$ ), die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Bande kommen auch in den Äthylenverbindungen vor. Die Frequenzen der 6 Banden im Ultraviolett, die früher mit *A — F* bezeichnet wurden, sind die ganzzahligen Multipla der  $\alpha$ -Bande im Infrarot:

$$37 \cdot 30,3 = 1117,4 \cdot A\text{-Bande: } \nu = 1118 \cdot 10^{12}$$

$$38 \cdot 30,3 = 1147,6 \cdot B\text{-Bande: } \nu = 1149 \cdot 10^{12}$$

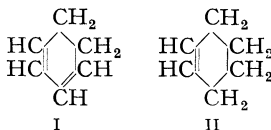
$$39 \cdot 30,3 = 1177,8 \cdot C\text{-Bande: } \nu = 1178 \cdot 10^{12}$$

$$40 \cdot 30,3 = 1208,0 \cdot D\text{-Bande: } \nu = 1209 \cdot 10^{12}$$

$$41 \cdot 30,3 = 1238,2 \cdot E\text{-Bande: } \nu = 1235 \cdot 10^{12}$$

$$42 \cdot 30,3 = 1268,4 \cdot F\text{-Bande: } \nu = 1262 \cdot 10^{12}$$

Durch teilweise Hydrierung des Benzols ändert sich sein Spektrum abrupt, wie zuerst STARK<sup>10)</sup> gezeigt hat. Die erste Bande des Cyclohexadiens I liegt in



<sup>1)</sup> W. N. HARTLEY, l. c. S. 115. Siehe Fußnote 2.

<sup>2)</sup> J. PAUER, Wied. Ann. Bd. 61, S. 363. 1897.

<sup>3)</sup> L. GREBE, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 3, S. 376. 1905.

<sup>4)</sup> W. FRIEDRICHS, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 3, S. 154. 1905.

<sup>5)</sup> R. WILLE, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 14, S. 347. 1915.

<sup>6)</sup> CHR. STRASSER, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 14, S. 281. 1915.

<sup>7)</sup> V. HENRI, l. c. S. 115; s. auch Etudes de Photochimie.

<sup>8)</sup> A. KRONENBERGER u. P. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 75. 1926.

<sup>9)</sup> S. z. B. W. COBLENTZ, Investigations of infrared Spectra Washington 1905.

<sup>10)</sup> J. STARK u. P. LEVY, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 179. 1913.



der Gegend von 260  $m\mu$ , die zweite bei 213  $m\mu$ , die entsprechenden Werte für Cyclohexen II sind 220 und 190  $m\mu$  (s. Abb. 22). Zwei konjugierte Doppelbindungen in der zyklischen Anordnung des Sechsrings verhalten sich somit ähnlich wie in offener Kette, beide Banden werden nach Rot verschoben und, besonders die langwellige, verstärkt. Es treten hier somit Spektren auf, die sich grundsätzlich vom Benzol mit seinen intensiven schmalen Banden unterscheiden, so daß man von einer charakteristischen Benzol-Kohlenstoffbindung sprechen kann; zu dem gleichen Resultat ist auch HENRI durch Analyse des Bandenspektrums des Benzols gekommen; danach ist auch verständlich, daß Hexatrien  $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$  mit drei konjugierten Doppelbindungen in offener Kette nicht benzolähnlich absorbiert<sup>1)</sup> (vgl. S. 88).

Zur Erklärung des singulären Verhaltens des Benzols hat zuerst STARK<sup>2)</sup> eine besondere „zweifache“ Benzolbindung angenommen, die entsprechend dem chemischen Charakter des Kohlenwasserstoffs zwischen der einfachen und doppelten Kohlenstoffbindung stehen soll. An die STARKSche Formulierung

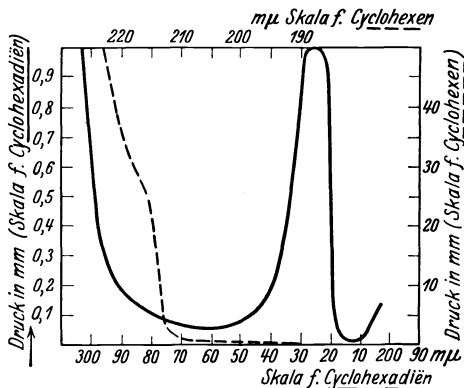
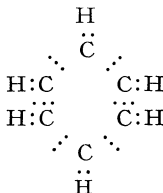


Abb. 22.

—  $\Delta$  1,3-Cyclo-hexadien, - - - Cyclo-hexen.

erinnert die Elektronenformel mit sog. „Dreielektronenbindung“, in der eine völlig gleichartige Verteilung der Bindungselektronen der 6 Kohlenstoffatome vorausgesetzt wird (vgl. S. 95).



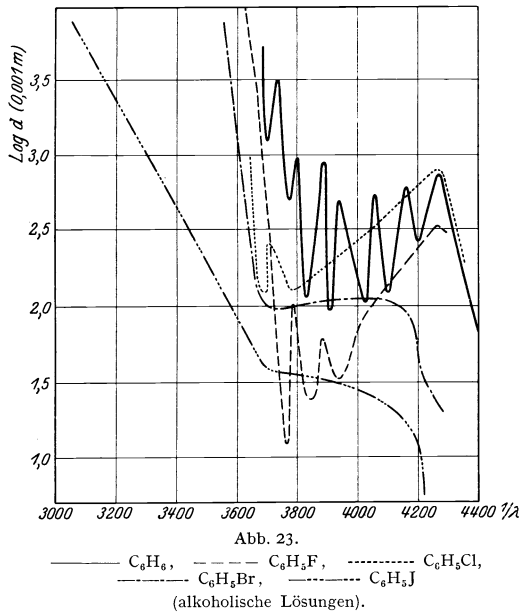
b) Substitutionen innerhalb des Benzolkerns verändern das Absorptionsspektrum durchweg, wobei in der Regel eine Verschiedenheit in der Wirkung gesättigter und ungesättigter Substituenten wahrzunehmen ist. Zu ersteren sind besonders Alkyle  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  sowie die Halogene F, Cl, zu letzteren die früher als Auxochrome bezeichneten Gruppen, wie  $NH_2$ , NHR,  $NR_2$ , OH, OR, ferner karbonylhaltige Radikale, wie  $CO \cdot H$ ,  $CO \cdot R$ , COOH, COOR, schließlich auch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste zu zählen; es sind das mit Ausnahme von den letztgenannten solche Gruppen, die schon in Verbindung mit aliphatischen Resten als Moleküle mit größerem Dipolmoment auftreten können. Wir bemessen diese verschiedene Wirkung der Gruppen an der Veränderung der Absorption des Benzols, und zwar in bezug auf die spektrale Lage und die Intensität der Banden sowie die Form der Absorptionskurve; bei der Diskussion dieser Effekte soll im folgenden lediglich auf die Lösungsspektren Bezug genommen werden.

$\alpha$ ) Die erstgenannten Gruppen verschieben die langwellige maximale Absorption des Benzols zwar stets nach längeren Wellen, doch ist dieser Effekt

<sup>1)</sup> E. C. C. BALY u. W. B. TUCK, Journ. chem. soc. Bd. 93, S. 1902. 1908.

<sup>2)</sup> J. STARK, Prinzipien der Atomdynamik Bd. III; vgl. auch H. PAULY, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98, S. 118. 1918; H. KAUFFMANN, Valenzlehre, S. 539.

wesentlich kleiner als bei den Radikalen der zweiten Gruppe, ferner sind bei wenig veränderter Intensität der Absorption noch mehrere schmale Banden deutlich zu erkennen. Diese Tatsachen sind aus Abb. 23 ersichtlich, die allerdings nur Grenzabsorptionsmessungen<sup>1)</sup> (für alkoholische Lösungen) enthält; bemerkenswert ist die geringe verschiebende Wirkung des Fluors,  $C_6H_5F$  zeigt einige der ursprünglichen Benzolbanden noch mit größter Deutlichkeit, mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens, womit zugleich auch der ungesättigte Charakter stärker hervortritt, nimmt allerdings die Absorption beträchtlich zu, Jodbenzol fällt aus der Reihe sichtlich heraus<sup>2)</sup>.



das der von HENRI gefundenen kurzwelligen Bandengruppe des Benzols entspricht, das langwellige Band des  $C_6(CH_3)_6$  liegt nach SCHEIBE bei  $270 m\mu$  ( $\log \epsilon_{\max} = 2,3$ ).

$\beta$ ) Eine Übersicht über die wesentlich größeren absorptiometrischen Effekte ungesättigter Gruppen gibt Abb. 24, die eine Zusammenstellung von  $(\log \epsilon, \lambda)$ -Kurven von Benzolderivaten in alkoholischer Lösung nach Messungen von SCHEIBE, HENRI sowie eigenen enthält, in der auch das Spektrum des Hexamethylbenzols aufgenommen ist. Sowohl die kurzwellige als auch die langwellige Bandengruppe des Benzols zwischen  $220$  und  $270 m\mu$  werden nach längeren Wellen verschoben, und zwar durch die verschiedenen Substituenten in verschiedener Weise; während die Intensität der kurzwelligen Banden durch den Substitutionsvorgang nicht wesentlich verändert wird, erleidet die langwellige Gruppe meist unter Verschmelzung zu einer einzigen breiten Bande eine beträchtliche Verstärkung<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 1. 1910. Da es sich hier um Beobachtungen mit diskontinuierlichem Spektrum handelt, ist die Zahl der schmalen Banden, z. B. bei  $C_6H_5F$ , in Wirklichkeit wahrscheinlich größer.

<sup>2)</sup> In Abb. 23 bedeuten die Ordinaten Logarithmen der Schichtdicken in mm einer 0,001 mol. Lösung.

<sup>3)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2617. 1926.

<sup>4)</sup> In Hexan als Lösungsmittel tritt häufig Aufspaltung in Teilbanden ein (s. S. 9).

Relativ gering ist die Verschiebung für die CN- und COOH- bzw. COOR-Gruppe, Zyanbenzol  $C_6H_5 \cdot CN$  zeigt auch noch eine Unterteilung der langwelligen Bande in schmale Streifen. Etwa von gleicher Größe in bezug auf die Verschiebung der langwelligen Bande ist der Effekt der OH-Gruppe im Phenol ( $\lambda_{max} \approx 274 m\mu$ ,  $\log \epsilon_{max}: 3,17$ ), während die Wirkung der  $NH_2$ -Gruppe größer ist ( $\lambda_{max}$  für Anilin ca.  $284 m\mu$ ,  $\log \epsilon_{max}: 3,2$ ), gleichzeitig erscheint diese letzte Bande gegenüber den anderen wesentlich verbreitert. Eine noch größere Wirkung bringt die Einführung der reaktiven  $CO \cdot CH_3$ -Gruppe hervor; das kurzwellige Band bei  $235 m\mu$  ent-

spricht nach SCHEIBE<sup>1)</sup> wegen seiner Intensität dem Benzolband I, das Band bei  $\lambda \approx 275 m\mu$  wird dem Benzolband II zugeschrieben, während das langwelligste Band, das bei  $\approx 320 m\mu$  angedeutet ist (in Hexan tritt es wesentlich deutlicher hervor), der Carbonylgruppe zugeordnet wird. Von den einfacher gebauten Substituenten übt die Nitrogruppe den stärksten Effekt aus (s. Abb. 24), die Absorption wird bis in das sichtbare Gebiet verschoben. Die Zuordnung der Banden dürfte hier schwieriger sein, das Band bei  $260 m\mu$  (in Methylalkohol) hält SCHEIBE<sup>1)</sup> für das nach langen Wellen verschobene Benzolband I, beim langwelligen Band ist die Zuteilung unsicher, es kann sich hier um ein der Nitrogruppe zugehöriges Band handeln.

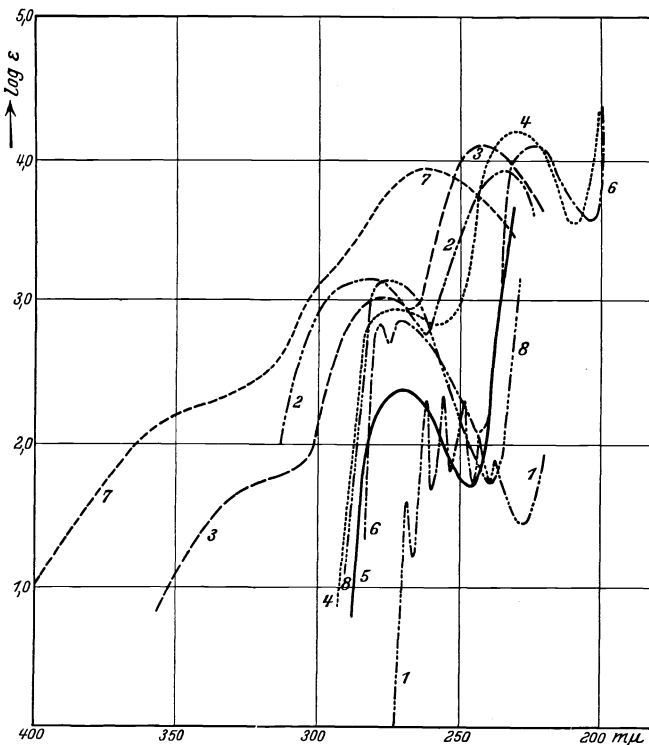


Abb. 24.

- |   |  |                                    |
|---|--|------------------------------------|
| 1. ———— $C_6H_6$ ,                          | 4. - - - - - $C_6H_5 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ , | 7. - - - - - $C_6H_5 \cdot NO_2$ , |
| 2. - - - - - $C_6H_5 \cdot NH_2$ ,          | 5. ———— $C_6(CH_3)_3$ ,                        | 8. - - - - - $C_6H_5 \cdot OH$ ,   |
| 3. - - - - - $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ , | 6. ———— $C_6H_5 \cdot CN$ .                    |                                    |

1., 3., 8. in  $C_2H_5OH$ , die anderen in  $CH_3OH$ .

langwelligen Band ist die Zuteilung unsicher, es kann sich hier um ein der Nitrogruppe zugehöriges Band handeln.

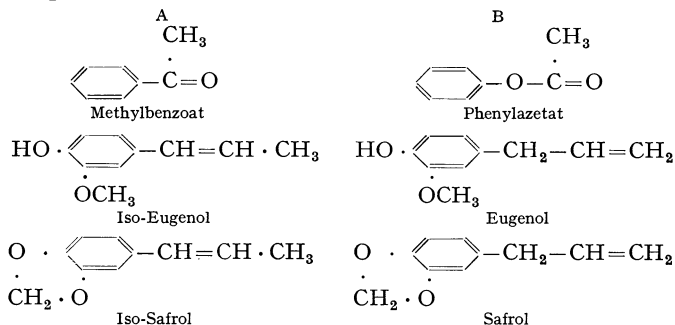
c) Über den Einfluß der Stellungsisomerie auf die Absorption lassen sich wenig allgemeine Angaben machen. Meist ist die Zahl der Banden bei den p-Derivaten größer als bei den Isomeren<sup>2)</sup>, auch sind bei ersteren die Banden besonders im kurzwelligen Ultraviolett schärfer ausgebildet als bei den m- und o-Derivaten, welche letztere im langwelligen Ultraviolett im wesentlichen Übereinstimmung zeigen.

d) Nur in direkter Verknüpfung mit dem Benzolkern vermögen die genannten ungesättigten Gruppen ( $X = NH_2, OH, CH:CH, COR$  u. a.) eine wesent-

<sup>1)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2622. 1926.

<sup>2)</sup> E. C. C. BALY u. E. K. EWBANK, Journ. chem. soc. Bd. 87, S. 1347, 1355. 1905; E. C. C. BALY u. F. G. TRYHORN, ebenda Bd. 107, S. 1058. 1915. J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 103, S. 1638. 1913; Bd. 107, S. 496, 660, 966. 1915.

liche Verschiebung bzw. Verstärkung der Benzolbanden hervorzurufen. Ist X vom Kern durch andere gesättigte Reste, wie  $\text{CH}_2$  u. a., getrennt, so ist die Absorption der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$  wesentlich geringer (und dem Benzol ähnlicher) als die von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ . Für diese Regel haben CRYMBLE, STEWART und WRIGHT<sup>1)</sup> Beispiele erbracht:



Bei den unter A genannten Isomeren mit stärkerer Absorption als B bilden die ungesättigten Gruppen, die allerdings nicht immer vergleichbar sind, mit dem Benzolkern konjugierte Systeme, denen, wie in der aliphatischen Reihe (s. S. 104), gegenüber den nicht konjugierten eine Exaltation in der Absorption zukommt; wie sich diese in bezug auf die Intensität und Wellenlänge der verschiedenen den Isomeren zukommenden Banden auswirkt, möge hier nicht weiter erörtert werden. Es gelten, was den Einfluß der Konjugation betrifft, ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie bei der Molrefraktion und Molrotation<sup>2)</sup>.

e) Die Absorption der Homologen des Benzols ist von HARTLEY, BALY und COLLIE, PAUER, später von GREBE, FRIEDRICHS, HENRI<sup>3)</sup>, MIES, KLINGSTEDT u. a. gemessen; sie zeigen, wie das Benzol selbst, teils schmale, teils breite Absorptionsbanden. Nach KLINGSTEDT<sup>4)</sup>, der Lösungen der Kohlenwasserstoffe in Hexan untersuchte, ist im langwelligen Gebiet bis  $228 \mu$  die Zahl der Benzolbänder durch Eintritt der  $\text{CH}_3$ -Gruppe auf das Doppelte gestiegen; Toluol hat in diesem Gebiet 16 Banden, deren Struktur gegenüber denjenigen des Benzols eine wesentliche Veränderung erlitten hat; im kurzwelligen Ultraviolett wurden für Toluol keine Banden gefunden. Eine noch größere Zahl von Banden, nämlich 21, selbst in alkoholischer Lösung fanden neuerdings ORNDORFF und Mitarbeiter<sup>5)</sup>. Wie schon HARTLEY und PAUER<sup>6)</sup> feststellten, zeigt von den isomeren Xylolen  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  das p-Derivat ein besonders charakteristisches Spektrum, dessen Banden wie die der übrigen Benzolhomologen nach Rot abgeschattiert sind; die Dampfspektren der isomeren Xylole sind eingehend von MIES<sup>7)</sup> gemessen. Nach KLINGSTEDT ist die Zahl der Banden im mittleren Ultraviolett bis  $228 \mu$  für Lösungen in Hexan folgende:

	Scharfe Banden	Verschwommene Banden
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	16	—
o- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	3	4
m- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	5	5
p- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	11	1

<sup>1)</sup> C. R. CRYMBLE, A. W. STEWART, R. WRIGHT u. W. G. GLENDINNING, Journ. chem. soc. Bd. 99, S. 451. 1911.

<sup>2)</sup> S. ds. Handb. Bd. XX.

<sup>3)</sup> V. HENRI, Literatur s. S. 115.

<sup>4)</sup> F. W. KLINGSTEDT, Akademieschrift Åbo 1924.

<sup>5)</sup> W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS, S. A. MC NULTY u. C. V. SHAPIRO, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 831. 1928.

<sup>6)</sup> W. N. HARTLEY, J. PAUER, l. c. S. 116.

<sup>7)</sup> W. MIES, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 7, S. 357. 1909; Bd. 8, S. 287. 1910.

Über die Intensitätsveränderung der Banden durch die Substitution orientiert folgende Zusammenstellung von KLINGSTEDT; die Zahlen beziehen sich auf die stärksten Banden:

	Langwelliges Gebiet	Kurzwelliges Gebiet
$C_6H_6$	$\epsilon = 234$	$\epsilon = 7900$
$C_6H_5CH_3$	210	—
<i>o</i> - $C_6H_4(CH_3)_2$	233	8500
<i>m</i> - $C_6H_4(CH_3)_2$	233	—
<i>p</i> - $C_6H_4(CH_3)_2$	852	8000

f) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Im Styrol  $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$  ist infolge der direkten Verkettung der ungesättigten Gruppe mit dem Benzol die Absorption des letzteren nach längeren Wellen verschoben<sup>1)</sup>. Phenylazetylen  $C_6H_5 \cdot C:CH$  ist durchlässiger als Styrol<sup>2)</sup>; man kann daraus, allerdings nur mit gewisser Reserve, schließen, daß der Benzolkern in Verbindung mit der dreifachen Bindung ein gesättigteres System darstellt als in Verknüpfung mit der Gruppe  $CH:CH_2$ . Bei der Einführung von Methylen (und anderen Gruppen) in die  $\alpha$ -Stellung des Styrols werden die langwelligeren Banden des Kohlenwasserstoffs [im  $\alpha$ -Methylstyrol  $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH_2$ ] nach Ultraviolett verschoben<sup>3)</sup>. Dieser Hypsochromeffekt ist noch deutlicher in der Reihe des Stilbens<sup>4)</sup>  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$  entwickelt (s. Abb. 25). Dieser Kohlenwasserstoff besitzt 2 Bänder, ein langwelliges bei  $295 m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,37$ ) und ein kurzwelliges bei ca.  $210 m\mu$ . Durch Einführung von Methylen wird das langwellige Band je nach der Stellung zu kürzeren oder längeren Wellen verschoben; im  $\alpha$ -Methylstilben liegt das langwellige Band bei  $\lambda = 269 m\mu$ , gleichzeitig wird die Extinktion verringert ( $\log \epsilon = 4,24$ ). Noch stärker ist der Effekt bei  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylstilben, hier rückt das Band nach  $\lambda = 240 m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,07$ ). Wird hingegen das Methyl in den Benzolkern eingeführt (*p*- $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ), so zeigt sich ein normaler Effekt, der in einer geringen Verschiebung der langwelligen Bande nach Rot besteht. Die Kohlenwasserstoffe sind sämtlich vergleichbar, es sind trans-Verbindungen. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Verlagerung von Benzol-

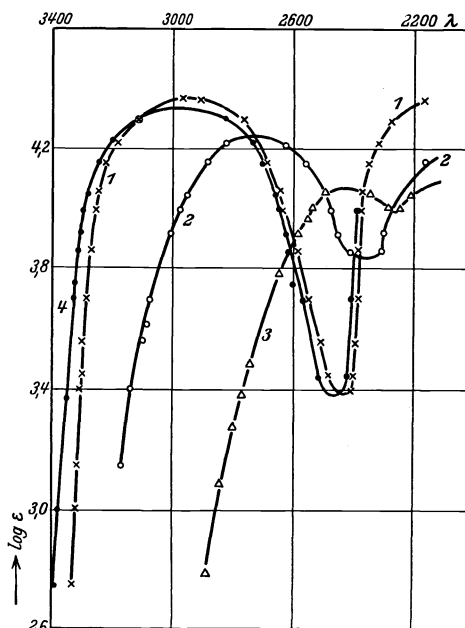


Abb. 25.

1. Stilben  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ ,
2.  $\alpha$ -Methylstilben  $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$ ,
3.  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylstilben  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2:CH_2 \cdot C_6H_5$ ,
4. *p*-Methylstilben  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

<sup>1)</sup> E. C. C. BALLY u. C. H. DESCH, Journ. chem. soc. Bd. 93, S. 1751. 1908.

<sup>2)</sup> H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 30. 1910.

<sup>3)</sup> H. LEY, Chem. Ber. Bd. 50, S. 243. 1917; ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 18, S. 177. 1918; daselbst weitere Literatur.

<sup>4)</sup> H. LEY u. F. RINKE, Chem. Ber. Bd. 56, S. 771. 1923, sowie unveröffentlichte Messungen mit B. ARENDS. — Stilben in Hexan ist von A. CASTILLE, Bull. Acad. Belg. (5) Bd. 12, S. 498. 1926 gemessen, der eine Reihe von Verbindungen mit mehreren Benzolkernen untersucht hat.

bändern, die einer stetigen Zunahme des Sättigungszustandes des Moleküls parallel geht<sup>1)</sup>.

g) Amine. Grenzabsorptionsmessungen am Anilin  $C_6H_5NH_2$  und substituierten Anilinen  $C_6H_4 \cdot X \cdot NH_2$  haben außer HARTLEY<sup>2)</sup> BALLY und Mitarbeiter<sup>3)</sup> ausgeführt, sie finden ein breites Band bei ca. 286  $m\mu$ . Quantitativ wurde Anilin von KLINGSTEDT und SCHEIBE untersucht, die Lösung in Methylalkohol hat nach letzterem 2 Banden bei ca. 284  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,2$ ) und ca. 235  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,9$ ). In Hexanlösung sind nach KLINGSTEDT (s. Abb. 26) ebenfalls zwei Gebiete selektiver Absorption vorhanden, das langwellige zerfällt in 10 schmale fast äquidistante Banden, das kurzwellige ist durch ein breites strukturloses Band  $\lambda_{max} = 234 m\mu$  ( $\epsilon_{max}$  ca. 6900) ausgezeichnet; beide Banden werden dem Phenylradikal zugeordnet.

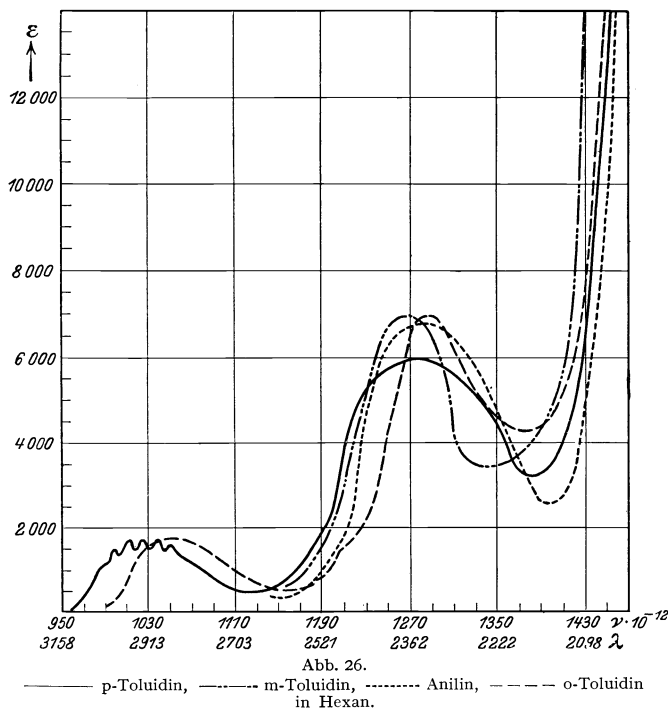
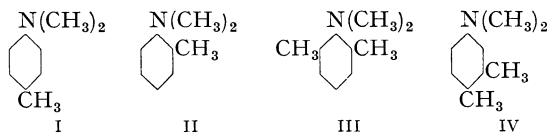


Abb. 26.

— p-Toluidin, - - - m-Toluidin, ····· Anilin, - · - · o-Toluidin in Hexan.

Die Homologen des Anilins sind eingehend von KLINGSTEDT besonders im langwelligen Ultraviolett gemessen. o-Toluidin zeigt in Hexan ein Band bei  $\lambda = 2850 \text{ \AA}$  ( $\epsilon_{max}$  ca. 1780), für die kurzwellige Bande des o-Toluidins und der übrigen Homologen gilt ähnliches wie für Anilin, das langwellige Band des m-Toluidins liegt bei 2890  $\text{ \AA}$  ( $\epsilon_{max}$  ca. 1780). Im Spektrum des p-Toluidins in Hexan treten 6 Banden deutlich, eine siebente, bei ca. 283  $m\mu$ , nur undeutlich hervor. Mono- und Dimethylanilin  $C_6H_5NHCH_3$  und  $C_6H_5N(CH_3)_2$  sind in ihren Absorptionsver-

hältnissen dem Anilin ähnlich<sup>4)</sup>:  $C_6H_5NHCH_3$   $\lambda_{max}$ : 294 und 244  $m\mu$ ,  $C_6H_5N(CH_3)_2$   $\lambda_{max}$ : 294 und 251  $m\mu$  (Grenzabsorptionsmessungen). Ein auffälliges Verhalten zeigen nach LEY und PFEIFFER<sup>5)</sup> die Homologen des Dimethylanilins: während die p-Verbindung I eine normale Verschiebung



<sup>1)</sup> S. hierzu H. KAUFFMANN, Chem. Ber. Bd. 50, S. 630, 1623. 1917; J. LIFSCHITZ, ebenda Bd. 50, 906. 1917.

<sup>2)</sup> Die ältere Literatur s. bei H. KAYSER, Spektroskopie Bd. III.

<sup>3)</sup> E. C. C. BALLY u. J. N. COLLIE, Journ. chem. soc. Bd. 87, S. 1332. 1905; E. C. C. BALLY u. E. K. EWBANK, ebenda Bd. 87, S. 1355. 1905.

<sup>4)</sup> E. C. C. BALLY u. Mitarbeiter, Journ. chem. soc. Bd. 87, S. 1342. 1905.

<sup>5)</sup> H. LEY u. G. PFEIFFER, Chem. Ber. Bd. 54, S. 363. 1921.

beider Bänder nach längeren Wellen erkennen läßt, zeigt die o-Verbindung II eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen, die noch stärker hervortritt bei dem nächst höheren Homologen III, bei dem beide o-Stellungen besetzt sind. Im Gegensatz zu den genannten Isomeren absorbiert 1, 2, 4-Dimethylxylylidin IV mit unbesetzter Orthostellung dem Dimethylanilin ähnlich. Analoge Unterschiede findet man bei o- und p-Chlor-dimethylanilin und ähnlichen Verbindungen. Zur Erklärung dieses „Hypsochromeffektes der Methylene“ wird die Annahme gemacht, daß durch den Eintritt gewisser Substituenten in o-Stellung eine erhebliche Zustandsänderung in den Lückenbindungen des Benzolkerns hervorgerufen wird; die Einführung der stark auxochromen  $N(CH_3)_2$ -Gruppe lockert die Valenzelektronen der Benzol-Kohlenstoffatome, die in o-Stellung zum Auxochrom befindlichen Gruppen wirken etwa durch ihre räumliche Ausdehnung dieser Lockerung entgegen. Die anomal absorbierenden Amine II und III zeichnen sich im Gegensatz zu I und IV durch zu niedrige Werte der Molrefraktion sowie durch geringere Tendenz zur Bildung bestimmter Komplexe (z. B. mit Polynitroverbindungen, s. S. 153) aus, was in dem genannten Sinne gedeutet werden kann. Durch Salzbildung wird das durch die  $N(CH_3)_2$ -Gruppe in das Molekül hineingebrachte störende Moment wieder ausgeschaltet: salzsaures Dimethyl-o-toluidin absorbiert stärker als salzsaures Dimethyl-anilin.

Daß Salzbildung den Charakter der Anilinabsorption völlig verändert, ist von BALY und COLLIE<sup>1)</sup> festgestellt, die Absorption wird nach kürzeren Wellen verschoben und benzolähnlich, es treten mehrere dem Kohlenwasserstoff eigene Bänder deutlich hervor, auch die quartären Salze, wie  $C_6H_5N(CH_3)_3Cl$ , sind sehr durchlässig und absorbieren in der Benzolgegend. Die Erklärung ist im Sinne von KAUFFMANN<sup>2)</sup> darin zu suchen, daß die auxochrome Funktion der  $NH_2$ -Gruppe im Anilin beim Übergang in den gesättigten Komplex  $[C_6H_5NH_2 \dots H]^+$  völlig zurückgedrängt wird. Bei den im Sichtbaren absorbierenden aromatischen Aminen macht sich der Einfluß der Salzbildung auch dem Auge bemerkbar: die drei Nitraniline  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$  sind gelb, ihre Chlorhydrate  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$  völlig farblos, Messungen sind von BALY, EDWARDS und STEWART<sup>3)</sup> ausgeführt.

Der optische Effekt der Azetylierung des Anilins ist eingehend von KLINGSTEDT<sup>4)</sup> untersucht. Im Gegensatz zum Anilin beginnt die Absorption des Azetanilids  $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCH_3$  in Hexan erst bei höheren Frequenzen, im langwelligen Gebiete wurden 3 schmale Banden beobachtet, deren Wellenlängen zugleich mit denjenigen der Anilinbanden die folgende Zusammenstellung ent-

Tabelle 9.

Azetanilid		Anilin			
$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
2808	860	2991	710	2808	1470
2736	1140	2959	1110	2772	1170
2662	1140	2918	1470	2740	880
		2877	1470	2704	710
		2840	1470	2655	550

hält. Azetanilid steht hinsichtlich seines Spektrums somit zwischen Benzol und Anilin und die Azetylierung hat einen ähnlichen Effekt wie die Salzbildung (s. Abb. 27). Eine gewisse, wohl nicht allseitig befriedigende Erklärung kann auf Grund der sog. induzierten Polarität gegeben werden: unter dem Einfluß

<sup>1)</sup> E. C. C. BALY u. N. COLLIE, Journ. chem. soc. Bd. 87, S. 1332. 1905; vgl. H. LEY u. M. ULRICH, Chem. Ber. Bd. 42, S. 3441. 1909.

<sup>2)</sup> H. KAUFFMANN, Valenzlehre, S. 484.

<sup>3)</sup> E. C. C. BALY, H. W. EDWARDS u. A. W. STEWART, Journ. chem. soc. Bd. 89, S. 514. 1906.

<sup>4)</sup> F. W. KLINGSTEDT, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 74. 1928.

der negativen Phenylgruppe und des Sauerstoffatoms erhält das Stickstoffatom des Azetanilids einen relativ höheren Grad von Positivität als das des Anilins, der aber nicht so groß ist wie im Ammoniumsalz mit der benzolähnlichen Absorption. Das kurzwellige Band des Anilins ist im Azetylderivat merklich nach Rot verschoben und zugleich verstärkt:  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$   $\lambda_{max}$  2385 Å,  $\epsilon_{max} = 13550$ ,  $C_6H_5 \cdot NH_2$   $\lambda_{max}$  2340,  $\epsilon_{max} = 6850$ . In alkoholischer Lösung ist die selektive Absorption im langwelligen Gebiet bis auf ein ganz flaches Band ( $\lambda$  2790 Å,  $\epsilon = 660$ ) völlig verschwunden; ähnliche stark abweichende Effekte zwischen den Lösungen in Alkohol und Hexan, die auf merkliche Störungen der Kernschwingungen in ersterem Medium zurückzuführen sind, beobachtete KLINGSTEDT bei Anilin und Phenolen.

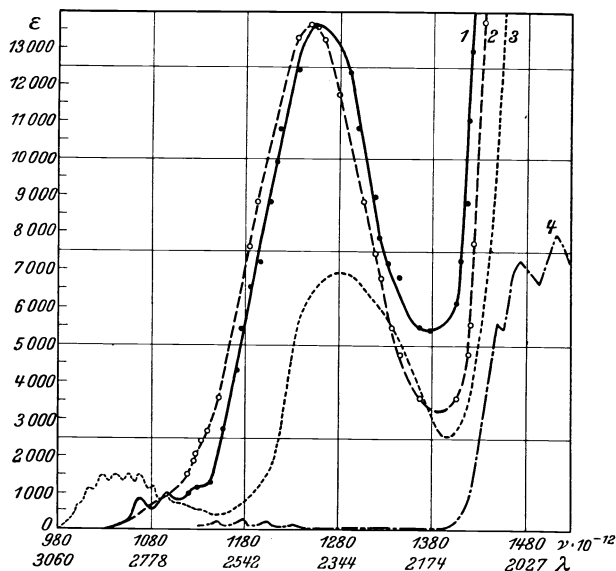


Abb. 27.

1. — Azetanilid in Hexan, 3. - - - - - Anilin in Hexan,  
2. - - - - - Azetanilid in Alkohol, 4. - - - - - Benzol in Hexan,

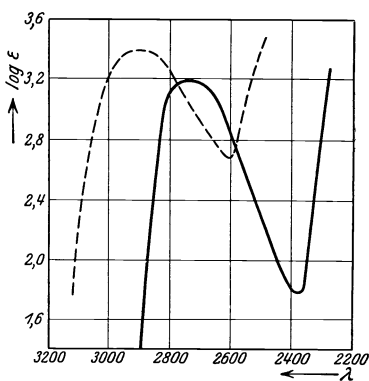


Abb. 28.

- Phenol in Alkohol,  
- - - - - Phenol + Na-Alkoholat.

dings eingehend von KLINGSTEDT<sup>4)</sup> untersucht. Nach letzterem sind im Spektrum des in Hexan gelösten Phenols mindestens 2 Gebiete selektiver Absorption, ein langwelliges zwischen  $\lambda$  2860 und 2430 Å mit den Banden  $\lambda$  2772 ( $\epsilon = 2400$ ),  $\lambda = 2705$  ( $\epsilon = 2000$ ),  $\lambda = 2648$  (schmal) ( $\epsilon = 1300$ ),  $\lambda = 2565$  ( $\epsilon = 730$ ) und ein kurzwelliges zwischen 2260 und 2000 Å mit zwei sehr flachen Banden  $\lambda = 2150$  ( $\epsilon = 8600$ ) und  $\lambda = 2040$  ( $\epsilon = 10600$ ).

In Alkohol wurde im langwelligen Gebiet nur ein breites Band bei  $\lambda = 2732$  ( $\epsilon = 14000$ ) gefunden; Lösungsmittel beeinflussen die Absorption beträchtlich; in der Reihe: Alkohol, Wasser, Chloroform, Hexan wird der langwellige Ast der Bande nach kurzen Wellen verschoben.

Der Äther  $C_6H_5 \cdot OCH_3$ , Anisol, absorbiert etwas schwächer, jedoch phenolähnlich, auch in Alkohol erscheint das breite Band aufgelöst. Salzbildung des Phenols mit Alkalien hat beträchtlichen Einfluß und verschiebt die Absorption nach Rot (s. Abb. 28); dieser bathochrome Einfluß ist für alle

<sup>1)</sup> Siehe H. KAYSER, Spektroskopie Bd. III.

<sup>2)</sup> E. C. C. BALY u. J. N. COLLIE, Journ. chem. soc. Bd. 87, S. 1332. 1905; E. C. C. BALY u. E. K. EWANK, ebenda Bd. 87, S. 1355. 1906.

<sup>3)</sup> H. LEY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 94, S. 405. 1920.

<sup>4)</sup> F. W. KLINGSTEDT, Akademieschrift Abö 1924.



Phenole charakteristisch<sup>1)</sup>, Homologe des Phenols sind von KLINGSTEDT gemessen.

Nitrobenzol  $C_6H_5 \cdot NO_2$  besitzt nach SCHEIBE<sup>2)</sup> in Methylalkohol 2 Banden (s. Abb. 24)  $\lambda = 261 m\mu$  ( $\log \epsilon \approx 4$ ) und  $\lambda = 350 m\mu$  (schwach) ( $\log \epsilon \approx 2$ ), das kurzwellige Band wird wegen seiner Verschieblichkeit durch Lösungsmittel — es wird in Hexan nach  $\lambda = 251 m\mu$  verschoben, ohne seine Extinktion wesentlich zu verändern — dem Benzolband  $200 m\mu$  zugeschrieben. Andere Nitroverbindungen, wie die Nitrotoluole, -xylole u. a., die übereinstimmend ein Benzolband zwischen  $250$  und  $275 m\mu$  aufweisen, sind qualitativ von BALY<sup>3)</sup> gemessen. Die 3 Nitraniline  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$  sowie die Salze der Nitrophenole  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot ONa$  sind intensiv gelb; auch das freie o-Nitrophenol ist von gelber Farbe. Die Annahme chinoider Konstitution für diese Stoffe ist nach BALY<sup>3)</sup> unzutreffend. Die starke bis ins Sichtbare erstreckende Absorption dieser Verbindungen erklärt sich vielmehr ungezwungen durch die Tatsache, daß sowohl die  $NH_2$ - und  $OH$ -, als auch die  $NO_2$ -Gruppe die Benzolabsorption nach Rot verschieben; eine weitere starke Verschiebung in der gleichen Richtung bewirkt bei den Nitrophenolen die Salzbildung, d. h. die Bildung des Anions  $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot O)'$ . Nitrohydrochinon-dimethylester  $C_6H_3(OCH_3)_2NO_2$  ist von HANTZSCH<sup>4)</sup> untersucht (Grenzabsorptionsmessungen), Spektren komplizierterer Nitraniline und Polynitroverbindungen s. bei MORGAN<sup>5)</sup>.

i) Säuren und Karbonylverbindungen. Benzoesäure  $C_6H_5 \cdot COOH$ , hat nach HENRI<sup>6)</sup> in Äthylalkohol zwei Absorptionsgebiete, ein langwelliges ( $\log \epsilon$  ca. 3) mit den Banden  $\lambda = 279, 270, 262$  und  $254 m\mu$  und ein zweites ( $\log \epsilon$  ca. 4) mit den Banden  $\lambda = 236$  und  $230 m\mu$ ; in Übereinstimmung damit ist die Absorptionskurve des Benzoesäureäthylesters in Methylalkohol (siehe Abb. 29) mit dem Unterschied, daß hier keine Auflösung in schmale Banden beobachtet wurde<sup>7)</sup>. Salzbildung verschiebt die Absorption der Säure nach Ultraviolett, eine bei der Mehrzahl der aliphatischen und aromatischen Säuren gefundene Regelmäßigkeit.

Wird zwischen Benzolkern und Karboxylgruppe eine gesättigte  $CH_2$ -Gruppe eingeschoben, so verändert sich dem früher erörterten Prinzip zufolge das Spektrum derartig, daß die Selektivabsorption bei der Phenylessigsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$  bei wesentlich kürzeren Wellen erscheint; es ist das aus Abb. 29 ersichtlich (die Ester absorbieren ähnlich wie die Säuren), die kurzwellige Bande des Phenylessigsäuremethylesters liegt wahrscheinlich in der Gegend von  $200 m\mu$ .

Von den ungesättigten Säuren Zimtsäure:  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH$  und Phenylpropiolsäure:  $C_6H_5 \cdot C:C \cdot COOH$  absorbiert erstere im langwelligeren Ultraviolett stärker als letztere, eine optische Wirkung, die man, wenn auch nicht exakt, durch die geringere Sättigung der  $C:C$ - im Gegensatz zu der  $C:C$ -Bindung erklären kann<sup>8)</sup>.

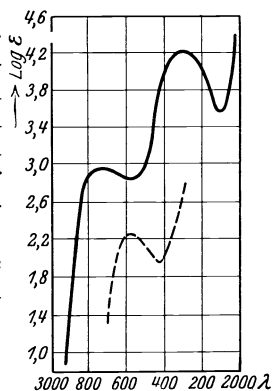


Abb. 29.  
— Benzoesäure-äthylester in  $CH_3OH$ ,  
--- Phenylessigsäuremethylester in  $C_2H_5OH$ .

1) H. LEY, l. c. S. 124, Fußnote 3. 2) G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2617. 1926.  
3) E. C. C. BALY, W. B. TUCK u. E. G. MARSDEN, Journ. chem. soc. Bd. 97, S. 571. 1910. vgl. Bd. 87, S. 1332. 1905.

4) A. HANTZSCH u. F. STAIGER, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1204. 1908.

5) G. T. MORGAN u. A. CLAYTON, Journ. chem. soc. Bd. 99, S. 1941. 1911; Bd. 101, S. 1209. 1912.

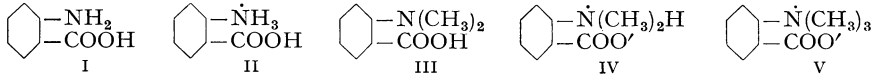
6) V. HENRI, Photochimie.

7) G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2617. 1926.

8) H. LEY u. K. V. ENGELHARDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 1. 1910.

Sehr auffällig ist wieder der optische Einfluß der Substitution von Metylen (und anderen Gruppen) in der ungesättigten Seitenkette der Zimtsäure; in der Reihe:  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$  wird die Absorption fortgesetzt nach kürzeren Wellen verschoben<sup>1)</sup>; ein analoger Effekt tritt in der Reihe der Stilbene auf (s. S. 121).

Die Hydroxyl- und Aminogruppe verschiebt die Absorption stark nach Rot<sup>2)</sup>, bei o-Aminobenzoesäure (I) ist der Effekt am stärksten. Zwischen  $\lambda$  0,36 und 0,23  $\mu$  hat die Säure (in absol. Alkohol) mindestens zwei Gebiete selektiver



Absorption,  $\lambda = 325 m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,32$ ) und  $\lambda$  ca. 244 ( $\log \epsilon = 3,7$ ), bei Überschuß von Säure, wo das Kation II vorhanden ist, wird die Absorption, wie zu erwarten, ähnlich der Benzoesäure. Auffällig ist, daß Dimethylaminobenzoesäure (in Alkohol) wesentlich schwächer als I absorbiert, das Maximum liegt bei  $\lambda = 273 m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,1$ ), d. h. im Gebiete der Benzoesäure und des Zwitterions V. Daraus ist zu folgern, daß auch Dimethylaminobenzoesäure nicht entsprechend III konstituiert, sondern als Dipol IV vorhanden ist (vgl. S. 104). p-Aminobenzoesäure und Derivate sind von RIEGEL und BUCHWALD<sup>3)</sup> gemessen; bemerkenswert ist, daß die Dimethylverbindung  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  sehr gering absorbiert.

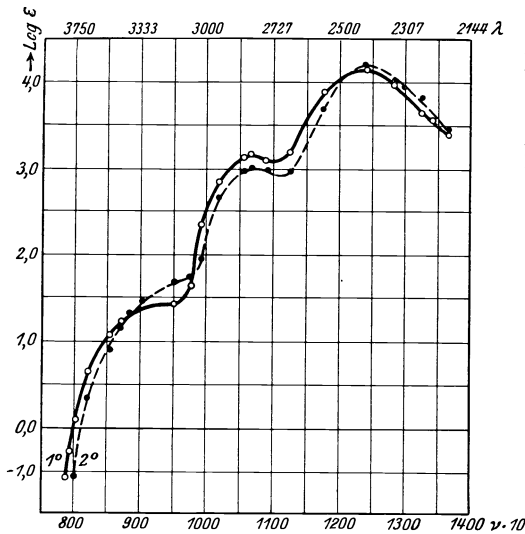


Abb. 30.

1. — Benzaldehyd, 2. - - - - Azetophenon in Alkohol.

Von Carbonylverbindungen besitzen nach HENRI<sup>4)</sup> Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO$  und Azetophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$  ganz übereinstimmende Spektren, für die 3 Banden charakteristisch sind; die folgenden Angaben beziehen sich auf alkoholische Lösungen (vgl. Abb. 30).

Tabelle 10.

	Band 1		Band 2		Band 3	
	$\lambda$ in Å.E.	$\epsilon$	$\lambda$ in Å.E.	$\epsilon$	$\lambda$ in Å.E.	$\epsilon$
$C_6H_5 \cdot CHO$	2440	16260	2805	1636	3280	20
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	2415	16260	2785	1129	3185	54

Die Banden 3 werden der Carbonylgruppe, die Banden 2 und 1 dem Benzolkern zugeschrieben, Band 2 des Azetophenons ist in Hexan in Teilbanden aufgespalten, was nach SCHEIBE<sup>5)</sup> ebenfalls für die Zuordnung zum Benzolchromophor spricht.

<sup>1)</sup> H. LEY u. F. RINKE, Chem. Ber. Bd. 56, S. 771. 1923.

<sup>2)</sup> Die ältere Literatur über Oxybenzoesäuren s. bei H. LEY, Konstitution und Farbe, ferner H. LEY u. K. V. ENGELHARDT, l. c. S. 125. Über Aminobenzoesäuren s. H. LEY u. M. ULRICH, Chem. Ber. Bd. 47, S. 2938. 1914; H. HÜNECKE, ebenda Bd. 60, S. 1451. 1927.

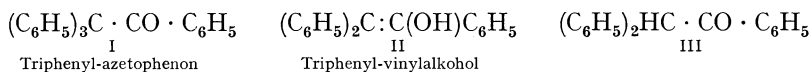
<sup>3)</sup> E. R. RIEGEL u. K. W. BUCHWALD, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51, S. 484. 1929.

<sup>4)</sup> V. HENRI, Photochimie.

<sup>5)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2617. 1926.

Der großen chemischen Reaktionsfähigkeit des Benzaldehyds entspricht die große Veränderlichkeit seines Spektrums durch die Gegenwart gewisser anderer Stoffe, z. B. durch Salzsäure, worüber man WALIASCHKO<sup>1)</sup> eingehende Studien verdankt.

Auch kompliziertere Derivate des Azetophenons, z. B. I, enthalten die genannten 3 Banden; aus dieser Tatsache wurde u. a. gefolgert, daß die



bisher als Triphenyl-vinylalkohol II angesprochene Verbindung tatsächlich ein Keton III ist<sup>2)</sup>.

Beim Benzophenon<sup>3)</sup>:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (äthylalkoholische Lösung) liegt das erste Band bei  $\lambda = 252 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,3$ , das zweite Band ist mit dem ersten fast völlig verschmolzen, das dritte, wahrscheinlich der Carbonylgruppe zugehörige Band liegt bei  $\lambda = 325$  ( $\log \epsilon = 2,2$ ).

k) Azochromophor und Verwandte. Der N:N-Chromophor wird nach qualitativen Messungen von HANTZSCH und LIFSCHITZ<sup>4)</sup> äußerst stark beeinflußt von der Natur der noch mit ihm verbundenen Reste. Azomethan  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$  besitzt ein Band bei  $\lambda = 347 \text{ m}\mu$  in hohen Schichtdicken. Azoessigester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N}_2)$ , ebenfalls ein Repräsentant der aliphatischen farbigen Doppelstickstoffverbindungen, hat 2 Bänder  $\lambda = 364$  in großen Schichten und ein intensiveres bei  $\lambda = 245 \text{ m}\mu$ . Die einfachsten Azoverbindungen, die Hyponitrite, z. B.  $\text{NaO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa}$ , absorbieren nach BALY und DESCH<sup>5)</sup> im Ultraviolett kontinuierlich, es liegt hier ein Beispiel der von KAUFFMANN erkannten und als Inversion der Auxochrome genannten Regel vor.

Das intensiv rote Azobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , das Chromogen der Azofarbstoffe, hat nach Messungen von MACBETH und MAXWELL<sup>6)</sup> (s. Abb. 31) ein Band bei  $\lambda = 437 \text{ m}\mu$ , das weit insichtbare Gebiet reicht sowie 2 Banden im Ultraviolett bei 316 und 228  $\text{m}\mu$ ; diese Angaben beziehen sich auf die alkoholische Lösung. Von CASTILLE<sup>7)</sup> ist die Verbindung in Hexan gemessen, das erste Band erleidet keine wesentliche Verschiebung, die kurzwelligen Bänder werden nach Ultraviolett verschoben. Das Band bei 437  $\text{m}\mu$  ist zweifellos dem Azochromophor zuzuschreiben, dessen Eigenschwingung (siehe  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$ ) unter dem Einfluß der Phenyle um fast 100  $\text{m}\mu$  nach Rot verschoben ist. Das langwellige Band des Azobenzols verschwindet, falls letzteres in die Leukoverbindung,

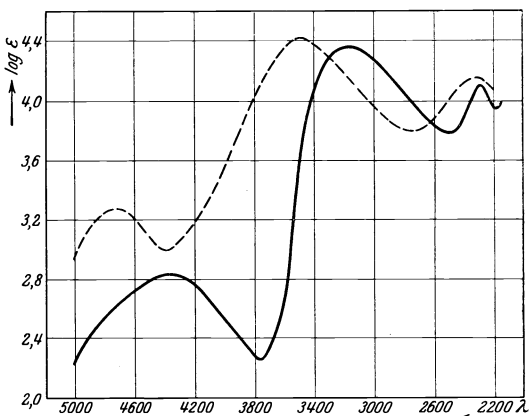


Abb. 31.

— Azobenzol in Alkohol, --- Benzol-azophenol in Alkohol.

<sup>1)</sup> N. A. WALIASCHKO, Russ. Chem. Ges. Bd. 42, S. 751. 1910.

<sup>2)</sup> H. LEY u. W. MANECKE, Chem. Ber. Bd. 56, S. 777. 1923.

<sup>3)</sup> G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 2617. 1926.

<sup>4)</sup> A. HANTZSCH u. J. LIFSCHITZ, Chem. Ber. Bd. 45, S. 3011. 1913; s. auch J. J. DOBBIE u. CH. K. TINKLER, Journ. chem. soc. Bd. 87, S. 273. 1905.

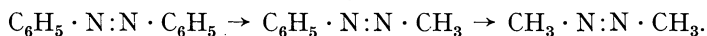
<sup>5)</sup> E. C. C. BALY u. C. H. DESCH, Journ. chem. soc. Bd. 93, S. 1758. 1908.

<sup>6)</sup> A. K. MACBETH u. N. J. MAXWELL, Journ. chem. soc. Bd. 123, S. 370. 1923.

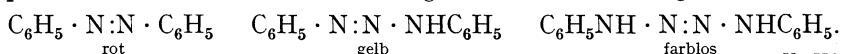
<sup>7)</sup> A. CASTILLE, Bull. Acad. Belg. (5) Bd. 12, S. 498. 1926.

Hydrazobenzol  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ , übergeht. Die intensiveren Bänder des Azobenzols im Ultraviolett gehören dem Benzol an, sie sind ungefähr an gleicher Stelle auch im Stilben  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  vorhanden<sup>1)</sup>, dem das Band im Sichtbaren fehlt. Durch Einführung einer Hydroxylgruppe in p-Stellung wird nach BRODE<sup>2)</sup> das Absorptionsspektrum des Azobenzols charakteristisch verändert. Im Benzolazo-phenol, einem der einfachsten Azofarbstoffe, liegen die Banden bei 471,5, 330 und 234,5  $m\mu$ ; die beiden langwelligen Banden werden somit um 34,5 bzw. 14, das kurzwellige nur um 6,5  $m\mu$  nach Rot verschoben, gleichzeitig erleidet das langwelligste Band eine merkliche Verstärkung seiner Intensität (s. Abb. 31). Der Einfluß von Methyl- und Nitrogruppen auf die Absorption des Benzolazo-phenols in neutraler und saurer Lösung ist eingehend von BRODE<sup>2)</sup> untersucht; dabei finden je nach der Stellung des Substituenten zum Teil feinere Veränderungen in der Struktur der Banden statt, die zu konstitutionschemischen Zwecken benutzt werden können.

Bemerkenswert ist die allmähliche Verschiebung des ersten langwelligen Bandes des Azobenzol nach kürzeren Wellen und größeren Schichtdicken beim Übergang von

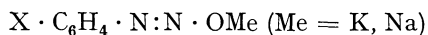


Wird der N:N-Chromophor mit stickstoffhaltigen Gruppen verknüpft, so tritt entsprechend der KAUFFMANNschen Regel eine Farberhöhung ein:

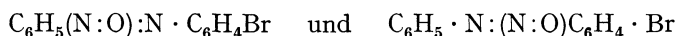


Stark voneinander abweichend sind die Spektren der Diazonium-  $C_6H_5 \cdot \overset{\text{V III}}{\overset{\text{X}}{N}} : N$  und Azoverbindungen  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot R$ . Die Benzoldiazoniumsalze, z. B.  $C_6H_5N_2Cl$  zeigen nach HANTZSCH und LIFSCHITZ ein einziges tiefes Absorptionsband im Ultraviolett, das durch Substituenten im Benzolkern ziemlich stark verändert, dessen Charakter aber nicht wesentlich beeinflußt wird. Von den stereoisomeren Syn- und Anti-Diazokörpern<sup>3)</sup> sind die Spektren der Zyanide und Sulfonate  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CN$ ,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3Me$  einander sehr ähnlich, dagegen sind die Unterschiede bei den Diazotaten  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OMe$  größer.

Die mehrkernigen Diazoniumsalze, wie  $\alpha$ -Naphthalin-diazoniumchlorid, absorbieren auch im sichtbaren Spektrum, sie sind aber optisch den einfachen Diazoniumsalzen, wie  $C_6H_5NCl : N$ , ähnlich, es ist nur eine Verbreiterung der Ultraviolettbande nach Rot eingetreten. Die isomeren Diazotate



sind von CAMBI und SZEGÖ<sup>4)</sup> quantitativ untersucht; danach zeigen Isodiazotate ein ausgesprochenes Band, während die Kurve der normalen Verbindungen nur einen Wendepunkt aufweist; der aus diesem Verhalten von den Autoren gezogenen Schlußfolgerung, daß die isomeren Diazotate strukturisomer und nicht stereoisomer wären, wird von HANTZSCH<sup>5)</sup> mit Recht widersprochen. SZEGÖ<sup>6)</sup> hat ferner aromatische Azoxyverbindungen gemessen; die Isomeren, z. B.



besitzen ein charakteristisches Band zwischen 3600 und 3250 Å.

<sup>1)</sup> Siehe C. R. CRYMBLE, A. W. STEWART u. R. WRIGHT, Chem. Ber. Bd. 43, S. 1188. 1910.

<sup>2)</sup> W. R. BRODE, Chem. Ber. Bd. 61, S. 1722. 1928; Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51, S. 1204. 1929.

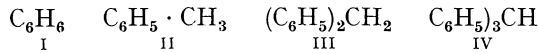
<sup>3)</sup> S. auch J. J. DOBBIE u. CH. K. TINKLER, Journ. chem. soc. Bd. 87, S. 273. 1905.

<sup>4)</sup> L. CAMBI u. L. SZEGÖ, Chem. Ber. Bd. 61, S. 2081. 1928.

<sup>5)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 62, S. 1235. 1929.

<sup>6)</sup> L. SZEGÖ, Chem. Ber. Bd. 61, S. 2087. 1928.

**16. Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate** haben wegen ihrer Zugehörigkeit zu wichtigen Farbstoffen besondere Bedeutung. Die Absorptionsspektren des Di- und Triphenylmethans (III und IV) zugleich mit



denen des Benzols (I) und Toluols (II) gibt Abb. 32 nach neueren Messungen von ORNDORFF und Mitarbeitern<sup>1)</sup>, die Daten sind mit Hilfe eines im Ultraviolett kontinuierlichen Spektrums und mikrophotometrischer Ausmessung erhalten; alle Angaben beziehen sich auf Lösungen in absolutem Alkohol, die vertikalen Striche in den Kurven bedeuten schwache Bänder. Eine Übersicht über die Lage der wichtigsten Banden gibt die folgende Zusammenstellung: Charakteristisch ist, daß einige Benzolbänder, darunter  $1/\lambda$ : 3726, ungefähr an gleicher Stelle in sämtlichen 4 Verbindungen auftreten, nur erleidet die Extinktion mit zunehmendem Molekulargewicht eine Verstärkung, während die Zahl der Banden geringer wird. Diphenylmethan: 3 starke Banden  $1/\lambda$ : 3712, 3814, 3942, ein schwächeres bei 3845 und eine Reihe sehr schwacher Banden analog dem Benzol.

Diphenylkarbinol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{OH}$ ; die Kurve ist fast parallel der des Diphenylmethans, aber etwas nach Ultraviolett verschoben. Banden  $1/\lambda$ : 3723, (3773), 3818 (3860), 3954, 4040, 4130.

Triphenylmethan, 2 starke Banden  $1/\lambda$ : 3708 und 3813 und 8 schwache.

Triphenylkarbinol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{OH}$ ; die Absorption ist abgesehen vom äußeren Ultraviolett etwas schwächer als beim Kohlenwasserstoff, die Banden sind nach Ultraviolett verschoben.

Triphenylmethylchlorid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$  ist in seiner Absorption dem Karbinol ähnlich<sup>2)</sup>, die Banden sind nach längeren Wellen verschoben, im äußeren Ultraviolett steigt die Kurve plötzlich stark an, hier ist die Absorption viel stärker als im Karbinol und Kohlenwasserstoff.

ORNDORFF<sup>3)</sup> verdankt man weiter genaue Messungen an Fuchson I sowie

<sup>1)</sup> W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS, S. A. MC NULTY u. C. V. SHAPIRO, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 1541. 1927; W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS u. S. A. MC NULTY, ebenda Bd. 47, S. 2767. 1925.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu L. C. ANDERSON, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 208. 1928.

<sup>3)</sup> W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS, S. A. MC NULTY u. C. V. SHAPIRO, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 1545. 1927. Frühere Untersuchungen: R. MEYER u. O. FISCHER, Chem. Ber. Bd. 46, S. 70. 1913; W. SCHLENK u. E. MARKUS, ebenda Bd. 47, S. 1664. 1914; A. HANTZSCH, ebenda Bd. 52, S. 509. 1919; P. CH. GHOSH u. E. R. WATSON, Journ. chem. soc. Bd. 111, S. 815. 1917.

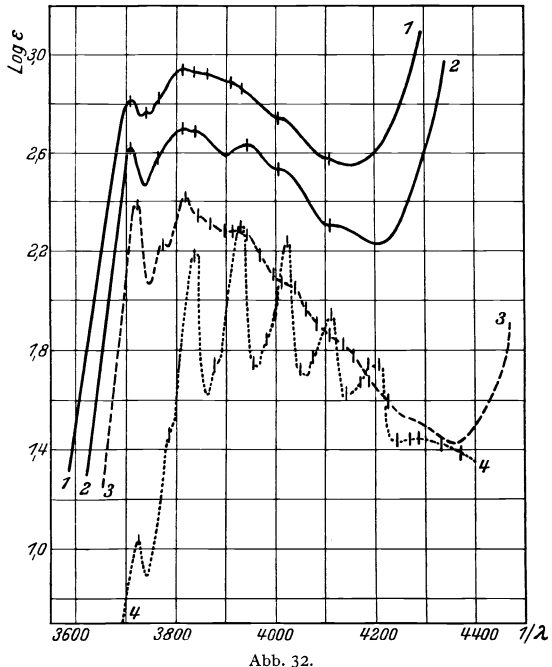
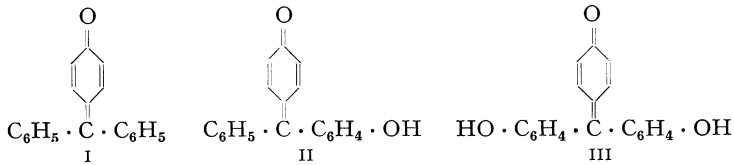


Abb. 32.

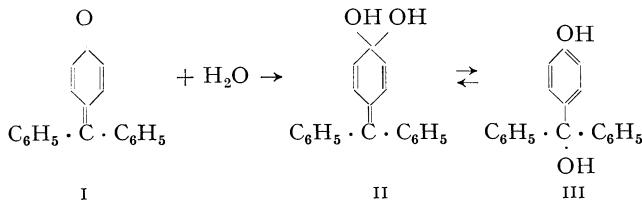
1. Triphenyl-methan, 3. Toluol, } in Alkohol.  
2. Diphenyl-methan, 4. Benzol. }

Abszissen bedeuten Wellenzahlen.

den Mono- und Dihydroxylverbindungen, Benzaurin II und Aurin III. Von besonderem Interesse sind die in den Lösungen vor sich gehenden zeitlichen Änderungen und ihre Deutung. Fuchson löst sich in Alkohol mit leuchtend



gelber Farbe, die allmählich ausbleicht. Nach GOMBERG nimmt Fuchson I leicht ein Molekül Wasser auf und bildet damit eine chinoides Hydrat II (s. folgende Formeln), das, in alkoholischer Lösung unbeständig, sich in farbloses p-Hydroxy-triphenylkarbinol III umlagert; ein Gleichgewicht zwischen II und III wird in den



neutralen alkoholischen Lösungen, die längere Zeit gestanden haben und ausgebleicht sind, angenommen. Die Veränderung kommt auch in den Spektren

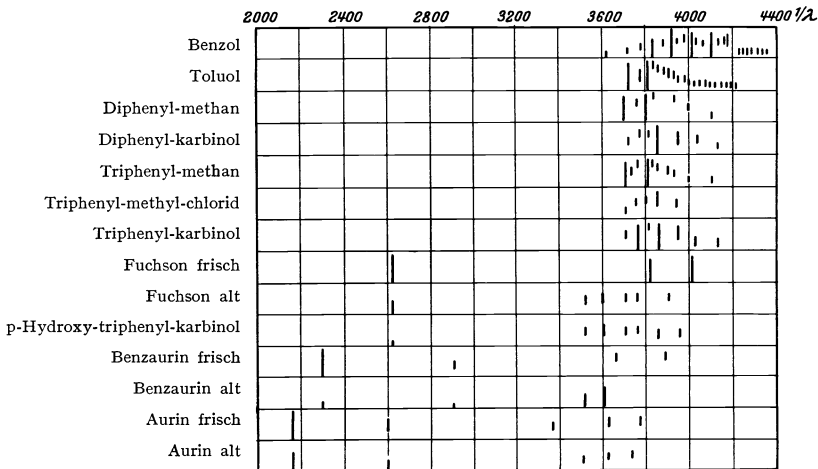


Abb. 33.

der frischen und gealterten alkoholischen Lösungen deutlich zum Ausdruck, wie die folgende Zusammenstellung erkennen läßt; in frischen Lösungen zeigen Fuchson, Benzaurin und Aurin 3 bzw. 4 und 5 Banden.

**Frische Lösungen.**

Lage der Banden:

Fuchson: 2625, 3820, 4012.

Aurin: 2160, 2600, 3372, 3628, 3777.

Benzaurin: 2300, 2910, 3662, 3883.

**Gealterte Lösungen.**

Lage der Banden:

2625 (Intensität  $\frac{1}{150}$  der vorigen), 3515, 3610, 3707, 3761, 3855. — Die letzten 5 Banden sind in Lage und Intensität dieselben wie beim gelben chinoiden Hydrat und farblosem p-Hydroxy-triphenylkarbinol.

2160, 2600 mit  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  der Intensität (3372 nicht vorhanden). Neue Bänder: 3524, 3628, 3736.

2902, 3520, 3613, 3727 (?).

Das Gleichgewicht  $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$  kann auch von der Seite des *p*-Hydroxy-triphenylkarbinols her erreicht werden und liegt bei etwa 87% des letzteren.

Ferner wurde die Lage der Banden in konz. Schwefelsäure, in der nach BAEYER Oxoniumsalze angenommen werden, ermittelt.

Eine Übersicht über die Bandenanordnung in den alkoholischen Lösungen gibt Abb. 33, wo die Länge der Vertikalen und ihre Höhe eine ungefähre Vorstellung von der Intensität und der Tiefe der Banden geben soll. Messungen an anderen Derivaten des Triphenylmethans siehe bei ANDERSON<sup>1)</sup>.

**17. Systeme mit kondensierten Benzolkernen.** Von den Kohlenwasserstoffen mit sog. kondensierten Kernen sind Naphthalin und Anthrazen spektroskopisch genauer untersucht. Das Lösungsspektrum des Naphthalins  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  in Alkohol ist nach der Grenzabsorptionsmethode von HARTLEY<sup>2)</sup>, BALY<sup>3)</sup> u. a. festgelegt, quantitativ ist das Naphthalinspektrum eingehend von HENRI<sup>4)</sup> und DE LASZLO<sup>5)</sup> untersucht. Das Absorptionsspektrum in Hexan, das gegenüber dem des Benzols um etwa  $55\text{ m}\mu$  nach Rot verschoben ist, besteht aus zwei Teilen:

$\alpha$ ) Der langwellige Teil enthält 9 Banden *A* — *L* (s. folgende Tab. 11), die Banden *C* und *H* sind besonders stark ausgeprägt, ihre Frequenzdifferenz beträgt  $1460\text{ cm}^{-1}$ , diese beiden Banden kommen besonders in den  $\beta$ -Derivaten des Kohlenwasserstoffs vor; die gleiche große Differenz findet sich zwischen *F* und *B* sowie *H* und *C*, eine kleine Periode ist zwischen *D* und *C*:  $451\text{ cm}^{-1}$  sowie zwischen *L* und *F*:  $2 \cdot 453\text{ cm}^{-1}$ .

$\beta$ ) Der mittlere Teil des Spektrums besteht aus 8 breiten Banden mit wesentlich höheren Extinktionskoeffizienten (s. Tab. 11 u. Abb. 34).

$\gamma$ ) Schließlich ist noch ein breites Band mit hoher Extinktion im kurzwelligen Ultraviolett vorhanden. Hier sind übrigens früher von STARK<sup>6)</sup> beim Naphthalindampf unter geringem Druck zwei Banden bei ca. 209 und  $214\text{ m}\mu$  aufgefunden, die kurzwelligen Benzolbanden entsprechen. Die beiden ersten gut ausgeprägten Absorptionsgebiete sind übrigens fast allen Derivaten des Kohlenwasserstoffs eigen.

Sehr eingehend ist von LASZLO das Spektrum des dampfförmigen Naphthalins gemessen und im Sinne der Theorie der Bandenspektren ausgewertet; auch im Dampf sind zwei Gebiete deutlich zu erkennen, die denen der Lösung entsprechen, das erste  $\lambda\ 3193 - 2818\ \text{\AA}$  besteht aus Bandengruppen, die sich in etwa 450 scharfe Linien zerlegen lassen, deren Abstand voneinander etwa  $0,4\ \text{\AA}$  beträgt. Bei etwa  $2820\ \text{\AA}$  geht das Spektrum in die kontinuierlichen Banden des Teils 2 über, dieses Gebiet  $\lambda\ 2820 - 2485\ \text{\AA}$  besteht aus vielen verschwommenen Banden, deren Entstehung mit einem anderen Erregungszustande des Moleküls verknüpft

Tabelle 11.

	Banden	$\lambda$	$\epsilon$
Teil I	A	3207	16
	B	3148	87
	C	3110	320
	D	3067	145
	E	3040	125
	F	3010	200
	G	2994	230
	H	2975	320
	L	2930	365
Teil II	1	2881	4800
	2	2852	4800
	3	2835	4800
	4	2755	6400
	5	2724	6400
	6	2650	4800
	7	2620	4800
	8	2563	4000
Teil III		2209	96000

<sup>1)</sup> L. C. ANDERSON u. M. GOMBERG, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 203. 1928.

<sup>2)</sup> W. N. HARTLEY, Journ. chem. soc. Bd. 39, S. 153. 1881; Bd. 47, S. 685. 1885.

<sup>3)</sup> E. C. C. BALY u. W. B. TUCK, Journ. chem. soc. Bd. 93, S. 1902. 1908; weitere Literatur s. bei DE LASZLO.

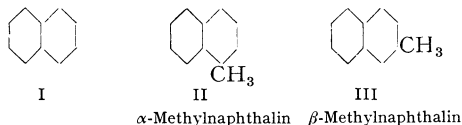
<sup>4)</sup> V. HENRI u. P. STEINER, C. R. Bd. 175, S. 421. 1922.

<sup>5)</sup> H. G. DE LASZLO, Proc. Roy. Soc. London A Bd. 111, S. 355. 1926; ZS. f. phys. Chem. Bd. 118, S. 369. 1925.

<sup>6)</sup> J. STARK u. P. LEVY, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 10, S. 179. 1913.

ist, der von HENRI als Prädissoziationszustand bezeichnet wird. In Abb. 34 sind diese kontinuierlichen Banden zugleich mit den in Linien auflösbaren schematisch angedeutet; die Diskussion der Feinstruktur muß hier übergangen werden.

Durch Einführung von Methylgruppen in das Naphthalin I ändert sich sein Spektrum verhältnismäßig wenig, insbesondere hat das Spektrum der  $\beta$ -Ver-



bindung mit dem der Grundsubstanz große Ähnlichkeit. Sowohl bei  $\alpha$ - als auch bei  $\beta$ -Methylnaphthalin hat sich die Absorptionsgrenze gegenüber Naphthalin nach Rot verschoben, und zwar bei der  $\alpha$ -Verbindung um  $330\text{ cm}^{-1}$ , bei der  $\beta$ -Verbindung um  $690\text{ cm}^{-1}$ , es ist somit ein normaler, auch bei anderen Chromo-

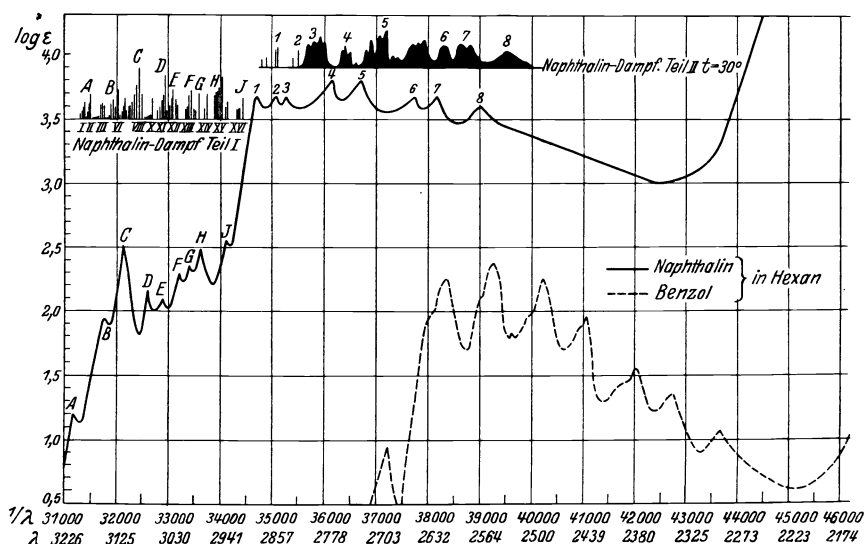


Abb. 34.

genen (Benzol  $\rightarrow$  Toluol) zu beobachtender Bathochromeffekt der Alkyle vorhanden<sup>1)</sup>.

Der 1. Teil des  $\beta$ -Methylnaphthalinspektrums besteht aus 8 Banden zwischen  $3255$  und  $2976\text{ \AA}$ , in der  $\alpha$ -Verbindung sind zwischen  $3229$  und  $2994\text{ \AA}$  nur 6 Banden gefunden. Abweichend vom Naphthalin sind im kurzwelligen 2. Teile der Spektren der beiden Methyl-derivate nur wenige breite Banden, und zwar 3 bei der  $\beta$ -, 4 bei der  $\alpha$ -Verbindung. Charakteristisch ist ferner, was übrigens für fast alle Monoderivate des Naphthalins gilt, daß sich, verglichen mit dem Naphthalin, der 2. Teil des Spektrums in der  $\alpha$ -Reihe viel stärker nach Rot verschiebt als in der  $\beta$ -Reihe, während im 1. Teil die Rotverschiebung bei der  $\alpha$ -Verbindung weniger groß ist als bei den  $\beta$ -Isomeren.

Die Einführung von Methyl-gruppen verringert die Zahl der Banden im 2. Teile des Spektrums, bei den Dimethylnaphthalinen sind alle Banden zu einer einzigen zusammengefloßen.

<sup>1)</sup> Andere Beispiele (Ketene) s. bei G. C. LARDY, Journ. phys. chim. Bd. 21, S. 281. 1924. Ausnahmen s. S. 121 u. 122.



Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Halogen ändert den Charakter des Naphthalinspektrums wenig, es findet eine mit steigendem Atomgewicht wachsende Rotverschiebung statt. Mit großer Ausführlichkeit hat DE LASZLO<sup>1)</sup> die zehn isomeren Dichlornaphthaline als Dampf und in Lösung gemessen; es sind durchweg wieder zwei Absorptionsgebiete vorhanden; das langwellige zwischen 3295 und 2980 Å besteht übereinstimmend aus einer Reihe schmälerer Banden, das kurzwellige zwischen 3080 und 2530 Å mit breiten Banden hat je nach der Stellung der Chloratome verschiedenen Charakter.

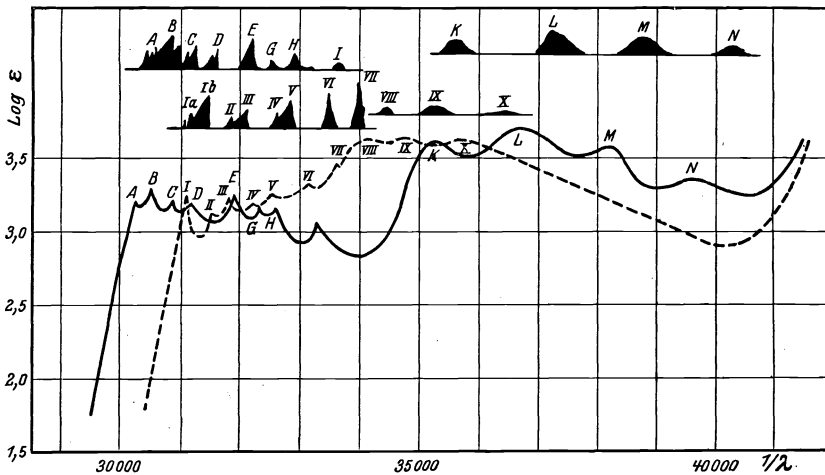


Abb. 35. Naphthole in Hexan.

———  $\alpha$ -Naphthol A—I  $t = 115^\circ$ , K—N  $t = 90^\circ$ ; - - - -  $\beta$ -Naphthol I—VII  $t = 100^\circ$ , VIII—X  $t = 75^\circ$ .

Naphthole und Naphthylamine. Der Einfluß der OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppe auf die Naphthalinabsorption ist, wie zu erwarten, vergleichbar dem optischen Einfluß dieser Gruppen auf das Benzolspektrum. Die Absorption der Naphthole [s. Abb. 35<sup>2)</sup>] ist etwa viermal so stark wie die des Naphthalins; in Hexan sind die schmalen Banden deutlich entwickelt, der kurzwellige Teil ist bei der  $\beta$ -Verbindung weniger ausgeprägt als bei dem Isomeren. Die Rotverschiebung der Spektren in cm<sup>-1</sup>, bezogen auf die Dampfspektren, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

	Phenol	$\alpha$ -Naphthol		$\beta$ -Naphthol	
		Teil 1	Teil 2	Teil 1	Teil 2
Hexan . . . . .	290	350	800	350	800
Alkohol . . . . .	700	600	1800	800	1100

Das Verhältnis Naphthalin  $\rightarrow$  Naphthylamin ist ähnlich dem Benzol  $\rightarrow$  Anilin, die Rotverschiebung der Absorption durch die Aminogruppe beträgt beim Benzol 4660 cm<sup>-1</sup>, beim Naphthalin in  $\alpha$ -Stellung 3500, in  $\beta$ -Stellung 4050 cm<sup>-1</sup>. Eine Übersicht über die Spektren gibt Abb. 36; auffällig ist, daß die  $\beta$ -Verbindung weniger Banden enthält als das Isomere. Die Spektren der Chlorhydrate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins in Alkohol zeigen die schmalen Banden des Kohlen-

<sup>1)</sup> H. G. DE LASZLO, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 892. 1928.

<sup>2)</sup> Die schwarz gezeichneten Banden in Abb. 34, 35 u. 36 beziehen sich auf den Dampfzustand.

wasserstoffs<sup>1)</sup>, schwach nach Rot verschoben, auch die Fluoreszenzspektren der Salze besitzen mit dem des Naphthalins die größte Ähnlichkeit<sup>1)</sup>.

Von den Naphthoesäuren  $C_{10}H_7 \cdot COOH$  hat die  $\alpha$ -Verbindung in Hexanlösung keine Feinstruktur, wohl aber die  $\beta$ -Verbindung.

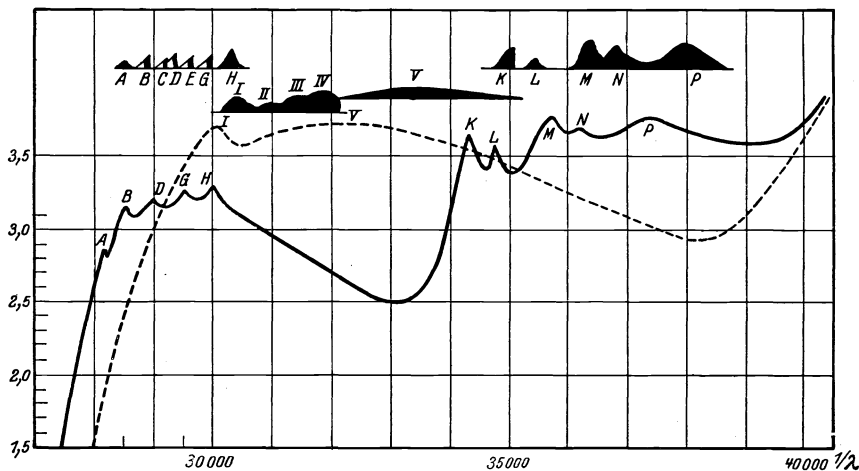


Abb. 36. Naphthylamine in Hexan.

—  $\alpha$ -Verb. A—H  $t = 110^\circ$ , K—P  $t = 95^\circ$ ; - - -  $\beta$ -Verb. I—IV  $t = 95^\circ$ , V  $t = 90^\circ$ .

Die Nitrile  $C_{10}H_7 \cdot CN$  enthalten scharfe Banden, eine wesentliche Rotverschiebung ist nicht vorhanden. Die Spektren der Nitronaphthaline besitzen keine Feinstruktur.

Die Lösungsspektren in Hexan sind im Vergleich zu den Dampfspektren stets nach Rot verschoben. In der folgenden Tabelle ist die Rotverschiebung in  $cm^{-1}$  der Lösungsspektren in Hexan, vom Dampfspektrum aus gemessen, verzeichnet.

Tabelle 12.

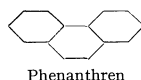
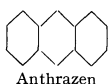
	Teil I	Teil II
Benzol . . . . .	280	—
Naphthalin . . . . .	260	505
Derivate $CH_3$		
$\alpha$	90	900
$\beta$	150	800
$NH_2$		
$\alpha$	300	—
$\beta$	350	625
OH		
$\alpha$	350	800
$\beta$	350	800
CN		
$\alpha$	120	1050
$\beta$	290	800
COOH		
$\alpha$	350	—
$\beta$	650	950
Br		
$\alpha$	200	850
$\beta$	200	850

Der Unterschied zwischen den Spektren der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen — letztere sind in der Regel dem Kohlenwasserstoff ähnlicher — hängt vielleicht damit zusammen, daß die Lockerung der Elektronen der Kohlenstoffatome in der  $\beta$ -Stellung geringer ist als in der  $\alpha$ -Stellung; in teilweiser Übereinstimmung damit steht das chemische Verhalten der Isomeren, z. B. die Tatsache, daß manche  $\alpha$ -Derivate leichter oxydierbar sind.

Das vollständig hydrierte Naphthalin:  $C_{10}H_{18}$ , Dekalin, ist ebenso durchlässig wie Zylohexan,  $C_6H_{12}$ . Tetralin:  $C_{10}H_{12}$  hat zwischen  $\lambda: 250$  bis  $300 m\mu$  charakteristische Banden ( $\epsilon: 150$  bis  $300$ ), es verhält sich, wie zu erwarten, wie ein Benzolderivat mit gesättigter Seitenkette.

<sup>1)</sup> H. LEY u. W. GRÄFE, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 8, S. 294. 1910; W. GRÄFE, Dissertation. Leipzig 1910.

Durch Kondensation weiterer Benzolkerne wird die Absorption nach Rot verschoben; genauer untersucht sind die isomeren Kohlenwasserstoffe Anthrazen und Phenanthren  $C_{14}H_{10}$  (s. Abb. 37).



Im Gebiet bis  $250\text{ m}\mu$  besitzen dieselben eine Reihe von Banden (in alkoholischer Lösung), deren Charakteristik in der folgenden Tabelle enthalten ist: Die ersten 4 Banden dieser Kohlenwasserstoffe sind nach HENRI<sup>1)</sup>, dem man

Tabelle 13.

Bande	Anthrazen			Phenanthren		
	$\lambda \cdot 10^5 \text{ cm}$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\epsilon$	$\lambda \cdot 10^5 \text{ cm}$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\epsilon$
I	3,755	801	9700	3,750	800	631
II	3,555	844	8340	3,565	842	631
III	3,383	887	5520	3,375	889	575
IV	3,261	120	3200	3,225	930	427
V	2,928	1025	1000	2,925	1026	12 590
VI	2,796	1073	25 200	2,790	1075	11 480
VII	2,515	1193	337 000	2,500	1200	158 500

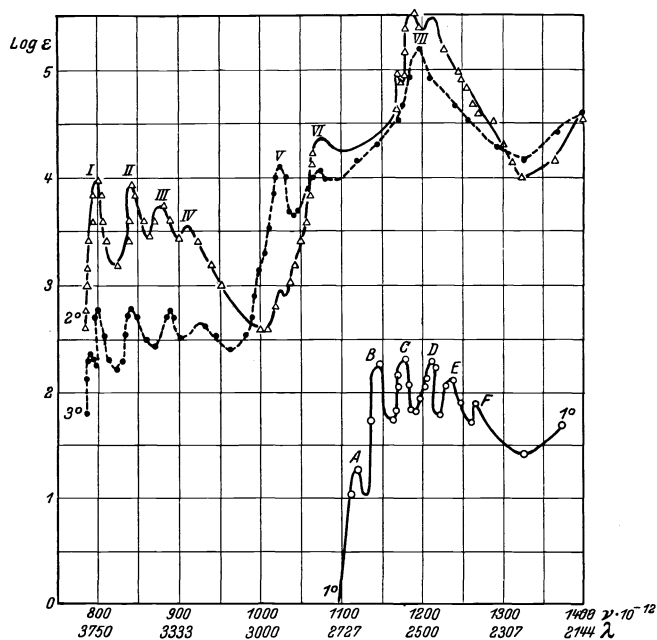


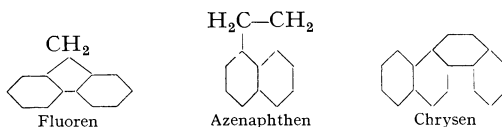
Abb. 37. 1. Benzol, 2. Anthrazen, 3. Phenanthren in Alkohol.

diese Messungen verdankt, ganze Vielfache einer Frequenz  $\nu_0 = 42 \cdot 10^{12}$ , die einer infraroten Bande dieser Verbindungen entspricht:

	für Anthrazen:	für Phenanthren:
$19 \cdot \nu_0 = 798 \cdot 10^{12}$	I $\nu = 801 \cdot 10^{12}$	$800 \cdot 10^{12}$
$20 \cdot \nu_0 = 840 \cdot 10^{12}$	II $\nu = 844 \cdot 10^{12}$	$842 \cdot 10^{12}$
$21 \cdot \nu_0 = 882 \cdot 10^{12}$	III $\nu = 887 \cdot 10^{12}$	$889 \cdot 10^{12}$
$22 \cdot \nu_0 = 924 \cdot 10^{12}$	IV $\nu = 920 \cdot 10^{12}$	$930 \cdot 10^{12}$

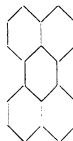
1) V. HENRI, Photochimie, S. 127.

Analoge Beziehungen gelten übrigens auch für Naphthalin. Quantitative Messungen an weitgehend gereinigten Präparaten von Anthrazen, Phenanthren und Derivaten sind von CAPPER und MARSH<sup>1)</sup> angestellt. Eine weitere Reihe isozyklischer Ringsysteme u. a. sind von BALY und TUCK<sup>2)</sup> nach der Grenz-



absorptionsmethode gemessen, die auch Derivate derselben, z. B. Nitroverbindungen des Azenaphthens, untersuchten<sup>3)</sup>.

Durch dichte Packung der kondensierten Kerne rückt die Absorption bis ins Sichtbare; ein derartiger farbiger Kohlenwasserstoff, Perylen C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>, ist neuerdings von DADIEU<sup>4)</sup> mit Hilfe des KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometers untersucht. Der in bronze glänzenden Blättchen kristallisierende Kohlenwasserstoff besitzt in benzolischer Lösung 2 Maxima bei 438 und 416 m $\mu$ , das BEERSche Gesetz ist gültig. Die Absorption im Sichtbaren wird den sechs mittleren Kohlenstoffatomen zugeschrieben, die nicht mit Wasserstoff verbunden sind. Sub-



stitution von Cl, Br, COCH<sub>3</sub>, CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ruft eine Verschiebung der Banden, eine Verbreiterung derselben und Erniedrigung der Extinktion hervor.

**18. Heterozyklische Ringsysteme.** Die Gruppe chemisch zusammengehöriger Fünfringe:



zeigt nach Messungen von MENCZEL<sup>5)</sup> ziemlich stark voneinander abweichende Spektren (s. Abb. 38). Es sind in Hexanlösung zwei Absorptionsgebiete zu unterscheiden, das langwellige enthält eine Reihe schmaler Banden, die der konjugierten Doppelbindung zugeschrieben werden, da sie meist dann auftreten, wenn im Molekül zwei oder drei stark chromophore Gruppen vorhanden und das Molekül nicht erheblich durch andere Gruppen belastet ist (Glyoxal, Diazetyl, Akrolein, Keten u. a.); die intensive Absorption im kurzwelligen Gebiet wird der CH:CH-Gruppe zugeschrieben mit der wohl ziemlich unsicheren Begründung, daß auch andere diese Gruppe enthaltende Systeme bei ca. 200 m $\mu$  intensive Banden aufweisen<sup>6)</sup>; in der Abbildung sind die schon früher (S. 115) erwähnten kurzwelligen Benzolbanden eingezeichnet.

<sup>1)</sup> N. S. CAPPER u. J. K. MARSH, Journ. Chem. Soc. 1926. S. 724.

<sup>2)</sup> E. C. C. BALY u. W. B. TUCK, Journ. chem. soc. Bd. 93, S. 1902. 1908. Von sonstigen Kohlenwasserstoffen sind noch Diphenyl und Diphenyl-hexatrien C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH:CH · CH:CH · CH:CH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gemessen.

<sup>3)</sup> Vgl. Journ. chem. soc. Bd. 97, S. 577. 1910.

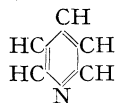
<sup>4)</sup> A. DADIEU, ZS. f. phys. Chem. Bd. 135, S. 347. 1928.

<sup>5)</sup> S. MENCZEL, ZS. f. phys. Chem. Bd. 125, S. 161. 1927.

<sup>6)</sup> Das kurzwellige Band im Thiophen könnte auch dem Schwefel zuzuordnen sein (vgl. S. 139).

Die Dämpfe von Furan, Thiophen und Pyrrol sind von PURVIS<sup>1)</sup> gemessen; das Spektrum zeichnet sich durch schmale Banden aus, die alkoholischen Lösungen sollen nach dem gleichen Autor nicht selektiv absorbieren.

Der wichtigste heterozyklische Sechsering, das Pyridin:



sowie seine Homologen sind schon von HARTLEY<sup>2)</sup> untersucht. In Alkohol zeigt Pyridin ein breites Band bei  $\lambda = 253 \text{ m}\mu$ , das in den Homologen weiter nach Rot rückt, in Hexan liegt das Band nach MENCZEL ungefähr an gleicher Stelle, daneben tritt aber im langwelligeren Gebiet noch eine Gruppe schmaler Banden und unterhalb  $200 \text{ m}\mu$  die Andeutung eines intensiven Bandes auf. Die Dämpfe des Pyridins und der Homologen sind von PURVIS<sup>3)</sup> und HERRMANN<sup>4)</sup> untersucht und in anderem Zusammenhang schon erwähnt (s. S. 6). Das völlig hydrierte Pyridin ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ ), Piperidin, absorbiert in Lösung wie ein sekundäres Amin, im Dampf treten nach PURVIS<sup>3)</sup> schmale Banden auf, die im Vergleich zu denen des Pyridins breiter und diffuser und nach Ultraviolett verschoben sind; auffällig ist, daß ein Derivat des Piperidins,  $\alpha$ -norm.-Propyl-piperidin, Coniin, weder im Dampfzustande noch in Lösung Bandenabsorption besitzt<sup>5)</sup>.

Eine eingehende Untersuchung der Oxyderivate des Pyridins (Pyridone) nach der Grenzabsorptionsmethode ist von BAKER und BALY<sup>6)</sup> ausgeführt, wobei besonders der optische Effekt der Salzbildung mit Säuren und Alkalien studiert wird. Quantitative Absorptionsmessungen an  $\gamma$ -Pyridonen verdankt man RIEGEL und REINHARD<sup>7)</sup>.

Im folgenden sollen noch eine Reihe von Absorptionserscheinungen kurz behandelt werden, die in der bisherigen Systematik nur gestreift werden konnten, denen aber ein allgemeines Interesse zukommt.

**19. Optische Effekte der Salzbildung bei organischen Säuren und Basen<sup>8)</sup>.** Während beim Übergang der koordinativ gesättigten Säuren in die Salze, z. B.:  $[\text{MeR}_6]_2\text{H}_3 \rightarrow [\text{MeR}_6]_2\text{Na}_3$  die optischen Effekte in der Regel gering sind, zeigen die Wasserstoffverbindungen, die typisch organische Chromophore enthalten,

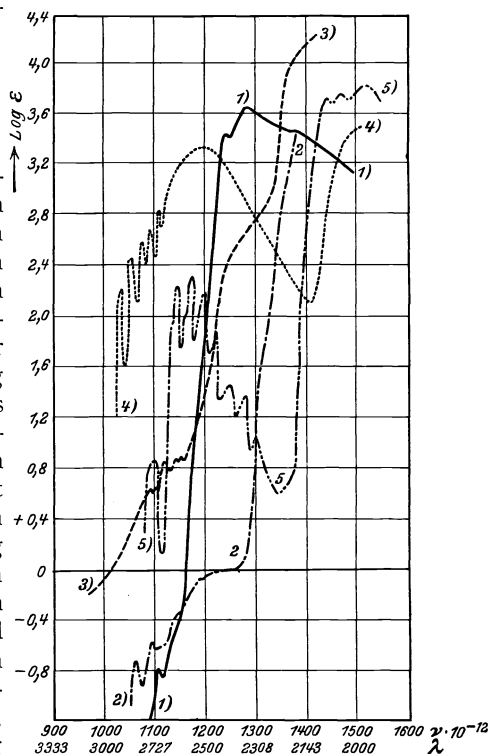


Abb. 38.

1. ——— Thiophen, 2. - - - - Furan,  
3. - - - - Pyrrol, 4. ····· Pyridin,  
5. ····· Benzol, sämtlich in Hexan.

<sup>1)</sup> J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 97, S. 1648. 1910.

<sup>2)</sup> Siehe H. KAYSER, Spektroskopie Bd. III.

<sup>3)</sup> J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 97, S. 692. 1910.

<sup>4)</sup> E. HERRMANN, ZS. wiss. Photogr. Bd. 18, S. 253. 1919.

<sup>5)</sup> J. E. PURVIS, Journ. chem. soc. Bd. 97, S. 1035. 1910.

<sup>6)</sup> F. BAKER u. E. C. C. BALY, Journ. chem. soc. Bd. 91, S. 1122. 1907.

<sup>7)</sup> E. R. RIEGEL u. M. C. REINHARD, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 1334. 1926.

<sup>8)</sup> Vgl. auch Ziff. 5, s. J. LIFSCHITZ, Änderungen der Lichtabsorption bei der Salz- bildung organischer Säuren, Stuttgart 1914.

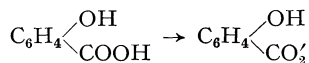
bei der Salzbildung durchweg größere spektrale Änderungen. Nach den bisherigen Untersuchungen, die indessen das Problem kaum erschöpfend behandeln, wird man hier im wesentlichen zwei große Gruppen von Erscheinungen zu unterscheiden haben:

1. Die chromophore Gruppe wird durch die Salzbildung nicht direkt verändert und deshalb der Charakter der Absorptionskurve nicht prinzipiell modifiziert.

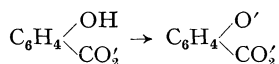
2. Der Chromophor erleidet durch die Salzbildung eine tiefgreifende Veränderung ( $\psi$ -Säuren und Basen); derartige unter Umlagerung vor sich gehende Salzbildungen ziehen in der Regel größere optische Effekte nach sich, was wegen der Bildung eines neuen chromophoren Systems auch verständlich ist. Immerhin ist die Berechtigung zur Annahme derartiger Umlagerungen neuerdings teilweise zweifelhaft geworden, nachdem sich gezeigt hat, daß diese früher als intramolekulare Umlagerungen gedeuteten und mit erheblichen optischen Veränderungen verbundene Effekte bisweilen schon unter dem elektrostatischen Einfluß von Ionen zustande kommen (s. S. 56) und daher auch den Deformationserscheinungen zugezählt werden können. Derartige Beobachtungen weisen darauf hin, daß zwischen 1. und 2. Übergänge stattfinden können<sup>1)</sup>; intramolekulare Umlagerungen, die mit Neubildung von Chromophoren verknüpft sind, wird man nach den bisherigen Erfahrungen da anzunehmen haben, wo diese Umstellungen sich als Zeitphänomene reaktionskinetisch bemerkbar machen, was nach Untersuchungen von HANTZSCH bei einer Reihe von Nitroverbindungen der Fall ist. Bei den zu untersuchenden Salzbildungen soll es sich stets um organische Verbindungen handeln, deren eines Ion farblos ist und auch im Ultraviolett schwach absorbiert, also: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Hg<sup>++</sup> — Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>'</sup> u. a.

1. Bathochrome und hypsochrome Einflüsse der Salzbildung. Auch bei den unter 1. genannten Salzbildungen werden durch den Austritt des Wasserstoffatoms aus der Säure durch Lockerung oder Verfestigung von Elektronen des Chromophors spektrale Änderungen stattfinden, die zum Teil schon früher erörtert wurden.

a) Bathochrome Effekte treten bei Phenolen auf; auch kompliziertere Vertreter wie die Oxybenzoesäuren zeigen diesen Effekt<sup>2)</sup>, und zwar lassen sich hier zwei entgegengesetzte Wirkungen beobachten; die Salzbildung an der Carboxylgruppe:



verschiebt die Kurve nach kürzeren Wellen [s. unter b)], die Bildung des Dialkalisalzes:



löst den entgegengesetzten Effekt aus.

Wie GORKE<sup>3)</sup> nachgewiesen, findet beim Übergang von Oxyazobenzol in sein Natriumsalz:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{ONa}$  eine erhebliche Farbvertiefung und Verschiebung des Absorptionsbandes nach Rot statt, die nicht auf eine intramolekulare Umlagerung zurückgeführt wird.

<sup>1)</sup> Aus diesem Grunde ist es auch zum Teil fraglich, ob die zu erwähnenden Beispiele der Kategorie 1 oder 2 einzureihen sind.

<sup>2)</sup> H. LEY, ZS. f. phys. Chem. Bd. 94, S. 405. 1920.

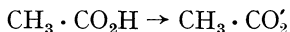
<sup>3)</sup> H. GORKE u. Mitarbeiter, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1156. 1908.

Absorptionsmessungen von Oxyazoverbindungen nach der Grenzabsorptionsmethode hat TUCK<sup>1)</sup> ausgeführt.

Äußerst starke, bis ins sichtbare Gebiet reichende optische Effekte fand v. HALBAN<sup>2)</sup> bei der Salzbildung gewisser Thiosäuren, so schlägt die rote Farbe der Trithiokarbonate:  $S:C(SMe)_2$  in wäßriger Lösung beim Ansäuern augenblicklich in gelb um. Die Absorptionskurve der Trithiokohlensäure unterscheidet sich von der ihrer Salze nicht allein quantitativ, sondern auch prinzipiell durch die Form, wie Abb. 39 erkennen läßt; in manchen Gebieten ist die Absorption des Salzes über 100mal so stark wie die der Säure. Die Lösungen der Säure in verschiedenen organischen Medien zeigen nur geringe quantitative Unterschiede, dasselbe gilt für die Ester. Mit Rücksicht auf frühere Erörterungen über die Konstitution der Säuren (S. 74) ist noch die Feststellung von Interesse, daß die Absorptionskurve der Säure nicht zwischen der des Salzes und Esters liegt. Noch größer sind zum Teil die optischen Effekte der Salzbildung bei der Perthiokohlensäure  $S:C(SH)S_2H$ ; auch alkylierte Trithiokohlensäuren sind gemessen.

Besonders einfache Beispiele des Bathochromeffektes der Salzbildung stellen die aliphatischen Thioalkohole dar<sup>3)</sup>; Merkaptan  $C_2H_5SH$  besitzt in alkoholischer Lösung ein Band bei  $\lambda < 210 m\mu$  ( $\log \epsilon$  ca. 2,2), im Natriumsalz  $C_2H_5 \cdot SNa$  wird die Absorption sehr verstärkt und gleichzeitig nach Rot verschoben; noch wesentlich größer sind dies Effekte bei  $H_2S$  und  $NaSH$ <sup>4)</sup>.

#### b) Der Hypsochromeffekt



wurde schon früher (S. 104) erwähnt; ähnlich wie Essigsäure verhalten sich die Homologen bei der Salzbildung<sup>5)</sup>, ferner Chloressigsäure sowie Oxalsäure. Auch bei den aromatischen Karbonsäuren, Benzoesäure  $C_6H_5 \cdot COOH$  und Homologen, Naphthoesäure  $C_{10}H_7 \cdot COOH$ , Zimtsäure  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH$  und analogen Verbindungen erscheint die Absorptionskurve des Salzes gegenüber der der Säure nach kürzeren Wellen verschoben, doch ist hier die Deutung der Absorptionsverhältnisse schwierig, da die bei den aromatischen Karbonsäuren im langwelligen Ultraviolett auftretenden Banden den Ringsystemen zuzuordnen sind.

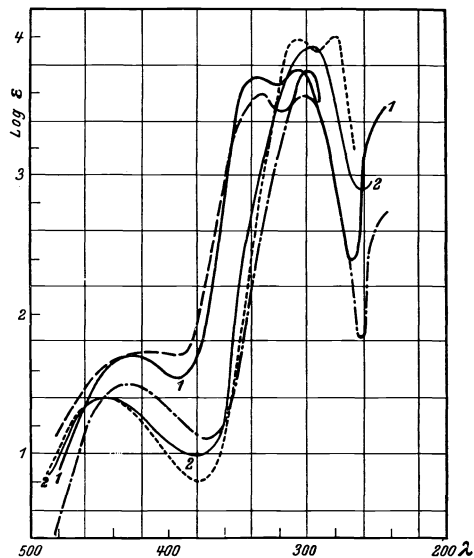


Abb. 39.

- 1 ——— Kalium-äthyltrithiokarbonat in Wasser.  
 - - - Kalium-äthyltrithiokarbonat in Alkohol.  
 ····· Diäthyl-trithiokarbonat in Alkohol.  
 - · - · Äthyl-trithiokohlensäure in Petroläther.  
 2 ——— Äthyl-trithiokohlensäure in Äther.

<sup>1)</sup> W. B. TUCK, Journ. chem. soc. Bd. 91, S. 449. 1907. Photometrische Messungen s. bei W. R. BRODE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51, S. 1204. 1929; Chem. Ber. Bd. 61, S. 1722. 1928; vgl. S. 128.

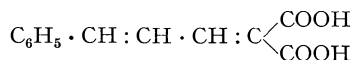
<sup>2)</sup> H. V. HALBAN, A. MACKERT u. W. OTT, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 445. 1923.

<sup>3)</sup> H. LEY u. B. ARENDS, unveröffentlicht.

<sup>4)</sup> Im Disulfid  $C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$  ist dieses Band weiter nach langen Wellen verschoben ( $\lambda_{max} = 250 m\mu$ ,  $\log \epsilon_{max} = 2,66$ ) und gleichzeitig stark verbreitert.

<sup>5)</sup> Literatur s. bei J. BIELECKI u. V. HENRI, Chem. Ber. Bd. 46, S. 1314. 1913; H. LEY u. F. H. ZSCHACKE, ebenda Bd. 57, S. 1700. 1924; A. HANTZSCH u. E. SCHARF, ebenda Bd. 46, S. 3570. 1913; A. HANTZSCH, ebenda Bd. 50, S. 1422. 1917.

Sehr auffällig sind diese Effekte bei einigen ungesättigten Säuren der Cinnamylidenreihe<sup>1)</sup>, so liefert die intensiv gelbe Cinnamyliden-malonsäure:



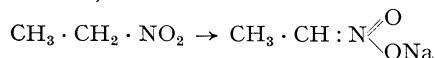
völlig farblose Alkalisalze; die Absorptionsgrenzen dieser und ähnlicher Säuren wie ihrer Alkalisalze sind von BALLY und SCHAEFER<sup>1)</sup> festgestellt.

Daß Salzbildung bei aromatischen Aminoverbindungen  $\text{R} \cdot \text{NH}_2 \rightarrow [\text{R} \cdot \text{NH}_2 \dots \text{H}]\text{Cl}$  hypsochrom wirkt, wurde schon früher (s. S. 123) erwähnt.

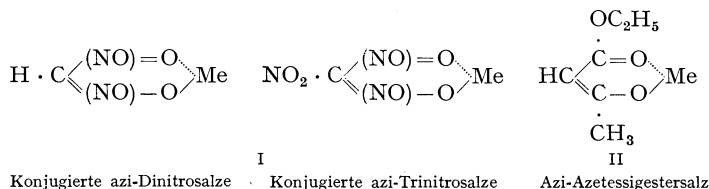
Die bei der Salzbildung basischer Stoffe meist komplizierter Zusammensetzung (Farbstoffe) auftretenden Farbänderungen hat KEHRMANN<sup>2)</sup> systematisch untersucht.

2. Farbänderungen und chemische Umlagerungen bei der Salzbildung. Die hier zu behandelnden Farbeffekte sind besonders von HANTZSCH<sup>3)</sup> im Anschluß an seine Untersuchungen über Pseudosäuren studiert.

a) Sehr eingehend sind die aliphatischen und aromatischen Polynitroverbindungen in bezug auf Salzbildung untersucht. Die farblosen Alkalisalze der Mononitroparaffine, die aus den ebenfalls farblosen Wasserstoffverbindungen durch Umlagerung entstehen, z. B.:



absorbieren wie letztere erst im Ultraviolett ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  Band bei  $\lambda$  ca. 278 [Alkohol], Natriumsalz absorbiert zwischen 270 und 230  $m\mu$  stärker und kontinuierlich). Die Absorption der echten Dinitroverbindungen, z. B. Dinitromethan  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ , erscheint gegenüber derjenigen der Mononitrokörper etwas verstärkt und nach Rot verschoben, die Salze der Di- und ebenfalls Trinitroparaffine sind hingegen fest und in Lösung intensiv gelb. Die Absorptionskurve hat im Vergleich zu der der Mononitroparaffinsalze eine sprunghafte Änderung erlitten und zeigt ein äußerst intensives Band, dessen Kopf bei  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{K}$ , z. B. bei  $\lambda = 361 m\mu$ , liegt. Abb. 40 gibt eine ungefähre Übersicht über die Absorptionsverhältnisse des Mono-, Di- und Trinitromethans und ihrer Salze, die Lösungen mit einem Überschuß an Schwefelsäure entsprechen etwa der eigentlichen Pseudosäure, d. h. dem wahren Nitrokörper. Besonders bemerkenswert ist der geringe optische Effekt der dritten Nitrogruppe im  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  hinsichtlich der Salzbildung. Bei Einführung dieser dritten Gruppe zeigt sich sogar ein geringer Hypsochromeffekt:  $(\text{HC}(\text{NO}_2)_2\text{Na}$ , Band bei 2900,  $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Na}$ , Band bei 2800 ( $1/\lambda$ )). HANTZSCH deutet den starken optischen Effekt der zweiten Nitrogruppe durch die Annahme einer aktiven Beteiligung dieser Gruppe an der Salzbildung unter Bildung



sog. konjugierter azi-Nitroverbindungen entsprechend I. Auf Grund der zunächst auffälligen spektralen Ähnlichkeit der Dinitroparaffine und ihrer Salze

<sup>1)</sup> E. C. C. BALLY u. K. SCHAEFER, Journ. chem. soc. Bd. 93, S. 1806. 1908.

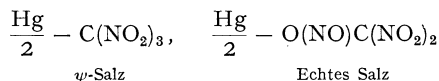
<sup>2)</sup> F. KEHRMANN u. M. SANDOZ, Helv. Chim. Acta Bd. 5, S. 895. 1922.

<sup>3)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 40, S. 1533. 1907; A. HANTZSCH u. K. VOIGT, ebenda Bd. 45, S. 85. 1912.



mit Azetessigestern und seinen Metallverbindungen nimmt HANTZSCH auch in letzteren eine konjugierte Enolgruppe an, deren Formel II schon früher kurz berührt wurde (vgl. S. 110). In beiden Fällen entstehen zyklische Systeme mit intramolekularem Nebenvalenzausgleich nach Art der inneren Komplexsalze, die nach HANTZSCH und LIFSCHITZ<sup>1)</sup> die eigentlichen Chromophore bilden sollen. Auf Bedenken, die dieser Erklärung entgegenstehen, wurde schon früher verwiesen.

In auffälliger Weise hängt bisweilen die Farbe des Salzes von der Natur des Metalls ab: Trinitromethan  $(\text{NO}_2)_3\text{CH}$  bildet intensiv gelbe Alkalisalze, dagegen ein festes, völlig farbloses Merkurisalz, das sich in einigen Medien wie Äther, Benzol, Chloroform auch farblos, in anderen wie Wasser und Pyridin intensiv gelb löst. Nach LEY<sup>2)</sup> liegt in der farblosen Form das undissoziierte  $\psi$ -Salz mit Quecksilber-Kohlenstoffbindung, in der farbigen Form das normale Quecksilber-Sauerstoffsalz vor,



das elektrolytisch dissoziiert ist und sich von der azi-Form des Trinitromethans ableitet.

b) Chromoisomerie und Verwandtes. Nach älteren Beobachtungen existieren einige Dinitroparaffinsalze in farbverschiedenen Formen; so geht das gewöhnliche gelbe Dinitroäthankalium im Licht in eine rote Form über, die sich im Dunkeln in das gelbe Salz zurückverwandelt. Derartige chromoisomere Formen, die übrigens stets identische wäßrige Lösungen bilden, sind eingehend von HANTZSCH und Mitarbeitern studiert; so wurden bei den Nitrophenylnitromethanen vier verschiedene Salze: gelbe, rote, grüne und violette isoliert<sup>3)</sup>. Auch bei den Salzen der Nitrophenole existieren polychrome Formen, die an die Dinitroverbindungen erinnern<sup>4)</sup>. Ähnliche Erscheinungen treten bei der Salzbildung der Nitroketone<sup>5)</sup> mit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , ferner bei Phenolaldehyden, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CHO}$ , bei aromatischen Oxyketonen<sup>6)</sup> und Oxybenzoesäurederivaten (Hydrochinondikarbonsäureester) u. a. auf.

Die bei den Dinitroverbindungen und den anderen Pseudosäuren auftretende „Variochromie“ der Salze wird irgendwie mit der Isomerisierbarkeit der Anionen zusammenhängen, denn im allgemeinen sind die von farbigen Säuren sich ableitenden Salze mit verschiedenen farblosen Kationen nur wenig farbverschieden, sie können als „homochrom“ bezeichnet werden.

c) Pantochromie und Chromotropie bei Salzen der Violursäure und verwandten Oximinoketonen. Eine besonders große Mannigfaltigkeit polychromer Formen wurde bei Salzen gewisser ringförmiger Oximinoketone von HANTZSCH<sup>7)</sup> und seinen Mitarbeitern aufgefunden. Es gelang

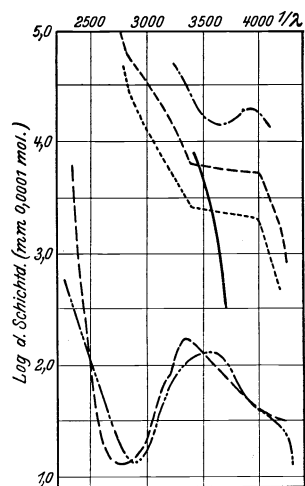


Abb. 40.

Nitromethan ----- in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 ————— in H<sub>2</sub>O + 1 Mol NaOH.  
 Dinitromethan - · - · - in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 - · - · - in NaOH (Band bei 2800 1/λ)  
 Trinitromethan · · · · · in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 · · · · · in KOH (Band bei 2900 1/λ).

<sup>1)</sup> Siehe bei J. LIFSCHITZ.

<sup>2)</sup> H. LEY, Chem. Ber. Bd. 38, S. 973. 1905.

<sup>3)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 40, S. 1533. 1907.

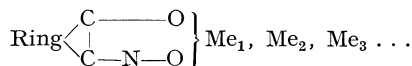
<sup>4)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 40, S. 330. 1907.

<sup>5)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 40, S. 1523. 1907.

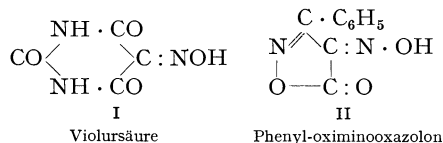
<sup>6)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 39, S. 3092. 1906.

<sup>7)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 42, S. 966. 1909; und folgende Abhandlungen S. 986 1000, 1007.

der Nachweis, daß manche farblose oder schwach farbige zyklische Oximinoketone mit farblosen Metallionen rote, orange, gelbe, grüne, blaue, violette Salze sowie solche mit komplizierten Mischfarben zu bilden vermögen, in einigen Fällen treten auch noch farblose Leukosalze auf; der Komplex:



kann je nach der Natur des farblosen oder schwachfarbigen Anions und der farblosen Kationen  $\text{Me}_1, \text{Me}_2, \text{Me}_3 \dots$  „pantochrom“ auftreten. Am eingehendsten sind Violursäure I und Substitutionsprodukte sowie Phenyl-oximinooxazolone II untersucht.



Als Beispiel der Pantochromie diene folgende Zusammenstellung:

Salze der Violursäuren:

gelb: Di-Lithiumviolurat; saure Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-,  $\text{NH}_4$ -Dimethylviolurate;

rot: Mehrzahl der Monometall- und Dimetall-violurate, saure K-, Rb-, Cs-, Ag-Violurate; Na- und Li-Dimethylviolurat;

blau: K-, Rb-, Cs-,  $\text{NH}_4$ -Violurate, K-, Rb-, Cs-Mono-Dimethylviolurat;

grün: Mono- und Disilberviolurat, Dithallium- und saures Thalliumviolurat;

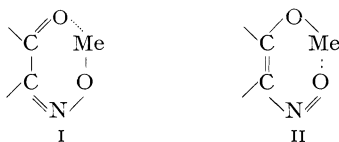
farblos: Ag violurat + 2 Pyridin.

Die K-, Rb- und Cs-Violurate existieren in blauen und roten variochromen Formen, das Li-Violurat als rotes und dunkelgelbes Salz.

Auch die Natur des Kations ist von spezifischem Einfluß; im allgemeinen wirken die Kationen optisch um so schwächer, je weniger positiv sie sind: so sind gelb und manchmal kaum dunkler als die freien Oximinoketone die Pyridin- und Chinolinsalze, von roten Alkalisalzen sind am häufigsten und stabilsten die Natriumsalze, von blauen Alkalisalzen sind die des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums am beständigsten.

Die variochromen Formen eines und desselben Salzes in demselben Lösungsmittel sind identisch, z. B. die verschiedenfarbigen Kaliumsalze in Wasser, Alkohol und Phenol. Die Farbe verschiedener Alkalisalze in demselben Lösungsmittel vertieft sich vom Lithium bis Cäsium mit zunehmender Stärke des Kations, auch die Natur des Lösungsmittels übt einen Einfluß aus. Die schwachfarbigen gelben Salzlösungen stehen zufolge der Absorptionskurven (diese wurde z. B. beim p-Bromphenyl-oximidooxazolone nach der Grenzabsorptionsmethode bestimmt) den freien Wasserstoffverbindungen am nächsten, die blauen Salzlösungen sollen hinsichtlich ihrer stark selektiven Absorption an die der blauen aliphatischen Nitrosoverbindungen erinnern. Auf Grund dieser Beobachtungen und des weiteren Befundes, daß die polychromen Salzlösungen monomolekulare und nicht polymere Salze enthalten, wird folgende Erklärung dieser komplizierten Erscheinungen gegeben: die Salze mit den Hauptfarben gelb und blau werden als Isomere mit eindeutiger Strukturformel betrachtet, und zwar die gelben Formen I als Innerkomplexsalze (s. S. 71), in denen das Metall durch Nebenvalenzen mit der C:O-Gruppe verbunden ist, die blauen Formen als Innerkomplexe echter Nitrosoverbindungen II; die beiden Formen sind im Sinne WERNERS als valenzisomere Verbindungen zu bezeichnen; die andersfarbigen

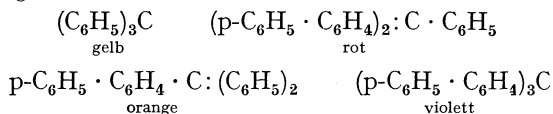
Salze sind als Mischsalze jener Extremformen aufzufassen. Auf dieser Grundlage ist eine gewisse formale Erklärung der Panchromie und Chromotropie



der Violurate und verwandter Pseudosäuren möglich. Auf Grund der früher (S. 56) erwähnten Tatsache, daß schon die bloße Anwesenheit von Ionen in größerer Konzentration beim Violuration Farbänderungen bewirken kann sowie auf Grund der erwähnten Lösungsmittelleffekte dürfte es sicher sein, daß die genannten Farbänderungen außer durch Isomerie, zum Teil auch durch bloße Deformationseffekte des leicht deformierbaren Violuratanions bedingt sind.

Weitere Beiträge zu der Frage der Farbisomerie der Violursäure brachten die Untersuchungen von LIFSCHITZ<sup>1)</sup> und Mitarbeitern, z. B. über die Salz- bildung der Imino-violursäuren.

**20. Spektren der freien Radikale.** Mit Rücksicht auf spätere Erörterungen über die Halochromieerscheinungen sind kurz die spärlichen Angaben über die Spektren der Radikale vom Typus des Triphenylmethyls u. a. zu registrieren. Das feste farblose Hexaphenyläthan  $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$  bildet bekanntlich gelbe Lösungen, in denen ein Gleichgewicht zwischen dem dimeren Hexaphenyläthan und seinem Dissoziationsprodukt, dem intensiv farbigen Triphenylmethyl, vorhanden ist. Die Lösungen des Methyls in Kohlenwasserstoffen wie Benzol besitzen nach MEYER und WIELAND<sup>2)</sup> im sichtbaren Gebiet ein äußerst charakteristisches, aus zwei schmalen, sehr intensiven Streifen bestehendes Spektrum (s. Abb. 41); ähnlich ist das Spektrum der substituierten Methyle wie p-Tritolylmethyl, p-Trichlor- und p-Trijod-triphenylmethyl u. a., bei denen die langwelligen Streifen mit zunehmender Molekulargröße nach Rot verschoben werden. Andere kompliziertere Methyle, wie das von SCHLENK<sup>3)</sup> dargestellte Biphenylen-biphenylmethyl besitzen nur einen Streifen, genaue Messungen, besonders im kurzwelligen Gebiete, liegen nicht vor. Mit zunehmender Zahl der Phenylgruppen vertieft sich die Lösungsfarbe der Methyle, wie besonders aus den Untersuchungen SCHLENKS hervorgeht:



Letztere Verbindung tritt in zwei farbverschiedenen Formen, in einer bräunlich-roten und einer blauen Form auf. In allen diesen Fällen ist der stark ungesättigte

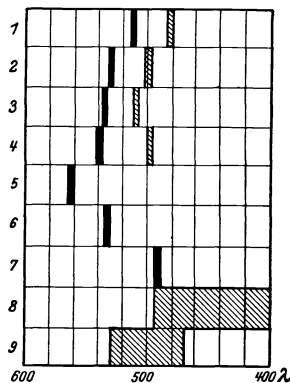


Abb. 41. Spektren einiger Methyle.

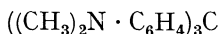
1. Triphenyl-methyl,
2. p-Tritolyl-methyl,
3. p-Trichlor-triphenyl-methyl.
4. p-Trijod-triphenyl-methyl,
5. Triphenyl-methyl-carbonsäurechlorid,
6. Diphenyl-phenoxy-methyl,
7. Biphenylen-biphenyl-methyl,
8. Triphenylcarboniumsulfat in conc.  $H_2SO_4$ .
9. p-Trijod-triphenylcarboniumsulfat in conc.  $H_2SO_4$ .

<sup>1)</sup> J. LIFSCHITZ, Chem. Ber. Bd. 46, S. 3233. 1913; J. LIFSCHITZ u. L. KRITZMANN, Chem. Ber. Bd. 50, S. 1719. 1917; s. auch J. LIFSCHITZ u. F. W. JENNER, ebenda Bd. 48, S. 1730. 1915; ferner J. LIFSCHITZ, ebenda Bd. 55, S. 1619. 1922.

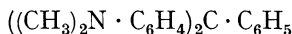
<sup>2)</sup> K. H. MEYER u. H. WIELAND, Chem. Ber. Bd. 44, S. 2557. 1911.

<sup>3)</sup> W. SCHLENK, Chem. Ber. Bd. 56, S. 918. 1923.

Kohlenstoff Träger der charakteristischen Absorption. Der Einfluß des ungesättigten Kohlenstoffs ist so überragend, daß selbst starke Auxochrome die Farbe des Methyls nicht wesentlich zu verändern vermögen, so sind nach WIELAND<sup>1)</sup> die Methyl:

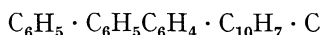


und



kaum tiefer farbig als Triphenylmethyl selbst. Wichtig ist noch der Hinweis von MEYER und WIELAND, daß das Spektrum der Methyl- verschieden ist von dem der später zu besprechenden halochromen Verbindungen wie Triphenylmethyl-karboniumsulfat und der entsprechenden jodsubstituierten Verbindung [s. Abb. 41, Lösungen der Karbinole  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{OH}$  und  $(\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{OH}$  in konz. Schwefelsäure], die breite Absorptionsbanden aufweisen; in den letzterwähnten, elektrolytisch leitenden Lösungen sind Ionen wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$  anzunehmen<sup>2)</sup>. Damit in Übereinstimmung ist es, daß die gelben ebenfalls leitenden Lösungen des Triphenylmethyls in flüssigem Schwefeldioxyd auch breite Absorptionsbanden besitzen. Ob den Lösungen der Methyl- in indifferenten Medien (Kohlenwasserstoffen) stets ein schmalbandiges Spektrum zukommt, steht noch nicht fest.

Das Spektrum des freien Phenyl-biphenyl- $\alpha$ -Naphthyl-methyls



ist von SCHMIDLIN<sup>3)</sup> gemessen, es zeigt mit dem des Karboniumsalzes, z. B. im  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}]^+\text{HSO}_4^-$  größere Ähnlichkeit als  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  und das entsprechende Ion  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$  im  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+\text{SO}_4\text{H}'$ .

Eingehende Messungen der Farbintensität und ihrer Änderung durch die Konzentration und Temperatur bei freien Radikalen (z. B. Diphenyl- $\beta$ -Naphthylmethyl) führten GOMBERG<sup>4)</sup> zu dem Resultat, daß die Farbänderungen zum Teil unabhängig sind von der Änderung des Dissoziationsgrades der dimeren Form, woraus der Schluß gezogen wird, daß außer der Dissoziation noch eine Tautomerisation (etwa Bildung chinoider Formen) des Radikals farbbestimmend wirkt; s. hierzu jedoch WORSTER<sup>5)</sup>.

Den starkfarbigen Verbindungen mit trivalentem Kohlenstoff sind auch die von SCHLENK<sup>6)</sup> entdeckten Metallketylen zuzuzählen, die durch Addition von Metallen (Li, Na, K, Mg u. a.) an Carbonylverbindungen entstehen, so ist Benzophenon-natrium  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{ONa}$  intensiv blau, Benzil-kalium  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OK}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

violett, Chinon-kalium  $\begin{matrix} & \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{K} \\ & | \\ \text{HC} & \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \\ & | \\ \text{HC} & \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \\ & | \\ & \text{C} \text{:} \text{O} \end{matrix} + \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{:} \text{O}$  blaugrün.

Von PFEIFFER<sup>7)</sup> werden diese stark ungesättigten Stoffe als Nebenvalenzverbindungen aufgefaßt.

Als Analoga der Metallketylen faßt HANTZSCH<sup>8)</sup> die farbigen Salze des

1) H. WIELAND, E. POPPER u. H. SEEFRIED, Chem. Ber. Bd. 55, S. 1816. 1922.

2) Siehe besonders P. WALDEN, Organische Radikale. 1924.

3) J. SCHMIDLIN u. A. GARCIA-BANUS, Chem. Ber. Bd. 45, S. 3187. 1912.

4) M. GOMBERG u. F. W. SULLIVAN jr., Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 44, S. 1825. 1922.

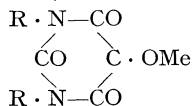
5) CH. B. WORSTER, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51, S. 1163. 1929.

6) Siehe W. SCHLENK u. Mitarbeiter, Chem. Ber. Bd. 44, S. 1182. 1911; Bd. 46, S. 2840. 1913; Bd. 47, S. 486. 1914; vgl. R. SCHOLL, ebenda Bd. 56, S. 918. 1923.

7) P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1922.

8) A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 54, S. 1267. 1921.

Alloxantins und verwandten Verbindungen auf; den blauvioletten Alkalisalzen der Alloxantine erteilt er folgende Konstitution<sup>1)</sup>:

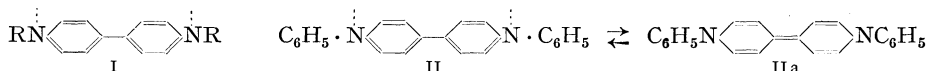


Derivate des vier- und zweiwertigen Stickstoffs. a) Das intensiv gelbe feste FREMYSche Salz  $(\text{NaO}_3\text{S})_2 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{O}$  ist nach HANTZSCH und SEMPLE<sup>2)</sup> ein Derivat des ebenfalls tieffarbigen Stickstoffdioxyds  $\text{O} : \text{N} : \text{O}$ ; die Lösung des stickoxyddisulfosauren Salzes ist violett, es bildet mit Natriumsulfat violette Mischkristalle.

Organische Analoga des FREMYSchen Salzes sind von WIELAND<sup>3)</sup> entdeckt. Diphenylstickoxyd  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} : \text{N} : \text{O}$  ist intensiv rot, es besitzt ein charakteristisches Streifenspektrum wie die Methyle, p-Ditolylstickoxyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} : \text{N} : \text{O}$  hat zwei Banden mit dem Maximum bei 526 und 570  $m\mu$ . Ein komplizierteres Derivat des vierwertigen Stickstoffs ist das schon S. 89 erwähnte Porphyrexyd<sup>4)</sup>.

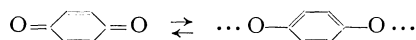
b) Auch die von WIELAND<sup>5)</sup> erhaltenen Derivate des zweiwertigen Stickstoffs  $\text{R}_2\text{N}$  (R aromatischer Rest), die durch Dissoziation aus den ditertiären Hydrazinen  $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{NR}_2$  entstehen, sind in Lösung intensiv farbig, so bildet Dianisylstickstoff  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}$  in warmem Benzol (wo die Dissoziation des Hydrazins merklich) tiefgrüne Lösungen, ein typisches Streifenspektrum im Sichtbaren wurde hier nicht beobachtet.  $((\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}$  ist in benzolischer Lösung intensiv gelb<sup>6)</sup>.

c) Farbige Ammonium-Radikale mit „vierwertigem“ Stickstoff sind die von WEITZ<sup>7)</sup> eingehend untersuchten Verbindungen der Dipyridiniumreihe I, z. B. das N-N'-Diphenyl- $\gamma$ - $\gamma'$ -dipyridinium II



das mit der entsprechenden Dihydro-dipyridylverbindung IIa valenztautomer ist. Das Radikal ist intensiv rot und löst sich mit brauner Farbe in Benzol. Von besonderem Interesse sind die aus diesen Verbindungen durch Oxydation entstehenden intensiv farbigen Subverbindungen, z. B. Subsalze, die später zu erwähnen sind.

Neuerdings wird der Radikalbegriff in erweiterter Form verwendet und jedes ungesättigte System mit Doppelbindung oder konjugierter Doppelbindung als eine Art Radikal aufgefaßt<sup>8)</sup>. So hat WIELAND<sup>9)</sup> darauf hingewiesen, daß man beim Benzochinon eine Gleichgewichtstautomerie im Sinne der Formeln:



<sup>1)</sup> Siehe hierzu E. WEITZ, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 538. 1928.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH u. W. SEMPLE, Chem. Ber. Bd. 28, S. 2744. 1895.

<sup>3)</sup> H. WIELAND, Chem. Ber. Bd. 47, S. 2111. 1914; Bd. 53, S. 210. 1920; Bd. 55, S. 1798. 1922 (mit H. W. OFFENBÄCKER, K. ROTH, F. KÖGL).

<sup>4)</sup> O. PILOTY u. B. Graf SCHWERIN, Chem. Ber. Bd. 34, S. 2354. 1901.

<sup>5)</sup> S. z. B. H. WIELAND u. H. LECHER, Chem. Ber. Bd. 45, S. 2600. 1912; H. WIELAND, ebenda Bd. 48, S. 1078. 1915.

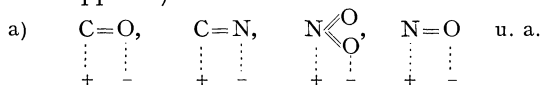
<sup>6)</sup> Weiteres über die Farbe s. bei J. LIFSCHITZ, Spektroskopie, S. 275.

<sup>7)</sup> Siehe u. a. E. WEITZ, TH. KÖNIG, L. v. WISTINGHAUSEN, Chem. Ber. Bd. 57, S. 153. 1924; E. WEITZ und K. FISCHER, Chem. Ber. Bd. 59, S. 432. 1926, daselbst weitere Lit.

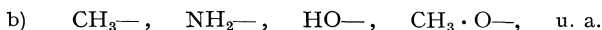
<sup>8)</sup> Siehe hierzu auch die Arbeiten von W. MADELUNG und M. OBERWEGER, Chem. Ber. Bd. 60, S. 2469. 1927 und die daselbst genannte Lit.

<sup>9)</sup> H. WIELAND, Chem. Ber. Bd. 53, S. 1318. 1920; Bd. 55, S. 1806. 1922.

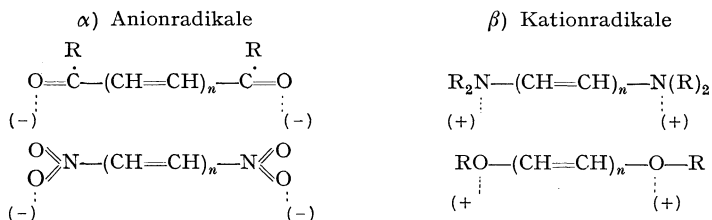
annehmen kann. WEITZ<sup>1)</sup> unterscheidet Anionen- und Kationenradikale, je nachdem polare Gruppen a) wie



oder Gruppen b) wie

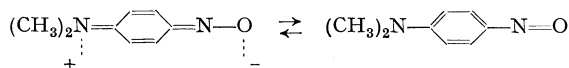


mit Äthylen- oder konjugierten Äthylengruppen (in fortlaufender Reihe) symmetrisch kombiniert sind im Sinne folgender Schemata:

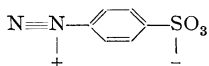


Es handelt sich hier um Systeme, denen ein bestimmtes Oxydations- bzw. Reduktionspotential zukommt, das durch Substituenten sowohl nach der Seite der edleren als auch der unedleren Potentiale verschoben werden kann. Zu den Anionenradikalen sind auch Benzochinon und Diazetyl zu rechnen; zu den Kationenradikalen gehören die S. 145 erwähnten Ammoniumradikale.

Wird ein fortlaufendes, d. h. nicht durch gesättigte Gruppen unterbrochenes System von Äthylenbindungen am einen Ende mit einem Rest der a-Gruppe, am anderen mit einem Rest der b-Gruppe verknüpft, so resultieren, worauf besonders KÖNIG<sup>2)</sup> hingewiesen hat, ausgesprochene Dipole<sup>3)</sup>, die in vielen Fällen farbig sind; als Beispiel sei Nitroso-dimethylanilin genannt, das im Sinne der Formeln:



als valenztautomer aufgefaßt werden kann. Vorbedingung für die Farbigkeit ist hier jedoch unvollständige Heteropolarität, die in der genannten Dipolverbindung realisiert ist. Es darf nur zu einer Deformation von Elektronenbahnen kommen, nicht jedoch zu einem völligen Ladungsaustausch zwischen den Gruppen unter Abgabe eines Elektrons vom kationischen zum anionischen Rest. Letzteres ist z. B. der Fall bei Benzoldiazonium-p-sulfonat, das entsprechend der Formel:



ein eigentliches Zwitterion darstellt und als schwachfarbige Verbindung nur im Ultraviolett absorbiert.

**21. Halochromieerscheinungen.** Von komplizierteren Farbphänomenen seien kurz die Erscheinungen der Halochromie<sup>4)</sup> besprochen, da deren Deutung auch auf dem Gebiete der eigentlichen hier nur flüchtig zu erwähnenden Farbstoffe

<sup>1)</sup> E. WEITZ, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34. S. 538. 1928.

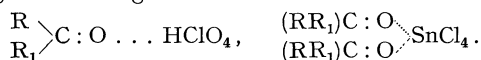
<sup>2)</sup> W. KÖNIG, Journ. prakt. Chem. Bd. 112, S. 1. 1926.

<sup>3)</sup> Wahrscheinlich sind aber auch die unter α) und β) symbolisierten Verbindungen Dipole.

<sup>4)</sup> Auf eine vollständige Darstellung mußte aus naheliegenden Gründen verzichtet werden; 1. Siehe z. B. F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie; P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen 1922. 2. Siehe die Lehrbücher über Farbstoffe; ferner J. FORMANEK, Organische Farbstoffe.

aufklärend gewirkt hat. Es handelt sich um die von NORRIS und SANDERS, KEHRMANN u. a. an Derivaten des Triphenylmethans entdeckte Erscheinung. daß bestimmte farblose Stoffe unter der Einwirkung farbloser Säuren oder Basen sowie anderer Addenden in farbige salzartige Verbindungen übergehen. Relativ einfach ist die

a) Halochromie der Carbonylverbindungen. Viele ungesättigte Ketone geben mit konzentrierten starken Säuren wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, Cl<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>H u. a., ferner mit gewissen Metallsalzen, wie AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub> intensiv farbige Anlagerungsverbindungen von der Zusammensetzung:

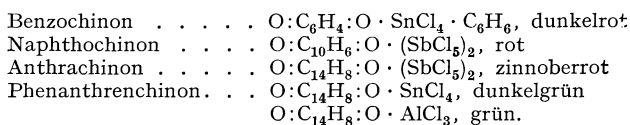


Als Beispiel diene folgende Reihe ungesättigter Ketone:

Tabelle 14.

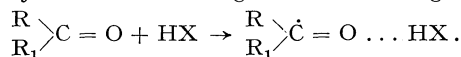
Formel	Eigenfarbe	SnCl <sub>4</sub> -Verb. fest	HClO <sub>4</sub> -Lösung	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	farblos	farblos	farblos	farblos
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> · CO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	fast farblos	gelb	grüngelb	grüngelb
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> · CO · C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	hellgelb	orange gelb	orangestichig	gelb
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> · CO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	gelb	orange	gelborange	gelborange
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> · CO · C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	rein gelb	rotorange	satt-blutrot	satt-blutrot
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> · CO · C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	goldgelb	schwarz	undurchsichtig-	violettstichig rot

. Von Interesse ist noch der Befund<sup>1)</sup>, daß auch Chinone die Erscheinung der Halochromie zeigen, es wurden u. a. folgende farbige Anlagerungsverbindungen beobachtet:



Von einigen Halochromverbindungen sind auch die Grenzabsorptionen im Sichtbaren bestimmt.

Für diese Farberscheinungen hat PFEIFFER<sup>2)</sup> eine an früher erörterte Tatsachen anknüpfende Erklärung gegeben. Es ist festgestellt, daß die Anlagerung von HX resp. MeX<sub>n</sub> einseitig an dem Carbonylsauerstoffatom stattfindet, dabei wird zunächst die geringe am Sauerstoffatom vorhandene Partialvalenz (im THIELEschen Sinne) abgesättigt; über diese hinaus wird aber noch weitere Affinität des Sauerstoffatoms beansprucht, was zur Folge hat, daß die am Carbonylkohlenstoff vorhandene freie Affinität verstärkt wird, d. h. dieses Kohlenstoffatom gelangt in einen Zustand, der entfernt mit dem des Zentralatoms im Triphenylmethyl vergleichbar ist, was symbolisch etwa folgendermaßen ausgedrückt werden kann:



Systematische Untersuchungen über die Körper- und Lösungsfarbe der Halochromverbindungen ungesättigter Ketone, den Einfluß von Substitutionen auf die Farbe sowie über den Einfluß der verschiedenen Addenden verdankt man besonders STOBBE<sup>3)</sup> und PFEIFFER<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> K. H. MEYER, Chem. Ber. Bd. 41, S. 2568. 1908.

<sup>2)</sup> P. PFEIFFER, Lieb. Ann. Bd. 370, S. 99. 1910; Bd. 376, S. 285. 1910; Bd. 383, S. 92. 1911; Bd. 404, S. 1. 1914; Bd. 412, S. 253. 1916.

<sup>3)</sup> H. STOBBE, Lieb. Ann. Bd. 370, S. 93. 1909 (mit R. HAERTEL u. S. SEYDEL).

<sup>4)</sup> P. PFEIFFER, Lieb. Ann. Bd. 412, S. 280. 1916; Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1922.

b) Halochromverbindungen in der Triphenylmethanreihe. Derivate des Triphenylkarbinols  $(C_6H_5)_3CX$  existieren in einer farblosen und farbigen Form; die an sich farblosen oder nur schwach farbigen Chloride und Bromide  $(C_6H_5)_3CCl$  und  $(C_6H_5)_3CBr$  geben mit flüssigem Schwefeldioxyd intensiv gelbe Lösungen, die die Elektrizität gut leiten<sup>1)</sup>, das feste farblose Karbinol  $(C_6H_5)_3COH$  löst sich in konz. Schwefelsäure ebenfalls intensiv gelb; von ihm und seinen Substitutionsprodukten leiten sich feste intensiv farbige saure Sulfate wie  $(Cl \cdot C_6H_4)_3C \cdot SO_3H \cdot H_2SO_4$  sowie gelbe bis rote Metallsalzkomplexe wie  $(C_6H_5)_3CCl \cdot SnCl_4$  ab. Besonderes Interesse unter diesen Karboniumsalzen beanspruchen die intensiv farbigen Perchlorate, z. B.  $(C_6H_5)_3C \cdot ClO_4$ , die im Gegensatz zum Chlorid  $(C_6H_5)_3CCl$  auch in Medien von geringer dissozierender Kraft wie  $C_2H_2Cl_4$  merklich leiten<sup>2)</sup>. Auf Grund des elektrolytischen Verhaltens wurde die Existenz von Karboniumionen  $((C_6H_5)_3C)^+$  bzw.  $((C_6H_5)_3C(SO_2)_n)^+$  angenommen.

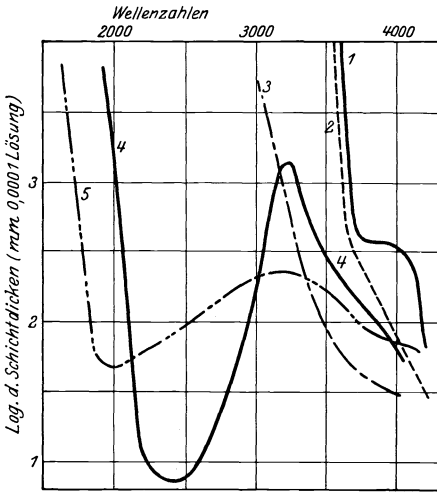


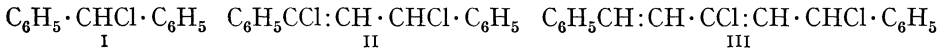
Abb. 42.

1. —————  $(C_6H_5)_3COH$  in  $(C_2H_5)_2O$ ,
2. - - - - -  $(C_6H_5)_3CCl$  in  $C_2H_{14}$ ,
3. —————  $(C_6H_5)_3CBr$  in  $C_2H_{14}$ ,
4. —————  $[(C_6H_5)_3C]SO_3H$  in  $H_2SO_4$ ,
5. - - - - -  $[(C_6H_5)_3C]Na$  in  $(C_2H_5)_2O$ .

Das Karbinol sowie das Chlorid zeigen in ihren farblosen Lösungen in Äther und Hexan erst von  $\sim 278 m\mu$  ab Absorption (Abb. 42), die im wesentlichen auf die Gegenwart der Phenyle zurückzuführen ist, das Bromid absorbiert zwar etwas stärker, was aber zum größeren Teil der Gegenwart des Broms zuzuschreiben ist<sup>3)</sup>. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen absorbieren die Karboniumsalze, wie zuerst BAKER<sup>4)</sup> fand, stark selektiv, die Lösung des  $(C_6H_5)_3COH$  in konz.  $H_2SO_4$  zeigt (s. Abb. 42) ein intensives Band, dessen Kopf bei etwa  $417 m\mu$  liegt, ähnlich absorbieren die Perchlorate der Reihe.

Analog den Triphenylmethanhalogeniden verhalten sich, wie besonders STRAUS<sup>5)</sup> fand, Verbindungen mit der Gruppe  $-CHCl-$ , die sich vom Di-

phenylchlormethan I dadurch ableiten, daß der eine Benzolkern von dem Methan Kohlenstoff durch eine mehr oder weniger lange ihm konjugierte Kette von Äthylenbindungen getrennt ist (II und III)



Die analog II und III konstituierten Verbindungen besitzen in  $SO_2$  Leitvermögen und Farbe und treten mit den genannten Addenden zu intensiv farbigen Komplexen zusammen; in den Lösungen werden Gleichgewichte zwischen farbigen und farblosen Formen angenommen.

c) Durch Salzbildung und Umlagerung bedingte diskontinuierlich verlaufende Farbänderungen versuchte man früher durch die Annahme chinoider

<sup>1)</sup> P. WALDEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 43, S. 385. 1903; Chem. Ber. Bd. 35, S. 2018. 1902; vgl. M. GOMBERG, ebenda Bd. 35, S. 2405. 1902.

<sup>2)</sup> K. A. HOFMANN u. Mitarbeiter, Chem. Ber. Bd. 42, S. 4856. 1909; Bd. 43, S. 183. 1910.

<sup>3)</sup> Grenzabsorptionsmessungen von A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 54, S. 2573. 1921.

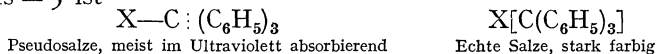
<sup>4)</sup> F. BAKER, Journ. chem. soc. Bd. 91, S. 1490. 1907.

<sup>5)</sup> F. STRAUS u. Mitarbeiter, s. z. B. Lieb. Ann. Bd. 374, S. 40. 1910; Journ. prakt. Chem. Bd. 103, S. 1. 1921.



Atomgruppierungen zu deuten (z. B. die Bildung der Triphenylmethanfarbstoffe aus den Karbinolen). Schon BAEYER<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, daß diesem Erklärungsprinzip keine allgemeine Bedeutung zukommen kann. Wenn man von derartigen Versuchen und anderen, die Halochromieerscheinungen durch Einführung bestimmter Valenzen (Karboniumvalenzen) dem Verständnis näherzubringen absieht, so sind besonders folgende Deutungsversuche zu registrieren.

HANTZSCH<sup>2)</sup> nimmt zwei Reihen isomerer Verbindungen an: 1. Pseudosalze  $X \cdot C(C_6H_5)_3$  mit homöopolarer Bindung der Säurereste X und 2. echte (Karbonium-) Salze mit ionogener Bindung, deren Konstitution durch eine Komplexformel im Sinne WERNERS wiedergegeben wird, in der die Koordinationszahl des Kohlenstoffs = 3 ist



In den Lösungen bestehen Gleichgewichte beider Formen; die Farbe der Lösungen hängt vom Medium, der Konzentration und der Temperatur ab, nach LIFSCHITZ lassen sich die Lösungsmittel nach zunehmender Farbigkeit der gelösten Halochromverbindungen in folgende Reihe einordnen: Äther, Alkohol, Azeton, Nitrobenzol, Azetonitril, Kampfer, Chloroform; erhöhte Temperatur begünstigt die Farbigkeit. Sehr weitgehend ist die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der farbigen Karboniumionen durch Addition von strukturell ungesättigten Säureanhydriden wie  $SO_2$  oder von koordinativ ungesättigten Salzen wie  $HgCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ , welche letztere mit dem Halogen des  $(C_6H_5)_3CCl$  komplexe Anionen wie  $HgCl'_4$ ,  $SnCl'_6$  bilden. Äther als Solvens verwandelt alle Lösungsgleichgewichte in homogene Lösungen der nichtleitenden Pseudosalze.

Ein Karboniumion von entgegengesetzt elektrischem Charakter nimmt HANTZSCH<sup>3)</sup> in den von SCHLENK<sup>4)</sup> entdeckten intensiv farbigen Metallsalzen des Triphenylmethyls und analoger Verbindungen an, die ebenfalls Elektrolyte sind und deren Absorptionsspektren noch weiter nach Rot verschoben sind als die der Salze vom Typus des  $(C_6H_5)_3C \cdot SO_4H$  (s. Abb. 42). Triphenylmethylnatrium ist eine ziegelrote Substanz, die sich in Äther mit tief orangeroter Farbe löst. Die genannten Alkalisalze sollen sich von einem farbigen, im freien Zustande nicht existenzfähigen azi-Triphenylmethan ableiten, das zu dem farblosen gewöhnlichen Triphenylmethan in ähnlicher Beziehung steht wie das farbige azi-Trinitromethan zu dem farblosen gewöhnlichen (s. S. 140). Auch farbige azi-Diphenylmethan- und azi-Phenylmethansalze sind bekannt, denen ebenfalls Komplexformeln:  $[(C_6H_5)_2CH]Na$  und  $[C_6H_5CH_2]Na$  entsprechend  $[(C_6H_5)_3C]Na$  zugeschrieben werden.

Man hat demnach folgende Beziehungen:

Farblose Nichtelektrolyte		Farbige Elektrolyte	
1. $HC(NO_2)_3$	2. $\frac{Hg}{2}C(NO_2)_3^5$	3. $[C(NO_2)_3]'H'$	4. $[C(NO_2)_3]'Na'$
	Saure Triphenylmethanderivate:		
5. $H \cdot C(C_6H_5)_3$	6. $[C(C_6H_5)_3]'H'$	7. $[C(C_6H_5)_3]'H'$	8. $[C(C_6H_5)_3]'Na'$
	Basische Triphenylmethanderivate:		
9. $HO \cdot C(C_6H_5)_3$	10. $[C(C_6H_5)_3]'OH'$	11. $[C(C_6H_5)_3]'OH'$	12. $[C(C_6H_5)_3]'ClO'_4$

<sup>1)</sup> Die historische Entwicklung sowie die ältere und neuere Literatur s. bei F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 54, S. 2573. 1921; s. auch W. BILTZ, ZS. f. angew. Chem. Bd. 33, S. 1313. 1921.

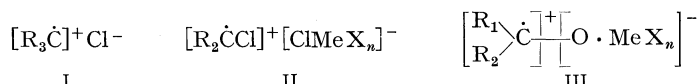
<sup>3)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 57, S. 2613. 1921.

<sup>4)</sup> W. SCHLENK u. E. MARCUS, Chem. Ber. Bd. 47, S. 1664. 1914; s. auch besonders P. WALDEN, Chemie der freien Radikale 1924.

<sup>5)</sup> Siehe S. 141.

Nun soll entsprechend den Formeln 8 und 12 die gleiche Atomgruppierung sowohl als anionischer als auch als kationischer Komplex auftreten und damit zwei verschiedene Funktionen übernehmen können, was elektronentheoretisch unverständlich ist und darauf hinweist, daß die Symbole noch unvollständig sind.

Die WERNERSche Vorstellung des prinzipiellen Unterschiedes zwischen ionoider und nichtionoider Bindung wird zur Erklärung der Halochromieerscheinungen auch von DILTHEY<sup>1)</sup> herangezogen und mit den PFEIFFERSchen Ansichten kombiniert. Nach DILTHEY enthalten farbige organische Verbindungen ein oder mehrere koordinativ ungesättigte Atome (Beispiel Triphenylmethyl, Azobenzol) und jeder Übergang eines Moleküls mit ungesättigtem Zentralatom in den ionoiden Zustand ist mit starker und dabei sprunghafter Farbvertiefung verbunden; so geht das nur orangefarbige Radikal  $C(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_3$  in das tiefere farbige Ion des Kristallvioletts  $[\dot{C}(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_3]^+$  über; der Punkt auf dem C soll die koordinative Lücke andeuten. In den Halochromen der Triphenylmethanreihe (I), den Ketochloridadditionsverbindungen mit Salzen (II) und ähnlichen Komplexen werden ebenfalls heteropolare Systeme mit koordinativen Lücken angenommen, während in den schon früher erwähnten



farbigen Additionsverbindungen der Ketone mit Addenden Dipolverbindungen im Sinne von BJERRUM<sup>2)</sup> und PFEIFFER<sup>3)</sup> vorliegen sollen<sup>4)</sup>, in denen die positiven und negativen Ladungen im gleichen Molekül enthalten sind (III).

Von DILTHEY wird auf einige substituierte Triphenylchlormethane hingewiesen, die an sich farblos, schon beim Lösen in Eisessig oder Phenol die charakteristische Halochromieerscheinung erkennen lassen; so zeigt Phenyl-biphenyl- $\alpha$ -Naphthyl-chlormethan  $C_6H_5 \cdot C_6H_5C_6H_4 \cdot C_{10}H_7 \cdot C \cdot Cl$  folgende Losungsfarben und Lagen der Bänder:

Lösung in:	Eisessig, heiß	Phenol + Eisessig, kalt	Phenol, geschmolzen
	blauviolett	blauviolett	blauviolett
1. Band . . .	ca. 595 (schwach)	595	620
2. „ . . .	ca. 495	495	495

Auf Grund bestimmter Beobachtungen werden die farbigen und farblosen Formen als Isomere betrachtet.

Die Beziehungen zwischen den halochromen Verbindungen der Triphenylmethanreihe und den eigentlichen Farbsalzen dieser Gruppe sind durch die spektroskopischen Beobachtungen von BAKER<sup>5)</sup>, HANTZSCH<sup>6)</sup> und LIFSCHITZ<sup>7)</sup> hergestellt. So fand ersterer eine überraschende Ähnlichkeit zwischen den Spektren des Farbstoffs Pararosanilin  $(NH_2 \cdot C_6H_4)_3CCl$  und dem halochromen Trianisylkarbinolsulfat  $[(CH_3O \cdot C_6H_4)_3\dot{C}]^+SO_4H^-$ .

Die Wandlungen in den Anschauungen über die Konstitution der Farbsalze der Triphenylmethanreihe können hier nicht dargestellt werden<sup>8)</sup>. Nachdem zuerst zur Erklärung der Farbigkeit dieser Verbindungen chinoide Systeme

<sup>1)</sup> W. DILTHEY, Journ. prakt. Chem. Bd. 109, S. 273. 1925.

<sup>2)</sup> N. BJERRUM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 104, S. 147. 1923.

<sup>3)</sup> P. PFEIFFER, Chem. Ber. Bd. 55, S. 1762. 1922.

<sup>4)</sup> Siehe R. WIZINGER, ZS. f. angew. Chem. Bd. 40, S. 939. 1927.

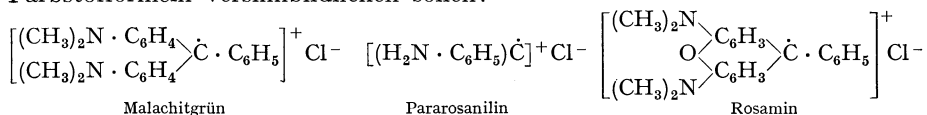
<sup>5)</sup> F. BAKER, Journ. chem. soc. Bd. 91, S. 1490. 1907.

<sup>6)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 52, S. 509. 1919.

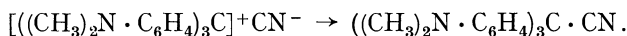
<sup>7)</sup> J. LIFSCHITZ u. H. LOURIE, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 16, S. 269. 1917.

<sup>8)</sup> Siehe F. HENRICH, Theorien d. organischen Chemie; s. auch S. 154; H. LEY, Konstitution und Farbe. 1911.

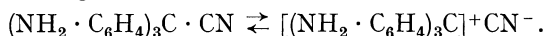
angenommen wurden, hat man schließlich auch hier Komplexformeln bevorzugt<sup>1)</sup> Nach DILTHEY sind die den Farbsalzen zugrunde liegenden Chromophore die koordinativ ungesättigten elektrisch geladenen Zentralatome, wie die folgenden Farbstoffformeln versinnbildlichen sollen:



Bei den Farbstoffsalzen  $[\text{R}_3\text{C}]\text{X}$  ist die Natur des Radikals X von großem Einfluß auf die Beständigkeit der farbigen und farblosen Formen; ist X Halogen,  $\text{SO}_4'$ ,  $\text{NO}_3'$ , so sind anscheinend nur die echten (Farbstoff-)Salze beständig, ist X Cyan, so sind die farblosen Pseudosalze (Leukoverbindungen) stabil. Das beim Zusammentreffen der Ionen eines Triphenylmethanfarbstoffes mit  $\text{CN}'$  zunächst entstehende farbige echte Zyanid geht, wie zuerst HANTZSCH<sup>2)</sup> fand, in zeitlich zu verfolgender Reaktion in das farblose Leukozyanid über, z. B.:



Nach LIFSCHITZ<sup>3)</sup> wandelt sich aber die alkoholische Lösung des Leukozyanids z. B.  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{CN}$  beim Bestrahlen mit langwelligem Ultraviolett in umkehrbarer Reaktion in das farbige echte Salz um; es besteht somit folgendes photochemische Gleichgewicht:



Außerhalb des Lichtfeldes sind in den Lösungen der Zyanide keine Gleichgewichte festzustellen, dieselben liegen praktisch völlig auf der Seite der Pseudosalze; solche u. a. von der chemischen Natur der Medien abhängige Gleichgewichte sind neuerdings von LIFSCHITZ<sup>4)</sup> in den Lösungen der im festen Zustande farblosen Azide, Rhodanide und Ferrozyanide des Malachitgrüns und Kristallvioletts, nachgewiesen, so löst sich das Malachitgrünazid  $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3$  in Benzol, Äther, Hexan farblos, in Chloroform: schwachgrün, in Azetonitril: blaugrün, in Alkohol: intensiv blaugrün.

Im Komplex der typischen Farbsalze sind im Gegensatz zu den Halochromverbindungen der Triphenylmethanreihe stets auxochrome Gruppen vorhanden. In teilweiser Anlehnung an KAUFFMANN<sup>5)</sup> hat WIZINGER<sup>6)</sup> neuerdings verschiedene Arten von Auxochromen unterschieden:

1. Positivierende Auxochrome: die bisher als Auxochrome bezeichneten Gruppen  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Alkyle u. a.; sie begünstigen den elektropositiven Zustand und wirken farbvertiefend in Kationen.

2. Negativierende Auxochrome, Antiauxochrome<sup>5)</sup>: chinoide Systeme,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ , Halogene; sie begünstigen den elektronegativen Zustand und wirken farbvertiefend in Anionen.

3. Amphotere Auxochrome: Aryle,  $\text{C}:\text{C}$ ; sie wirken sowohl in positiven als auch in negativen Ionen farbvertiefend.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu H. E. FIERZ u. H. KOEHLIN, *Helv. Chim. Acta* Bd. 1, S. 212. 1918; W. MADELUNG, *Journ. prakt. Chem.* Bd. 111, S. 100. 1925; dazu A. HANTZSCH, ebenda Bd. 113, S. 185. 1926.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH u. G. OSSWALD, *Chem. Ber.* Bd. 33, S. 278. 1900; weitere Literatur siehe bei F. HENRICH, *Theorien der organischen Chemie*.

<sup>3)</sup> J. LIFSCHITZ, *Chem. Ber.* Bd. 52, S. 1919. 1919; s. auch *ZS. f. phys. Chem.* Bd. 97, S. 426. 1921 (mit CH. L. JOFFÉ).

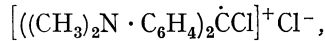
<sup>4)</sup> J. LIFSCHITZ u. G. GIRBES, *Chem. Ber.* Bd. 61, S. 1463. 1928.

<sup>5)</sup> H. KAUFFMANN, *Valenzlehre*, S. 500 u. 506.

<sup>6)</sup> R. WIZINGER, *ZS. f. angew. Chem.* Bd. 46, S. 939. 1927; R. WIZINGER u. J. FONTANE, *Chem. Ber.* Bd. 60, S. 1377. 1927.

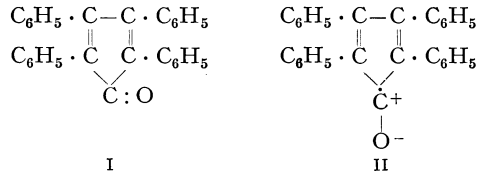
Auf Grund dieser Einteilung lassen sich eine Reihe von sonst schwer verständlichen Farbeffekten erklären und klassifizieren.

$(C_6H_5)_2CCl_2$  ist farblos und gibt mit  $SnCl_4$  einen wenig beständigen gelben Komplex, durch Einführung von zwei stark positivierenden Auxochromen  $N(CH_3)_2$  entsteht eine tiefblaue, in wäßriger Lösung dissoziierte Verbindung, die im Sinne der Formel:

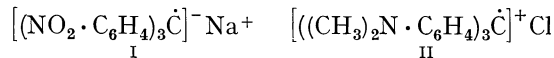


als heteropolar betrachtet wird.

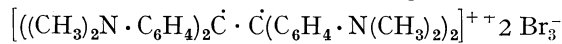
Die intensive, tiefviolett-schwarze Farbe des Tetraphenyl-zyklo-pentadienons, die mit der Struktur I kaum zu vereinigen ist, erklärt WIZINGER dadurch,



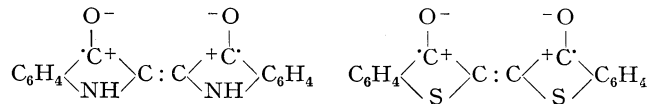
daß infolge der Gegenwart der amphoteren Phenylauxochrome ein Dipol mit einem koordinativ ungesättigten Kohlenstoffatom entstanden ist entsprechend dem Schema II. Führt man andererseits in das Triphenylmethan Antiauxochrome wie  $NO_2$ -Gruppen ein, so besteht die Möglichkeit zur Bildung von Anionen, dem tiefvioletten Natriumsalz des Trinitro-triphenylmethans<sup>1)</sup> wird die Komplexformel I zuerteilt, es



erscheint so als Pendant zum Kristallviolett II. Auch die tiefen Farben gewisser Tetraphenyläthanderivate, die wie die Verbindung:



typische Farbstoffe sind, während die Stammsubstanz  $(C_6H_5)_2CBr \cdot CBr(C_6H_5)_2$  im Sichtbaren kaum absorbieren würde, sind unter den gegebenen Gesichtspunkten verständlich. Schließlich wurden auch Indigo und Thioindigo als Dipol-Karbonylverbindungen aufgefaßt:



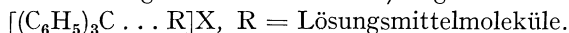
nachdem schon früher LIFSCHITZ<sup>2)</sup> gezeigt, daß Indigo ein typisches Farbsalzspektrum gibt und eine ähnliche Formel aufgestellt hatte.

Alle bisherigen Erklärungsversuche erlauben zwar eine befriedigende Systematik auf dem Gebiete der Halochromverbindungen, können aber kaum als Chromophortheorie im eigentlichen Sinne bezeichnet werden, da eine Deutung des Absorptionsmechanismus im Sinne der Elektronentheorie überhaupt nicht versucht wird. LIFSCHITZ<sup>2)</sup> hat darauf hingewiesen, daß der Karboniumkohlenstoff in den Verbindungen, die nach DILTNEY auf das Schema  $[R_3\dot{C}]^+ X'$  zu beziehen sind, überhaupt nicht imstande ist, Absorption im Sichtbaren zu veranlassen, da drei Elektronen durch die Bindung mit den drei aromatischen

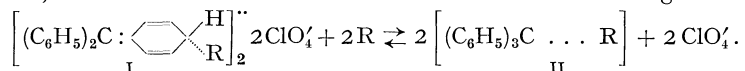
<sup>1)</sup> Über die Spektren dieser Verbindungen sowie einer großen Zahl von einfachen Triphenylmethan-Farbstoffen, die nach der Grenzabsorptionsmethode aufgenommen sind, siehe A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 52, S. 509. 1919.

<sup>2)</sup> J. LIFSCHITZ u. H. LOURIE, Chem. Ber. Bd. 50, S. 897. 1917.

Resten in Anspruch genommen sind und das vierte Elektron mit dem Anion ausgetreten ist, man kann deshalb auch nicht von einer koordinativen Un- gesättigkeit und einer koordinativen Lücke am Methankohlenstoffatom sprechen. Eine völlig andere elektroatomistische Struktur kommt hingegen den freien Radikalen zu, in denen der Kohlenstoff ein freies Valenzelektron übrig hat, dessen Sprünge die Absorption im sichtbaren Spektrum hervorrufen, welch letzteres, wie früher betont, verschieden ist von dem der Karboniumsalze. Nach LIFSCHITZ liegen die Farbverhältnisse bei den sichtbar absorbierenden Derivaten des Triphenylmethans wesentlich komplizierter, als die früheren Autoren angenommen hatten. Zunächst besteht kein Parallelismus zwischen Farbe und Elektrolytcharakter, denn älteren Beobachtungen von MEYER und HANTZSCH<sup>1)</sup> zufolge besitzt die farblose Lösung des Triphenylmethylbromids  $(C_6H_5)_3CBr$  in Pyridin beträchtliches Leitvermögen, das dem Karboniumsalz zugeschrieben wird, das sich allmählich unter Abnahme der Leitfähigkeit in das Pyridiniumsalz umlagert. In diesen farblosen Salzen werden monomolekulare Einlagerungs- verbindungen von etwa folgender Konstitution<sup>2)</sup> angenommen:

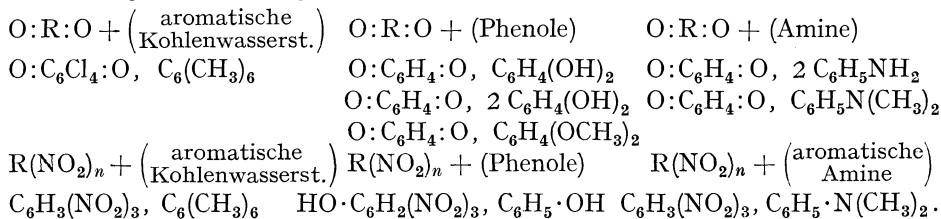


Während aus Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsmessungen gefolgert wird, daß in den Lösungen der farbigen Karboniumsalze ternäre komplexe Elektrolyte I enthalten sind, die mit den farblosen monomolaren Salzen im Gleichgewicht stehen:



Durch diese Annahmen werden die osmotischen und elektrolytischen Verhältnisse sowie die Tatsache erklärt, daß Farbe und Leitvermögen voneinander unabhängig sind. Innerhalb der Karboniumkomplexe sind nach LIFSCHITZ noch Umlagerungen möglich, derart, daß wie in I chinoide bzw. chinoloide Bindungen auftreten.

Auch die Chinhydrone lassen sich in das System der Halochromverbindungen einreihen; ursprünglich verstand man unter Chinhydrone tieffarbige, in Lösung weitgehend in die Komponenten dissoziierte Stoffe, die aus den relativ schwachfarbigen Chinonen und den farblosen ein- bzw. zweiwertigen Phenolen zusammengesetzt sind, die somit eine chinoide und benzoide Komponente enthalten ( $O:C_6H_4:O$ : gelb,  $C_6H_4(OH)_2$ : farblos,  $O:C_6H_4:O, C_6H_4(OH)_2$ , Chinhydrone: schwarzgrün). PFEIFFER<sup>3)</sup> erkannte, daß zur Farbvertiefung die Hydroxylgruppe in der benzoiden Komponente nicht erforderlich ist, sondern daß auch Kohlenwasserstoffe wie Hexamethyl-benzol u. a. sowie alle möglichen Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe mit Chinonen zu tieferfarbigen Additionsverbindungen zusammentreten können. Schließlich läßt sich auch das Chinon durch Nitro- bzw. Poly-nitrokörper ersetzen, so daß hier eine äußerst große Zahl farbiger Verbindungen möglich wird:



<sup>1)</sup> K. H. MEYER u. A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 43, S. 336. 1910; vgl. J. LIFSCHITZ, ebenda Bd. 58, S. 2434. 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 54, S. 2633. 1921.

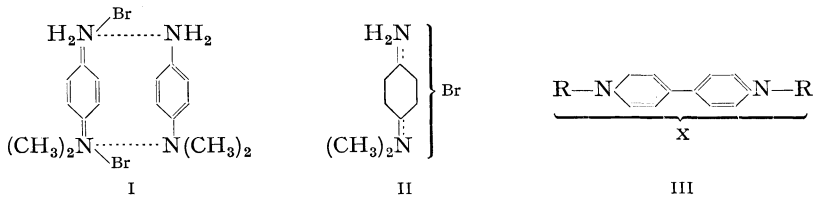
<sup>3)</sup> P. PFEIFFER, Ann. d. Chem. Bd. 404, S. 1. 1914; Bd. 412, S. 253. 1916; siehe besonders P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen. 1922.

Zur Erklärung der Farbvertiefung nimmt PFEIFFER auch hier an, daß infolge der Affinitätsabsättigung zwischen ungesättigten Kohlenstoffatomen der benzoiden Komponente und Sauerstoffatomen der Chinon bzw. Nitrokörper an Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom der letzteren Affinitätsbeträge frei werden, was dem früher erörterten Prinzip zufolge mit einer Farbvertiefung verbunden ist<sup>1)</sup>. Elektronentheoretisch wird diese letzten Endes damit zusammenhängen, daß die Näherung der benzoiden Komponente an den chinoiden bzw. nitroiden Bestandteil des Komplexes eine Deformation der Elektronenbahnen des Kohlenstoffs bzw. Stickstoffs hervorruft.

Substitutionen im Chinhydronmolekül verändern die Farbe, wie PFEIFFER fand, in gesetzmäßiger Weise, so hat Methylierung im Chinonmolekül eine hypochrome Wirkung, Einführung von CH<sub>3</sub>, OR, NR<sub>2</sub> u. a. (R = Alkyl) in die benzoide Komponente wirkt farbvertiefend, den gleichen Effekt hat Einführung von Halogen in den chinoiden Bestandteil des Komplexes.

Im Sinne der vorher dargelegten Auffassung von WEITZ sind die Chinhydrone als Verbindungen eines Kation- mit einem Anionradikal aufzufassen. Im gewöhnlichen Chinhydron ist entsprechend dem Schema unter  $\beta$ ) (s. S. 146) die Hydrochinonkomponente als Kationradikal anzusehen. Damit es zur Ausbildung intensiver Farbe eines Chinhydrons kommt, darf der Ausgleich wieder nicht zu völliger Heteropolarität führen, wozu ein bestimmtes Oxydations- und Reduktionspotential des Anion- und Kationradikals erforderlich ist.

Zu den Chinhydrone wurden früher auch die sog. merichinoiden Salze<sup>2)</sup> gezählt, die man als Komplexe aus je einem Mol chinoidem Diimoniumsalz und benzoidem Diamin ansah; so wurde das bekannte äußerst intensiv farbige Wurstersche Rot früher als komplex folgendermaßen formuliert (s. Formel I):



Nach WEITZ sind diese Verbindungen jedoch monomolekular und als Subsalze der S. 146 erwähnten 2wertigen Kationradikale aufzufassen entsprechend Schema II. Das Anion Br dieser völlig heteropolaren Verbindungen gehört beiden Ammoniumgruppen in gleicher Weise an. In dieser eigenartigen Verteilung einer einfachen Ladung auf zwei Hälften eines Kations, die man sich auch elektronentheoretisch plausibel machen kann, erblickt WEITZ die Ursache der tiefen Farbe dieser Verbindungen<sup>3)</sup>. Derartige Subsalze sind auch bei den S. 145 genannten Dipyridiniumradikalen bekannt (s. Schema III, X bedeutet das beiden Kationen angehörige Anion) und auch hier von äußerst tiefer, die Radikale an Intensität übertreffender Farbe.

## 22. Triphenylmethanfarbstoffe und Salze der Aminoazoverbindungen.

Wie HANTZSCH<sup>4)</sup> fand, besteht eine auffällige Analogie zwischen den Absorptionsspektren der rotviolettten Säuresalze des Aminoazobenzols und den einfachen Fuchsin-salzen. Zum näheren Verständnis muß kurz auf die Spektroskopie der

<sup>1)</sup> Siehe auch J. LIFSCHITZ, Spektroskopie, S. 280.

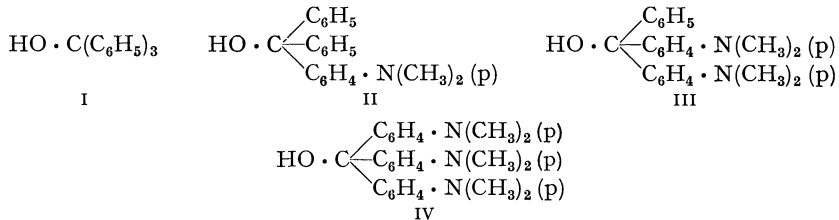
<sup>2)</sup> Siehe bes. R. WILLSTÄTTER und J. PICCARD, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1458. 1908.

<sup>3)</sup> Diese Auffassung hat Berührungspunkte mit der früher S. 73 erwähnten Vorstellung, daß durch nicht vollständig ausgenutzte Valenzkräfte Farbe entstehen kann.

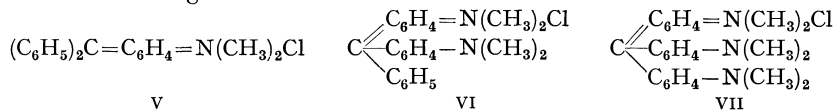
<sup>4)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 46, S. 1537. 1913; Bd. 52, S. 509. 1918.

Farbstoffsalze der Triphenylmethanreihe (a) und der Salze des Aminoazobenzols (b) eingegangen werden.

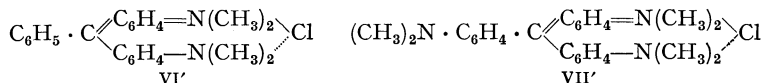
a) Sämtliche Mono-, Di- und Tri-oxy- und -aminoderivate des Triphenylkarbinols sind nach den eingehenden Arbeiten v. BAEYERS farblos:



Farbe tritt auf durch Salzbildung und gleichzeitigen Austritt von Wasser, wobei aus II Fuchsondimethyl-imoniumchlorid V, aus III Malachitgrün VI und aus IV Kristallviolett VII gebildet wird:



Das aus II hervorgehende Fuchsonderivat mit nur einer Aminogruppe hat noch keinen ausgesprochenen Farbsalzcharakter, es besitzt zwar außer drei schwachen Banden im Ultraviolett ein Band im sichtbaren Spektrum bei  $\lambda = 476 \text{ m}\mu$ , letzteres ist jedoch von wesentlich geringerer Intensität als das analoge Band des Malachitgrüns VI, dessen typisches „Farbband“, das sich auch im Brillantgrün und ähnlichen Farbstoffen findet, bei  $\lambda = 613 \text{ m}\mu$  liegt, außer diesem hat der Farbstoff VI noch 3 Banden im Ultraviolett. Die Einführung einer dritten Aminogruppe bringt keine Erhöhung der Intensität des Farbbandes hervor, wohl aber wird dieses um ca. 100 Einheiten ( $1/\lambda$ ) nach kurzen Wellen verschoben. Wir finden hier somit ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der Salzbildung der aliphatischen Mono-, Di- und Trinitromethane (s. S. 140) sowie der Mono-, Di- und Trinitro-triphenylmethane, die eingehend von HANTZSCH und HEIN<sup>1)</sup> studiert sind. Zur formalen Deutung dieser Erscheinungen nahm HANTZSCH zunächst an, daß die Verbindung V mit einer einzigen Aminogruppe ein einfaches chinoides farbiges Salz darstellt, daß hingegen die eigentlichen Farbstoffsalze VI und VII analog den erwähnten Nitroverbindungen „konjugiert chinoides“ Salze sind entsprechend den folgenden Schematen VI' und VII'



Formeln, die später zu Komplexformeln umgestaltet wurden (s. S. 151 u. 152).

Zum Verständnis der Natur der den Farbsalzen VI und VII zugrunde liegenden Farbbasen ist eine Untersuchung von HANTZSCH und OSSWALD<sup>2)</sup> wichtig; sie erkannten, daß die in den Formeln III und IV dargestellten Karbinole, die den eigentlichen Farbbasen entsprechen, Pseudobasen<sup>3)</sup> sind, d. h. elektrisch neutrale farblose Hydroxylverbindungen, die aus den eigentlichen Farbbasen durch intramolekulare Umlagerung<sup>4)</sup> hervorgehen. Die etwa aus VII durch

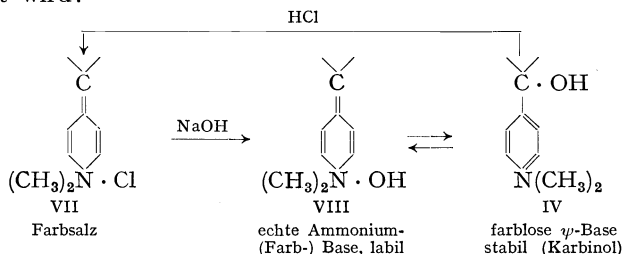
<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. F. HEIN, Chem. Ber. Bd. 52, S. 493. 1919.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH u. W. OSSWALD, Chem. Ber. Bd. 33, S. 278. 1900.

<sup>3)</sup> Zur Natur der Pseudobasen s. H. DECKER, Chem. Ber. Bd. 25, S. 3327. 1893; Journ. prakt. Chem. (2) Bd. 47, S. 223. 1893; Chem. Ber. Bd. 35, S. 2589. 1902.

<sup>4)</sup> Über die Dynamik derartiger Vorgänge s. W. J. MÜLLER, Chem. Ber. Bd. 43, S. 2609. 1910.

Alkali entstehende Farbbase VIII geht in Lösung allmählich in die Pseudobase IV über, aus der schließlich durch Säuren das ursprüngliche Farbsalz zurückgebildet wird:

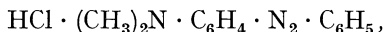


Das in Lösung zwischen IV und VIII bestehende Gleichgewicht liegt fast vollständig auf der Seite des Karbinols.

Mit Bezug auf die Schemata VI' und VII' ist noch zu bemerken, daß diese und ähnliche Formulierungen über den Bau der Farbstoffspektren<sup>1)</sup> kaum etwas aussagen können, auch ist es nicht möglich, auf Grund derselben die zweifellos vorhandenen Unterschiede in den Spektren der di- und triamidierten Triphenylmethansalze VI und VII irgendwie befriedigend zu deuten. Die Unsicherheit auf diesem Gebiete erhellt auch daraus, daß von mehreren Seiten andere Erklärungsversuche unternommen sind, so von KAUFFMANN<sup>2)</sup> auf Grund seiner Theorie der Valenzsplitterung, von KEHRMANN<sup>3)</sup>, DILTHEY u. a. Es gilt hier wie in anderen Fällen die Erfahrung, daß Konstitutionsformeln der heutigen Art überhaupt ungeeignet sind, das physikalische Verhalten eines chemischen Systems umfassend zu beschreiben.

b) Die Salze des Aminoazobenzols und verwandter Verbindungen wie  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  u. a. existieren nach HANTZSCH<sup>4)</sup> in drei auch in Lösung verschiedenen Formen:

1. eine meist gelbe, besonders in den quartären Salzen wie  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  stabilisierte Form<sup>5)</sup>;
2. eine gelbe bis orange Form, die sich spektroskopisch von 1. wesentlich unterscheidet: während die quartären Salze azobenzolähnlich absorbieren (siehe Abb. 43), liegt das Band bei den gelben, meist sehr unbeständigen Salzen, wie dem Azetat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , zwar bei kürzeren Wellen, ist aber wesentlich intensiver;
3. eine rote meist stabile Form, z. B. das bekannte Chlorhydrat:



dessen charakteristisches Band wesentlich nach längeren Wellen verschoben ist (s. Abb. 43). Auf Grund der hinsichtlich der Intensität ähnlichen Absorption nimmt HANTZSCH bei den Formen 2.<sup>6)</sup> und 3. chinoiden Konstitution an und erklärt ihre Isomerie als eine Valenzisomerie.

Die eingangs erwähnte, zunächst sehr auffällige spektrale Ähnlichkeit zwischen den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe und den stabilen Säuresalzen des Aminoazobenzols, die sich z. B. in den Abb. 44 dargestellten Grenzabsorp-

<sup>1)</sup> Grenzabsorptionsspektren einer größeren Zahl von Farbstoffen der Triphenylmethanreihen s. bei A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 52, S. 509. 1919.

<sup>2)</sup> H. KAUFFMANN, Chem. Ber. Bd. 46, S. 3802. 1913; ferner Valenzlehre.

<sup>3)</sup> F. KEHRMANN, Helv. Chim. Acta Bd. 7, S. 1057. 1924.

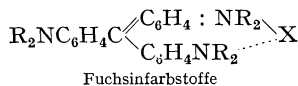
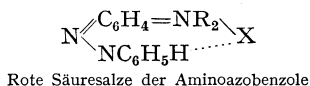
<sup>4)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 52, S. 509. 1919; Bd. 48, S. 167. 1915.

<sup>5)</sup> Siehe besonders D. VORLÄNDER, Chem. Ber. Bd. 36, S. 1485. 1905.

<sup>6)</sup> Vgl. hierzu die Auffassung von THIEL über die Konstitution der gelben Form des Helianthins, d. h. der Sulfosäure des Dimethylamido-azobenzols (S. 158).

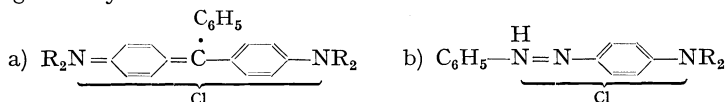


tionskurven des Dimethylamino-azobenzol-chlorhydrats und des Fuchsins zeigt, wird nun im Sinne der Auffassung HANTZSCHS bis zu einem gewissen Grade verständlich, wenn man die Chinoidformeln für die Säuresalze des Aminoazobenzols zu Konjunktionsformeln erweitert:



Selbstverständlich können diese Analogien auch durch irgendeine der Komplexformeln symbolisch dargestellt werden.

Nach WEITZ<sup>1)</sup> läßt sich dem S. 154 erörterten Prinzip zufolge die intensive Farbe der Farbsalze der Triphenylmethanreihe sowie der Aminoazoverbindungen durch folgende Symbole erklären:



Im Gegensatz zu den früher behandelten Fällen befinden sich die beiden stickstoffhaltigen Reste  $\text{NR}_2$  bzw.  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  und  $\text{NR}_2$  zwischen einer ungeradzähligen

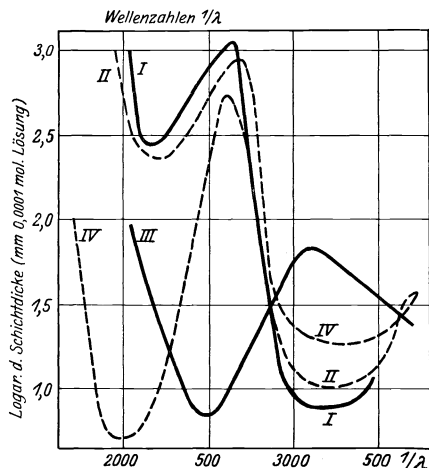


Abb. 43.

- I.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_5$   
 II.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{X}$  azoides Salz  
 III.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HC}_2\text{H}_5\text{O}_2$  gelbes Salz  
 IV.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$  rotes Salz

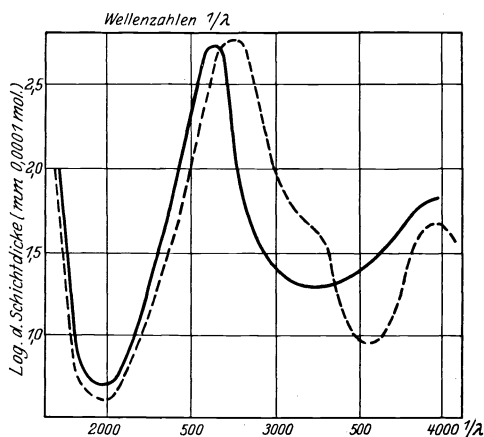


Abb. 44.

- Dimethylamino-azobenzol i. verd. HCl  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$   
 - - - Fuchsin in verd. HCl  
 $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH}_2\text{Cl}$

Reihe einfach und doppelt gebundener C (bzw. C—N) Atome, bei a 9, bei b 5. Danach sind die heteropolaren Verbindungen als Subsalze aufzufassen, das Anion Cl gehört wieder beiden kationischen Gruppen an.

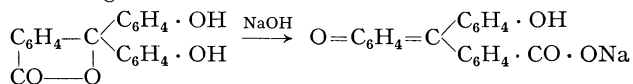
**23. Zur Theorie der Indikatoren.** Es war naheliegend, daß die neueren Ansichten über die Konstitution der Farbstoffe auch die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Indikatoren beeinflussen würden. Nach OSTWALD<sup>2)</sup>, dem Begründer der Theorie der Indikatoren, sind diese Farbstoffe bzw. farbige Elektrolyte von schwach saurem oder schwach basischem Charakter,

<sup>1)</sup> E. WEITZ, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 538. 1928.

<sup>2)</sup> W. OSTWALD, ZS. f. phys. Chem. Bd. 9, S. 579. 1892; Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, S. 104. 1894.

die bei der Salzbildung eine auffällige Änderung ihrer Farbe erleiden. Phenolphthalein ist als undissoziierte Wasserstoffverbindung farblos, sein auf Zusatz von Alkali entstehendes Anion ist intensiv rot.

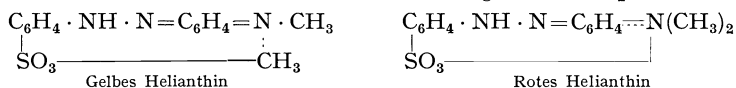
Nun hat schon STIEGLITZ<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß der Farbumschlag bei Indikatoren nicht auf bloße Ionenbildung zurückzuführen sei, sondern daß das diskontinuierliche Auftreten von Farbe mit molekularen Umlagerungen ursächlich zusammenhängen müsse. Den Farbumschlag des Phenolphthaleins formuliert STIEGLITZ in folgender Weise:



Die gleichen Schlüsse zog HANTZSCH<sup>2)</sup> aus seinen Versuchen über die Umlagerung bei Salzbildung der Nitrophenole<sup>2)</sup>. Aus der Existenz farbiger und farbloser Nitrophenolester wurde gefolgert, daß das Auftreten von Farbe bei der Salzbildung des besonders einfach gebauten Indikators p-Nitrophenol  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$  nicht mit seiner elektrolytischen Dissoziation in genetischem Zusammenhange stehen könne; die Ionenbildung ist nicht die primäre Ursache der Farbigkeit, sondern die mit der Einführung des stark elektropositiven Alkalimetalls erfolgende Umlagerung einer farblosen in eine farbige, etwa chinoid gebaute Salzform.

Eine ähnliche Auffassung ist auch von VORLÄNDER<sup>3)</sup> hinsichtlich der Farbänderung des Aminoazobenzols durch Säuren geltend gemacht worden. Auf die sehr umfangreiche chemische Seite des Problems kann hier nur hingewiesen werden<sup>4)</sup>; aus der großen Zahl der Indikatoren sollen an einem charakteristischen Azoidikator, nämlich Methylorange (Helianthin), die Farbverhältnisse etwas eingehender erörtert werden. Wie bei den Aminoazobenzolen (S. 156) läßt sich auch bei dem gewöhnlichen Helianthin (Säure des Indikators Methylorange:  $\text{NaO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  (p)) außer der roten stabilen Form (Helianthin  $\alpha$ ) noch die Existenz einer labilen gelben Form (Helianthin  $\beta$ ) wahrscheinlich machen<sup>5)</sup>; bei dem aus Dimethyl-o-toluidin dargestellten Helianthin ist die gelbe Form die stabile, die rote die labile. Eine weitere auch bei den Aminoazobenzolen vorhandene fast schwarze Form des gewöhnlichen Helianthins soll nur im festen Zustande vorkommen.

Diese Chromoisomerie des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Helianthins führt HANTZSCH auf Grund ihrer Spektren auf Valenzisomerie zurück im Sinne folgender komplizierter Formeln:



deren wesentlicher Inhalt darin besteht, daß beide Isomere chinoide Struktur besitzen sollen.

Zu einer anderen Auffassung ist THIEL<sup>6)</sup> gelangt, der durch exakten spektral-photometrischen Vergleich wäßriger Lösungen der gelben Form des Helianthin-indikators mit Verbindungen von unzweifelhafter Azostruktur im sichtbaren Spektrum feststellte, daß auch dem  $\beta$ -Helianthin azoide Struktur zukommen müsse.

<sup>1)</sup> J. STIEGLITZ, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 25, S. 112. 1903; s. auch R. KREMANN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 33, S. 87. 1903; G. BREDIG, ebenda Bd. 34, S. 202. 1903.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH u. H. GORKE, Chem. Ber. Bd. 39, S. 1073. 1906.

<sup>3)</sup> D. VORLÄNDER, Chem. Ber. Bd. 36, S. 1485. 1903.

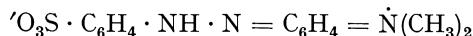
<sup>4)</sup> Siehe z. B. F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie, S. 413. 1924.

<sup>5)</sup> A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 48, S. 167. 1915; s. auch Bd. 48, S. 158. 1915 (isomere Kongofarbstoffsäuren).

<sup>6)</sup> A. THIEL, A. DASSLER u. F. WÜLFKEN, Über Azoidikatoren. Fortschritte der Chemie, Physik und Physikal. Chemie, Bd. XVIII, H. 3; A. THIEL u. A. DASSLER, Chem. Ber. Bd. 56, S. 1667. 1923.

In elektrochemischer Beziehung ist Helianthin ein amphoterer Elektrolyt; nach der Theorie derselben von BJERRUM<sup>1)</sup> sind die Neutralformen gewisser (meist aliphatischer) Ampholyte größtenteils als „Zwitterionenform“ (Dipolform), für Helianthin:  $\text{NH}_3 \cdot \text{R} \cdot \text{SO}_3^-$  vorhanden neben den Ionen  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  und  $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{SO}_3^-$ ; bisweilen ist auch noch die Neutralform  $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  zu berücksichtigen. Durch Löslichkeitsmessungen des Helianthins nach der Methode von MICHAELIS<sup>2)</sup> bei verschiedenem  $p_{\text{H}}$  der Lösung in Verbindung mit optischen Messungen (Bestimmung der Absorptionskurven  $f(\epsilon, \lambda)$  ebenfalls bei verschiedenem  $p_{\text{H}}$ ) konnte THIEL den Zustand der Helianthinlösungen eindeutig bestimmen. Der Ampholyt ist eine sehr schwache Base; die elektrochemischen Konstanten (in der OSTWALDSchen Definition) sind  $k_a = 10^{-3,37}$  und  $k_b = 10^{-13,9}$ ; für  $p_{\text{H}} = 3,37$ , wo die Konzentration des Kations  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  noch zu vernachlässigen ist, besteht dem Massenwirkungsgesetz zufolge der Indikator zur Hälfte aus Anion (gelb) und Neutralform. Weiter zeigte die optische Messung, daß die Umschlagsmitte, je 50% gelbe und rote Form ebenfalls bei  $p_{\text{H}} = 3,37$  liegt, woraus zu folgern ist, daß die chinoide Neutralform rot ist, und daß für diese die Form  $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  nicht in Betracht kommt. Nun zeigt der Verlauf der  $\epsilon$ - $\lambda$ -Kurven für verschiedene  $p_{\text{H}}$ -Werte, daß bei steigenden  $\text{H}^+$ -Konzentrationen sich lediglich die Menge des roten Farbstoffs durch Bildung des Kations  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  auf Kosten der gelben azoiden Komponente vermehrt. Wie nämlich schon WEIGERT<sup>3)</sup> feststellte, gehen die verschiedenen  $\epsilon$ - $\lambda$ -Kurven sämtlich durch einen Punkt, dessen Wellenlänge von ihm zu  $469 \text{ m}\mu$ , von THIEL zu  $472 \text{ m}\mu$  bestimmt wurde. Ein derartiger Kurvenverlauf ist aber nach WEIGERT im allgemeinen nur dann möglich, wenn bei konstanter Gesamtmenge zwei und nur zwei Stoffe ihre Konzentration ändern. Danach muß das Kation die gleiche chinoide Struktur besitzen wie die Neutralform.

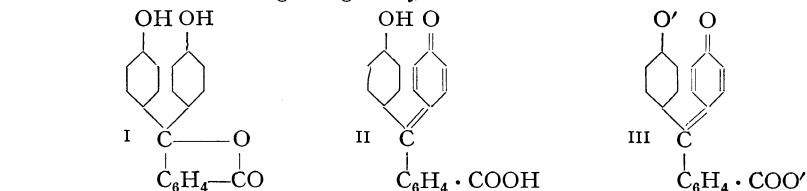
Der Vorgang bei der Titration von alkalisch auf sauer dürfte demnach in folgendem bestehen: Das aus dem gelben Natriumsalz entstehende gelbe azoide Helianthin setzt sich mit der roten chinoiden Zwitterionenform, etwa:



ins Gleichgewicht, durch Vergrößerung der Wasserstoffionenkonzentration werden aus der Neutralform wachsende Mengen des gleichfarbigen roten Kations:  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \dot{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$  gebildet.

Von THIEL und Mitarbeitern sind die Absorptionskurven vieler Azoindikatoren vom Typus des Helianthins im sichtbaren Gebiet insbesondere für die Zwecke der Indikatorenkunde gemessen.

Eine sehr ausgedehnte Literatur existiert ferner über die Indikatoren der Phthaleinreihe, dessen wichtigster Vertreter das Phenolphthalein ist. Es ist festgestellt, daß bei der Salzbildung desselben das Auftreten der intensiv roten Farbe mit der Umwandlung einer lactoiden Form I in eine chinoide II zusammenhängt, die beide zweibasische Säuren darstellen. Durch die Annahme einer einfachen chinoiden Umlagerung ist jedoch



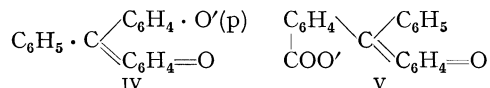
<sup>1)</sup> N. BJERRUM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 104, S. 147. 1923.

<sup>2)</sup> L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl. 1922.

<sup>3)</sup> F. WEIGERT, Chem. Ber. Bd. 49, S. 1496. 1916.

der intensive Farbeffekt nicht zu erklären<sup>1)</sup>. Wie besonders ACREE<sup>2)</sup> hervor-gehoben hat, ist an der Hervorrufung der typischen roten Farbe noch die Salz-bildung an der Phenolgruppe beteiligt, so daß man als Träger der Farbe im Sinne dieser Chinon-Phenolattheorie das zweiwertige Anion III anzusehen hat.

Diese Ansicht geht zum Teil schon auf BAEYER zurück, der u. a. darauf hinwies, daß das in organischen Medien gelb lösliche Benzaurin in Alkalien sich rot löst (IV) und ein ähnliches Absorptionsband zeigt wie alkalisches Phenol-phthalein, während p-Oxydiphenylphthalid sich nur mit gelber Farbe in Alkalien



löst (V), hier fehlt die dissoziierte Phenolgruppe  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}'$ , die in IV vorhanden ist. Die Anschauung von ACREE hat durch THIEL<sup>3)</sup> und VOGT<sup>4)</sup> eine wesentliche Stütze erfahren. Durch vergleichende Absorptionsmessungen an Halogen-derivaten des Phenolphthaleins zeigen sie, daß sich der Chinonring und der dissoziierte Phenolrest im Farbsalz in ihren Zuständen wesentlich nähern, und daß man auf diesem Wege wieder Anschluß an die PFEIFFERSchen Vorstellungen erhält, nach denen auch in den Phthaleinsalzen als Chromophor das ungesättigte Zentralkohlenstoffatom wirksam ist. Über die Spektren des Phenolphthaleins und seiner Salze siehe u. a. die Arbeiten von ORNDORFF<sup>5)</sup>, VOGT u. a.

Zur Beurteilung der Farbänderungen der Indikatoren ist noch die Beobachtung wichtig, daß die Absorption gewisser farbiger Elektrolyte schon durch bloßen Zusatz von Neutralsalzen in auffälliger Weise geändert werden kann (s. S. 56). Die einfachste Erklärung dieser Effekte ist nach FAJANS die Annahme von Ionendeformation. Da alle Indikatorionen komplizierten Bau aufweisen, ist gerade bei ihnen in der Umgebung anderer Ionen die Berücksichtigung rein elektrostatischer Wirkungen (neben chemischen Veränderungen, wie Um-lagerungen) naheliegend, insbesondere zur Erklärung des sog. Salzeffektes<sup>6)</sup> einer für den Indikator spezifischen Eigenschaft, daß nämlich bei unverän-derter H<sup>-</sup>Konzentration Neutralsalze in bestimmter Konzentration merkliche Farbänderungen hervorzurufen vermögen. Für den Salzfehler scheinen 2 Fak-toren in Frage zu kommen: 1. die Verschiebung der Gleichgewichtsformen durch das zugesetzte Salz, 2. der Einfluß des letzteren auf die Farbe des völlig um-gelagerten Indikators, der nach Versuchen von v. HALBAN und EBERT sowie SCHEIBE sichergestellt ist (vgl. S. 52).

Auf die spezielle Indikatorenlehre kann hier nicht eingegangen werden, hierfür seien außer den schon erwähnten Arbeiten noch folgende Schriften über das Gesamtgebiet der Indikatoren genannt:

N. BJERRUM, Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen; Sammlung chemischer und chem. technischer Vorträge, Bd. 21. 1914; W. M. CLARK

<sup>1)</sup> S. u. a. R. WEGSCHEIDER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 14, S. 510. 1908; Bd. 17, S. 407. 1911; L. R. FRESSENIUS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 80, S. 499. 1912; L. ROSENSTEIN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 34, S. 1117. 1912; R. MEYER u. O. SPENGLER, Chem. Ber. Bd. 38, S. 1318. 1905.

<sup>2)</sup> S. F. ACREE u. Mitarbeiter, Amer. Chem. Journ. Bd. 39, S. 528, 649, 789. 1908; Bd. 42, S. 115. 1909; R. T. BIRGE u. S. F. ACREE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 1031. 1919; H. E. HOVE u. K. T. GIBSON, Phys. Rev. Bd. 10, S. 776. 1918.

<sup>3)</sup> A. THIEL, ZS. f. phys. Chem. Bd. 100, S. 479. 1922.

<sup>4)</sup> E. VOGT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 101. 1928.

<sup>5)</sup> W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS u. S. A. Mc NULTY, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 1994. 1926.

<sup>6)</sup> S. z. B. J. E. BRÖNSTED, Journ. chem. soc. Bd. 119, S. 574. 1921; H. v. HALBAN u. L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 112, S. 352. 1924.

Determination of hydrogenions. 1923; J. M. KOLTHOFF, Gebrauch von Farb-indikatoren. 1921; A. THIEL, Stand der Indikatorenfrage. Sammlung chemischer und chem. technischer Vorträge, Bd. 16. 1911.

**24. Anwendungen der Absorptionsspektroskopie.** Abschließend sind noch einige Anwendungen der Absorptionsspektroskopie der Lösungen zu erwähnen.

1. Eine für die Zwecke der Chemie besonders wichtige Anwendungsmöglichkeit ist die zur Bestimmung der chemischen Konstitution, sie verspricht besonders auf organisch-chemischem Gebiete eindeutige Resultate.

a) Die Aufgabe, zu untersuchen, ob einer vorliegenden organischen Verbindung eine bestimmte, durch eine Strukturformel zu symbolisierende Konstitution zukommt, wird von komplizierten Fällen abgesehen, immer dadurch lösbar sein, daß es möglich ist, die experimentell gefundene Extinktionskurve mit derjenigen zu vergleichen, die auf Grund der den verschiedenen Chromophoren zukommenden Absorptionsmaxima und Intensitäten in erster Annäherung aufzustellen ist, wobei die früher erörterten gegenseitigen Beeinflussungen verschiedener Chromophore zu berücksichtigen sind<sup>1)</sup>; im allgemeinen wird man sich dabei auf das leicht zugängliche Gebiet zwischen 800 und 200 m $\mu$  beschränken<sup>2)</sup>. Besonders einfach ist die Identifizierung gewisser „selbständiger“ Chromophore (s. S. 89), wie der Nitrosogruppe, die in Bindung an Kohlenstoff immer blaue oder grüne Verbindungen entstehen läßt. Die Gruppierungen C·N:O und C·O·N:O sowie CH·N:O und C:N·OH sind spektroskopisch stets leicht zu unterscheiden.

Für die Anwendung der Methode sind noch folgende schon früher erwähnte Regeln zu beachten:

Alkylierung einer Carboxylgruppe oder einer an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppe: CO·OH  $\rightarrow$  CO·OR, C·OH  $\rightarrow$  C·OR verändert bei sonstiger konstitutiver Unveränderlichkeit das Spektrum nur unwesentlich.

Auch Substitution von Wasserstoffatomen der Aminogruppe durch Alkyle ruft zwar stets eine mehr oder weniger große Verschiebung des Absorptionsspektrums hervor, ändert aber nicht prinzipiell den Charakter des Spektrums.

Salzbildung an der Aminogruppe R·NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  R·NH<sub>2</sub>·HCl wirkt hypsochrom, besonders wenn diese mit einem aromatischen Rest verknüpft ist; den gleichen Effekt hat in der Regel Salzbildung bei Carboxylverbindungen CO·OH  $\rightarrow$  CO·O' (falls man wie bei den Alkalisalzen von der Eigenabsorption des Metalls absehen kann und das langwellige Ultraviolett berücksichtigt).

Fast durchweg gilt der Satz, daß Substitution von Wasserstoffatomen in der Seitenkette durch andere Gruppen OH, NH<sub>2</sub>, Cl, Br: z. B. R·CH<sub>2</sub>·COOH,  $\rightarrow$  R·CH(OH)COOH; R·CH<sub>2</sub>·X  $\rightarrow$  R·CH(NH<sub>2</sub>)X (R aromatischer Rest, X beliebige Gruppe) die Absorption im langwelligen Ultraviolett nur wenig ändert.

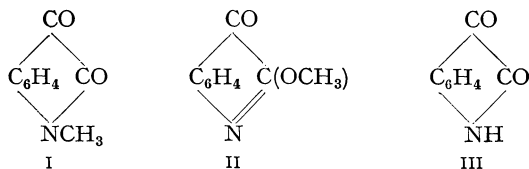
Dieser von HARTLEY begründeten, auf dem Analogieprinzip basierenden Methode liegt (entsprechend anderen physiko-chemischen Methoden zur Konstitutionsbestimmung) die genügend begründete Annahme zugrunde, daß chemisch ähnliche Verbindungen auch ähnliche Absorptionsspektren besitzen. — Um einige praktische Anwendungen zu geben, sei erwähnt, daß man nach HARTLEY<sup>3)</sup> bisweilen die Konstitution tautomer reagierender Verbindungen

<sup>1)</sup> S. besonders V. HENRI, Photochimie, S. 163 ff., wo für eine Reihe von Chromophoren die charakteristischen Daten ( $\lambda$ ,  $\epsilon$ ) zusammengestellt sind.

<sup>2)</sup> Eine Ausdehnung der Messungen auf kürzere Wellen ist allerdings häufig äußerst wichtig.

<sup>3)</sup> W. N. HARTLEY, Journ. chem. soc. Bd. 77, S. 839. 1900; s. auch H. KAYSER, Spektroskopie, Bd. III, S. 205. 1905.

mit den Atomgruppierungen  $\cdot\text{C}:\text{O}\cdot\text{NH}$  oder  $\cdot\text{C}:\text{O}\cdot\text{CH}_2$  dadurch ermitteln kann, daß man ihre Schwingungskurven mit denen der isomeren Alkylverbindungen  $\cdot\text{C}:\text{O}\cdot\text{NCH}_3$  und  $\cdot\text{C}(\text{OCH}_3):\text{N}$  bzw.  $\cdot(\text{C}:\text{O})\cdot\text{CHCH}_3$  und  $\cdot\text{C}(\text{OCH}_3):\text{CH}$  vergleicht. So fand er, daß die Grenzabsorptionskurve des Isatins mit der des Stickstoffesters I, nicht aber mit der des Sauerstoffesters II große Ähnlichkeit aufweist, woraus für Isatin



die Konstitution III folgt.

Auf Grund der spektralen Beziehungen zwischen den Aminosäuren und ihren Estern bzw. Salzen läßt sich entscheiden, ob die Verbindungen die unveränderte Karboxylgruppe enthalten; so zeigen z. B. Dimethylantranilsäure und ihr Ester wesentlich verschiedene Absorptionskurven, woraus für die Säure eine betainartige Konstitution folgt (vgl. S. 126); Analoges gilt für die Mehrzahl der aliphatischen Aminosäuren aus dem absorptiometrischen Verhalten der Salze und Säuren<sup>1)</sup>.

Da sich diese Methode auf Analogieschlüssen aufbaut, ist sie mit gewisser Vorsicht zu verwenden; zweckmäßig soll sie in Kontakt mit anderen physiko-chemischen Methoden, z. B. der Messung der Molrefraktion oder rein chemischen Methoden der Konstitutionsbestimmung bleiben. Als Beispiel möge der schon früher erwähnte Einfluß eines orthoständigen Methyls auf die Absorption der dialkylierten Aniline, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , genannt werden (s. S. 122). Dem Hypsochromeffekt der Methylgruppe geht parallel eine Abnahme der Molrefraktion, wie aus einigen Zahlen für Dimethylanilin und Homologe zu ersehen ist<sup>2)</sup>:

Tabelle 15.

		$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$	
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	ber.	40,48	41,01	42,96	2,24	(anomale Abs.)
	gef.	40,46	40,87	42,93	2,47	
$\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .	ber.	45,08	45,62	45,67	2,59	
	gef.	44,25	44,62	46,37	2,12	
ortho . . . . .	„	45,25	45,68	47,88	2,63	
meta . . . . .	„	45,27	45,68	47,98	2,71	
para . . . . .	„					

Der anomale Effekt in Absorption und Refraktion kann befriedigend durch die Annahme erklärt werden, daß die Lockerung der Elektronen der Benzolkohlenstoffatome im Dimethylanilin durch die Substitution in o-Stellung<sup>3)</sup> verringert ist.

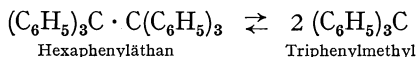
Aus der Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes lassen sich Schlüsse auf Vorgänge in der Lösung ziehen, die mit einer Änderung der Molekülzahl verbunden sind (Dissoziationsvorgänge u. a.). Bei Elektrolytlösungen sind die Deutungen der Abweichungen vom genannten Gesetz bisweilen schwierig wegen des größeren Einflusses der stets vorhandenen Feldwirkungen; einfacher liegen

<sup>1)</sup> H. LEY u. B. ARENDS, Chem. Ber. Bd. 61, S. 212. 1928.

<sup>2)</sup> Siehe H. LEY u. G. PFEIFFER, Chem. Ber. Bd. 54, S. 363. 1921.

<sup>3)</sup> Ähnlich dem Methyl wirken andere Gruppen, wie  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , Cl; es handelt sich wahrscheinlich um sterische Effekte.

die Verhältnisse in Lösungen von Nichtelektrolyten, so läßt sich nach PICCARD<sup>1)</sup> der Nachweis der Radikaldissoziation, z. B.:



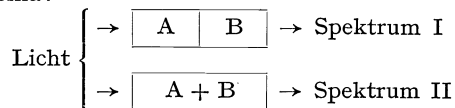
aus der Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes in den Lösungen erbringen.

Von zusammenfassenden Untersuchungen über die Spektroskopie physiologisch wichtiger Stoffklassen sind u. a. folgende neuere Arbeiten zu nennen:

P. STEINER, Etude spectrographique des alcaloides végétaux. Bull. Soc. Chim. Biol. Bd. 6. 1924; P. STEINER, Alkaloide der Isochinolingruppe. C. R. Bd. 175, S. 1146. 1922; Bd. 176, S. 1379. 1923; M. GOMPEL u. V. HENRI, Morphingruppe, ebenda Bd. 157, S. 1422. 1913; Atropingruppe, ebenda Bd. 156, S. 1541. 1913; H. FISCHER, Ultraviolette Absorptionsspektren der Chinaalkaloide. Physikalische Chemie in der gerichtlichen Medizin. Zürich 1925; J. J. DOBBIE u. J. J. FOX, Konstitution der Piperine, von Nikotin, Kokain, Atropin, Hyoszyamin. Journ. chem. soc. Bd. 103, S. 1193. 1913. Die ältere Literatur siehe bei H. KAYSER, Spektroskopie, Bd. III.

b) Auch auf anorganischem Gebiet läßt sich, wie die Ausführungen in Ziff. 2 bis 7 gezeigt haben, die Absorptionsspektroskopie zur Aufklärung von Konstitutionsfragen verwenden<sup>2)</sup>; besonders durchsichtig sind die Verhältnisse in der Regel auf dem Komplexgebiete (im engeren Sinne WERNERS). Da die Farbe der Komplexe  $[\text{Me}^n\text{R}_m]\text{X}_n$  weitgehend von der Natur der Ionen in der Außensphäre unabhängig ist, lassen sich, wie früher entwickelt wurde, chemische Änderungen in der Innensphäre des Komplexes bisweilen optisch leicht feststellen.

Zum Nachweis der Tatsache, ob zwei Stoffe *A* und *B* (etwa 2 Salze) in Lösung miteinander in Reaktion treten (etwa unter Bildung von Komplexsalzen  $A_nB_m$ ), kann man sich nach dem Vorgange von BYK<sup>3)</sup> und besonders von SCHAEFER<sup>4)</sup> einer optischen Differenzmethode bedienen nach folgendem selbstverständlichen Schema:



Bei I sind die getrennten Lösungen der beiden Stoffe hintereinander geschaltet, bei II geht der Lichtstrahl durch das Lösungsgemisch. Wenn die Spektren identisch sind, hat offenbar keine Reaktion zwischen *A* und *B* stattgefunden, während sich aus der Differenz der Absorptionskurven Schlüsse auf die stattgehabte Reaktion ableiten lassen.

Schließlich ist es auch möglich, mit Hilfe genauer Extinktionsmessungen die Zusammensetzung des Komplexes  $A_nB_m$  sowie die Dissoziationskonstante *k* desselben entsprechend der Beziehung  $k = [\text{A}]^n[\text{B}]^m/[\text{A}_n\text{B}_m]$  zu ermitteln. Da es sich hier in der Regel um Messungen der relativen Änderungen der Absorption von Lösungen der Komponenten handelt und die Absorption der dissoziierenden Verbindung nicht direkt ermittelt wird, muß an die Genauigkeit der Methode hohe Anforderung gestellt werden; die Fehler in der Messung der Extinktion müssen unter 0,5% bleiben, hierzu eignet sich nach v. HALBAN besonders die

<sup>1)</sup> J. PICCARD, Ann. d. Chem. Bd. 381, S. 347. 1911; Chem. Ber. Bd. 56, S. 2253. 1923; s. auch H. LEY, Farbe und Konstitution, S. 61.

<sup>2)</sup> S. hierzu besonders die Arbeiten von K. SCHAEFER, u. a. ZS. f. angew. Chem. Bd. 33, Aufsatzteil S. 25. 1920.

<sup>3)</sup> A. BYK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 61, S. 1. 1908; Bd. 68, S. 323. 1910.

<sup>4)</sup> K. SCHAEFER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 104, S. 216. 1918.

lichtelektrische Methode. Nach dieser haben v. HALBAN und ZIMPELMANN<sup>1)</sup> die Dissoziationskonstanten organischer Molekülverbindungen vom Typus des Anthrazenpikrats gemessen und aus den  $k$ -Werten bei verschiedenen Temperaturen die Dissoziationswärmen der Komplexe abgeleitet. Spektrographische Untersuchungen über die Messung der Zusammensetzung und Zerfallskonstanten von Komplexsalzen aus zwei Einzelsalzen, wobei besonders Komplexe des Quecksilbers und Kadmiums berücksichtigt wurden, s. bei JOB<sup>2)</sup> und SHIBATA<sup>3)</sup> und Mitarbeitern.

2. Seit langem bekannt ist die Verwendung der Absorptionsspektroskopie als analytisches Hilfsmittel zum schnellen Nachweis bzw. zur quantitativen Ermittlung bestimmter chemischer Individuen, insbesondere von Farbstoffen<sup>4)</sup>, der bunten seltenen Erden, von Magnesium und Aluminium durch die charakteristischen Spektren ihrer Komplexe mit Purpurin- und Alkannafarbstoff<sup>5)</sup>. Durch ihre intensiven Absorptionsbanden im Ultraviolett lassen sich äußerst kleine Mengen Benzol, weniger als 0,001%, in nichtabsorbierenden Lösungen wie Alkohol nachweisen und bestimmen<sup>6)</sup>, ferner Nitrat- neben Nitrition quantitativ ermitteln<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> H. v. HALBAN u. E. ZIMPELMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 117, S. 461. 1925.

<sup>2)</sup> P. JOB, C. R. Bd. 180, S. 928, 1108, 1932. 1925.

<sup>3)</sup> Y. SHIBATA, T. INOUE u. Y. NAKATSUKA, Jap. Journ. Chem. Bd. 1, S. 1. 1922; Y. SHIBATA u. T. INOUE, ebenda Bd. 2, S. 109. 1926; T. INOUE, ebenda Bd. 3, S. 131, 147. 1928.

<sup>4)</sup> S. u. a. J. FORMANEK u. J. KNOP, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Berlin: Julius Springer; s. ferner die vom Bureau of Standards publizierten exakten Absorptionsmessungen an Farbstoffen, u. a. K. S. GIBSON u. Mitarbeiter, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 10, S. 169. 1925; Scient. Pap. Bureau of Stand. Bd. 18, S. 121, 440. 1922.

<sup>5)</sup> S. u. a. H. VOGEL, Spektralanalyse.

<sup>6)</sup> H. LEY u. F. VANHEIDEN, Chem. Ber. Bd. 60, S. 2341. 1927.

<sup>7)</sup> J. EISENBRAND, Pharm. ZS. Bd. 74, S. 263. 1929.



## Kapitel 3.

# Absorption der festen Körper.

Von

TH. DREISCH, Bonn.

Mit 22 Abbildungen.

**1. Einteilung des Stoffes. Definitionen.** In diesem Kapitel soll ein Überblick über das experimentelle Tatsachenmaterial über die Absorption der festen Körper gegeben werden. Es wurde dabei so vorgegangen, daß zunächst der Gesichtspunkt der Eigenschwingungen in den Vordergrund gestellt wurde, der ja sowohl aus dispersionstheoretischen Gründen als auch mit Rücksicht auf das ultrarote Spektrum von Interesse ist. Im zweiten Abschnitt folgt dann eine Übersicht über die Absorption einiger wichtiger Stoffe. Für weitere Stoffe und ausführlichere Angaben sei auf das Handbuch der Spektroskopie von KAYSER, Bd. 3 und 4 und für die dispersionstheoretische Seite auch auf Bd. 20 dies. Handb., Kap. Dispersion, verwiesen. Dann wird im dritten Abschnitt die Absorption der Metalle kurz behandelt. Zunächst sollen einige Definitionen gegeben werden.

Fällt auf einen Körper eine gewisse Menge einer Strahlung, so wird zunächst ein Anteil  $R$  reflektiert. Der Rest  $J_0$  dringt in den Körper ein. Nach Durchsetzen einer Schicht von der Dicke  $d$  ist nur noch die Intensität  $J_1$  vorhanden. Nach dem BOUGUER-LAMBERTSchen Gesetz wächst die absorbierte Energie in geometrischer Progression, wenn die Schichtdicke in arithmetischer Progression wächst. Man erhält also den Ausdruck

$$J_1 = J_0 \cdot e^{-k'd} \quad \text{oder} \quad J_1 = J_0 \cdot 10^{-kd}.$$

Die Benennung der Größe  $k'$  bzw.  $k$  wechselt. Sie wird als Absorptionskonstante, Extinktionskoeffizient oder Absorptionskoeffizient und bei der dekadischen Form vielfach als BUNSENScher oder dekadischer Extinktionskoeffizient usw. bezeichnet. Bei metallischer Absorption gilt folgendes Gesetz:

$$J_1 = J_0 e^{-\frac{4\pi n d}{\lambda}}.$$

Hierbei wird  $n$  als Extinktionsindex oder Absorptionsindex bezeichnet. Zwischen  $n$  und der oben definierten Größe  $k'$  besteht also die Beziehung

$$k' = \frac{4\pi n}{\lambda}.$$

Bei Metallen bezeichnet man das Produkt Absorptionsindex mal Brechungsindex  $nx$  als Absorptionskoeffizient. Ist  $n$  größer als 1, so bezeichnet man die Absorption als metallisch. Derartig starke Absorption ist gleichzeitig mit metallischer Reflexion verbunden. Je nach der Ausdehnung der Gebiete metallischer Reflexion kann man die absorbierenden Körper in 2 Klassen teilen. Bei der einen Klasse, die von den Metallen gebildet wird, erstreckt sich die starke

Absorption über das ganze Spektrum, mit vielleicht einer kleinen selektiven Stelle, bei der anderen Klasse, die von den Nichtleitern gebildet wird, überwiegt die Durchlässigkeit bei weitem die Gebiete metallischer Reflexion.

**2. Oberflächenfarben und Pigmentfarben.** Körper, die nicht selbst leuchten, werden dem Auge nur dadurch sichtbar, daß sie das auffallende Licht reflektieren. Wenn sie alle Wellenlängen gleich stark reflektieren, so erscheinen sie je nach ihrem Reflexionsvermögen weiß, grau oder schwarz. Wird nun ein bestimmter Wellenlängenbereich stärker oder schwächer reflektiert als die übrigen, so gibt die Farbe dieses Bereichs bzw. seine Komplementärfarbe den Ausschlag für das Aussehen des Körpers. Hierauf beruht die Erscheinung der Oberflächenfarben und der Pigmentfarben.

Oberflächenfarben zeigen Körper, die ein Gebiet metallischer Reflexion haben. In dem durchsichtigen Bereich ist das Reflexionsvermögen nur gering. Es beträgt beispielsweise bei einem Brechungsindex von 1,5 bei senkrechtem Einfall des Lichtes nur 4%. Der Einfluß des metallisch reflektierten Lichtes überwiegt also bei weitem. In dem von dem Körper durchgelassenen Licht fehlen die metallisch reflektierten Wellenlängen vollkommen. Seine Farbe im durchgelassenen Licht ist also komplementär zu der im reflektierten. Diese Erscheinung zeigen viele der organischen Farbstoffe, die anomale Dispersion haben. Da Brechungsindex und Extinktionsindex auch von dem Einfallswinkel abhängig sind, ändert sich die Oberflächenfarbe auch mit diesem. Man spricht dann von Schillerfarben.

Ganz anders verhalten sich Körper, die keine Gebiete metallischer Reflexion haben, besonders mäßig absorbierende Körper mit rauher Oberfläche, z. B. pulverisiertes Glas, gefärbtes Papier, Ölfarben. Bei diesen kommt zu der rund 9% betragenden Reflexion an der Oberfläche noch die Reflexion hinzu, die das eindringende Licht an tiefer im Inneren gelegenen Grenzflächen erleidet. Da das Licht in diesem Fall eine gewisse Schichtdicke des Körpers durchsetzen mußte, ist es durch die Absorption schon gefiltert. In der Gesamtsumme des reflektierten Lichtes werden also die Wellenlängen schwächer vertreten sein, die der Körper absorbiert. Der Körper zeigt also im reflektierten und im durchgelassenen Licht die gleiche Farbe. Und zwar wird ein grobes Pulver eine dunklere und gesättigtere Farbe zeigen als ein feinkörniges, weil das Licht bis zur Reflexion eine größere Schichtdicke durchsetzen mußte. Wenn man beispielsweise ein trockenes Pigmentpulver mit einer Flüssigkeit tränkt, so werden die Reflexionen im Innern weniger stark und damit die vor der Reflexion durchschnittlich durchgesetzte Schichtdicke größer. Die Farbe des Pulvers erscheint deshalb reiner.

Mischt man zwei Pigmente oder schaltet man bei Untersuchung des durchgelassenen Lichtes zwei Farbgläser oder zwei farbige Lösungen hintereinander, so erhält man die Erscheinung der Subtraktionsfarben, d. h. es wird nur der Wellenlängenbereich reflektiert oder durchgelassen, für den beide Substanzen durchlässig sind. So erhält man durch Mischung gelber und blauer Malerfarben Grün, vorausgesetzt, daß die benutzten Farben beide gründurchlässig sind. Infolge dieser Subtraktion wird die Mischfarbe stets lichtschwächer sein als ihre Komponenten.

## A. Die Absorption der Eigenfrequenzen.

**3. Ultrarote Eigenfrequenzen.** Bei durchsichtigen festen Körpern treten im Ultraroten Stellen sehr starker selektiver Absorption auf, die mit metallischer Reflexion verbunden sind. Man hat es hier mit intramolekularen Schwingungen

zu tun, bei denen die Lichtschwingung in Resonanz mit Eigenschwingungen des Körpers ist. Man unterscheidet 2 Arten derartiger Eigenschwingungen. Die eine liegt im langwelligen Ultrarot und tritt nur bei Kristallen auf. Für sie sind bisher Wellenlängen zwischen 23 und 152  $\mu$  gemessen worden<sup>1)</sup>. Es handelt sich hier um Schwingungen des Anionengitters gegen das Kationengitter, also beispielsweise bei Kalkspat, um Schwingungen des Ca-Ionengitters gegen das  $\text{CO}_3$ -Ionengitter. Die Art der Schwingung ist für das Gitter charakteristisch. Das Reflexionsvermögen in der Bande ist so groß, daß es möglich ist, durch mehrmalige Reflexion der Strahlung an Kristallplatten einen schmalen Wellenlängenbereich zu isolieren (Reststrahlenmethode). In Abb. 1 sind die Reststrahlen verschiedener Chloride dargestellt.

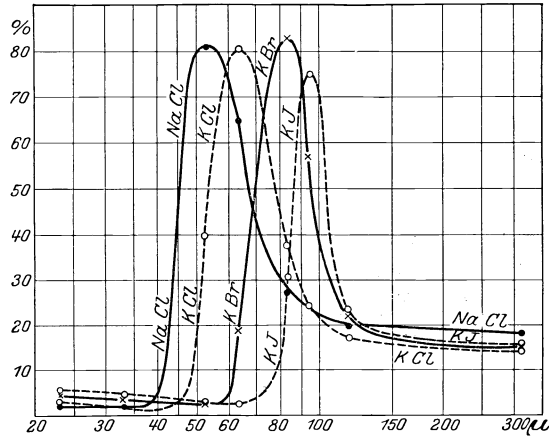


Abb. 1. Reststrahlenmaxima verschiedener Chloride als Beispiel für ultrarote Eigenschwingungen der Ionengitter.

In Abb. 1 sind die Reststrahlen verschiedener Chloride dargestellt.

Die 2. Gruppe der ultraroten Eigenfrequenzen liegt bei kürzeren Wellenlängen. Sie bleibt bei der Auflösung des betreffenden Kristalls erhalten, ist also unabhängig vom Kristallgitter. Es handelt sich vielmehr um Schwingungen der einzelnen Atome im Innern der Ionen. Die kürzere Wellenlänge ist also darauf zurückzuführen, daß die das Ion zusammenhaltenden Kräfte größer sind als die Kräfte, die das Ion auf seinem Platz im Gitter festhalten. Diese inneren Eigenfrequenzen sind für das betreffende Ion charakteristisch und treten bei allen Salzen auf, die das betreffende Ion enthalten (Abb. 2). Besteht das in Frage kommende Ion nur aus einer Atomart, so fehlen die inneren Eigenfrequenzen, wie beispielsweise bei den Chloriden. Besteht dagegen bei einem Salz sowohl das Kation als

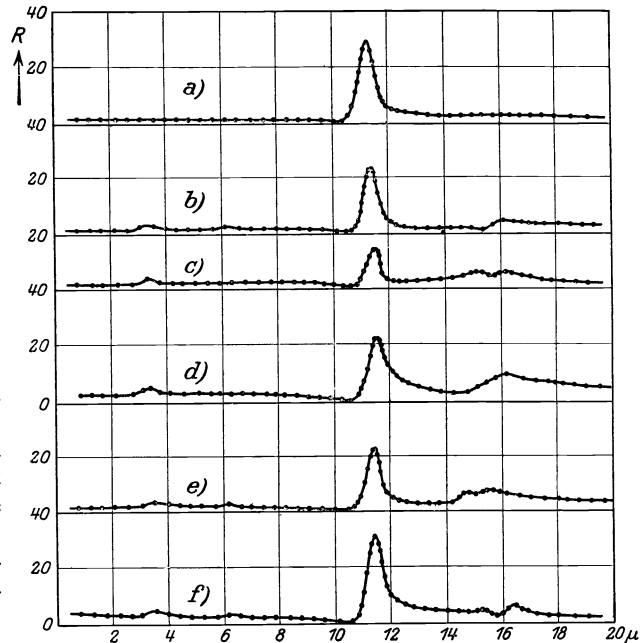


Abb. 2. Innere Eigenfrequenzen verschiedener Selenate. Kaliumselenat (a) ist wasserfrei, bei den übrigen sind bei 3,2  $\mu$  und 6,5  $\mu$  die Maxima des Kristallwassers angedeutet.

<sup>1)</sup> Vgl. die Zusammenstellung des Verfassers in Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 1. Erg.-Bd. Berlin 1927, S. 375.

auch das Anion aus mehreren Atomarten, was z. B. bei den Ammoniumsalzen der Fall ist, so zeigt das Salz 2 Gruppen von Eigenfrequenzen, von denen die eine dem Kation und die andere dem Anion zuzuschreiben ist.

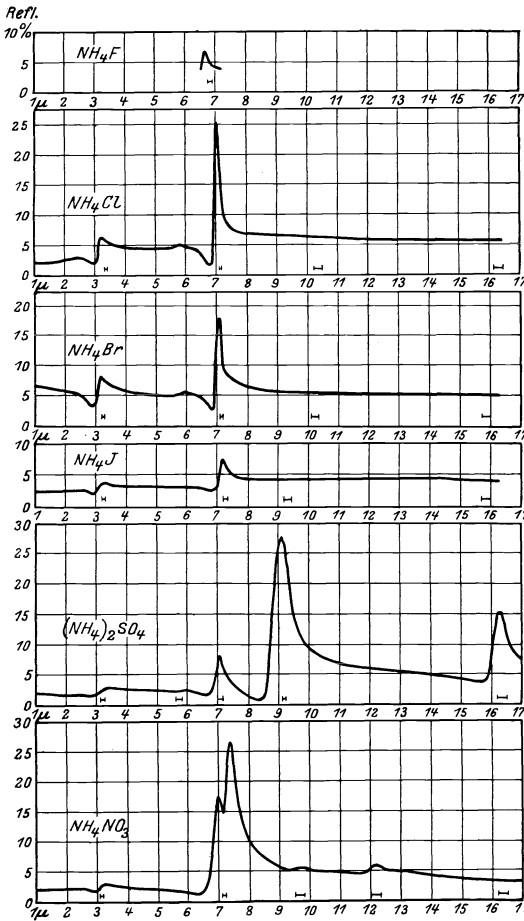


Abb. 3. Innere Eigenfrequenzen von verschiedenen Ammoniumsalzen.

Abb. 3 zeigt die inneren Eigenfrequenzen von verschiedenen Ammoniumsalzen nach REINKOBER<sup>1)</sup>. Ammoniumsulfat beziehungsweise Ammoniumnitrat zeigen außer den Eigenfrequenzen der  $\text{NH}_4$ -Gruppe auch die der  $\text{SO}_4$ -Gruppe (bei 9,1 und 16,3  $\mu$ ) beziehungsweise der  $\text{NO}_3$ -Gruppe (bei 7,4  $\mu$ ).

Bei Kristallen, die Kristallwasser enthalten, treten im Spektrum auch Banden auf, die diesem zuzuschreiben sind (Abb. 2) und die sich ihrer Lage nach nur wenig von denen des gewöhnlichen Wassers unterscheiden.

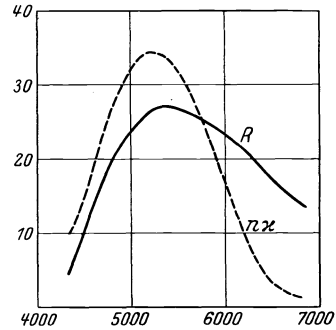


Abb. 4. Reflexion und Absorption von Fuchsin. (Eigenfrequenz im Sichtbaren.)

**4. Eigenfrequenzen im Sichtbaren und im Ultravioletten.** Während die ultraroten Eigenfrequenzen sehr ausgeprägt sind, ist bei den sichtbaren und den ultravioletten Eigenfrequenzen das Gegenteil der Fall. Es treten meist nur sehr flache und breite Maxima auf, so daß es sehr schwer ist, sie in Reflexion nachzuweisen. So fand PFUND<sup>2)</sup> in kurzwelligem Ultraviolett bei Kalkspat und einigen anderen Substanzen nur breite, schwache Maxima. Günstiger lag der Fall bei Steinsalz, wo er ein ausgeprägtes Reflexionsmaximum bei 1589 Angström fand. Auch Silvin hatte ein deutliches Maximum bei 1616 Angström. Ein zweites Maximum in der Gegend von 1100 Angström war angedeutet.

Eine deutliche Eigenfrequenz im sichtbaren Spektrum besitzt Fuchsin, das ein Gebiet anormaler Dispersion zwischen 4600 und 6000 Angström hat. Abb. 4 zeigt den Verlauf der Kurven für  $R$  und  $k$  nach TATE<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> O. REINKOBER, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 1. 1920.

<sup>2)</sup> A. H. PFUND, Phys. Rev. (2) Bd. 32, S. 39. 1928.

<sup>3)</sup> J. T. TATE, Phys. Rev. Bd. 34, S. 321. 1912.

Der Nachweis der schwachen Maxima ist jetzt wiederholt durch Anwendung eines Kunstgriffes gelungen. Man bringt nämlich die Substanz, deren selektive Reflexion nachgewiesen werden soll, in optischen Kontakt mit einem Medium, das einen sehr ähnlichen Brechungsindex hat, und mißt die Reflexion an dieser Grenzfläche. Da hier das normale Reflexionsvermögen fast auf Null herabgedrückt ist, bleibt das selektive Reflexionsvermögen allein übrig. Dies Verfahren ist für Flüssigkeiten in der letzten Zeit mehrfach mit Erfolg benutzt worden<sup>1)</sup>. Auch HULBURT<sup>2)</sup>, MARTENS<sup>3)</sup> und FLATOW<sup>4)</sup> benutzen es, allerdings unwissentlich, bei der Bestimmung des ultravioletten Reflexionsvermögens von verschiedenen Flüssigkeiten, denn sie messen nicht die Reflexion der freien Oberfläche, sondern die einer der Trogflächen.

Diese Methode ist allerdings empfindlich gegen den Verlauf der Dispersionskurve der Substanz, mit der man den Spiegel in Kontakt bringt. So zeigt, nach Versuchen von OHR<sup>5)</sup>, ein Fuchsin Spiegel, gegen Luft gemessen, eine gelbgrüne Reflexionsfarbe, die bei Reflexion gegen Glas blaugrün und bei mehrfacher Reflexion gegen Glas, Toluol oder Schwefelkohlenstoff, blau wird. Eine ähnliche Verschiebung des Maximums fand OHR auch bei Malachitgrün und Reflexionsblau.

**5. Nachweis von ultravioletten Eigenfrequenzen in Absorption.** Neuerdings haben POHL und seine Mitarbeiter ein elegantes Verfahren entwickelt, um ultraviolette Eigenfrequenzen in Absorption sichtbar zu machen. Sie setzten nämlich Alkalihalogenideinkristallen im Schmelzfluß spurenweise geeignete

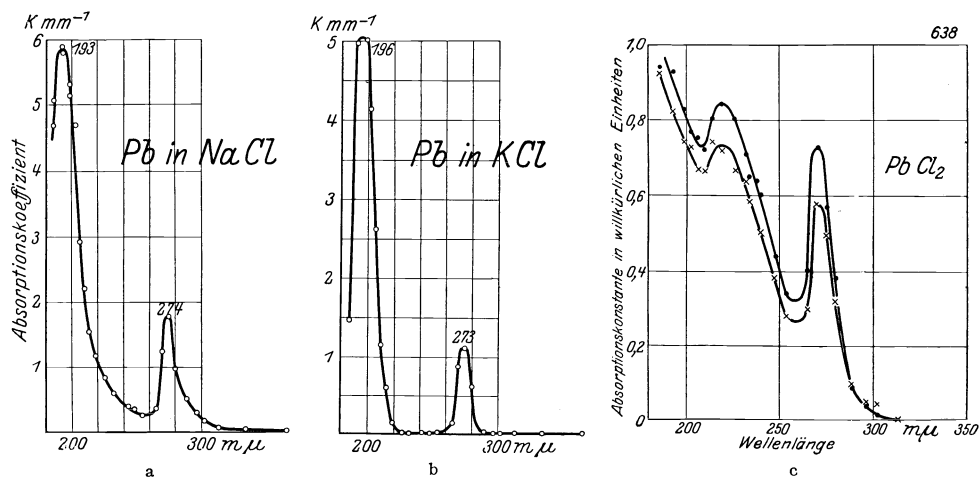


Abb. 5. Ultraviolette Eigenfrequenzen von  $\text{PbCl}_2$ . a) Bei Lösung in  $\text{NaCl}$ , b) bei Lösung in  $\text{KCl}$ , c) dünne Schicht von  $\text{PbCl}_2$  zwischen Quarzplatten.

fremde Kationen (z. B. Thallium, Blei, Silber) zu, so daß ein Mischkristall mit winziger Konzentration der einen Komponente entstand. Hat man z. B. einen  $\text{KCl}$ -Kristall mit Bleizusatz, so kann man ihn gewissermaßen als sehr verdünnte Lösung von  $\text{PbCl}_2$  in  $\text{KCl}$  auffassen. Wenn nun die Absorption des gelösten Kristalls früher einsetzt als die des Lösungsmittels, so ist es möglich, einen

<sup>1)</sup> M. SCHMIDT, Handschr. Diss. Marburg 1923 und C. PETER, Handschr. Diss. Marburg 1925.

<sup>2)</sup> E. O. HULBURT, *Astrophys. Journ.* Bd. 46, S. 1. 1917.

<sup>3)</sup> F. F. MARTENS, *Ann. d. Phys.* Bd. 3, S. 603. 1901.

<sup>4)</sup> E. F. FLATOW, *Ann. d. Phys.* Bd. 12, S. 85. 1903.

<sup>5)</sup> K. M. OHR, Diss. Gießen 1924 und K. SCHAU, *ZS. f. wiss. Photogr.* Bd. 26, S. 97. 1928.

Einblick in das ultraviolette Absorptionsspektrum des gelösten Schwermetallhalogenids zu bekommen, was sonst wegen der sehr starken Absorption kaum möglich wäre<sup>1)</sup>. HILSCH und POHL<sup>2)</sup> haben zum Vergleich auch die ultravioletten Absorptionsspektren einiger reiner Kristalle (TiCl, TiBr, TiJ, PbCl<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub>) untersucht. Die dazu erforderlichen sehr dünnen Schichten wurden hergestellt, indem das geschmolzene Salz kapillar zwischen Quarzplatten eingesaugt wurde. Hierbei ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung der Spektren mit denen der im Kristall gelösten Substanzen (Abb. 5). Erforderlich war nur, daß das Kation des Lösungsmittels dem der gelösten Substanz möglichst ähnlich ist, da dann keine großen Bandenverschiebungen auftreten. Auch das NO<sub>2</sub>- und NO<sub>3</sub>-Anion läßt sich auf diese Weise in Alkalihalogenide einbauen, wie MASLAKOWEZ<sup>3)</sup> auf Grund des ultraroten und ultravioletten Spektrums gezeigt hat.

**6. Berechnung der Eigenfrequenzen aus den optischen Konstanten.** Wenn man von den wenigen oben aufgeführten direkten Bestimmungen absieht, kann man die ultravioletten und sichtbaren Eigenfrequenzen nur indirekt finden. Hier besteht einmal die Möglichkeit der Berechnung aus den für Absorption und Brechungsindex gefundenen Werten. Der Brechungsindex von stark absorbierenden Substanzen (z. B. Farbstoffen) läßt sich nach der von PFLÜGER<sup>4)</sup>

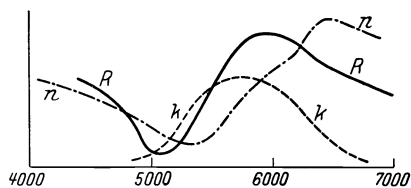


Abb. 6. Reflexionsvermögen (berechnet), Absorptionsvermögen und Brechungsindex von Cyanin (Eigenfrequenz im Sichtbaren).

benutzten Methode mit Hilfe eines Prismas von 40 bis 130 Minuten brechendem Winkel bestimmen. Derartige Prismen stellte PFLÜGER durch Eintrocknenlassen einer alkoholischen Lösung des Farbstoffes zwischen einer Glasplatte und einem Glasrohr her. Der zweite Weg wäre der der Berechnung aus den optischen Konstanten nach den Formeln für Metallreflexion. Abb. 6 gibt den Verlauf des Reflexionsvermögens und der Extinktion

von Cyanin. Das Reflexionsvermögen wurde von WOOD<sup>5)</sup> aus den von PFLÜGER gemessenen Werten für  $n$  und  $\kappa$  berechnet.

**7. Berechnung der Eigenfrequenzen aus den Dispersionsformeln.** Bekanntlich nimmt die Dispersionstheorie im Ultravioletten und im Ultraroten gelegene Eigenschwingungen des Körpers, die mit anormaler Dispersion verbunden sind, als Ursache für den Verlauf der Dispersionskurve an (vgl. Bd. 20). Für den Verlauf der Dispersion im sichtbaren Spektrum ist der Einfluß der ultravioletten Eigenfrequenzen weit größer als der der ultraroten. Während man früher der Dispersionsformel nur eine ultrarote Eigenfrequenz zugrunde legte, nimmt man jetzt vielfach deren mehrere an. So ergab beispielsweise bei Annahme nur einer ultraroten Eigenfrequenz bei Quarz die Berechnung ihrer Lage aus der Dispersionsformel eine Wellenlänge zwischen 10,3 und 10,6  $\mu$ . Bei Annahme zweier Eigenfrequenzen erhält man dagegen 8,85 und 20,75  $\mu$ , was mit den tatsächlich gefundenen Banden gut übereinstimmt.

Bei dem Vergleich zwischen der Lage der dispersionstheoretischen Eigenfrequenzen und der Reflexionsmaxima ist zu berücksichtigen, daß das Reflexionsmaximum etwas gegen das Absorptionsmaximum und damit gegen die Eigenschwingung verschoben ist, weil ja das Reflexionsvermögen nicht nur von dem

<sup>1)</sup> R. HILSCH, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 860. 1927; A. SMAKULA, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 1. 1927.

<sup>2)</sup> R. HILSCH u. R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 384. 1928.

<sup>3)</sup> J. MASLAKOWEZ, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 696. 1928.

<sup>4)</sup> A. PFLÜGER, Wied. Ann. Bd. 56, S. 412. 1895.

<sup>5)</sup> R. W. WOOD, Phys. Rev. Bd. 14, S. 315. 1902.

Absorptionsvermögen, sondern auch von dem Brechungsindex abhängt. Und zwar liegt das Reflexionsmaximum bei etwas kürzeren Wellen als das Absorptionsmaximum. Die Größe dieser Verschiebung ist von FÖRSTERLING<sup>1)</sup> berechnet worden, doch ist die Formel nur eingeschränkt gültig, da sie einige Vereinfachungen enthält. Eine allgemeinere Formel stammt von HAVELOCK<sup>2)</sup>. Der von HAVELOCK berechnete Verlauf der Kurven für  $n$ ,  $n\kappa$  und  $R$  für Steinsalz ist in Abb. 7 wiedergegeben.

Neuerdings ist eine ausführliche Berechnung der ultraroten Eigenfrequenzen auf Grund von Dispersionsmessungen von FUCHS und WOLF<sup>3)</sup> für Steinsalz und Silvin vorgenommen worden. Sie berechnen als Eigenschwingung der freien Ionen bei Steinsalz 45,75  $\mu$  und bei Silvin 55,08  $\mu$ . Da die Ionen aber durch die gegenseitige Koppelung behindert sind, ergibt sich als tatsächliche Eigenschwingung 61,67  $\mu$  bei Steinsalz und 70,23  $\mu$  bei Silvin. Berechnet man mit Hilfe der HAVELOCKSchen Formel hieraus die Lage des Reflexionsmaximums, so erhält man bei Steinsalz 52,10  $\mu$ , während durch Reststrahlenmessung 52,0  $\mu$  gefunden wurde. Bei Silvin ergab die Rechnung 60,74  $\mu$  und die Messung 63,4  $\mu$ .

Für den ultravioletten Spektralbereich ist ein Vergleich der aus der Dispersionstheorie berechneten Eigenfrequenzen mit den gemessenen schwierig, weil, wie schon in Ziff. 4 ausgeführt wurde, eine genaue Festlegung der ultravioletten Eigenfrequenz schwierig ist. Das in der gleichen Ziffer erwähnte, von PFUND bei Steinsalz und Silvin gefundene Reflexionsmaximum, stimmt gut mit Berechnungen von FUCHS und WOLF überein, wie die beiden letzten Spalten von Tabelle 1 zeigen:

Tabelle 1. Die ultravioletten Eigenfrequenzen von Steinsalz und Silvin.

	$\lambda'_1$ berechnet	$\lambda'_2$ berechnet	$\lambda'_3$ berechnet	$\lambda_3$ beobachtet
NaCl . . . . .	347 (Na-Ion)	1085 (Cl-Ion)	1584 (Cl-Ion)	1589
KCl . . . . .	529 (K-Ion)	1083 (Cl-Ion)	1621 (Cl-Ion)	1616

Die Übereinstimmung dürfte nach Umrechnung der Reflexionsmaxima von PFUND in Eigenfrequenzen noch besser werden. (Bei einer in der Arbeit von PFUND enthaltenen ähnlichen Zusammenstellung verglich PFUND irrtümlich nicht die tatsächlichen Eigenschwingungen, sondern die für die freien Ionen berechneten, was eine noch bessere Übereinstimmung ergab.)

**8. Beziehungen der Eigenfrequenzen zu anderen Körperkonstanten.** Hier wäre zunächst die von DRUDE aufgestellte Beziehung zu erwähnen, daß sich die Trägermassen der ultravioletten Eigenschwingung zu denen der ultraroten verhalten, wie die Atommasse zu der Molekülmasse. Hieraus hat dann HABER<sup>4)</sup> folgende Beziehung abgeleitet:

$$\frac{\lambda_r}{\lambda_v} = \sqrt{\frac{M}{m}},$$

1) K. FÖRSTERLING, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 577. 1920.

2) T. H. HAVELOCK, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 105, S. 488. 1924.

3) O. FUCHS u. K. L. WOLF, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 506. 1928; man sehe auch Bd. 20, Kap. 10.

4) F. HABER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 1117. 1911.

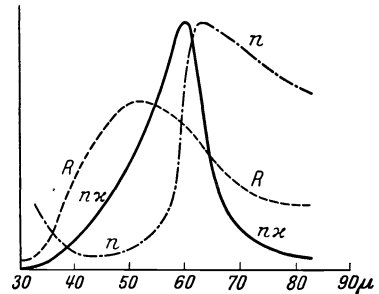


Abb. 7. Die Maxima der Absorption, Reflexion und Brechung von Steinsalz (ultrarote Eigenfrequenz) nach der Berechnung von HAVELOCK.

wobei  $M$  die Masse des Moleküls und  $m$  die des schwingenden Elektrons bedeutet,  $\lambda_r$  und  $\lambda_v$  sind die Wellenlängen der ultraroten und der ultravioletten Eigenschwingung. Beide Beziehungen sind später durch die allgemeine dynamische Gittertheorie bestätigt und vertieft worden.

Eine Beziehung zwischen der Schmelztemperatur eines Körpers und seiner ultraroten Eigenschwingung stammt von LINDEMANN<sup>1)</sup>. Er nimmt an, daß beim Schmelzpunkt die Amplitude der Schwingung des Atoms oder Moleküls gleich dem mittleren Abstand der Atome oder Moleküle ist. Er erhält so eine Formel, die die Lage nur einer Eigenfrequenz als Funktion der Masse des Moleküls, der Dichte, der Schmelztemperatur und einer empirischen Konstanten gibt. Eine ähnliche Formel stellt GRÜNEISEN<sup>2)</sup> auf. Er ersetzt die Schmelztemperatur durch den Grenzwert (für  $T = 0$ ) des Quotienten aus Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient. Beide Formeln geben die Beobachtungen gut wieder.

Auch die Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme und den ultraroten Eigenfrequenzen sind wiederholt untersucht worden. Hier wäre zunächst die EINSTEINSche Theorie der Atomwärmen<sup>3)</sup> zu erwähnen, die die Wärmeschwingungen der Ionen mit den ultraroten Eigenfrequenzen verknüpft. Die Übereinstimmung mit den Messungen ist befriedigend.

Um die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Eigenfrequenzen besser zu machen, wurde die EINSTEINSche Formel von NERNST und LINDEMANN<sup>4)</sup> abgeändert, die zu der ursprünglichen Formel noch einen zweiten Summanden hinzufügte, der sich von dem ersten dadurch unterscheidet, daß er statt der Eigenfrequenz  $\nu$  den Wert  $\nu/2$  enthält.

Hatten sich NERNST und LINDEMANN bereits einen Schritt von der Annahme nur einer Eigenfrequenz entfernt, indem sie den Wert  $\nu/2$  einführten, so gehen die späteren Arbeiten noch einen Schritt weiter, indem sie eine Anzahl von Eigenschwingungen annehmen. So DEBYE<sup>5)</sup>, der den tatsächlich aus Atomen bestehenden festen Körper durch ein elastisches Kontinuum annähert. Während aber bei einem elastischen Kontinuum infolge der Oberschwingungen unendlich viele Eigenschwingungen auftreten, bricht DEBYE seine Berechnung bei der  $3n$ ten Eigenschwingung ab, was einem atomistisch gebauten Körper aus  $n$  Atomen entspräche. Die Formel von DEBYE stimmt gut mit der Erfahrung überein, solange es sich um einfach gebaute Körper handelt, versagt aber, sobald kompliziert gebaute Stoffe in Frage kommen, bei denen die Gitterstruktur eine Rolle spielt. Denn bei einem Gitter schwingt nicht ein Atom isoliert, sondern es wird durch die von allen übrigen Atomen auf es ausgeübten Kräfte beeinflusst.

Die Aufgabe, bei der Berechnung der Atomwärme die wirkliche Struktur eines Kristalls, d. h. die Raumgitteranordnung der Atome, zu berücksichtigen, wurde zuerst für reguläre Kristalle von BORN und KARMÁN gelöst und später von BORN auch für die allgemeine Form des Raumgitters abgeleitet.

**9. Die Deutung der Eigenfrequenzen auf Grund der Gittertheorie<sup>6)</sup>.** Wenn die Elementarzelle eines Kristalls  $p$  Atomkerne und  $s - p$  Elektronen enthält, so sind  $3p$  langsame und  $3(s - p)$  schnelle Eigenschwingungen möglich<sup>7)</sup>. Man

<sup>1)</sup> F. A. LINDEMANN, Phys. ZS. Bd. 11, S. 609. 1910.

<sup>2)</sup> E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 257. 1912.

<sup>3)</sup> A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 34, S. 170. 1911; Bd. 35, S. 679. 1911.

<sup>4)</sup> W. NERNST u. F. A. LINDEMANN, Berl. Ber. 1911, S. 494; ZS. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 817. 1911.

<sup>5)</sup> P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 789. 1912.

<sup>6)</sup> Wegen näherer Angaben über die Gittertheorie sei auf den Artikel von BORN und BOLLNOW in Bd. 24, Kap. 5 ds. Handb. verwiesen.

<sup>7)</sup> C. J. BRESTER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 324. 1924; Diss. Utrecht 1924.



hat also im Höchstfalle 3 akustische,  $3(p - 1)$  ultrarote und  $3(s - p)$  ultraviolette Eigenschwingungen. Dieser Höchstfall liegt bei den triklinen, monoklinen und rhombischen Kristallen vor. Bei den trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Kristallen verringern sich diese Zahlen auf  $2(p - 1)$  und  $2(s - p)$ . Bei den regulären Kristallen treten nur  $p - 1$  ultrarote und  $s - p$  ultraviolette Eigenschwingungen auf. Von den  $3(p - 1)$  ultraroten Schwingungen kommen nur diejenigen in Frage, bei denen sich ein elektrisches Moment periodisch ändert. Sie werden als optisch aktiv bezeichnet. Betrachtet man das schwingende Ion als frei, so kann man die ultraroten Ionenschwingungen (inneren Eigenfrequenzen) angenähert berechnen. Nimmt man beispielsweise bei einem drei Sauerstoffatome enthaltenden Anion ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ) an, daß die drei Sauerstoffatome ein gleichseitiges Dreieck bilden, in dessen Mitte das Metallatom liegt, so erhält man zwei Doppelschwingungen in der Ebene des Dreiecks und eine einfache Schwingung senkrecht dazu. Mit zunehmender Masse des Zentralatoms rücken die Reflexionsmaxima nach längeren Wellen. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Gitterschwingungen (äußeren Eigenfrequenzen). Bilden die drei Sauerstoffatome nicht genau ein gleichseitiges Dreieck, so können sich die Doppelpmaxima in zwei getrennte Maxima aufspalten.

**10. Eigenfrequenzen von Kristallen im polarisierten Licht (ultraroter Pleochroismus)<sup>1)</sup>.** Zwischen dem in einen Kristall eindringenden Licht und der Eigenschwingung des Kristalls kann nur dann Resonanz eintreten, wenn der elektrische Vektor des einfallenden Strahls eine Komponente parallel dem elektrischen Moment der betreffenden Eigenschwingung hat. Betrachtet man z. B. ein Karbonat, bei dem man ja, wie in der vorigen Ziffer erwähnt wurde, zwei Doppelschwingungen in der Dreiecksebene und eine einfache Schwingung senkrecht dazu annimmt, im polarisierten Licht, so muß sich das Absorptionsspektrum ändern. In Abb. 8 ist die Absorptionskurve von Eisenspat ( $\text{FeCO}_3$ ) nach den Messungen von SCHAEFER und SCHUBERT wiedergegeben. In natürlichem Licht (Kurve a) treten drei Maxima auf. Hiervon entsprechen zwei den Schwingungen in der Dreiecksebene. Sie bleiben erhalten, wenn der elektrische Vektor senkrecht zur Achse schwingt (Kurve b). Die dritte Frequenz entspricht der Schwingung senkrecht zur Dreiecksebene, also der Schwingung des elektrischen Vektors parallel der optischen Achse (Kurve c).

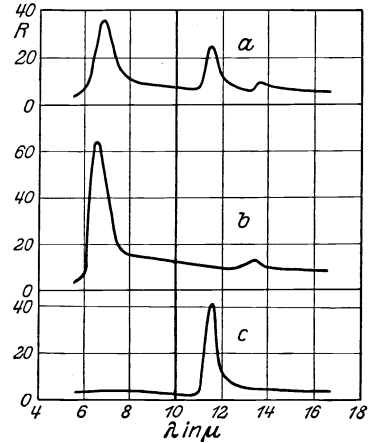


Abb. 8. Die inneren Eigenfrequenzen von  $\text{FeCO}_3$  in natürlichem und in polarisiertem Licht. a) In natürlichem Licht, b) ordentlicher Strahl, c) außerordentlicher Strahl.

Der Fall, daß die dem ordentlichen und dem außerordentlichen Strahl zuzuordnenden Maxima soweit voneinander entfernt sind wie bei den Karbonaten, ist verhältnismäßig selten. Meist liegen die Maxima so nahe aneinander, daß sie bei der Untersuchung im natürlichen Licht zu einer komplexen Bande verschmelzen. Als Beispiel hierfür sei auf das in Abb. 12 und 14 (obere Hälfte) dargestellte Reflexionsspektrum des Quarzes hingewiesen.

Untersucht man zweiachsige Kristalle im polarisierten Licht, so tritt Trichroismus auf. Als Beispiel für die Karbonate sei hier der Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ) genannt, bei dem die Bande bei  $11,5 \mu$  der Schwingung parallel der  $a$ -Achse ent-

<sup>1)</sup> Der Pleochroismus im Sichtbaren wird weiter unten in Ziff. 20 behandelt.

spricht, während die Banden bei  $6,5$  und  $14,5 \mu$  in je 2 Banden zerfallen, die den Schwingungen parallel der  $b$ - und  $c$ -Achse zuzuschreiben sind. Als Beispiel für den Fall der geringen Verlagerung der Banden sei Magnesium-Ammoniumchromat genannt. Abb. 9 zeigt die Verschiebung, die das für das  $\text{CrO}_4$ -Ion charakteristische Maximum erleidet, wenn die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichts geändert wird.

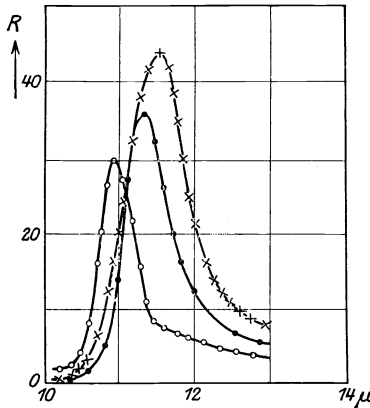


Abb. 9. Lage der inneren Eigenfrequenzen von Magnesium-Ammoniumchromat bei verschiedener Orientierung des polarisierten Lichtes.

Auch das in den Kristallen enthaltene Kristallwasser ist in die Gitterstruktur eingebaut. Wie die Untersuchungen von SCHAEFER und SCHUBERT<sup>1)</sup> und von BRIEGER<sup>2)</sup> gezeigt haben, zerfallen die Kristallwassermaxima bei  $3,2$  und  $6,5 \mu$  bei der Untersuchung in polarisiertem Licht in 2 oder (bei zweiachsigen Kristallen) in 3 Maxima.

Ein entsprechendes Verhalten zeigen auch die äußeren Eigenfrequenzen.

**11. Der anharmonische Oszillator. Oberschwingungen.** Wenn in einem festen Körper die Schwingungen, die die Atome gegeneinander ausführen, rein harmonisch sind, so kann keine

Wärmeausdehnung auftreten, denn die Atome werden auch bei sehr erheblicher Energiezufuhr, nach beiden Seiten gleich weit über den Schwingungsmittelpunkt herauschwingen. Nimmt man dagegen an, daß die Atomkräfte sich einer Annäherung stärker widersetzen als einer Entfernung, so werden die Schwingungen unsymmetrisch und es tritt mit wachsender Schwingungsenergie eine zunehmende Verlagerung der Ruhelage ein, das Volumen des Körpers vergrößert sich. DEBYE<sup>3)</sup> faßt die schwingenden Atome als einen anharmonischen Oszillator auf und findet, daß die Verschiebung des Schwingungsmittelpunktes (also die Wärmeausdehnung) der zugeführten Energie proportional ist. Auch die Frequenz des anharmonischen Oszillators hängt von der Temperatur ab.

Die Annahme des anharmonischen Oszillators hat für das ultrarote Spektrum den Vorteil, daß man auf diese Weise das Auftreten von Oberschwingungen erklären kann, was sonst nicht möglich wäre. Die Oberschwingungen haben angenähert die 2,3- bis  $n$ -fache Frequenz wie die Grundschwingung. Der Abweichung von dem genauen Vielfachen wird durch ein Korrektionsglied Rechnung getragen<sup>4)</sup>.

In Übereinstimmung hiermit finden RAWLINS und RIDEAL<sup>5)</sup>, daß das Korrektionsglied, das einen Begriff von der Größe der Abweichung von der harmonischen Schwingung gibt, für Arragonit, der weniger symmetrisch gebaut ist als Kalkspat, größer ist als bei letzterem. Auch der Wärmeausdehnungskoeffizient ist bei Arragonit etwa viermal so groß wie bei Kalkspat.

**12. Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenzen.** Dehnt sich ein Körper aus, so bewirkt dies eine Verringerung seiner Bindungskraft und damit eine Verschiebung seiner Eigenfrequenzen. Eine derartige Verschiebung ist wieder-

<sup>1)</sup> CL. SCHAEFER u. M. SCHUBERT, Ann. d. Phys. (4) Bd. 50, S. 339. 1916.

<sup>2)</sup> K. BRIEGER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 57, S. 287. 1918.

<sup>3)</sup> P. DEBYE in: Vorträge auf dem Wolfskehlkongreß. Leipzig: Teubner 1913; Auszug in Phys. ZS. Bd. 14, S. 259. 1913.

<sup>4)</sup> Wegen näherer Angaben über den anharmonischen Oszillator sei auf das Kapitel Molekülspektren verwiesen.

<sup>5)</sup> F. I. G. RAWLINS u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 116, S. 140. 1927.

holt gefunden worden. So von REINKOBER<sup>1)</sup> und von HETTNER und SIMON<sup>2)</sup> an Ammoniumsalzen. HETTNER und SIMON finden unter anderem, daß sich bei Ammoniumchlorid der Absorptionskoeffizient bei Eintritt einer inneren Umlagerung sprunghaft ändert. Bei hohen Temperaturen hat PFUND<sup>3)</sup> gearbeitet. Er findet, daß beim Erwärmen von Quarzglas (bis 1100°), Kalkspat (bis 510°) und Glas (bis 450°) bei den inneren Eigenfrequenzen eine Abnahme des Reflexionsvermögens mit steigender Temperatur und außerdem eine Verlagerung des Maximums nach längeren Wellen eintritt. TAYLOR und RIDEAL<sup>4)</sup> finden sie bei Schwefel und zwar bei rhombischem und monoklinem Schwefel gleich groß. Geht man von der Stubentemperatur zu immer tieferen Temperaturen über, so werden die Banden immer schmaler und schärfer. Gleichzeitig nimmt das Reflexionsvermögen zu, so daß schwache Eigenfrequenzen unter Umständen erst bei der Temperatur der flüssigen Luft nachweisbar werden.

Einen interessanten Unterschied zwischen inneren und äußeren Eigenfrequenzen zeigt eine Arbeit von RUBENS und HERTZ<sup>5)</sup> über die Änderung der Stärke der Absorption mit der Temperatur. Da im Maximum selbst eine genaue

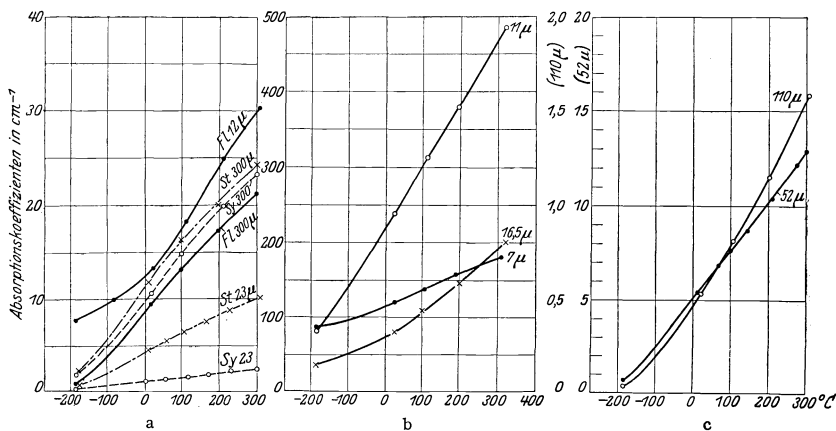


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenzen. a) Flußspat, Steinsalz und Silvin, b) und c) Quarz. Man beachte das Umbiegen der Kurven bei den inneren Eigenfrequenzen von Flußspat und Quarz.

Messung der Absorption nicht möglich ist, untersuchten RUBENS und HERTZ die Absorption vor und hinter dem Maximum. Hierbei zeigte sich, daß die langwelligeren Gitterschwingungen von Steinsalz, Silvin, Flußspat und Quarz mit abnehmender Temperatur nicht nur immer schmaler und schärfer werden, sondern die Kurve, die die Absorptionskoeffizienten als Funktion der Temperatur darstellt, mit sinkender Temperatur nach Null konvergiert (Abb. 10). Bei den bei Quarz und Flußspat auftretenden inneren Eigenfrequenzen der Ionen dagegen biegt die Kurve bei tiefen Temperaturen um, so daß noch eine starke Grundabsorption übrig bleibt.

Auch bei dem im Violetten gelegenen Absorptionsgebiet tritt mit steigender Temperatur eine Verlagerung der Absorptionsbande nach längeren Wellen auf

1) O. REINKOBER, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 318. 1920.

2) G. HETTNER u. F. SIMON, ZS. f. phys. Chem. Bd. 1, S. 293. 1928.

3) A. H. PFUND, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 15, S. 69. 1927.

4) A. M. TAYLOR u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 115, S. 589. 1927.

5) H. RUBENS u. G. HERTZ, Berl. Ber. 1912, S. 256. Die Abb. 10 gibt die Werte von RUBENS und HERTZ in der Umrechnung von REINKOBER und KIPKE (ZS. f. Phys. Bd. 48 S. 206. 1928).

(KOENIGSBERGERSche Regel). Wegen näherer Angaben hierüber sei auf Ziff. 21 verwiesen.

Die ultravioletten Eigenfrequenzen einiger in Alkalihalogeniden gelöster Schwermetalle sind in letzter Zeit in Göttingen auf ihre Temperaturempfindlichkeit untersucht worden<sup>1)</sup>. Die untersuchten Banden entsprachen den Eigenfrequenzen des Halogenanions (vgl. Ziff. 5). Hierbei zeigte sich, daß die Banden mit sinkender Temperatur schmaler und höher werden und sich meist nach kürzeren Wellenlängen verschieben (Abb. 11).

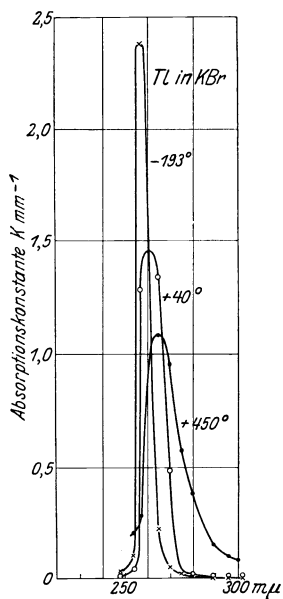


Abb. 11. Die langwelligste ultraviolette Absorptionsbande von KBr+TI bei verschiedenen Temperaturen. (Nach LORENZ.)

An ultraviolett durchlässigen Gläsern vorgenommene Absorptionsmessungen zeigten eine Abnahme der Durchlässigkeit mit steigender Temperatur. Offenbar verlagern sich auch hier die Eigenfrequenzen mit steigender Temperatur nach längeren Wellen.

Der Temperatureinfluß auf das sichtbare Spektrum wird in Ziff. 21 behandelt.

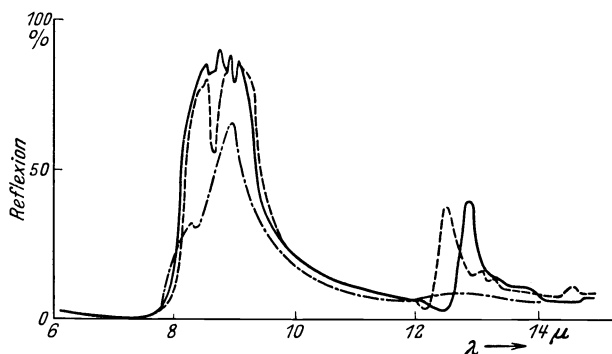


Abb. 12. Reflexion von kristallisiertem und amorphem Quarz zwischen 6 und 16  $\mu$ . --- ordentlicher Strahl, ——— außerordentlicher Strahl, - · - · - Quarzglas.

### 13. Verhalten der Eigenfrequenzen bei Zerstörung der Kristallstruktur.

Beim Übergang vom Kristall zur Schmelze oder zur Lösung verschwinden zugleich mit der Kristallstruktur auch die Schwingungen des Kristallgitters. Die Ionenschwingungen dagegen bleiben erhalten, allerdings mit gewissen Veränderungen. So ist einmal die Intensität des reflektierten Lichtes weit geringer und dann sind die Banden auch flacher und teilweise verlagert. Nach REINKOBER<sup>2)</sup> wandern beim Lösen von Salzen die anionischen Eigenfrequenzen relativ stark nach längeren Wellen, während sich die kationischen Schwingungen etwas nach kürzeren Wellen verschieben. Auch bei zunehmender Verdünnung der Lösung verlagern sich die Maxima nach längeren Wellen.

Beim Übergang vom Kristall zum amorphen festen Körper tritt vielfach eine Veränderung der Banden ein. Sehr ausgesprochen ist dies bei Quarz der Fall. Abb. 12 zeigt das Reflexionsvermögen des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles sowie von amorphem Quarz nach REINKOBER. Man erkennt deutlich die geringere Intensität und Schärfe der Eigenschwingung bei der Schmelze. Auch bei den Oberbanden zeigt sich deutlich der Einfluß der Zerstörung des Kristallgitters. Auf Abb. 13 ist die Absorption von senkrecht zur Achse geschnittenem Quarz und von geschmolzenem Quarz in gewöhnlichem

<sup>1)</sup> H. LORENZ, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 558. 1928; vgl. auch A. M. MACMAHON, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 336. 1928.

<sup>2)</sup> O. REINKOBER, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 179. 1925.

Licht zwischen  $2,5$  und  $4,2\mu$  nach Messungen von DREISCH<sup>1)</sup> wiedergegeben. Hierbei zeigt sich nicht nur eine Verlagerung der Bande, sondern auch eine völlige Veränderung des Aussehens. Die Bande des geschmolzenen Quarzes ist nicht nur viel schmaler als die des kristallisierten, sondern sie ist auch intensiver als die der fast doppelt so dicken Kristallplatte. Auch beim Übergang von geschmolzenem Quarz zu optischem Glas bleibt die innere Eigenschwingung des Siliziumdioxids erhalten, nur ändert sich das Reflexionsvermögen je nach der Zusammensetzung des Glases.

**14. Der Ramaneffekt bei Kristallen.** Bestrahlt man eine Substanz mit monochromatischem Licht von der Frequenz  $\nu$ , so treten in dem gestreuten Licht außer der eingestrahlten Frequenz noch Linien auf, deren Frequenz  $\nu \pm \nu_1$ ,  $\nu \pm \nu_2$ ,  $\nu \pm \nu_3$  usw. ist. Tritt in dem einfallenden Licht auch die Frequenz  $\nu'$  auf, so erhält man in dem gestreuten Licht auch Linien mit der Frequenz  $\nu' \pm \nu_1$ ,  $\nu' \pm \nu_2$  usw. Es zeigt sich nun, daß die  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  usw. die Frequenzen von ultraroten Eigenschwingungen sind, so daß es möglich ist, aus Ramanphotographien im sichtbaren Spektrum die Lage von ultraroten Banden zu ermitteln. Für die nähere Erklärung des Ramaneffekts sei auf den zusammenfassenden Bericht von PRINGSHEIM<sup>2)</sup> und auf das Kapitel über Ramaneffekt in diesem Band des Handbuches verwiesen.

Während für Flüssigkeiten bereits ein reiches Material vorliegt, ist der Ramaneffekt an Kristallen erst selten beobachtet worden. Raman selbst hat an kristallinem Eis dieselben verschobenen Linien gefunden wie an Wasser. Bei Kalkspat finden LANDSBERG und MANDELSTAMM<sup>3)</sup> und WOOD<sup>4)</sup> eine Anzahl Linien, bei Flußspat gelang es bisher nicht, Linien aufzufinden. Am eingehendsten ist Quarz untersucht worden. Wegen Literatur über Quarz sei auf die Arbeit von CZERNY<sup>5)</sup> verwiesen, der auch die von PRINGSHEIM stammende Photographie entnommen ist (Abb. 14). Die den Ramanlinien bei  $38$  und  $78\mu$  entsprechenden ultraroten Banden hat CZERNY gefunden, doch ist es bisher noch nicht gelungen, eine der Ramanlinie bei  $48\mu$  entsprechende ultrarote Schwingung aufzufinden. Auch die relativen Intensitäten der Ramanlinien und der ultraroten Banden weisen sehr erhebliche Verschiedenheiten auf.

Besonders auffällig ist der Umstand, daß es bei einfach gebauten Kristallen wie Steinsalz, Lithiumfluorid und Natriumfluorid nicht möglich ist, die Gitterschwingungen im Ramanspektrum nachzuweisen. Dies erklärt SCHAEFER<sup>6)</sup> folgendermaßen: Der anharmonische Oszillator ist dadurch charakterisiert, daß

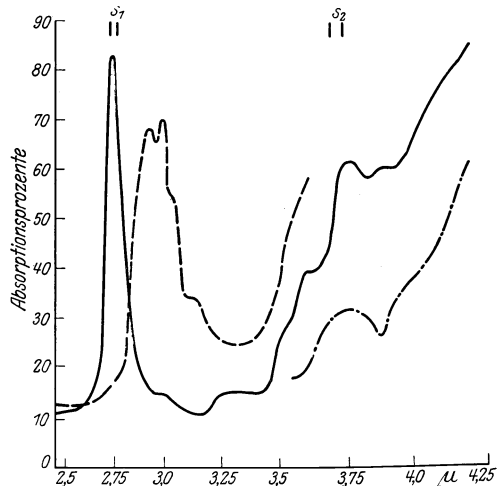


Abb. 13. Absorption von kristallisiertem und amorphem Quarz in der Oberbande bei  $2,9\mu$  nach DREISCH.  
--- Quarz senkrecht zur Achse  $9\text{ mm}$ , - - - - - desgleichen  $1,9\text{ mm}$ , ——— Quarzglas  $5,03\text{ mm}$ .

1) TH. DREISCH, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 426. 1927.

2) P. PRINGSHEIM, Naturwissensch. Bd. 16, S. 597. 1928.

3) G. LANDSBERG und L. MANDELSTAMM, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 777. 1928.

4) R. W. WOOD, Phil. Mag. (7) Bd. 6, S. 729. 1928.

5) M. CZERNY, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 317. 1929.

6) CL. SCHAEFER, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 153. 1929.

bei ihm in dem Ausdruck für die potentielle Energie auch Glieder dritter und höherer Ordnung auftreten, wobei mit steigender Ordnungszahl die Intensität abnimmt. Das Glied dritter Ordnung entspricht einer unsymmetrischen Schwingung. Da nun bei den genannten Kristallen im Raumgitter jede Ionensorte vollkommen symmetrisch von 6 Ionen des Verbindungspartners umgeben ist, kann dort keine unsymmetrische Schwingung auftreten. Dann fehlt in dem Ausdruck für die potentielle Energie das Glied dritter Ordnung, und die Linie

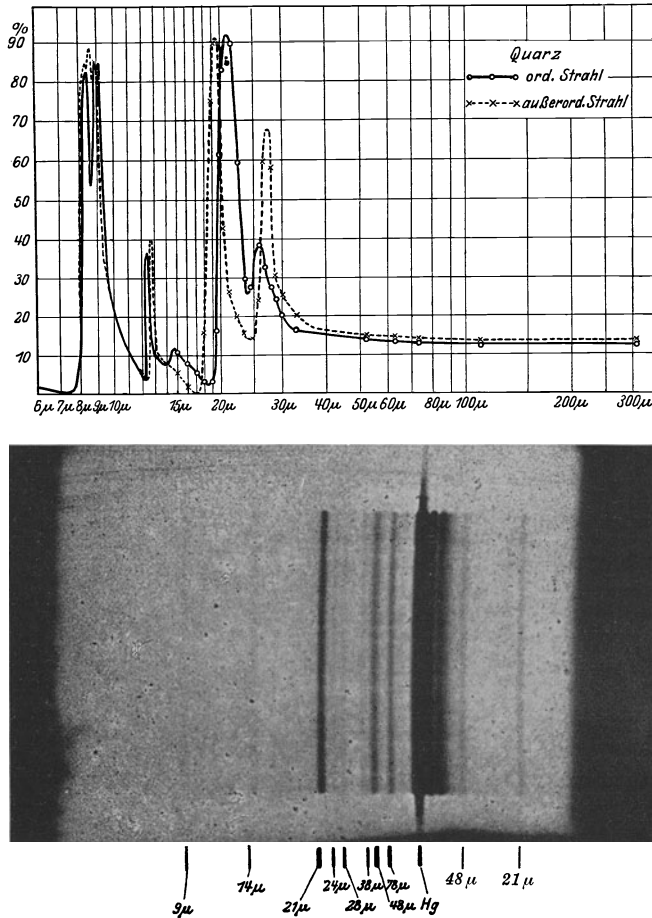


Abb. 14. Die durch die Quecksilberlinie bei  $4358 \text{ \AA}$  hervorgerufenen Ramanlinien von Quarz. Oben zum Vergleich das ultrarote Reflexionsspektrum des Quarzes.

besitzt dann weniger Intensität. Deshalb wird sie im Ramanspektrum schwächer auftreten als eine unsymmetrische Schwingung.

Andererseits kann man auch sagen, daß eine als Ramanlinie auftretende Eigenfrequenz einer unsymmetrischen Schwingung angehören muß und daß deshalb auch ihre Oktave existieren muß, während bei den symmetrischen Schwingungen, die ja im Ramanspektrum gar nicht oder um Größenordnungen schwächer auftreten müssen, höchstens die Duodezime nachweisbar sein kann.

**15. Ultrarote Schwingungen bei Kristallen ohne Ionengitter. Absorption organischer Radikale.** Während bei den oben besprochenen Kristallen die Deutung der ultraroten Banden verhältnismäßig einfach war, indem man

sie entweder als Eigenschwingungen des Kations oder des Anions oder, bei den äußeren Eigenschwingungen, als Schwingungen zweier Ionengitter gegeneinander auffaßt, ist die Deutung der Schwingungen bei Kristallen, die keine Ionen besitzen, schwieriger. Hier sind vor allem zwei Klassen zu erwähnen, einmal Kristalle mit nur einer Atomart und dann organische Kristalle.

Von der ersten Klasse sind bisher bei 3 Stoffen ultrarote Absorptionsbanden nachgewiesen worden, nämlich bei Diamant, bei Schwefel und bei Jod. Bei Diamant findet REINKOBER<sup>1)</sup> eine schwache Absorptionsbande bei  $14,1 \mu$  und weiter eine breite komplexe Bande mit dem Maximum bei  $5 \mu$ . Bei Schwefel finden TAYLOR und RIDEAL<sup>2)</sup> eine Anzahl Banden zwischen  $7$  und  $15 \mu$  und zwar finden sie die gleichen Banden bei rhombischem, prismatischem, plastischem und flüssigem Schwefel. Mit steigender Temperatur verlagern sich die Banden nach größeren Wellenlängen. Als Träger für das elektrische Moment, das die Ursache der Absorption bildet, nehmen die Verfasser einen Komplex  $S_2$  an, der in Gruppen  $(S_2)_8$  auftreten soll. Die Bindung der beiden Schwefelatome soll pseudoheteropolar sein. COBLENTZ<sup>3)</sup> untersuchte auf Steinsalzplatten aufgeschmolzene Jodsichten. Hierbei zeigte sich, daß die Durchlässigkeit mit steigenden Wellenlängen zunahm. Doch trat eine breite Bande auf, deren Maximum bei  $7,4 \mu$  lag. Auch jenseits von  $12 \mu$  schien die Durchlässigkeit weiter zuzunehmen.

Die zweite Klasse umfaßt komplizierte organische Kristalle. In diesen treten eine Anzahl Absorptionsbanden auf, die sich im flüssigen oder dampfförmigen Zustand wiederfinden und zwar treten bei einer großen Anzahl von Substanzen die gleichen Schwingungen auf. Man hat sie deshalb auf eine bestimmte Bindung zurückgeführt, die diesen Substanzen gemeinsam ist. In Tabelle 2 sind einige dieser Banden zusammengestellt.

Tabelle 2. Charakteristische Schwingungen einiger organischer Radikale.

	$\mu$	$\mu$	$\mu$	
N—H	2,8	1,47	1,04	ELLIS <sup>4)</sup>
O—H	3,0	1,55		SAPPENFIELD <sup>5)</sup>
S—H	3,8	1,99		ELLIS <sup>6)</sup>

Für die C—H-Bindung nimmt ELLIS neuerdings zwei Bandenfolgen an, die ihre Grundschwingungen bei  $6,8 \mu$  und  $3,45$  bis  $3,25 \mu$  haben. Liegt nicht eine aliphatische, sondern eine aromatische Verbindung vor, so ändert sich das Spektrum in charakteristischer Weise.

## B. Die Absorption ausgewählter Stoffe.

**16. Absorption von farblosen Kristallen.** a) Steinsalz: Infolge des einfachen Baues des Steinsalzkristalls ist auch das Absorptionsspektrum sehr einfach. Im Ultraroten liegt nur ein Reflexionsmaximum bei  $52,0 \mu$  vor (Abb. 1). Es bildet den Schwerpunkt eines ausgedehnten Absorptionsgebiets, das bei etwa  $12 \mu$  einsetzt. Berücksichtigt man die Verschiebung zwischen Reflexionsmaximum und Absorptionsmaximum, so berechnet sich die Eigenfrequenz mit  $61,67 \mu$

1) O. REINKOBER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 34, S. 343. 1911.

2) A. M. TAYLOR u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 115, S. 589. 1927.

3) W. W. COBLENTZ, Phys. Rev. Bd. 16, S. 72. 1903.

4) J. W. ELLIS, Journ. chem. soc. Bd. 49, S. 347. 1927; Bd. 50, S. 685. 1928.

5) J. W. SAPPENFIELD, Phys. Rev. (2) Bd. 33, S. 37. 1929.

6) J. W. ELLIS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2113. 1928.

(vgl. Ziff. 7). Jenseits der Eigenschwingung nimmt die Durchlässigkeit des Steinsalzes langsam wieder zu. Weitere Absorptions- oder Reflexionsgebiete sind nicht gefunden worden, starke Absorptionsbanden sind auch theoretisch nicht zu erwarten, da bei  $300 \mu$  die MAXWELLSche Beziehung schon gut erfüllt ist. Auch im Ultravioletten ist Steinsalz gut durchlässig. HANDKE<sup>1)</sup> gibt als Durchlässigkeitsgrenze 1720 A.-E. an. Nach PFLÜGER<sup>2)</sup> absorbiert eine Platte von 1 cm Dicke bei 2100 A.-E. 23% und bei 1860 A.-E. 30%.

b) Sylvin. Ein ähnliches Verhalten wie Steinsalz zeigt auch Sylvin. Das Durchlässigkeitsgebiet ist etwas nach längeren Wellen verschoben. Nach HANDKE liegt die Grenze der Ultraviolett durchlässigkeit bei 1810 A.-E. Das ultrarote Reflexionsmaximum fanden RUBENS und HOLLNAGEL<sup>3)</sup> bei  $63,4 \mu$ . Die Eigenschwingung berechnet sich mit  $70,23 \mu$  (vgl. Ziff. 7). Jenseits dieses Gebietes zeigt sich ebenso wie bei Steinsalz zunehmende Durchlässigkeit bis zur Gültigkeit der MAXWELLSchen Beziehung. Theoretisch nicht zu deuten waren zwei scharfe Absorptionsbanden bei  $3,20 \mu$  und  $6,90 \mu$  sowie eine von MARTENS<sup>4)</sup> gefundene ultraviolette Bande bei 1930 A.-E.; doch haben neuere Untersuchungen gezeigt, daß diese Banden durch Verunreinigungen hervorgerufen werden. So ist es HILSCH<sup>5)</sup> durch sorgfältige Reinigung von künstlichen Silvinkristallen gelungen, Kristalle herzustellen, bei denen die genannten drei Banden nicht mehr auftraten. Die ultraviolette Bande und eine weitere bei 2740 A.-E. führt HILSCH auf Beimengungen von Schwermetallen zurück. Die beiden kurzwelligen ultraroten Banden sind auf die Anwesenheit von Ammonium zurückzuführen<sup>6)</sup>.

c) Flußspat. Bei Flußspat liegt das Durchlässigkeitsgebiet wieder bei kürzeren Wellen. Bei besonders reinem Material gelang es LYMAN<sup>7)</sup> bis 1200 A.-E. zu kommen, HANDKE<sup>8)</sup> gibt 1310 A.-E. als Grenze an. Im Ultraroten sagt die Gittertheorie nur ein Reflexionsmaximum voraus, während tatsächlich deren zwei bei  $23,0$  und bei  $33,0 \mu$  auftreten. Bei  $51,2 \mu$  beträgt die Durchlässigkeit des Flußspats bereits wieder 4% für eine 5,6 mm dicke Platte [RUBENS und ASCHKINASS<sup>9)</sup>]. Dann steigt die Durchlässigkeit weiter. RUBENS und von BAEYER<sup>10)</sup> finden bei  $343 \mu$  eine Durchlässigkeit von 42,2%. Der aus dem Reflexionsvermögen berechnete Brechungsindex ergibt bei  $61,2 \mu$  den Wert 2,66, während die Wurzel aus der Dielektrizitätskonstanten 2,61 beträgt. Die ultrarote Absorption von farbigen Flußspatproben untersucht von DER LINGEN<sup>11)</sup>.

d) Quarz: War bei Flußspat bereits der Abstand zwischen den ultraroten und den ultravioletten Eigenfrequenzen geringer als bei Steinsalz und Sylvin, so zeigt Quarz diese Eigenschaften in noch viel höherem Maße. Im günstigsten Falle gelangt man bis 1500 A.-E. [HANDKE<sup>8)</sup>], bei 1860 A.-E. absorbiert eine Quarzplatte von 1 cm Schichtdicke nach PFLÜGER<sup>12)</sup> 32,8%. Die Absorption beginnt bei 2100 A.-E. Im Ultraroten treten mehrere Reflexionsmaxima auf, die zudem für die verschiedenen Strahlen ein verschiedenes Verhalten zeigen (Abb. 14). Außerdem treten noch eine Anzahl Oberbanden auf. Das durch

1) F. HANDKE, Diss. Berlin 1909.

2) A. PFLÜGER, Phys. ZS. Bd. 5, S. 215. 1904.

3) H. RUBENS u. H. HOLLNAGEL, Berl. Ber. 1910, S. 26; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 12, S. 83. 1910.

4) F. F. MARTENS, Ann. d. Phys. Bd. 6, S. 619. 1901.

5) R. HILSCH, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 421. 1927.

6) CL. SCHAEFER u. C. BORMUTH, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 363. 1928.

7) TH. LYMAN, Astrophys. Journ. Bd. 23, S. 181. 1906; Bd. 25, S. 45. 1907.

8) F. HANDKE, Phys. Berlin 1909.

9) H. RUBENS u. E. ASCHKINASS, Wied. Ann. Bd. 65, S. 241. 1898.

10) H. RUBENS u. O. v. BAEYER, Berl. Ber. 1911, S. 339 u. 666.

11) ST. v. D. LINGEN, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 581. 1929.

12) A. PFLÜGER, Phys. ZS. Bd. 5, S. 215. 1904.



die starke Absorption hervorgerufene Gebiet anormaler Dispersion erstreckt sich von 7 bis  $33\mu$ . Dann läßt auch die Absorption wieder nach. Bei  $61,1\mu$  läßt eine  $0,5\text{ mm}$  dicke Quarzplatte bereits wieder  $77\%$  der auffallenden Strahlung durch. Mit wachsenden Wellenlängen konvergiert dann der Brechungsindex bei kristallinischem und geschmolzenem Quarz nach der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstanten.

e) Geschmolzener Quarz. Bei amorphem Quarz fand PFLÜGER im Ultravioletten, daß er viel undurchlässiger ist als kristallinischer Quarz. Eine Platte von  $2,81\text{ mm}$  ließ bei  $2100\text{ A.-E.}$  noch  $56\%$  durch und unterhalb  $2000\text{ A.-E.}$  gar nichts mehr. Auch bei einer der jetzt herstellbaren wasserklaren Platten von  $1\text{ cm}$  Dicke findet TSUKAMOTO<sup>1)</sup>, daß die Durchlässigkeit unter  $2100\text{ A.-E.}$  rasch abnimmt. Doch wird die Kurve unter  $1930\text{ A.-E.}$  wieder flacher. Die Absorption variierte von Probe zu Probe, war aber stets größer als bei kristallinischem Quarz. Über die Lage der ultraroten Banden vgl. Ziff. 13 und Abb. 12 und 13.

**17. Absorption von optischem Glas<sup>2)</sup>.** Infolge der vielen Bestandteile, die in Gläsern enthalten sind, haben diese einen verhältnismäßig kleinen Durchlässigkeitsbereich und zeigen das Spektrum der Bestandteile in verbreiteter Form. So ist beispielsweise die in Absorption und Reflexion gefundene ultrarote Eigenschwingung zwischen  $9$  und  $10\mu$  auf die Kieselsäure zurückzuführen. Sie ist in Reflexion weniger intensiv als bei Quarz oder bei Quarzglas. Trotzdem ist die ultrarote Durchlässigkeit von optischen Gläsern geringer, doch kann sie durch Bleizusatz etwas verbessert werden, so daß schwere Flintgläser die beste Ultrarotdurchlässigkeit von allen Gläsern haben (Abb. 15). Dagegen setzt mit zu-

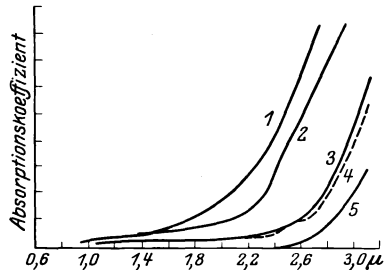


Abb. 15. Ultrarote Absorption einiger Gläser nach RUBENS. 1. Mittleres Phosphatkron, 2. Boratron, 3. schweres Barytkron, 4. Leichtflint ( $36\%$  PbO), 5. Schwerflint ( $67,5\%$  PbO).

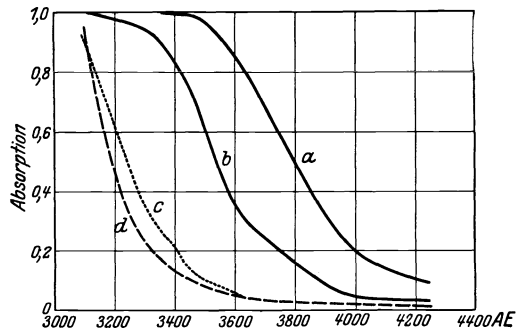


Abb. 16. Die ultraviolette Absorption verschiedener optischer Gläser (Schichtdicke  $1\text{ cm}$ ). a) Schweres Silikatflint, b) gewöhnliches Silikatflint, c) Borosilikatkron, d) Kalksilikatron.

nehmendem Bleigehalt die ultraviolette Absorption früher und stärker ein. Abb. 16 gibt die ultraviolette Absorption auf Grund einer Arbeit von KRÜSS<sup>3)</sup>. Ganz anders wie Kieselsäure verhält sich die Borsäure. Nach ZSCHIMMER<sup>4)</sup> ist glaseig Borsäure noch bei  $1830\text{ A.-E.}$  sehr durchlässig. Dagegen liegen bei den Boraten die ultraroten Eigenfrequenzen sehr nahe am sichtbaren. So findet DREISCH<sup>5)</sup> bereits bei  $2,8\mu$  und  $3,68\mu$  starke Oberbanden der Eigenfrequenz von  $\text{B}_2\text{O}_3$ , während die entsprechenden Banden in Borax bei  $2,95\mu$  und  $3,65\mu$

<sup>1)</sup> K. TSUKAMOTO C. R. Bd. 185, S. 55. 1927.

<sup>2)</sup> Für nähere Angaben sei auf die ausführliche Arbeit von F. ECKERT, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 20, S. 93–275. 1923, verwiesen.

<sup>3)</sup> H. A. KRÜSS, ZS. f. Instrkde. Bd. 23, S. 238. 1903.

<sup>4)</sup> E. ZSCHIMMER, Phys. ZS. Bd. 8, S. 611. 1907.

<sup>5)</sup> TH. DREISCH, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 428. 1927.

auftreten (Abb. 17). Die gute Ultraviolett-durchlässigkeit der Boratgläser wird bei der Herstellung von ultraviolett-durchlässigen Gläsern benutzt (Abb. 18). Auch Phosphatgläser fangen im Ultraroten früh und stark an zu absorbieren.

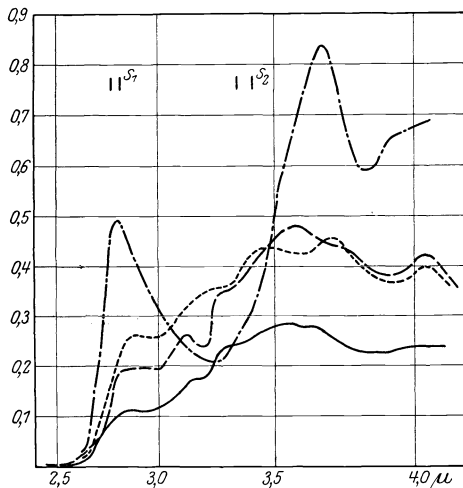


Abb. 17. Ultrarote Absorption verschiedener Gläser nach DREISCH. (Schichtdicke 1 mm.) - - - - Borosilikatkron, - - - - und - - - - cerhaltige Krongläser, — Flintglas.

Im fernsten Ultrarot (zwischen 35 und 300  $\mu$ ) tritt noch ein Gebiet stärkeren Reflexionsvermögens auf, das mit anormaler Dispersion verbunden ist. Als Träger dieses Gebiets kommen die basischen Bestandteile der Gläser in Betracht. Erst jenseits

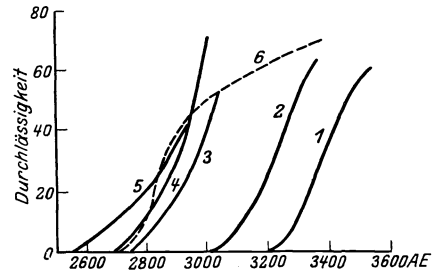


Abb. 18. Abnahme der Durchlässigkeit für verschiedene Ultraviolettgläser (nach WINTHER). 1. u. 2. Spiegelglas, 3. Uviolglas, 4. bis 6. einige neuere Ultraviolettgläser. Schichtdicke 2 mm.

dieses Gebiets gilt die MAXWELLSche Beziehung. Die Gläser nehmen also eine Mittelstellung ein zwischen den Kristallen, bei denen die MAXWELLSche Beziehung schon bei kürzeren Wellen gilt, und den Flüssigkeiten, die noch im Gebiet der elektrischen Wellen Absorption und anormale Dispersion aufweisen.

**18. Absorption von Farbgläsern mit Ionenfärbung.** Man kann, je nach der Art der Färbung die Farbgläser in 2 Klassen teilen, einmal solche, bei denen die färbende Substanz eine Verbindung mit der Schmelze eingeht, diese zeigen Ionenfärbung, und dann solche, bei denen der Zusatz in Form von kleinen Teilchen in der Schmelze suspendiert ist (kolloidal gefärbte Gläser).

Setzt man der Schmelze die färbende Substanz in Form eines Metalloxyds zu, so verbindet sich dies mit der Schmelze. Kobaltgläser zeigen einen doppelten starken Absorptionsstreifen bei 6400 und 5900 A.-E. und sind deshalb blau bis blauviolett gefärbt. Für rot sind sie wieder durchlässig, so daß man mit ihnen die Natriumlinien von der roten Kaliumlinie trennen kann. Kupferoxyd in geringen Mengen färbt blau, bei steigender Konzentration grün. Das Maximum der Durchlässigkeit liegt bei 5000 A.-E. Wegen seiner starken Absorption im roten bildet es den Hauptbestandteil des Signalgrüns<sup>1)</sup>. Chrom färbt gelbgrün. Nickeloxyd färbt Natriumgläser gelbbraun, Kaligläser violett. Eisenoxydul färbt blaß hellgrün (z. B. Fensterglas), absorbiert aber Wärmestrahlen verhältnismäßig stark.

Das Aussehen der Farbgläser ändert sich mehr oder weniger stark mit der Zusammensetzung des Grundglases<sup>2)</sup>, dem Zusatz von Reduktionsmitteln zur Schmelze oder der Konzentration an färbendem Metalloxyd. Allerdings genügt bei der großen Breite der Absorptionsgebiete und der relativ kleinen Ausdehnung der einzelnen Farben im Spektrum oft eine nur kleine Verlagerung des Maximums oder eine Veränderung eines Kurvenastes, um eine Änderung der Farbe des Glases zu bewirken. Enthalten die Gläser außer Kieselsäure auch noch Borsäure,

<sup>1)</sup> E. ZSCHIMMER, C. M. GRISAR u. H. MEES, ZS. f. techn. Phys. Bd. 7, S. 290. 1926.

<sup>2)</sup> R. ZSIGMONDY, Ann. d. Phys. (4) Bd. 4, S. 60. 1901.

so tritt oft eine erhebliche Änderung des Kurvenverlaufs oder der Intensität der Absorption ein. Abb. 19 zeigt die Durchlässigkeit einiger grüner Kupfergläser nach ZSCHIMMER, GRISAR und MEES<sup>1)</sup>. Die Zusammensetzung der Schmelzen ist in allen 3 Fällen dieselbe, nur ist bei Glas 2 10,8% K<sub>2</sub>O durch 10,8% Na<sub>2</sub>O ersetzt und Glas 3 enthält 10% SiO<sub>2</sub> weniger und dafür 10% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Grund für die Änderung der Absorption dürfte in der Bildung von Kupferboraten zu suchen sein.

Eine Anzahl der färbenden Kationen, z. B. Kupfer, Kobalt, Eisenoxydul, Nickel, haben auch im kurzwelligen Ultrarot noch starke Absorptionsbanden, und zwar stimmen diese Banden, wie DREISCH<sup>2)</sup> gezeigt hat, ihrer Form und

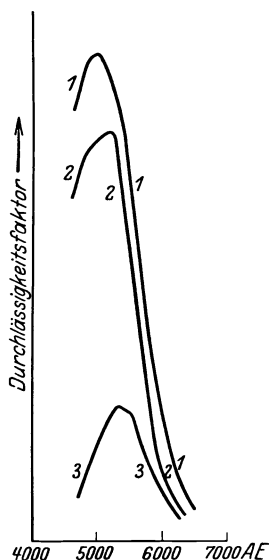


Abb. 19. Durchlässigkeit von verschiedenen Kupferoxydgläsern im Sichtbaren bei gleicher Schichtdicke und gleichem Gehalt an CuO. 1. Kaliglas, 2. Natronglas, 3. Boratglas.

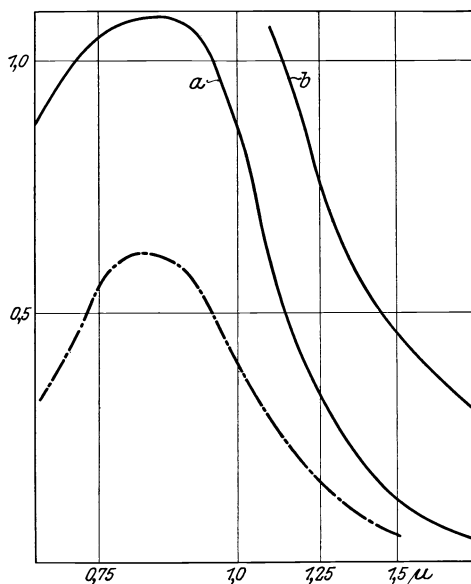


Abb. 20. Ultrarote Absorption von Kupferoxydgläsern, verglichen mit der Absorption eines in Wasser gelösten Kupfersalzes nach DREISCH. a) Dunkelgrünes Glas, b) blaues Glas, c) Kupfersulfatlösung (gegen Wasser gemessen).

Lage nach mit Banden überein, die in der wässrigen Lösung einer Anzahl von Salzen des gleichen Metalls gefunden wurden. Abb. 20 zeigt den ultraroten Kurvenverlauf für ein dunkelgrünes (a) und ein blaßblaues (b) Kupferglas im Vergleich zu Kupfersulfatlösung. Auch in Lösungen von Kupferchlorid, Kupferkaliumchlorid und Kupferazetat wurde an derselben Stelle ein Absorptionsmaximum gefunden. Bei einem Kobaltglas entsprach die ultrarote Absorption der von in Salzsäure gelöstem Kobaltchlorür.

Weiter wären die Didymgläser zu erwähnen, die die scharfen Banden von Praseodym, Neodym und Samarium zeigen. Auch bei diesen haben die Banden in Glas und Lösung eine sehr ähnliche Lage und Intensität, wie für das sichtbare WEIDERT<sup>3)</sup> und für das ultrarote LUEG<sup>4)</sup> gezeigt hat.

**19. Absorption von Farbgläsern mit kolloidaler Färbung<sup>5)</sup>.** Setzt man einer Schmelze eine Goldlösung zu, so erhält man bei schneller Abkühlung ein

<sup>1)</sup> E. ZSCHIMMER, C. M. GRISAR u. H. MEES, ZS. f. techn. Phys. Bd. 7, S. 290. 1926.

<sup>2)</sup> TH. DREISCH, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 714. 1927.

<sup>3)</sup> F. WEIDERT, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 21, S. 254. 1922.

<sup>4)</sup> P. LUEG, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 391. 1926.

<sup>5)</sup> Für nähere Angaben sei auf die ausführliche Arbeit von F. ECKERT, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 20, S. 93—275. 1923, verwiesen.

farbloses Glas, bei langsamer Abkühlung oder bei nochmaligem Erwärmen („Anlaufen“) entstehen Teilchen von ultramikroskopischer Größe, die eine Rotfärbung des Glases bewirken (Goldrubin). In Abb. 21 ist die Absorptionskurve eines Goldrubinglases von SCHOTT nach HOUSTON<sup>1)</sup> wiedergegeben und daneben zum Vergleich die Absorptionskurve einer roten kolloidalen Goldlösung nach STEUBING<sup>2)</sup>.

Läßt man den Teilchen mehr Zeit zum Wachsen oder geht man beim Wiedererwärmen auf höhere Temperaturen, so ändert sich der Ton mehr nach blau

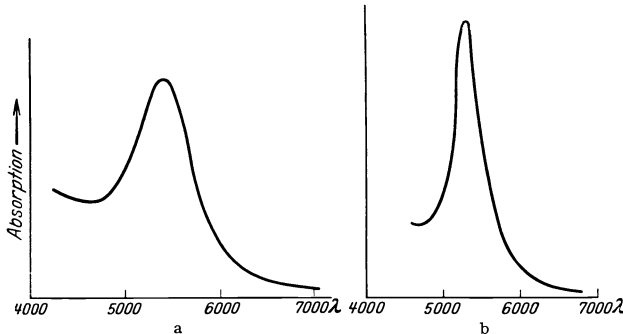


Abb. 21. Absorption von Rubinglas und einer kolloidalen Goldlösung. a) Kolloidale Goldlösung (nach STEUBING). b) Goldrubinglas (nach HOUSTON).

hin und wird schließlich in Aufsicht trübe und in Durchsicht rein blau. Der Farbton des Rubinglases wird außer durch Dauer und Temperatur des Anlaufens auch durch Zusammensetzung des Grundglases und Anwesenheit von Reduktionsmitteln oder zufälligen Verunreinigungen beeinflusst. Eine Goldmenge von 0,01% genügt zur Färbung. Die Teilchengröße beträgt  $2\ \mu\mu$  bis einige Hundertstel  $\mu\mu$ . Der Kupferrubin ist dem Goldrubin sehr ähnlich. Silber gibt gelbe, Selen rosenrote bis rote Töne.

Auch Metallsulfide lassen sich im Glasfluß auflösen, ohne eine Verbindung einzugehen. Mit Kadmiumsulfid gefärbte Gläser finden vor allem als photographische Gelbfilter Verwendung.

**20. Pleochroismus bei Kristallen.** Bei vielen ein- und mehrachsigen Kristallen ist die Stärke der Absorption von der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes und von der Richtung, in der der Lichtstrahl den Kristall durchsetzt, abhängig. Nimmt man also das Absorptionsspektrum von Kristallen mit verschieden polarisiertem Licht auf, so werden die Absorptionskurven einen verschiedenen Verlauf zeigen. Man nennt diese Erscheinung bei einachsigen Kristallen Dichroismus und bei zweiachsigen Trichroismus und allgemein Pleochroismus. Einige Beispiele für ultraroten Pleochroismus sind oben in Ziff. 10 gegeben worden. Eins der bekanntesten Beispiele aus dem sichtbaren ist der Turmalin, der den ordentlichen Strahl des sichtbaren Lichtes senkrecht zur optischen Achse vollständig absorbiert. Wegen weiterem Tatsachenmaterial sei auf Kaisers Handbuch der Spektroskopie Bd. 3 verwiesen.

Der Pleochroismus ändert sich vielfach auch mit der Temperatur, so daß das von den Kristallen durchgelassene Licht beim Erwärmen des Kristalls seine Farbe ändert. So verschieben sich bei Zinnober nach ROSE<sup>3)</sup> die Absorptionsgrenzen mit steigender Temperatur nach längeren Wellen und zwar für beide Strahlen gleich stark.

**21. Einfluß der Temperatur auf die Absorption<sup>4)</sup>.** KOENIGSBERGER<sup>5)</sup> hat eine größere Anzahl von Substanzen untersucht und faßt seine Ergebnisse in

1) R. A. HOUSTON, Ann. d. Phys. (4) Bd. 21, S. 535. 1906.

2) W. STEUBING, Ann. d. Phys. (4) Bd. 26, S. 329. 1908.

3) H. ROSE, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 165. 1921.

4) Vgl. auch Ziff. 12.

5) J. KOENIGSBERGER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 4, S. 796. 1901.

folgender Regel zusammen: „In festen selektiv absorbierenden Körpern bewirkt steigende Temperatur eine Verschiebung der Absorptionskurven nach größeren Wellenlängen und in einzelnen Fällen gleichzeitig eine geringe Ausdehnung des Absorptionsgebietes. Die Größe der maximalen Absorption ändert sich anscheinend nicht.“ In einer späteren, gemeinsam mit KILCHING verfaßten, Arbeit<sup>1)</sup> bestätigt er diese Regel mit dem Zusatz, daß die Verschiebung um so stärker ist, je kürzer die Wellenlänge ist, bei der die Bande liegt. Diese Verschiebung bewirkt vielfach eine Farbänderung, so nehmen z. B. Gläser beim Erwärmen vielfach eine intensiv gelbe bis bernsteingelbe Farbe an, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

KOENIGSBERGER und KILCHING<sup>2)</sup> betonen, daß die geschilderte Rotverschiebung sich im Sichtbaren bei Farbstoffen und gefärbten organischen Körpern zeigt und im Ultravioletten bei allen Körpern, die dort sehr starke Absorption und hohes Reflexionsvermögen besitzen. Es handelt sich also um die Eigenfrequenzen der betreffenden Substanzen, woraus sich auch die gute Übereinstimmung mit dem in Ziff. 12 geschilderten Verhalten der ultravioletten Eigenfrequenzen ergibt.

Dagegen fanden KOENIGSBERGER und KILCHING noch eine zweite Art von Absorption. Diese war durch kleine Werte von  $n$  charakterisiert und auf das Reflexionsvermögen ohne Einfluß. Die Absorptionslinien waren sehr schmal und teilweise sehr scharf und zeigten keine Temperaturverschiebung. Derartige Linien traten beispielsweise bei Didymglas zwischen den anderen Absorptionslinien auf. So erklären sich auch die widerspruchsvollen Angaben verschiedener Autoren über den Temperatureinfluß auf die Absorption von Didym.

Mit der zweiten Art von Absorptionsbanden beschäftigt sich unter anderem BECQUEREL<sup>3)</sup>. Er untersuchte verschiedene Kristalle, so den didymhaltigen Tysonit und den Erbium enthaltenden Xenotim (Hussakit) bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft und fand, daß die Banden viel schmaler und feiner wurden und sich vielfach in mehrere Komponenten auflösten. Die Verschiebung war nur sehr gering und ging nach verschiedenen Richtungen. Auf Grund dieser Untersuchungen stellte BECQUEREL den Satz auf, daß die Breite der Banden mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur zunimmt.

SAUER<sup>4)</sup> fand bei verschiedenen Arten von Chromalaunen, daß bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft die Linien sich in einzelne Komponenten aufspalten und einige schwache, verwaschene Absorptionsstreifen verschwinden. Zunehmende Temperatur verschob die Linien langsam, das kontinuierliche Spektrum rasch nach längeren Wellen. SAUER fand in Übereinstimmung mit BECQUEREL eine Zunahme der Linienbreite mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur.

Neuerdings sind auch Versuche bei Temperaturen, die in der Nähe des absoluten Nullpunktes liegen, ausgeführt worden<sup>5)</sup>. Hierbei zeigte sich, daß die Absorptionsbanden der Kristalle der seltenen Erden, die bei der Temperatur der flüssigen Luft noch ein sehr kompliziertes System bilden, einfacher werden und teilweise bei 14° abs. verschwinden. Dagegen treten bei tiefen Temperaturen neue Banden auf, die bis zur Temperatur des flüssigen Heliums an Intensität zunehmen.

<sup>1)</sup> J. KOENIGSBERGER u. K. KILCHING, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 10, S. 537. 1908; Ann. d. Phys. (4) Bd. 28, S. 389. 1909; Bd. 32, S. 843. 1910.

<sup>2)</sup> J. KOENIGSBERGER u. K. KILCHING, Ann. d. Phys. (4) Bd. 28, S. 890. 1910.

<sup>3)</sup> J. BECQUEREL, Phys. ZS. Bd. 8, S. 929. 1907.

<sup>4)</sup> H. SAUER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 87, S. 197. 1928.

<sup>5)</sup> J. BECQUEREL, H. KAMERLINGH ONNES u. W. J. DE HAAS, Proc. Amsterdam Bd. 29, S. 264. 1926.

**22. Zeemaneffekt an Absorptionsbanden**<sup>1)</sup>. JEAN BECQUEREL<sup>2)</sup> stellte von den in der vorigen Ziffer genannten Kristallen und von Parisit Platten her, die teils senkrecht, teils parallel zur optischen Achse geschnitten waren und brachte sie in ein Magnetfeld. Hierbei zeigte sich eine Zerlegung der Absorptionslinien in mehrere Komponenten. Eine Ergänzung erfuhren die BECQUERELSchen Untersuchungen durch eine Arbeit von DU BOIS und ELIAS<sup>3)</sup>, die durch Anwendung sehr starker Magnetfelder die Feinzerlegung noch steigerten. Ihre Untersuchung erstreckte sich auf Chromkaliumdoppelsalze, auf verschiedene Verbindungen der seltenen Erden und auf Rubin.

In letzter Zeit ist die Absorption der Kristalle der seltenen Erden in einem longitudinalen Magnetfeld sogar bis zu  $4,2^\circ$  abs. untersucht worden<sup>4)</sup>. Hierbei zeigte sich, daß die entgegengesetzt zirkular polarisierten Komponenten verschieden intensiv waren und diese Verschiedenheit mit sinkender Temperatur immer stärker wurde.

**23. Starkeffekt bei Absorptionsbanden.** In Ziff. 21 wurden Absorptionslinien von Didym erwähnt, die von KOENIGSBERGER und KILCHING als eine zweite Art von Absorption bezeichnet und Verunreinigungen der Kristalle zugeschrieben wurden. HERZFELD<sup>5)</sup> dagegen nimmt an, daß es sich doch um Absorptionslinien der Ionen handelt, die durch intramolekularen Starkeffekt verbreitert worden sind. Dies würde auch mit der von BECQUEREL gefundenen Änderung der Bandenbreite mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur übereinstimmen.

In letzter Zeit hat ARSENJEWA<sup>6)</sup> an dünne Rubinplättchen, die sich auf der Temperatur der flüssigen Luft befanden, eine Spannung von 1200 Volt gelegt, was einem elektrischen Feld von 2 bis  $4 \cdot 10^5$  Volt/cm entspricht. Es gelang ihr, so eine Verbreiterung der Absorptionsbanden bei 6670 und 6910 bis 6930 A.-E. zu erreichen.

## C. Die Absorption der Metalle.

**24. Allgemeines über Metallabsorption.** Im Gegensatz zu den Nichtmetallen sind bei den Metallen die Elektronen frei beweglich. Bei einem Idealmetall treten überhaupt keine gebundenen Elektronen auf, es besitzt also auch keine Eigenfrequenzen. Diesem Idealfall entspricht das Quecksilber am besten. Bei den übrigen Metallen dagegen werden die Verhältnisse durch die Kristallstruktur kompliziert (vgl. Ziff. 25). Zur Bestimmung der Absorption der Metalle sind zwei Wege eingeschlagen worden. Einmal der der Absorptionsmessung an dünnen Schichten und dann die Untersuchung dicker Metallschichten, wobei entweder der Haupteinfallswinkel und das Hauptazimuth gemessen werden, oder wobei das an der Metallfläche reflektierte Licht untersucht wird. In beiden Fällen erhält man die Werte der Absorption durch Rechnung. Wegen der Methodik der Versuche und dem Gang der Berechnung sei auf Bd. 20 dieses Handbuches verwiesen, denn in dem vorliegenden Abschnitt können nur die Ergebnisse der Absorptions- und Reflexionsmessungen betrachtet werden.

<sup>1)</sup> Wegen näherer Angaben sei auf den entsprechenden Abschnitt des Handbuches verwiesen.

<sup>2)</sup> J. BECQUEREL, Phys. ZS. Bd. 8, S. 632. 1907; C. R. Bd. 142—152. 1906—1910.

<sup>3)</sup> H. DU BOIS u. G. J. ELIAS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 27, S. 233. 1908; Bd. 35, S. 617. 1911; H. DU BOIS, Phys. ZS. Bd. 13, S. 128. 1912.

<sup>4)</sup> J. BECQUEREL, H. KAMERLINGH ONNES u. W. J. DE HAAS, siehe Fußnote 5, S. 185.

<sup>5)</sup> K. F. HERZFELD, Phys. ZS. Bd. 22, S. 544. 1921.

<sup>6)</sup> A. ARSENJEWA, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 851. 1927.

**25. Absorption und Reflexion von Metallen.** Die von den verschiedenen Verfassern angegebenen Werte für die optischen Konstanten der Metalle weichen oft stark voneinander ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die optischen Konstanten in hohem Maße von der Beschaffenheit der untersuchten Metallflächen abhängen. So ist vor allem mangelhafte Politur eine der Hauptfehlerquellen. Sie verkleinert den Haupteinfallswinkel stark. Auch die Anwesenheit von Oberflächenschichten wirkt verkleinernd auf den Haupteinfallswinkel ein, doch ist der Einfluß nicht so groß, wie bei mangelhafter Politur. Auch die mikrokristallinische Struktur der Metallflächen ist eine Fehlerquelle. In neuerer Zeit ist man vielfach dazu übergegangen, Metalleinkristalle zu züchten und die optischen Konstanten der natürlichen Kristallflächen zu bestimmen.

In ihrem optischen Verhalten zeigen alle Metalle eine Zunahme des Absorptions- und Reflexionsvermögens mit steigenden Wellenlängen. Im Sichtbaren oder im Ultraviolett tritt vielfach ein schmales Gebiet erhöhter Durchlässigkeit auf, das bei dünnen Schichten sogar als Filter für einen bestimmten Wellen-

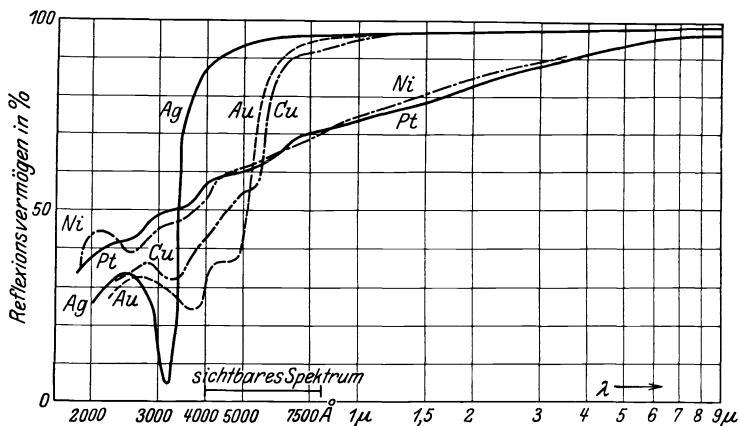


Abb. 22. Reflexionsvermögen von verschiedenen Metallen.

längenbereich benutzt werden kann. Der Schwerpunkt eines solchen Durchlässigkeitsgebietes liegt bei Gold bei 4900 A.-E. und bei Silber bei 3200 A.-E. Für dünne Kupferschichten findet JAVAL<sup>1)</sup> das Minimum der Absorption im gelbgrünen. Nach LAUCH<sup>2)</sup> sehen sehr dünne kathodisch hergestellte Silber Spiegel in Durchsicht blau aus, Kupferspiegel grün, Nickelspiegel graubraun und Goldspiegel grün. Nach Messungen von O'BRIEN<sup>3)</sup> scheint bei Quecksilber unterhalb 3020 A.-E. ein Durchlässigkeitsgebiet zu beginnen.

In Abb. 22 wird der Verlauf des Reflexionsvermögens für verschiedene wichtige Metalle dargestellt, wobei neben den im 1. Ergänzungsband des Landoltbörnstein zusammengestellten Werten auch Werte von PFESTORF<sup>4)</sup> benutzt wurden. Da das Reflexionsvermögen ja einen ähnlichen Verlauf hat, wie das Absorptionsvermögen, finden sich die obengenannten Stellen erhöhter Durchlässigkeit wieder. Weitere erheblich stärkere Stellen selektiver Durchlässigkeit haben auf die Färbung der Metalle keinen Einfluß mehr, weil sie im Ultravioletten liegen.

<sup>1)</sup> J. JAVAL, Ann. chim. phys. (8) Bd. 5, S. 137. 1905.

<sup>2)</sup> K. LAUCH, Ann. d. Phys. (4) Bd. 74, S. 55. 1924.

<sup>3)</sup> B. O'BRIEN, Phys. Rev. (2) Bd. 27, S. 93. 1926.

<sup>4)</sup> H. PFESTORF, Ann. d. Phys. (4) Bd. 81, S. 906. 1926.

**26. Optische Konstanten und Leitvermögen (DRUDESCHES GEsETZ). Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten.** Wie oben in Ziff. 16 gezeigt wurde, gilt bei Nichtleitern die MAXWELLSche Beziehung, sobald die Frequenz der Schwingungen genügend klein gegen die Eigenfrequenzen geworden ist. Eine ähnliche Beziehung gilt auch für die Metalle, nämlich das DRUDESCHES GEsETZ:  $n^2\kappa = \sigma\tau$ , also, für  $\kappa = 1$ ,  $n^2 = \sigma\tau$  oder in anderer Form:

$$1 - R = \frac{2}{\sqrt{\sigma \cdot \tau}}.$$

Hierbei bedeutet  $R$  das Reflexionsvermögen des betreffenden Metalls,  $\sigma$  die im elektrostatischen Maße gemessene absolute elektrische Leitfähigkeit und  $\tau$  die Schwingungsdauer der Strahlung. Wegen näherer Angaben über die Formel sei auf den Beitrag von KÖNIG, Elektromagnetische Lichttheorie in Bd. 20, Kap. 6 (besonders Ziff. 46) dieses Handbuches verwiesen. Es hat sich gezeigt, daß das DRUDESCHES GEsETZ um so besser gilt, je größer  $\tau$  ist, also je langwelliger die auffallende Strahlung ist. Offenbar verlieren mit wachsenden Wellenlängen die Eigenschwingungen immer mehr an Einfluß.

Andererseits fordert die Formel aber auch einen Zusammenhang zwischen dem Reflexionsvermögen (und damit auch dem Absorptionsvermögen) und der Leitfähigkeit. Da sich nun die Leitfähigkeit mit der Temperatur ändert, muß dies das Reflexionsvermögen auch tun. Experimentelle Untersuchungen von HAGEN und RUBENS<sup>1)</sup> im Ultraroten haben dies auch bestätigt und zwar ist diese Temperaturabhängigkeit bei langen Wellen, wo die DRUDESCHESCHES Beziehung gilt, auch groß und verschwindet bei kleinen Wellenlängen, wo ja auch die Abweichungen von dem DRUDESCHEN GEsETZ größer werden. So ändert sich bei Platin und bei Platin-Rhodium bei 6 und 4  $\mu$  das Reflexionsvermögen noch bei einer Temperatur von 1440° proportional mit  $1/\sqrt{\sigma}$ , bei 2  $\mu$  dagegen hängt es nicht mehr von der Temperatur ab. Auch zahlreiche im sichtbaren Spektrum ausgeführte Arbeiten, die mit großen Temperaturdifferenzen arbeiten, finden nur eine sehr geringe oder gar keine Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten. Für flüssige Metalle findet ASTER<sup>2)</sup> bei Quecksilber (bei 345°) und bei geschmolzenem Blei, Zinn, Wismuth und Woodscher Legierung (bei etwa 500°) Konstanz des Brechungsexponenten und des Absorptionsindex bis auf 1%. Während also viele Arbeiten die Ungültigkeit des DRUDESCHEN GEsETZES für das Sichtbare beweisen, finden zwei Arbeiten, die sich speziell mit dem selektiven Reflexionsminimum von Silber im Ultraviolett bei 3200 A.-E. (Abb. 22) beschäftigen, dort einen Temperatureinfluß<sup>3)</sup>.

**27. Verhalten dünner Metallschichten.** Die aus Messungen an massiven Metallplatten oder an dicken Metallschichten gewonnenen optischen Konstanten gelten für dünne Metallschichten nicht mehr, sondern ändern sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die für massive Metalle geltenden Werte werden bei Kupfer bei 50  $\mu\mu$  Dicke<sup>4)</sup>, bei Silber bei 105  $\mu\mu$ <sup>5)</sup> und bei Palladium bei 90  $\mu\mu$ <sup>6)</sup> erreicht. Für Gold findet POGANY<sup>6)</sup> 110  $\mu\mu$ . PLANCK nimmt zur Erklärung an, daß die freien Elektronen mit annehmender Schichtdicke immer mehr ihren

1) E. HAGEN u. H. RUBENS, Berl. Ber. 1903, S. 269 u. 410; 1909, S. 478; 1910, S. 467; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 5, S. 113. 1903; Bd. 10, S. 710. 1908; Bd. 12, S. 172. 1910; Ann. d. Phys. (4) Bd. 11, S. 873. 1903; Phys. ZS. Bd. 9, S. 874. 1908; Bd. 11, S. 139. 1910.

2) A. K. ASTER, Phys. Rev. (2) Bd. 20, S. 349. 1922.

3) J. EBELING, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 489. 1925; M. DE SELINCOURT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 247. 1925.

4) W. PLANCK, Phys. ZS. Bd. 15, S. 566. 1914.

5) H. FRITZE, Ann. d. Phys. (4) Bd. 47, S. 763. 1915.

6) B. POGANY, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 531. 1916.



Einfluß auf  $n$  und  $n\kappa$  verlören, weil die Reibung von der Schichtdicke abhängt. POGANY dagegen geht von der Annahme aus, daß die freie Weglänge der Elektronen geringer wird, sobald die Schichtdicke auf einen Betrag sinkt, der mit der freien Weglänge vergleichbar ist.

Eine andere Theorie, die von FALKENHAGEN<sup>1)</sup> stammt, beschäftigt sich besonders mit den allerdünnsten Metallniederschlägen. Sie nimmt an, daß beim Zerstäuben bzw. beim chemischen Niederschlagen eines Metalls nicht sofort ein zusammenhängender Metallbelag entsteht, sondern daß sich in der ersten Phase sehr feine diskrete Metallteilchen nach Art einer kolloiden Lösung auf der Oberfläche bzw. der Oberflächenschicht des Glases niederschlagen. Die Dicke dieser Schicht ist durch die Oberflächenbeschaffenheit des Glases bestimmt und ändert sich in der ersten Phase nicht, sondern nur der Metallgehalt der Schicht wächst. Bei einem bestimmten Metallgehalt schließt sich die Schicht zu einer zusammenhängenden Metalldecke zusammen. Damit beginnt die zweite Phase, in der sich die Schichtdicke vergrößert.

Eine Bestätigung dieser Theorie ergibt sich aus einer Untersuchung von DREISCH und RÜTTEN<sup>2)</sup>. Diese fanden nämlich, daß bei sehr dünnen kathodischen Gold- und Silberschichten die Durchlässigkeit mit steigender Wellenlänge zunimmt. Die Durchlässigkeitskurve hat also denselben Verlauf wie bei kolloidalen Lösungen und Farbgläsern mit kolloidaler Färbung. Stellt man unter den gleichen Bedingungen dickere Schichten her, so bleibt bei verminderter Durchlässigkeit der Kurvenverlauf zunächst der gleiche, um dann von einer gewissen Schichtdicke ab in den entgegengesetzten (abnehmende Durchlässigkeit mit zunehmender Wellenlänge) umzuschlagen. Dieser Verlauf ist aber für Metallflächen charakteristisch. Die Untersuchung von DREISCH und RÜTTEN erstreckte sich bis  $2,5 \mu$ .

Die Durchlässigkeit dünner Metallschichten für langwellige ultrarote Strahlung hat MURMANN<sup>3)</sup> an durch Sublimation im Vakuum hergestellten Silber-Antimon- und Wismutschichten untersucht. Er fand, daß zwischen  $25$  und  $110 \mu$  die Durchlässigkeit unabhängig von der Wellenlänge ist, so daß derartige Folien ideale Graufilter für das langwellige Ultrarot darstellen. MURMANN verfolgte den Fall auch theoretisch. Er nahm an, daß das Drudesche Gesetz gilt,  $\kappa = 1$  ist und die Schichtdicke klein gegen die Wellenlänge ist. Unter diesen Voraussetzungen folgt aus der Maxwellschen Theorie, daß die Durchlässigkeit planparalleler Metallschichten für langwellige ultrarote Strahlung unabhängig von der Wellenlänge ist und nur von dem Produkt Schichtdicke mal elektrische Leitfähigkeit der betreffenden Metallfolie abhängt. Er erhielt folgende Formel:

$$D = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi}{c} d \sigma\right)^2},$$

worin  $d$  die Schichtdicke und  $\sigma$  das Leitvermögen bedeuten.

<sup>1)</sup> H. FALKENHAGEN in Handb. d. phys. Optik von GEHRKE, Bd. 1, S. 795. Leipzig 1927.

<sup>2)</sup> TH. DREISCH und E. RÜTTEN erscheint in der ZS. f. Phys.

<sup>3)</sup> H. MURMANN, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 741. 1929.

# B. Emission.

Kapitel 4.

## Temperaturstrahlung fester Körper.

Von

E. LAX und M. PIRANI, Berlin.

Mit 81 Abbildungen.

### A. Einleitende Bemerkungen.

**1. Angaben über das behandelte Gebiet.** Im folgenden wird eine Übersicht über die experimentellen Arbeiten über Temperaturstrahlung fester Körper gegeben. Es ist vor allem die durch reine Wärmebewegung entstehende, durch die Oberfläche des Körpers austretende Strahlung, also reine Temperaturstrahlung, berücksichtigt. Vollkommene Beschränkung auf reine Temperaturstrahlung würde das Übergehen eines Teiles der Arbeiten über die Strahlung der Oxyde, die den elektrischen Strom nicht leiten, bedingen, und zwar würden die Untersuchungen über die Strahlung der Oxyde sowohl in kompakter Form als in Skelettform (nach Art des Auerstrumpfes) bei Flammenerhitzung fortfallen. Diese Untersuchungen erschienen jedoch interessant genug, um auch auf sie einzugehen.

Im folgenden werden nur Angaben über Reflexions- resp. Emissionsvermögen gemacht. Da für die optischen Konstanten, Absorptions- und Brechungsindex, mit wenigen Ausnahmen nur Angaben bei Zimmertemperatur für kleine Wellenlängenbereiche vorliegen und durch diese ein Einblick in die Temperaturstrahlung nicht unmittelbar gegeben wird, sind sie nicht angegeben. Ebenso sind Messungen des spektralen Reflexionsvermögens, die sich nur auf einzelne Wellenlängenbereiche bei Zimmertemperatur beziehen, also keinen Überblick über die thermische Strahlung vermitteln, nicht berücksichtigt. Dagegen sind Messungen von Reflexions- und Emissionsvermögen, die für eine Wellenlänge, aber in einem weiteren Temperaturbereich gemacht worden sind, ebenso wie Messungen über den Polarisationszustand der Strahlung einzelner Wellenlängenbereiche bei höheren Temperaturen aufgeführt, da daraus auf die Veränderungen der Strahlungseigenschaften mit der Temperatur geschlossen werden kann.

Eine Zusammenfassung sämtlicher Angaben erschien unmöglich, eine Ausführung an Hand von nur je einem Beispiel zu lückenhaft; es ist deshalb versucht worden, neben eingehender Behandlung typischer Beispiele an Hand von Tabellen und Abbildungen einen größeren Überblick über das Gebiet zu vermitteln. Ein großer Teil der Untersuchungen der Strahlung hat sich mit den zur Herstellung von Leuchtkörpern benutzten Materialien befaßt. Die Ergebnisse sind zum Teil schon in dem XIX. Bande ds. Handb. im Kap. 2

dargestellt. Da es jedoch nach Ansicht der Verfasser den Überblick sehr erschwert, wenn die dort angeführten Daten hier fortgelassen werden, sind sie nochmals angegeben. Es ließ sich auch nicht vermeiden, die als Beispiele in dem Kap. 5 des XX. Bandes „Weißes Licht. Gesetzmäßigkeiten schwarzer und nichtschwarzer Strahlung“ von L. GREBE angegebenen Werte nochmals aufzuführen.

**2. Einfluß der Oberfläche und der Materialstruktur.** Die Strahlung geht bei allen, auch bei undurchsichtigen Körpern, von einer Oberflächenschicht endlicher Dicke aus; neben der Strahlung der Moleküle der Oberfläche tritt also auch Strahlung aus tieferen Schichten heraus. Die Beschaffenheit dieser Oberflächenschicht ist neben dem Material maßgebend für die ausgesandte Strahlung. Die Oberflächenschicht darf sich in dem untersuchten Temperaturgebiet nicht durch chemische oder physikalische Einflüsse verändern. Der Körper darf also während der Untersuchung nicht chemisch mit dem umgebenden Gase reagieren, noch eine Gasschicht adsorbieren, darf nicht dissoziieren, der Aggregatzustand darf sich nicht ändern, und eine Verdampfung darf die Oberflächenstruktur nicht merklich ändern. Um eine definierte reproduzierbare Oberflächenschicht zu erhalten, sucht man diese im allgemeinen möglichst dicht herzustellen, vermeidet jegliche Unebenheit durch gute Politur. Verschiedenheiten in der Politur von Metalloberflächen haben vor allem bei Untersuchungen der kurzwelligeren Strahlung zu abweichenden Ergebnissen geführt<sup>1)</sup>. Mit Fortschreiten der Bearbeitungstechnik sind in vielen Fällen ältere Messungen überholt.

Die Schichtdicke, die in Betracht kommt, ist je nach dem Material verschieden, für Metalle sehr dünn, für durchsichtige Körper groß. Eine Schätzung der Schichtdicke von Metallen im sichtbaren Gebiet vermitteln z. B. die Messungen von HAGEN und RUBENS<sup>2)</sup> über die Änderung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit mit der Schichtdicke. Abb. 1 zeigt die Durchlässigkeit von Silberschichten verschiedener Dicke in Abhängigkeit von der Wellenlänge ( $2,2$  bis  $7,0 \cdot 10^{-5}$  cm) bei Zimmertemperatur. Die Schichtdicke, die für Wellenlängen größer als  $5,5 \cdot 10^{-5}$  cm bereits die Durchlässigkeit 0 ergibt, ist  $7,9 \cdot 10^{-6}$  cm. Im Gebiet erhöhter Durchlässigkeit bei  $\lambda = 3,2 \cdot 10^{-5}$  cm ist bei

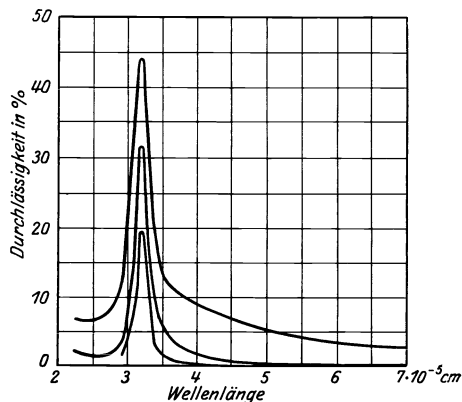


Abb. 1. Durchlässigkeit von Silber in verschiedenen Schichtdicken in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Messungen von HAGEN und RUBENS 1902.

Obere Kurve für Schichtdicke  $4,86 \cdot 10^{-6}$  cm,  
mittlere „ „ „  $7,9 \cdot 10^{-6}$  cm,  
untere „ „ „  $1,004 \cdot 10^{-5}$  cm.

<sup>1)</sup> Messungen über Politurunterschiede sind z. B. von PFESTORF, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 906. 1926 ausgeführt. Auch die neuesten Messungen von W. W. COBLENTZ u. R. STAIR, Journ. of Res. Bur. of Stand. Bd. 2, S. 343. 1929 zeigen, wie sich die Ergebnisse durch Oberflächenverschiedenheiten ändern. Dort, wie auch in der Arbeit von HENRY MARGENAU, Phys. Rev. Bd. 33, S. 1035. 1929 (Abst. 28) sind die Unterschiede, die bei verschiedenen hergestellten Oberflächen entstehen, aufgeführt (siehe auch Abb. 23). Die letztere Arbeit versucht einen Nachweis der Änderung des Emissionsvermögens durch auftretende Spannungen, die durch die mechanische Bearbeitung entstehen, zu bringen. Längeres Lagern der polierten Metalle ruft gleichfalls Oberflächenänderungen hervor. Siehe z. B. E. HAGEN u. H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 1. 1902.

<sup>2)</sup> E. HAGEN u. H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 432. 1902. Vgl. auch die Untersuchungen von A. PARTZSCH u. W. HALLWACHS über Reflexionsvermögen dünner Pt-Schichten. Ebenda Bd. 41, S. 247. 1913.

dieser Schichtdicke die Durchlässigkeit noch ca. 32%. Für das sichtbare Gebiet sind als weitere Beispiele mit verschiedener Durchlässigkeit durchsichtige farbige Kristalle, deren Färbung bereits die Selektivität der Absorption anzeigt, vorhanden. HENNING und HEUSE<sup>1)</sup> untersuchten die Durchsichtigkeit des Rubins (Aluminiumoxyd mit ca. 2% Chromoxyd); in Abb. 2 sind die Durchlässigkeiten in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die Wellenlängen 5,25, 5,77 und  $6,45 \cdot 10^{-5}$  cm für  $T = 300^\circ$  und  $1373^\circ$  abs. wiedergegeben. Man sieht, daß

hier eine 1 cm dicke Schicht im Rot bei  $300^\circ$  abs. nur 47% absorbiert.

Dringt Strahlung aus tieferen Schichten der Oberfläche, wie bei den durchsichtigen Körpern, so beeinflusst bei kristallinen Körpern die Kristallgröße merklich die Intensität und Beschaffenheit der thermischen Strahlung. Die Strahlung von fehlerlosen, durchsichtigen Einkristallen ist deshalb anders als diejenige von Preßkörpern aus feinkörnigem Pulver desselben Materials.

Das Reflexionsvermögen der meisten durchsichtigen Substanzen ist klein im Vergleich zu metallischer Reflexion; bei Körpern, die aus feinkörnigem Material hergestellt sind, steigt dagegen das Reflexionsvermögen stark an; das Licht wird an

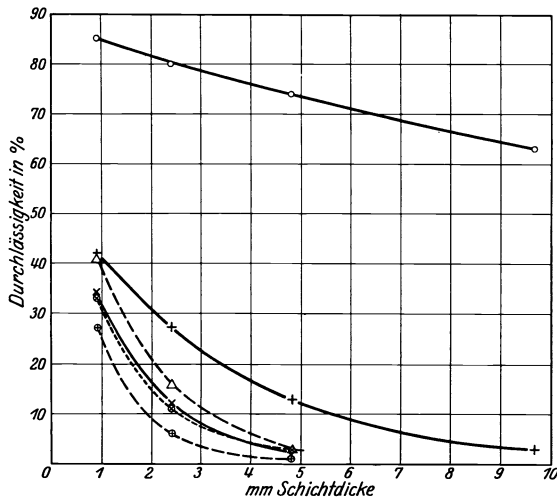


Abb. 2. Durchlässigkeit (in % der einfallenden Strahlung) von Rubin in verschiedenen Schichtdicken bei Zimmertemperatur und bei  $1373^\circ$  abs. in Abhängigkeit von der Schichtdicke nach HENNING und HEUSE 1923.

— x — Zimmertemp. } Wellenlänge  $5,25 \cdot 10^{-5}$  cm  
 - - - ⊗ - - -  $1373^\circ$  abs. }  
 — + — Zimmertemp. } Wellenlänge  $5,77 \cdot 10^{-5}$  cm  
 - - - ⊕ - - -  $1373^\circ$  abs. }  
 — o — Zimmertemp. } Wellenlänge  $6,45 \cdot 10^{-5}$  cm  
 - - - Δ - - -  $1373^\circ$  abs. }

all den einzelnen Begrenzungsflächen reflektiert. Zugleich verschwindet auch die selektive Reflexion teilweise, die von den Strahlen bis zur Reflexion durchsetzte Schichtdicke ist viel geringer, deshalb kann durch selektive Absorption nicht ein Teil stark geschwächt werden. In Form von feinkörnigem Pulver sehen farbige durchsichtige Kristalle weiß aus.

Bei körniger Substanz wird jede Absorptionslinie gegenüber dem Einkristall verbreitert sein, da die hohe Absorption im Bandenmaximum dabei nicht in dem Maße wie die geringere an den Kanten der Absorption erhöht wird.

Die Emissionskurve kann sich schon bei geringer Zahl von Teilflächen (zersprungener Kristall) stark ändern, wie SKAUPY<sup>2)</sup> und SCHMIDT-REPS<sup>3)</sup> z. B. für das ultrarote Gebiet an Aluminiumoxyd zeigten. Abb. 3 gibt die gemessenen Strahlungsintensitäten wieder. Die Messungen sind an einem durchsichtigen Einkristall (Saphir), wie an einem mit wenigen und einem mit zahlreichen Sprüngen versehenen Einkristall ausgeführt. Die Erhitzung erfolgte in einem Sauerstoff-Leuchtgasgebläse. An dem undurchsichtigen Aluminiumoxyd (Abb. 4) wurde die Temperatur zu  $2073^\circ$  abs. bestimmt (Temperaturmeßmethode vgl.

<sup>1)</sup> F. HENNING u. W. HEUSE, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 132. 1923.

<sup>2)</sup> F. SKAUPY, Phys. ZS. Bd. 28, S. 842. 1927.

<sup>3)</sup> H. SCHMIDT-REPS, Dissert. Berlin 1924. ZS. f. techn. Phys. Bd. 6, S. 322. 1925.

Ziff. 4), die Temperaturen der anderen Stücke wurden nicht gemessen, sie können, da die Erhitzung auf gleiche Art erfolgte, und da die Abstrahlung im ganzen ge-

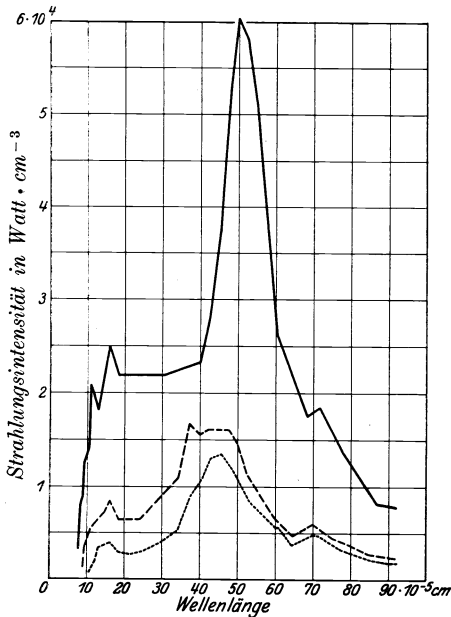


Abb. 3. Intensität der Strahlung im Wellenlängengebiet von 8 bis  $92 \cdot 10^{-5}$  cm von Saphirkristallen bei Erhitzung in einem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebälse nach Messungen von SKAUFY 1927 und SCHMIDT-REPS 1924/25.  
 ..... Durchsichtiger Saphir.  
 - - - - Saphir, der durch Sprungrisse getrübt ist.  
 ——— Saphir durch zahlreiche Sprungrisse getrübt.

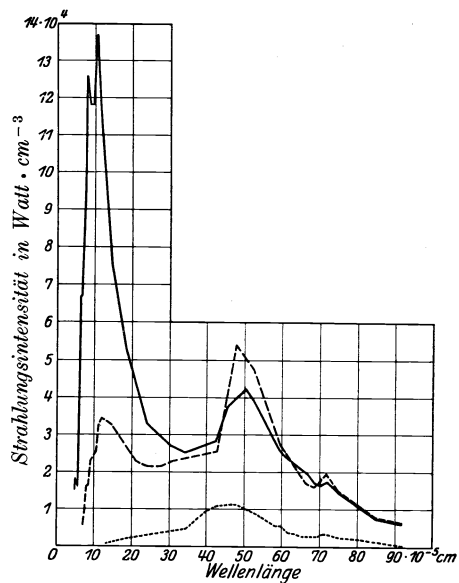


Abb. 4. Intensität der Strahlung im Wellenlängengebiet von 5 bis  $92 \cdot 10^{-5}$  cm von undurchsichtigem Aluminiumoxyd - - - - (Temperatur  $2073^\circ$  abs.), undurchsichtigem Aluminiumoxyd mit 2% Chromoxyd ——— (Temperatur  $2073^\circ$  abs.), durchsichtigem Rubin ..... bei gleicher Erhitzung (Leuchtgas-Sauerstoff-Gebälse) nach Messungen von SKAUFY 1927 und SCHMIDT-REPS 1924/25.

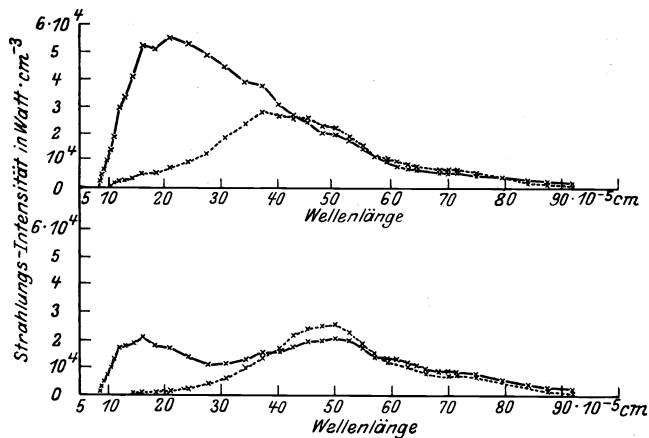


Abb. 5. Strahlungsintensität im Ultraviolett von einem Preßkörper aus Titanoxyd ( $\times$ — $\times$ — $\times$ ) und einem durchsichtigen Anataskristall ( $\times$ — $\times$ — $\times$ ) mit kleinen Sprüngen (oberer Teil d. Abb.); von einem Preßkörper aus Kieselsäure ( $\times$ — $\times$ — $\times$ ) und einem durchsichtigen Quarzglas ( $\times$ — $\times$ — $\times$ ) (unterer Teil d. Abb.) bei Erhitzung in einem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebälse nach Untersuchungen von SKAUFY 1927 und SCHMIDT-REPS 1924/25.

ringer war, evtl. höher gewesen sein. Abb. 4 u. 5 geben zu weiterem Vergleich Strahlungsmessungen an durchsichtigen Kristallen und Preßkörpern aus Pulvern des gleichen Stoffes. Bei den undurchsichtigen Preßkörpern aus Aluminium-

oxyd, Aluminiumoxyd mit 2% Chromoxydzusatz, Titanoxyd und Kieselsäure tritt in dem Wellenlängengebiet von etwa  $15 \cdot 10^{-5}$  cm ein mehr oder minder ausgeprägtes Strahlungsmaximum auf. Dies Maximum liegt also in demselben Gebiete, in dem bei dieser Temperatur das Maximum der Strahlung des schwarzen Körpers liegt. Bei durchsichtigen Körpern wie Saphir, Rubin, Anatas und Quarzglas, sind hier keine ausgeprägten Maxima vorhanden; jedoch tritt das Maximum, wie die Untersuchungen an Kristallen, Saphir und Rubin, mit Sprungrissen zeigen, bereits beim Vorhandensein einiger Risse auf (z. B. Abb. 3, Saphir). Hat man nicht optisch isotrope Körper vor sich, so muß sich je nach der kristallographischen Lage der Fläche das Reflexions- und Emissionsvermögen für schiefe Inzidenz ändern. Die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Winkel ist für Kristalle in der Kristalloptik von SZIVESSY, ds. Handb. Bd. XX, behandelt worden. Während es bei den Messungen an ausgeprägten Kristallen üblich ist, die Kristallflächen anzugeben, fehlt bei den Kristallaggregaten, wie sie in den Metallen oder in den Preßkörpern von Oxyden usw. vorliegen, meist jegliche Angabe nicht nur über die Oberfläche, sondern auch über Kristall- oder Korngröße. Vor allem bei Untersuchungen bei hohen Temperaturen kann eine Rekristallisation sehr leicht die Oberfläche verändern und zur Verschiebung der

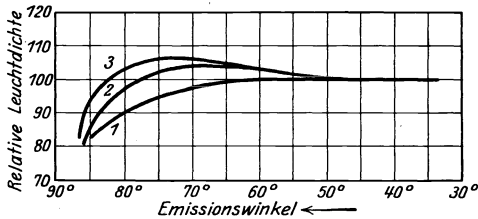


Abb. 6. Relative Werte der Leuchtdichte der Strahlung für  $\lambda = 6,52 \cdot 10^{-5}$  cm von Wolframbändern verschiedenen Bearbeitungsgrades in Abhängigkeit vom Emissionswinkel (Winkel zwischen Flächennormale und Emissionsrichtung, Leuchtdichte in Richtung der Flächennormale ist gleich 100 gesetzt).

- Kurve 1: Das Band ist nicht rekristallisiert (Walzstruktur).  
 Kurve 2: Das Band hat zu rekristallisieren begonnen. Die Oberfläche ist glatt.  
 Kurve 3: Hochglänzende Oberfläche nach langem Glühen bei  $2400^\circ$  abs. Das Band ist zum Einkristall geworden.  
 (Nach Messungen von ZWIKKER 1927.)

Abb. 6 zeigt die Ergebnisse bei verschiedener Glühbehandlung. Es ist das Verhältnis der Leuchtdichte unter verschiedenen Beobachtungswinkeln zu der in senkrechter Richtung angeben.

Kurve 1 zeigt die Werte, die an noch nicht rekristallisiertem Bande, das noch Walzstruktur hatte, gemessen wurden.

Kurve 2 zeigt die Werte nach längerem Glühen bei  $2300^\circ$  abs.; die Oberfläche des Bandes ist glatter geworden.

Kurve 3 endlich zeigt die Werte nach einem 40stündigen Glühen bei  $2400^\circ$  abs., bei dem das Band zum Einkristall und die Oberfläche hochglänzend geworden ist. Die Ergebnisse werden in Ziff. 13 noch weiter besprochen.

Derselben Arbeit ist auch Abb. 7 entnommen, in der das Ergebnis der Untersuchung des Einflusses der Walzstruktur dargestellt ist. Kurve b zeigt den für 3 der 4 Hauptrichtungen gleichen Befund, Kurve a den in der 4. Richtung

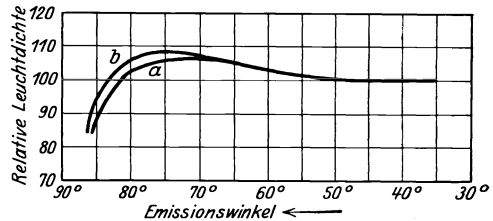


Abb. 7. Relative Werte der Leuchtdichte von einem Einkristall-Wolframband in Abhängigkeit vom Emissionswinkel (Leuchtdichte in Richtung der Flächennormale ist gleich 100 gesetzt).

- Kurve a für 3 Hauptrichtungen,  
 „ b für die 4. Hauptrichtung.  
 (Nach Messungen von ZWIKKER 1927.)

Ergebnisse führen. Es sei als Beispiel eine Messung der Abweichungen vom LAMBERTSchen Kosinusetz an Wolframband von ZWIKKER<sup>1)</sup> angeführt.

1) C. ZWIKKER, Proc. Amsterdam Bd. 30, S. 853. 1927.

gefundenen kleineren Effekt. ZWIKKER führt dies auf Unterschiede der kristallographischen Lage der Kristalle in den 4 Richtungen zurück.

**3. Einfluß der Flammenerhitzung.** Wird für die Untersuchung der thermischen Strahlung bei höheren Temperaturen ein Körper mittels einer Flamme erhitzt, so ist die zu fordernde chemische Indifferenz nicht immer vorhanden. Es kann dann die Beschaffenheit der Oberfläche von der Art der zur Flammenerzeugung benutzten Gase abhängig sein, und es können Lumineszenzerscheinungen auftreten. Die Strahlung kann sich also mit den Flammengasen ändern. Es ist dann auch auf die räumliche Stellung in der Flamme zu achten, da die Zusammensetzung der Flammengase in den einzelnen Zonen verschieden ist. Da mit den Flammen nur die Oberflächen erhitzt werden, ist die Temperaturverteilung im Körper nicht so gleichmäßig, und der Temperaturgradient zum Körperinnern hat ein anderes Vorzeichen als bei Erhitzung mittels elektrischer Energie. Ein Einfluß von Gasen, die nicht mit dem Körper reagieren, auf die Strahlung, hat sich nicht nachweisen lassen<sup>1)</sup>.

**4. Feststellung der wahren Temperatur der Oberfläche.** Bei Körpern mit guter Wärmeleitfähigkeit ist die Temperaturbestimmung leicht durchzuführen; bei ihnen weisen die Temperaturen der strahlenden Oberfläche und des Körperinnern nur geringe Unterschiede auf, so daß aus der Temperatur des Inneren des Körpers auf die der Oberfläche geschlossen werden kann (z. B. bei Metallen). Bei Körpern, die die Wärme schlecht leiten, ist dagegen die Bestimmung der wahren Temperatur der Oberfläche außerordentlich schwierig und in vielen Fällen, vor allem bei den mit Flammen erhitzten Körpern, kann die Genauigkeit der Bestimmung nicht sehr hoch bewertet werden.

Es seien die verwendeten Temperaturmeßmethoden kurz aufgeführt<sup>2)</sup>.

a) Verwendung von Thermoelementen. Bei niedrigen Temperaturen, bei denen die strahlende Fläche durch ein Flüssigkeitsbad erhitzt werden kann, ist die Bestimmung der wahren Temperatur mit einem Thermoelement leicht möglich. Die Grenze dieser Erhitzungsart ist etwa 750° abs. Darüber hinaus kann man thermoelektrische Messungen zur Temperaturbestimmung noch in Spezialfällen verwenden. Die Methode, die PASCHEN<sup>3)</sup> bei seinen Messungen an Platin anwandte, das Andrücken eines Thermoelements an die strahlende Fläche, wurde von LUMMER und KURLBAUM<sup>4)</sup> verbessert. Sie formten aus dem dünnen Metallblech einen kleinen Kasten und führten in den so gebildeten Hohlraum ein dünnröhrtiges Thermoelement ein. In dem Hohlraum kann die Strahlung als schwarz angenommen werden. Das Thermoelement gibt also die wahre Temperatur des Strahlers an. Nach dieser Methode arbeitete z. B. BENEDICT<sup>5)</sup> bei der Untersuchung des Emissionsvermögens von Platin.

Das Andrücken von Thermoelementen verschiedener Dicke an Glühstrumpfgewebe benutzten IVES, KINGSBURY und KARRER<sup>6)</sup> zur Bestimmung der wahren Temperatur der Glühstrümpfe in der Flamme. Aus den Temperaturangaben der verschiedenen dicken Elemente wurde die wahre Temperatur extrapoliert.

1) GERLACH und seine Schüler untersuchten den Einfluß von Gasabsorption in losen Haufwerken, wie z. B. Platinmoor. Ein Einfluß auf die Strahlung war nur während der Entgasung oder der Gasaufnahme zu bemerken und wurde auf Temperaturänderungen zurückgeführt.

2) Eine kritische Darstellung z. B. in F. HENNING: „Die Strahlung der Metalle“, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. Bd. 17, S. 30. 1920 und ds. Handb., Bd. IX, „Temperaturmessung“.

3) F. PASCHEN, Wied. Ann. Bd. 60, S. 722. 1897.

4) O. LUMMER u. F. KURLBAUM, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 17, S. 106. 1898.

5) E. BENEDICT, Ann. d. Phys. Bd. 47, S. 641. 1915.

6) H. E. IVES, E. J. KINGSBURY u. K. KARRER, Journ. Frankl. Inst. Bd. 186, S. 401, 624. 1918.

Dickdrähtige Elemente ergaben bei diesen Messungen infolge starker Wärmeableitung bis zu  $150^\circ$  zu niedrige Werte.

Weniger günstig sind Anordnungen, wie sie von WAIDNER und BURGESS<sup>1)</sup> benutzt wurden, die das Metallband auf ein Porzellan- oder Quarzrohr wickelten und die Temperatur im Innern des Rohres mit einem Thermolement maßen. Hierbei kann sehr gut infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Rohre eine Differenz zwischen Innen- und Außentemperatur vorhanden sein. Bei Bestimmung der wahren Temperatur von flüssigem Metall benutzte BURGESS<sup>2)</sup> ein isoliertes Thermolement, das in das geschmolzene Metall getaucht wurde.

Bei seinen Untersuchungen über die Strahlung des Erbiumoxydes versuchte MALLORY<sup>3)</sup> die wahre Temperatur durch Einbetten eines Thermolementes in die Substanz zu messen. Da Oberflächenheizung angewandt wurde und das Wärmeleitvermögen von Erbiumoxyd schlecht ist, ferner Wärmeleitverluste in den Schenkeln des Thermolementes auftreten, sind diese Bestimmungen nicht sehr zuverlässig.

Mit feinen Thermolementen, die er an Drähte aus den Metallen, die er untersuchen wollte, anschweißte, stellte PIRANI<sup>4)</sup> die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Metalle fest und benutzte dann die Widerstandsmessungen zur Bestimmung der wahren Temperatur bei den Untersuchungen der Strahlungseigenschaften.

b) Verwendung optischer Pyrometrie. Bestimmt man durch Leuchtdichtenvergleich die Temperatur, so kann man die wahre Temperatur aus der Leuchtdichte, die ein aus dem Strahler gebildeter Hohlraum zeigt, bestimmen. Eine Anordnung dieser Art benutzte PIRANI<sup>4)</sup> 1910 zur Bestimmung von Emissionsvermögen. Er verdrehte Drähte und maß neben der Strahlung der äußeren Oberfläche die aus den Zwischenrillen kommende. Diese wurde als angenähert schwarz angesehen. Er wickelte ferner aus dem Metallband eine Wendel und maß die Strahlung im Innern und die der äußeren Oberfläche.

Von MENDENHALL<sup>5)</sup> wurde ein kleines Dreieck aus dem Metallband geformt. Auch PIRANI<sup>6)</sup> stellte 1912 kleine dreieckige Kästchen aus den Metallbändern (Wolfram) her.

Von den mancherlei Formen der Hohlraumherstellung sei noch das sowohl von WORTHING<sup>7)</sup> als von PIRANI<sup>6)</sup> benutzte Metall- resp. Kohlerohr erwähnt. In die Außenwand eines dünnwandigen Rohres wird ein feines Loch gebohrt, durch das die Strahlung des Innern beobachtet wird.

Bei Metallen, die auch in dünnen Schichten undurchsichtig sind, wird die sich im Innern derartiger Körperformen ausbildende Strahlung als angenähert schwarz angesprochen werden können. Anders jedoch verhält es sich mit röhrenförmigen Körpern aus mehr oder minder durchscheinenden Oxyden. Es kann dann durch Reflexion an der durchlässigen Wand keine schwarze Strahlung entstehen. Die Werte des Emissionsvermögens können deshalb evtl. stark von den auf andere Weise bestimmten abweichen. FORSYTHE<sup>8)</sup> bestimmte an einem röhrenförmigen dünnwandigen Körper das Emissionsvermögen des Thoroxydes und fand einen Wert von etwa 40%, während andere Messungsarten Emissionsvermögen von etwa 7 bis 15% ergeben haben.

<sup>1)</sup> C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS, Bull. Bur. of Stand. Bd. 3, S. 163. 1907.

<sup>2)</sup> G. K. BURGESS, Bull. Bur. of Stand. Bd. 1, S. 443. 1904/05.

<sup>3)</sup> W. S. MALLORY, Phys. Rev. Bd. 14, S. 54. 1919.

<sup>4)</sup> M. PIRANI, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 12, S. 301. 1910.

<sup>5)</sup> C. E. MENDENHALL, Astrophys. Journ. Bd. 33, S. 91. 1911.

<sup>6)</sup> M. PIRANI, Phys. ZS. Bd. 13, S. 753. 1912.

<sup>7)</sup> A. G. WORTHING, Phys. Rev. Bd. 10, S. 377. 1917.

<sup>8)</sup> W. E. FORSYTHE, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 16, S. 307. 1928.



Anstatt Strahlungsvergleiche an verschiedenen strahlenden Teilen desselben Körpers vorzunehmen, kann man diese an nebeneinanderliegenden Flächen verschiedener Körper vornehmen. Die Abhängigkeit der Leuchtdichte des einen Körpers von der Temperatur muß dann als bekannt vorausgesetzt werden. SCHAUM und WÜSTENFELD<sup>1)</sup> benutzten 1910 eine solche Anordnung. Sie trugen auf die eine Hälfte des Platinstreifens dünne Schichten von Oxyden, auf die andere als Vergleichssubstanz Eisenoxyd auf. Diese Methode wurde jedoch nicht zur Temperaturbestimmung ausgebildet.

BURGESS und WALTENBERG<sup>2)</sup> maßen die Größe des Emissionsvermögens beim Schmelzen von Metallen, indem sie die Strahlung kleiner Proben mit der des Platins verglichen. Für die Platinstrahlung nahmen sie ein von der Temperatur unabhängiges Absorptionsvermögen von 0,33 für  $\lambda = 6,5 \cdot 10^{-5}$  cm und von 0,38 für  $\lambda = 5,5 \cdot 10^{-5}$  cm an.

NICHOLS und HOWES<sup>3)</sup> benutzten Uranoxyd zum Strahlungsvergleich bei der Untersuchung der Strahlung von Oxyden im sichtbaren Gebiet bei Erhitzung mit Flammen. Sie umgaben die Oxydpastille mit einem Ring von Uranoxyd oder tränkten einen Teil mit Uranchlorid, das beim Erhitzen Uranoxyd gab, und maßen die Temperatur am Uranoxyd. Sie nahmen an, daß die Strahlung des Uranoxydes vollständig schwarz sei, die dort gemessene schwarze Temperatur also der wahren Temperatur entspräche. Gegen diese Art der Temperaturermittlung sind Bedenken ausgesprochen worden. Einmal ist die Strahlung von Uranoxyd im sichtbaren Gebiet nicht vollkommen schwarz, und dann ist die Temperaturgleichheit für verschiedene Substanzen von verhältnismäßig geringem Wärmeleitvermögen nicht gewährleistet, wenn die Abstrahlung der einzelnen Substanzen sehr verschieden ist. Wie stark die Strahlung differiert, zeigt folgendes Beispiel: Uranoxyd hat ein Gesamtemissionsvermögen von 0,89, die weißen Oxyde ein viel geringeres, z. B. Thoroxyd ca. 15%.

Bei durchsichtigen Körpern, Rubin und Saphir, wurde von HENNING und HEUSE<sup>4)</sup> die KURLBAUMSche Methode der Flammentemperaturmessung angewendet: Einregulierung einer bekannten Strahlung, bis für eine bestimmte Wellenlänge die durch den glühenden Körper hindurch gemessene Intensität des bekannten Strahlers gleich der ohne Absorption durch den Körper ist.

c) Ermittlung des Zusammenhangs zwischen wahrer und schwarzer Temperatur durch Messung des Reflexionsvermögens. LANGMUIR<sup>5)</sup> bestimmte das Reflexionsvermögen von Wolfram beim Schmelzpunkt an einem Wolframlichtbogen durch Beobachtung der Helligkeit der Bilder, die durch mehrfache gegenseitige Spiegelung der beiden Elektroden entstanden. Die auf den angeschmolzenen konvexen Enden entstehenden Bilder sind um so kleiner, je größer die Zahl der Reflexionen ist. Durch Vergleich der Helligkeit von 2 Bildern verschiedener Größe bestimmte er das Reflexionsvermögen von Wolfram beim Schmelzpunkt für  $\lambda = 6,67 \cdot 10^{-5}$  cm zu 0,575. Er stellte fest, daß die starren Teile heller als die geschmolzenen waren, was sich wohl ohne weiteres aus der Oberflächenglättung beim Schmelzen erklären läßt<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> K. SCHAUM u. H. WÜSTENFELD, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 10, S. 304. 1911/12.

<sup>2)</sup> K. G. BURGESS u. R. G. WALTENBERG, Phys. Rev. Bd. 4 (2), S. 546. 1914.

<sup>3)</sup> E. L. NICHOLS u. H. L. HOWES, Phys. Rev. Bd. 19, S. 300. 1922; Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 6, S. 42, 1922; Sciences (N. S.) Bd. 55, S. 33. 1922, Nr. 1411; E. L. NICHOLS, Phys. Rev. Bd. 22, S. 420. 1923; Phys. Rev. Bd. 25, S. 376. 1925; Proc. Nat. Acad. Sciences Amer. Bd. 11, S. 47. 1925.

<sup>4)</sup> F. HENNING u. W. HEUSE, l. c. S. 192.

<sup>5)</sup> J. LANGMUIR, Phys. Rev. Bd. 6, S. 138. 1915.

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. die bei der Schmelzpunktbestimmung von Wolfram von M. PIRANI u. H. ALTERTHUM in ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 5. 1923 beobachtete Erscheinung.

Reflexionsmessungen an plan geschliffenen Drähten sind von WENIGER und PFUND<sup>1)</sup> zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Wolfram benutzt worden.

Für diffus strahlende Körper, Preßkörper aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ermittelten PIRANI und CONRAD<sup>2)</sup> das Emissionsvermögen aus Reflexionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen. Es wurde die Anode einer Wolframbogenlampe auf den Körpern abgebildet und die Leuchtdichte im Rot und Grün bestimmt. Sie benutzten als Vergleichssubstanz Magnesiumoxyd, für das nach HENNING und HEUSE<sup>3)</sup> das diffuse Reflexionsvermögen zu 0,95 angesetzt wurde. Voraussetzung bei der Anwendung dieser Methode ist, daß auf den rauhen Oberflächen die Winkelabhängigkeit des Reflexionsvermögens immer dieselbe ist. Es wurde mit senkrecht auffallendem Licht gemessen; zur Kontrolle wurde die Indicatrix bestimmt und auf diffus streuende Körper umgerechnet bzw. unter dem Winkel von  $45^\circ$  gemessen, für welchen sich der räumliche Mittelwert ergab.

Diese „Reflexions“methode wandte auch H. SCHMIDT-REPS<sup>4)</sup> bei der Bestimmung des Emissionsvermögens zur Ermittlung der wahren Temperatur für die von ihm im Ultrarot untersuchten Oxyde an.

o) Bestimmung der Temperatur durch Widerstandsänderung. HAGEN und RUBENS<sup>5)</sup> bestimmten beim Untersuchen der Platinstrahlung die wahre Temperatur aus der Widerstandsänderung des Platin, die sie als bekannt voraussetzten.

Schon erwähnt ist die Arbeit von PIRANI<sup>6)</sup>, in der er ebenfalls die Widerstandsänderung als Temperaturmaß benutzte.

Da der Widerstand sich nicht sehr stark mit der Temperatur ändert, müssen zu seiner Messung sehr genaue Methoden angewandt werden; es darf nur der Widerstand eines vollkommen gleichtemperierten Stückes gemessen werden.

e) Messung der Temperatur durch Beobachtung von Schmelzpunkten. Das Emissionsvermögen wurde für einige Metalle bei ihrem Schmelzpunkt, dessen Temperatur bekannt war, von WAIDNER und BURGESS<sup>7)</sup> bestimmt. Um über größere Temperaturbereiche durch Schmelzpunktbeobachtung die wahre Temperatur zu bestimmen, kann man auf die zu untersuchenden Körper kleine Proben anderer Materialien, deren Schmelzpunkte bekannt und verschieden hoch sind, aufbringen und Strahlungsmessungen im Augenblick des Schmelzens vornehmen. PIRANI<sup>6)</sup> benutzte z. B. dünne Drähte verschiedener Metalle, die er durch verdrehte Metalldrähte hindurchsteckte bzw. in feine Kerben dickerer Metalldrähte einlegte.

Beobachtungen des Schmelzpunktes dünner Drähte sind auch von WIEGAND<sup>8)</sup> zur Temperaturbestimmung bei der Messung der Gesamtstrahlung des Nernst-Stiftes und des Uranoxydes verwandt worden.

**5. Charakterisierung der thermischen Strahlung.** Um die Temperaturstrahlung eines Körpers anzugeben, benutzt man die Werte der Hohlraumstrahlung als Maßzahlen. Man gibt das Verhältnis der Strahlung des Körpers zu der Strahlung des schwarzen Körpers gleicher wahrer Temperatur, das sog.

<sup>1)</sup> W. WENIGER u. A. H. PFUND, Phys. Rev. Bd. 14, S. 427. 1919.

<sup>2)</sup> M. PIRANI, ZS. f. techn. Phys. Bd. 5, S. 266. 1924; K. CONRAD, Licht u. Lampe 1924, S. 455.

<sup>3)</sup> F. HENNING u. W. HEUSE, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 111. 1922.

<sup>4)</sup> H. SCHMIDT-REPS, l. c. S. 192.

<sup>5)</sup> E. HAGENS u. H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 11, S. 873. 1903.

<sup>6)</sup> M. PIRANI, l. c. S. 196, Anm. 4.

<sup>7)</sup> C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS, l. c. S. 196. G. K. BURGESS, Bull. Bur. of Stand. Bd. 6, S. 190. 1909.

<sup>8)</sup> E. WIEGAND, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 40. 1924.

Emissionsvermögen oder Emissionsverhältnis, an. Man bildet sowohl den Verhältniswert für die Gesamtstrahlung als auch den für die Strahlung in engen Spektralbereichen, bestimmt also das Gesamtemissionsvermögen  $e_g$  oder ein spektrales Emissionsvermögen  $e_\lambda$ .

Wesentlich bei der zahlenmäßigen Festlegung ist die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von dem Emissionswinkel (Winkel zwischen Flächennormale und Meßrichtung). Bei der Hohlraumstrahlung ist das sog. LAMBERTSche Kosinusetz erfüllt, d. h. die Intensität der Strahlung der scheinbaren Flächeneinheit (Projektion der Fläche auf die zur Blickrichtung senkrechte Ebene), also die Leuchtdichte, bleibt in allen Richtungen gleich. Bei wirklichen Oberflächen ändert sich jedoch die Intensität (vgl. Ziff. 13). Das spektrale Reflexionsvermögen wird stets für senkrechte Inzidenz angegeben. Alle Emissionsvermögen, die aus den Reflexionsvermögen berechnet sind, beziehen sich also auf Strahlung senkrecht zur emittierenden Fläche. Auch die Messungen spektraler Emissionsvermögen werden meist nur in einer Richtung vorgenommen und beziehen sich dann auf senkrechte Strahlung, wenn ebene Flächen untersucht werden, nicht dagegen, wenn Körper mit gekrümmten Oberflächen, wie z. B. Drähte, vorliegen. Schlüsse auf die spektrale Integralstrahlung der Fläche sind entweder aus weitläufigen Messungen in vielen Richtungen zu ziehen oder man kann sie aus Messungen mit einem integrierenden Apparat, wie ihn z. B. die ULBRICHTSche Kugel für den Lichtstrom abgibt, gewinnen.

Das Gesamtemissionsvermögen wird dagegen häufig aus der integralen Strahlung bestimmt, z. B. in all den Fällen, in denen bei elektrisch erhitzten Körpern aus der aufgenommenen Leistung die Abstrahlung bestimmt wird. Die Werte dieses integralen Gesamtemissionsvermögens unterscheiden sich von dem Gesamtemissionsvermögen in senkrechter Richtung, das durch Strahlungsempfänger, die nur kleine Öffnungswinkel haben, gemessen wird, sobald Abweichungen vom LAMBERTSchen Gesetz vorhanden sind.

Die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur variiert von Körper zu Körper und ist für jeden einzelnen in den einzelnen Wellenlängenbereichen verschieden. Das Gesamtemissionsvermögen muß sich selbst bei einem mit der Temperatur nicht veränderlichen spektralen Emissionsvermögen mit der Temperatur ändern, so lange die einzelnen spektralen Emissionsvermögen voneinander abweichen. Nur bei „grau“ strahlenden Körpern bleibt es bei konstantem spektralen Emissionsvermögen auch erhalten.

## B. Gesetze der Hohlraumstrahlung.

**6. STEFAN-BOLTZMANN'Sches Gesetz.** Es seien die Gesetzmäßigkeiten der Hohlraumstrahlung kurz angegeben.

Die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers von der Temperatur ist durch das STEFAN-BOLTZMANN'Sche Gesetz gegeben, das aussagt, daß die Größe der Gesamtstrahlung mit der vierten Potenz der Temperatur (gerechnet in absoluter Zählung) ansteigt. Hat die Energie, die ein Oberflächenelement  $df$  des schwarzen Körpers in der Zeit  $dt$  in den Raumwinkel  $d\omega$  senkrecht zur Fläche ausstrahlt, die Größe  $S \cdot d\omega \cdot df \cdot dt$ , dann ist  $S = \frac{\sigma}{\pi} T^4$  (der Zahlenwert von  $\sigma$  ist  $5,73 \cdot 10^{-12}$  Watt  $\cdot$  cm $^{-2}$   $\cdot$  Grad $^{-4}$ ). Die Gesamtstrahlung der Flächeneinheit in den Halbraum in der Zeiteinheit ist entsprechend (s. Ziff. 9)  $S = \sigma \cdot T^4$ . Einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Gesamtstrahlung gibt die folgende Skala (Abb. 8).

**7. Das WIEN-PLANCKsche Strahlungsgesetz.** Die Abhängigkeit der spektralen Strahlung von der Temperatur ist durch das WIEN-PLANCKsche Gesetz gegeben. Dieses besagt: Ist die Strahlungsenergie eines geradlinig polarisierten Strahlenbüschels, die in dem Wellenlängegebiet zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  von

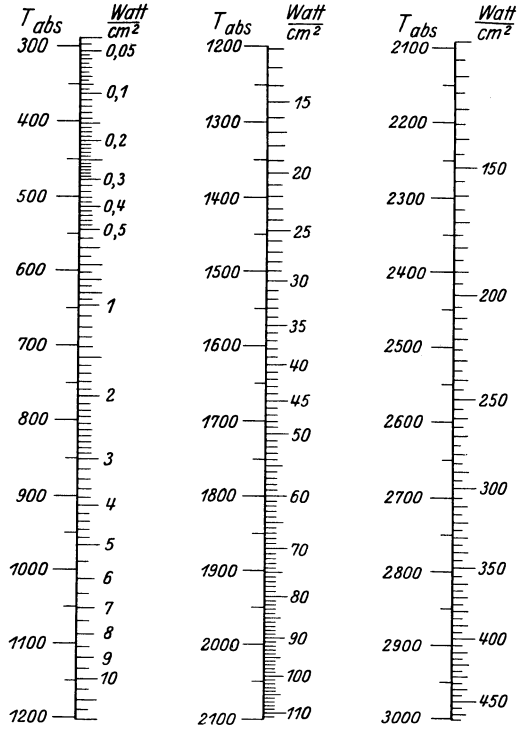


Abb. 8. Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers in Abhängigkeit von der Temperatur nach dem STEPHAN-BOLTZMANNschen Gesetz.

$$S = \sigma T^4 \quad \left( \sigma = 5,73 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \text{ Grad}^4} \right).$$

dem Oberflächenelement  $df$  des auf der Temperatur  $T$  befindlichen schwarzen Körpers senkrecht zur Oberfläche in den Raumwinkel  $d\omega$  in der Zeit  $dt$  ausgestrahlt wird,  $E_{\lambda T} \cdot d\lambda \cdot d\omega \cdot df \cdot dt$ , so hat  $E_{\lambda T}$  den Wert

$$(E_{\lambda T})_p = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}.$$

Für die unpolarisierte Strahlung ist

$$E_{\lambda T} = 2 \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}.$$

Die Werte der Konstanten sind nach den neuesten Bestimmungen

$$c_1 = 5,88 \cdot 10^{-13} \text{ Watt cm}^2,$$

$$c_2 = 1,432 \text{ cm Grad}.$$

**8. Überblick über die Verteilung der Strahlung des schwarzen Körpers auf einzelne Wellenlängenbereiche.** Der Anteil der Strahlung des schwarzen

Körpers der auf einen bestimmten Wellenlängenbereich entfällt; läßt sich aus Abb. 9 u. 10 schnell feststellen. In diesen Abbildungen ist nach den Berech-

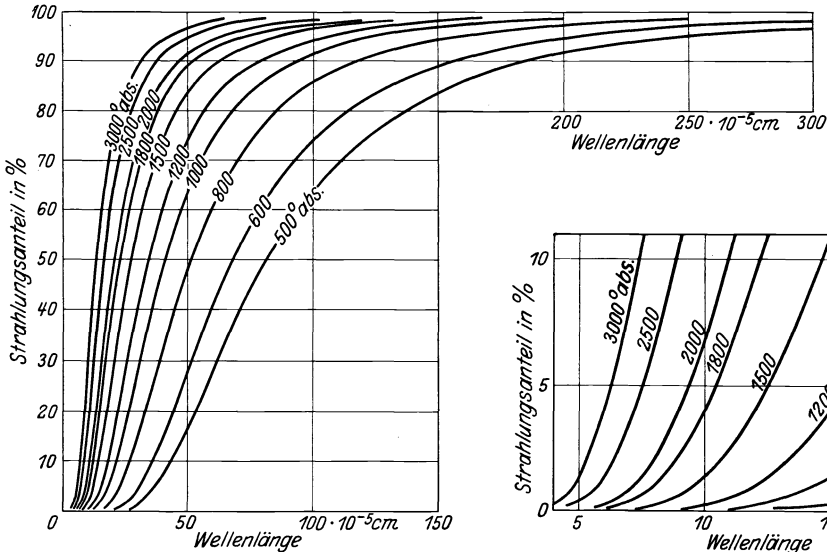


Abb. 9. Teil der Strahlung in Prozenten, der in den Bereich 0 bis  $\lambda$  fällt, in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  für die Strahlung des schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen. Ber. Beisp.: bei 1000° abs. liegt 27,5% der Strahlung im Gebiete 0 bis  $3 \cdot 10^{-4}$  cm, 72,5% im Gebiete größerer Wellenlängen.

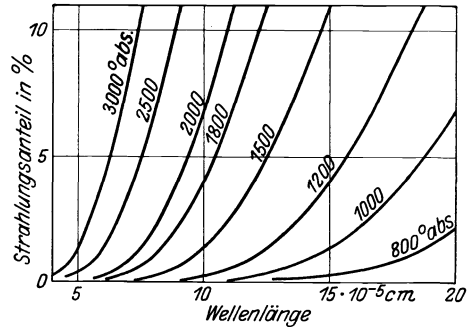


Abb. 10. Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 9.

eingetragen. Durch Differenzbildung kann man aus den Kurven den Strahlungsanteil für jedes Wellenlängenintervall entnehmen.

**9. Die Strahlung im Raum.** Um aus der Strahlung senkrecht zur Fläche die Strahlung nach allen Richtungen zu ermitteln, muß über den mit Strahlen bestrichenen Raum, bei einer einseitig strahlenden Fläche eine Halbkugel, integriert werden. Das Flächenelement  $df$  strahlt unter einem Emissionswinkel  $\varphi$  (Winkel zwischen Flächennormale und Strahlungsrichtung) eine Energie aus, die proportional der Projektion des Flächenelementes auf die Strahlungsrichtung ist, also proportional  $df \cos \varphi$ . Wird mit  $\vartheta$  der Winkel zwischen einer festen durch die Normale gelegten Ebene und der Strahlrichtung bezeichnet (Längengrad, wenn  $\varphi$  Breitengrad ist), dann ist das Raumwinkelement  $d\omega$ , das durch  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  und durch  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  begrenzt ist:

$$d\omega = \sin \varphi \, d\varphi \, d\vartheta.$$

Die in diesem Winkel vom Flächenelement  $df$  in der Zeit  $dt$  ausgesandte Energie ist

$$E_{\varphi, \vartheta} \cdot \cos \varphi \, df \, dt \, \sin \varphi \, d\varphi \, d\vartheta.$$

Mithin die in die Halbkugel gestrahlte Energie ( $\varphi$  von 0 bis  $\frac{\pi}{2}$ ,  $\vartheta$  von 0 bis  $2\pi$ )

$$df \, dt \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} E_{\varphi, \vartheta} \sin \varphi \cos \varphi \, d\vartheta \, d\varphi.$$

1) L. L. HOLLADAY, Journ. Opt. Soc. Bd. 17, S. 329. 1928.

Ist  $E_{\varphi, \vartheta}$  von  $\varphi$  und  $\vartheta$  unabhängig, so ergibt sich für die räumliche Strahlung einer einseitig strahlenden Fläche ein  $\pi$ mal so großer Wert wie der für die Strahlung in die Raumwinkeleinheit.

Da beim schwarzen Körper die Strahlungsdichte unabhängig von der Richtung ist, so ist für eine ebene Fläche von der Größe 1 die in einer beliebigen Richtung  $\varphi$  ausgestrahlte Energie proportional  $\cos \varphi$ . Diese Gesetzmäßigkeit pflegt man das LAMBERTSche Kosinusetz zu nennen.

**10. Das WIENSche Verschiebungsgesetz.** Die Wellenlänge, bei der das Maximum der Strahlung liegt, ändert sich mit der Temperatur. Durch das WIENSche Verschiebungsgesetz ist die Abhängigkeit gegeben zu:

$$\lambda_m \cdot T = \text{konstant} = 0,288 \text{ cm Grad.}$$

Für die Temperaturabhängigkeit des Strahlungsmaximums ergibt sich (bei Rechnung in Watt und cm):

$$E_m = 4,16 \cdot 10^{-12} T^5$$

**11. Strahlungsbegrenzung für die Oberflächenstrahlung. KIRCHHOFFSches Gesetz.** Die Gesetzmäßigkeiten der Strahlung von wirklichen Oberflächen zu erfassen, ist bisher infolge der Kompliziertheit der Verhältnisse nicht möglich gewesen. Betrachtet man nur die reine thermische Strahlung, so ist für diese, wie aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitet werden kann, die Begrenzung nach oben hin durch die Strahlung des schwarzen Körpers gegeben. Es kann also in keinem Wellenlängenbereich in irgendeiner Richtung die Strahlung des schwarzen Körpers überschritten werden. Diese Beschränkung ist in dem KIRCHHOFFSchen Gesetz enthalten. Danach ist die Strahlung einer Oberfläche für einen Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  gleich dem Absorptionsvermögen  $A_{\lambda T}$  für diesen Bereich, multipliziert mit der Strahlung des schwarzen Körpers:  $E_{\lambda T} = A_{\lambda T}(E_{\lambda T})_{\text{S.K.}}$ .  $A_{\lambda T}$  kann aber höchstens gleich 1 werden. Das Absorptionsvermögen  $A_{\lambda T}$  ist also zahlenmäßig gleich dem Emissionsvermögen  $e_{\lambda T}$ .

**12. Reflexion, Absorption und Durchlässigkeit.** Bei Körpern, die für Strahlung undurchlässig sind, wird die nichtreflektierte Strahlung vollständig absorbiert; es ist dann die Summe aus dem Reflexionsvermögen  $R_\lambda$  und dem Absorptionsvermögen  $A_\lambda$  gleich eins ( $R_\lambda + A_\lambda = 1$ ).

Ein großer Teil der nichtmetallischen Körper ist als Kristall oder im glasigen Zustande in einzelnen Gebieten für Strahlung auch in größeren Schichtdicken durchlässig. Die Durchlässigkeitsgebiete sind auf die kurzwellige Strahlung beschränkt; nur wenige Körper (z. B. Flußspat, Steinsalz, Sylvin) besitzen auch im langwelligen Gebiete größere Durchlässigkeit. In den Gebieten, in denen Durchlässigkeit vorhanden ist, kann das Absorptionsvermögen nur bei Kenntnis des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit errechnet werden. Die Durchlässigkeit  $D$  ist von der Schichtdicke abhängig. Nach dem BEERSchen Gesetze ist  $D = (1 - R)^2 e^{-\alpha d}$ , wenn die mehrfachen Reflexionen nicht berücksichtigt werden. Hierbei ist  $d$  die Schichtdicke,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient. Bei Vernachlässigung der Reflexion an der hinteren Fläche berechnet sich das Absorptionsvermögen  $A$  zu  $(1 - R) \cdot (1 - e^{-\alpha d})$ .

**13. Winkelabhängigkeit des Emissionsvermögens nach den FRESNELSchen Formeln** (ds. Handb. Bd. 20). v. ULJANIN<sup>1)</sup> wies 1897 darauf hin, daß das LAMBERTSche Kosinusetz unvereinbar mit den FRESNELSchen Reflexionsgesetzen sei. Er berechnete unter Benutzung der von DRUDE<sup>2)</sup> angegebenen

<sup>1)</sup> W. v. ULJANIN, Ann. d. Phys. Bd. 62, S. 528. 1897.

<sup>2)</sup> P. DRUDE, Wied. Ann. Bd. 39, S. 481. 1890.

optischen Konstanten der Metalle für rotes Licht die Strahlung in Abhängigkeit vom Winkel für Glas, Platin, Silber, Kupfer. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse für die Metalle. Außerdem ist das Emissionsvermögen für die Strahlung, deren elektrische Schwingungskomponente senkrecht bzw. parallel zur Emissionsebene liegt, angegeben.

Tabelle 1. Abhängigkeit des Emissionsvermögens vom Winkel nach den FRESNELSchen Formeln.  $\psi_{\parallel}$  Wert der Komponente mit Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors parallel zur Emissionsebene,  $\psi$  senkrecht dazu stehende Komponente.  $\psi$  Wert der Summe beider nach Division durch  $\psi_{\perp} + \psi_{\parallel}$  für  $\varphi < 0^{\circ}$ .  
( $n$  = Brechungsindex;  $k = n \cdot \kappa$  Absorptionskoeffizient.)

$\varphi$	Platin $\begin{cases} n = 2,16 \\ k = 4,45 \end{cases}$			Ag $\begin{cases} n = 0,20 \\ k = 3,96 \end{cases}$			Cu $\begin{cases} n = 0,58 \\ k = 3,04 \end{cases}$		
	$\psi_{\perp}$	$\psi_{\parallel}$	$\psi$	$\psi_{\perp}$	$\psi_{\parallel}$	$\psi$	$\psi_{\perp}$	$\psi_{\parallel}$	$\psi$
0°	0,290	0,290	1,000	0,047	0,047	1,000	0,198	0,198	1,000
10	0,286	0,294	0,999	0,046	0,048	1,000	0,195	0,200	0,999
20	0,275	0,306	1,000	0,044	0,050	1,005	0,185	0,210	1,001
30	0,256	0,327	1,005	0,040	0,054	1,011	0,172	0,225	1,005
40	0,229	0,360	1,015	0,036	0,060	1,028	0,152	0,248	1,012
50	0,196	0,408	1,046	0,030	0,070	1,072	0,128	0,278	1,043
60	0,156	0,476	1,090	0,023	0,083	1,134	0,099	0,313	1,041
70	0,110	0,568	1,167	0,016	0,098	1,215	0,070	0,337	1,028
80	0,057	0,615	1,159	0,008	0,095	1,098	0,036	0,284	0,810

Für isotrope Kristalle nichtleitender Substanzen läßt sich für Schichtdicken, die genügend dick sind, so daß alle in den Kristall dringende Strahlung absorbiert wird, ebenfalls aus der Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Winkel diejenige des Emissionsvermögens berechnen. Sie ist in Tabelle 2 in Abhängigkeit vom Brechungsindex angegeben.

Tabelle 2. Emissionsvermögen nichtleitender Stoffe in großer Schichtdicke ( $e = 1 - R$ ) nach verschiedenen Richtungen in Abhängigkeit vom Brechungsexponenten.

$\varphi$	Emissionsverhältnis				
	$n = 1,0$	$n = 1,41$	$n = 1,5$	$n = 2$	$n = 3$
0°	1,000	0,970	0,960	0,889	0,750
10	1,000	0,970	0,960	0,889	0,750
20	1,000	0,970	0,960	0,889	0,750
30	1,000	0,969	0,958	0,888	0,749
40	1,000	0,966	0,954	0,881	0,746
50	1,000	0,955	0,942	0,869	0,742
60	1,000	0,926	0,911	0,839	0,728
70	1,000	0,848	0,829	0,764	0,691
80	1,000	0,630	0,612	0,572	0,567
90	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Zum Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten zieht v. ULJANIN die Messungen von DE LA PROVOSTAYE und DESSAIN<sup>1)</sup> an Glas, die mit den errechneten Resultaten übereinstimmen, und die von MÖLLER<sup>2)</sup> an Platin heran. Die Pt-Werte sind infolge der Meßanordnung, Verwendung einer Mattscheibe, ungenau. Die Messungen von VIOLLE<sup>3)</sup> an Silber stimmen mit den nach der FRESNELSchen Theorie berechneten Werten überein. Die von ULJANIN an

1) DE LA PROVOSTAYE u. DESSAIN, C. R. Bd. 24, S. 60. 1847.

2) W. MÖLLER, Ann. d. Phys. Bd. 24, S. 266. 1885.

3) J. VIOLLE, C. R. Bd. 105, S. 111. 1886.

schwarzem Glas für die Wellenlänge  $\lambda = 40 \cdot 10^{-5}$  cm und an Platin für  $\lambda = 30 \cdot 10^{-5}$  cm ausgeführten Messungen des Polarisationsgrades ergaben Werte, die scheinbar mit den berechneten übereinstimmen; der Berechnung lagen jedoch die optischen Konstanten für rotes Licht zugrunde. MILLIKAN<sup>1)</sup> fand an Platin und Silber etwas zu geringe Werte der Polarisation. LAUE und MARTENS<sup>2)</sup> untersuchten die Strahlung des Platins bei der Wellenlänge  $6,3 \cdot 10^{-5}$  cm bei  $1173^\circ$  abs. und fanden Übereinstimmung der gemessenen Werte und der Werte, die mit den optischen Konstanten, die den Absorptions- und Reflexionsbeobachtungen von HAGEN und RUBENS entnommen wurden, berechnet wurden. Eine Temperaturänderung von  $700^\circ$  ( $1073-1773^\circ$  abs.) bewirkte keine Änderung. Der von CZERNY<sup>3)</sup> für  $67,6 \cdot 10^{-5}$  cm gemessene Polarisationsgrad der Strahlung des Platins bei einer Temperatur von etwa  $1120^\circ$  abs. stimmt ebenfalls mit dem aus den optischen Konstanten berechneten genügend überein. Die optischen Konstanten für diese Wellenlänge sind aus der DRUDE-PLANCKSchen Beziehung (vgl. Ziff. 14) berechnet. Tabelle 3 zeigt dies.

Tabelle 3. Verhältnis der Emissionsvermögen  $E_s$  (elektrischer Vektor  $\perp$ ) zu  $E_p$  (elektrischer Vektor  $\parallel$  zur Emissionsebene) für Platin bei  $67,6 \cdot 10^{-5}$  cm und der Temperatur von ca.  $1120^\circ$  abs. in Abhängigkeit vom Winkel nach CZERNY.

$\varphi$	$E_s/E_p$ beobachtet	$E_s/E_p$ berechnet	$\varphi$	$E_s/E_p$ beobachtet	$E_s/E_p$ berechnet
$60^\circ$	0,2776	0,2664	$80^\circ$	0,0447	0,0383
70	0,1380	0,1305	84	0,0189	0,0163
75	0,0837	0,0782	87	0,0084	0,0059

Messungen der Winkelabhängigkeit der Gesamtstrahlung des Platins liegen von BAUER und MOULIN<sup>4)</sup> vor. Tabelle 4 gibt in der letzten Spalte die Werte. Danach bleibt der Wert der Gesamtstrahlung bis etwa  $40^\circ$  gleich dem in senkrechter Richtung. Bei  $60^\circ$  ist die Strahlung im Vergleich mit der in senkrechter Richtung 14% größer, bei  $80^\circ$  bereits 77%. An technischen Oberflächen bestimmte E. SCHMIDT<sup>5)</sup> das Emissionsvermögen aus Messungen der Strahlung senkrecht zur

Tabelle 4. Emissionsvermögen des Platins in Abhängigkeit vom Emissionswinkel bezogen auf das Emissionsvermögen in Richtung senkrecht zur strahlenden Fläche.

Winkel	Emissionsvermögen			
	Berechnet	für rotes Licht		für die Gesamtstrahlung gemessen von BAUER u. MOULIN
		Gemessen von BAUER u. MOULIN		
		poliert	rauh	
0	1,000	1	1	1,00
10	0,999	1	1	0,98
20	1,000	1	1	0,97
25	1,000	0,97	1,00	0,97
30	1,005	0,97	1,00	0,97
40	1,015	1,02	1,00	0,985
50	1,045	1,00	1,00	1,03
60	1,090	1,07	1,00	1,14
70	1,167	1,10	1,00	1,35
80	1,159	1,13	1,00	1,77
85			1,00	1,90

<sup>1)</sup> R. A. MILLIKAN, Phys. Rev. Bd. 3, S. 81 u. 177. 1885/86.

<sup>2)</sup> M. LAUE u. F. F. MARTENS, Verh. d. D. Phys. Ges. 1907, S. 522.

<sup>3)</sup> M. CZERNY, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 182. 1924.

<sup>4)</sup> E. BAUER u. M. MOULIN, C. R. Bd. 190, S. 167. 1910.

<sup>5)</sup> E. SCHMIDT, Beihefte zum Gesundheits-Ing., Reihe 1, Heft 20. 1927.



Oberfläche und im Raume bei Zimmertemperatur. Das räumliche Emissionsvermögen für blanke Metalle ist nach diesen Messungen etwa 30% größer, für Oxyde ergibt sich kein Unterschied. Außer diesen Messungen der Winkelabhängigkeit der Gesamtstrahlung liegen noch Messungen für einzelne Spektralbereiche vor. Tabelle 4 enthält die Werte für rotes Licht für Platin, die von BAUER und MOULIN bestimmt wurden. Außer den gemessenen Werten sind nochmals die berechneten Werte der Strahlung in Abhängigkeit vom Winkel angegeben. Von BAUER und MOULIN wurde außer einer blanken Oberfläche noch eine raue untersucht; die Ergebnisse dieser Messungen enthält gleichfalls Tabelle 4. Für blankes Platin betragen die Abweichungen im roten Licht

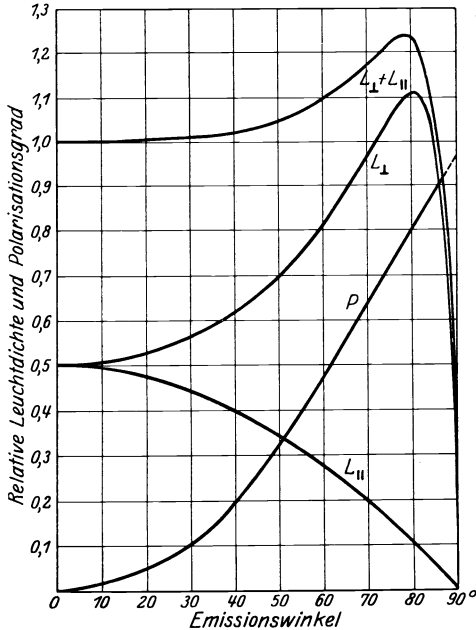


Abb. 11. Abhängigkeit der relativen Leuchtdichte und der Polarisation der Strahlung vom Emissionswinkel für Molybdän nach Messungen von WORTHING 1926 für das sichtbare Gebiet.  $L_{\perp}$  und  $L_{\parallel}$  bedeuten die senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponenten.<sup>1)</sup>

$$P = \frac{L_{\perp} - L_{\parallel}}{L_{\perp} + L_{\parallel}}$$

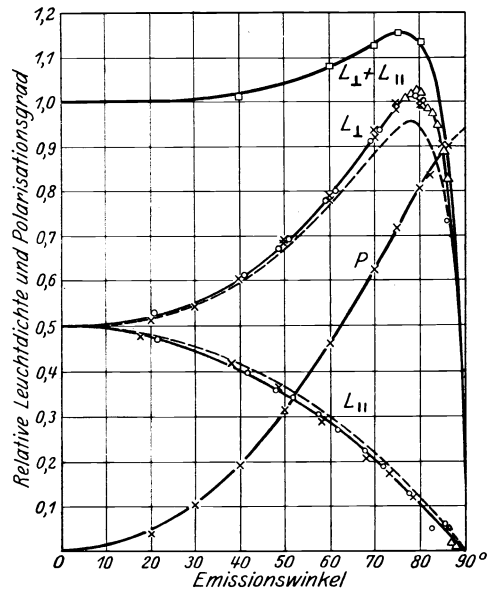


Abb. 12. Abhängigkeit der relativen Leuchtdichte und der Polarisation der Strahlung vom Emissionswinkel für Wolfram nach Messungen von WORTHING (1926) für das sichtbare Gebiet (—) und ZWIKKER (1927) bei der Wellenlänge  $\lambda = 6,52 \cdot 10^{-5}$  cm (---).  $L_{\perp}$  und  $L_{\parallel}$  bedeuten die senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponenten.  $P$  ist der Polarisationsgrad.

$$P = \frac{L_{\perp} - L_{\parallel}}{L_{\perp} + L_{\parallel}} \quad (\text{vgl. Anm. Abb. 11}).$$

bei 70° etwa 15%; bei rauhen Oberflächen sind dagegen Unterschiede der Strahlung in verschiedenen Richtungen nicht feststellbar. Außerdem liegen noch Messungen an Wolfram und Molybdän für das sichtbare Gebiet (Temperaturen für Wolfram 1750, 1950 und 2470° abs., für Molybdän 2155° abs.) von WORTHING<sup>2)</sup> und für die Wellenlänge  $6,5 \cdot 10^{-5}$  cm bei Glühtemperaturen von ZWIKKER<sup>3)</sup> vor; außerdem noch für Tantal für sichtbares Licht (Temperatur 1650° abs.) von WORTHING. Abb. 11, 12 und 13 zeigen die Einzelergebnisse von WORTHING; bei ZWIKKER stimmen die Ergebnisse für Molybdän mit den

<sup>1)</sup> Da der elektrische Vektor senkrecht zur Polarisationssebene steht, muß bei Bezug auf diesen die Bezeichnung  $\perp$  und  $\parallel$  vertauscht werden.

<sup>2)</sup> A. G. WORTHING, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 13, S. 635. 1926.

<sup>3)</sup> C. ZWIKKER, I. c. S. 194.

WORTHINGSchen überein, für Wolfram sind die Einzelmessungen von ZWIKKER bereits in Abb. 6 und 7 (Ziff. 2) gebracht, die an dem hochglänzenden Wolframband gemessenen Werte sind in Abb. 12 eingetragen. Im Vergleich mit den WORTHINGSchen Werten für Wolfram ist die von ZWIKKER gefundene Abweichung vom LAMBERTSchen Kosinusetz geringer. Dies deutet darauf hin, daß das von WORTHING untersuchte Wolframband eine glattere Oberfläche hatte (vgl. dazu die Ergebnisse von ZWIKKER, Abb. 6). Wieweit eine Änderung dieser Abhängigkeit der Strahlung von der Emissionsrichtung in anderen Wellenlängenbereichen auftritt, ist nicht genau untersucht worden. WORTHING und ZWIKKER

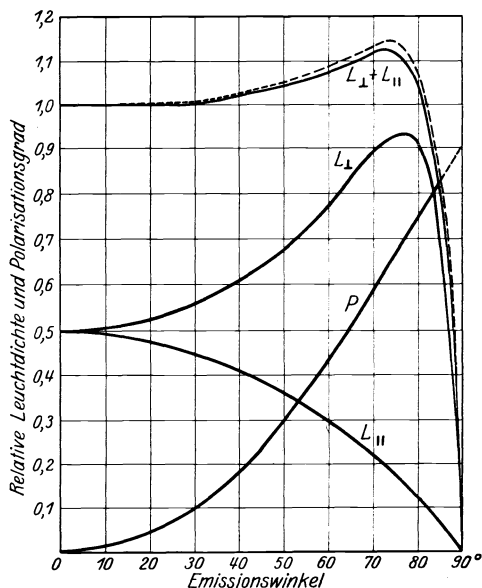


Abb. 13. Abhängigkeit der relativen Leuchtdichte und der Polarisation der Strahlung vom Emissionswinkel für Tantal nach den Messungen von WORTHING (1926) für das sichtbare Gebiet.  $L_{\perp}$  und  $L_{\parallel}$  bedeuten die senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponenten.  $P$  ist der Polarisationsgrad. Für die relative Leuchtdichte gibt die ausgezogene Kurve den Wert  $L_{\parallel} + L_{\perp}$ , die gestrichelte Kurve die gemessene Leuchtdichte.

$$P = \frac{L_{\perp} - L_{\parallel}}{L_{\perp} + L_{\parallel}} \text{ (vgl. Anm. Abb. 11).}$$

Außer für den bei der Metallreflexion erstrebten Extremfall, spiegelnde Politur, liegen für den anderen Extremfall, möglichst große Zerstreuung, Messungen der Winkelabhängigkeit vor, und zwar an Magnesiumoxyd. Untersuchungen des diffusen Reflexionsvermögens für die Gesamtstrahlung des Argandbrenners resp. des Sonnenlichtes sind von ÅNGSTRÖM<sup>2)</sup> bzw. HUTCHINS<sup>3)</sup> gemacht worden. Bei senkrechter Inzidenz gilt für die reflektierte Intensität bei Reflexionswinkeln von 30 bis 40° das Kosinusetz. Für größere Reflexionswinkel nimmt die Intensität rasch ab und beträgt bei einem Winkel von 80° nur noch etwa 70% des berechneten Wertes. Für die sichtbare Strahlung

nehmen aus orientierenden Messungen an, daß im Grün ein kleinerer Unterschied der Schwingungskomponenten vorhanden ist. Nur äußerst genaue Messungen können Aufschluß über die Abhängigkeit der Größe der Polarisation und der Strahlungsintensität von der Temperatur geben. WORTHING hat durch Messungen an Wolfram versucht, diese Änderung und damit die der optischen Konstanten nachzuweisen. Die Ergebnisse erlauben zwar keine quantitative Auswertung, zeigen jedoch deutlich, daß eine Änderung der optischen Konstanten in dem Sinne erfolgt, wie sie der Änderungen des Emissionsvermögens entspricht. Die Mittelwerte für den Brechungsindex  $n$  und den Absorptionsindex  $\kappa$  sind für Zimmertemperatur  $n = 3,86$ ,  $\kappa = 0,81$ . Für Glühtemperatur ergibt die Mittelwertbildung (über mehrere Temperaturen)  $n = 3,85$ ,  $\kappa = 0,89$ . Berechnet man aus den Einzelwerten das Emissionsvermögen in Richtung senkrecht zur Fläche, so ergibt sich für Zimmertemperatur 0,461, für Glühtemperatur 0,437. Der gemessene Wert bei Zimmertemperatur ist 0,470, für Glühtemperatur stimmt der gemessene mit dem berechneten Wert überein<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Über die Änderung des Emissionsvermögens mit der Temperatur siehe Ziff. 20.

<sup>2)</sup> K. ÅNGSTRÖM, Wied. Ann. Bd. 26, S. 253. 1885.

<sup>3)</sup> C. C. HUTCHINS, Sill. Journ. Bd. 6, S. 373. 1898.

maßen HENNING und HEUSE<sup>1)</sup> das Reflexionsvermögen. Ein Unterschied für rotes und grünes Licht konnte nicht festgestellt werden. Das Gesamtreflexionsvermögen, d. h. der in die Halbkugel zurückgestrahlte Teil des einfallenden Lichtes, betrug 95,3%. Die Messung des diffusen Reflexionsvermögens für senkrecht auffallendes Licht läßt sich nach der empirischen Formel

$$R_{\vartheta} = 1 - 1,3 \cdot \sin^4 \frac{\vartheta}{2}$$

( $\vartheta$  Winkel zwischen Flächennormale und Meßrichtung) darstellen. Die danach berechneten Werte sind in Abb. 14 wiedergegeben; sie stimmen auch befriedigend mit theoretisch berechneten Werten von POKROWSKI<sup>2)</sup> überein.

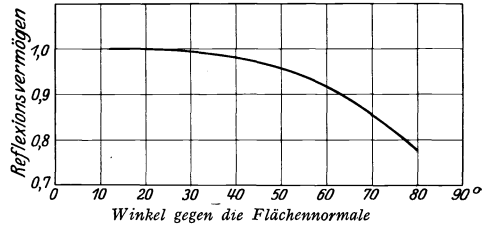


Abb. 14. Diffuses Reflexionsvermögen in Abhängigkeit vom Winkel bei senkrechter Inzidenz für Magnesiumoxyd bei Zimmertemperatur nach HENNING und HEUSE 1922.

### C. Strahlung der Metalle.

**14. Das aus der MAXWELLSchen Theorie berechnete Reflexionsvermögen der Metalle.** Für vollkommen leitende Substanzen ergibt sich aus der MAXWELLSchen Theorie nach DRUDE-PLANCK<sup>3)</sup> folgender Zusammenhang zwischen der Schwingungsdauer  $\tau$ , der spez. elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und dem Reflexionsvermögen bei senkrechter Inzidenz:

$$R = \frac{2\sigma\tau - 2\sqrt{\sigma\tau} + 1}{2\sigma\tau + 2\sqrt{\sigma\tau} + 1},$$

Voraussetzung ist hierbei, daß die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon \ll 2\sigma\tau$  ist, oder daß  $n^2 - k^2 \ll 2\sigma\tau$  ( $n$  Brechungsindex,  $k$  Absorptionskoeffizient) und die Permeabilität gleich 1 ist. Sind die Schwingungszeiten, mithin auch die Wellenlängen, groß, so ist  $\sigma\tau \gg 1$ , dann kann in erster Näherung

$$R = 1 - \frac{2}{\sqrt{\sigma\tau}}$$

gesetzt werden. Das Reflexionsvermögen seinerseits ist für die undurchsichtigen Körper nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz mit dem Absorptionsvermögen verknüpft,  $R = 1 - A$ ; da Absorptions- und Emissionsvermögen zahlenmäßig gleich sind, so folgt  $e = \frac{2}{\sqrt{\sigma\tau}}$ .

Wird in die erste Näherungsgleichung für  $R$  anstatt der Schwingungszeit  $\tau$  die Wellenlänge  $\lambda$  und anstatt der Leitfähigkeit  $\sigma$  der spezifische Widerstand  $\varrho$  eingeführt und  $\frac{2}{\sqrt{\frac{\lambda}{c \cdot \varrho}}}$  nach Potenzen entwickelt, so ergibt sich ( $\lambda$  in cm,  $\varrho$  in Ohm

pro cm-Würfel) 
$$e = 0,365 \left(\frac{\varrho}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} - 0,067 \left(\frac{\varrho}{\lambda}\right) + 0,006 \left(\frac{\varrho}{\lambda}\right)^{\frac{3}{2}} + \dots$$

Für große Wellenlängen ist das erste Glied der Gleichung ausschlaggebend für den Wert des Emissionsvermögens. Es ist also dann das Emissionsvermögen proportional der Quadratwurzel aus dem Verhältnis des elektrischen Widerstandes

<sup>1)</sup> F. HENNING u. W. HEUSE, l. c. S. 198.

<sup>2)</sup> G. J. POKROWSKI, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 66. 1924; Bd. 35, S. 390. 1926; Bd. 36, S. 472. 1926.

<sup>3)</sup> P. DRUDE, Physik des Äthers, S. 575. 1894; M. PLANCK, Berl. Ber. S. 278, 1903. (Vgl. ds. Handb. Bd. XX: W. KÖNIG, Elektromagnet. Lichttheorie.

zur Wellenlänge. Das spektrale Emissionsvermögen wächst demnach bei gleicher Temperatur mit der Wurzel aus der Schwingungszahl. Der durch diese Vereinfachung bedingte Fehler ist für Werte  $\frac{\rho}{\lambda} \leq 25$  kleiner als 5%. Man kann in roher Annäherung ansetzen, daß der elektrische Widerstand bei Metallen proportional der ersten Potenz der absoluten Temperatur anwächst:  $\rho = a \cdot T$ . Für das Emissionsvermögen ergibt sich dann ein Anstieg proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur.

**15. Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Werten des spektralen Emissionsvermögens.** Die Beziehung zwischen Widerstand, Wellenlänge und Emissionsvermögen kann entsprechend den Voraussetzungen nur für große Wellenlängen gültig sein. Untersuchungen des Reflexionsvermögens von HAGEN und RUBENS<sup>1)</sup> an 12 Metallen und Legierungen bei Zimmertemperatur für Wellenlängen zwischen  $4 \cdot 10^{-4}$  cm und  $12 \cdot 10^{-4}$  cm zeigten, daß der Wert des gemessenen Reflexionsvermögens dem theoretisch berechneten um so näher lag, je größer die Wellenlängen waren. Weitere Untersuchungen des Emissionsvermögens bei der Temperatur von  $443^\circ$  abs. für die Wellenlänge  $25,5 \cdot 10^{-4}$  cm ergaben gute Übereinstimmung von gemessenen und theoretisch berechneten Werten<sup>2)</sup>. Die Messungen an 11 reinen Metallen ergaben als Mittelwert (ausgenommen ist Wismut)  $e_\lambda = \sqrt{\rho} 0,0733$ . Der theoretische Wert des Faktors ist 0,0722. Nur die Messungen an Wismut ergaben einen mehr als doppelt so großen Wert. Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsvermögens wurde für  $\lambda = 25,5 \cdot 10^{-4}$  cm für Platin im Temperaturintervall von  $443$  bis  $1833^\circ$  abs. geprüft. Zur Berechnung des Emissionsvermögens wurde der spezifische Widerstand des Platins nach der Formel  $\rho_t = 0,154 \cdot 10^{-4}(1 + 0,0024t + 0,0000033t^2)$  für die einzelnen Temperaturen ermittelt. HAGEN und RUBENS nahmen das quadratische Korrektionsglied als positiv an, da dadurch eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und gemessenen Werten erzielt wurde.

Spätere Untersuchungen von HAGEN und RUBENS<sup>3)</sup> an Platin, Silber, Nickel und 4 Legierungen für die Reststrahlen des Quarzes ( $\lambda = 8,85 \cdot 10^{-4}$  cm) und die Reststrahlen des Flußspats ( $\lambda = 25,5 \cdot 10^{-4}$  cm) und an Platin, Silber, Gold und 4 Legierungen für die Reststrahlen des Kalkspats ( $\lambda = 6,65 \cdot 10^{-4}$  cm.) für die Temperaturen  $373, 473, 573, 673$  und  $773^\circ$  abs. zeigten, daß bei Platin die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur doch nicht ganz mit der theoretisch berechneten übereinstimmt. Das Emissionsvermögen steigt schneller mit der Temperatur an, als es der Theorie entspricht. Die Abweichungen betragen ca. 8% für  $\lambda = 8,85 \cdot 10^{-4}$  und ca. 10% für  $\lambda = 6,65 \cdot 10^{-4}$  cm bei  $773^\circ$  abs. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und theoretisch berechneten Werten für den Anstieg des Emissionsvermögens ist für die anderen Metalle gut. Zahlenmäßig stimmen die berechneten Werte des Emissionsvermögens mit den gemessenen Werten für  $25,5 \cdot 10^{-4}$  cm überein, für  $8,85 \cdot 10^{-4}$  cm sind die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten schon groß, es ist bei Platin und Nickel das Emissionsvermögen ca. 20%, beim Silber ca. 40% geringer, als die Theorie fordert. Für  $6,65 \cdot 10^{-4}$  cm sind die Abweichungen noch größer, bei Silber 70%, bei Gold 50% und bei den anderen Metallen etwa 10%. Die theoretischen und gemessenen Werte sind für die 3 Wellenlängen aus Abb. 15 bis 18 zu entnehmen. Für Platin wie auch für Platin-Rhodium (90% Pt + 10% Rh) ergab sich aus weiteren Messungen von HAGEN und RUBENS, daß die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur für das Temperaturintervall

<sup>1)</sup> E. HAGEN u. H. RUBENS, l. c. S. 198. Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 1. 1902.

<sup>2)</sup> E. HAGEN u. H. RUBENS, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 6, S. 128. 1904.

<sup>3)</sup> E. HAGEN u. H. RUBENS, Berl. Ber. 1909, S. 478; 1910, S. 467.

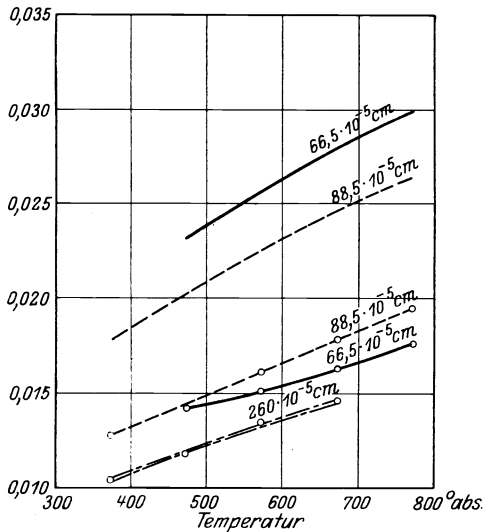


Abb. 15. Emissionsvermögen des Silbers in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Wellenlängen im Ultrarot nach HAGEN u. RUBENS 1909/10.

- $66,5 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $66,5 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte,
- $88,5 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $88,5 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte,
- $260 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $260 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte.

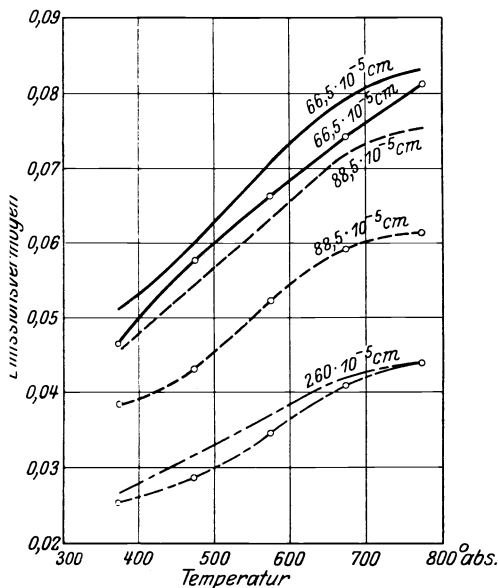


Abb. 16. Emissionsvermögen des Nickels in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Wellenlängen im Ultrarot nach HAGEN u. RUBENS 1909/10.

- $66,5 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $66,5 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte,
- $88,5 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $88,5 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte,
- $260 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $260 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte.

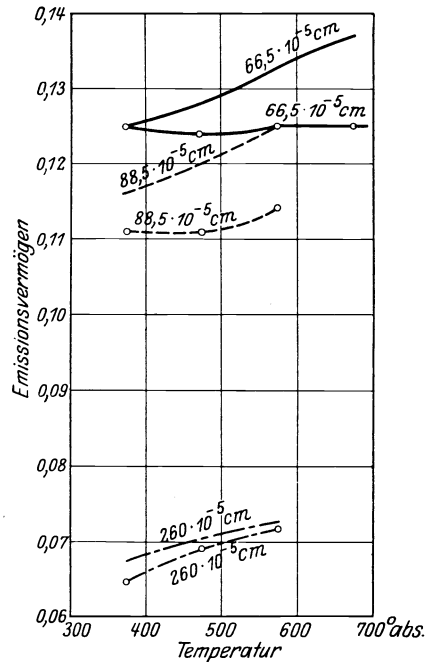


Abb. 17. Emissionsvermögen von Nickelstahl in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Wellenlängen im Ultrarot nach HAGEN u. RUBENS 1909/10.

- $66,5 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $66,5 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte,
- $88,5 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $88,5 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte,
- $260 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $260 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte.

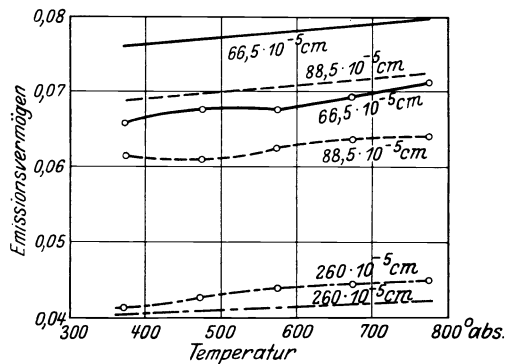


Abb. 18. Emissionsvermögen von Platinsilber in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Wellenlängen im Ultrarot nach HAGEN u. RUBENS 1909/10.

- $66,5 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $66,5 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte,
- $88,5 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $88,5 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte,
- $260 \cdot 10^{-5}$  cm, berechnete Werte,
- - -  $260 \cdot 10^{-5}$  cm, gemessene Werte.

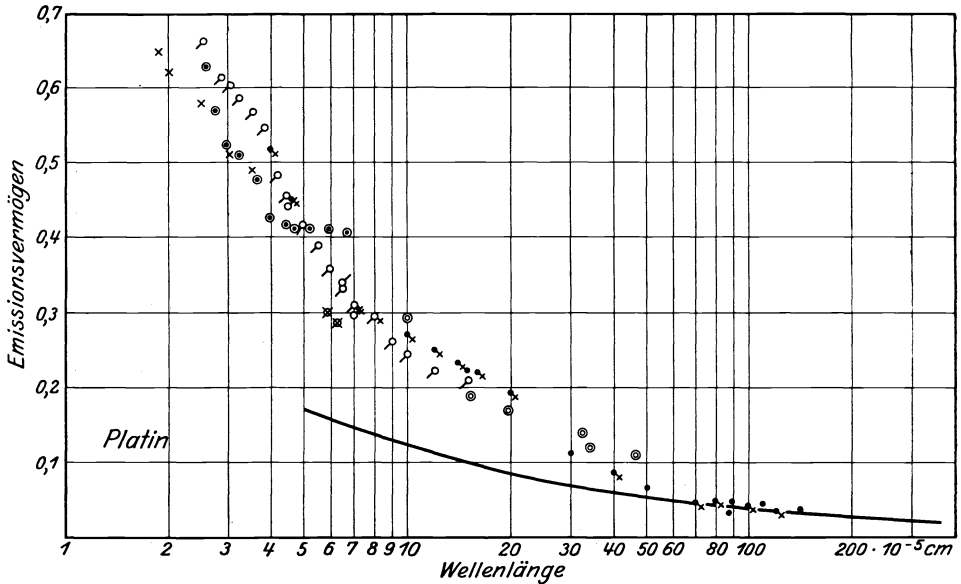


Abb. 19. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Platin in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Zimmertemperatur.

⊠	DRUDE	1890	♂	} HAGEN u. RUBENS {	1900	●	COBLENTZ	1910	
×	HULBURT	1915	♀		} HAGEN u. RUBENS {	1902	⊙	FÖRERLING u. FRÉDERICKSZ	1913
⊙	W. MEIER	1910	.			} HAGEN u. RUBENS {	1903	—	theoretische Kurve (nach HAGEN u. RUBENS berechnet).

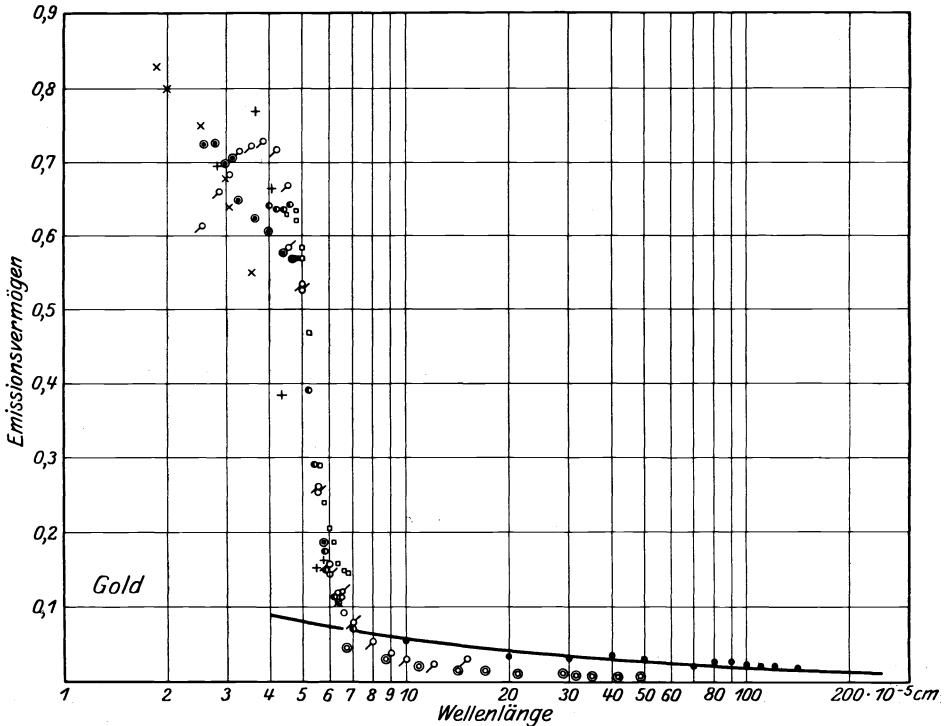


Abb. 20. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Gold in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Zimmertemperatur.

⊠	DRUDE	1890	♂	} HAGEN u. RUBENS {	1900	●	TOOL	1910	
×	HULBURT	1915	♀		} HAGEN u. RUBENS {	1902	□	TATE	1912
⊙	W. MEIER	1910	.			} HAGEN u. RUBENS {	1903	+	PFESTORF
⊙	FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ	1913						—	theoretische Kurve (nach HAGEN u. RUBENS berechnet).

von 773 bis 1673° abs. für  $6 \cdot 10^{-4}$  und  $4 \cdot 10^{-4}$  cm gleich der von der Theorie geforderten ist. Für  $2 \cdot 10^{-4}$  cm ist keine Veränderung des Emissionsvermögens mit der Temperatur gefunden. Bei Nickel wurde zwischen Zimmertemperatur und 583° abs. für  $4 \cdot 10^{-4}$  cm ein Anstieg des Emissionsvermögens von 21%, für  $5 \cdot 10^{-4}$  cm von 53% gefunden, theoretisch müssen die Anstiege etwa 60% betragen. Weitere Untersuchungen im ultraroten Gebiet, die eine Übereinstimmung zwischen Theorie und den gemessenen Werten in demselben Wellenlängengebiet zeigten, sind von COBLENTZ<sup>1)</sup> ausgeführt. Sie bringen nichts wesentlich Neues.

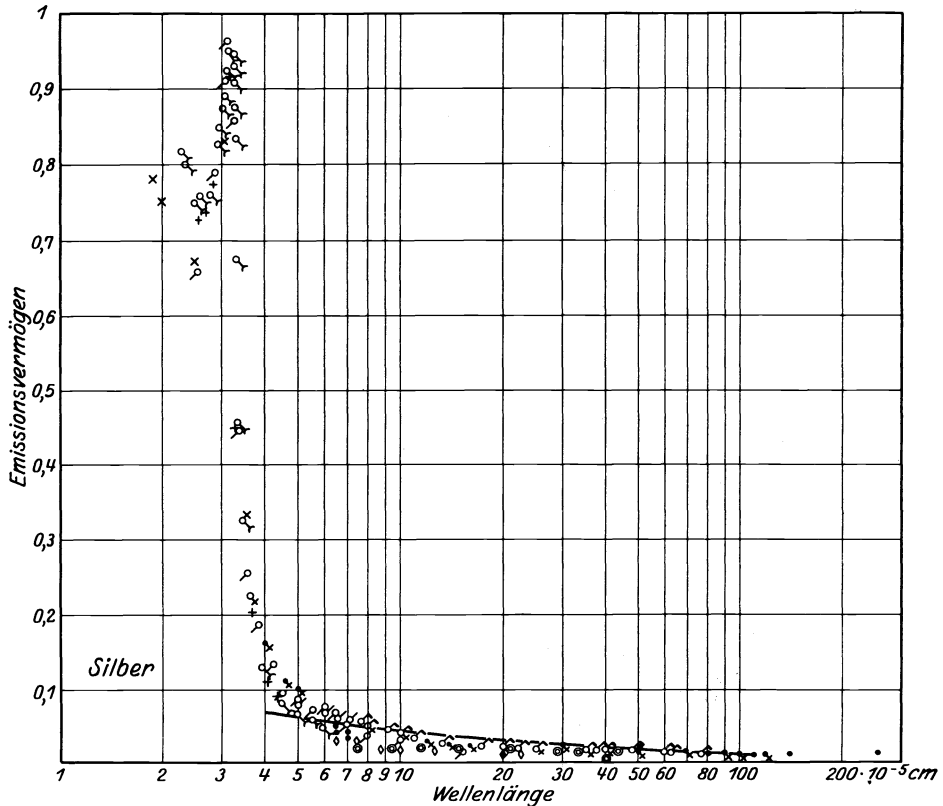


Abb. 21. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Silber in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Zimmertemperatur. (Der Wert für  $\lambda = 255 \cdot 10^{-6}$  cm ist von 443° abs. auf Zimmertemperatur umgerechnet.)

$\delta$	} HAGEN u. RUBENS {	1900	$\circ$	PASCHEN 1901	$\diamond$	INGERSOLL 1910
$\rho$		1902	$\circ$	MINOR 1903	$\odot$	FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ 1913
$\cdot$		1903	$\bullet$	COBLENTZ 1910	$\times$	HULBURT 1915
+ COBLENTZ u. STAIR 1929		— theoretische Kurve (nach HAGEN u. RUBENS berechnet).				

Die aus den bei Zimmertemperatur gemessenen Werten des Reflexionsvermögens berechneten Emissionsvermögen sind über der Wellenlänge für die Metalle Platin, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Eisen, Wolfram, Molybdän, Tantal, Aluminium und Zink in Abb. 19 bis 29 eingetragen. Außerdem ist die theoretische Kurve für die Metalle, von denen bei den Messungen der Widerstand angegeben ist, mit eingezeichnet, wo diese Angaben fehlen, wie bei Mo und Ta, sind die sich aus den neuesten Messungen ergebenden Widerstände benutzt.

Da bei schnelleren Schwingungen die Vereinfachungen, die DRUDE und PLANCK in ihrer Ableitung vornahmen, nicht mehr zulässig sind, so sind die Gesetzmäßigkeiten verwickelter.

<sup>1)</sup> W. W. COBLENTZ, Bull. Bur of. Stand. Bd. 7, S. 198, 1911; Journ. Frankl. Inst. Bd. 180, S. 170. 1910.

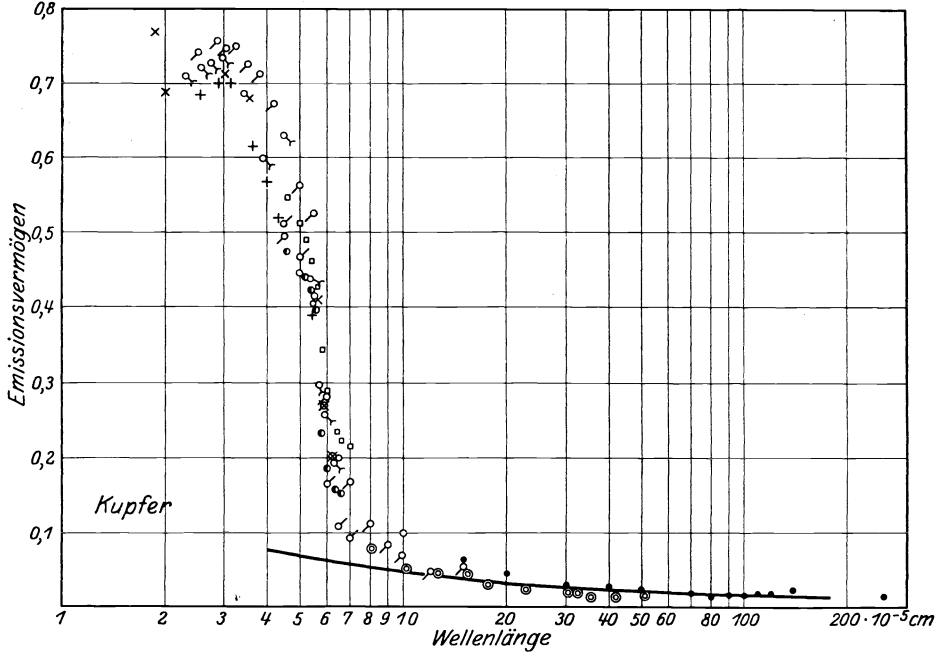


Abb. 22. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Kupfer über der Wellenlänge bei Zimmertemperatur. (Der Wert für  $\lambda = 255 \cdot 10^{-6}$  cm ist von  $443^\circ$  abs. auf Zimmertemperatur umgerechnet.)

- |   |                 |      |   |                            |      |   |  |      |
|---|-----------------|------|---|----------------------------|------|---|--|------|
| × | DRUDE           | 1890 | ○ | MINOR                      | 1903 | × | HULBURT  | 1915 |
| ◊ | HAGEN u. RUBENS | {    | ● | TOOL                       | 1910 | + | PFESTORF   | 1926 |
| ◊ |                 |      | ◉ | FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ | 1913 | — | theoretische Kurve (nach HAGEN u. RUBENS berechnet). |      |
| • |                 |      | ◻ | TATE                       | 1912 |   |  |      |

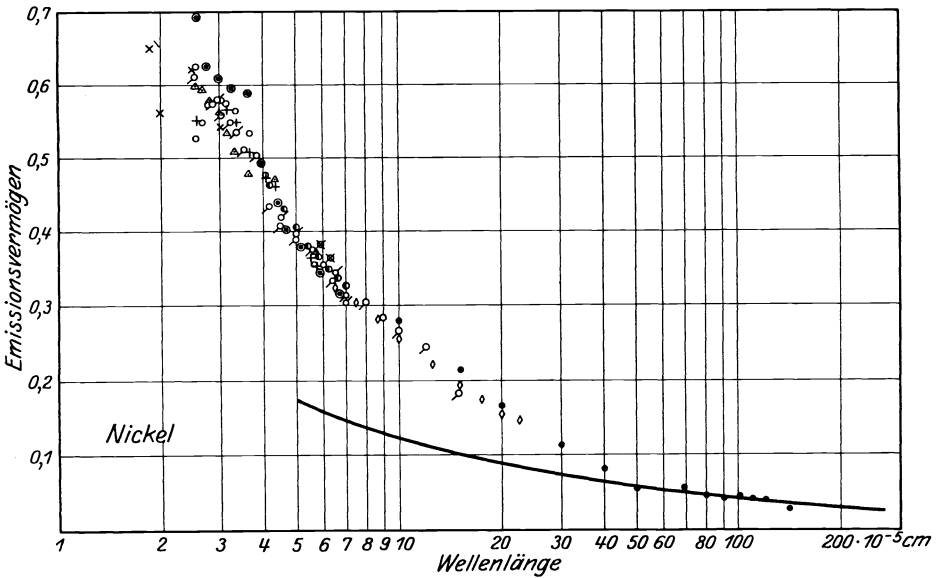


Abb. 23. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Nickel über der Wellenlänge bei Zimmertemperatur.

- |   |                 |      |   |  |      |   |   |      |
|---|-----------------|------|---|--|------|---|---|------|
| × | DRUDE           | 1890 | ● | W. MEIER   | 1910 | + | PFESTORF  | 1926 |
| ◊ | HAGEN u. RUBENS | {    | ◊ | INGERSOLL  | 1910 | △ | COBLENTZ u. STAIR 1929 (Electrolyt. niedergeschlagen) |      |
| • |                 |      | × | HULBURT  | 1915 | ○ | COBLENTZ u. STAIR 1929 (im Vakuum geschmolzen)        |      |
|   |                 |      | — | theoretische Kurve nach HAGEN u. RUBENS berechnet. |      |   |   |      |



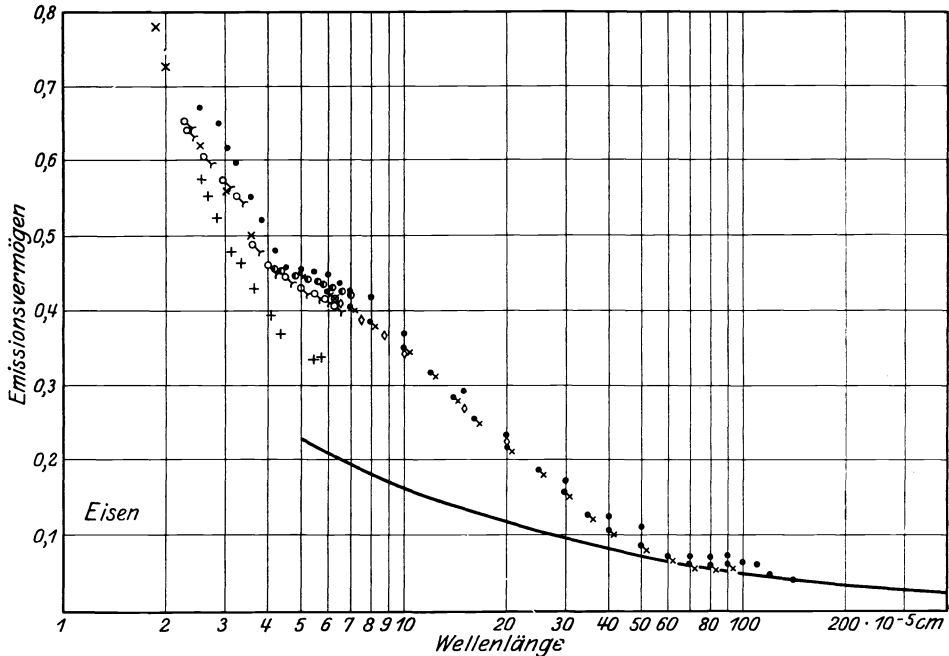


Abb. 24. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Eisen und Stahl (vgl. S. 232) über der Wellenlänge bei Zimmertemperatur.

- |                        |              |                  |                 |
|------------------------|--------------|------------------|-----------------|
| ⊗ DRUDE 1890           | ○ MINOR 1903 | ◇ INGERSOLL 1910 | × HULBURT 1915  |
| • HAGEN U. RUBENS 1903 | ● TOOL 1910  | ● COBLENTZ 1910  | + PFESTORF 1926 |

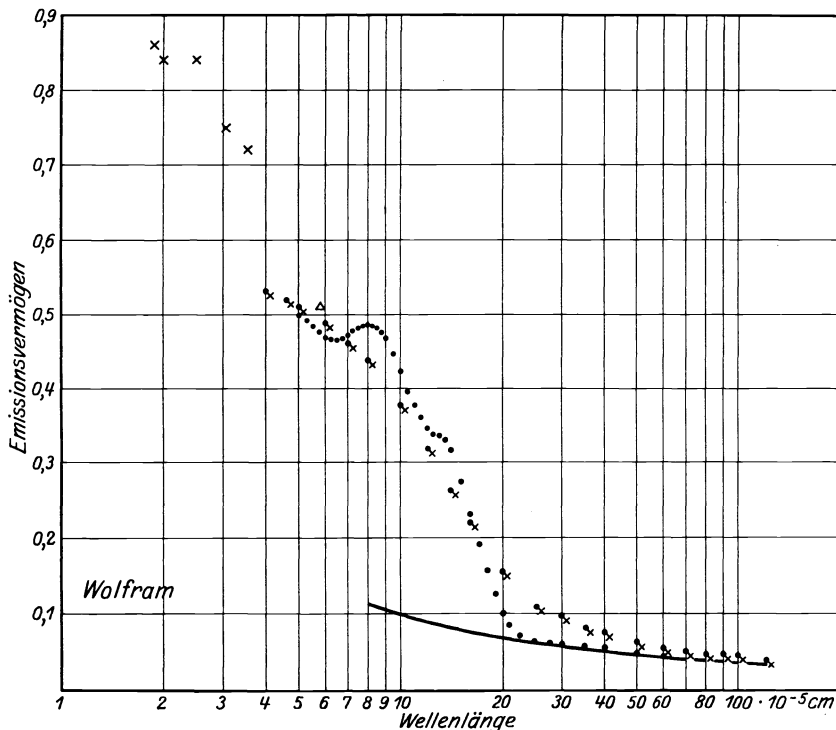


Abb. 25. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Wolfram in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Zimmertemperatur.

- |   |                |                 |
|---|----------------|-----------------|
| △ v. WARTENBERG 1910  | × HULBURT 1915 | ● COBLENTZ 1910 |
| • COBLENTZ U. EMERSON 1918 (Oberfläche war nicht tadellos) ——— theoretische Kurve nach Werten von COBLENTZ berechnet. |                |                 |

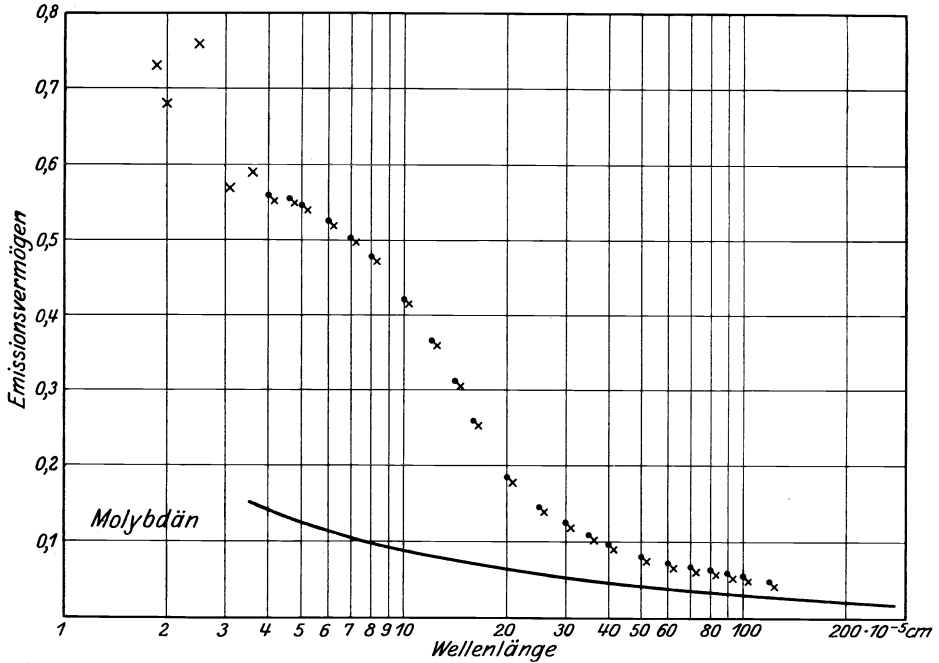


Abb. 26. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Molybdän in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Zimmertemperatur.

● x COBLENTZ 1910 (Oberfläche war nicht tadellos) × HULBURT 1915  
 ————— theoretische Kurve nach Werten von COBLENTZ berechnet.

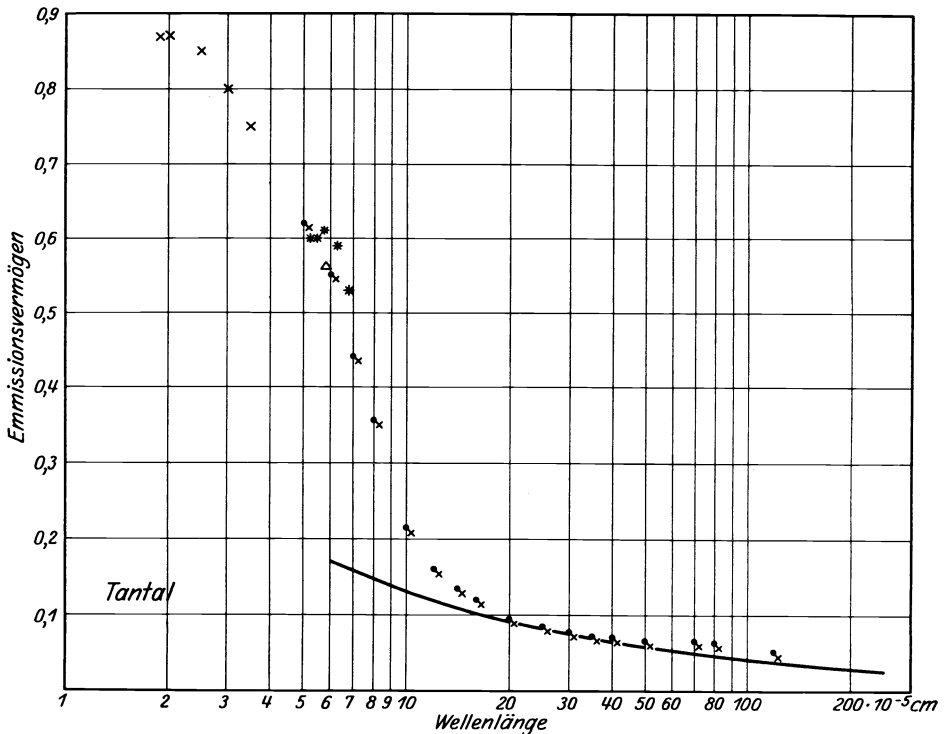


Abb. 27. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Tantal in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Zimmertemperatur.

● x COBLENTZ 1910 (Oberfläche war nicht tadellos) Δ v. WARTENBERG 1910 \* HENNING 1910  
 × HULBURT 1915 ————— theoretische Kurve nach Werten von COBLENTZ berechnet.

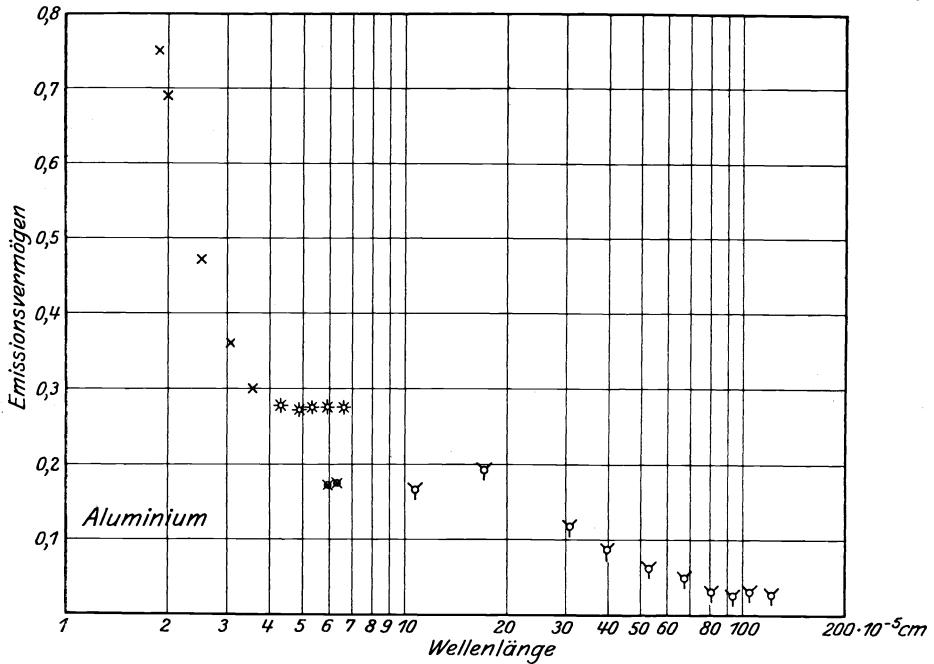


Abb. 28. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Aluminium in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Zimmertemperatur.

⊗ QUINCKE 1874    ⊗ DRUDE 1898    ∩ COBLENTZ 1907    × HULBURT 1915

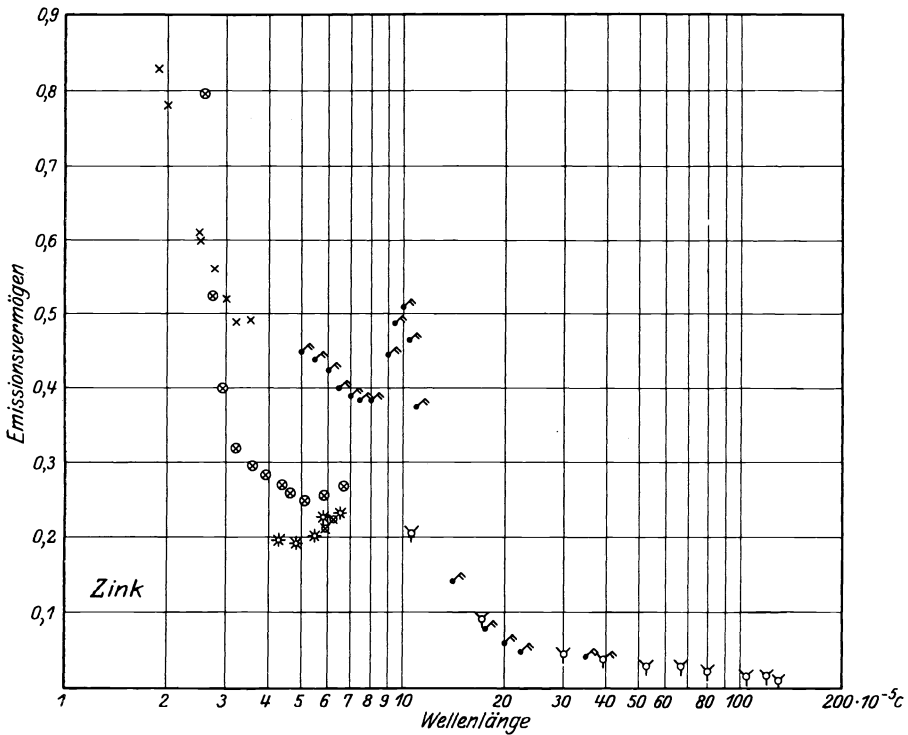


Abb. 29. Aus Messungen des Reflexionsvermögens berechnete Werte des Emissionsvermögens für Zink in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Zimmertemperatur.

⊗ QUINCKE 1874    ∩ COBLENTZ 1907    × HULBURT 1915 (Schicht läßt noch Licht durch)  
 ⊗ DRUDE 1890    ⊗ W. MEIER 1910    ● COBLENTZ 1920

Um die Dispersion zu erklären, darf man die Körper nicht mehr als homogen und kontinuierlich ansehen, sondern muß in ihnen eine gewisse Anzahl schwingungsfähiger Gebilde (elektrischer Dipole) annehmen. Diesen werden gewisse diskrete Eigenfrequenzen zugeschrieben. Werden infolge Temperaturbewegung elektromagnetische Wellen ausgesandt, so werden die Eigenfrequenzen bevorzugt. Auch können diese Eigenfrequenzen beim Einfallen einer elektromagnetischen Welle erregt werden. Hierdurch sollen die Dispersionserscheinungen entstehen. Mit diesem Ansatz gelangte H. A. LORENTZ zu folgender Dispersionsformel:

$$n^2 = 1 + \sum_j \frac{N_j \cdot e^2}{\pi \cdot m_j (\nu_j^2 - \nu^2) + i \nu k_j}$$

Hierin bedeutet  $N_j$  die Anzahl der Dipole in der Volumeneinheit,  $m_j$  ihre Masse,  $\nu_j$  ihre Eigenfrequenz,  $k_j$  eine Dämpfungskonstante,  $e$  die elektrische Elementarladung,  $\nu$  die Frequenz des einfallenden Lichtes. Für Metalle ist  $n$  komplex:

$$n = n - i\kappa.$$

Es ist häufiger versucht worden, aus den optischen Konstanten der Metalle die Eigenfrequenzen zu bestimmen<sup>1)</sup>.

**16. Durchlässigkeit von Metallen für langwellige ultrarote Strahlung.** Aus der MAXWELLSchen Theorie läßt sich gleichfalls eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit ( $\sigma$ ), Schwingungszahl ( $\tau = \frac{1}{\lambda}$ ) und Durchlässigkeit  $D$  der Metalle ableiten. MURMANN<sup>2)</sup> stellte diese Beziehung für langwellige Strahlen, für die der Absorptionsindex  $\kappa = 1$  und der Brechungsindex  $n = \sqrt{\sigma \cdot \tau}$  gesetzt werden kann, auf. Für dünne Metallschichten, deren Dicke  $d$  klein gegen die Wellenlänge ( $d \ll \lambda$ ) ist, ergibt sich

$$D = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi}{c} d \cdot \sigma\right)^2}$$

( $c$  = Lichtgeschwindigkeit). Die Durchlässigkeit ist also in diesem Gebiete unabhängig von der Wellenlänge.

Die Messungen von MURMANN an Silber, Wismut und Antimon für die Wellenlänge  $6,67 \cdot 10^{-4}$ ,  $25,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $52 \cdot 10^{-4}$ ,  $61 \cdot 10^{-4}$ ,  $82 \cdot 10^{-4}$  und  $108 \cdot 10^{-4}$  cm bestätigen innerhalb der Versuchsgenauigkeit die Unabhängigkeit der Durchlässigkeit von der Wellenlänge. Auch die von der Theorie geforderte Beziehung zwischen Durchlässigkeit und dem Produkt aus Dicke und Leitfähigkeit wurde bestätigt.

**17. Das aus der elektromagnetischen Theorie gefolgerte Gesetz für die Gesamtstrahlung der Metalle.** Nimmt man den aus der elektromagnetischen Theorie erschlossenen Wert des Emissionsvermögens als richtig an und geht man mit ihm in die Gesetze für die Hohlraumstrahlung ein, so erhält man Strahlungsgesetze für die Metalle. ASCHKINASS<sup>3)</sup> hat diese Gesetze zuerst abgeleitet. Die Intensität in den einzelnen Spektralbereichen ergibt sich zu

$$E_{\lambda T} = \frac{2 \cdot 0,365 c_1 \sqrt{\rho}}{\lambda^{5,5}} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

Die Temperaturabhängigkeit ist, da der Widerstand eine Temperaturfunktion ist, komplizierter als bei der Hohlraumstrahlung.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. W. MEIER, Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 1017. 1910.

<sup>2)</sup> H. MURMANN, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 741. 1929.

<sup>3)</sup> E. ASCHKINASS, Ann. d. Phys. Bd. 17, S. 960. 1905.

Aus der Gleichung läßt sich ein dem WIENSchen Verschiebungsgesetz analoges Gesetz für die Metalle ableiten:

$$\lambda_m T = \frac{c_2}{5,477} = 0,2615 \text{ cm} \cdot \text{Grad},$$

$$E_m = 2c_1 \cdot 0,365 \left( \frac{5,477}{c_2} \right)^{5,5} \cdot \frac{1}{e^{5,477} - 1} \sqrt{\varrho} T^{5,5}.$$

Durch Integration über alle Wellenlängen läßt sich das Gesetz für die Gesamtstrahlung ableiten. Es ist die Intensität der Gesamtstrahlung in Richtung senkrecht zur Fläche:

$$S = 2c_1 \cdot 0,365 \sqrt{\varrho} \int_0^{\infty} \lambda^{-5,5} \frac{1}{c^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda.$$

Die Integration führt auf eine Gammafunktion

$$S_T = \frac{2c_1 \cdot 0,365 \sqrt{\varrho}}{(c_2)^{4,5}} T^{4,5} \cdot 1,0547 \cdot \Gamma(4,5).$$

$\Gamma(4,5)$  hat hierin den Wert 11,625.

Zahlenmäßig für

$$c_1 = 5,88 \cdot 10^{-13} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^2; \quad c_2 = 1,432 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$$

ergibt sich

$$S = 1,046 \cdot 10^{-12} \cdot \sqrt{\varrho} \cdot T^{4,5}.$$

Das Emissionsvermögen  $e_g$  in Richtung senkrecht zur Fläche ist demnach

$$e_g = 0,573 \cdot \sqrt{\varrho T}.$$

Macht man weiter die nur bei niedriger Temperatur gültige Annahme, daß der Widerstand der Metalle proportional der absoluten Temperatur wächst, also  $\varrho = a \cdot T$  ist ( $a$  = Proportionalitätsfaktor), so ergibt sich dann:

$$e_g = 0,573 \sqrt{a} \cdot T.$$

Eine Vervollständigung der Ableitung unternahm FOOTE<sup>1)</sup> durch Einbeziehung des zweiten Gliedes der sich aus der MAXWELLSchen Theorie ergebenden Beziehung zwischen  $e_\lambda$  und  $(\lambda/\varrho)$ . Die von ihm abgeleitete Beziehung ergibt den Wert für das Gesamtemissionsvermögen in Richtung senkrecht zur Fläche zu

$$e_g = 0,573 \sqrt{\varrho \cdot T} - 0,177 \varrho T.$$

Das zweite Glied der Gleichung kommt bei höheren Temperaturen als Korrektionsglied in Betracht, sein Wert beträgt bei 1700° abs. für Pt etwa 11% des ersten Gliedes.

**18. Gesamtstrahlung der Metalle unter Berücksichtigung der Änderung des Emissionsvermögens mit dem Emissionswinkel.** DAVISSON und WEEKS<sup>2)</sup> fanden beim Vergleich zwischen ihren an Platin gemessenen und den nach FOOTE berechneten Werten Abweichungen, die sie darauf zurückführten, daß die Veränderung der Strahlung mit dem Emissionswinkel bei der theoretischen Ableitung nicht berücksichtigt worden war.

<sup>1)</sup> P. D. FOOTE, Bull. Bur. of Stand. Bd. 11, S. 607. 1915; Journ. Washington Acad. Bd. 5, S. 1. 1915.

<sup>2)</sup> C. DAVISSON u. J. R. WEEKS, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, 1, S. 581. 1924; Phys. Rev. Bd. 17, S. 261. 1921.

Die Winkelabhängigkeit der Strahlung muß bei Integration der Formel  $2\pi df dt \int E_\varphi \cos\varphi \sin\varphi d\varphi$  (vgl. Ziff. 9) berücksichtigt werden. Die Gleichung für das Gesamtemissionsvermögen lautet dementsprechend:

$$e_g = \frac{\int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} E_\varphi \lambda \cos\varphi \sin\varphi d\lambda d\varphi}{S} = \frac{\int_0^\infty \int_0^1 E_\varphi \lambda d\lambda d \sin^2\varphi}{S}.$$

Hierin ist  $S = \sigma T^4$  die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers. Die Abhängigkeit von  $E_{\lambda\varphi}$  vom Winkel ist aus der FRESNELSchen Formel für die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Winkel zu berechnen. Für ein Metall, das nach der MAXWELLSchen Theorie einen komplexen Brechungsindex hat, setzen DAVISSON u. WEEKS für das Wellenlängen-Temperaturgebiet, in dem die um 1 verminderte Dielektrizitätskonstante klein gegen  $2\sigma\tau$  ( $\sigma$  elektrische Leitfähigkeit,  $\tau$  Schwingungszeit) ist, die Dielektrizitätskonstante gleich 1. Sie erhalten dann für den komplexen Winkel  $\chi$  in der FRESNELSchen Formel den Ausdruck

$$\sin\chi = \frac{\sin\varphi}{\sqrt{1 - 2i\sigma\tau}} = \frac{\sin\varphi}{\sqrt{1 - 60i \frac{\lambda}{\varrho}}}.$$

Es ergibt sich dann für eine Strahlung, die unter dem Winkel  $\varphi$  einfällt, folgendes Amplitudenverhältnis von reflektierter zu einfallender Strahlung,

1. für die Komponente, deren elektrischer Vektor senkrecht zur Einfallsebene schwingt ( $a'_s$  und  $a''_s$ )

$$\frac{a'_s}{a''_s} = \frac{A - \cos\varphi + iB}{A + \cos\varphi + iB},$$

wenn man mit

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{3600 \frac{\lambda^2}{\varrho^2} + \cos^4\varphi + \cos^2\varphi}}$$

und mit

$$B = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{3600 \frac{\lambda^2}{\varrho^2} + \cos^4\varphi - \cos^2\varphi}}$$

bezeichnet.

Das Reflexionsvermögen erhält man durch Multiplikation mit der konjugiert komplexen Gleichung zu

$$R_s = \frac{(a'_s)^2}{(a''_s)^2} = \frac{\sqrt{\sqrt{3600 \frac{\lambda^2}{\varrho^2} + \cos^4\varphi + \cos^2\varphi} - \sqrt{2} \cos\varphi}{\sqrt{\sqrt{3600 \frac{\lambda^2}{\varrho^2} + \cos^4\varphi + \cos^2\varphi} + \sqrt{2} \cos\varphi}}.$$

2. Für die Komponente, deren elektrischer Vektor parallel zur Einfallsebene liegt, ergibt sich  $R_p = R_s \cdot D$ , wenn mit  $D$  der Ausdruck

$$D = \frac{\sqrt{3600 \frac{\lambda^2}{\varrho^2} + \cos^4\varphi + \sin^2\varphi \operatorname{tg}^2\varphi - 2A \sin\varphi \operatorname{tg}\varphi}}{\sqrt{3600 \frac{\lambda^2}{\varrho^2} + \cos^4\varphi + \sin^2\varphi \operatorname{tg}^2\varphi + 2A \sin\varphi \operatorname{tg}\varphi}}$$

bezeichnet wird.

Das Reflexionsvermögen des unpolarisierten Strahles folgt zu

$$R_{\lambda\varphi} = \frac{R_s + R_p}{2} = R_s \cdot \frac{1 + D}{2}.$$

Wird  $\varphi = 0$ , fällt also das Licht senkrecht ein, so wird

$$R_0 = \frac{\sqrt{\sqrt{3600 \frac{\lambda^2}{\varrho^2} + 1} + 1 - \sqrt{2}}}{\sqrt{\sqrt{3600 \frac{\lambda^2}{\varrho^2} + 1} + 1 + \sqrt{2}}}$$

Das Integral für das räumliche Emissionsvermögen für einen gegebenen Wert von  $\lambda/\varrho$  lautet nach Einsetzen von  $(E_{\lambda T})_{\varphi} = (1 - R_{\varphi})(E_{\lambda T})_{S.K.}$

$$\int_0^1 (1 - R_{\varphi}) d \sin^2 \varphi .$$

DAVISSON und WEEKS berechneten mit graphischen Methoden das Verhältnis des räumlichen Emissionsvermögens ( $e_o$ ) zum Emissionsvermögen senkrecht zur Fläche ( $e_{\perp}$ ) für verschiedene  $\lambda/\varrho$ . Abb. 30 zeigt diese Werte. Für sehr große Werte von  $\lambda/\varrho$  nähert sich das Verhältnis  $\frac{4}{3}$ . Diesen Wert errechnete SCHMIDT<sup>1)</sup> mit vereinfachten Ansätzen.

Die berechneten Werte von  $e_o/e_{\perp}$  mit gemessenen zu vergleichen ist an Hand der Beobachtungen von WORTHING<sup>2)</sup> und ZWIKKER<sup>3)</sup> an Wolfram, Molybdän und Tantal für sichtbare Strahlung bei Glühtemperatur möglich. Nach WORTHING ist das Verhältnis  $e_o/e_{\perp}$  1,04 für Wolfram und Tantal, 1,06 für Molybdän. Die theoretischen Werte liegen für Wellenlänge von  $5,5$  bis  $6,6 \cdot 10^{-5}$  cm bei  $1,04 - 1,05$ .

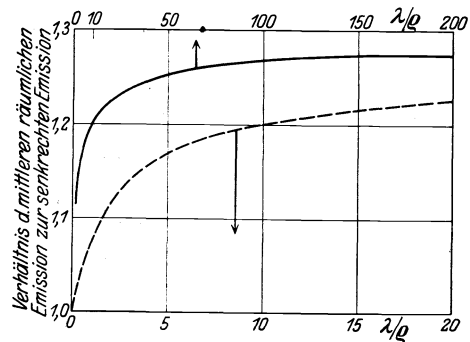


Abb. 30. Werte des Verhältnisses räumlicher zu senkrechter Strahlung bei Berechnung der Gesamtstrahlung nach der MAXWELLSCHEN Theorie in Abhängigkeit von  $\lambda/\varrho$  nach DAVISSON und WEEKS 1924.

DAVISSON und WEEKS fanden, daß die empirische Formel

$$\frac{e_o}{e_{\perp}} = 1 + 0,305 e^{-1,3368 (\varrho/\lambda)^{\frac{1}{2}}}$$

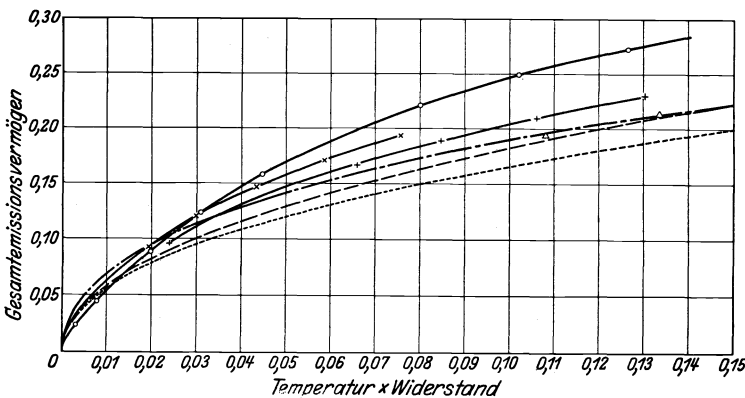


Abb. 31. Gesamtemissionsvermögen nach der MAXWELLSCHEN Theorie berechnet nach den Formeln von  
 --- ASCHKINASS      - - - - - DAVISSON u. WEEKS      ..... FOOTE  
 über Temperatur mal Widerstand (Temp. ° abs., Widerstand Ohm pro cm Würfel)  
 o gemessene Werte für Wolfram,    Δ gemessene Werte für Tantal,  
 +    "    "    Molybdän,            x    "    "    Platin.

<sup>1)</sup> E. SCHMIDT, l. c. S. 204.    <sup>2)</sup> A. G. WORTHING, l. c. S. 205.    <sup>3)</sup> C. ZWIKKER, l. c. S. 194.

die Abhängigkeit zwischen  $e_o/e_\perp$  und  $\lambda/\varrho$  gut wiedergibt. Mit diesem Ansatz lösten sie dann das Integral für die Gesamtstrahlung und erhielten folgenden Ausdruck für das räumliche Gesamtemissionsvermögen

$$e_g = 0,8992 \left( \frac{T \cdot \varrho}{c_2} \right)^{\frac{1}{2}} - 0,9047 \left( \frac{T \cdot \varrho}{c_2} \right) + 1,149 \left( \frac{T \cdot \varrho}{c_2} \right)^{\frac{3}{2}} - 1,245 \left( \frac{T \cdot \varrho}{c_2} \right)^2 \dots$$

Wie weit für gegebene  $\varrho \cdot T$  das nach der ASCHKINASSschen und der FOOTEschen Formel berechnete Emissionsvermögen in senkrechter Richtung von dem Gesamtemissionsvermögen abweicht, zeigt Abb. 31.

**19. Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten der Gesamtstrahlung.** Wie die Messungen des spektralen Emissionsvermögens von HAGEN und RUBENS<sup>1)</sup> zeigten, gilt die DRUDE-PLANCKSche Beziehung zwischen Emissionsvermögen und Widerstand nur im langwelligen Ultrarot, im kurzwelligen Gebiet sind bei Zimmertemperatur die Emissionsvermögen im allgemeinen größer als die theoretisch berechneten (vgl. Abb. 19—29). Der Anstieg des Emissionsvermögens mit der Temperatur ist auch in diesem Gebiet nicht immer richtig durch die Theorie gegeben. Es ist deshalb keine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten der Gesamtstrahlung zu erwarten, vor allem in den Temperaturgebieten, in denen die kurzwelligere Strahlung beträchtlich zur Gesamtstrahlung beiträgt. In welchen Wellenlängenbereichen der Hauptteil der Strahlung liegt, ist für die Strahlung des schwarzen Körpers aus Abb. 9 und 10 (Ziff. 8) zu ersehen. ASCHKINASS<sup>2)</sup> verwandte zur Prüfung der errechneten Werte die an Platin gemessenen Werte von LUMMER und PRINGSHEIM<sup>3)</sup> und LUMMER und KURLBAUM<sup>4)</sup>. FOOTE<sup>5)</sup> verwandte seine eigenen Messungen am Platin, die sich auf die räumliche Gesamtstrahlung beziehen. DAVISSON und WEEKS<sup>6)</sup> maßen gleichfalls die räumliche Gesamtstrahlung des Platins. Nach FOOTE ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und errechneten Werten gut. DAVISSON und WEEKS' Ergebnisse ließen sich nicht durch die errechnete Formel wiedergeben. In dem Temperaturgebiet um 700° abs. ist der Wert der errechneten und gemessenen Strahlung gleich. Unterhalb von 700° abs. sind die errechneten Werte größer als die experimentell bestimmten. Oberhalb von 700° sind die gemessenen Werte größer als die errechneten (vgl. Abb. 31). Da bei Platin die von der DRUDE-PLANCKSchen Beziehung geforderte Temperaturabhängigkeit bereits im langwelligen Gebiet nicht erfüllt ist (vgl. Ziff. 15), so sind die Abweichungen erklärlich.

Um auch für einige andere Strahler den theoretischen aus der MAXWELLSchen Theorie gefolgerten Wert des Gesamtemissionsvermögens mit gemessenen Werten zu vergleichen, sind in Abb. 31 über dem Produkt aus Widerstand und abs. Temperatur ( $\varrho \cdot T$ ), außer den nach den vorher angegebenen Formeln berechneten Werten für das Emissionsvermögen die Werte für Wolfram, Tantal und Molybdän nach den Messungen von WORTHING<sup>7)</sup> eingetragen. Aus Tabelle 5 sind die Temperaturen, die zu den einzelnen  $T \cdot \varrho$ -Werten gehören, zu ersehen. Für Tantal, für das nur Werte bei hohen Temperaturen gemessen sind, ist das Gesamtemissionsvermögen angenähert gleich dem berechneten. Für Wolfram und Molybdän ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie für Platin; für Wolfram sind für Temperaturen unterhalb 1000° abs. die gemessenen Werte

<sup>1)</sup> E. HAGEN u. H. RUBENS, l. c. S. 208.

<sup>2)</sup> E. ASCHKINASS, l. c. S. 216.

<sup>3)</sup> O. LUMMER u. P. PRINGSHEIM, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 1, S. 215. 1899.

<sup>4)</sup> O. LUMMER u. F. KURLBAUM, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 17, S. 106. 1898.

<sup>5)</sup> P. D. FOOTE, l. c. S. 217. <sup>6)</sup> C. DAVISSON u. H. R. WEEKS, l. c. S. 217.

<sup>7)</sup> A. G. WORTHING, l. c. S. 205.



kleiner, oberhalb größer als die berechneten. Für Molybdän liegt der Schnitt bei 1225° abs.

Tabelle 5. Produkt aus spezifischem Widerstand und Temperatur für verschiedene Temperaturen für Wolfram, Molybdän, Tantal und Platin.

T ° abs.	T · ρ in Ω · cm · Grad für			
	Wolfram	Molybdän	Tantal	Platin
300	0,17 · 10 <sup>-2</sup>			3,29 · 10 <sup>-2</sup>
400	0,32 · 10 <sup>-2</sup>			5,89 · 10 <sup>-2</sup>
600	0,79 · 10 <sup>-2</sup>			13,2 · 10 <sup>-2</sup>
800	1,52 · 10 <sup>-2</sup>			23,1 · 10 <sup>-2</sup>
1000	2,49 · 10 <sup>-2</sup>	2,39 · 10 <sup>-2</sup>		35,3 · 10 <sup>-2</sup>
1200	3,72 · 10 <sup>-2</sup>	3,54 · 10 <sup>-2</sup>		49,4 · 10 <sup>-2</sup>
1400	5,21 · 10 <sup>-2</sup>	4,93 · 10 <sup>-2</sup>		65,35 · 10 <sup>-2</sup>
1600	6,97 · 10 <sup>-2</sup>	6,58 · 10 <sup>-2</sup>	10,8 · 10 <sup>-2</sup>	
1800	9,01 · 10 <sup>-2</sup>	8,46 · 10 <sup>-2</sup>	13,3 · 10 <sup>-2</sup>	
2000	11,3 · 10 <sup>-2</sup>	10,6 · 10 <sup>-2</sup>	16,1 · 10 <sup>-2</sup>	
2200	14,0 · 10 <sup>-2</sup>	13,0 · 10 <sup>-2</sup>	19,1 · 10 <sup>-2</sup>	

20. Messungen des Gesamtemissionsvermögens<sup>1)</sup> und des spektralen Emissionsvermögens in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Teil werden Gleichungen, die analog denen für die Strahlung des schwarzen Körpers sind, zur Darstellung der experimentell gefundenen Werte der Strahlung der Metalle benutzt. In die Gesetz-

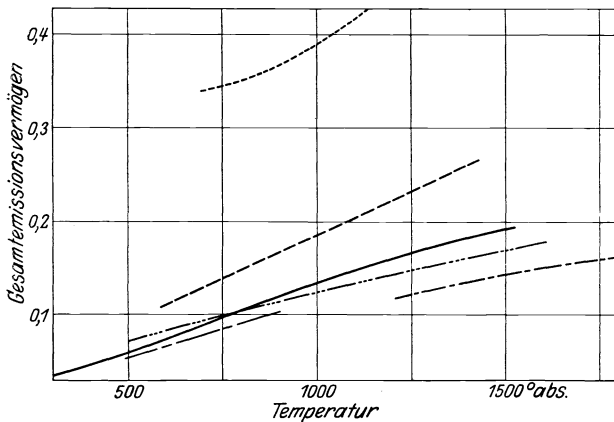


Abb. 32. Gesamtemissionsvermögen von Platin, bezogen auf die Strahlung senkrecht zur Fläche  
 - - - - - nach SCHMIDT u. FURTHMANN 1928,  
 - - - - - „ FOOTE 1915,  
 - - - - - „ KAHANOWICZ 1921/22;  
 bezogen auf die räumliche Strahlung:  
 - - - - - nach GEISS 1925,  
 - - - - - „ DAVISSON u. WEEKS 1924,  
 - - - - - „ SUYDAM 1915.

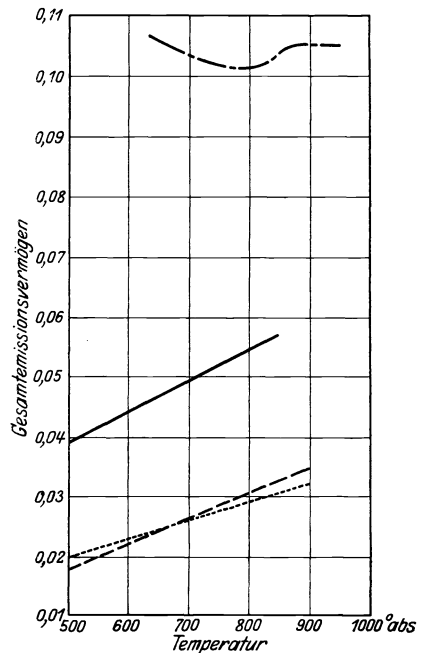


Abb. 33. Gesamtemissionsvermögen bezogen auf die Richtung senkrecht zur Oberfläche.  
 - - - - - Aluminium } nach H. SCHMIDT  
 - - - - - Gold } u. FURTHMANN  
 - - - - - Silber } 1928.  
 Bezogen auf die räumliche Strahlung:  
 - - - - - Silber nach SUYDAM 1915.

1) In der technischen Literatur wird nicht das Emissionsvermögen für die Gesamtstrahlung, sondern die sog. Strahlungszahl C angegeben. Es ist dies die Konstante, mit der man  $\left(\frac{T}{100}\right)^4$  multiplizieren muß, um die pro m<sup>2</sup> ausgestrahlte Leistung zu erhalten. Für den schwarzen Körper ergibt sich also die Konstante der Gleichung  $S = C \left(\frac{T}{100}\right)^4$  zu  $C = 5,76 \text{ Watt m}^{-2} \text{ Grad}^{-4}$ .

mäßigkeit für die Gesamtstrahlung geht dann die Temperatur mit einer höheren Potenz als der vierten ein. Die Gesamtemissionsvermögen werden meist mit wachsender Temperatur größer. Die Werte für  $e_g$  sind in Abb. 32 für Platin, 33 für

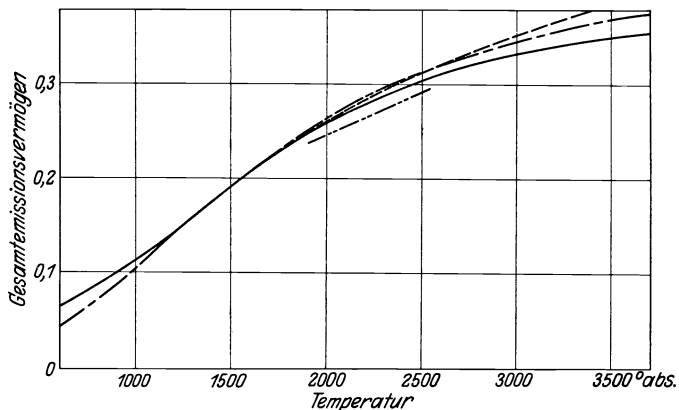


Abb. 34. Gesamtemissionsvermögen von Wolfram (räumliche Strahlung)

— nach FORSYTHE u. WORTHING 1925      - - - nach ZWICKER 1925  
 - · - · nach LANGMUIR 1915                      ······ nach LAX u. PIRANI 1924

Gold, Silber und Aluminium, 34 für Wolfram, 35 für Molybdän, Tantal und Zirkon in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. An Platin sind wie in Abb. 32 angegeben, sowohl Werte für das räumliche Emissionsvermögen, wie

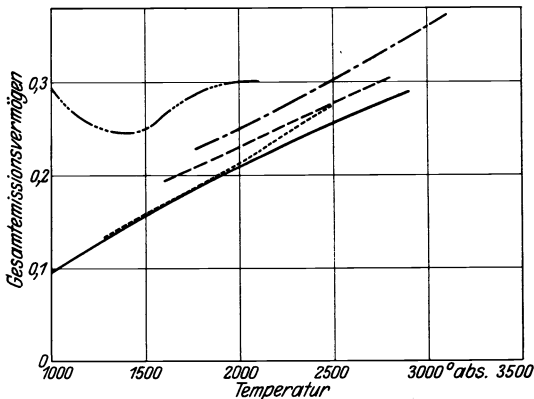


Abb. 35. Emissionsvermögen für die räumliche Gesamtstrahlung von Molybdän, Tantal und Zirkon in Abhängigkeit von der Temperatur.

······ Molybdän nach ZWICKER 1927,  
 — " " WORTHING 1926,  
 - - - Tantal " WORTHING 1926,  
 - · - · " " PIRANI 1912,  
 ······ Zirkon " ZWICKER 1928.

für das in senkrechter Richtung gemessen worden. Abgesehen von den stark herausfallenden Werten von KAHANOWICZ und SUYDAM, ergeben alle Einzelmessungen, daß  $e_o > e_l$  ist.

Die Emissionsvermögen für die einzelnen Spektralbereiche ändern sich gleichfalls mit der Temperatur. Im sichtbaren Gebiet ist die Änderung sehr gering. Häufig geben die Werte der einzelnen Beobachter einen entgegengesetzten Temperaturkoeffizienten. Es sind Beispiele dafür in den Tabellen 6 u. 7 und in Abb. 36, die einer Arbeit von WORTHING<sup>1)</sup> entnommen sind, angeführt. Tabelle 6 gibt die Werte der von verschiedenen Beobachtern bei Zimmertemperatur und Glühtemperatur gemessenen Emissionsvermögen im

sichtbaren Gebiet für Gold, Tabelle 7 die gleichen Werte für Nickel wieder. Abb. 36 gibt für Platin die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur für rotes Licht. Man hat infolge der Verschiedenheit der gefundenen Abhängigkeit früher fast allgemein angenommen, daß im sichtbaren Gebiet das Emissionsvermögen mit der Temperatur unveränderlich sei. Neue Untersuchungen

<sup>1)</sup> A. G. WORTHING, Phys. Rev. Bd. 28, S. 174. 1926.

haben eindeutig erwiesen, daß auch im sichtbaren Gebiet Änderungen des Emissionsvermögens mit der Temperatur auftreten. Nach den Messungen von

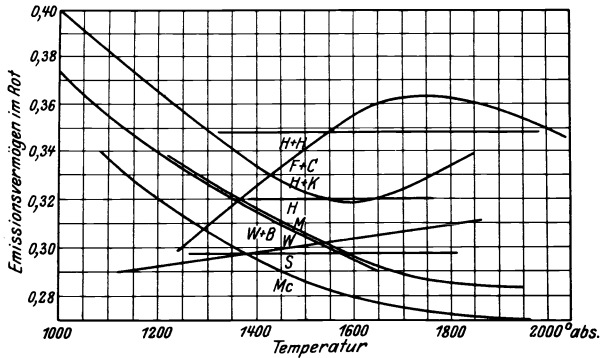


Abb. 36. Abhängigkeit des Emissionsvermögens von Platin für rotes Licht von der Temperatur nach verschiedenen Beobachtern.

Kurve	Beobachter	Jahr	Wellenlänge
H. u. K.	HOLBORN u. KURLBAUM	1903	$6,5 \cdot 10^{-5}$ cm ]
W. u. B.	WÄIDNER u. BURGESS	1907	$6,6 \cdot 10^{-5}$ cm
F. u. C.	FÉRY u. CHENEVEAU	1909	$6,29 \cdot 10^{-5}$ cm
H	HENNING	1910	interpoliert aus Messung für $6,8$ u. $6,27 \cdot 10^{-5}$ cm
M	MENDENHALL	1911	$6,58 \cdot 10^{-5}$ cm
Mc	MC CAULEY	1913	$6,58 \cdot 10^{-5}$ cm
S	SPENCE	1913	$6,58 \cdot 10^{-5}$ cm
H. u. H.	HENNING u. HEUSE	1923	$6,47 \cdot 10^{-5}$ cm
W	WORTHING	1925	$6,65 \cdot 10^{-5}$ cm

WORTHING<sup>1)</sup> an Platin steigt das Emissionsvermögen für rotes Licht mit der Temperatur an (die Einzelmessungen zeigen sehr erhebliche Streuungen). Auch die älteren Messungen von BURGESS<sup>2)</sup> geben einen Anstieg für rotes, für

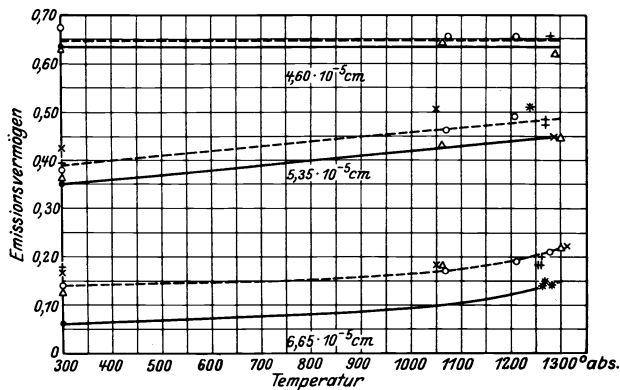


Abb. 37. Abhängigkeit des Emissionsvermögens von Gold für die Wellenlängen  $4,60 \cdot 10^{-5}$  cm,  $5,35 \cdot 10^{-5}$  cm und  $6,65 \cdot 10^{-5}$  cm von der Temperatur nach Messungen von WORTHING 1926.

- \* Werte bei Beobachtung eines Goldrohres mit Loch.
- × ○ + Δ Reflexionsmessung an poliertem Goldband, bei dem Kristallgrenzen beim Erhitzen herauskamen.
- Mittelwerte der Reflexionsmessungen an hochglanzpolierten Goldbändern.
- Experimentelle Mittelwertskurve für × ○ + Δ. ——— Extrapolierte wahre Werte.

blaues und für grünes Licht. Für Gold steigt das Emissionsvermögen nach den Messungen von WORTHING für rotes Licht und für grünes Licht mit der Temperatur an, bleibt aber für die Wellenlänge  $4,60 \cdot 10^{-5}$  cm konstant. Abb. 37 zeigt

1) A. G. WORTHING, l. c. S. 222.  
 2) G. K. BURGESS, l. c. Ziff. 5.

Tabelle 6. Veröffentlichte Daten über das spektrale Emissionsvermögen von Gold im sichtbaren Gebiet.

Beobachter	Methode	Rot		Grün		Blau		Bemerkungen
		$\lambda$	$e_\lambda$	$\lambda$	$e_\lambda$	$\lambda$	$e_\lambda$	
Zimmertemperatur.								
QUINCKE <sup>1)</sup> (1874)	Optische Konstanten	0,65 $\mu$	0,086	0,525 $\mu$	0,293	0,450 $\mu$	0,652	Werte aus der ausgeglichen. Kurve
RUBENS <sup>2)</sup> (1889)	Bolometrisch	0,665	0,128	0,535	0,335	0,460	0,566	
DRUDE <sup>3)</sup> (1890)	Optische Konstanten	0,63	0,105	—	—	—	—	desgl.
HAGEN u. RUBENS <sup>4)</sup> (1902)	Thermoelement	0,59	0,149	—	—	—	—	
HAGEN u. RUBENS <sup>4)</sup> (1903)	Thermoelement	0,665	0,098	0,535	0,330	0,460	0,650	desgl.
MEIER <sup>5)</sup> (1910)	Optische Konstanten	0,650	0,108	—	—	—	—	
TOOL <sup>6)</sup> (1910)	Optische Konstanten	0,665	0,120	0,535	0,335	0,460	0,565	desgl.
TATE <sup>7)</sup> (1912)	Optische Konstanten	0,665	0,082	0,535	0,315	0,460	0,640	
TATE <sup>7)</sup> (1912)	Photometrisch, Optische Konstanten	0,665	0,160	0,535	0,395	0,460	0,635	desgl.
FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ <sup>8)</sup> (1913)	Optische Konstanten	0,67	0,045	—	—	—	—	desgl.
WORTHING <sup>9)</sup> (1926)	Pyrometer	0,665	0,062	0,535	0,352	0,460	0,635	
PFESTORF <sup>10)</sup> (1926)	Optische Konstanten	—	—	0,546	0,153	0,436	0,585	
Glühtemperatur.								
STUBBS u. PRIDEAUX <sup>11)</sup> (1912)	Photometrisch	0,665 $\mu$	0,120	0,535 $\mu$	0,410	0,495 $\mu$	0,531	fest, dicht unter dem Schmelzpunkt flüssig, gerade über dem Schmelzpunkt
BIDWELL <sup>12)</sup> (1914)	Pyrometer	0,665	0,208	0,535	0,405	0,495	0,473	
BURGESS u. WALTENBERG <sup>13)</sup> (1914)	Pyrometer	0,660	0,125	—	—	—	—	fest u. flüssig nahe dem Schmelzpunkt fest bei 1275° abs. flüssig beim Schmelzpunkt
WORTHING <sup>9)</sup> (1926)	Pyrometer	0,650	0,145	0,550	0,38	—	—	
WORTHING <sup>9)</sup> (1926)	Pyrometer	0,650	0,219	0,550	0,38	—	—	fest bei 1275° abs. Schmelzpunkt fest bei 1275° abs.
WORTHING <sup>9)</sup> (1926)	Pyrometer	0,665	0,140	0,535	0,448	0,460	0,632	

die Meßergebnisse. Es sind Goldbänder verschiedener Oberflächenbeschaffenheit untersucht und aus den Einzelwerten die wahrscheinlichen Mittelwerte für eine hochpolierte Oberfläche berechnet worden. Für Nickel bleibt das Emis-

<sup>1)</sup> G. QUINCKE, Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 336. 1874.

<sup>2)</sup> H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 37, S. 249. 1889.

<sup>3)</sup> P. DRUDE, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 481. 1890.

<sup>4)</sup> E. HAGEN u. H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 1. 1902; Bd. 11, S. 873. 1903.

<sup>5)</sup> W. MEIER, Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 1017. 1910.

<sup>6)</sup> A. G. TOOL, Phys. Rev. Bd. 31, S. 1. 1910.

<sup>7)</sup> J. T. TATE, Phys. Rev. Bd. 34, S. 321. 1912.

<sup>8)</sup> K. FÖRSTERLING u. V. FRÉDERICKSZ, Ann. d. Phys. Bd. 40, S. 201. 1913.

<sup>9)</sup> A. G. WORTHING, Phys. Rev. Bd. 28, S. 174. 1926.

<sup>10)</sup> G. PFESTORF, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 906. 1926.

<sup>11)</sup> C. M. STUBBS u. E. B. R. PRIDEAUX, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 87, S. 451. 1912.

<sup>12)</sup> C. BIDWELL, Phys. Rev. Bd. 3, S. 439. 1914.

<sup>13)</sup> G. K. BURGESS u. R. G. WALTENBERG, Bull. Bur. of Stand. Bd. 11, S. 591. 1914.

Tabelle 7. Veröffentlichte Daten über das spektrale Emissionsvermögen von Nickel im sichtbaren Gebiet.

Beobachter	Methode	Rot		Grün		Blau		Bemerkungen
		$\lambda$	$e_\lambda$	$\lambda$	$e_\lambda$	$\lambda$	$e_\lambda$	
Zimmertemperatur.								
QUINCKE <sup>1)</sup> (1874)	Optische Konstanten	0,650 $\mu$	0,336	0,525 $\mu$	0,396	0,450 $\mu$	0,437	
RUBENS <sup>2)</sup> (1889)	Bolometrisch	0,665	0,340	0,535	0,385	0,460	0,390	Werte aus der ausgeglichen. Kurve
DRUDE <sup>3)</sup> (1890)	Optische Konstanten	0,63	0,363	0,59	0,380	—	—	
HAGEN u. RUBENS <sup>4)</sup> (1902)	Thermoelement	0,665	0,326	0,535	0,380	0,460	0,408	desgl.
HAGEN u. RUBENS <sup>4)</sup> (1903)	Thermoelement	0,65	0,328	—	—	—	—	
BERNOULLI <sup>5)</sup> (1909)	Optische Konstanten	—	—	0,535	0,365	0,460	0,378	desgl.
HENNING <sup>6)</sup> (1910)	Spektropyrometer	0,665	0,365	0,535	0,430	—	—	desgl.
MEIER <sup>7)</sup> (1910)	Optische Konstanten	0,665	0,318	0,535	0,367	0,460	0,413	desgl.
TOOL <sup>8)</sup> (1910)	Optische Konstanten	0,665	0,333	0,535	0,383	0,460	0,430	desgl.
INGERSOLL <sup>9)</sup> (1910)	Optische Konstanten	0,65	0,322	—	—	—	—	
Bureau Standards <sup>10)</sup> (1921)		0,665	0,340	0,535	0,377	—	—	desgl.
WORTHING <sup>11)</sup> (1926)	Pyrometer	0,665	0,375	—	—	0,460	0,450	desgl.
PFESTORF <sup>12)</sup> (1926)	Optische Konstanten	—	—	0,546	0,366	0,436	0,46	
Glühtemperatur.								
BIDWELL <sup>13)</sup> (1914)	Pyrometer	0,660 $\mu$	0,250	—	—	—	—	$T = 1200^\circ$ abs. (fest)
		0,660	0,215	—	—	—	—	$T = 1700^\circ$ abs. (fest)
		0,660	0,215	—	—	—	—	Flüssig beim Schmelzpunkt
WORTHING (1925)	Pyrometer	0,665	0,375	0,535	0,425	0,460	0,450	$1200^\circ$ abs. $< T < 1650^\circ$ abs.

sionsvermögen für  $\lambda = 6,65 \cdot 10^{-5}$  cm und für  $4,6 \cdot 10^{-5}$  cm (Tabelle 7) konstant. Für Wolfram, Molybdän und Tantal fällt das Emissionsvermögen mit steigender Temperatur im Rot und Blau ab; Abb. 38 gibt die Messungen von FORSYTHE

1) G. QUINCKE, Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 336. 1874.

2) H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 37, S. 249. 1889.

3) P. DRUDE, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 481. 1890.

4) E. HAGEN u. H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 1. 1902; Bd. 11, S. 873. 1903.

5) A. L. BERNOULLI, Ann. d. Phys. Bd. 29, S. 585. 1909.

6) F. HENNING, ZS. f. Instrkde. Bd. 30, S. 61. 1910.

7) W. MEIER, Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 1017. 1910.

8) A. Q. TOOL, Phys. Rev. Bd. 31, S. 1. 1910.

9) L. R. INGERSOLL, Astrophys. Journ. Bd. 32, S. 265. 1910.

10) Bureau of Standards, Chem. Met. Eng. Bd. 24, S. 73. 1921.

11) A. G. WORTHING, Phys. Rev. Bd. 28, S. 174. 1926.

12) G. PFESTORF, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 906. 1926.

13) C. BIDWELL, Phys. Rev. Bd. 3, S. 439. 1914.

und WORTHING<sup>1)</sup>, WORTHING<sup>2)</sup> und ZWIKKER<sup>3)</sup> wieder. Die Änderung des Emissionsvermögens von Silber und Nickel mit der Temperatur für Wellenlängen im

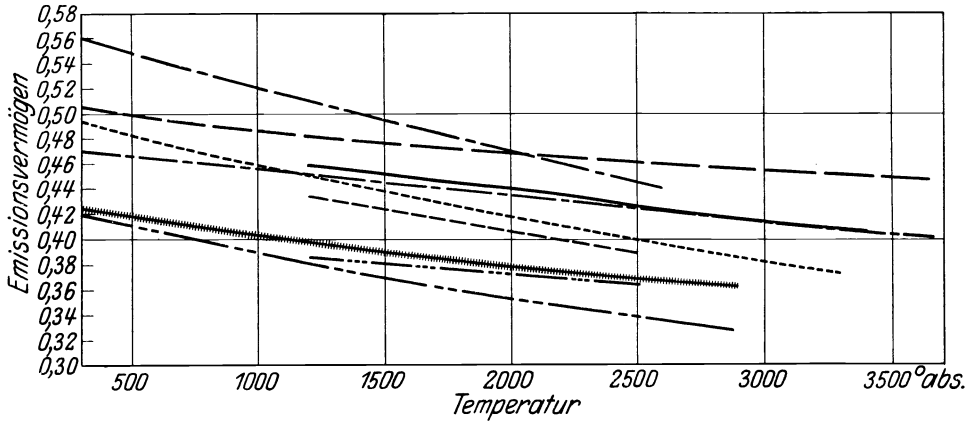


Abb. 38. Emissionsvermögen von Wolfram, Molybdän und Tantal in Abhängigkeit von der Temperatur für rotes, grünes und blaues Licht.

Kurve	Material	Wellenlänge	Beobachter
-----	Wolfram	$6,65 \cdot 10^{-5}$ cm	FORSYTHE u. WORTHING 1925
-----	„	$6,65 \cdot 10^{-5}$ cm	ZWIKKER 1925
-----	„	$4,67 \cdot 10^{-5}$ cm	FORSYTHE u. WORTHING 1925
-----	Molybdän	$6,65 \cdot 10^{-5}$ cm	WORTHING 1926
-----	„	$6,52 \cdot 10^{-5}$ cm	ZWIKKER 1927
-----	„	$5,41 \cdot 10^{-5}$ cm	„
-----	„	$4,75 \cdot 10^{-5}$ cm	WORTHING 1926
-----	Tantal	$6,65 \cdot 10^{-5}$ cm	„
-----	„	$4,63 \cdot 10^{-5}$ cm	„

Ultrarot ist bereits in Ziff. 15, Abb. 15 u. 16 angegeben. In Abb. 39 ist eine Übersicht über die Änderung des Emissionsvermögens von Wolfram gegeben.

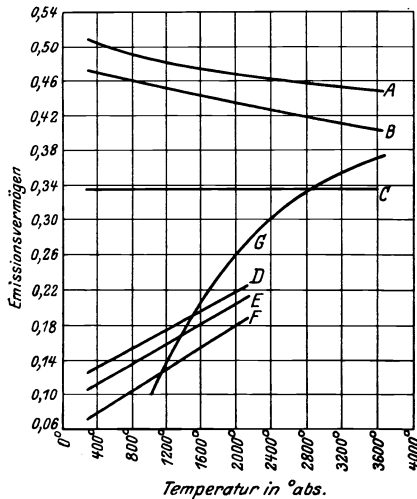


Abb. 39. Emissionsvermögen von Wolfram für verschiedene Wellenlängen nach Messungen von FORSYTHE u. WORTHING (1925) und von WENIGER u. PFUND (1919).

Kurve A	für $\lambda = 4,67 \cdot 10^{-5}$ cm
„ B	„ $\lambda = 6,65 \cdot 10^{-5}$ cm
„ C	„ $\lambda = 12,7 \cdot 10^{-5}$ cm
„ D	„ $\lambda = 19 \cdot 10^{-5}$ cm
„ E	„ $\lambda = 20 \cdot 10^{-5}$ cm
„ F	„ $\lambda = 29 \cdot 10^{-5}$ cm
„ G	für Gesamtstrahlung.

<sup>1)</sup> W. E. FORSYTHE u. A. G. WORTHING, Astrophys. Journ. Bd. 61, S. 146. 1925.

<sup>2)</sup> A. G. WORTHING, Phys. Rev. Bd. 28, S. 190. 1926.

<sup>3)</sup> C. ZWIKKER, Dissert. Amsterdam; Arch. Néerland. (IIIA) Bd. 9, S. 207. 1925; Physica Bd. 7, S. 71. 1927.

Die Werte im Ultrarot wurden aus der von WENIGER und PFUND<sup>1)</sup> gemessenen Änderung des Reflexionsvermögens mit Hilfe der von FORSYTHE und WORTHING<sup>2)</sup> angegebenen Werte des Emissionsvermögens berechnet.

**21. Empirisch aufgestellte Gesetze für die Strahlung metallischer Oberflächen.** Um den veränderlichen Emissionsvermögen für die Gesamtstrahlung Rechnung zu tragen, hat man versucht, die Abhängigkeit der Gesamtemission von der Temperatur durch eine Beziehung, in der die Potenz, mit der die Temperatur eingeht, größer als 4 ist, darzustellen. Die allgemeinste Form der Gesamtstrahlungsgleichung ist

$$S = A \cdot T^n.$$

$A$  und  $n$  können entweder als Konstante betrachtet oder beide können als Temperaturfunktion aufgefaßt werden. Nimmt man  $n$  und  $A$  als unabhängig von der Temperatur an, so ist die Beziehung zwischen den Logarithmen von  $S$  und  $T$  eine gerade Linie. Es ist

$$\log S = \log A + n \log T.$$

Eine Darstellung der Messungen der Gesamtstrahlung von Platin, Tantal und Wolfram in dieser Form gab PIRANI<sup>3)</sup>. Wieweit diese Beziehung die Versuchsergebnisse wiedergibt, zeigt Abb. 40 für Platin, Silber und Nickel, Abb. 41 für Wolfram, Eisen und Kohle, Abb. 42 für Molybdän, Tantal und Zirkon. Abweichungen zeigen sich vor allem bei Zirkon und Wolfram. Zieht man die sich am besten anpassenden Geraden, so ergeben sich die in Tabelle 9 angegebenen Werte für  $n$  und  $A$ . Ist  $n$  größer als 4, so kann die Gleichung nur für ein begrenztes Temperaturintervall zu Recht bestehen, da bei höheren Temperaturen schließlich der Punkt erreicht wird, an dem die nach einer solchen Formel berechneten Werte der Strahlung höher als die für den schwarzen Körper sein würden. Es muß deshalb  $n$  allmählich sinken.

Die entsprechende Formel für die spektrale Strahlung lautet:

$$E_{\lambda T} = \frac{b_1}{\lambda^{n+1}} \cdot \frac{1}{e^{\lambda T} - 1}.$$

Aus dieser Gleichung folgt für die Abhängigkeit der Wellenlänge des Intensitätsmaximums von der Temperatur

$$\lambda_m \cdot T = \frac{b_2}{n + 1}.$$

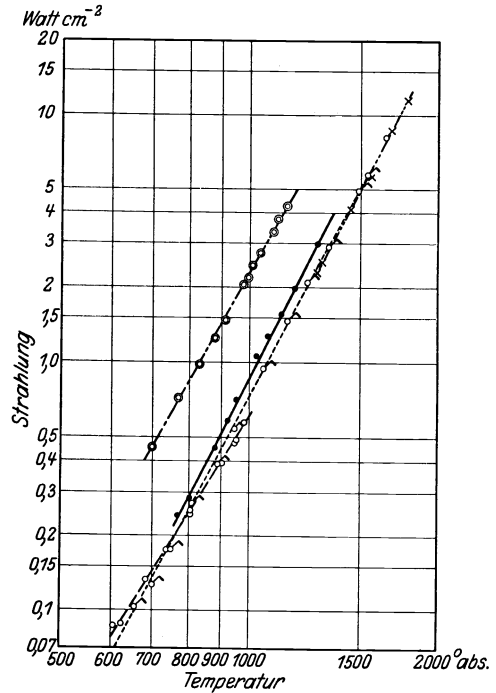


Abb. 40. Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Temperatur.

Kurve	Material	Beobachter
---○---	Silber	SUYDAM 1915
---●---	Nickel	" "
---×---	Platin	LUMMER 1913
---○---	"	GEISS 1925
---⊙---	"	SUYDAM 1915

<sup>1)</sup> W. WENIGER u. A. H. PFUND, Phys. Rev. Bd. 14, S. 427. 1919.

<sup>2)</sup> W. E. FORSYTHE u. A. G. WORTHING, l. c. S. 226.

<sup>3)</sup> M. PIRANI, l. c. S. 196, Anm. 4.

Das Absinken von  $n$  beobachtete COBLENTZ<sup>1)</sup> für Platin bei seinen Strahlungsmessungen im Wellenlängenbereich von  $5,9 \cdot 10^{-5}$  bis  $75,5 \cdot 10^{-5}$  cm. Er fand, daß für  $T = 1073^\circ$  abs.  $n = 5,5$  und für  $T = 1873^\circ$  abs.  $n = 4,5$  war. Die

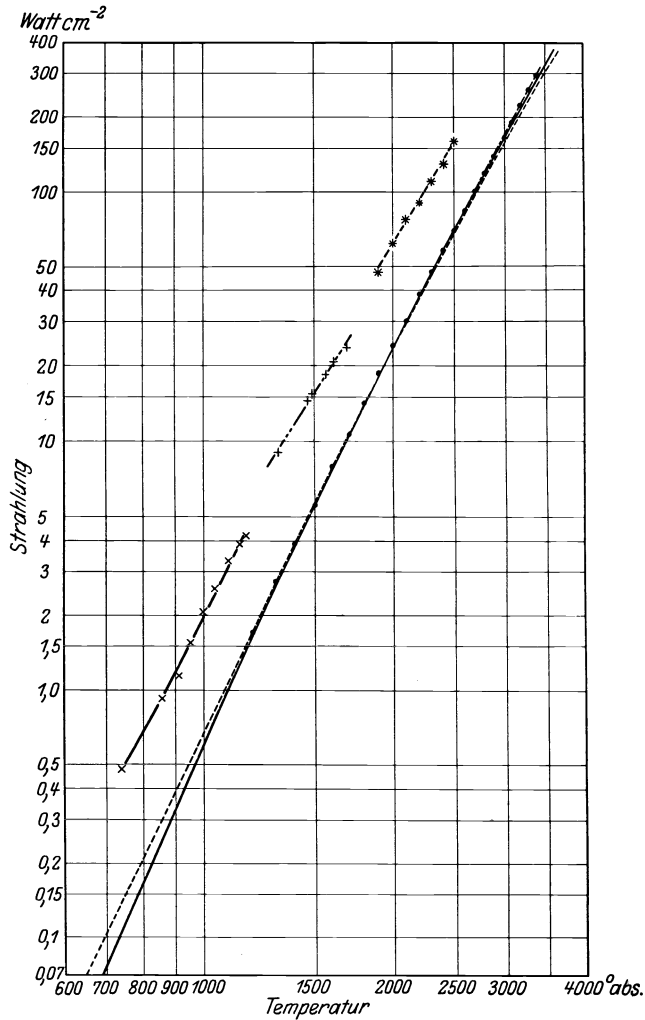


Abb. 41. Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Temperatur.

Kurve	Material	Beobachter
.....	Wolfram	FORSYTHE u. WORTHING 1925
.....*	„	ZWIKKER 1925
.....	„	JONES u. LANGMUIR 1927
.....x	Eisen	A. R. MEYER 1911
.....+	Kohle	LUMMER 1916
.....*	„	PIRANI u. A. R. MEYER. 1915

Formel für die Intensität in den einzelnen Wellenlängenbereichen gibt nach den Messungen von PASCHEN<sup>2)</sup> an Platin und Oxyden den Gang des Emissionsvermögens mit der Wellenlänge gut wieder. Nach den Untersuchungen von

<sup>1)</sup> W. W. COBLENTZ, Bull. Bureau of Stand. Bd. 8, S. 81. 1912.

<sup>2)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 50. 1893.



COBLENTZ an Platin stimmt sie nicht für alle Wellenlängen. Bei  $30 \cdot 10^{-5}$  cm sind die beobachteten Werte kleiner, bei 50 bis  $60 \cdot 10^{-5}$  cm größer als die mit den Konstanten, die sich aus den Messungen bei den anderen Wellenlängen ergeben, berechneten. Den Wert von  $\lambda_m \cdot T$  berechneten LUMMER und PRINGSHEIM<sup>1)</sup> aus ihren Messungen an Platin (Kastenthermoelementmethode) zu  $0,2630 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$ . COBLENTZ<sup>2)</sup> fand eine Veränderung der Werte von  $\lambda_m \cdot T$  mit der Temperatur, die er durch die Formel

$$\lambda_m \cdot T = 2530 + 0,26(T - 1273)$$

für die Messungen an dem Platinkasten und durch die Formel

$$\lambda_m \cdot T = 2490 + 0,26(T - 1273)$$

für die Messungen an einer nach MENDENHALL geformten Falte aus Platinband wiedergibt. MC CAULY<sup>3)</sup> konnte seine Messungen der spektralen Strahlung im Gebiet von  $\lambda = 5$  bis  $\lambda = 50 \cdot 10^{-5}$  cm an Tantal, Platin und Palladium im Temperaturintervall von  $1000^\circ$  abs. bis zu den entsprechenden Schmelzpunkten durch keine einheitliche Spektralformel wiedergeben. Für  $\lambda_m \cdot T$  findet er für:

Ta bei $1200^\circ$ abs.	0,2510	bei $3000^\circ$ abs.	0,3285
Pt „ $1100^\circ$ abs.	0,2390	„ $2000^\circ$ abs.	0,2770
Pd „ $1000^\circ$ abs.	0,2510	„ $1600^\circ$ abs.	0,2730

Nimmt man  $n$  und  $A$  als variabel an, so kann man den Temperaturkoeffizienten  $\frac{dS}{dT} \cdot \frac{T}{S}$  berechnen. Abb. 43 zeigt die Größe des Temperaturkoeffizienten bei Wolfram, Tantal und Molybdän, nach den Messungen von FORSYTHE und WORTHING<sup>4)</sup> und von WORTHING<sup>5)</sup>. Abb. 44 gibt die dazugehörigen Werte von  $A$ . Ferner ist versucht worden, die gemessene Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur durch andere, kompliziertere Formeln darzustellen, z. B. von HELFGOTT<sup>6)</sup> durch die Formel

$$S = \sigma T^4 (1 - e^{-\alpha T})$$

( $\alpha$  ist eine Materialkonstante,  $\sigma$  die Konstante des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes). Das Emissionsvermögen für die Gesamtstrahlung nimmt danach mit wachsender Temperatur zu, je größer  $T$ , um so mehr gleicht sich die Strahlung der des schwarzen Körpers an. Für niedrige Temperaturen ergibt sich bei Abbrechen der Reihenentwicklung von  $e^{-\alpha T}$  nach dem zweiten Gliede  $S = \sigma \alpha T^5$ . Um der Formel eine theoretische Deutung zu geben, machte HELFGOTT<sup>6)</sup> die

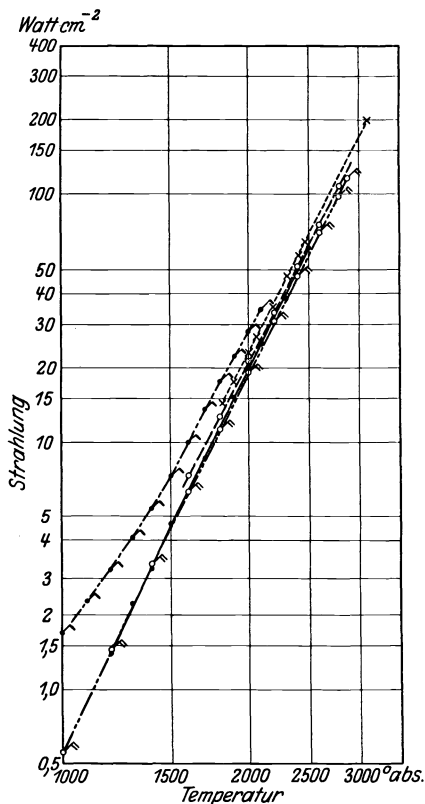


Abb. 42. Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Temperatur.

Kurve	Material	Beobachter
---●---	Zirkon	ZWIKKER 1926
---○---	Molybdän	ZWIKKER 1927
---○---	„	WORTHING 1926
---○---	Tantal	WORTHING 1926
---×---	„	PIRANI u. A. R. MEYER 1915

<sup>1)</sup> O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 1, S. 215. 1899.

<sup>2)</sup> W. W. COBLENTZ, l. c. S. 228.

<sup>3)</sup> G. V. MC CAULY, Astrophys. Journ. Bd. 37, S. 164. 1913.

<sup>4)</sup> FORSYTHE u. A. G. WORTHING, l. c. S. 226.

<sup>5)</sup> A. G. WORTHING, l. c. S. 226.

<sup>6)</sup> A. L. HELFGOTT, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 555. 1928.

Annahme, daß bei Temperaturngleichgewicht das Verhältnis zwischen strahlenden Molekülen und nichtstrahlenden konstant ist, und daß eine Temperaturänderung eine Zunahme der aktiven Atome bewirkt, die proportional der Zahl der noch

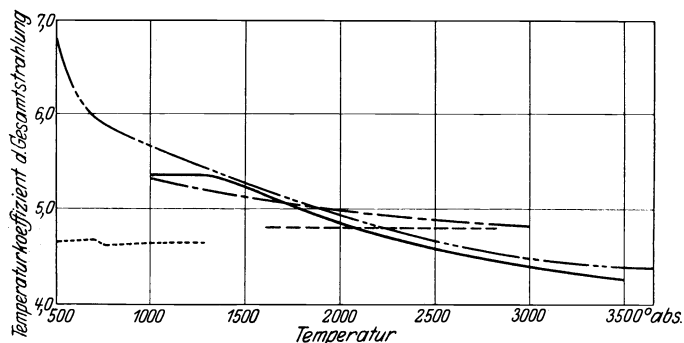


Abb. 43. Temperaturkoeffizient der Gesamtstrahlung  $n = \frac{dS}{dT} \cdot \frac{T}{S}$ .

Kurve	Material	Beobachter
-----	Molybdän	WORTHING 1926
-----	Nickel	SUYDAM 1915
-----	Tantal	WORTHING 1926
-----	Wolfram	FORSYTHE u. WORTHING Astrophys. Journ. 1925
-----	„	JONES u. LANGMUIR. 1927

anwesenden inaktiven Atome ist. In diesem Sinne ist  $\alpha$  die Atomaktivierungskonstante. Die Prüfung dieser Formel ergab, daß sich die Gesamtstrahlung des Platins nach den Messungen von LUMMER<sup>1)</sup>, des Molybdäns nach ZWIKKER<sup>2)</sup> und

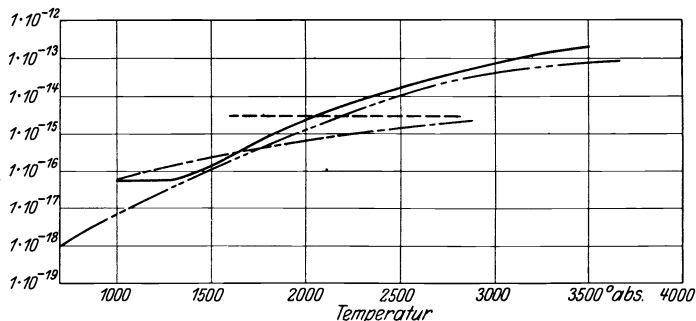


Abb. 44. Logarithmus der Werte des Strahlungsfaktors  $A(S=AT^n)$  in  $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \text{ Grad}^4}$  für die in Abb. 43 angegebenen

Werte von $n$ in Abhängigkeit von der Temperatur.		
Kurve	Material	Beobachter
-----	Molybdän	WORTHING 1926
-----	Tantal	WORTHING 1925
-----	Wolfram	FORSYTHE u. WORTHING 1925
-----	„	JONES u. LANGMUIR 1297

nach WORTHING<sup>3)</sup>, des Tantals nach WORTHING<sup>3)</sup>, die des Silbers und Nickels nach SUYDAM<sup>4)</sup> und die des Wolframs nach ZWIKKER<sup>2)</sup> und nach FORSYTHE und WORTHING<sup>5)</sup> gut nach dieser Formel darstellen läßt. Für die Nichtmetalle Kohle

<sup>1)</sup> O. LUMMER, Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik, Kap. 6—9. München u. Berlin 1918.

<sup>2)</sup> C. ZWIKKER, l. c. S. 226. <sup>3)</sup> A. G. WORTHING, l. c. S. 226.

<sup>4)</sup> V. A. SUYDAM, Phys. Rev. Bd. 5, S. 497. 1915.

<sup>5)</sup> W. E. FORSYTHE und A. G. WORTHING, l. c. S. 226.

und Uranoxyd und für Legierungen (Stahl und Nichrom) versagt sie jedoch. H. SCHMIDT und FURTHMANN<sup>1)</sup> fanden, daß sich das Gesamtmissionsvermögen der von ihnen untersuchten Körper außer durch  $S = A \cdot T^n$  ( $A$  und  $n$  konstant), auch durch eine Gleichung in der Form  $S = (\alpha T + \beta) \cdot \sigma \cdot T^4$  wiedergeben läßt.

Ebenso wie für die Gesamtstrahlung sind empirische Gleichungen für die spektrale Strahlung aufgestellt worden, z. B. von LUCKIESH, HOLLADAY und TAYLOR<sup>2)</sup> für die spektrale Strahlung von Wolfram. Die für das Wellenlängengebiet von  $3,4$  bis  $6,65 \cdot 10^{-5}$  cm aufgestellte Gleichung lautet:

$$E_{\lambda T} = \left( \frac{0.45}{\lambda^{0.3}} - \frac{25 \cdot T}{10^6} \right) c_1 \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte stimmen mit den gemessenen für das Temperaturgebiet von  $1500$  bis  $3500^\circ$  abs. annähernd überein. Fehlerhafte Werte ergeben sich nur für  $\lambda = 5,8 \cdot 10^{-5}$  cm.

**22. Die Konstanten der empirisch aufgestellten Gesetze nach den einzelnen Beobachtern.** Um die Aufzählung der Werte der Emissionsvermögen und empirischen Strahlungskonstanten möglichst kurz zu gestalten, ist hierfür Tabellenform gewählt; es ist jedes Metall, über das uns Untersuchungen entweder über größere Spektralbereiche oder über ein größeres Temperaturintervall bekannt sind, aufgeführt. Bei der Anordnung sind Gesamtstrahlung und spektrale Strahlung getrennt. Angaben über diese sind nur für Metalle, an denen das Emissionsvermögen nicht nur bei Zimmertemperatur bestimmt ist, gemacht.

Tabelle 8 enthält Angaben über das spektrale Emissionsvermögen für die Metalle Aluminium, Eisen, Gold, Kupfer, Molybdän, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Tantal, Wolfram, Zink und Zirkon.

In der Tabelle 9 sind Werte über die Gesamtstrahlung folgender Metalle, Aluminium, Blei, Eisen, Gold, Kupfer, Molybdän, Nickel, Osmium, Platin, Silber, Tantal, Wolfram, Zink und Zirkon, aufgeführt.

In Tabelle 9 ist angegeben, welche der folgenden Formeln zur Darstellung der Meßdaten benutzt worden ist.

1.  $S = 0,573 \cdot \frac{\sigma}{\pi} \cdot \sqrt{\varrho} T^{4.5}$ .
2.  $(e_g)_1 = 0,573 (T \cdot \varrho)^{\frac{1}{2}} - 0,177 (T \cdot \varrho)$ .
3.  $(e_g)_0 = 0,751 (T \varrho)^{\frac{1}{2}} - 0,632 (\varrho T) + 0,670 (T \varrho)^{\frac{3}{2}}$ .
4.  $S = e_g \cdot \sigma T^4$ .
5.  $S = A T^n$ .
6.  $S = \alpha \sigma T^5 + \beta \sigma T^4$ .

Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine theoretisch gut begründete, d. h. in der Anschauung von der atomaren Struktur der Metalle wurzelnde Formel für den Zusammenhang zwischen Strahlung und Temperatur bisher nicht gegeben worden ist. Die angegebenen Formeln sind vielmehr als empirische Formeln zu werten, und man wird bei der Darstellung von Versuchsergebnissen zweckmäßig die verwenden, welche sich den Ergebnissen am besten anpassen und welche die geringste Rechenarbeit bei der Interpolation verursachen.

<sup>1)</sup> H. SCHMIDT u. E. FURTHMANN, Mitt. a. d. K.-W.-Inst. f. Eisenforschung Bd. 8, S. 103. 1928.

<sup>2)</sup> M. LUCKIESH, L. L. HOLLADAY u. A. H. TAYLOR, Journ. Frankl. Inst. Bd. 196, S. 353 u. 495.

Tabelle 8. Spektrales Emissionsvermögen von Metallen.

Material	$\lambda$ in $10^{-5}$ cm	T in Grad abs.	$e_\lambda$ eingetragen in	Beobachter	Jahr	Bemerkungen
1. Aluminium	4,31—6,56	Zimmertemperatur	Abb. 28	QUINCKE	1874	
	5,89; 6,30	"	" 28	DRUDE	1890	
	10,6—120,3	"	" 28	COBLENTZ	1907	
	1,88—3,57	"	" 28	HULBURT	1915	
	255	443	—	HAGEN u. RUBENS	1903	$e_\lambda = 0,0197$
	1,88—140,0	Zimmertemperatur	Abb. 24	verschiedene Beobachter	—	Abb. 24 Kurve nach DRUDE-PLANCK
	4,5—7,0	"	" 24	HAGEN u. RUBENS	1900	Stahl gehärtet und ungehärtet
2,51—15,0	"	" 24	" "	1902	Stahl ungehärtet	
6,5—140	"	" 24	" "	1903	"	
2,26—6,30	"	" 24	" MINOR	1903	Stahl	
6,5—20,0	"	" 24	INGERSOLL	1910	Eisen	
4,2—7,0	"	" 24	TOOL	1910	"	
5,0—90,0	"	" 24	COBLENTZ	1910	" zerstäubt	
2,57—6,68	"	" 24	W. MEIER	1910	"	
4,6—7,0	"	" 24	TATE	1912	Stahl	
1,88—3,57	"	" 24	HULBURT	1915	Eisen	
2,54—5,78	"	" 24	PFFESTORF	1926	Stahl V II a (Krupp)	
255	443	—	HAGEN u. RUBENS	1903	Stahl ungehärtet; $e_\lambda = 0,0366$	
6,6	980—2100	—	BIDWELL	1914	Eisen; Schmelzpunkt 1489°	
3. Gold	1,88—140	Zimmertemperatur	Abb. 20	verschiedene Beobachter	—	$e_\lambda(1000^\circ) = 0,269$ ; $e_\lambda(1800^\circ) = 0,359$ $e_\lambda(1500^\circ) = 0,284$ ; $e_\lambda(2100^\circ) = 0,530$ Abb. 20 enthält theoretische Kurve nach DRUDE-PLANCK
	5,89; 6,30	"	" 20	DRUDE	1890	Übereinstimmung mit Formel von DRUDE
	4,5—7,0	"	" 20	HAGEN u. RUBENS	1900	
	2,51—15,0	"	" 20	" "	1902	
	6,5—140	"	" 20	" "	1903	
	2,57—6,68	"	" 20	" W. MEIER	1910	
	4,0—7,0	"	" 20	TOOL	1910	
	6,7—48,3	"	" 20	FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ	1913	
	1,88—3,57	"	" 20	HULBURT	1915	
	2,54—5,78	"	" 20	PFFESTORF	1926	
	0,912—1,216 (Lymanserie)	"	"	PFUND	1926	$e_\lambda = 0,937$
	255	443	—	HAGEN u. RUBENS	1903	$e_\lambda = 0,0156$
	sichtbares Gebiet	Zim. temp. bis 633	—	ZEEMANN	1895	} $e_\lambda$ unabhängig von der Temperatur
	6,4; 5,5	am Schmelzpunkt	—	KOENIGSBERGER	1899	
				HOLBORN u. HENNING	1905	

66,5 66,0	373—773 1100—2020	HAGEN u. RUBENS BIDWELL	1910 1914	Schmelzpunkt 1385°; $e_1(1100—1500^\circ)$ = 0,127; dann langsames Ansteigen auf $e_1(2030^\circ) = 0,15$			
				$e_2$ unabhängig von der Temperatur			
4. Kupfer	rotes, grünes, blaues Licht 6,5; 5,5 4,60; 5,35; 6,65	verschiedene Beobachter	1914 1926	Abb. 22 enthält theoretische Kurve nach DRUDE-PLANCK			
					BURGESS u. WALTENBERG WORTHING		
	1,88—140	Zimmertemperatur	verschiedene Beobachter	1890 1900 1902 1903 1903 1913 1915 1926 1903 1909	DRUDE HAGEN u. RUBENS " " " " " " MINOR FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ HULBURT PFESTORF HAGEN u. RUBENS BURGESS		
						DRUDE	
						HAGEN u. RUBENS	
						" " "	
						" " "	
						MINOR	
						FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ	
						HULBURT	
						PFESTORF	
						HAGEN u. RUBENS	
	255 6,5; 5,5	1348—1498	BURGESS	1903 1909	$e_2 = 0,0417$ für $\lambda = 6,5 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_1(1348^\circ) = 0,17$ ; $e_2(1498^\circ) = 0,13$ ; für $\lambda = 5,5 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_1(1348^\circ) = 0,47$ ; $e_2(1498^\circ) = 0,28$ Schmelzp. 1351°; $e_1(980—1600^\circ) = 0,109$ , dann langsames Ansteigen auf $e_1(2100^\circ)$ = 0,132		
6,6	980—2100	BIDWELL	1914				
6,5; 5,5	1173—2273	BURGESS u. WALTENBERG	1914	für $\lambda = 6,5 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_2(1173^\circ) = 0,10$ ; $e_1(2273^\circ) = 0,15$ ; für $\lambda = 5,5 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_2(1173^\circ) = 0,38$ ; $e_1(2273^\circ) = 0,36$			
5. Molyb- dän	4,0—120,0 1,88—3,57 6,58 6,65; 4,75 6,52; 5,41 sichtbares Gebiet 6,52; 5,41	Zimmertemperatur	1911 1915 1913 1926 1927 1926 1927	COBLENTZ HULBURT MENDENHALL u. FORSYTHE WORTHING ZWIKKER WORTHING ZWIKKER	Abb. 26 " 26 Abb. 38 " 38 " — " —	} Emissionsvermögen in Abhängigkeit vom Winkel Abb. 11 Abb. 23 enthält theoretische Kurve nach DRUDE-PLANCK	
							Abb. 26
							" 26
							Abb. 38
							" 38
6,52; 5,41	Zimmertemperatur	verschiedene Beobachter	1890 1900	$e_1(1273^\circ) = 0,44$ ; $e_2(2673^\circ) = 0,37$			
5,89; 6,30 4,5—7,0	" "	DRUDE HAGEN u. RUBENS	1890 1900				

Tabelle 8. (Fortsetzung.)

Material	$\lambda$ in $10^{-5}$ cm	$T$ in Grad abs.	$e_{\lambda}$ eingetragen in	Beobachter	Jahr	Bemerkungen
Nickel	2,51—15,0	Zimmertemperatur	Abb. 23	HAGEN u. RUBENS	1902	$e_{\lambda}$ mit steigender Temperatur für $\lambda > 10 \cdot 10^{-5}$ cm wachsend $e_{\lambda} = 0,35$ für $\lambda = 1,88 \cdot 10^{-5}$ cm; $e_{\lambda} = 0,84$ " $\lambda = 3,57 \cdot 10^{-5}$ cm; $e_{\lambda} = 0,74$ Abb. 19 enthält theoretische Kurve nach DRUDE-PLANCK Übereinstimmung mit Formel von DRUDE-PLANCK } $e_{\lambda}$ unabhängig von $T$ } $e_{\lambda}$ unabhängig von $T$
	6,5—140	"	" 23	" " "	1903	
	2,573—6,68	"	" 23	W. MEIER	1910	
	1,88—3,57	"	" 23	HULBURT	1915	
	2,54—5,78	"	" 23	PFESTORF	1926	
	255 6,6	443 980—2100	"	"	HAGEN u. RUBENS BIDWELL	
7. Palladium	6,5; 5,5	1173—2273	—	BURGESS u. WALTENBERG	1914	$e_{\lambda}$ = 0,0320 Schmelzpunkt 1709°; $e_{\lambda}(980^{\circ}) = 0,282$ , $e_{\lambda}(1740^{\circ}) = 0,216$ ; dann steiles Ansteigen auf $e_{\lambda}(2082^{\circ}) = 0,667$ für $\lambda = 6,5 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_{\lambda}(1173^{\circ}) = 0,36$ ; $e_{\lambda}(2273^{\circ}) = 0,37$ ; für $\lambda = 5,5 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_{\lambda}(1173^{\circ}) = 0,44$ ; $e_{\lambda}(2273^{\circ}) = 0,46$
	rotes, grünes, blaues Licht	Zimmertemperatur u. Glühtemperatur	Tab. 7	verschiedene Beobachter		
8. Platin	7,0—50	1370—1628	—	McCAULEY	1913	
	5,79 1,88—3,57	Zimmertemperatur	—	V. WARTENBERG HULBURT	1911 1915	
	1,88—140	"	Abb. 19	verschiedene Beobachter		
	5,89; 6,30	"	" 19	DRUDE	1890	
	4,5—7,0	"	" 19	HAGEN u. RUBENS	1900	
	2,51—15	"	" 19	" " "	1902	
	6,65—140	"	" 19	" " "	1903	
	2,57—6,68	"	" 19	W. MEIER	1910	
	4,0—120,0	"	" 19	COBLENTZ	1910	
	10,0—46,5	"	" 19	FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ	1913	
	4,18—6,80	"	"	KOENIGSBERGER	1914	
	1,88—3,57	443	Abb. 19	HULBURT	1915	
	sichtbares Gebiet		—	HAGEN u. RUBENS ZEEMANN	1903 1895	
	6,5	1000—1850	Abb. 36	KOENIGSBERGER	1899	
6,51; 5,50; 4,74	940—1885	—	HOLBORN u. KURLBAUM BURGESS	1903 1904		
6,4; 5,5	680—1570	—	HOLBORN u. HENNING	1905		

6,6	1000—1650	Abb. 36	WADNER u. BURGESS	1907	$e_2$ unabhängig von $T$
6,3	1073—1773	—	LAUE u. MARTENS	1907	
6,29	1250—2040	Abb. 36	FÉRY u. CHENEVEAU	1909	
26,0—88,5	373—773	—	HAGEN u. RUBENS	1909	
66,5	373—773	—	„ „ „	1910	
20, 40, 60	908—1728	—	„ „ „	1910	
6,65	1380—1760	Abb. 36	HENNING	1910	$e_2(1380-1760^\circ) = 0,32$
6,58	1200—1950	„ 36	MENDENHALL	1911	
rotes Licht	1000—2000	„ 36	verschiedene Beobachter		
6,4	1273—2023	—	PIRANI	1912	$e_2 = 0,51$
6,58	1080—1960	Abb. 36	MCCAULEY	1913	$e_2(1260-1800^\circ) = 0,298$
6,58	1260—1800	„ 36	SPENCE	1913	$e_2(1173-2273^\circ) = 0,33$
6,5	1173—2273	—	BURGESS u. WALTENBERG	1914	$e_2(1173-2273^\circ) = 0,38$
5,5	„ „	—	„ „ „	1915	$e_2(1198-1434^\circ) = 0,38$
5,92	1198—1434	—	BENEDICT	1915	$e_2(1198-1434^\circ) = 0,34$
6,45	„ „	—	„ „ „	1923	$e_2(290-1980^\circ) = 0,348$
6,47	1320—1980	Abb. 36	HENNING u. HEUSE	1923	$e_2(290-1720^\circ) = 0,363$
5,36	1670—1720	—	„ „ „	1923	
6,65	1120—1850	Abb. 36	„ „ „	1925	
4,63	1550—1950	—	„ „ „	1925	
1,88—140	Zimmertemperatur	Abb. 21	verschiedene Beobachter		geradliniger Anstieg von $e_2$ von 0,372 (1550°) auf 0,395 (1950°)
4,5 — 7,0	„	21	HAGEN u. RUBENS	1900	Abb. 21 enthält theoretische Kurve nach DRUDE-PLANCK
7,78—77,37	„	21	PASCHEN	1901	
2,51—15	„	21	HAGEN u. RUBENS	1902	
6,5—140	„	21	„ „ „	1903	
2,26—5,89	„	21	„ „ „	1903	
4,0—120,0	„	21	MINOR	1903	
6,65—43,7	„	21	COBLENTZ	1910	
1,88—3,57	„	21	FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ	1913	
0,912—1,216	„	21	HULBURT	1915	
(Lymanserie)	„	21	PFUND	1926	$e_2 = 0,949$
255	443	—	HAGEN u. RUBENS	1903	$e_2 = 0,0113$
sichtbares Gebiet	Zim. temp. bis 633	—	ZEEMANN	1895	} $e_2$ unabhängig von $T$
6,4; 5,5	am Schmelzpunkt	—	KOENIGSBERGER	1899	
260; 88,5	373—773	Abb. 15	HOLBORN u. HENNING	1905	
66,5	373—773	„ 15	HAGEN u. RUBENS	1909	
6,60	950—2080	—	„ „ „	1910	
		—	„ „ „	1914	
6,5; 5,5	1173—2273	—	BURGESS u. WALTENBERG	1914	Schmelzpunkt 1232°; $e_2(950-2080^\circ) = 0,0525$ $e_2$ unabhängig von $T$

Tabelle 8. (Fortsetzung).

Material	$\lambda$ in $10^{-5}$ cm	$T$ in Grad abs.	$e_{\lambda}$ eingetragen in	Beobachter	Jahr	Bemerkungen
10. Tantal	5,0—120,0 6,4	Zimmertemperatur	Abb. 27	COBLENTZ PIRANI	1909/12	$e_{\lambda} = 0,49$ $e_{\lambda}$ für $\lambda > 7,0 \cdot 10^{-5}$ cm mit der Temperatur steigend $e_{\lambda}(1373^{\circ}) = 0,60$ ; $e_{\lambda}(2873^{\circ}) = 0,48$
	5,0—50,0	1545—3013	—	MCCAULEY	1912 1913	
	6,58	1373—2873	—	MENDENHALL u. FORSYTHE	1913	
	1,88—3,50	Zimmertemperatur	Abb. 27	HULBERT	1915	
	4,63; 6,65	300—3300	" 38	PEZALSKEY	1916	
11. Wolfram	sichtbares Gebiet	Glühtemperatur	—	WORTHING	1926	Emissionsvermögen in Abhängigkeit vom Winkel Abb. 13
	4,0—120,0	"	Abb. 25	COBLENTZ	1909/12	
	5,89	"	—	LITTLETON	1912	
	1,88—3,57	"	Abb. 25	HULBERT	1915	
	5,0—60,0	Zimmertemperatur	" 25	COBLENTZ u. EMERSON	1918/19	
	6,40	1200—1700	—	PIRANI	1912	
	6,40	1200—2500	—	PIRANI u. A. R. MEYER	1912	
	6,66	1200—3200	—	WORTHING	1912	
	6,58	1273—2773	—	MENDENHALL u. FORSYTHE	1913	
	6,67; 5,35	1400—3000	—	LANGMUIR	1915	
12. Zink	6,7; 12,7; 19,0; 20,0; 29,0	1373—2073	Abb. 59	WENIGER u. PFUND	1919	$e_{\lambda}$ = 0,455 $e_{\lambda}$ = 0,46 bis 0,48; Wolframband $e_{\lambda}$ = 0,51; Wolframband W.-Rohr mit Loch $e_{\lambda}(1200^{\circ}) = 0,467$ ; $e_{\lambda}(3200^{\circ}) = 0,406$ $e_{\lambda}(1273^{\circ}) = 0,45$ ; $e_{\lambda}(2773^{\circ}) = 0,66$ W.-Spirale für $\lambda = 6,67 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_{\lambda} = 0,46$ für $\lambda = 5,35 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_{\lambda} = 0,48$ ; $e_{\lambda}$ unabhängig von $T$ von $2\mu$ ab genügen die Resultate der Gleichung $E = 0,365 \sqrt{\frac{\rho}{\lambda}}$ für $\lambda = 6,47 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_{\lambda} = 0,489$ ; " $\lambda = 5,36 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_{\lambda} = 0,488$ für $\lambda = 5,47 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_{\lambda} = 0,47$ ; " $\lambda = 6,5 \cdot 10^{-5}$ cm: $e_{\lambda} = 0,45$ $e_{\lambda}(293^{\circ}) = 0,470$ ; $e_{\lambda}(1900^{\circ}) = 0,437$ Emissionsvermögen in Abhängigkeit vom Winkel Abb. 12 gegossenes Zink
	6,47; 5,36	Glühtemperatur	—	HENNING u. HEUSE	1923	
	5,47; 6,50	1900—2500	—	LAX u. PIRANI	1924	
	4,67; 6,65	300—3655	Abb. 38 u. 59	FORSYTHE u. WORTHING	1925	
	6,65	1200—3400	" 38	ZWIKKER	1925	
	6,65	293—1900	—	WORTHING	1926	
	sichtbares Gebiet	Glühtemperatur	—	"	1926	
	6,52	2300; 2400	—	ZWIKKER	1927	
	1,88—130,0	Zimmertemperatur	Abb. 59	verschiedene Beobachter	1907	
	30,6—130,0	"	" 59	COBLENTZ	1910	
	2,57—6,68	"	" 29	W. MEIER	1915	
	1,88—3,5	"	" 29	HULBERT	1915	



Zink	5,0 — 40,0 2,54 — 5,78 255	„ „ 443	„ „ —	29 29 —	COBLENTZ PFESTORF HAGEN u. RUBENS ZWIKKER	1920 1926 1903 1926	$e_1 = 0,0227$ $e_1 = 0,472$ für $1000^\circ$ ; $e_1 = 0,452$ für $1200^\circ$ $e_1 = 0,455$ „ $1800^\circ$ ; $e_1 = 0,452$ „ $2100^\circ$
13. Zirkon	6,52	1000—2130	—	—			

Tabelle 9. Gesamtemissionsvermögen von Metallen.

Material	Temperatur- gebiet in Grad abs.	Verlauf des Ge- samtemissions- vermögens Abbildung	Formel	Konstanten der Formeln 4 bis 6, S. 231.	Beobachter	Jahr	Messmethoden		Bemerkungen
							Strah- lung 1 oder O <sup>1)</sup>	Temperaturmessung	
1. Alumi- nium	Zimmertemp.	—	4	L: $e_\theta$ (roh) = 0,055; $e_\theta$ (poliert) = 0,04 O: $e_\theta$ (roh) = 0,071; $e_\theta$ (poliert) = 0,052 $n = 4,73$ ; $A = 2,40 \cdot 10^{-18}$ $\alpha = 5,133 \cdot 10^{-6}$ ; $\beta = 0,0137$ $e_\theta(400^\circ) = 0,057$ $e_\theta(500^\circ) = 0,075$	E. SCHMIDT	1927	Thermo-El. Bi/Bi-Sn	Politurunterschiede	
	500—850	33	5		H. SCHMIDT u. FURTHMANN	1928	Thermo-El. Pt/Pt-Rh	Blech mit 98,3% Al- Gehalt	
	400—500	—	6		H. SCHMIDT u. FURTHMANN	1928	Thermo-El. Pt/Pt-Rh		
	473	—	—	—	RANDOLPH u. OVERHOLSEN	1913	Thermo-El.	Gußeisen	
	1575—1675	—	—	4	$e_\theta = 0,279$	THWING	1908	Thermo-El. Pt/Pt-Rh	geschmolz. Gußeisen
	500—1200	—	—	4	$e_\theta(450^\circ) = 0,052$ $e_\theta(500^\circ) = 0,064$	KAHANOWICZ H. SCHMIDT u. FURTHMANN	1921 1928	dgl. dgl.	poliertes Elektrolyteisen
4. Gold	325—400	—	—	$n = 4$ ; $A = 1,54 \cdot 10^{-12}$	} LANGMUIR	1913	dgl.	Gußeisen	
	325—490	—	5	$n = 4$ ; $A = 5,16 \cdot 10^{-12}$		1911	Thermo-El. Cu/Konst.	poliertes Schmiedeeisen	
	315—520	—	5	für $1000^\circ$ $e_\theta = 0,39$	} A. R. MEYER	1914	Thermo-El. Pt/Pt-Rh	Werte der Gesamtstrah- lung Abb. 41	
	750—1150	—	4	$n = 5,5$ ; $A = 3,23 \cdot 10^{-17}$		1915	Widerstand		
	1000—1600	—	—	5	$A = 2,33 \cdot 10^{-18}$ ; $n = 4,9$	} KAHANOWICZ	1921	Thermo-El. Pt/Pt-Rh	
	500—1300	—	33	5	$A = 8,65 \cdot 10^{-17}$ ; $n = 5,14$ $\alpha = 4,231 \cdot 10^{-6}$ ; $\beta = 0,0032$		SCHMIDT u. FURTHMANN	1928	dgl.
500—900	—	—	6						
5. Kupfer	350—420	—	—	Vgl. mit Formel 1	WESTPHAL	1912	Thermo-El. Pt/Pt-Rh	Politurunterschiede	
	350—480	—	—	O: $e_\theta$ (poliert) = 0,0309, $e_\theta$ (geschabt) = 0,0936	HOFFMANN	1923	dgl.		
	Zimmertemp.	—	4	L: $e_\theta$ (poliert) = 0,0395, $e_\theta$ (geschabt) = 0,072	E. SCHMIDT	1927	Thermo-El. Bi/Bi-Sn		

1) L gibt an, daß die Strahlung 1 zur Fläche, O, daß die räumliche Strahlung gemessen ist.

Tabelle 9. (Fortsetzung.)

Material	Temperatur- gebiet in Grad abs.	Verlauf des Ge- samtemperaturs- vermögens Abbildung	Formel	Konstanten der Formeln 4 bis 6, S. 231.	Beobachter	Jahr	Meßmethoden		Bemerkungen
							Strah- lung ⊥ oder ○	Temperaturmessung	
Kupfer	1360—1440	—	4	$e_p = 0,14$	THWING BURGESS	1908	Thermo-El. Pt/Pt-Rh dgl.	geschmolzenes Kupfer dgl.	
	1350—1550	—	4	$e_p(1350^\circ) = 0,17$ $e_p(1550^\circ) = 0,13$		1909			
6. Molyb- dän	330—550	—	5	$n=4; A=9,21 \cdot 10^{-13}$	WAMSLER WORTHING	1911	Thermo-El. Cu/Konst. HOLBORN-KURLBAUM- Pyrometer dgl.	schwach poliert Draht, Werte der Ge- samtstrahlung Abb. 42 Draht	
	1000—2895	35	—	Vgl. mit Formel 3 Abb. 31		1926			
7. Nickel	1200—2500	35	—	—	ZWIKKER KAHANOWICZ	1927	Thermo-El. Pt/Pt-Rh dgl.		
	540—800	—	5	$n=5,55;$ $A=5,50 \cdot 10^{-17}$ für 540-630° $A=4,97 \cdot 10^{-17}$ für 650-800° $n=4,814; A=2,54 \cdot 10^{-15}$		1921			
8. Osmium	500—650	—	5	—	H. SCHMIDT u. FURTHMANN	1928	dgl.	Blech mit 98,9% Ni- Gehalt $e_p(500^\circ) = 0,0697$ $e_p(650^\circ) = 0,0864$ Werte der Gesamtstrah- lung Abb. 43 Glühlampen	
	273—1350	—	4	$e_p(800^\circ) = 0,12$ $e_p(1100^\circ) = 0,17$ $n = 5,9$		1915			
9. Platin	Glühtemp.	—	5	—	COBLENTZ	1909	HOLBORN-KURLBAUM- Pyrometer Thermo-El. Pt/Pt-Rh dgl.		
	400—1723 500—1760	—	5	$n > 4$ $n = 5$		1893 1898			
	340—550 1200—2000	—	—	Vgl. mit Formel 2	WESTPHAL FOOTE	1913 1915	dgl. HOLBORN-KURLBAUM- Pyrometer	Draht. Vgl. Ziff. 17.	
	600—1400 500—900	—	5	$n=5,1; A=3,77 \cdot 10^{-16}$ $n=5,14; A=3,07 \cdot 10^{-16}$ $\alpha=0,00863; \beta=1,252 \cdot 10^{-4}$		1921 1928			
	—	—	—	—	COBLENTZ LUMMER	1909 1913	dgl. HOLBORN-KURLBAUM- Pyrometer	Draht glatter Draht. Werte der Gesamtstrahlung Abb. 40	
1380—1800	—	—	5	$n=5; A=6,61 \cdot 10^{-16}$		1913			
	600—1750 273—373 500—1500	32 — —	5 — 3	$n=5; A=2,36 \cdot 10^{-15}$ Vgl. mit Formel 1 —	SUYDAM WEBER DAVISSON u. WEEKS	1915 1917 1921	Widerstand dgl.		

Platin	900—1900	—	5	$n = 4,28$	SUHRMANN	1923	○	HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer Widerstand	Draht. Vgl. Ziff. 17
	300—1500	32	—	Vergleich mit Formel 3 Abb. 31	DAVISON u. WEEKS	1924	○	dgl.	Werte der Gesamtstrahlung Abb. 40
10. Silber	500—1650	32	5	$n = 4,767; A = 3,44 \cdot 10^{-15}$	GEISS	1925	○		Werte der Gesamtstrahlung Abb. 40
	700—1230	—	5	$A = 8,98 \cdot 10^{-16}; n = 5,0$	KAHANOWICZ	1922	⊥	Thermo-El. Pt/Pt-Rh Widerstand	Werte der Gesamtstrahlung Abb. 40
	900—1225	33	5	$A = 3,07 \cdot 10^{-13}; n = 4,1$	SUYDAM	1915	○		
	500—900	33	5	$A = 6,15 \cdot 10^{-16}; n = 4,84$	H. SCHMIDT u. FURTHMANN	1928	⊥	Thermo-El. Pt/Pt-Rh	
	Glühtemp. 1100—1700	—	6	$\alpha = 3,137 \cdot 10^{-15}; \beta = 0,0041$					
11. Tantal	1100—1700	35	5	$n = 5,3$	COBLENTZ PIRANI u. A. R. MEYER	1909 1911	○	HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer	Glühlampen Bänder. Werte der Gesamtstrahlung Abb. 42
	—	—	5	—	HYDE	1912	○	dgl.	Werte der Gesamtstrahlung Abb. 42
	1600—2800	35	5	$n = 4,7$	WORTHING	1926	○		
	273—373 300—3530	—	5	$n = 5$	WEBER LANGMUIR	1917 1915	○	Widerstand HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer	Draht, neuere Werte 1927
	1000—3500	—	—	—	WORTHING u. FORSYTHE	1921	○	Widerstand	Draht, neuere Werte 1925
12. Wolfram	1900—2500	34	—	—	LAX u. PIRANI	1924	○	Prinzip HOLBORN-KURLBAUM	Draht
	1200—3400	34	—	—	ZWIKKER	1925	○	Widerstand	} Werte der Gesamtstrahlung Abb. 41
	300—3650	34	—	—	FORSYTHE u. WORTHING	1925	○	Widerstand und HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer	
	1700—2700	—	—	—	GEISS	1926	○	Widerstand	„
	1200—3650	—	—	—	JONES	1926	○	Widerstand und HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer	„
13. Zink	273—3655	34	—	—	JONES u. LANGMUIR	1927	○	dgl.	Draht, Werte der Gesamtstrahlung Abb. 41
	500—600	—	5	$n = 4,96; A = 6,59 \cdot 10^{-16}$	H. SCHMIDT u. FURTHMANN	1928	⊥	Thermo-El. Pt/Pt-Rh	Blech mit 99,1% Zn-Gehalt
	350—560	—	6	$\alpha = 8,60 \cdot 10^{-5}; \beta = 0,0016$ $e_p(500^\circ) = 0,0446$ $e_p(600^\circ) = 0,0532$					
14. Zirkon	1000—2130	35	5	$n = 4; A = 1,13 \cdot 10^{-12}$	WAMSLER	1911	○	Thermo-El. Cu/Konst.	
	—	—	—	—	ZWIKKER	1926	○	HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer	

## Literaturverzeichnis zu Tabelle 8 und 9.

- E. BENEDICT, Ann. d. Phys. Bd. 47, S. 641. 1915. — C. BIDWELL, Phys. Rev. (2) Bd. 3, S. 439. 1914. — G. K. BURGESS, Bull. Bur. Stand. Bd. 1, S. 443. 1904/05; Bd. 6, S. 111 u. 190. 1909. — G. K. BURGESS u. R. G. WALTEBERG, Phys. Rev. (2) Bd. 4, S. 546. 1914. — G. V. Mc CAULY, Astrophys. Journ. Bd. 37, S. 164. 1913. — W. W. COBLENTZ, Bull. Bur. Stand. Bd. 2, S. 472. 1907; Bd. 6, S. 301. 1909; Journ. Frankl. Inst. Bd. 180, S. 170. 1910; Bull. Bur. Stand. Bd. 7, S. 243. 1911; Bd. 7, S. 197. 1911; Bd. 9, S. 81 u. 283. 1912; Scient. Pap. Bureau of Stand. Bd. 16, S. 249. 1920. — W. W. COBLENTZ u. W. B. EMERSON, Bull. Bur. Stand. Bd. 14, S. 306. 1918/19. — C. DAVISSON u. J. R. WEEKS, Phys. Rev. Bd. 17, S. 261. 1921; Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, S. 581. 1924. — P. DRUDE, Wied. Ann. Bd. 39, S. 481. 1890. — CH. FÉRY u. C. CHENEVEAU, C. R. Bd. 148, S. 401. 1909. — P. D. FOOTE, Bull. Bur. Stand. Bd. 11, S. 607. 1915; Journ. Washington Acad. Bd. 5, S. 1. 1915. — K. FÖRSTERLING u. V. FRÉDERICKSZ, Ann. d. Phys. Bd. 40, S. 201. 1913. — W. E. FORSYTHE u. A. G. WORTHING, Astrophys. Journ. Bd. 61, S. 146. 1925. — W. GEISS, Physica, Bd. 5, S. 203. 1925; Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 85. 1926. — E. HAGEN u. H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 352. 1900; Bd. 8, S. 1. 1902; Bd. 11, S. 873. 1903; Berl. Ber. 1909, S. 478; 1910, S. 467. — F. HENNING, ZS. f. Instrkde. Bd. 30, S. 61. 1910. — F. HENNING u. W. HEUSE, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 63. 1923. — K. HOFFMANN, ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 301. 1923. — L. HOLBORN u. F. HENNING, Berl. Ber. 1905, S. 311. — L. HOLBORN u. F. KURLBAUM, Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 225. 1903. — E. O. HULBERT, Astrophys. Journ. Bd. 42, S. 203. 1915. — E. P. HYDE, Astrophys. Journ. Bd. 36, S. 89. 1912. — L. R. INGERSOLL, Astrophys. Journ. Bd. 32, S. 282. 1910. — H. A. JONES, Phys. Rev. Bd. 28, S. 202. 1926. — H. A. JONES u. J. LANGMUIR, Gen. Electr. Rev. Bd. 30, S. 310/19, 354/61 u. 408/12. 1927. — M. KAHANOWICZ, Lincei Rend. Bd. 30, S. 132 u. 178. 1921; Bd. 31, S. 313. 1922; Phys. Ber. 1923, S. 1476 u. 1616. — J. KÖNIGSBERGER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 1, S. 247. 1899; Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 1205. 1914. — J. LANGMUIR, Phys. Rev. Bd. 6, S. 138. 1915. — M. LAUE u. F. F. MARTENS, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 9, S. 522. 1907. — E. LAX u. M. PIRANI, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 275. 1924. — J. T. LITTLETON, Phys. Rev. Bd. 35, S. 306. 1912. — O. LUMMER, Elektrot. ZS. 1913, S. 748. — O. LUMMER u. F. KURLBAUM, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 17, S. 106. 1898. — A. R. MEIER, Diss. Greifswald 1911. — W. MEIER, Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 1017. 1910. — C. E. MENDENHALL, Astrophys. Journ. Bd. 33, S. 91. 1911. — C. E. MENDENHALL u. W. E. FORSYTHE, Astrophys. Journ. Bd. 37, S. 380. 1913. — R. S. MINOR, Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 581. 1903. — F. PASCHEN, Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 49, S. 50. 1893; Ann. d. Phys. Bd. 4, S. 304. 1901. — M. T. PECZALSKY, C. R. Bd. 162, S. 294 u. 684. 1916. — G. PFESTORF, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 906. 1926. — A. H. PFUND, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 12, S. 467. 1926. — M. PIRANI, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 12, S. 301. 1910; ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 753. 1912. — M. PIRANI u. A. R. MEYER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 14, S. 213 u. 426. 1912. — G. QUINCKE, Pogg. Ann., Jubelband 1874, S. 336. — C. P. RANDOLPH u. M. J. OVERHOLSER, Phys. Rev. Bd. 2, S. 144. 1913. — B. J. SPENCE, Astrophys. Journ. Bd. 37, S. 194. 1913. — R. SUHRMANN, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 1. 1923. — V. A. SUYDAM, Phys. Rev. Bd. 5, S. 497. 1915. — E. SCHMIDT, Beihfte zum Gesundheits-Ing. Bd. 1, Nr. 20. 1927. — H. SCHMIDT u. E. FURTHMANN, Mitt. a. d. K.-W.-Inst. f. Eisenforschung, Bd. 8, S. 103. 1928. — J. T. TATE, Phys. Rev. Bd. 34, S. 321. 1912. — A. Q. TOOL, Phys. Rev. Bd. 31, S. 1. 1910. — CH. B. THWING, Phys. Rev. Bd. 26, S. 190. 1908. — C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS, Bull. Bur. Stand. Bd. 3, S. 163. 1907. — F. WAMSLER, Mitt. üb. Forschungsarb. a. d. Gebiete d. Ingenieurwesens, herausgeg. vom V. D. I. 1911, Bd. 98. — H. v. WARTENBERG, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 12, S. 105. 1910. — S. WEBER, Ann. d. Phys. Bd. 54, S. 165. 1917. — W. WENIGER u. A. H. PFUND, Phys. Rev. Bd. 14, S. 427. 1919. — W. WERNICKE, Pogg. Ann., Erg.-Bd. 8, S. 65. 1878. — W. WESTPHAL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 14, S. 996. 1912. — A. G. WORTHING, Phys. Rev. Bd. 10, S. 377. 1917; Phys. Rev. Bd. 25, S. 846. 1925; Bd. 28, S. 174 u. 190. 1926; Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 13, S. 635. 1926. — A. G. WORTHING u. W. E. FORSYTHE, Phys. Rev. Bd. 18, S. 144. 1921. — P. ZEEMAN, Leyden Comm. Bd. 20, 1895. — C. ZWIKKER, Dissert. Amsterdam 1925; Arch. Néerland. (III A) Bd. 9, S. 207. 1925; Proc. Roy. Soc. Amsterdam Bd. 29, S. 792. 1926; Physica Bd. 7, S. 71. 1927.

## D. Strahlung nichtmetallischer Körper.

**23. Strahlung der Kohle.** Strahlungsmessungen an nichtmetallischen Körpern sind außer an Kohle vor allem an Verbindungen ausgeführt. Die thermische Strahlung der stark absorbierenden Kohle ist sehr viel einfacher als die der Verbindungen, sie sei deshalb gesondert aufgeführt. Schichten fein verteilter Kohle (Ruß) werden mit passenden Bindemitteln vermengt in Bolometern und anderen Strahlungsmeßinstrumenten verwendet, da sie das größte Absorptionsvermögen

haben. Das Gesamtemissionsvermögen von Ruß mit Wasserglas beträgt etwa 0,96 für Zimmertemperatur, der Wert sinkt etwas für höhere Temperaturen, bei

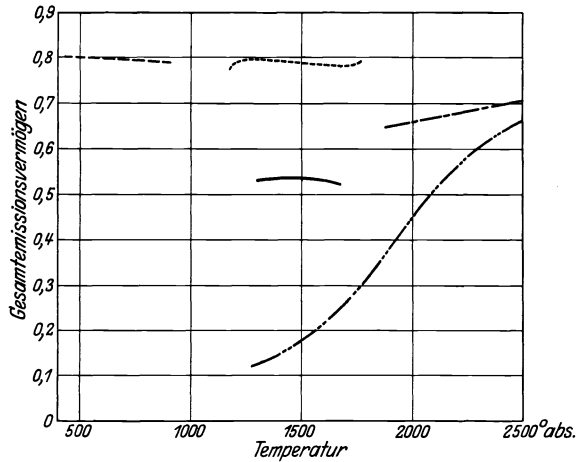


Abb. 45. Emissionsvermögen für die Gesamtstrahlung von Kohle, Kohlefadenlampen, Nernststift und Uranoxyd in Abhängigkeit von der Temperatur.  
 - - - - - Kohle nach SCHMIDT u. FURTHMANN (1928),      - · - · - Nernststift nach WIEGAND (1923),  
 ———— „ „ LUMMER (1913),                                      - - - - - Uranoxyd nach WIEGAND (1923).  
 ······· Kohlefadenlampen nach PIRANI u. MEYER (1915),

500° abs. beträgt er 0,95. Auch in kompakter Form ist das Emissionsvermögen sehr groß; es ist jedoch, je nach der Form, in der die Kohle vorliegt (Graphit oder Kohle), verschieden groß. Abb. 45 und 46, auf denen die Emissionsvermögen eingetragen

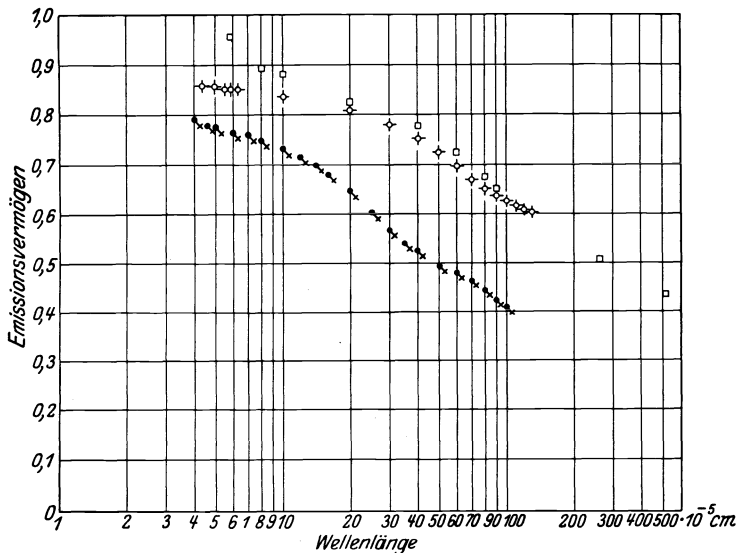


Abb. 46. Aus dem Reflexionsvermögen berechnetes Emissionsvermögen von Graphit und Kohle über der Wellenlänge bei Zimmertemperatur.  
 ● ASCHKINASS (Kohle) 1905      □ COBLENTZ (Graphit) 1911      ⊕ SENFTLEBEN u. BENEDICT (Kohle) 1917

sind, zeigen dies. Die Untersuchungen bei hohen Temperaturen sind vor allem an den Kohlefäden von Glühlampen, die häufig eine Graphitschicht haben, aus-

Tabelle 10. Gesamtemissionsvermögen der Kohle.

Material	Temperaturgebiet Temperatur in ° abs.	Verlauf des Gesamtemissionsvermögens Abb.	Formel <sup>1)</sup>	Konstanten	Beobachter	Jahr	Meßmethoden		Bemerkungen
							⊥ ○	Temperatur Mess.	
Kohle . . . . .	2000—2500	45	5	$n = 4$	HYDE LUMMER	1912 1913	⊥ ○	Prinzip HOLBORN-KURL- BAUM	Werte der Gesamtstrahlung Abb. 41
	1650—2550		5	$n = 4$					
Ruß . . . . . Ruß + Natron- Wasserglas . . .	1888—2713	45	5	$n = 4$	PIRANI und A. R. MEYER	1915	○		unpräparierter Kohlefasen. Werte der Gesamtstrahlung Abb. 41
	1300—2200								
Ruß . . . . . Ruß + Natron- Wasserglas . . .	400—900	45		$eg = 0.94$	H. SCHMIDT u. FURTHMANN AUER	1928 1925	⊥ ⊥	Thermoelement Pt/Pt-Rh Thermoelement	T-Kohle von Gebr. SIEMENS
	573°								
Ruß + Natron- Wasserglas . . .	373			$eg = 0.959$	HOFFMANN	1923	⊥	„	
	457								
Zimmertemp.	400			$eg = 0.966$	E. SCHMIDT	1927	⊥	Thermoelement Bi/Bi-Sn	
	500			$eg = 0.957$	H. SCHMIDT u. FURTHMANN	1928	⊥	Thermoelement Pt/Pt-Rh	
				$eg = 0.952$					

<sup>1)</sup> Formel siehe S. 231.

## Literaturverzeichnis für Tabelle 10 und 11.

- E. ASCHKINASS, Ann. d. Phys. Bd. 18, S. 371. 1905; H. AUER, ebenda Bd. 77, S. 658. 1925; W. W. COBLENTZ, Bull. Bureau of Stand. Bd. 7, S. 201. 1911; W. E. FORSYTHE, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 7, S. 1116. 1923; K. HOFFMANN, ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 301. 1923; E. P. HYDE, Astrophys. Journ. Bd. 36, S. 89. 1912; H. KOHN, Ann. d. Phys. Bd. 53, S. 320. 1917; O. LUMMER, Elektrot. ZS. Bd. 34, S. 748. 1913; M. PIRANI u. A. R. MEYER, Elektrotechnik und Maschinenbau 1915, H. 33/34; C. H. PRESCOTT u. W. B. HINCKE, Phys. Rev. Bd. 31, S. 130. 1928; E. SCHMIDT. Beihefte zum Gesundheitsingenieur, Reihe 1, H. 20. 1927; H. SCHMIDT u. E. FURTHMANN, Mitt. a. d. K. W.-Inst. f. Eisenforschung Bd. 8, S. 103. 1926; H. SENFTLEBEN u. E. BENEDICT, Ann. d. Phys. Bd. 54, S. 65. 1917; K. WARMUTH, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. Bd. 7, S. 307. 1928; Phys. Ber. Bd. 9, S. 1908. 1928.

geführt. Die Strahlung der Kohlefadenlampen ist im sichtbaren Gebiet annähernd grau. Das Emissionsvermögen ist etwa 0,86 für Kohlefäden, 0,7 für graphiterte Fäden. Im Ultrarot ist die Strahlung geringer, bei 2000° abs. beträgt das Gesamtemissionsvermögen bei graphitierten Fäden etwa 0,6. Die Ergebnisse der Strahlungsmessungen sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengestellt.

Tabelle 11. Spektrales Emissionsvermögen von Kohle.

Material	$\lambda$ in $10^{-5}$ cm	$T$ in ° abs.	$e_\lambda$ ein- getragen in	Beobachter	Jahr	Bemerkungen
Kohle	5,89—512,0 4,36—130,0	Zimmertemp. „	Abb. 46 „ 46	ASCHKINASS SENFTLEBEN u. BENEDICT	1905 1917	Gaskohle reine Bogenlampen- kohle
	6,65	1400—2200		FORSYTHE	1923	Kohlefäden $e_\lambda = 0,86$
	5,38; 6,63	Zimmertemp Glühtemp. bis 1740°		WARMUTH	1928	Siemens-E-Kohle Für Zimmertemp. $e_\lambda = 0,966$ Für höhere Temp. $e_\lambda = 0,972$
	6,60	1225—2700		PRESCOTT u. HINCKE	1928	$e_\lambda = 0,984$ — $5,8 \cdot 10^{-5} T$
	4,0—100,0	Zimmertemp.	Abb. 46	COBLENTZ	1911	sibirischer Graphit
6,65	1600—2200		FORSYTHE	1923	Metallisierte (gra- phitierte) Kohle- fäden. Werte von $e_\lambda$ schwanken zwischen 0,69 und 0,77	

**24. Brechungsexponent und Dielektrizitätskonstante nach der MAXWELLSCHEN Theorie.** Nach der MAXWELLSCHEN Theorie ist für elektrisch nicht leitende Substanzen der Brechungsexponent  $n$  gleich der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ ; der Brechungsexponent gegen Vakuum also  $n = \sqrt{\epsilon}$ . Diese Beziehung gilt, wenn die Atomdimensionen sehr klein im Vergleich zur Wellenlänge sind. Sie besagt ferner, daß der Brechungsindex konstant ist, sie kann also nur in Gebieten, in denen keine Dispersion herrscht, bestehen. Dies ist nur bei sehr großen Wellenlängen der Fall, hier ist  $n = \sqrt{\epsilon}$ ; im allgemeinen ist  $n > \sqrt{\epsilon}$ . Ebenso kann der Wert des Reflexionsvermögens bei senkrechtem Lichteinfall, der sich durch Einsetzen von  $n = \sqrt{\epsilon}$  aus der FRESNELSchen Formel:  $R_\perp = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$  ergibt:  $R_\perp = \frac{(\sqrt{\epsilon}-1)^2}{(\sqrt{\epsilon}+1)^2}$  nur in dem gleichen Wellenlängengebiet richtig sein. Bei allen von LIEBISCH und RUBENS<sup>1)</sup> untersuchten Kristallen ist diese Beziehung im langwelligeren Ultrarot erfüllt ( $\lambda = \text{ca. } 3 \cdot 10^{-2}$  cm).

**25. Allgemeine Aussagen über das Spektrum. Bandenstruktur.** Die Strahlung von Verbindungen ist viel komplizierter als die der reinen Substanzen, infolgedessen ist eine mathematische Darstellung der experimentell gefundenen Strahlungseigenschaften in diesen Fällen nicht versucht worden. Die Intensitätsverteilung auf die einzelnen Gebiete ist infolge stark ausgeprägter Eigenfrequenzen anders als sie der aus der statistischen Verteilung abgeleiteten (Strahlung des S. K.) entspricht. Bei starker Anregung bestimmter Frequenzen erscheinen dem kontinuierlichen Spektrum ausgeprägte Banden überlagert, die jedoch mit zunehmender Temperaturbewegung im allgemeinen verwaschen werden und

<sup>1)</sup> TH. LIEBISCH u. H. RUBENS, Berl. Ber. 1919, S. 198 u. 876; 1921, S. 211.

schließlich bei hohen Temperaturen verschwinden; der selektive Charakter der Strahlung nimmt also ab.

Im allgemeinen tritt bei Steigerung der Temperatur zuerst eine Verflachung der Bande und gleichzeitig eine Verschiebung des Maximums nach der langwelligeren Seite des Spektrums auf.

Die genaue Festlegung der Schwingungszahlen der einzelnen Banden einiger Substanzen hat ergeben, daß es sich bei den ultraroten Banden um einzelne diskrete Grundschwingungen, von denen auch Oberschwingungen auftreten, handelt. Es ist versucht worden, die Banden in Serien, wie die Banden der Dampfspektren, einzuordnen. Zwischen den Einzelbanden sind dann die Differenzen der Schwingungszahlen ein Vielfaches einer Konstanten.

**26. Beispiele für typische Bandenspektren.** Für die Bandenstruktur, die die Spektren vieler Oxyde in einzelnen Wellenlängengebieten in ausgeprägter

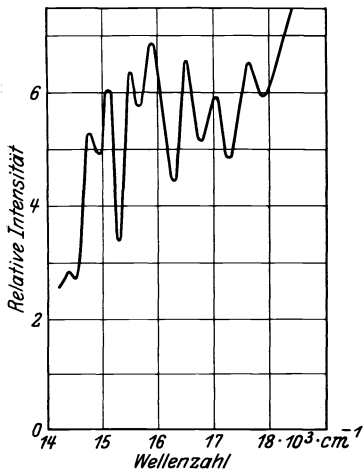


Abb. 47. Emissionsspektrum von Neodymoxyd. Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Schwingungszahl ( $1/\lambda$ ) bei etwa 1200 bis 1300° abs. bei Erhitzung in einer Wasserstoffflamme nach Messungen von NICHOLS 1925.

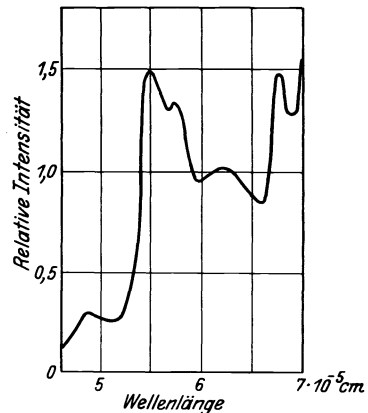


Abb. 48. Relative Intensität der Strahlung des Nioboxydes in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Messungen von NICHOLS 1925. (Temperatur etwa 1100° abs. an  $U_2O_5$  gemessen; Erhitzung in einer Wasserstoffflamme).

Weise zeigen, seien im folgenden einzelne Beispiele angeführt: für das sichtbare Gebiet Neodym-, Niob- und Erbiumoxyd, im Ultrarot Beryllium-, Magnesium-, Erbium-, Yttrium- und Zirkonoxyd.

Abb. 47 zeigt das Spektrum von Neodymoxyd, Abb. 48 das von Nioboxyd nach Messungen von Nichols<sup>1)</sup>, Abb. 49 das von Erbiumoxyd nach Messungen von MALLORY<sup>2)</sup>. Alle drei Oxyde wurden als Preßkörper in der Wasserstoffflamme untersucht. Für Neodymoxyd wurde außer dem Spektrum der festen Substanz noch das des in der Schmelzperle (Natriumammoniumbiphosphat) gelösten Oxyds von Nichols festgestellt. Die beiden Bandenspektren lassen sich nach Nichols in Serien einordnen, die je durch ein Vielfaches der Schwingungszahldifferenz  $\Delta\nu'_0 = 185 \text{ cm}^{-1}$  getrennt sind. Tabelle 12 gibt die Serien für die Strahlung der kompakten Substanz und des in der Schmelzperle gelösten Neodymoxydes. Die Erscheinung, daß das Bandenspektrum nur in einem begrenzten Temperaturintervall auftritt, ist am Rubin beim Erhitzen in der Wasserstoffflamme

<sup>1)</sup> E. L. NICHOLS, Phys. Rev. Bd. 25, S. 376. 1925; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 47. 1925.

<sup>2)</sup> W. S. MALLORY, l. c. S. 196.



zwischen  $883-1048^\circ$  abs. (Temperaturmessung vgl. Ziff. 4b) von NICHOLS und HOWES<sup>1)</sup> beobachtet worden (kontinuierliches Spektrum mit überlagerten Banden, 21 im Gebiet  $(4,26-7,6) \cdot 10^{-5}$  cm, Frequenzintervall 37,6).

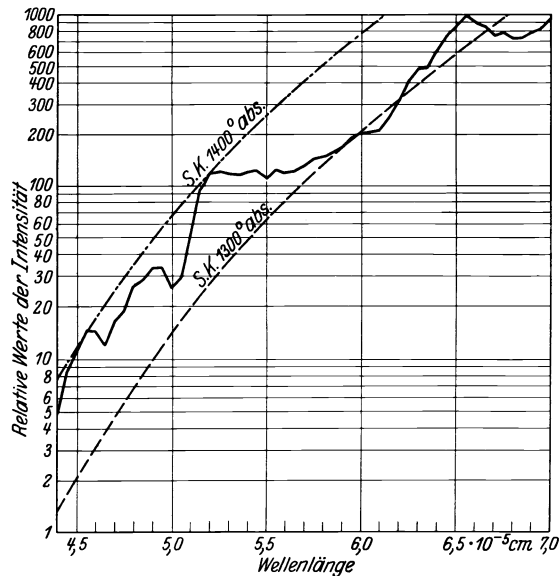


Abb. 49. Verlauf der Strahlungsintensität von Erbiumoxyd im sichtbaren Gebiet bei  $1313^\circ$  abs. bei Erhitzung mit einer Wasserstoffflamme (vgl. Ziff. 31) nach Messungen von MALLORY 1919. Es sind außerdem im gleichen willkürlichen Maßstab die Werte der Strahlung des schwarzen Körpers bei  $1300^\circ$  und  $1400^\circ$  abs. eingetragen.

Die Ultrarotspektren von Magnesium- und Berylliumoxyd sind von TOLKSDORF<sup>2)</sup> untersucht worden. Es wurde die Durchlässigkeit von sehr dünnen

Schichten, die auf Steinsalz oder auf Flußspat niedergeschlagen wurden, untersucht (Abb. 50 und 51). Die Banden können danach als Oberschwingungen von 1 resp. 3 Eigenfrequenzen bestimmt werden. Diese Werte sind in recht guter Übereinstimmung mit den nach der BORN-BRESTERschen Gittertheorie berechneten. Bei höheren Temperaturen wurde bei einer Anzahl von Oxyden die Strahlung im Ultrarot von SCHMIDT-REPS<sup>3)</sup> gemessen, Abb. 52 zeigt die Ergebnisse für Berylliumoxyd. Bei der geringen Auflösung des von SCHMIDT-REPS benutzten RUBENS-

Tabelle 12. Neodymoxyd-Emissionsbanden.

Spektrum der kompakten Substanz		Lösungsspektrum	
$\frac{1}{\lambda} = \nu' \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu' \text{ cm}^{-1}$	$\frac{1}{\lambda} = \nu' \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu'$
14410	$2 \cdot \Delta \nu'_0$	15890	$8 \cdot \Delta \nu'_0$
14780	$2 \cdot \Delta \nu'_0$	17370	$8 \cdot \Delta \nu'_0$
15150	$2 \cdot \Delta \nu'_0$	18850	$7 \cdot \Delta \nu'_0$
15520	$2 \cdot \Delta \nu'_0$	20145	$5 \cdot \Delta \nu'_0$
15890	$6 \cdot \Delta \nu'_0$	21070	
17000			
16510	$6 \cdot \Delta \nu'_0$	13550 (?)	
17620	$12 \cdot \Delta \nu'_0$	15215	$9 \cdot \Delta \nu'_0$
19840	$6 \cdot \Delta \nu'_0$	16510	$7 \cdot \Delta \nu'_0$
20950			

<sup>1)</sup> E. L. NICHOLS u. H. L. HOWES, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 139. 1929.

<sup>2)</sup> S. TOLKSDORF, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 161. 1928.

<sup>3)</sup> H. SCHMIDT-REPS, l. c. S. 192.

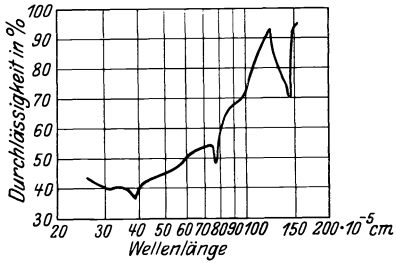


Abb. 50. Durchlässigkeit von hauchdünnen Schichten von Magnesiumoxyd im Ultrarot bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Messungen von TOLKSDORF 1928.

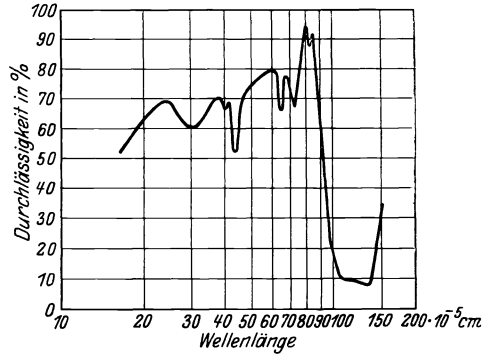


Abb. 51. Durchlässigkeit von hauchdünnen Schichten von Berylliumoxyd im Ultrarot bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Messungen von TOLKSDORF 1928.

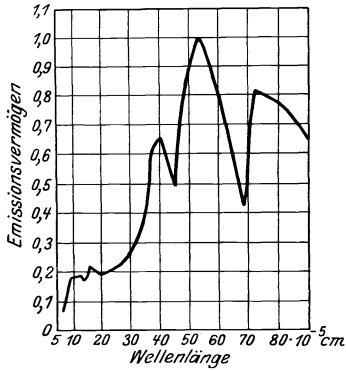


Abb. 52. Emissionsvermögen im Ultrarot von Berylliumoxyd bei 1973° abs. nach Messungen von SCHMIDT-REPS 1924/25 (Erhitzung im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse).

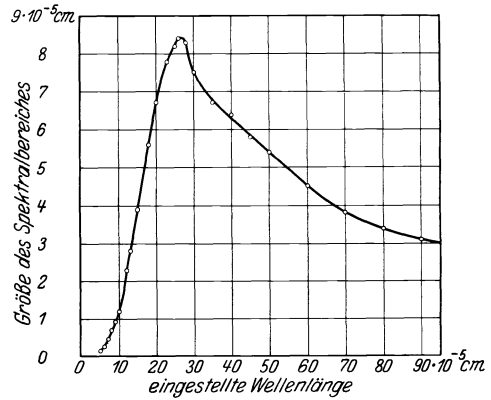


Abb. 53. Der gesamte in die Thermo säule gelangende Spektralbereich in Abhängigkeit von der eingestellten Wellenlänge für den von SCHMIDT-REPS (1924/25) benutzten RUBENSSCHEN Spiegelspektrographen.

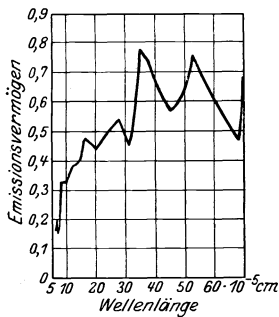


Abb. 54. Emissionsvermögen von Erbiumoxyd im Ultrarot bei 2243° abs. bei Erhitzung im Knallgasgebläse nach Messungen von SCHMIDT-REPS 1924/25.

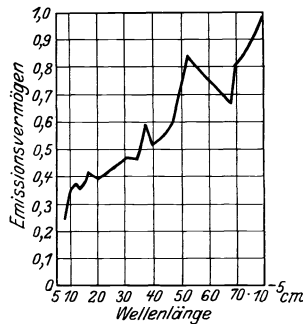


Abb. 55. Emissionsvermögen von Yttriumoxyd im Ultrarot bei 2203° abs. bei Erhitzung im Knallgasgebläse nach Messungen von SCHMIDT-REPS 1924/25.

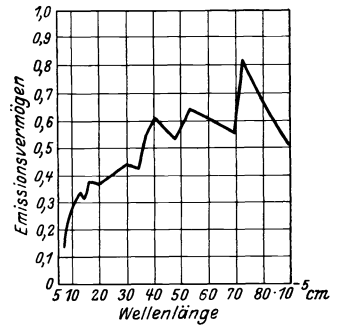


Abb. 56. Emissionsvermögen von Zirkonoxoyd im Ultrarot bei 2233° abs. bei Erhitzung im Knallgasgebläse nach Messungen von SCHMIDT-REPS 1924/25.

sehen Spiegelspektrometers (vgl. Abb. 53) sind feinere Einzelheiten nicht zu erkennen. Als weitere Beispiele sind die Messungen von SCHMIDT-REPS an Erbiumoxyd, Yttriumoxyd und Zirkonoxyd in Abb. 54, 55 und 56 wiedergegeben.

**27. Veränderung der Strahlungseigenschaften mit der Temperatur.** Einige Beispiele für die Verflachung der Emissionsbanden und Verschiebung der Maxima nach dem langwelligeren Gebiete sind im folgenden aufgeführt.

Der Nernststift hat bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen nach Untersuchungen von COBLENTZ<sup>1)</sup> ein ausgeprägtes Bandenspektrum im Ultrarot, bei höheren Temperaturen verflachen sich diese Banden stark, bei Betriebstemperatur sind sie kaum noch vorhanden. Im sichtbaren Gebiet flacht sich nach den Messungen von KURLBAUM und GÜNTHERSCHULZE<sup>2)</sup> mit steigender Temperatur die Emissionsbande im Grün so ab, daß aus dem anfänglich relativ scharfen Maximum bei  $\lambda = 5,2 \cdot 10^{-5}$  cm ein verwaschenes zwischen  $5,3 - 5,4 \cdot 10^{-5}$  wird. Das Emissionsvermögen nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Dies zeigen die Messungen von WIEGAND<sup>3)</sup> (vgl. Abb. 45 und Tab. 15).

Weitere Untersuchungen über die Änderung der Strahlungseigenschaften bei Temperaturerhöhung sind von SCHAUM und WÜSTENFELD<sup>4)</sup> ausgeführt und erstrecken sich auf das sichtbare und das angrenzende ultrarote Gebiet. Danach verbreitern sich bei Temperatursteigerung die Absorptionsbanden besonders nach dem langwelligen Spektralgebiet hin, Absorptionslinien bleiben in der Lage erhalten. Emission und Absorption entsprechen sich. Zum Beispiel tritt bei Zinkoxyd bei Temperaturerhöhung die im Ultraviolett gelegene Absorptionsbande in das sichtbare Gebiet ein, die Absorption im Blau läßt dann die weiße Farbe in Gelb umschlagen. Ein ähnliches Verhalten weist auch Ceroyd auf, die weiße Farbe schlägt in Gelb und schließlich in Rötlichgelb um; die Absorption dehnt sich immer mehr nach Rot aus. Das orangegefärbte Uranoxyd hat 2 Absorptionsbanden im Grün, die sich bei steigender Temperaturerhöhung nach dem roten Ende des Spektrums ausdehnen.

Weitere Beispiele sind die schon in Ziffer 26 erwähnten Untersuchungen von NICHOLS und HOWES<sup>5)</sup> und von NICHOLS<sup>6)</sup> an Neodymoxyd (Abb. 47). Im sichtbaren Gebiet sind bei Temperaturen bis etwa  $1000^\circ$  abs. mehrere Banden im Spektrum vorhanden, Erhöhung der Temperatur auf etwa  $1300^\circ$  abs. läßt die Bandenstruktur verschwinden. Auch bei Erbiumoxyd verschwinden nach Beobachtungen von MALLORY<sup>7)</sup> die Banden bei höheren Temperaturen. Im Ultrarot tritt evtl. die Verflachung des Bandenspektrums später auf, dort ist, wie z. B. Abb. 54 zeigt, bei Erbiumoxyd noch bei etwa  $2200^\circ$  abs. Bandenstruktur vorhanden. Auch andere Oxyde (Abb. 52, 55, 56 u. 84) haben hier noch ein Bandenspektrum.

Temperaturerniedrigung ( $100^\circ$  abs.) bewirkt nach den Untersuchungen von REINKOBER<sup>8)</sup> an den Ammoniumhalogensalzen und Ammoniumnitrat eine Verschiebung der im Ultrarot gelegenen Schwingungsbanden nach kürzeren Wellenlängen um 0,015 bis 0,02  $\mu$ .

Auch an durchsichtigen Einkristallen sind gleichartige Beobachtungen gemacht worden. HENNING und HEUSE<sup>9)</sup> fanden beim Rubin, daß sich das bei Zimmertemperatur deutlich ausgeprägte Absorptionsmaximum (Maximum bei  $\lambda = 5,1$

1) W. W. COBLENTZ, Jahrb. f. Radioakt. Bd. 7, S. 123. 1910.

2) F. KURLBAUM u. A. GÜNTHERSCHULZE, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 5, S. 428. 1903.

3) E. WIEGAND, Dissert. Berlin 1923; ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 40. 1924.

4) K. SCHAUM u. H. WÜSTENFELD, l. c. S. 197.

5) E. L. NICHOLS u. H. L. HOWES, l. c. S. 197.

6) E. L. NICHOLS, l. c. S. 197.

7) W. S. MALLORY, l. c. S. 196.

8) O. REINKOBER, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 318. 1920; Bd. 5, S. 192. 1921.

9) F. HENNING u. W. HEUSE, l. c. S. 192.

und  $\lambda = 5,25 \cdot 10^{-5}$  cm) bei Temperaturerhöhung schnell verbreitert, und bei  $1023^\circ$  abs. bereits in gleicher Stärke über das ganze sichtbare Gebiet erstreckt. Das Maximum, das dann sehr flach ist, ist nach längeren Wellenlängen verschoben; bei  $1373^\circ$  liegt das Maximum bei  $5,8 \cdot 10^{-5}$  cm. Das Maximum ist bei  $1370^\circ$  abs. so

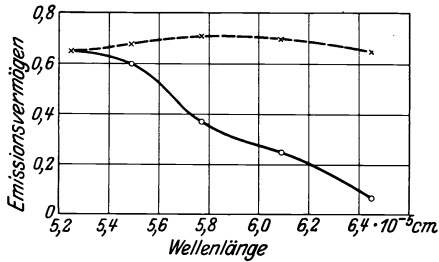


Abb. 57. Emissionsvermögen eines 2,39 mm dicken Rubinkristalls in Abhängigkeit von der Wellenlänge.  
 — bei Zimmertemperatur  
 - - - bei  $1373^\circ$  abs.  
 nach Messungen von HENNING u. HEUSE 1923.

flach, daß eine 9 mm dicke Schicht im Sichtbaren nahezu wie ein grauer Körper von Emissionsvermögen 0,8 strahlt. Ein Bild der Veränderungen des Emissionsvermögens und der Durchlässigkeit für einen Rubinkristall von 2,39 mm Dicke geben Abb. 57 und 58. Kühlt man den Rubin bis auf  $173^\circ$  abs. ab, so tritt nur eine geringe Verschiebung der Absorptionsbande auf. Das Maximum der Kurve verlagert sich nach kurzen Wellenlängen hin. Die Verschiebung beträgt etwa  $0,02 \mu$ . Bei  $173^\circ$  abs. sind 4 Absorptionslinien, 2 in blau, 2 in gelb, vorhanden. Bei

Zimmertemperatur sind die gelben nicht mehr feststellbar. Bei weiterer Erwärmung verschwinden auch die blauen. Die Erhitzung geschah durch ein Einbringen des auf einen Platinstreifen gelegten Kristalls in die Bunsenflamme.

Das von NICHOLS und HOWES<sup>1</sup> am Rubin bei Erhitzung in der Wasserstoffflamme beobachtete Bandenspektrum (vgl. vorhergehende Ziffer) tritt in dem

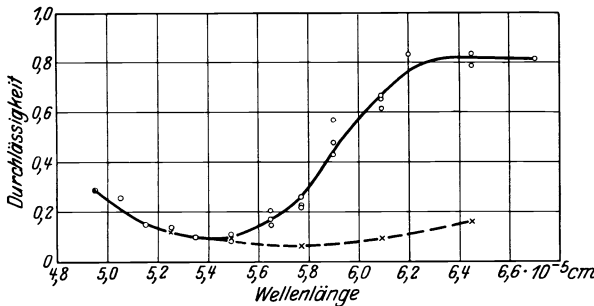


Abb. 58. Durchlässigkeit eines 2,39 mm dicken Rubinkristalls in Abhängigkeit von der Wellenlänge.  
 — bei Zimmertemperatur  
 - - - bei  $1373^\circ$  abs.  
 nach Messungen von HENNING u. HEUSE 1923.

Temperaturintervall auf, in dem sich nach diesen Untersuchungen das Reflexions- und Absorptionsvermögen des Rubins stark ändern, deshalb bezeichnen NICHOLS und HOWES das Bandenspektrum als Umwandlungsspektrum.

Die Änderung des Reflexionsvermögens bei Temperaturerhöhung ist bei undurchsichtigen Substanzen aus der Änderung des Emissionsvermögens zu erschließen. Anders liegen die Verhältnisse bei klar durchsichtigen oder

durchscheinenden Substanzen, wie sie in Kristallen und einigen Oxydskeletten vorliegen. Das Verhalten des Reflexionsvermögens bei Temperaturerhöhung sei für diese an einigen Beispielen gezeigt. Die Befunde von IVES, KINGSBURY und KARRER<sup>2)</sup> an dem Auerstrumpf für das sichtbare Gebiet sind in Abb. 59 wiedergegeben. Es ist das Verhältnis des Reflexionsvermögens im heißen Zustande zu dem bei Zimmertemperatur aufgetragen. Man sieht, daß das Reflexionsvermögen des heißen Mantels im blauen und grünen Teil des Spektrums viel geringer als bei Zimmertemperatur ist. Außer für den Auerstrumpf mit 0,75 % Ceroyd ist noch das Verhältnis der Reflexionsvermögen eines 20 proz. Ceroydstrumpfes eingetragen, und zwar erstens beim Brennen in der aktiven Flammen-

<sup>1)</sup> E. L. NICHOLS u. H. L. HOWES, l. c. S. 245.

<sup>2)</sup> H. E. IVES, E. J. KINGSBURY u. K. KARRER, l. c. S. 195.

zone und zweitens beim Brennen in der reduzierenden Flammenzone. Ein weiteres Beispiel ist in Abb. 60 u. 61 für Auerstrümpfe aus Thoroxyd mit verschieden großem Uranoxydzusatz gegeben. Es ist in Abb. 60 für die Wellenlänge  $4,5 \cdot 10^{-5}$  cm das Reflexionsvermögen und in Abb. 61 das Verhältnis des Reflexionsvermögens im heißen zu dem im kalten Zustande in Abhängigkeit von dem Uranoxydgehalt eingetragen.

Die Änderung des Reflexionsvermögens, die von HENNING und HEUSE<sup>1)</sup> an Rubin zwischen Zimmertemperatur und  $1373^\circ$  abs. bestimmt wurde, ist in Tabelle 13 wiedergegeben.

Bei farblosen durchsichtigen Substanzen scheint in manchen Fällen eine Temperaturerhöhung das Emissionsvermögen im sichtbaren Gebiet wenig zu vergrößern; dies zeigen die Messungen von HENNING und HEUSE<sup>1)</sup> am Saphir und von GEHLHOFF und THOMAS<sup>2)</sup> an flüssigem Glas. Der Saphir hat bei  $1373^\circ$  abs. im Sichtbaren ein Emissionsvermögen von 0,001. Flüssiges Glas ist bei etwa  $1500^\circ$  abs. im sichtbaren Gebiet noch so durch-

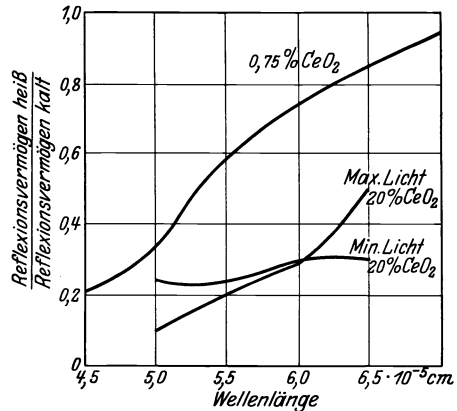


Abb. 59. Verhältnis der an kalten und erhitzten Oxydskeletten (Thoroxyd mit 0,75% Ceroxyd und 20% Ceroxyd) gemessenen Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918. (Einstellung für den Strumpf mit 20% Ceroxyd auf Lichtmaximum und Lichtminimum).

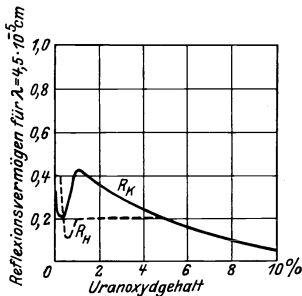


Abb. 60. Reflexionsvermögen für die Wellenlänge  $4,5 \cdot 10^{-5}$  cm für kalte und in der Gasglühlichtflamme erhitzte Oxydskelette aus Thoroxyd und Uranoxyd in Abhängigkeit vom Uranoxydgehalt nach Messungen von IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918.

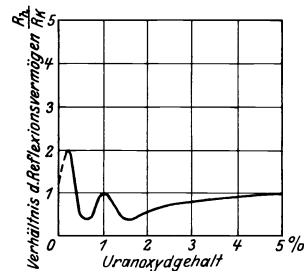


Abb. 61. Verhältniszerte der am kalten und erhitzten Oxydskelett (Thoroxyd mit Uranoxyd) gemessenen Reflexionsvermögen für die Wellenlänge  $\lambda = 4,5 \cdot 10^{-5}$  cm in Abhängigkeit vom Uranoxydgehalt nach Messungen von IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918.

sichtig, daß im Glashafen erst bei 30 cm Glasdicke die Strahlung des Glases mit der der Wandungen bei pyrometrischen Messungen als schwarz angesehen werden kann.

An kleinkristallinen Oxyden wurde die Änderung des Reflexionsvermögens in Abhängigkeit von der Temperatur von SCHAUM und WÜSTENFELD<sup>3)</sup> untersucht. Die Befunde an den einzelnen Oxyden sind so verschiedenartig, daß sie nicht einheitlich zusammengefaßt werden können (Einzelergebnisse s. Tabelle 15).

Tabelle 13. Reflexionsvermögen von Rubin.

$\lambda$	bei Zimmer- temperatur	bei $1373^\circ$ abs.
$5,25 \cdot 10^{-5}$ cm	0,2	0,21
$5,49 \cdot 10^{-5}$ „	0,26	0,21
$5,77 \cdot 10^{-5}$ „	0,26	0,21
$6,09 \cdot 10^{-5}$ „	0,07	0,19
$6,45 \cdot 10^{-5}$ „	0,07	0,18

1) F. HENNING u. W. HEUSE, l. c. S. 192.

2) G. GEHLHOFF u. M. THOMAS, Glastechn. Ber. Bd. 4, S. 210. 1626/27.

3) K. SCHAUM u. H. WÜSTENFELD, l. c. S. 197.

**28. Änderung der Strahlung durch Beimengungen.** Allgemein läßt sich über die Wirkung von Zusätzen nichts voraussagen; die Mischung kann in verschiedenster Art erfolgen, wie im einzelnen aus den Zustandschaubildern zu entnehmen wäre. Tritt eine homogene Lösung ein, wie es z. B. bei der Bildung des Rubinkristalls geschieht, so kann eine vollständige Änderung der Strahlung in einzelnen Gebieten auftreten, während andere Wellenlängenbereiche ungeändert bleiben. Die Messungen von HENNING und HEUSE<sup>1)</sup> an Saphir und Rubin zeigen dies. Beim Saphir, der aus durchsichtigem Aluminiumoxyd besteht, sind im langwelligen Gebiet Stellen selektiver Absorption und Emission vorhanden. Im sichtbaren Gebiet ist der klare Stein auch bei höheren Temperaturen, wie schon erwähnt, sehr durchsichtig. Die Durchlässigkeit bei Zimmertemperatur ist im langwelligen Gebiet nach Messungen von HENNING und HEUSE an einem Stein von  $9,6 \cdot 4,8 \cdot 4$  mm für Wellenlängen bis  $40 \cdot 10^{-5}$  cm etwa 0,78, für  $40 - 80 \cdot 10^{-5}$  cm etwa 0,47, für  $\lambda > 80 \cdot 10^{-5}$  cm etwa 0,53. Das Emissionsvermögen ändert sich im sichtbaren Gebiet wenig mit der Temperatur. Im Ultrarot scheinen dagegen Änderungen aufzutreten. Bei  $1423^\circ$  abs. beträgt das Emissionsvermögen des Saphirs in der Bunsenflamme (Strahlung des Steins und der Flamme) 0,04 für  $\lambda$  kleiner als  $28 \cdot 10^{-5}$  cm, 0,06 für  $\lambda$  von 28 bis  $40 \cdot 10^{-5}$  cm, 0,83 für  $\lambda$  von 40 bis  $80 \cdot 10^{-5}$  cm, 0,32 für  $\lambda$  größer als  $80 \cdot 10^{-5}$  cm. Das Gesamtemissionsvermögen in der Bunsenflamme beträgt etwa 0,24.

Zusatz von 2% Chromoxyd zum Aluminiumoxyd verfärbt den Saphir zum Rubin. Die durch den Zusatz bedingte Änderung der Strahlungseigenschaften zeigt sich vor allem im Sichtbaren. Die Farbe des Rubins ist bei Zimmertemperatur rot mit einem Stich ins Bläuliche. Erwärmt man ihn und betrachtet man ihn gegen einen weißen Hintergrund, so sieht er zunächst rotbraun, dann grau aus und schließlich leuchtet er gelblich. Nach NICHOLS und HOWES<sup>2)</sup> findet bei Erhitzung in der Wasserstofflampe die Änderung, wie schon erwähnt, zwischen  $883$  und  $1048^\circ$  abs. statt. Die Änderung der Durchlässigkeit und des Emissionsvermögens bei Erwärmung sind bereits in Abb. 57 und 15 dargestellt, ebenso ist der Rubin als Beispiel für die Verschiebung der Absorptionsbande bereits in Ziff. 27 erwähnt. Im Ultrarot ist die Strahlung gleich der des Saphirs. Dies zeigen auch die Messungen von SKAUPY und SCHMIDT-REPS<sup>3)</sup> (vgl. Abb. 3 und 4).

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die aus Thoroxyd mit geringem Zusatz von Ceroyd hergestellten Auerstrümpfe. Die Änderung ist bei geringen Beimengungen sehr groß im sichtbaren Gebiet, vor allem im Blau, während sie im Ultrarot gering bleibt; bei Zusatz von steigenden Mengen Ceroyd ändert sich die Strahlung im sichtbaren Gebiet nicht mehr im Blau, noch etwas im Grün und Rot, im Ultrarot jedoch noch stark. Abb. 62 zeigt die Änderung der Emissionsvermögen der Oxydskelette in der Flamme bei Änderungen des Ceroydgehaltes nach IVES, KINGSBURY und KARRER<sup>4)</sup> für die Wellenlängen  $4,2 \cdot 10^{-5}$  cm,  $7 \cdot 10^{-5}$  cm und  $15 \cdot 10^{-5}$  cm. Abb. 63 zeigt die Emissionsvermögen im Sichtbaren für Oxydskelette bestimmter Ceroyd-Thoroxydmischungen. Die Strahlung der Auerstrümpfe aus Mischungen von Thor- und Manganoxyd ändert sich noch weit komplizierter mit der Zusammensetzung. Es tritt hier nach anfänglichem Steigen des Emissionsvermögens mit wachsendem Manganoxydzusatz im roten und kurzwelligen Ultrarot eine Abnahme ein; im langwelligeren Ultrarot nimmt dagegen das

<sup>1)</sup> F. HENNING u. W. HEUSE, l. c. S. 192.

<sup>2)</sup> E. L. NICHOLS u. H. L. HOWES, l. c. S. 245.

<sup>3)</sup> F. SKAUPY, l. c. S. 192; H. SCHMIDT-REPS, l. c. S. 192.

<sup>4)</sup> H. E. IVES, E. J. KINGSBURY u. K. KARRER, l. c. S. 195.

Emissionsvermögen weiter zu. Abb. 64 und 65 zeigen dies. In komplizierter Weise ändert sich auch das Emissionsvermögen von Mischungen aus Thoroxyd und

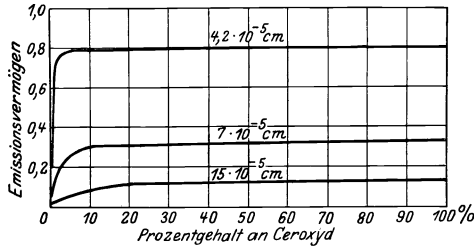


Abb. 62. Emissionsvermögen für die Wellenlängen 4,2, 7 und  $15 \cdot 10^{-5}$  cm von in der Gasglühlichtflamme erhitzten Oxyskeletten aus Cer- und Thoroxyd in Abhängigkeit vom Ceroydgehalt nach Messungen von IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918.

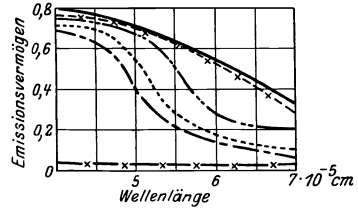


Abb. 63. Emissionsvermögen im sichtbaren Gebiet für im Gasglühlichtbrenner erhitzte Thoroxyd-Ceroydskelette nach IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918.

— + — + — + —	100 % Ceroydgehalt
— — — — —	6 % "
— · — · — · —	0,75% "
— · · — · · —	0,25% "
— · · · — · · · —	0,1 % "
— × — × — × —	100 % Thoroydgehalt

Uranoxyd; aus Abb. 66 ist das Verhalten für einige Wellenlängen zu ersehen. Das Verhalten der Mischungen aus Thoroxyd und Praseodymoxyd zeigt Abb. 67. Einen fast gleichmäßigen Anstieg des Emissionsvermögens auch im sichtbaren Gebiet zeigen Mischungen von Thoroxyd mit Neodymoxyd (Abb. 68).

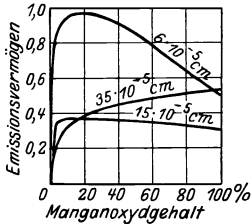


Abb. 64. Emissionsvermögen von im Gasglühlichtbrenner erhitzten Thoroxyd-Manganoydskeletten in Abhängigkeit vom Manganoydgehalt für die Wellenlängen  $6 \cdot 10^{-5}$  cm,  $15 \cdot 10^{-5}$  cm und  $35 \cdot 10^{-5}$  cm nach Messungen von IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918.

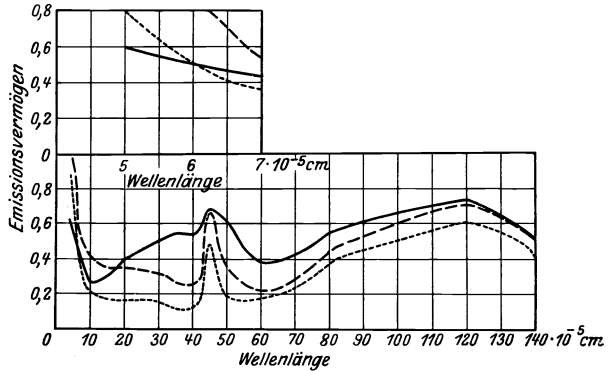


Abb. 65. Emissionsvermögen im Sichtbaren und im Ultrarot von im Gasglühlichtbrenner erhitzten Thoroxyd-Manganoydskeletten nach Messungen von IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918.

— — — — —	1% Manganoyd
— · — · — · —	5% "
— × — × — × —	100% "

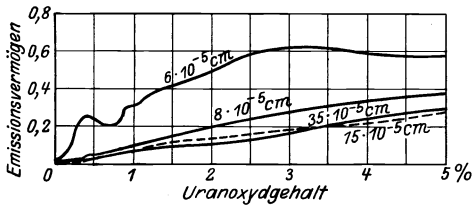


Abb. 66. Emissionsvermögen von im Gasglühlichtbrenner erhitzten Thoroxyd-Uranoydskeletten in Abhängigkeit vom Uranoydgehalt für die Wellenlängen  $6 \cdot 10^{-5}$  cm,  $8 \cdot 10^{-5}$  cm,  $15 \cdot 10^{-5}$  cm und  $35 \cdot 10^{-5}$  cm nach Messungen von IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918.

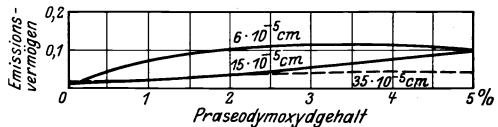


Abb. 67. Emissionsvermögen von Thoroxyd-Praseodymoxydskeletten in Abhängigkeit vom Praseodymoxydgehalt für die Wellenlängen  $6 \cdot 10^{-5}$  cm,  $15 \cdot 10^{-5}$  cm und  $35 \cdot 10^{-5}$  cm nach Messungen von IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918. (Erhitzung in dem Gasglühlichtbrenner.)

Betrachtet man alle diese Beispiele und berücksichtigt zugleich, daß reines Thoroxyd ebenso wie Aluminiumoxyd im sichtbaren Gebiet durchsichtig ist,

so sieht man, daß bei günstiger Art der Einlagerung die geringe Menge der Fremdmoleküle in ihrem Absorptionsgebiet (sichtbares Gebiet) schon ihre charakteristische Strahlung zeigt, während im Ultrarot noch die Strahlung der Grundsubstanz vorherrscht. Andersartige Änderungen findet man bei der Untersuchung von Gemengen pulverförmiger Körper. Geringe Zusätze bewirken hier eine weit größere Änderung der Strahlung. Ein Beispiel dafür ist bereits in Abb. 3 und 4 für die ultrarote Strahlung des Aluminiumoxyds und der Mischung von Aluminiumoxyd mit 2% Chromoxyd gegeben. Während beim Rubin und Saphir kaum Änderungen der Strahlung im Ultrarot zu bemerken sind, bewirkt der Zusatz von 2% Chromoxyd zu Aluminiumoxyd in keramischer Form z. B. bei  $12 \cdot 10^{-5}$  cm ein Anwachsen der Strahlungsintensität auf das Vierfache.

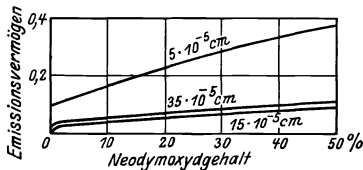


Abb. 68. Emissionsvermögen von Thoroxyd-Neodymoxydskeletten in Abhängigkeit vom Neodymoxydgehalt für die Wellenlängen  $5 \cdot 10^{-5}$  cm,  $15 \cdot 10^{-5}$  cm und  $35 \cdot 10^{-5}$  cm nach Messungen von IVES, KINGSBURY u. KARRER (1918) bei Erhitzung im Gasglühlichtbrenner.

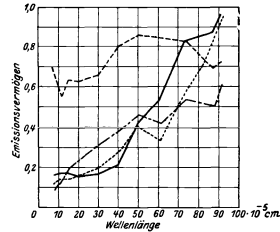


Abb. 69. Emissionsvermögen von Preßkörpern aus Thoroxyd, Ceroxyd und Auermasse im Ultrarot.  

Material	Temperatur	Erhitzungsart
Thoroxyd	bei 1798° abs.	Leuchtgas-Sauerstoffgebläse
„	„ 2203° abs.	Knallgasgebläse
Ceroxyd	„ 1813° abs.	Leuchtgas-Sauerstoffgebläse
Auermasse	„ 1823° abs.	„

 nach Messungen von SCHMIDT-REPS 1924/25. ”

Abb. 69 zeigt, wie stark der geringe Zusatz von 0,75% Ceroyd zum Thoroxyd bei keramischen Massen das Emissionsvermögen ändert. Auf die Änderung der Strahlung infolge Strukturänderung wird im folgenden (Ziff. 30) nochmals eingegangen werden.

**29. Änderung der Strahlung mit der Erhitzungsart.** Es sind folgende Erhitzungsarten bei den vorliegenden Untersuchungen angewandt worden: 1. Elektrische Heizung. Außer Kohle können auch einige Verbindungen durch JOULEsche Wärme erhitzt werden, wenn ihre Leitfähigkeit (evt. nach Vorwärmung) groß genug und eine elektrolytische Zersetzung gering oder nicht vorhanden ist. Von nicht metallisch leitenden Körpern ist die Strahlung von Uranoxyd, Nernstmasse (Zirkonoxoyd mit 15% Yttererden) und einigen Silikaten untersucht. Die Erhitzung dieser Stoffe kann im Vakuum oder in passender Gasatmosphäre vorgenommen werden.

2. Erwärmung durch elektrische Heizung eines Hilfsmaterials. Auf leitenden Unterlagen können Schichten beliebigen Materials erhitzt werden. Als Unterlagen dienen z. B. Platinband, Kupferblöcke, der Nernststift oder Kohlerohre. Nimmt man stabförmige Körper, so kann durch Umwicklung mit Metalldrähten eine Erhitzung vorgenommen werden, bei rohrförmigem Material kann eine Heizspirale hineingelegt werden.

3. Erhitzung durch Kathodenstrahlen. Die Erhitzung mittels Kathodenstrahlen kann nur im Vakuum geschehen. Da viele Oxyde hohe Zersetzungsdrucke haben, bilden sich vielfach auf der Oberfläche Suboxyde.

4. Erhitzung in Flammen. Die Flammenerhitzung ist nicht einheitlich. Je nach der zur Erzeugung der Flamme benutzten Gase ist die das erhitzte Material umgebende Atmosphäre verschieden; außerdem wechselt die Flammengaszusammensetzung in den einzelnen Zonen. Benutzt wurden zur Erhitzung



Flammen oder Gebläse aus Leuchtgas-Luft, Leuchtgas-Sauerstoff und Sauerstoff-Wasserstoff.

Die Änderung der Strahlung unter Einwirkung der Flammengase wird am klarsten bei Betrachtung der Lumineszenzerscheinung, die vor der Rotglut auftritt, gezeigt. Solche Leuchterscheinungen sind zum Beispiel bei Zinksulfid, Siliziumdioxid, Zirkonoxyd u. a. m. beim Erhitzen in der Wasserstofflampe beobachtet worden. Die Farbe des Leuchtens kann verschieden sein. Die Erscheinung wird Blauglut genannt, wenn beim Erhitzen von festen Körpern in der Flamme vor Beginn der Rotglut ein blaues Leuchten zu beobachten ist. Die Leuchtdichte im Blau und teilweise im angrenzenden Grün ist dann viel höher als die im Rot. Die Erscheinung tritt nur in der aktiven Flammenzone auf. Mit Temperatursteigerung nimmt das blaue Leuchten ab. Es entsteht allmählich eine Energieverteilung im Spektrum, wie sie bei dem schwarzen Körper vorhanden ist. Als Lumineszenzerscheinung ist die Blauglut jedenfalls anzusprechen, dafür spricht die vollständige Änderung des Strahlungscharakters bei Änderung der Erhitzungsart oder auch der Stellung in der Flamme. Es tritt auch eine Änderung der Strahlung ein, wenn sich die Oberfläche des Körpers im Laufe der Untersuchung ändert. Da bei dem vorliegenden Untersuchungsmaterial die Temperaturen häufig nicht genau bestimmt werden konnten (vgl. Ziff. 4), ist ein Vergleich mit der Strahlung des schwarzen Körpers nicht möglich. Als Erklärung für die Blauglut wird von NICHOLS<sup>1)</sup>, der vor allem diese Erscheinung untersuchte, eine vorhandene Unstabilität der Oxyde angenommen. Eine leichte Abgabe von Sauerstoff bei Temperaturerhöhung ist den Oxyden, die die Blauglut zeigen, gemeinsam. Es kann eine Reduktion mit nachfolgender Oxydation im Wechselprozeß auftreten und die freiwerdende chemische Energie vielleicht für die Blauglut verantwortlich gemacht werden. (In der Tabelle 14 ist eine Übersicht über die Lumineszenzerscheinungen gegeben).

PHILLIPS<sup>2)</sup> berechnete in einigen Fällen die Dissoziationsenergie und fand, daß sie zur Anregung ultravioletter Linien ausreicht. Demnach muß die Blauglut als eine Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzerscheinung angesprochen werden.

Als Beispiel für die Änderung der Blauglut bei Verschiebung der Substanz aus der aktiven in die reduzierende Flammenzone ist in Abb. 70. nach den Untersuchungen von NICHOLS<sup>3)</sup> an Titanoxyd das Leuchtdichtenverhältnis in den beiden Flammenzonen für rotes, grünes und blaues Licht aufgetragen.

Über die Änderung der Strahlung mit der Flammenzusammensetzung (Leuchtgas-Luft- und Leuchtgas-Sauerstofflampe) geben auch die Untersuchungen von PHILLIPS<sup>2)</sup> Auskunft. Da bei diesen Untersuchungen die wahre Temperatur nicht gemessen wurde, hat PHILLIPS den Vergleich bei gleichen schwarzen Temperaturen im Rot vorgenommen. Aus den Abb. 71—76 sind die Unterschiede, die bei Erhitzung in diesen Flammen auftreten, für Thoroxyd, Aluminiumoxyd, Ceroyd, Zirkonoxyd, Magnesiumoxyd und Berylliumoxyd zu ersehen. Es ist das Verhältnis der Leuchtdichte des Strahlers im Blau zu der eines schwarzen Körpers, der sich auf der Temperatur befindet, die sich aus der Leuchtdichtemessung im Rot am Strahler ergibt, in Abhängigkeit von dieser Temperatur aufgetragen; dies sei „relatives Emissionsvermögen“ genannt. Außerdem ist das gleiche Verhältnis für die Gesamtleuchtdichte aufgetragen. Die Strahlung der untersuchten Oxyde und ihre Änderung mit der Erhitzungsart ist demnach sehr verschieden. Z. B. ist bei Aluminiumoxyd die Leuchtdichte im Blau in der Leuchtgas-Luftlampe stark erhöht im Vergleich zu der in der

<sup>1)</sup> E. L. NICHOLS, l. c. S. 197.

<sup>2)</sup> M. L. PHILLIPS, Phys. Rev. Bd. 32, S. 832. 1928.

<sup>3)</sup> E. L. NICHOLS, Phys. Rev. Bd. 22, S. 420. 1923.

Leuchtgas-Sauerstoffflamme. Bei Thor-, Zirkon- und Magnesiumoxyd ist das Verhalten umgekehrt.

Ein weiteres Beispiel geben die Untersuchungen von IVES, KINGSBURY und KARRER<sup>1)</sup> an einem Oxydskelett aus 75 % Neodym- und 25 % Thoroxyd

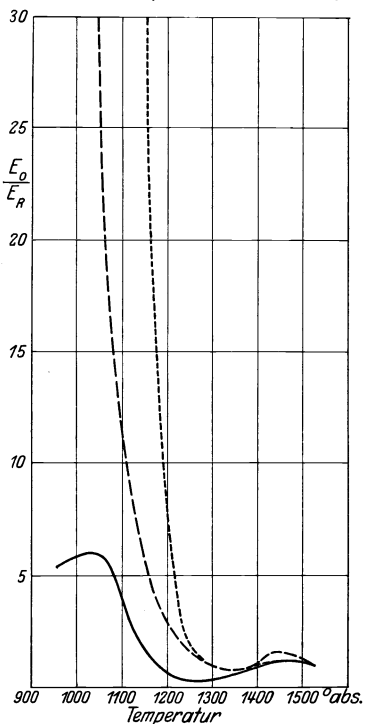


Abb. 70. Werte des Verhältnisses der Strahlung von Titanoxyd bei Erhitzung in der aktiven und in der reduzierenden Flamme (Meßfleck: Uranoxyd auf gleicher Temperatur) nach NICHOLS 1923. — für rotes, --- für grünes, ..... für blaues Licht.

(Abb. 77). Hier ist gleichzeitig die Unstabilität des Oxydes in der Flamme deutlich zu sehen. Es sind relative Werte der Strahlung bei Kleinstellung der Flamme und in normaler Flamme über der Wellenlänge für das sichtbare Gebiet aufgetragen. In normaler Flammenstellung sind Banden im Spektrum vorhanden, bei niedrig gestellter Flamme fehlen sie anfänglich. Wird der Strumpf längere Zeit hoch erhitzt, so ändern sich die Strahlungseigenschaften. Es ergibt sich dann auch bei Kleinstellung der Flamme ein ausgeprägtes Bandenspektrum.

Die nach dem Befunde von NICHOLS<sup>2)</sup> bei Temperaturen von 300—1400° abs.

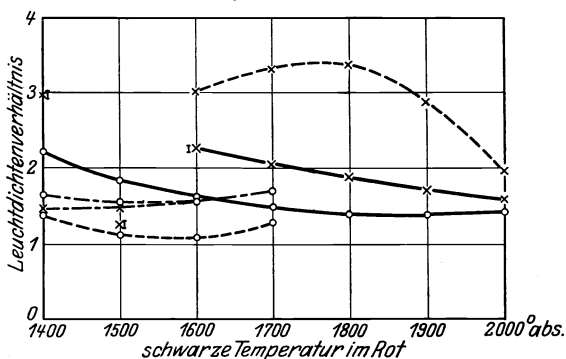


Abb. 71. Abhängigkeit des Verhältnisses der Leuchtdichte im Blau  $L_B$  und der Gesamtleuchtdichte  $L_G$  von Thoroxyd zu den entsprechenden Leuchtdichten der Strahlung eines schwarzen Körpers, der sich auf der Temperatur, die sich aus der Leuchtdichtemessung im Rot am Thoroxyd ergibt, befindet, nach Messungen von PHILLIPS 1928.

-----x  $L_B$  bei Erhitzung mit einer Leuchtgasluftflamme  
 -----o  $L_G$  " " " " " "  
 -----x  $L_B$  " " " " " " Leuchtgassauerstoffflamme  
 -----o  $L_G$  " " " " " " "  
 -----x  $L_B$  " " " " " " Kathodenstrahlen  
 -----o  $L_G$  " " " " " " "

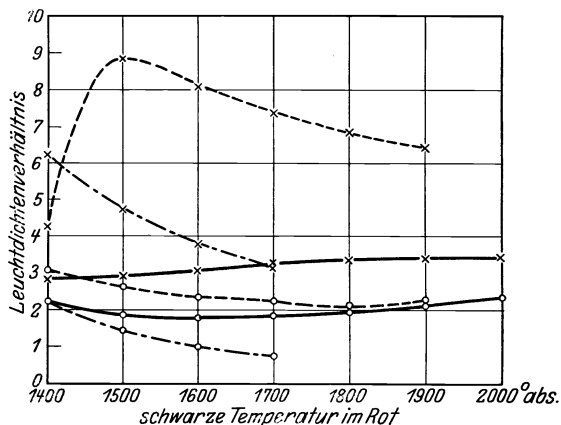


Abb. 72. Abhängigkeit des Verhältnisses der Leuchtdichte im Blau  $L_B$  und der Gesamtleuchtdichte  $L_G$  von Aluminiumoxyd zu den entsprechenden Leuchtdichten der Strahlung eines schwarzen Körpers, der sich auf der Temperatur, die sich aus der Leuchtdichtemessung im Rot am Aluminiumoxyd ergibt, befindet, nach Messungen von PHILLIPS 1928.

-----x  $L_B$  bei Erhitzung mit einer Leuchtgasluftflamme.  
 -----o  $L_G$  " " " " " "  
 -----x  $L_B$  " " " " " " Leuchtgassauerstoffflamme  
 -----o  $L_G$  " " " " " " "  
 -----x  $L_B$  " " " " " " Kathodenstrahlen  
 -----o  $L_G$  " " " " " " "

<sup>1)</sup> H. E. IVES, E. J. KINGSBURY u. K. KARRER, l. c. S. 195.

<sup>2)</sup> E. L. NICHOLS, l. c. S. 197.

Abb. 73. Abhängigkeit des Verhältnisses der Leuchtdichte im Blau  $L_B$  und der Gesamtleuchtdichte  $L_G$  von Ceroyd zu den entsprechenden Leuchtdichten der Strahlung eines schwarzen Körpers, der sich auf der Temperatur, die sich aus der Leuchtdichtemessung im Rot am Ceroyd ergibt, befindet, nach Messungen von PHILLIPS 1928.

-----o  $L_B$  bei Erhitzung mit einer Leuchtgasluftflamme  
 -----x  $L_B$  „ „ „ „ Leuchtgas-sauerstoffflamme  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „  
 -----x  $L_B$  „ „ „ „ Kathodenstrahlen  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „

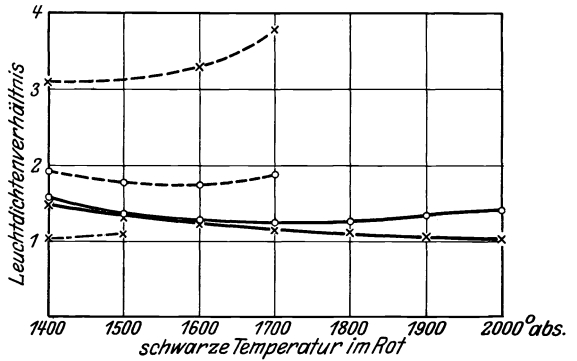


Abb. 74. Abhängigkeit des Verhältnisses der Leuchtdichte im Blau  $L_B$  und der Gesamtleuchtdichte  $L_G$  von Zirkonoxyd zu den entsprechenden Leuchtdichten der Strahlung eines schwarzen Körpers, der sich auf der Temperatur, die sich aus der Leuchtdichtemessung im Rot am Zirkonoxyd ergibt, befindet, nach Messungen von PHILLIPS 1928.

-----x  $L_B$  bei Erhitzung mit einer Leuchtgasluftflamme  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „  
 -----x  $L_B$  „ „ „ „ „ „ Leuchtgas-sauerstoffflamme  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „  
 -----x  $L_B$  „ „ „ „ „ „ Kathodenstrahlen  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „ strahlen

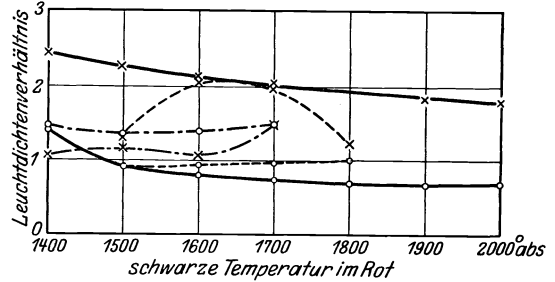


Abb. 75. Abhängigkeit des Verhältnisses der Leuchtdichte im Blau  $L_B$  und der Gesamtleuchtdichte  $L_G$  von Magnesiumoxyd zu den entsprechenden Leuchtdichten der Strahlung eines schwarzen Körpers, der sich auf der Temperatur, die sich aus der Leuchtdichtemessung im Rot am Magnesiumoxyd ergibt, befindet, nach Messungen von PHILLIPS 1928.

-----x  $L_B$  bei Erhitzung mit einer Leuchtgasluftflamme  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „  
 -----x  $L_B$  „ „ „ „ „ „ Leuchtgas-sauerstoffflamme  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „  
 -----x  $L_B$  „ „ „ „ „ „ Kathodenstrahlen  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „

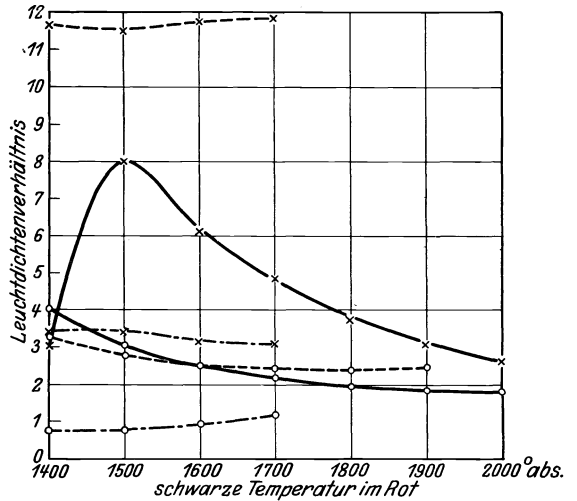
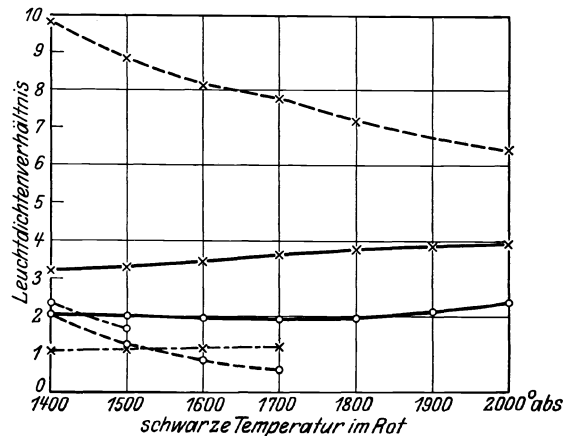


Abb. 76. Abhängigkeit des Verhältnisses der Leuchtdichte im Blau  $L_B$  und der Gesamtleuchtdichte  $L_G$  von Berylliumoxyd zu den entsprechenden Leuchtdichten der Strahlung eines schwarzen Körpers, der sich auf der Temperatur, die sich aus der Leuchtdichtemessung im Rot am Berylliumoxyd ergibt, befindet, nach Messungen von PHILLIPS 1928.

-----x  $L_B$  bei Erhitzung mit einer Leuchtgasluftflamme  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „  
 -----x  $L_B$  „ „ „ „ „ „ Leuchtgas-sauerstoffflamme  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „  
 -----x  $L_B$  „ „ „ „ „ „ Kathodenstrahlen  
 -----o  $L_G$  „ „ „ „ „ „



und von PHILLIPS<sup>1)</sup> bei höherer Temperatur bei Flammenerhitzung auftretende Leuchtdichtevermehrung im Blau scheint bei Erhitzung mit JOULEscher Wärme in oxydierender Atmosphäre zu fehlen. Es ist z. B. bei Aluminiumoxyd bei elektrischer Erhitzung nach Messungen von MIETHING<sup>2)</sup> das Emissionsvermögen im Grün nicht viel größer als das im Rot. Auch für Thoroxyd<sup>3)</sup> zeigte es sich, daß die hohe Strahlungsintensität im Blau bei elektrischer Erhitzung fehlt und nur bei zusätzlicher Erhitzung mit einer Gasflamme auftritt.

In anderer Weise verändert sich die Strahlung der Oxyde bei Erhitzung mit Kathodenstrahlen im Vakuum. Abb. 71—76 zeigen dieses; es sind die bei der Flammenerhitzung angegebenen Leuchtdichteverhältnisse für Kathodenstrahlerhitzung aufgetragen. Die Veränderungen gegen die Flammenerhitzung sind z. B. im Blau bei Magnesiumoxyd, Berylliumoxyd und Ceroyd sehr groß.



Abb. 78. Kunstseidenes Auerstrumpfgewebe.

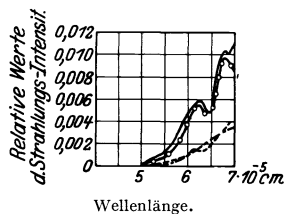


Abb. 77. Relative Werte der Strahlungsintensität eines Oxydskeletts aus 75% Neodymoyd und 25% Thoroyd bei Erhitzung mit dem Gasglühlichtbrenner nach Messungen von IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918.

— bei normaler Flammenstellung vor Erhitzung,  
 —○— " " " nach " "  
 - - - " " " vor " "  
 - - - - " " " nach " "

**30. Struktur des untersuchten Materials.** Die zum Teil schon erwähnten Unterschiede, die durch die Verschiedenheit der Struktur und Oberflächenbeschaffenheit des Materials entstehen, seien nochmals zusammengefaßt. Teilweise lag dasselbe Material sowohl in Form von durchsichtigen Einkristallen als in Form von Stäben oder Pastillen, die aus pulverförmigen Material gepreßt waren, vor (Oberfläche bei einigen durch Niederschmelzen geglättet). Über die Änderung der Strahlung durchsichtiger Substanzen, die durch Ausbildung von Rissen entsteht, ist als Beispiel das Ultrarotspektrum des Saphirs bereits in Ziff. 2, Abb. 3 gebracht. Ebenso ist dort auf den Unterschied zwischen der ultraroten Strahlung durchsichtiger Körper und Preßkörper aus Pulvern an Beispielen des Aluminiumoxyds, des Titanoxyds und der Kieselsäure hingewiesen. Es bleibt übrig, einen Vergleich zwischen der Strahlung des Oxydskeletts, wie es im Auerstrumpf vorliegt, und der kompakten Masse zu ziehen. Bei den Strumpfgeweben handelt es sich bei den Untersuchungen von IVES, KINGSBURY und KARRER<sup>4)</sup> um getränkte Kunstseide (Abb. 78). Bei den Untersuchungen von RUBENS<sup>5)</sup> und COBLENTZ<sup>6)</sup> um getränkte Baumwolle oder

<sup>1)</sup> M. L. PHILLIPS, l. c. S. 253.

<sup>2)</sup> H. MIETHING, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 18, S. 201. 1916.

<sup>3)</sup> Vgl. ds. Handb. Bd. XIX, S. 47.

<sup>4)</sup> H. E. IVES, E. J. KINGSBURY u. K. KARRER, l. c. S. 195.

<sup>5)</sup> H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 18, S. 725. 1905; Bd. 20, S. 593. 1906.

<sup>6)</sup> W. W. COBLENTZ, l. c. S. 247.

Ramiefasern. Die Strahlung der Oxydskelette kann nicht mit der kompakter Substanzen verglichen werden, da sich die Flächengröße eines losen Gewebes nur schwer angeben läßt, und da außerdem durch die Maschen Strahlung von dem dahinterliegenden Gewebe hindurchtritt. Ein Vergleich kann sich also nur auf die spektrale Verteilung beziehen.

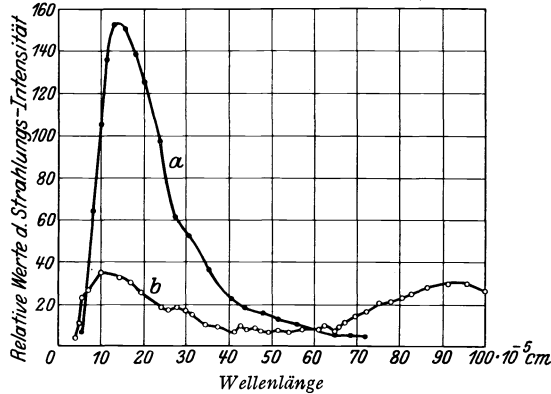


Abb. 79. Relative Werte der Strahlungsintensität eines Auerstrumpfes b (abzüglich Flammenstrahlung) und einer Auermassenschicht a im Ultrarot nach Messungen von COBLENTZ 1910 (der Maßstab von a ist ein Drittel des von b).

In Abb. 79 ist die von COBLENTZ<sup>1)</sup> gemessene Strahlung eines Auerstrumpfes im Ultrarot (die Strahlung der Flamme ist abgezogen) bei Erhitzung in einer Bunsenflamme und die einer auf einen Nernststift aufgetragenen Auermassenschicht (die Temperatur ist nicht gemessen, es ist nur angegeben, daß der spezifische

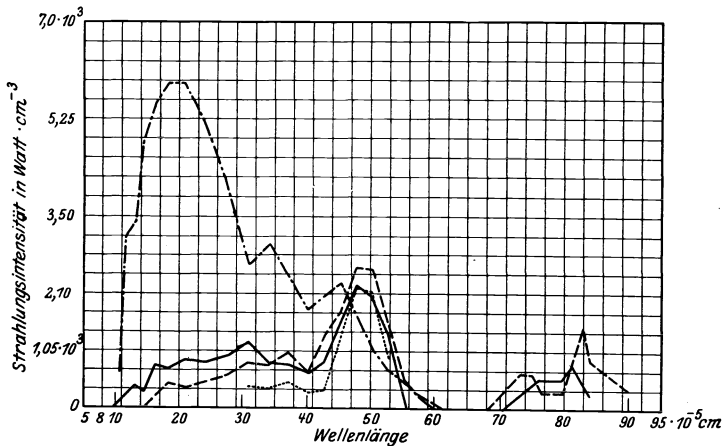


Abb. 80. Strahlungsintensität von in der Flamme erhitzten Oxydskeletten im Ultrarot nach Messungen von SCHMIDT-REPS 1924/25.

— Auermasse ( $T_s \text{ rot} = 1473^\circ \text{ abs.}$ ),      - - - Ceroyd ( $T_s \text{ rot} = 1313^\circ \text{ abs.}$ ),  
 - · - Thoroyd ( $T_s \text{ rot} = 1223^\circ \text{ abs.}$ ),      ····· Strahlung des Bunsenbrenners.

Verbrauch 1,5 Watt/HK betrug) wiedergegeben. Die Veränderung der Strahlung, die durch Ribbildung entsteht, wirkt sich, wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, ähnlich aus. Dies zeigt, wie auch schon in Ziff. 28 gesagt, daß im Auerstrumpf ein durchsichtiger Körper, in der Schicht aber eine pulverförmige Masse vorliegt. Zu diesem Schluß führt auch die Betrachtung der in Abb. 80 wiedergegebenen

<sup>1)</sup> W. W. COBLENTZ, l. c. S. 247.

Untersuchungen des Ultrarotspektrums von Oxydskeletten aus Thoroxyd mit 0,75 % Ceroxyd und aus Ceroxyd, die von SCHMIDT-REPS<sup>1)</sup> ausgeführt sind. (Strahlung der Strümpfe in der Flamme.) Thoroxyd und Auermasse zeigen Spektren wie durchsichtige Substanzen. Die Strahlung des undurchsichtigen reinen Ceroxyds ähnelt mehr der pulverförmiger Preßkörper. Ob auch Unterschiede bei den undurchsichtigen Oxyden, je nachdem ob dieselben niedergeschmolzen oder nur gepreßt sind, vorhanden sind, ist nicht klargestellt. Jedenfalls sind die Unterschiede im sichtbaren Spektralgebiet oberhalb des Temperaturintervalls, in dem Blau- und Rotglut auftrat, nicht so groß, daß wesentliche Änderungen des Leuchtdichtenverhältnisses für einzelne Wellenlängen von PHILLIPS<sup>2)</sup> beobachtet wurden.

Die Oberflächenbeschaffenheit sehr vieler Oxyde wird beim Hoherhitzen in der Flamme geändert; es tritt Verdampfung ein. Zum Beispiel weist PHILLIPS beim Uranoxyd auf das Rauwerden der Oberfläche hin.

Infolge der Verschiedenheiten der Struktur ist ein Vergleich zwischen den einzelnen Beobachtungen schwer vorzunehmen und erscheint nur möglich für Preßkörper, da diese eine in gewissen Grenzen definierte Struktur besitzen.

Die Eigenart der keramischen Herstellungsmethode, bei der die Verfestigung der aus Pulver gepreßten Körper lediglich durch eine Sinterung bei der Brenntemperatur eintritt, bedingt, daß die Korngrößen immer innerhalb gewisser Grenzen bleiben, unabhängig vom Material. Es sind stets feine und gröbere Körner gemischt vorhanden. Zum Beispiel wird beim Herstellen kleiner keramischer Körper aus Aluminiumoxyd, wie sie bei physikalischen Untersuchungen gebraucht werden, die Korngröße des Ausgangspulvers einer zur Herstellung geeigneten Mischung zwischen 0,005 und 0,25 mm liegen. Größere Körner würden keinen guten Zusammenhalt bei der Herstellung ergeben. Feinere würden beim Brennen infolge von sehr starker Sinterung zum Reißen der Stücke Veranlassung geben. Beim Brennen des keramischen Körpers tritt, wenn man vom Schmelzpunkt genügend weit entfernt bleibt und von vorher erhitztem Pulver ausgeht, keine wesentliche Veränderung der Korngrößen ein. Das ist der Grund, weshalb bei Untersuchungen mancher gut definierter Oxyde, wie Aluminium- und Thoroxyd als keramische Körper, übereinstimmende Ergebnisse von verschiedenen Beobachtern erzielt wurden.

**31. Untersuchungsmethoden der einzelnen Beobachter.** Es sei noch eine Zusammenstellung der Versuchsbedingungen bei den Untersuchungen der Strahlung der Nichtmetalle gegeben.

1. COBLENTZ<sup>3)</sup> maß die Intensität der langwelligen Strahlung mit einem Bolometer. Die Spektralbreite des Bolometers betrug bei  $2,8 \mu$  etwa  $0,14 \mu$ , bei  $4,3 \mu$  etwa  $0,09 \mu$ . Die Erhitzung der Substanz wurde bei den Körpern, die bei höherer Temperatur elektrisch leiten, durch JOULESCHE Wärme erreicht. Von den auch bei höherer Temperatur nichtleitenden Körpern wurden Schichten, deren Dicke bis zu 1,6 mm betrug, auf einen Nernststift aufgetragen und dann der Nernststift elektrisch erhitzt. Die Temperatur wurde nicht bestimmt. Durch diese Untersuchungen des ultraroten Spektrums ist die Lage einiger Emissionsbanden der untersuchten Körper bestimmt.

2. SCHAUM und WÜSTENFELD<sup>4)</sup> trugen dünne Schichten der Oxyde auf ein besonders geformtes Platinband auf. Das etwa 30 mm lange Band war nach

<sup>1)</sup> H. SCHMIDT-REPS, l. c. S. 192.

<sup>2)</sup> M. L. PHILLIPS, l. c. S. 253.

<sup>3)</sup> W. W. COBLENTZ, l. c. S. 247; Publ. Carnegie Inst. Wash. 1908, S. 97; Bull. Bureau of Stand. Bd. 4, S. 535. 1908; Bd. 5, S. 159. 1909; Bd. 7, S. 243. 1911.

<sup>4)</sup> K. SCHAUM u. H. WÜSTENFELD, l. c. S. 197.

der Mitte zu verengt, so daß dort seine Breite nur noch 1 mm betrug. Der bei Stromdurchgang auftretende Temperaturabfall wird durch diese Form des Bandes stark erhöht. Auf diese Streifen wurde auf die eine Hälfte bis zur Verengung die zu untersuchende Substanz aufgetragen, auf die andere eine Vergleichssubstanz, als solche wurde meistens Eisenoxyd verwandt. Infolge des Temperaturabfalles längs des Bandes zeigt sich bei dieser Anordnung die Änderung der Strahlung mit der Temperatur. Entwirft man ein Bild des Bandes auf den Spektroskopspalt, so entsteht ein Spektrum, in dem die Intensität je nach der Entfernung von der Bandmitte verschieden groß ist. Ein Teil der Spektren wurde photographiert. Es wurden ferner mit der gleichen Anordnung die Reflexions- und Absorptionsspektren untersucht. Von einer Temperaturbestimmung wurde bei diesen nur zur Orientierung unternommenen Untersuchungen abgesehen.

3. Elektrische Heizung auf leitender Unterlage verwandte auch PIRANI<sup>1)</sup>. Er setzte kleine Untersuchungsplättchen in ein Kohlerohr so ein, daß sie glatt abschlossen. Die Temperatur wurde pyrometrisch im Innern des Kohlerohres durch ein Loch, das sich etwa 1 cm vom Einsatzkörper entfernt im Kohlerohr befand, gemessen. Angenommen wird, daß Kohlerohr und Einsatzkörper gleiche wahre Temperatur haben.

4. MIETHING<sup>2)</sup> umgab Stäbe aus Aluminiumoxyd mit einer Platinbandspirale, die durch Stromdurchgang erwärmt wurde. Die Strahlung wurde auf der polierten Stirnseite des  $Al_2O_3$ -Stabes gemessen. Hier befand sich zur Temperaturbestimmung ein Loch.

5. PODSZUS<sup>3)</sup> heizte Röhrrchen<sup>4)</sup> aus dem Untersuchungsmaterial durch eine innen liegende Wolframbandspirale. Er bestimmte nur die schwarze Temperatur im Rot.

6. Auch FORSYTHE<sup>5)</sup> brachte sein Material in Röhrrchenform, aber er erhitzte es durch Gebläseflammen. Wahre Temperatur und Absorptionsvermögen suchte er durch Strahlungsmessungen an der Außenwand und in einem radialen Loch im Röhrrchen zu bestimmen.

7. NICHOLS und HOWES<sup>6)</sup> erhitzen gepreßte Pastillen in sauerstoffreichen Flammen und stellten durch Pyrometermessungen die Helligkeit in den einzelnen Bereichen des sichtbaren Gebietes fest. Um den gemessenen schwarzen Temperaturen die wahre Temperatur zuzuordnen zu können, brachten sie auf eine Stelle Uranoxyd und nahmen die an dieser Stelle gemessene schwarze Temperatur als wahre Temperatur des Versuchskörpers an (näheres Ziff. 4).

8. NICHOLS und WILBER<sup>7)</sup> trugen die Oxyde auf einen kleinen Kupferblock auf, den sie in der Wasserstoffflamme erhitzen. Die Temperatur des Kupferblocks maßen sie mit einem Thermoelement.

9. MALLORY<sup>8)</sup> brachte Erbiumoxyd in ein kleines oben offenes Quarzkästchen, das er in der Gebläseflamme erhitze. Die Temperatur maß er mit einem in das Innere des Kästchens eingeführten Thermoelement, die Strahlung untersuchte er spektralphotometrisch.

<sup>1)</sup> M. PIRANI, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 19. 1911.

<sup>2)</sup> H. MIETHING, l. c. S. 256.

<sup>3)</sup> F. PODSZUS, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 212. 1923.

<sup>4)</sup> Über die Herstellung dieser Röhrrchen siehe: E. PODSZUS, ZS. f. angew. Chem. Bd. 30, S. 17. 1917.

<sup>5)</sup> W. R. FORSYTHE, Phys. Rev. Bd. 20, S. 101. 1922; Bd. 25, S. 252. 1925; Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 16, S. 307. 1918.

<sup>6)</sup> E. L. NICHOLS u. H. L. HOWES, l. c. S. 245.

<sup>7)</sup> E. L. NICHOLS u. D. T. WILBER, Phys. Rev. Bd. 17, S. 453. 1921.

<sup>8)</sup> W. S. MALLORY, l. c. S. 196.

10. IVES, KINGSBURY und KARRER<sup>1)</sup> stellten von den Substanzen durch Tränken von kunstseidenen Auerstrumpfgeweben Oxydskelette her. Die Form des Gewebes zeigt Abb. 78. Dieses Gewebe wurde auf einem Auerbrenner erhitzt. Alle Messungen sind auf den Strumpf, also auf ein mit Poren versehenes Gewebe, bezogen. Es geht bei den Messungen nicht nur die Strahlung der Vorder-, sondern auch der Rückwand des Strumpfes ein. Die Messungen enthalten außerdem die Summe der Strahlungen von Flamme und Gewebe. Infolge dieser Anordnung ergeben sich nur relative Werte. Da die Untersuchungen sich jedoch auf eine große Anzahl von Substanzen beziehen, so geben die Ergebnisse ein abgerundetes Bild. Die Gesamtstrahlung wurde an einem in  $\frac{1}{3}$  Höhe, vom unteren Strumpfrande gerechnet, gelegenen Stück bestimmt. Für die Messung der Lichtstrahlung, die mittels Radiometer und Lichtfilter bestimmt wurde, mußte die Strahlung des gesamten Strumpfes verwendet werden. Die Intensitätsverteilung im sichtbaren Gebiet wurde an der Strumpfseite mittels Spektralphotometer gemessen. Zur Bestimmung der Strahlungsintensität im Ultrarot wurde wieder die Strahlung der mittleren Teile benutzt, zur Messung wurde ein HILGER-Ultrarotspektrometer verwandt. Durch Messung mit Thermoelementen wurde die wahre Temperatur ermittelt.

11. Auch RUBENS<sup>2)</sup> hat einen Auerstrumpf, der aber aus einem anderen Gewebe bestand, in ähnlicher Weise untersucht. Die spektrale Strahlung von  $4,5$  bis  $179 \cdot 10^{-5}$  cm untersuchte er mit einem Spiegelspektrometer; die Temperatur bestimmte er an der heißesten Zone mit einem Pyrometer; die Zuordnung der wahren Temperatur erfolgte unter der Annahme, daß der Auerstrumpf im Blauen fast schwarz strahlt. In anderen Fällen bestimmte er das Reflexionsvermögen und berechnete aus dem daraus ermittelten Absorptionsvermögen (Schätzung der Durchlässigkeit des Gewebes durch Vergleich mit einem Gipsfaden) und der schwarzen Temperatur die wahre Temperatur des Auerstrumpfes.

12. SCHMIDT-REPS<sup>3)</sup> und SKAUPY<sup>4)</sup> bestimmten die Strahlung für das sichtbare und ultrarote Gebiet von  $5,7-92 \cdot 10^{-5}$  cm. Die schwarze Temperatur im Rot wurde mittels Pyrometer gemessen und für die undurchsichtigen Substanzen an rauhen Oberflächen das Reflexionsvermögen bestimmt; aus diesen Daten wurde die wahre Temperatur errechnet. Bei durchsichtigen Körpern wurde nur die schwarze Temperatur bestimmt. Von den Substanzen wurden meistens Preßkörper aus feinkörnigem Pulver hergestellt. Von einzelnen wurden ferner klare Schmelzen untersucht. Die Erhitzung geschah in der Leuchtgas-Luft- oder Leuchtgas-Sauerstofflampe oder im Knallgasgebläse. Die Auflösung des zur Messung der ultraroten Strahlung benutzten RUBENSSchen Spiegelspektrometers war, wie schon erwähnt (Ziff. 26), in den einzelnen Gebieten gering, so daß ein Mittelwert über einen ziemlich großen Wellenlängenbereich gemessen wurde; Strukturfeinheiten im Emissionsspektrum sind folglich nicht erfaßt. Die Spaltbreite in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt Abb. 53.

13. Die Untersuchungen von PHILLIPS<sup>5)</sup> an Oxyden wurden im sichtbaren Gebiet ausgeführt. Die Erhitzung geschah in einer Leuchtgas-Luft- oder Sauerstofflampe. Der Temperaturbereich war für die im Rot gemessene schwarze Temperatur  $1400$  bis  $2000^\circ$  abs. Ferner wurde die Strahlung, die bei Erhitzung durch Kathodenstrahlbombardement entsteht, untersucht. Gemessen wurde

<sup>1)</sup> H. E. IVES, E. J. KINGSBURY u. K. KARRER, I. c. S. 195.

<sup>2)</sup> H. RUBENS, I. c. S. 256.

<sup>3)</sup> H. SCHMIDT-REPS, I. c. S. 192.

<sup>4)</sup> F. SKAUPY, I. c. S. 192.

<sup>5)</sup> M. L. PHILLIPS, I. c. S. 253.



die schwarze Temperatur für zwei Wellenlängen  $6,65 \cdot 10^{-5}$  cm und  $4,67 \cdot 10^{-5}$  cm, außerdem die Leuchtdichte durch Messung der schwarzen Temperatur bei der Wellenlänge, die der wirksamen Wellenlänge des Auges entspricht. Die Oxyde wurden im aktiven Teil der Flamme erwärmt. Die Substanz wurde in möglichst reinem Zustande verwendet und entweder aus dem Pulver durch hohen Druck Preßstäbe hergestellt oder daraus Pastillen geschmolzen.

**32. Ergebnisse der Strahlungsmessungen an Oxyden.** Um eine kurze übersichtliche Darstellung zu geben, ist Tabellenform gewählt. Es ist in Tabelle 14 über die in Flammen auftretende Lumineszenzerscheinung berichtet. In Tabelle 16 sind die Untersuchungen über Oxyde in Skelettform wiedergegeben. Das Emis-

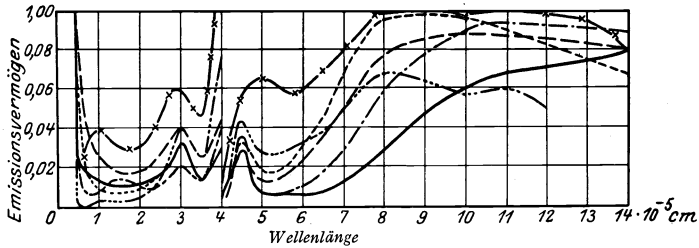


Abb. 81. Emissionsvermögen von Oxydskeletten in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918.

— Thoroxyd,                      - - - - - Magnesiumoxyd,                      - - - - - Berylliumoxyd,  
 - - - - - Zirkonoxoyd,                      - - - - - Aluminiumoxyd,                      - x - x - Siliziumoxyd.

sionsvermögen der von IVES, KINGSBURY und KARRER<sup>1)</sup> untersuchten Oxydskelette ist in Abb. 81 dargestellt. In Tabelle 17 ist über Oxydskelette aus Thoroxyd mit Beimengungen berichtet. Endlich gibt Tabelle 15 Untersuchungen über die Strahlung von Oxyden in kompakter Form.

Tabelle 14. Strahlung von Oxyden in der Wasserstoffflamme (Lumineszenzerscheinungen).

Substanz	Beobachter	Erhitzungsart	Ungefährer Temperaturbereich Grad abs.	Glüherscheinungen	Bemerkungen
Aluminiumoxyd	NICHOLS u. WILBER 1921	Wasserstoffflamme	350—950 (Thermoelement)	Blaßgrünes Leuchten; rötlich, blaugrün und weiß strahlende Stellen	
	NICHOLS u. HOWES 1922	Wasserstoff-Sauerstoffgebläse	950—1400 (an Uranoxyd gemessen)	Starke Blauglut, mit steigender Temperatur rasch abnehmend	
Synthet. Rubin	NICHOLS u. WILBER 1921	Wasserstoffflamme	—	Grünes Leuchten	rote Kathodolumineszenz
	NICHOLS u. HOWES 1929	Wasserstoffflamme	ca. 1300° (an Uranoxyd gemessen) ca. 900—1050	Starke Strahlung im Blau und Grün 21 Banden auf kontinuierlichem Untergrund zwischen 0,426 und 0,760	
Synthet. Saphir	NICHOLS u. HOWES 1929	Wasserstoffflamme	—	Grünes Leuchten	rote Kathodolumineszenz
Berylliumoxyd	NICHOLS u. HOWES 1922	Wasserstoff-Sauerstoffgebläse	950—1400 (an Uranoxyd gemessen)	Blauglut; mit steigender Temperatur rasch abnehmend	

<sup>1)</sup> H. E. IVES, E. J. KINGSBURY u. K. KARRER, l. c. S. 195.

Tabelle 14. Fortsetzung.

Substanz	Beobachter	Erhitzungsart	Ungefäher Temperaturbereich Grad abs.	Glüherscheinungen	Bemerkungen
Calciumoxyd	NICHOLS u. WILBER 1921	Wasserstoffflamme	bis 950 (Thermoelement)	Starke Gelbglut	bei Verunreinigung mit Wismut blaugrüne Lumineszenz
	NICHOLS u. HOWES 1922	Wasserstoff-Sauerstoffgebläse	950—1400 (an Uranoxyd)	Blauglut; mit steigender Temperatur rasch abnehmend	
Calciumsulfid	NICHOLS u. WILBER 1921	Wasserstoffflamme	330—600 (Thermoelement)	Blaugrünes Leuchten	
Calciumfluorid	dgl.	dgl.	330—580 (Thermoelement)	Gelbgrünes Leuchten	
Ceroxyd	NICHOLS u. HOWES 1922	dgl.	1000—1650 (an Uranoxyd)	Starkes Rot- und Grün-Leuchten, zum Max. (bei 1100° abs., an Uranoxyd) ansteigend, dann abfallend; Grün vorherrschend; keine Blauglut	
Erbiumoxyd	dgl.	dgl.	950—1700 (an Uranoxyd)	Blauglut, bei höherer Temp. Grünglut	Spektrale Verteilung der Emission in absoluten Werten in Abb. 49 bei 1313° abs. (mit Thermoelement gem.) siehe Samariumoxyd
	MALLORY 1919	In Quarzkasten über Wasserstoffflamme	1) 870 2) 910 3) 1270 4) 1400 (Thermoelement)	1) Schwaches gelbgrünes Leuchten. 2) Auftreten einer Bande im Rot. 3) Hervortreten des kontinuierlichen Spektrums. 4) Die Banden treten zurück gegenüber dem kontinuierlichen Spektrum. Emissionsbanden bei 0,420, 0,460, 0,495, 0,525, 0,545, 0,655 $\mu$	
Gadoliumoxyd					
Galliumoxyd	NICHOLS u. HOWES 1922	Wasserstoff-Sauerstoffgebläse	1000—1450 (an Uranoxyd)	Starkes Rot-, Grün- und Blau-Leuchten; bei tiefer Temp. Blau vorherrschend, bei höherer Temp. Grün	
Germaniumoxyd	NICHOLS Acad. 1923	dgl.	1050 1500 (an Uranoxyd?)	Schwache Blauglut } Banden Rotglut (wie TiO <sub>2</sub> in red. Zone) } bei 0,625, 0,520, 0,450 $\mu$ bei höherer Temp. schwarz strahlend	Luminiszenzerscheinungen von der Art der Vorbehandlung abhängig
	NICHOLS Acad. 1923	Wasserstoffflamme	—	Schwaches blaugrünes Leuchten; bei höherer Temp. rötlich	
Magnesiumoxyd	NICHOLS u. WILBER 1921	dgl.	350—950 (Thermoelement)	Intensives weißes Leuchten	
	NICHOLS u. HOWES 1922	Wasserstoff-Sauerstoffgebläse	950—1400 (an Uranoxyd)	Blauglut, mit steigender Temp. rasch abnehmend	
Neodymoxyd	NICHOLS u. HOWES 1922 und NICHOLS Acad. 1925	dgl.	1000—1300 (an Uranoxyd)	Bei tiefer Temp. Banden bei 0,660, 0,615, 0,570, 0,550, 0,525 $\mu$ ; bei höherer Temp. schwarz strahlend	

Tabelle 14. Fortsetzung.

Substanz	Beobachter	Erhitzungsart	Ungefäher Temperaturbereich Grad abs.	Glüherscheinungen	Bemerkungen
Nioboxyd	NICHOLS u. HOWES 1922	dgl.	750—1300 (an Uranoxyd)	Starkes Rot-, Grün- und Blau- Leuchten; bei tiefer Temp. blau extrem stark	Verunreinigt mit Tantaloxyn Spektrale Verteilung Abb. 48
	NICHOLS, Rev. 1925	Wasserstoff- flamme	900—1300 (an Uranoxyd)	In der aktiven Flammen- zone: starkes blaugrünes Leuchten, plötzlich einsetzend, rasch abnehmend. Mehrere überlagerte Banden bei 0,483, 0,520, 0,550, 0,575, 0,620, 0,675 $\mu$ In der reduzierenden Zone: nur Temperaturstrahlung	
Praseodym- oxyd	NICHOLS u. HOWES 1922	Wasserstoff- Sauerstoff- gebläse	1000—1600 (an Uranoxyd)	Zwei breite Banden im Blau- grün und im Rot; bei höherer Temp. starkes Überwiegen des Rot. Emissionsmax. bei 1250° abs. (an Uranoxyd)	
Samari- umoxyd } Gadolini- umoxyd }	NICHOLS u. HOWES 1922	dgl.	1000—1550 (an Uranoxyd)	Bei tiefer Temp. Blauglut; bei höherer Temp. Grünglut	
Silizium- dioxyd		NICHOLS u. WILBER 1921	Wasserstoff- flamme	350—650 (Thermoelement)	Weißliches Leuchten
	NICHOLS u. HOWES 1922	Wasserstoff- Sauerstoff- gebläse	950—1400 (an Uranoxyd)	Blauglut, bei höherer Temp. verschwindend	
Titan- oxyd	NICHOLS, Phys. Rev. 1923	Wasserstoff- Sauerstoff- flamme	950—1500 (an Uranoxyd)	In der aktiven Flammen- zone: rotes, grünes und be- sonders blaues Leuchten; bei hoher Temp. schwarz strahlend In der reduzierenden Zone: Leuchten über das ganze Spektrum, bes. im Rot; Max. bei 1250° abs. (an Uranoxyd); bei höherer Temp. schwarz strahlend	Verhältnisse der Strah- lung in der oxyd. und der reduz. Zone $E_0/E_R$ in der Abb. 70
		Wasserstoff- flamme		Leuchten: erst blau-grau (schwach), dann rot (stark), dann gelb (stark); Max. bei 1050° abs. (an Uranoxyd)	
		Kathoden- strahlen		Blaue Fluoreszenz; drei über- lagerte Banden bei 0,625, 0,550, 0,475 $\mu$	
Zinkoxyd	NICHOLS u. WILBER 1921	Wasserstoff- flamme	840—980 980—1220 (Thermoelement)	Tiefe Rotglut Starke Blau-Grünglut	
Zink- sulfid	dgl.	dgl.	300—400	Gelbes Leuchten Blaugrünes Leuchten	
			500—850 (Thermoelement)		
Zirkon- oxyd	dgl.	dgl.	350—650 700—1000 (Thermoelement)	Blaugrünes Leuchten Rotes Leuchten (noch geringe Temp.-Strahlung)	
			NICHOLS u. HOWES 1922	Wasserstoff- Sauerstoff- gebläse	950—1400 (an Uranoxyd)

Tabelle 15. Die Strahlung von Oxyden in kompakter Form.

Substanz	Beobachter	Erhitzungsart	Wahre Temp. Grad abs.	Strahlungseigenschaften	Bemerkungen
Aluminiumoxyd <sup>1)</sup> <sup>2)</sup> (vgl. Rubin und Saphir)	COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 Bull. Bur. Stand. 1908 Jahrb. f. Radioakt. 1910	elektr.	Rotglut- Weißglut	Maxima bei 0,7; 1,4; 2,0; 3,1; 4,7; 5,2; 7,5 $\mu$	Die stärksten Banden bei 1,4 und 4,7 $\mu$ treten bei stei- gender Temperatur stär- ker hervor
	SCHMIDT-REPS 1924 " " 1925	Knallgas- gebläse	1770—2270	Verschiedene Maxima im Rot und Ultra- rot Abb. 4	Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Haupt- maximum bei 4,8 $\mu$ nach 5,2 $\mu$ und wird schärfer
	PIRANI 1911 MIETHING 1916	elektr. elektr.	1070—1670 1200—1600	für $\lambda = 0,65 \mu$ , $e_\lambda = 0,11$ Emiss.-Verm. im Rot und Grün konstant, 0,11—0,12 im Grün $e_\lambda = 0,20$	
	PIRANI u. CONRAD 1924	elektr.	2350 1100—1600	für $\lambda = 0,65 \mu$ ; $e_\lambda = 0,14 \pm 0,05$ $\lambda = 0,55 \mu$ ; $e_\lambda = 0,18 \pm 0,05$	
	PHILLIPS 1928	Gas-Luft- gebläse	1400—1700 ( $T_s$ , rot)	Mit steigender Temp. Abnahme des rela- tiven*) Emissions-Vermögens im Blau und der rel. Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet (von 6,3 auf 3,2 bzw. 2,2 auf 0,8)	Geringer Anstieg des Emis- sionsvermögens mit der Temperatur Abb. 72
	" 1928	Gas-Sauerstoff- gebläse	1400—2000 ( $T_s$ , rot)	Mit steigender Temp. Zunahme des rela- tiven*) Emissions-Vermögens im Blau und der rel. Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet (von 2,8 auf 3,5 bzw. 1,8 auf 2,3)	Abb. 72
	" 1928	Kathoden- strahlen	1400—1900 ( $T_s$ , rot)	Relatives*) Emissions-Vermögen im Blau etwa 7—8, relative Leuchtdichte im sicht- baren Gebiet etwa 2—3	Abb. 72
	COBLENTZ 1910 SCHMIDT-REPS 1924 " " 1925	elektr. Gas-Sauerstoff- gebläse	Glüh-temp. 1820—2160	Starkes Strahlungsmaximum bei 1,5 $\mu$ Anstieg des Emiss.-Verm. bei größeren Wellenlängen (Min. bei 1,2; 8,7 $\mu$ . Max. bei 5,0 $\mu$ )	Abb. 79 Abb. 69
	SCHAUM u. WÜSTENFELD 1911 PODSZUS 1923	elektr. elektr.	Glüh- temperatur 1590—1980 ( $T_s$ , rot)	Hohes Emiss.-Verm. im sichtbaren Geb. (Ausnahme Rot), im Ultrarot gering Rot-Emissions-Verm. der Auermasse bei gleicher Gesamtstrahlung etwa doppelt so groß als die von Thoroxyd	
	PHILLIPS 1928	Luft-Sauer- stoffgebläse	1400—2000 ( $T_s$ , rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau erst etwa drei dann zwei; relative Leucht- dichte im sichtbaren Gebiet etwa zwei.	
Auermasse <sup>1)</sup> <sup>3)</sup> (ThO <sub>2</sub> + 1% CeO <sub>2</sub> (vgl. ThO <sub>2</sub> und CeO <sub>2</sub> ))					

Berylliumoxyd <sup>1)</sup> 2)	COBLENTZ Bull. Bur. Stand. 1908 Carnegie Inst. 1908 SCHMIDT-REPS 1924 TOLKSDORF 1928	elektr. Gas-Sauerstoff- gebläse	Glüh- temperatur 1900—1980 300	Zwei breite Banden bei 3,5 und 5 $\mu$ Banden im Ultrarot Banden bei 2,80—3,15; 4,00; 6,40; 7,15; 8,18; 10,5—14,0 $\mu$	Banden bleib. bei Tempera- tursteig. scharf Abb. 52 Banden darstellbar als Kom- binationsschwingungen von 3 Grundschwingun- gen. Abb. 51, Absorptions- messungen Abb. 76
Calciumoxyd <sup>3)</sup>	PHILLIPS 1928	Gas-Luft- gebläse	1400—1700 ( $T_s$ , rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau etwa gleich eins, relative Leuchtdichte im sicht- baren Gebiet von 2,4 auf 1,7 fallend	Abb. 76
	„ 1928	Gas-Sauerstoff- gebläse	1400—2000 ( $T_s$ , rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau von 3 auf 4 ansteigend, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet beinahe konstant gleich 2	
	„ 1928	Kathoden- strahlen elektr.	1400—2000 ( $T_s$ , rot) Glüh- temperatur	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau von 10 auf 6,5, relative Leuchtdichte im sicht- baren Gebiet von 2 auf 0,5 abfallend Starke Banden bei 2,8; 4,75; 8,0 $\mu$ ; schwache Banden bei 2,4; 3,3; 4,0 $\mu$	
Ceroxyd <sup>1)</sup> 2) 4) (vgl. Auermasse)	COBLENTZ Bull. Bur. Stand. 1908 Carnegie Inst. 1908 SCHMIDT-REPS 1924	Knallgas- gebläse	1870—1930 ( $T_s$ , rot)	Steiles Strahlungsmaximum zwischen 1 und 2 $\mu$ . Einzelmax. bei 0,73; 1,2; 1,3; 1,7; 3,7; 4,8; 5,5; 7,1 $\mu$ . Strahlungsintensität im langwelligeren Ultrarot stark abfallend	Bei höherer Temp. verfla- chen sich die langwelligeren Max., die beiden kurzwel- ligen treten stärker hervor Absorptionsmessungen
	TOLKSDORF 1928	—	300	Eine starke Bande bei 22,05 $\mu$ (Grund- schwingung); eine schwache Bande bei 9,75 $\mu$ (1. Oberschwingung)	
	COBLENTZ Bull. Bur. Stand. 1908 Carnegie Inst. 1908 SCHMIDT-REPS 1924 „ „ 1925	elektr. Gas-Sauerstoff- gebläse	Glüh- temperatur 1600—1810	Starkes Strahlungsmaxima bei 2—3 $\mu$ ; kleines Max. bei 4,4 und 7,5 $\mu$	
SCHAUM u. WÜSTENFELD 1911	elektr.	Glüh- temperatur	Banden bei 1,6; 3,8; 5,0; 7,0 $\mu$	Reines weißes Oxyd. Abb. 73	
PHILLIPS 1928	Gas-Luft- gebläse	1400—1500 ( $T_s$ , rot)	Starkes Emiss.-Verm. im Sichtbaren, ge- ringes im Ultraroten; bei Temp.-Steige- rung Anwachsen des Emiss.-Verm. im Rot Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau etwa gleich 1		

\*) Der Ausdruck „relativ“ soll darauf hinweisen, daß auf die im Rot gemessene schwarze Temperatur anstatt auf die wahre bezogen ist.

Tabelle 15. (Fortsetzung.)

Substanz	Beobachter	Erhitzungsart	Wahre Temp. Grad abs.	Strahlungseigenschaften	Bemerkungen
Cerioxid <sup>1) 2) 4)</sup>	PHILLIPS 1928	Gas-Sauerstoff- gebläse	1400—2000 ( $T_s$ rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau von 1,5 bis 1,0 abnehmend, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet etwa 1,3	Abb. 73
Chromoxyd	" 1928	Kathodenstrahlen	1400—1700 ( $T_s$ rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau etwa 3,2, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet etwa 1,8	Abb. 73
Chromoxyd (vgl. Rubin)	COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 PIRANI u. CONRAD 1924	elektr. Gebläse	Glüh- temperatur 300—1400	Flaches Min. des Emiss.-Verm. bei 3,2 $\mu$ ; Max. bei etwa 5 $\mu$	
Eisenoxyd	SCHMIDT-REPS 1924 " 1925 " COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 H. SCHMIDT u. FURTH- MANN 1928 E. SCHMIDT 1927 " 1927 " 1927 " COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 Bull. Bur. Stand. 1908 SCHMIDT-REPS 1924	Gebläse elektr. elektr. — — — elektr.	1420—1870 Glüh- temperatur 400 800 296 297 297 Glüh- temperatur 2140—2340	$\epsilon_\lambda$ für $\lambda = 0,55 \mu$ von 0,87 auf 0,89 steigend Max. bei 1,0; 1,2; 1,6; 3,7; 4,8; 6,1; 7,1 $\mu$ Flaches Min. des Emiss.-Verm. bei 3,2 $\mu$ Gesamtemissions-Vermögen 0,78 " 0,82 Gesamtemissions-Vermögen 0,819 " 0,802 " 0,819 Strahlungsmax. bei 2,0; 2,85; 3,2—4,1; 5,0; 7,5 $\mu$ Banden im Rot und Ultrarot	Banden verschwinden nicht bei steigender Temp. Gußeisen, Gußhaut rau Oxydiertes Stahlblech, rau " " glatt Bande bei 2,85 $\mu$ scharf
Erbiumoxyd <sup>1) 2) 5)</sup>	SCHAUM u. WÜSTENFELD 1911 PHILLIPS 1928	Knallgas- gebläse elektr.	Glüh- temperatur 1400—2000 ( $T_s$ rot)	Starke Banden (im Sichtbaren) auf kontinuierlichem Hintergrund Relatives*) Emissions-Vermögen im Blau etwa 1,6, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet von 2,8 auf 1,4 abfallend Gesamtemissions-Vermögen 0,778 Max. des Emiss.-Verm. bei etwa 6,5 $\mu$	Abb. 54
Kupferoxyd	E. SCHMIDT, 1927	Gas-Sauerstoff- gebläse	298	Relatives*) Emissions-Vermögen im Blau und relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet etwas größer als 1	
Lanthanoxyd <sup>1)</sup>	ROSENTHAL 1899 PHILLIPS 1928	Gas-Sauerstoff- gebläse	400 1400—2000 ( $T_s$ rot)	Banden im Rot und Ultrarot	
Magnesiumoxyd <sup>1) 2)</sup>	SCHMIDT-REPS 1924	Knallgas- gebläse	1770—2270	Absorptionsmax. bei 3,85; 7,65; 14,2 $\mu$	Banden treten bei steigender Temp. stärker hervor (bei 4,6 $\mu$ ). Absorptionsmess.; Abb. 50
	TOLKSDORF 1928	—	300		

Magnesiumoxyd	PHILLIPS 1928	Gas-Luft- gebläse	1400—1700 ( $T_s$ rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau für alle Temperaturen 3, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet erst $< 1$ , dann $> 1$	Abb. 75
	„ 1928	Gas-Sauerstoff- gebläse	1400—2000 ( $T_s$ rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau bei 1500° $T_s$ (rot) 8, mit steigenden Tem- peraturen abnehmend; relative Leucht- dichte im sichtbaren Gebiet bei tieferen Temperaturen 4, zuletzt 2	Abb. 75
	„ 1928	Kathoden- strahlen	1400—1900 ( $T_s$ rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau etwa 10, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet etwa 3	
	HENNING u. HEUSE 1923	Bunsenflamme	1420	Emiss.-Verm. im Sichtbaren etwa 0,02; im Ultrarot 0,04 für $\lambda < 2,8 \mu$ ; 0,08 für $2,8 < \lambda < 4 \mu$ ; 0,38 für $4 < \lambda < 8 \mu$ ; 0,32 für $\lambda > 8 \mu$ ; Gesamtmiss.-Verm. 0,15 für $\lambda = 0,65 \mu$ ; $e_\lambda = 0,06$ bis 0,10	
Neodymoxyd <sup>2)</sup>	PIRANI 1911 COBLENTZ, Bull. Bur. Stand. 1908	elektr. elektr.	1070—1570 Glüh- temperatur	Starke Banden (im Sichtbaren) auf kon- tinuierlichem Hintergrund	
	SCHAUM u. WÜSTENFELD 1911	elektr.	Glüh- temperatur	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau und relative Leuchtdichte im sichtbaren Ge- biet etwas größer als 1	
	PHILLIPS 1928	Gas-Sauerstoff- gebläse	1400—2000 ( $T_s$ rot)	Das Strahlungsmax. zwischen 0,52 und 0,57 $\mu$ flacht sich mit steigender Temp. stark ab	
Nernststift <sup>6)</sup>	KURLBAUM u. GÜNTHER- SCHULZE 1903	elektr.	1363—1707	Banden bei etwa 1,7; 2,8; 5,5 $\mu$ ;	
	COBLENTZ 1910	elektr.	Rotglut- Gelbgut	Bande bei 2,8 $\mu$ verflacht, Banden bei 1,7 und 5,5 $\mu$ werden ausgeprägter; die Max. verschieben sich nach kurzen Wellenlängen	
		„	1800 2350	Banden bei 2,6 und 5,4 $\mu$ Banden bei 2,5 $\mu$	Wahre Temp. aus schwarzer berechnet nach $A_\lambda$ -Werte- ten von WIEGAND usf.
	WIEGAND 1924	elektr.	1381 1869 2083 2480	$T$ Emiss.-Verm. im Rot Gesamt-Emiss.-Verm. ( $\mu = 0,65 \mu$ ) 1381 0,20 0,16 1869 0,56 0,36 2083 0,69 0,49 2480 0,80 0,73	Mittelwerte für verschied. Stifte. Abb. 45
Rubin <sup>2)</sup> (vgl. $Al_2O_3$ und $Cr_2O_3$ )	SCHMIDT-REPS 1924, 1925 SKAUFY 1927	Gas-Sauerstoff- und Knallgas- gebläse	> 2073	Strahlungsmax. bei 0,69; 0,73; 0,91; 4,1 bis 5,2; 6,9—7,2 $\mu$	Die kurzwelligen Max. treten erst bei höherer Temp. hervor. Die anderen Ban- den verbreitern sich Abb. 4

\*) Der Ausdruck „relativ“ soll darauf hinweisen, daß auf die im Rot gemessene schwarze Temperatur anstatt auf die wahre bezogen ist.

Tabelle 15. (Fortsetzung.)

Substanz	Beobachter	Erhitzungsart	Wahre Temp. Grad abs.	Strahlungseigenschaften	Bemerkungen
Rubin	HENNING u. HEUSE 1923	—	173	Absorptionslinien bei 0,469; 0,476; 0,586; 0,594	Absorptionslin. verschwinden bei etwa 300—320°
		Bunsenflamme	300	Starkes Absorptionsmax. bei 0,54 $\mu$ , schwaches bei 0,64 $\mu$	Abb. 2 u. 57
Saphir <sup>2)</sup> (vgl. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	SCHMIDT-REPS 1924 SKAUPY 1927	Bunsenflamme	1370	Breite Absorptionsbande (Max. bei 0,58 $\mu$ ); fast grau strahlend im Sichtbaren; kräftige Banden zwischen 4 und 8 $\mu$ ; Gesamtemiss.-Verm. etwa 0,2	
	HENNING u. HEUSE 1923	Gas-Sauerstoffgebläse Bunsenflamme	>2073	Breite Bande bei 4,5 $\mu$ ; kleines Max. bei 7 $\mu$	
Siliziumdioxid <sup>2)</sup>	COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 Bull. Bur. Stand. 1908	elektr.	173—1370	Keine Absorptionsbanden im Sichtbaren. Ultrarotstrahlung und Gesamtemission wie Rubin	Abb. 5 Quarzglas durchsichtig Abb. 5
	SCHMIDT-REPS 1924 SKAUPY 1927	Knallgasgebläse "	Glüh- temperatur	Banden bei 2,2; 2,83; 3,7; 4,4; 5,3 $\mu$	
Thoroxyd <sup>1)</sup> (vgl. Auermasse)	COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 Bull. Bur. Stand. 1908	elektr.	1520	Verschiedene Banden im Ultrarot	Kieselsäure, gepreßte Stäbe Abb. 5
	SCHMIDT-REPS 1924 " 1925	Knallgasgebläse elektr.	etwa 1400—1500	Sehr geringe Strahlung im Sichtbaren und nahen Ultrarot; starkes Max. bei 4,9 $\mu$ , kleines Max. bei 7,2 $\mu$	
	SCHAUM u. WÜSTENFELD 1911	elektr.	Glüh- temperatur	Geringe Strahlung, keine Banden	Max. verflachen sich mit steigender Temp. Abb. 69
	PIRANI 1911	Knallgasgebläse elektr.	1800—2200	Verschiedene Banden im Ultrarot	
	MIETHING 1916	elektr.	Glüh- temperatur	Geringe Strahlung, auch bei hoher Temp.; relativ am schwächsten im Rot für $\lambda = 0,65 \mu$ ; $e_\lambda = 0,14$ bis 0,08	Abnahme von $A_\lambda$ mit steigender Temperatur
	BURGESS u. LE CHATELIER 1912	elektr.	Glüh- temperatur	für $\lambda = 0,65 \mu$ ; $e_\lambda = 0,09$ bis 0,13 für $\lambda = 0,54 \mu$ ; $e_\lambda = 0,09$ bis 0,15 für $\lambda = 0,6$ bis 0,7 $\mu$ ; $e_\lambda = 0,07$ bis 0,13	
	FORSYTHE 1928	Gas-Luftgebläse	Glüh- temperatur 1500—1900	Rot-Emiss.-Verm. sinkt mit steigender Temp. von 0,35 auf 0,18; im Grün von 0,37 auf 0,23; im Blau von 0,35 auf 0,15	Vgl. Ziff. 4b



Titanoxyd <sup>2)</sup>	FORSYTHE 1928	Gas-Sauerstoff- gebläse	1400—2200	Emiss.-Verm. im Rot konstant 0,39; im Grün Abnahme von 0,42 auf 0,39; im Blau von 0,52 auf 0,42	Abb. 71
	PHILLIPS 1928	Gas-Luft- gebläse	1400—1700 ( $T_s$ , rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau etwa 1,5, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet etwa 1,5 bis 1,7	Abb. 71
	„ 1928	Gas-Sauerstoff- gebläse	1400—2000 ( $T_s$ , rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau mit steigender Temp. von 3 auf 1,6 abfallend, relative Leuchtdichte im sichtbaren Ge- biet von 2,2 auf 1,4	Abb. 71
Uranoxyd <sup>1)</sup> (orange)	„ 1928	Kathoden- strahlen	1400—2000	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau beinahe konstant 3, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet beinahe konstant 1,3	Rutil; wenig durchsichtig
	COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 Bull. Bur. Stand. 1908	elektr.	ca. 1300	Geringe Strahlung; Max. bei 2,4; 3,2; 5,5; 7,0 $\mu$	Preßkörper. Abb. 5
	SCHMIDT-REPS 1924 SKAUPY 1927	Gas-Sauerstoff- gebläse	1180 ( $T_s$ , rot) 1205 ( $T_s$ , rot)	Strahlungsmax. bei 1,6; 2,1; 3,6; 5,0; 7,2 $\mu$	Rutil, undurchsichtiger Kristall.
Uranoxyduloxyd	SCHAUM u. WÜSTENFELD 1911	„ elektr. (auf Pt-Blech)	Glüh- temperatur	Strahlungsmax. bei 1,6; 2,1; 3,6; 5,0; 7,2 $\mu$	Anatas, durchsichtig Abb. 5
	COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 WIEGAND 1924	elektr. elektr.	Glüh- temperatur 1380	Geringe Strahlung im nahen Ultrarot. Kleine Max. bei 3,9; 4,6; 5,0; 7,2 $\mu$	Leitfähigkeit mit steigender Temp. schnell zunehmend
	PHILLIPS 1928	Gas-Luft- und Gas-Sauerstoff- gebläse	1450—2000	Zwei Absorptionstreifen im Grün, bei steigender Temp. verschwindend. Bei 0,72 $\mu$ geringer strahlend als Eisenoxyd Schwache Banden bei 2,8 und 3,4 $\mu$	
Yttriumoxyd	COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 Bull. Bur. Stand. 1908	Gas-Sauerstoff- gebläse	1450—2000	$e_2 = 0,76$ , für $\lambda = 0,65 \mu$ , Ges.-Emiss.- Verm. 0,78 (Abb. 45) bei Temp.-Steige- rung keine Erhöhung von $e_2$ rot bemerkt	
	PHILLIPS 1928	Knallgas- gebläse	Glüh- temperatur	Rel.* Emiss.-Verm. im Blau etwa 1,1, rel. Leuchtdichte im sichtbaren Geb. ca. 1,3; mit wachs. Temp. wenig ansteigend	Bande bei 6,9 $\mu$ sehr aus- geprägt
	COBLENTZ Carnegie Inst. 1908 Bull. Bur. Stand. 1908	Gas-Sauerstoff- gebläse	1910—2200	Banden im Ultrarot	Abb. 55
	PHILLIPS 1928	Gas-Sauerstoff- gebläse	1400—2000 ( $T_s$ , rot)	Banden bei 0,62; 0,66; 1,6; 3,7; 5,0; 7,2 $\mu$	

\*) Der Ausdruck „relativ“ soll darauf hinweisen, daß auf die im Rot gemessene schwarze Temperatur anstatt auf die wahre bezogen ist.

Tabelle 15. (Fortsetzung.)

Substanz	Beobachter	Erhitzungsart	Wahre Temp. Grad abs.	Strahlungseigenschaften	Bemerkungen
Zinkoxyd <sup>2)</sup>	COBLENTZ Bull. Bur. Stand. 1908	elektr.	Glüh- temperatur	Keine Max., schwaches Min. bei 3,2 $\mu$	Gelbbraune Verfärbung beim Erhitzen
	SCHAUM u. WÜSTENFELD 1911 TOLKSDORF 1928	elektr. —	Glüh- temperatur 300	Starkes Anwachsen der Blau-Emission mit steigender Temp. Banden bei 4,28; 4,70; 5,5; 6,0; 6,2; 6,7; 8,1; 8,65; 11,55; 12,55; 13,95; 15,2; 22–28 $\mu$	Gelbbraune Verfärbung beim Erhitzen. Absorptionsmessungen; Banden darstellbar als Kombinationsschwin- gen von 3 Grunddeigen- frequenzen
Zirkonoxoyd <sup>3)</sup>	COBLENTZ Carnegie Inst. 1908	elektr.	bis 1600	Scharfe Max. bei 2,78 und 4,3 $\mu$ , flache Max. bei 2,24; 3,2; 4,7; 5,4 $\mu$	Die Schärfe der Banden bleibt bei Temp.-Er- höhung erhalten
	SCHMIDT-REPS 1924	Knallgas- gebläse	1800–1960	Banden im Rot und Ultrarot	Abb. 56
	FORSYTHE 1922	elektr.	1600–2600	für $\lambda = 0,665 \mu$ ; $\epsilon_i = 0,16$	Abb. 74
	PHILLIPS 1928	Gas-Luft- gebläse	1400–1700 (T, rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau mit steigender Temp. zunehmend, wenig größer als 1, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet ca. 1,3	Abb. 74
	„ 1928	Sauerstoff-Gas- gebläse	1400–2000 (T, rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau kon- stant gleich 2, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet kleiner als 1	Abb. 74
	„ 1928	Kathoden- strahlen	1400–1800 (T, rot)	Relatives*) Emiss.-Verm. im Blau etwas größer als 1, relative Leuchtdichte im sichtbaren Gebiet konstant gleich 1	Abb. 74
	PIRANI 1911	elektr.	1070–1570	für $\lambda = 0,65 \mu$ ; $\epsilon_i = 0,06$ bis 0,10	

\*) Der Ausdruck „relativ“ soll darauf hinweisen, daß auf die im Rot gemessene schwarze Temperatur anstatt auf die wahre bezogen ist.  
Anmerkungen:

<sup>1)</sup> Vgl. Tabelle 16 (Oxyde in Skelettform).

<sup>2)</sup> Vgl. M. FOIX 1907, W. W. COBLENTZ 1911, TEUCKE 1923.

<sup>3)</sup> Vgl. KAUFMANN 1900 u. 1901, LUMMER u. PRINGSHEIM 1901, W. NERNST 1906, MENDENHALL u. INGERSOLL 1907, COBLENTZ, Bull. Bur. Stand. Bd. 4. 1908, HOFMANN u. BUGGE 1908, J. KOENIGSBERGER 1913.

<sup>4)</sup> Vgl. FERY 1902 u. 1903, M. FOIX 1909.

<sup>5)</sup> Vgl. ANDERSON 1907.

Ferner untersucht von COBLENTZ (Carnegie Inst. 1908, Bull. Bur. Stand. Bd. 4 u. 5. 1908): Kalziumkarbonat, Kalziumsulfat, Kobaltoxyd, Manganoxoyd, Silikate, Vanadiumoxoyd, Zinnoxoyd; PHILLIPS 1928: Thoroxoyd mit Beimengungen von Neodymoxoyd, Manganoxoyd, Uranoxoyd.

Tabelle 16. Strahlung reiner Oxyde in Skelettforn bei Erhitzung auf dem Auerbrenner.

Substanz	Beobachter	Erreichte Temperatur Grad abs.	Gesamt Emissionsvermögen	Opt. Nutzeffekt	Verh. des opt. Nutzeffektes zum schwarzen Körper	Strahlungseigenschaften
Thoroxyd	RUBENS 1906	über 1900	0,08 im Rot 0,22 im Blau	—	—	
	IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918	1930	0,044	0,00032	0,2	Abb. 81
Zirkonoxyd	dgl.	1670	0,095	0,000143	0,36	Abb. 81
Magnesiumoxyd	dgl.	1840	0,053	—	—	Abb. 81
Aluminiumoxyd	dgl.	1725	0,088	0,00039	0,7	Abb. 81
Siliziumoxyd	dgl.	1650	0,13	—	—	Abb. 81
Berylliumoxyd	dgl.	1690	0,11	—	—	Abb. 81
Neodymoxyd	dgl.	1650	—	0,0002	0,6	Banden bei 0,53; 0,64; 0,67; 0,84; 2,8; 4,9; 12—14 $\mu$
Ceroxyd	dgl.	ca. 1500	ca. 0,22	—	—	—
Manganoxyd	dgl.	ca. 1350	—	—	—	—

Tabelle 17. Strahlung von Thoroxyd mit wechselnden Mengen anderer Oxyde (Skelettforn) bei Erhitzung auf dem Auerbrenner.

Beimischung	Proz.-Gehalt	Erreichte Temperatur Grad abs.	Änderung des Emissionsvermögens		Beobachter
			im Sichtbaren	im Ultraroten	
Ceroxyd	0,8—5	1670—1830	Das Emissionsvermögen steigt rasch an, bes. im Blauen		RUBENS 1906
	0—100	1500—1930	Das Emissionsvermögen steigt, bes. im Blauen, schon bei geringen Prozentgehalten stark an	Das Emissionsvermögen steigt stark an, die Emissionsbanden verflachen sich	IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918
	1	1470 ( $T_s$ rot)	—	Anstieg im nahen Ultrarot auf etwa das Doppelte	H.SCHMIDT-REPS 1924
Uranoxyd	0—6	1480—1930	Das Emissionsvermögen steigt, bes. im Blauen, schon bei geringen Prozentgehalten stark an.	Das Emissionsvermögen steigt stark an, die Emissionsbanden verflachen sich	IVES, KINGSBURY u. KARRER 1918
Manganoxyd	0—100	1340—1930	dgl.	dgl.	dgl.
Nickeloxyd	0—5	1270—1930	dgl.	Die $\text{ThO}_2$ -Banden verschwinden bald vollständig; sehr starker Anstieg des Emissionsvermögens	dgl.
Lanthanoxyd	0—50	1790—1930	Das Emissionsvermögen steigt zum Blauen zu stark an	Fast keine Änderung	dgl.
Praseodymoxyd	0—3	1700—1930	Das Emissionsvermögen steigt an	dgl.	dgl.
Neodymoxyd	0—100	1640—1930	Das Emissionsvermögen steigt, bes. im Rot stark an, die $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -Banden dominieren bald	Das Emissionsvermögen steigt an, die $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -Banden dominieren	dgl.
Erbiumoxyd	33	1790	Die $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Banden dominieren im Roten und Grünen	Hervortreten der $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Banden im nahen Ultrarot; sonst fast keine Änderung	dgl.

## Literaturzusammenstellung zu Tabellen 14—17.

ANDERSON, *Astrophys. Journ.* Bd. 26, S. 73. 1907. — G. K. BURGESS u. H. LE CHATELIER, *The Measurement of high Temperatures*, 497 S. New York 1912. — W. W. COBLENTZ, *Publ. Carnegie Inst. Wash.* 1908, S. 97; *Bull. Bur. Stand.* Bd. 4, S. 533. 1908; Bd. 5, S. 159. 1908; *Jahrb. d. Radioakt.* Bd. 7, S. 123. 1910; *Bull. Bur. Stand.* Bd. 7, S. 243. 1911. — CH. FÉRY, *Ann. chim. phys.* Bd. 27, S. 443. 1902; *Journ. de Physique* Bd. 2, S. 97. 1903. — M. FOIX, *C. R. Bd.* 144, S. 685. 1907; Bd. 145, S. 461. 1907; Bd. 148, S. 92. 1909. — W. E. FORSYTHE, *Phys. Rev.* Bd. 20, S. 101. 1922; Bd. 25, S. 252. 1925; *Journ. Opt. Soc. Amer.* Bd. 16, S. 307. 1928. — F. HENNING u. W. HEUSE, *ZS. f. Phys.* Bd. 20, S. 132. 1923. — K. A. HOFMANN u. G. BUGGE, *Ber. d. D. Chem. Ges.* Bd. 41, S. 3783. 1908. — K. HOFFMANN, *ZS. f. Phys.* Bd. 14, S. 301. 1923. — H. L. HOWES, *Phys. Rev.* Bd. 17, S. 469. 1921. — H. E. IVES, E. J. KINGSBURY u. K. KARRER, *Journ. Frankl. Inst.* Bd. 186, S. 401 u. 624. 1918. — W. KAUFMANN, *Ann. d. Phys.* Bd. 2, S. 158. 1900; Bd. 5, S. 757. 1901. — J. KOENIGSBERGER, *Phys. ZS.* Bd. 14, S. 643. 1913. — F. KURLBAUM u. A. GÜNTHER-SCHULZE, *Verh. d. D. Phys. Ges.* Bd. 5, S. 428. 1903. — O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, *Verh. d. D. Phys. Ges.* Bd. 3, S. 36. 1901. — W. S. MALLORY, *Phys. Rev.* Bd. 14, S. 54. 1919. — C. E. MENDENHALL u. L. R. INGERSOLL, *Phys. Rev.* Bd. 24, S. 230. 1907; Bd. 25, S. 1. 1907. — H. MIETHING, *Verh. d. D. Phys. Ges.* Bd. 18, S. 201. 1916. — W. NERNST, *Phys. ZS.* Bd. 7, S. 380. 1906. — W. NERNST u. E. BOSE, *Phys. ZS.* Bd. 1, S. 289. 1900. — E. L. NICHOLS, *Phys. Rev.* Bd. 22, S. 420. 1923; *Proc. Nat. Acad. Amer.* Bd. 9, S. 248. 1923; *Phys. Rev.* Bd. 25, S. 376. 1925; *Proc. Nat. Acad. Amer.* Bd. 11, S. 47. 1925. — E. L. NICHOLS u. H. L. HOWES, *Phys. Rev.* Bd. 19, S. 300. 1922; *Journ. Opt. Soc. Amer.* Bd. 6, S. 42. 1922; *Science (N. S.)* Bd. 55, S. 53, Nr. 1411. 1922; *Proc. Nat. Acad. Amer.* Bd. 15, S. 139. 1929. — E. L. NICHOLS, H. L. HOWES u. D. T. WILBER, *Phys. Rev.* Bd. 12, S. 365. 1918. — E. L. NICHOLS u. CH. SNOW, *Phil. Mag.* Bd. 33, S. 19. 1882. — E. L. NICHOLS u. D. T. WILBER, *Phys. Rev.* Bd. 17, S. 453. 1921. — M. L. PHILLIPS, *Phys. Rev.* Bd. 32, S. 832. 1928. — M. PIRANI, *Verh. d. D. Phys. Ges.* Bd. 13, S. 19. 1911. — M. PIRANI u. K. CONRAD, *ZS. f. techn. Phys.* Bd. 5, S. 266. 1924. — F. PODSZUS, *ZS. f. Phys.* Bd. 18, S. 212. 1923. — H. ROSENTHAL, *Wied. Ann.* Bd. 68, S. 783. 1899. — H. RUBENS, *Ann. d. Phys.* Bd. 18, S. 725. 1905; Bd. 20, S. 593. 1906. — K. SCHAUM u. H. WÜSTENFELD, *ZS. f. wiss. Photogr.* Bd. 10, S. 212. 1911/12. — E. SCHMIDT, *Beihefte zum Gesundheits-Ing.*, Reihe 1, Heft 20. 1927. — H. SCHMIDT-REPS, *Dissert. Berlin* 1924; *ZS. f. techn. Phys.* Bd. 6, S. 322. 1925. — H. SCHMIDT u. E. FURTHMANN, *Mitt. K.-W.-Inst. Düsseldorf* 1928, S. 1226. — F. SKAUPY, *Phys. ZS.* Bd. 28, S. 842. 1927. — K. TEUCKE, *Dissert. Leipzig* 1923; *Phys. Zs.* Bd. 25, S. 115. 1924. — S. TOLKSDORF, *ZS. f. phys. Chem.* Bd. 132, S. 161. 1928. — E. WIEGAND, *Dissert. Berlin* 1923; *ZS. f. Phys.* Bd. 30, S. 40. 1924.

## Kapitel 5.

# Analyse und Bau der Linienspektren. (Serien, Multipletts, systematische Übersicht über die bekannten Linienspektren).

Von

RUDOLF FRERICHS, Berlin, z. Zt. Ann-Arbor (U. S. A.).

Mit 35 Abbildungen.

## A. Analyse der Linienspektren.

**1. Einleitung, die Linienserie.** In den Spektren zahlreicher Elemente finden sich Folgen von Linien, die eine auffallende Gesetzmäßigkeit der Anordnung zeigen.

Eine solche Folge von Linien bezeichnet man als Linienserie oder auch kurz als Serie. Aus der Abb. 1 entnehmen wir, daß eine Serie aus einer Reihe von Linien besteht, die zu einem Grenzwert konvergieren. Dieser Grenzwert wird als Seriengrenze oder auch nur als Grenze bezeichnet. Er liegt stets nach dem violetten Ende des betreffenden Spektrums.

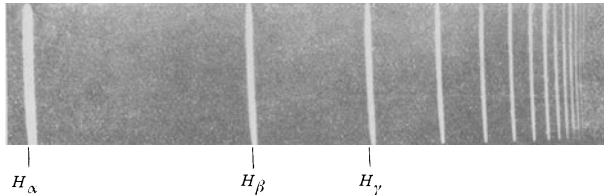


Abb. 1. Balmerserie des Wasserstoffs<sup>1)</sup>.

Die Seriengrenze ist eine echte Häufungsstelle im Gegensatz zu den Kanten der Bandenspektren, die stets nur eine endliche, angebbare Zahl von Linien enthalten. Man entnimmt aus den Abb. 1 und 2 den charakteristischen Unterschied zwischen Seriengrenze und Bandenkante. Insbesondere ergibt die genauere Analyse der Bandenspektren, daß die Kante nur durch zufällige Überlagerung mehrerer Linien entsteht und somit



Abb. 2. CuH-Bande  $\lambda$  4280 Å E.

lediglich durch die Konstanten der Bandenlinienformeln bedingt ist. Dazu kommt, daß die Kanten der Bandenspektren im Gegensatz zu den Seriengrenzen sowohl nach dem roten wie auch nach dem violetten Ende des Spektrums liegen können.

<sup>1)</sup> Die Aufnahme ist der Arbeit von G. HERZBERG, Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 565, Tafel XIII, entnommen.

Je mehr sich die Linien der Seriengrenze nähern, desto unschärfer werden sie und desto mehr nimmt ihre Intensität ab. Man kann daher nur unter ganz besonderen Bedingungen eine größere Zahl von Seriengliedern beobachten<sup>1)</sup> und muß sich meistens damit begnügen, die Seriengrenze durch eine mehr oder weniger genaue Extrapolation aus dem Serienverlauf zu bestimmen. Zahlreiche Versuche haben nun ergeben, daß die Zugehörigkeit zu einer Serie keine zufällige Eigenschaft der betreffenden Linien ist, vielmehr durch ähnliches Verhalten der Serienglieder gegenüber äußeren Einflüssen bedingt wird. Wir erwähnen hier nur den Einfluß magnetischer bzw. elektrischer Felder (Zeemaneffekt, Starkeffekt), ferner den Charakter der Linien (Selbstumkehr, Linienbreite, Unschärfe) und seine Veränderungen, z. B. durch Variation des Druckes in der Lichtquelle.

**2. Darstellung der Serien, Serienformeln.** Das oben abgebildete Wasserstoffspektrum stellt den einfachsten Typ eines Serienspektrums dar<sup>2)</sup>. J. STONEY<sup>3)</sup> wies zuerst darauf hin, daß die Schwingungszahlen der drei Wasserstofflinien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\delta$  sich wie 20:27:32 verhalten. Es kommt dabei natürlich auf die Genauigkeit der benutzten Messungen an, damit nicht etwa andere Quotienten die gleichen Werte besser darstellen. Der gesetzmäßige Bau des Wasserstoffspektrums wurde von BALMER<sup>4)</sup> 1885 aufgedeckt. Nach BALMER lassen sich die Wellenlängen der ersten vier Wasserstofflinien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  durch die Formel darstellen

$$\lambda = h \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4},$$

wobei  $h$  eine Konstante = 3645,6 Å.-E. ist und  $n$  die Werte 3, 4, 5, 6 annimmt. Diese Formel umfaßt zugleich die STONEYSche Gesetzmäßigkeit, da für  $n = 3, 4, 6$ ,  $\lambda \sim \frac{3}{2} \frac{6}{0}, \frac{3}{2} \frac{6}{7}, \frac{3}{2} \frac{6}{2}$  ist, die reziproken Werte sich also wie 20:27:32 verhalten.

Tabelle 1. Die ersten 15 Glieder der Balmerserie.

$n$	$\lambda_{\text{ber}}$	$\lambda_{\text{ber}}$	$\lambda_{\text{beob}}$
3	15233,01	6562,80	6562,80
4	20564,57	4861,38	4861,33
5	23932,31	4340,51	4340,47
6	24372,82	4101,78	4101,74
7	25181,10	3970,11	3970,06
8	25705,71	3889,09	3889,00
9	26065,37	3835,43	3835,38
10	26322,64	3797,93	3797,92
11	26512,99	3770,67	3770,65
12	26657,77	3750,18	3750,18
13	26770,44	3734,40	3734,38
14	28859,84	3721,97	3721,91
15	26931,96	3712,01	3711,98
16	26990,99	3703,89	3703,86
17	27039,91	3697,19	3697,15
18	27080,91	3691,59	3691,56

Diese Formel wurde von BALMER zunächst nur für die genannten 4 Linien aufgestellt. Die photographische Untersuchung des Wasserstoffspektrums [VOGEL, HUGGINS<sup>5)</sup>] im Ultraviolett ergab jedoch weitere Linien, die durch höhere Werte von  $n$  dargestellt werden. Die Genauigkeit dieser Darstellung ist sehr groß, obgleich hierbei die Feinstruktur, die den Schwerpunkt der Linien verschiebt, nicht berücksichtigt ist. Die Tabelle 1<sup>6)</sup> zeigt für die ersten 15 Glieder die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Formel und Messung.

Auch bei der Ausdehnung auf weitere Glieder, es sind bisher etwa 40 beobachtet worden, bleiben die Abweichungen klein und stets innerhalb der Meßfehler von wenigen hundertstel Å.-E. Wir können daher annehmen, daß die BALMERSche Formel ein exaktes Naturgesetz darstellt.

<sup>1)</sup> Vgl. die Versuche von R. W. WOOD über die Balmerserie. Proc. Roy. Soc. Bd. 97, S. 455. 1921; Phil. Mag. (6) Bd. 42, S. 729. 1921; Bd. 44, S. 538. 1922.

<sup>2)</sup> Wegen der Feinstruktur vgl. Ziff. 21.

<sup>3)</sup> J. STONEY, Phil. Mag. Bd. 41, S. 291. 1871.

<sup>4)</sup> Vgl. A. HAGENBACH, Naturwissensch. Bd. 9, S. 451. 1921.

<sup>5)</sup> W. HUGGINS, Phil. Trans. (2) Bd. 171, S. 669. 1880; H. W. VOGEL, Berl. Ber. 1879, S. 586; 1880, S. 192, ferner R. W. WOOD l. c.

<sup>6)</sup> Nach PASCHEN, GÖTZE, Seriengesetze der Linienspektren, Berlin 1922.

Mit wachsendem  $n$  nähert sich  $\lambda$  dem Wert 3645,6 Å.-E., dieses ist somit die Seriengrenze des Wasserstoffs. Ähnliche Serien wurden in der Folgezeit von KAYSER und RUNGE, von RYDBERG u. a. bei zahlreichen Elementen gefunden. KAYSER und RUNGE<sup>1)</sup> stellten ihre Serien durch Reihen folgender Form dar

$$\begin{aligned} \nu &= A + Bn^{-1} + Cn^{-2}, \\ &A + Bn^{-2} + Cn^{-3}, \\ &A + Bn^{-2} + Cn^{-4}. \end{aligned}$$

Sie benutzten dabei an Stelle der Wellenlänge  $\lambda$  die Wellenzahl  $1/\lambda$ , d. h. die Zahl der pro Zentimeter Lichtweg im Vakuum ausgeführten Schwingungen. Seitdem ist es allgemein üblich geworden, die Seriengesetzmäßigkeiten für die Wellenzahlen aufzustellen. Man hat dabei der Wellenzahl  $1/\lambda$  vor der eigentlichen Schwingungszahl  $c/\lambda$  den Vorzug gegeben, da die Wellenzahlen einerseits unabhängig von der nicht im gleichen Maße bekannten Lichtgeschwindigkeit sind, andererseits der Betrag von  $\nu$  gerechnet in  $\text{cm}^{-1}$  im sichtbaren Spektralbereich die Größenordnung  $10^4$  besitzt und somit durch Hinzufügen von 1 bis 2 Dezimalen leicht in Übereinstimmung mit der heute erreichbaren Genauigkeit spektroskopischer Messungen gebracht werden kann.

Bemerkenswert an den KAYSER-RUNGESchen Formeln ist die Verwendung von 3 Gliedern. Diese Formeln geben die höheren Glieder der betreffenden Serien gut wieder, während für kleine  $n$ -Werte die berechneten Wellenzahlen meist stark von den gemessenen abweichen. Es ist das, wie aus dem folgenden hervorgeht, ein gemeinsamer Zug aller Serienformeln, daß sie um so mehr versagen, je niedrigere Glieder der Serien man betrachtet.

Den entscheidenden Fortschritt brachten die Arbeiten von RYDBERG<sup>2)</sup>. Er verwandte zur Darstellung seiner Serien eine Formel

$$\nu = A - \frac{R}{(n+b)^2}.$$

Darin bedeuten  $A$ ,  $R$  und  $b$  Konstanten,  $n$  eine Laufzahl, die die Reihenfolge der ganzen Zahlen durchläuft. RYDBERG stellte somit die Wellenzahl einer Spektrallinie als Differenz zweier Ausdrücke dar, denen er den Namen Term gab. Der erste Term ist innerhalb einer Serie konstant. Er heißt Grenzterm, da sein Wert die Wellenzahl angibt, der sich die Serienlinien für  $n \rightarrow \infty$  nähern. Indem  $n$  im Laufterm die Reihenfolge der ganzen Zahlen durchläuft, erhält man alle Glieder der betreffenden Serie. Die Auffindung der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Serien eines Elements, (Ziff. 4, 5) führte RYDBERG dazu, ebenfalls den Term  $A$  durch einen Ausdruck  $\frac{R}{(m+a)^2}$  zu ersetzen, so daß die vollständige Serienformel lautet

$$\nu = \frac{R}{(m+a)^2} - \frac{R}{(n+b)^2}.$$

Die obengenannte BALMERSche Serie läßt sich in der RYDBERGSchen Form besonders einfach darstellen

$$\nu = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Hierbei werden also  $a$  und  $b$  gleich Null und  $m$  gleich zwei. Es zeigte sich nun, daß die Konstante  $R$  für alle Elemente angenähert den gleichen Wert besitzt. Die BOHRsche Theorie hat jedoch ergeben, daß diese Rydbergkonstante

<sup>1)</sup> H. KAYSER und C. RUNGE, Berl. Ber. 1888.

<sup>2)</sup> Vgl. Ostwalds Klassiker Bd. 196, Leipzig 1922.

in geringem Maße von der Ordnungszahl des betreffenden Elements abhängt und dementsprechend für jedes Spektrum ein wenig verschieden angenommen werden muß (Ziff. 22). Der Wert der Rydbergkonstante für Wasserstoff beträgt<sup>1)</sup>

$$R_H = 109677,691 \text{ cm}^{-1}.$$

Wegen der Abweichungen vieler Serien von der Rydbergformel, insbesondere für Glieder kleiner Laufzahl suchte man diese Formel zu verschärfen<sup>2)</sup>. Insbesondere sind hier Serienformeln von folgender Bauart zu nennen

$$\nu = A - \frac{R}{[n + b + f(n, B)]^2}.$$

Je nachdem man im zweiten Term, der mit  $B$  bezeichnet sei,

$$f(n, B) = 1) \frac{\beta}{n^2}, \quad 2) \beta' \cdot B, \quad 3) \frac{\beta''}{m}$$

wählt, erhält man die Formeln von RITZ (1, 2) oder MOGGENDORF sowie HICKS (3). Alle diese Formeln sind jedoch ebenfalls nur näherungsweise gültig und geben nie die Serien so genau wieder, wie etwa die Balmerformel die Wasserstofflinien. Die Genauigkeit einer Serienformel läßt sich demnach nicht durch Hinzufügen weiterer Glieder mit höheren Potenzen von  $n$  beliebig steigern, insbesondere gibt es auch Serien, die durch keine dieser Formeln dargestellt werden<sup>3)</sup>.

**3. Berechnung der Serien.** Die Bedeutung der Serienformeln beruht vor allem darauf, daß sie durch Extrapolation aus dem Serienverlauf die Berechnung des Grenzterms ermöglichen, dessen genaue Festlegung zur Bestimmung der übrigen Terme erforderlich ist. Je nach der verwandten Formel wird dabei der Grenzwert in den einzelnen Fällen ein wenig verschieden ausfallen. Da eine exakte Darstellung der Serien nicht möglich ist, beschränkt man sich in neuerer Zeit mehr und mehr darauf, die ursprüngliche RYDBERGSche Serienformel mit einer Konstanten zu wählen und die dabei auftretenden Abweichungen durch die Angabe des Wertes  $n^* = n + a$  für jeden einzelnen Term gesondert anzugeben. Man bezeichnet  $n^*$  als effektive Hauptquantenzahl (Ziff. 23). Aus der Abweichung der effektiven Quantenzahlen gegenüber der in der RYDBERGSchen Serienformel angegebenen arithmetischen Reihe  $n + a, n + 1 + a, n + 2 + a \dots$  lassen sich dann ohne weiteres die Abweichungen von der Rydbergformel berechnen.

Die Serienberechnung wird wesentlich erleichtert durch eine Tabelle der Werte  $\frac{R}{(m + a)^2}$ , die RYDBERG angegeben hat. Diese Tabelle wurde später von PASCHEN und SAWYER<sup>4)</sup> verbessert und verallgemeinert. Unter Zugrundelegung des Wertes für die Rydbergkonstante  $N_\infty = 109737,1$  (Ziff. 22) sind die Werte  $\frac{R}{(m + a)^2}$  und die ersten Differenzen zwischen diesen für  $m = 1 - 13$  und  $a = 0,05, 0,10, 0,15 \dots$  berechnet. Weitere Tabellen enthalten in der gleichen Anordnung die Werte  $\frac{Z^2 R}{(m + a)^2}$ , die für  $Z = 2, 3, 4 \dots$  die Termfolgen des einfach, zweifach, dreifach usw. ionisierten Atoms darstellen. Diese letzteren Tabellen dienen zur Darstellung der Funkenspektren (Ziff. 24).

Tabelle 2 zeigt die Anordnung der Rydbergtabelle. Nach Abb. 3 läßt sich aus dem Gang der Differenzen zwischen den Seriengliedern in bestimmten Fällen der

<sup>1)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 901. 1916.

<sup>2)</sup> Vgl. die Zusammenstellung von Serienformeln in H. KONEN, Leuchten der Gase und Dämpfe, Braunschweig 1915, S. 71 ff.

<sup>3)</sup> Vgl. etwa die Bergmannserie des AlII-Spektrums, F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 537. 1923.

<sup>4)</sup> F. PASCHEN, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 16, S. 231. 1928.



Tabelle 2. Rydbergtablelle (schematisch).

$a \backslash m$	1	2	3	4	5	6	7	.
+ 0,00	109737,1	27434,28	12193,01	6558,57	4389,48	3048,25	2239,53	.
$\Delta$		82302,82	15241,27	5334,44	2469,09	1341,23	808,72	.
+ 0,05	99534,8	26112,34	11796,52	6690,27	4302,99	2998,08	2207,88	.
$\Delta$		73422,5	14315,82	5106,25	2387,28	1304,91	790,20	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
+ 0,95	28859,20	12609,44	7033,30	4478,61	3099,70	2271,87	1736,28	.
$\Delta$		16249,36	5576,54	2554,69	1378,91	827,83	535,59	.
+ 1,00	27434,28	12193,01	6858,57	4389,48	3048,25	2239,53	1714,65	.
$\Delta$		15241,27	5344,44	2469,09	1341,23	808,72	524,88	.

Seriencharakter erkennen. Es sind eingetragen eine wasserstoffähnliche Termfolge, eine Folge, die durch Rydbergterme dargestellt wird und zwei davon ab-

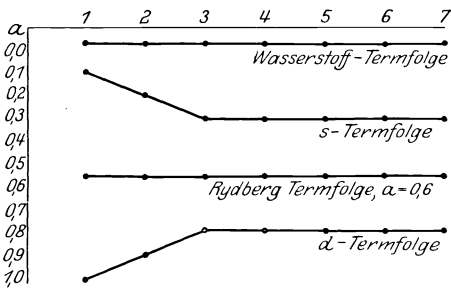


Abb. 3. Charakteristischer Verlauf verschiedener Termfolgen im Schema der Rydbergtablelle.

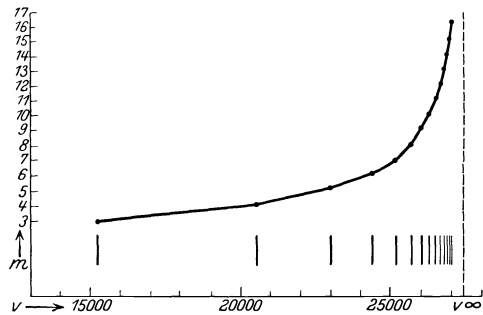


Abb. 4. Balmerreihe graphisch dargestellt.

weichende Folgen. Aus der Art der Abweichung kann man dabei gewisse Schlüsse über den Ursprung der betreffenden Serie ziehen<sup>1)</sup>.

Verfahren zur genaueren Serienberechnung finden sich z. B. bei PASCHEN-GÖTZE a. a. O., sowie bei FOWLER<sup>2)</sup> sowie FUESS<sup>3)</sup>.

Was schließlich die graphische Darstellung der Serien betrifft, so trägt man vielfach in ein Koordinatensystem als Abszissen die Wellenzahlen, als Ordinaten die Laufzahlen ein und erhält dann eine Kurve nach Art der Abb. 4. Die

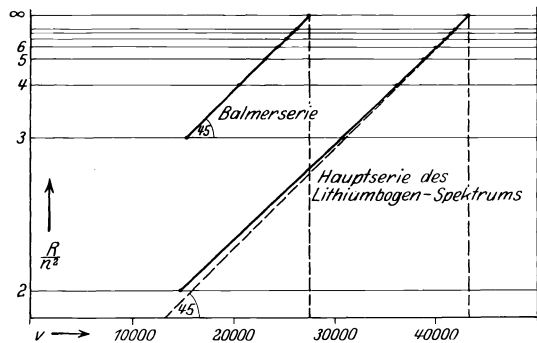


Abb. 5. Serieldarstellung nach MADELUNG.

asymptotische Annäherung der Grenze wird hier besonders deutlich.

1) F. PASCHEN, Phys. ZS. Bd. 24, S. 401. 1923.  
 2) A. FOWLER, Report on Linespectra, London 1922.  
 3) E. FUESS, Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 1. 1920.

Eine einfache graphische Bestimmung der Seriengrenze läßt sich, sofern keine große Genauigkeit erstrebt ist, durchführen, wenn man nach MADELUNG<sup>1)</sup> an Stelle von  $n$ ,  $R/n^2$  in dieses Koordinatensystem einführt. Dann werden wasserstoffähnliche Serien durch gerade unter  $45^\circ$  zur Abszisse verlaufende Linien dargestellt. Für andere Serien erhält man, sofern die Abweichungen von der Balmerformel nicht allzugroß sind, schwach gekrümmte Kurven, so daß auch hier die Lage der Grenze mit einiger Genauigkeit abgeschätzt werden kann. Aus der Krümmung der Kurve kann man ferner auf die Abweichung von der Balmerformel schließen. Für  $a < 0$  sind die Kurven konkav nach unten, für  $a > 0$  konvex.

### a) Die Seriensysteme.

**4. Singulettserien.** KAYSER und RUNGE haben im Anschluß an die BALMERSche Entdeckung ähnliche Serien bei vielen anderen Elementen gefunden und dabei beobachtet, daß die untersuchten Elemente, z. B. die Alkalien, im allgemeinen mehrere derartige Serien aufweisen. Diese Serien scheinen zunächst keinen inneren Zusammenhang zu besitzen, sie sind aber durch eine Reihe von empirischen Gesetzmäßigkeiten miteinander verknüpft. Man verdankt die Aufindung dieser Gesetze RYDBERG<sup>2)</sup>, der sich unabhängig von KAYSER und RUNGE ebenfalls mit der Serienanalyse beschäftigte und diese Beziehungen in wunderbarer Intuition lediglich aus dem großen Zahlenmaterial der vorliegenden Messungen abgelesen hat.

Einen Überblick über diese Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge gewährt am besten ein Beispiel. Wir betrachten dazu als einfachsten Fall den Zusammenhang zwischen den Serien eines aus lauter einfachen Linien bestehenden Spektrums, daß auch als Singulettssystem bezeichnet wird, im Gegensatz zu den Dublett- und Triplettssystemen, auf die wir in den folgenden Ziffern eingehen werden.

Die Erfahrung zeigt, daß derartige aus einfachen Linien bestehende Serien stets in Verbindung mit Triplettserien auftreten. Daher kommt es, daß die Struktur dieser einfachsten aller Spektren verhältnismäßig schwer zu übersehen

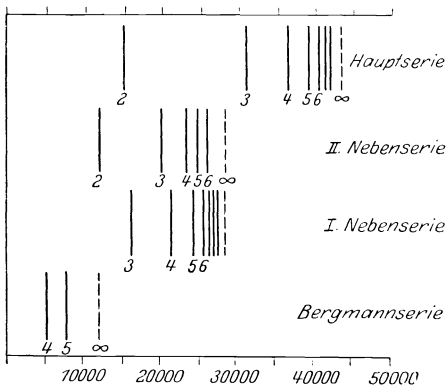


Abb. 6. Die Serien des Lithiumbogenspektrums.

ist und daß man die für sie gültigen Gesetze schon früher an anderen Spektren aufgefunden hat. Wir wählen als Beispiel das Bogenspektrum<sup>3)</sup> des Lithiums. Wie alle Bogenspektren der Alkalien besteht dieses in Wirklichkeit aus engen Dubletts. Die Aufspaltung derselben<sup>4)</sup> ist jedoch so gering, daß sie bisher nur bei wenigen Seriengliedern gemessen worden ist. Wir können daher hier davon absehen und die Linien als einfach betrachten. Eine Übersicht über die Struktur dieses Spektrums gibt Abb. 6, in der die einzelnen Serien getrennt in die Skala der Wellenzahlen eingetragen sind.

Ein solches Spektrum besteht im allgemeinen aus drei Serien, für die KAYSER und RUNGE die Namen, Hauptserie, I. und II. Nebenserie angegeben haben und

<sup>1)</sup> E. MADELUNG, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 374. 1926.

<sup>2)</sup> J. RYDBERG. A. a. O.

<sup>3)</sup> Unter Bogenspektrum versteht man das Spektrum des neutralen Atoms, dessen Linien mit besonders großer Intensität im elektrischen Lichtbogen angeregt werden.

<sup>4)</sup> N. A. KENT, Astrophys. Journ. Bd. 40, S. 337. 1914.

zu denen dann später zum Teil durch FOWLER<sup>1)</sup> und SAUNDERS<sup>2)</sup>, zum Teil durch BERGMANN<sup>3)</sup>, die nach letzterem benannte Bergmannserie hinzukam. Diese Serien sind folgendermaßen charakterisiert. Die Hauptserie enthält die stärksten Linien und tritt im elektrischen Lichtbogen wie auch ebenfalls in der Flamme auf. Man erkennt in manchen Fällen, z. B. bei den Alkalien, die Hauptserie daran, daß die Hauptserienlinien zugleich Absorptionslinien des unangeregten Metaldampfes sind. Sie sind daher in den meisten Lichtquellen selbstumgekehrt und diese Umkehr kann vielfach als wichtiges Kennzeichen beim Herausuchen der Hauptserienlinien benutzt werden. Die Hauptserie heißt nach RYDBERG, wie es z. B. in der englischen Literatur allgemein üblich ist, ebenfalls Prinzipalserie.

Für die I. und II. Nebenserie führte RYDBERG auf Grund älterer Beobachtungen von LIVEING und DEWAR<sup>4)</sup> die Bezeichnung diffuse und scharfe Nebenserie ein. Unter gewissen Bedingungen, insbesondere im elektrischen Lichtbogen bei Atmosphärendruck sind die Glieder der ersten Nebenserie breit und verwaschen, während die Linien der zweiten Nebenserie scharf erscheinen. Die Bergmannserie schließlich wird in der englischen Literatur als Fundamentalserie bezeichnet. Diese Bezeichnungsweise rührt daher, daß nach der allgemeinen Erfahrung die Terme der Bergmannserie verhältnismäßig nahe mit den Balmertermen übereinstimmen, indem die Termkonstante im Nenner der RYDBERGSchen Serienformel nahezu verschwindet. Man schloß daraus, daß die Bergmannserie einem besonders einfachen Prozeß des emittierenden Atoms ihren Ursprung verdankt, eine Folgerung, die nach den heutigen Vorstellungen vom Zustandekommen der Spektren keineswegs berechtigt ist.

Die drei ersten Serien des Lithiumspektrums, Hauptserie, I. und II. Nebenserie wurden von RYDBERG durch folgende Formeln dargestellt.

$$\begin{aligned}
 P(m) &= 43487,7 - \frac{109721,6}{(m + 0,9596)^2} && \text{Hauptserie,} \\
 S(m) &= 28601,1 - \frac{109721,6}{(m + 0,5951)^2} && \text{II. Nebenserie,} \\
 D(m) &= 28598,5 - \frac{109721,6}{(m + 0,9974)^2} && \text{I. Nebenserie.}
 \end{aligned}$$

Die Konstanten  $P$ ,  $S$ ,  $D$  dienen dabei zur Bezeichnung der Prinzipal-, scharfen und diffusen Serie.

Wir entnehmen den Formeln folgende Gesetzmäßigkeiten, die zum Teil in der Abb. 6 erkennbar sind.

1.  $S_\infty = D_\infty$ . II. und I. Nebenserie besitzen eine gemeinsame Grenze. Die geringen Abweichungen sind durch den Näherungscharakter der Rydbergformel bedingt.

2. Der Grenzwert der Hauptserie ist gleich dem Laufterm der scharfen Nebenserie:  $\frac{109721,6}{1,5951^2} = 43123,7$  für  $m = 1$ .

3. Der Grenzwert der scharfen Nebenserie ist gleich dem Laufterm der Hauptserie:  $\frac{109721,6}{(1,9596)^2} = 28573,1$  für  $m = 1$ .

4. Die RYDBERG-SCHUSTERSche Regel: Die Differenz zwischen der Grenze der Hauptserie und der gemeinsamen Grenze der scharfen und diffusen Nebenserie ist gleich der Wellenzahl der ersten Linie der Hauptserie.

1) A. FOWLER, *Astrophys. Journ.* Bd. 21, S. 81. 1905.

2) F. A. SAUNDERS, *Astrophys. Journ.* Bd. 20, S. 188. 1905.

3) A. BERGMANN, *ZS. f. wiss. Photogr.* Bd. 6, S. 113, 145. 1908.

4) G. D. LIVEING und J. DEWAR, *Proc. Roy. Soc.* Bd. 29, S. 398. 1879.

Diese Regel ist implizit in den RYDBERGSchen Formeln enthalten, sie wurde jedoch von RYDBERG nicht ausdrücklich in dieser Form ausgesprochen, bis SCHUSTER<sup>1)</sup> sie unabhängig von RYDBERG auffand und veröffentlichte. Sie ist seitdem unter dem Namen RYDBERG-SCUSTERSche Regel bekannt.

5. Die RUNGESche Regel. Ein ähnliches Gesetz wurde von RUNGE<sup>2)</sup> für die Bergmannserie  $F(m)$  aufgestellt, die zu RYDBERGS Zeiten noch unbekannt war: Die Differenz zwischen den Grenzen der Nebenserien und der Bergmannserie ist gleich der Wellenzahl des ersten Gliedes der ersten Nebenserie.

Diese Regeln ermöglichen es, das Serienschema zu vereinfachen. Wir legen im folgenden dabei eine von der bisherigen etwas abweichende Numerierung zugrunde, indem wir die  $n$ -Werte so wählen, daß die Konstanten im Nenner der Rydbergformeln möglichst klein werden. Wir schreiben die Serien in der Form:

$$\begin{array}{lll} \text{II. Nebenserie} & \nu = \frac{R}{(2+p)^2} - \frac{R}{(n+s)^2} & n = 2, 3, 4 \dots, \\ \text{Hauptserie} & \nu = \frac{R}{(1+s)^2} - \frac{R}{(n+p)^2} & n = 2, 3, 4 \dots, \\ \text{I. Nebenserie} & \nu = \frac{R}{(2+p)^2} - \frac{R}{(n+d)^2} & n = 3, 4, 5 \\ \text{Bergmannserie} & \nu = \frac{R}{(3+d)^2} - \frac{R}{(n+f)^2} & n = 4, 5, 6 \dots \end{array}$$

Wie weitere Untersuchungen ergeben haben, läßt sich dieses Schema vielfach fortsetzen durch Serien:

$$\begin{array}{lll} & \nu = \frac{R}{(4+f)^2} - \frac{R}{(n+g)^2} & n = 5, 6, 7 \dots, \\ & \nu = \frac{R}{(5+g)^2} - \frac{R}{(n+h)^2} & n = 6, 7, 8 \dots \end{array}$$

Die Terme  $g, h$  werden als Über-Bergmannsterme bezeichnet. Diese Verknüpfungen zwischen den Termen der verschiedenen Serien sind für die spektroskopische Analyse sehr wichtig. Sie ermöglichen es, sobald irgendein Grenzterm bestimmt ist, die absoluten Größen sämtlicher Terme des Systems zu berechnen. Zu dem Zweck bestimmt man z. B. mit Hilfe der RYDBERGSchen Tabellen die Grenze einer Serie, von der möglichst viele Glieder vorliegen und die einigermaßen genau den Termformeln folgt, etwa einer Bergmannserie. Dann folgt aus der Grenze der Bergmannserie, dem Term  $\frac{R}{(3+d)^2}$  und der Wellenzahl der Linie  $n=3$  der I. Nebenserie die gemeinsame Grenze  $\frac{R}{(2+p)^2}$  der ersten und zweiten Nebenserie. Gleichzeitig kann man damit auch den Grenzterm der Hauptserie bestimmen, da das erste Glied der Hauptserie  $\nu = \frac{R}{(1+s)^2} - \frac{R}{(2+p)^2}$  ist.

Da es sich bei der Darstellung der Spektralserien stets um eine Differenzbildung handelt, gehen Fehler, die bei der Bestimmung des Grenzterms gemacht werden, z. B. wenn nur wenige Glieder der dazu benutzten Serie vorliegen, nicht in die Darstellung der Wellenzahlen ein und können leicht durch nachträgliche additive Korrektur sämtlicher Termwerte beseitigt werden.

**5. Kombinationsprinzip und Auswahlregel der azimutalen Quanten.** Eine umfassende Darstellung dieser Gesetzmäßigkeiten gewährt eine Regel, die von RITZ<sup>3)</sup> aufgestellt wurde und als Kombinationsprinzip bezeichnet wird. Sie

<sup>1)</sup> A. SCHUSTER, Nature, Bd. 55, S. 200. 223. 1896.

<sup>2)</sup> C. RUNGE, Phys. ZS. Bd. 9, S. 1. 1908.

<sup>3)</sup> W. RITZ, Gesammelte Werke. S. 162. Paris 1911,

lautet in der von RITZ angegebenen Form: Durch additive oder subtraktive Kombination, sei es der Serienformeln selbst, sei es der in dieselben eingehenden Konstanten, werden neue Formeln gebildet, die gewisse neue Linien vollständig aus den früher bekannten zu berechnen gestatten. RITZ dachte bei der Aufstellung dieser Regel insbesondere an die von PASCHEN<sup>1)</sup> aufgefundenen zwei Glieder einer ultraroten Wasserstoffserie, die sich durch die Formel darstellen lassen.

$$\nu = \frac{R}{3^2} - \frac{R}{n^2} \quad n = 4, 5.$$

Es zeigt sich hier also, daß ein Term der Lauftermfolge die Rolle eines Grenzterms übernehmen kann und zusammen mit den höheren Termen eine neue Serie darstellt. Die späteren Untersuchungen des Wasserstoffspektrums haben diese Beobachtung verallgemeinert: So wurden von LYMAN<sup>2)</sup> im äußersten Ultraviolett die ersten drei Glieder einer Serie beobachtet

$$\nu = \frac{R}{1^2} - \frac{R}{n^2} \quad n = 2, 3, 4 \dots$$

BRACKETT<sup>3)</sup> sowie POETKER<sup>4)</sup> fanden weitere Glieder der ultraroten Paschenserie, und ersterer fügte zwei Glieder einer weiteren ultraroten Serie hinzu

$$\nu = \frac{R}{4^2} - \frac{R}{n^2} \quad n = 5, 6, 7.$$

Wir können annehmen, daß ebenfalls noch weitere Serien mit den Grenztermen  $R/5^2$ ,  $R/6^2$  vorhanden sind. Eine Andeutung einer ersten Linie der Serie  $\nu = \frac{R}{5^2} - \frac{R}{6^2}$  findet PFUND<sup>5)</sup> bei  $7,4 \mu$ .

Die grundsätzliche Bedeutung des Kombinationsprinzips beruht darauf, daß durch die Darstellung einer Spektrallinie als Differenz zweier Terme zugleich zwei verschiedene Zustände des emittierenden Atoms definiert werden. Das Kombinationsprinzip behauptet nun, daß es möglich ist, diese Differenz zwischen irgend zwei beliebigen dieser Atomzustände zu bilden und so eine neue Linie darzustellen. Damit identisch ist in seinen Grundlagen der BOHRsche Ansatz, nach dem die Terme die durch das Wirkungsquantum dividierten potentiellen Energiebeträge des betreffenden Atomzustands darstellen.

Wir können somit den einzelnen Wasserstofftermen die verschiedenen Energiezustände des Wasserstoffatoms in einem Niveauschema zuordnen<sup>6)</sup> (Abb. 7).

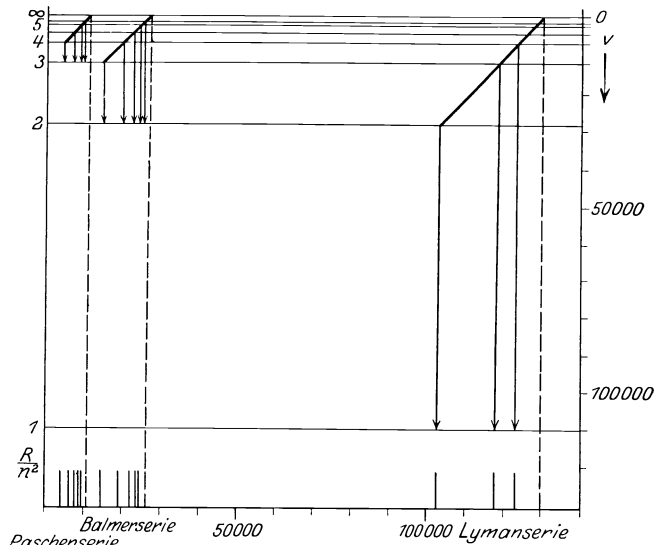


Abb. 7. Niveauschema der Wasserstoffserien.

1) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 27, S. 537. 1908.  
 2) TH. LYMAN, Astrophys. Journ. Bd. 23, S. 181. 1906; Bd. 43, S. 89. 1916.  
 3) F. S. BRACKETT, Astrophys. Journ. Bd. 56, S. 154. 1922.  
 4) A. H. POETKER, Phys. Rev. Bd. 30, S. 418. 1927.  
 5) A. H. PFUND, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 9, S. 196. 1924.  
 6) Wir sehen dabei einstweilen von der Feinstruktur ab. Vgl. Ziff. 21.

Die Termwerte entsprechen hier der potentiellen Energie der betreffenden Elektronenbahn, und zwar ist der Grenzterm einer Serie, der nach dem allgemein üblichen spektroskopischen Bezeichnungsweise den größten Wert erhält, der Bahn kleinster Energie, den im unangeregten Normalzustand befindlichen Atom zugeordnet. Man trägt daher im allgemeinen die Termwerte in derartigen Niveaudarstellungen von oben nach unten anwachsend ein, so daß der größte Term die tiefste Lage erhält<sup>1)</sup>.

Man entnimmt der Abbildung, daß man im Sinne des RITZschen Prinzips auf verschiedene Weise durch additive oder subtraktive Kombination neue Linien erhalten kann. Von Wichtigkeit sind insbesondere zyklische Kombinationsbeziehungen von der Art  $\nu(3 \rightarrow 1) = \nu(3 \rightarrow 2) + \nu(2 \rightarrow 1)$ . Auf diese Weise ist es möglich, die Wellenzahlen der Lymanserie, die im äußersten Ultraviolett liegt und wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten der Vakuumspektroskopie nicht sehr genau gemessen werden kann, mit der sehr viel größeren Genauigkeit der Balmerserie zu korrigieren.

Das Kombinationsprinzip hat sich als exaktes Naturgesetz im ganzen Spektralbereich vom Ultrarot bis zum Röntgengebiet sowohl bei den Linienspektren wie auch bei den Bandenspektren erwiesen. Um das Kombinationsprinzip auf das vollständige System eines Singulettenspektrums anwenden zu können, stellen wir in Tabelle 3 die Termfolgen zusammen, die wir durch die Serienanalyse der vier genannten Serien erhalten haben. Es empfiehlt sich dabei, an Stelle der Rydbergterme eine vereinfachte symbolische Schreibweise der Terme einzuführen, wie sie in besonders übersichtlicher Weise von PASCHEN vorgeschlagen worden ist. Die Art der Termfolge wird dabei durch die Buchstaben  $s, p, d, f, g \dots$ , die Laufzahl durch die davorgeschriebenen Werte  $m = 1, 2, 3, 4, \dots$  gekennzeichnet. Wir zählen die Laufzahlen so, daß die Termfolgen mit  $1s, 2p, 3d \dots$  beginnen.

Tabelle 3. Termfolgen eines Singulettensystems.

$ms$	$1s$	$2s$	$3s$	$4s$	$5s$	$6s$	$7s$	$8s \dots$
$mp$		$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p$	$7p$	$8p \dots$
$md$			$3d$	$4d$	$5d$	$6d$	$7d$	$8d \dots$
$mf$				$4f$	$5f$	$6f$	$7f$	$8f \dots$
$mg$					$5g$	$6g$	$7g$	$8g \dots$

Wie wir weiter unten noch sehen werden (Ziff. 23), weichen die theoretisch begründeten Hauptquantenzahlen vielfach von den hier angegebenen ab. Wir behalten jedoch einstweilen diese in der Literatur (z. B. PASCHEN-GÖTZE l. c.) übliche Numerierung bei, da sie einfacher ist und eine übersichtlichere Darstellung der Gesetzmäßigkeiten erlaubt. Eine etwas abweichende Zählweise benutzt FOWLER, indem er die  $s$ - und  $p$ -Folgen mit 1, die  $d$ -Folge mit 2 und die  $f$ -Folge mit 3 beginnen läßt.

In dieser Tabelle sind zunächst die obengenannten Serien: Hauptserie  $1s - np$ , II. Nebenserie  $2p - ns$ , I. Nebenserie  $2p - nd$ , Bergmannserie  $3d - nf$  enthalten. In derselben Weise, wie bei Wasserstoff ebenfalls höhere Terme als Grenzterme neuer Serien auftreten, können wir ebenfalls höhere Hauptserien, Nebenserien, Bergmannserien erwarten nach folgendem Schema.

Hauptserien	I. Ordnung	$1s - mp$	$n = 2, 3, 4 \dots$
$ns - mp$	II. „	$2s - mp$	$n = 3, 4, 5 \dots$
	III. „	$3s - mp$	$n = 4, 5, 6 \dots$
		usw.	

<sup>1)</sup> Solche Niveauschemata sind sehr vollständig von W. GROTRIAN, Graphische Darstellung von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, zusammengestellt. Berlin: Julius Springer 1928.

II. Nebenserien $n\dot{p} - ms$	I. Ordnung	$2\dot{p} - ms$	$m = 3, 4, 5 \dots$
	II. „	$3\dot{p} - ms$	$m = 4, 5, 6 \dots$
	III. „	$4\dot{p} - ms$	$m = 5, 6, 7 \dots$ usw.
I. Nebenserien $n\dot{p} - m\dot{d}$	I. „	$2\dot{p} - m\dot{d}$	$m = 3, 4, 5 \dots$
	II. „	$3\dot{p} - m\dot{d}$	$m = 4, 5, 6 \dots$
	III. „	$4\dot{p} - m\dot{d}$	$m = 5, 6, 7 \dots$ usw.
Bergmannserien $n\dot{d} - mf$	I. „	$3\dot{d} - mf$	$m = 4, 5, 6 \dots$
	II. „	$4\dot{d} - mf$	$m = 5, 6, 7 \dots$
	III. „	$5\dot{d} - mf$	$m = 6, 7, 8 \dots$ usw. usw.

Diese höheren Serien liegen bei den Bogenspektren meist im Ultrarot, rücken jedoch bei den höheren Funkenspektren<sup>1)</sup> ins sichtbare und ultraviolette Gebiet, so daß sie hier der photographischen Spektroskopie bequem zugänglich werden (Ziff. 24). Die Serien erster Ordnung sind dabei meistens bei weitem die stärksten. Die Intensität nimmt um so mehr ab, je weiter man in der Reihenfolge I, II, III ... fortschreitet.

Ein besonderer Zusammenhang besteht nach diesem Schema schließlich zwischen der Hauptserie und der zweiten Nebenserie. Je nachdem wir die Zahl  $m$  oder  $n$  in der Serienformel  $ns - m\dot{p}$  die Reihenfolge der ganzen Zahlen durchlaufen lassen, erhalten wir die Wellenzahlen der Hauptserie oder der zweiten Nebenserie, im letzteren Fall allerdings mit negativem Vorzeichen. Aus diesem Grunde wird vielfach in der Literatur das Glied  $1s - 2\dot{p}$  als gemeinsames Grundglied der Hauptserie  $1s - m\dot{p}$  und der II. Nebenserie  $2\dot{p} - ms$  geführt. Nach den Vorstellungen der BOHRschen Theorie ist letztere Zuordnung zu verwerfen, da negative Wellenzahlen keinen Sinn haben. Da manchmal, z. B. bei den Erdmetallen B, Al, Ga, In, Tl der  $2\dot{p}$  Term der größte ist, wird in diesem Fall die betreffende Linie zur zweiten Nebenserie gezählt.

Nach dem Kombinationsprinzip kann man außer den genannten noch zahlreiche weitere Kombinationen erwarten, z. B.  $ms - ns$ ,  $m\dot{p} - n\dot{p}$ ,  $ms - n\dot{d}$ ,  $ms - nf$ ,  $m\dot{p} - nf$ . Von diesen sind nur wenige beobachtet, z. B.  $ms - n\dot{d}$ ,  $m\dot{p} - n\dot{p}$ ,  $m\dot{p} - nf$ , andere treten nur unter besonderen Anregungsbedingungen auf, indem sie sich z. B. durch starke elektrische Felder erzwingen lassen. Diese relative Beschränkung des Kombinationsprinzips erscheint zunächst befremdend und wurde deshalb früher vielfach in Kritiken des Kombinationsprinzips hervorgehoben.

Eine Regel dafür gibt erst die Quantentheorie des Serienschemas in der Auswahlregel der azimutalen Quantenzahlen. Wir müssen uns hier mit einem Hinweis auf die Deutung dieses Auswahlprinzips in Bd. XXIII „Quanten“ begnügen und beschränken uns lediglich auf die empirischen Tatsachen, die SOMMERFELD zur Einführung der azimutalen Quantenzahlen geführt haben. Ordnet man den einzelnen Termfolgen  $ms$ ,  $m\dot{p}$ ,  $m\dot{d}$ ,  $mf \dots$  die Zahlen  $k = 1, 2, 3, 4 \dots$  zu, so treten unter gewöhnlichen Anregungsbedingungen nur Kombinationen zwischen zwei Termen auf, deren azimutale Quantenzahlen sich um 1 unterscheiden:  $\Delta k = \pm 1$ . Diese Kombinationen sind dabei um so intensiver, je kleiner die Laufzahlen der beiden an der Kombination beteiligten Terme sind. Dieses Auswahlprinzip gilt jedoch nur für eine Anregung der Spektren, wie sie etwa im Bogen oder im Geißlerrohr vorliegt. Unter dem Einfluß starker elektrischer Felder kann das Auswahlprinzip durchbrochen werden, wie es z. B. aus den Arbeiten von STARK<sup>2)</sup> und seinen Schülern am Heliumspektrum hervorgeht.

<sup>1)</sup> Unter Funkenspektren versteht man die Spektren der verschiedenen Ionisationszustände eines Atoms, die vorwiegend im elektrischen Funken auftreten (Ziff. 24).

<sup>2)</sup> Literaturangaben z. B. bei J. STARK, Handb. d. Experimentalphysik Bd. 21, S. 463 ff. Leipzig 1927; ferner Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 577, 589, 610, 1918; Bd. 48, S. 210. 1915.

**6. Dublettserien.** Die bisher abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten gelten für ein Seriensystem, das aus einfachen Linien besteht. Wie schon erwähnt, treten solche Singulettserien stets nur in Verbindung mit Triplettserien auf. Ebenso ergibt die feinere Analyse unseres Beispiels des Lithiumspektrums, daß es sich hier um eine kompliziertere Struktur handelt, ein Dublettsystem, daß jedoch infolge der außerordentlich geringen Aufspaltung der Dubletts als Singulettssystem erscheint. Die Spektren der übrigen Alkalien bestehen ebenfalls aus Dublettserien, und zwar wächst die Aufspaltung zugleich mit der Ordnungszahl. Bei Lithium zeigen sich die ersten Anfänge einer feineren Struktur in den Gliedern der Hauptserie und der II. Nebenserie. Bei Natrium, Kalium, Rubidium ist ebenfalls die erste Nebenserie aufgespalten. Die Dublettstruktur der Bergmannserie tritt erst bei Cäsium hervor. Man verdankt die Aufklärung der Struktur der Bergmannserie, die für die Aufstellung der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Serien von Wichtigkeit war, den Arbeiten K. W. MEISSNERS<sup>1)</sup>, der die Bergmannserie des Cäsiums entwirrt und deutete.

Bei den Dublettsystemen der übrigen Alkalien finden wir die gleichen Serien sowie die gleichen Beziehungen zwischen den Serienkonstanten wie bei Lithium.

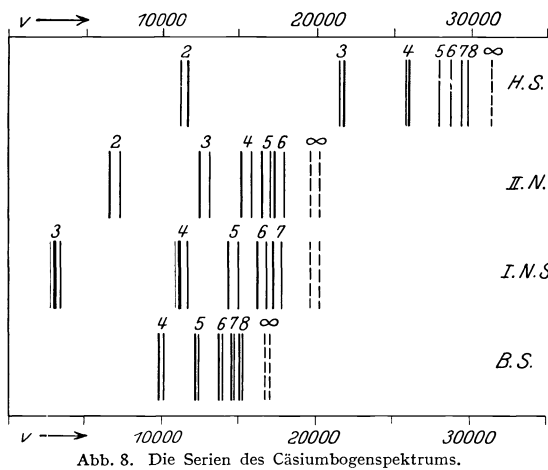


Abb. 8. Die Serien des Cäsiumbogenspektrums.

Die Dublettstruktur bedingt jedoch neue Gesetzmäßigkeiten, die wir aus dem Serienschema des Cäsiums ablesen.

1. Die Glieder der Hauptserie bestehen aus Dubletts. Die beiden Komponenten dieser Dubletts rücken mit steigender Laufzahl enger und enger zusammen und nähern sich schließlich einer gemeinsamen Grenze. Die Intensitäten der beiden Komponenten sind verschieden. Wie exakte Messungen ergeben haben, verhalten sie sich wie 1:2 derart, daß die stärkere Linie nach größeren Wellenzahlen liegt. Wir können diese

Struktur, insbesondere die gemeinsame Grenze, beschreiben, indem wir den Grenzterm  $1s$  der Hauptserie einfach wählen, die Lauftermfolge dagegen doppelt, und zwar so, daß mit zunehmendem  $m$  die Aufspaltung dieser Terme abnimmt.

2. Damit steht in Einklang die Struktur der zweiten Nebenserie. Nach Ziff. 5 gehört der Grenzterm einer zweiten Nebenserie zur  $p$ -Folge, er ist speziell für die stärkste, die wir hier betrachten, gleich  $2p$ . Der Laufterm gehört zur  $ms$ -Folge. Da die  $ms$ -Folge einfach ist, wird die Aufspaltung der zweiten Nebenserie lediglich durch den doppelten Grenzterm bestimmt. Sie ist demnach innerhalb der ganzen Serie konstant und gleich dem Abstand der beiden Seriengrenzen. Man findet somit in besonders überzeugender Weise bestätigt, daß nach Ziff. 4 der Laufterm  $2p$  des ersten Gliedes der Hauptserie zugleich Grenzterm der zweiten Nebenserie ist. Die beiden Komponenten der II. Nebenserie verhalten sich ebenfalls wie 1:2, die stärkere liegt jedoch im Gegensatz zur Hauptserie nach kleineren Wellenzahlen. Diese Vertauschung der Intensitäten ergibt sich ohne weiteres aus der relativen Lage der  $p$ - und  $s$ -Terme.

<sup>1)</sup> K. W. MEISSNER, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 378. 1921.



Die beiden  $p$ -Niveaus sind durch Hinzufügen von Indizes 1 und 2 gekennzeichnet<sup>1)</sup>, und zwar entspricht nach SOMMERFELD, abweichend von der in der älteren Literatur üblichen Schreibweise, der größere Index der höheren Anregungsenergie, also dem kleineren Termwert. Die Kombination des Terms  $p_2$  mit dem  $s$ -Term ergibt die intensivere Komponente des betreffenden Dubletts. Je nach der relativen Lage des  $s$ -Terms liegt diese Komponente nach größeren (Hauptserie) oder kleineren Wellenzahlen (II. Nebenserie). Wie an anderer Stelle des vorliegenden Bandes auseinandergesetzt ist, erklärt man die verschiedenen

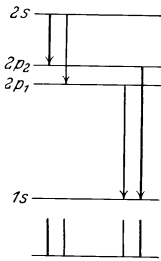


Abb. 9. Die Vertauschung der Intensitäten in den Dubletts der Hauptserie und der II. Nebenserie.

Intensitäten der beiden Komponenten dadurch, daß die beiden  $p$ -Niveaus  $p_1$  und  $p_2$  statistische Gewichte besitzen, die sich wie 1:2 verhalten. Sofern die Wahrscheinlichkeiten eines Übergangs  $2p_1 - 1s$  und  $2p_2 - 1s$  als gleich angenommen werden, verhalten sich dann die beiden Komponenten wie die Gewichte der beiden  $p$ -Terme.

3. Komplizierter ist die Struktur der Glieder der I. Nebenserie, die ebenso wie die Glieder der Bergmannserie aus drei Komponenten bestehen. Bezeichnet man die Wellenzahlen der drei Komponenten eines Gliedes der I. Nebenserie in der Reihenfolge zunehmender Wellenzahl mit  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , so bleibt der Abstand  $\nu_3 - \nu_1$  in der ganzen Serie konstant und gleich dem Abstand der beiden Grenzen

der zweiten Nebenserie. Diese Differenzierung ist also durch den Grenzterm,  $2p_1$  bzw.  $2p_2$  bestimmt. Der Abstand  $\nu_2 - \nu_1$  zwischen der starken Linie  $\nu_2$  und der schwachen  $\nu_1$  wird mit wachsender Laufzahl immer kleiner, so daß schließlich  $\nu_2$  und  $\nu_1$  in eine gemeinsame Grenze auslaufen. In der gleichen Weise wie bei der Hauptserie ist eine solche Differenzierung auf eine Aufspaltung des Laufterms zurückzuführen. RYDBERG hat zuerst die Struktur dieser, von ihm als vollständige oder auch zusammengesetzte Duplets bezeichneten Gebilde aufgeklärt, indem er zeigte, daß sie als Kombinationen zweier zweifacher Terme aufzufassen sind. Bezeichnen wir diese Terme mit  $2p_1$ ,  $2p_2$ ,  $3d_2$ ,  $3d_3$ , wobei wiederum der kleinere Termwert dem größeren Index entspricht, so treten von den vier zu erwartenden Kombinationen lediglich drei auf:

$$\begin{aligned} 2p_2 - 3d_2 & \text{ die schwache Komponente} \\ 2p_2 - 3d_3 & \text{ die starke Komponente} \\ 2p_1 - 3d_2 & \text{ die mittlere Komponente.} \end{aligned}$$

Die vierte, nach dem Kombinationsprinzip ebenfalls zu erwartende Komponente  $2p_1 - 3d_3$  tritt unter gewöhnlichen Bedingungen<sup>2)</sup> nicht auf. SOMMERFELD<sup>3)</sup> hat nun gezeigt, wie man bei passender Wahl der Indizes, die als innere Quantenzahlen bezeichnet werden, die auftretenden Kombinationen durch ein Auswahlprinzip festlegen kann.

Die Auswahlregel der inneren Quantenzahlen lautet:

$$\Delta j = \pm 1 \text{ oder } 0$$

<sup>1)</sup> SOMMERFELD gab ursprünglich für diese inneren Quanten ganzzahlige Werte an: 1 u. 2. Aus Gründen der allgemeinen Systematik (Ziff. 10) werden sie jedoch heute für das Dublettsystem halbzahlig geschrieben.

<sup>2)</sup> Vgl. jedoch Beobachtungen dieser Kombinationen beim Paschen-Backeffekt, F. PASCHEN und E. BACK, Physika Bd. 1, S. 261. 1921.

<sup>3)</sup> A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 221, 1920.

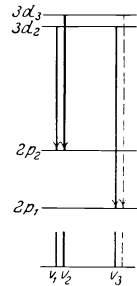


Abb. 10. Zusammengesetztes Dublett der I. Nebenserie.

Nach Abb. 10 gibt diese Auswahlregel die Struktur der zusammengesetzten Dubletts der ersten Nebenserie richtig wieder. In der gleichen Weise können die Glieder der Bergmannserie als Kombinationen des zweifachen  $3d$ -Terms mit einer ebenfalls zweifachen  $f$ -Termfolge gedeutet werden. Die inneren Quanten des  $f$ -Terms lauten dabei 3 und 4. Auch hier fällt die vierte Komponente infolge des Auswahlprinzips aus. Schließlich teilt man ebenfalls dem  $s$ -Term eine innere Quantenzahl 1 zu, damit die Kombinationen  $1s - 2p_1$  und  $1s - 2p_2$  auch mit der Auswahlregel in Übereinstimmung sind. Man sieht aus dieser Zuordnung, daß es hierbei lediglich auf die relativen Werte der inneren Quantenzahlen ankommt, eine Verschiebung sämtlicher Werte um einen konstanten Betrag würde keinerlei Änderungen in der Auswahlregel bedingen. Eine absolute Normierung der inneren Quanten, die allerdings von der ursprünglichen SOMMERFELDSchen abweicht, ist durch die allgemeine Systematik der Multiplettstruktur gegeben. Darauf werden wir in Ziff. 10 näher eingehen.

Fassen wir schließlich die Ergebnisse zusammen, so besteht ein Dublett-spektrum aus folgenden Termfolgen

eine $s$ -Termfolge	$ms_1$	$m = 1, 2, 3 \dots$
zwei $p$ -Termfolgen	$mp_1, mp_2$	$m = 2, 3, 4, \dots$
zwei $d$ -Termfolgen	$md_2, md_3$	$m = 3, 4, 5 \dots$
zwei $f$ -Termfolgen	$mf_3, mf_4$	$m = 4, 5, 6 \dots$

Daran schließen sich unter Umständen noch weitere Folgen  $mg_4, mg_5, m = 5, 6, 7 \dots$  usw. an.

**7. Triplettserien.** Eine Übersicht über die Struktur der Serien eines Triplettsystems gibt die Abb. 11.

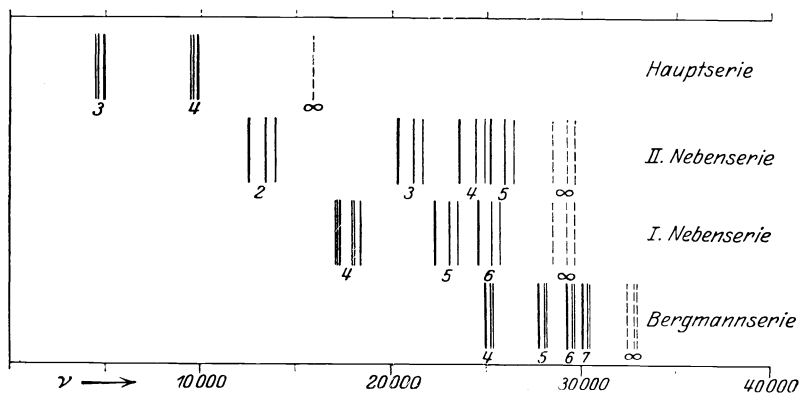


Abb. 11. Die Serien des Bariumbogenspektrums.

In der gleichen Weise, wie die Aufspaltung der  $d$ - und  $f$ -Terme der Dublettspektren erst bei den Alkalien höherer Ordnungszahl zu erkennen ist ( $d$ -Term bei Rb,  $f$ -Term bei Cs), läßt sich die volle Differenzierung der Triplettspektren der Erdalkalien erst bei Barium mit den üblichen spektroskopischen Methoden feststellen. Die Hauptserie besteht hier aus Tripletts, deren Komponenten mit wachsender Laufzahl zusammenrücken und schließlich zu einer gemeinsamen Grenze konvergieren. Ähnlich wie beim Dublettsystem liegt hier ebenfalls die stärkste Komponente nach größeren Wellenzahlen. Die Intensitäten der drei Komponenten verhalten sich wie 1:3:5, die Intervalle zwischen ihnen angenähert

wie 1:2. Die II. Nebenserie besteht aus Tripletts konstanten Abstands, die zu einer dreifachen Grenze konvergieren. Wie bei den Dublettspektren sind hier ebenfalls die Komponenten gegenüber der Hauptserie vertauscht. Die stärkste Linie sowie das größte Intervall liegt jetzt nach kleineren Wellenzahlen, das Intensitätsverhältnis sowie die Intervalle selbst sind jedoch unverändert erhalten geblieben. Wir können also auch hier aus der Struktur der Hauptserie und der II. Nebenserie schließen, daß die Folge der  $s$ -Terme eines Triplettsystems einfach ist. Die  $p$ -Folge ist dreifach, der  $2p$ -Term ergibt bei der II. Nebenserie die dreifache Grenze, die  $mp$ -Folge ergibt bei der Hauptserie Tripletts, deren Intervalle mit wachsender Laufzahl abnehmen.

Komplizierter ist die Struktur der ersten Nebenserie. Abb. 12 gibt als ein Beispiel das Serienmitglied  $2p - 4d$  aus dem analog gebauten Serienspektrum des Kalziums nach einer Aufnahme von KING<sup>1)</sup>. Ein solches Gebilde, das nach RYDBERG als vollständiges oder zusammengesetztes Tripletts bezeichnet wird, besteht, wie aus der Abbildung hervorgeht, aus sechs Komponenten  $\nu_1$  bis  $\nu_6$ . Diese Linien sind verschieden stark, ihre relativen Intensitäten sind durch die Stärke der Striche angedeutet. Es verhält sich  $\nu_1:\nu_2:\nu_3:\nu_4:\nu_5:\nu_6$  wie 1:11:63:11:34:15. Man bezeichnet die starken Linien  $\nu_3, \nu_5, \nu_6$  als Hauptlinien, die mittleren  $\nu_2$  und  $\nu_4$  als Satelliten I. Ordnung, die schwache  $\nu_1$  als Satelliten II. Ordnung. Die Differenzen  $\nu_2 - \nu_1$  und  $\nu_5 - \nu_4$  sind gleich, und dementsprechend ist ebenfalls  $\nu_4 - \nu_1 = \nu_5 - \nu_2$ . In der oberen Hälfte der Figur ist zum Vergleich mit diesem zusammengesetzten Tripletts das einfache Tripletts  $2p_1 - 3s$  der II. Nebenserie, und zwar in gleichem Maßstab der Schwingungszahlen angegeben. Man entnimmt daraus, daß die Aufspaltung des  $p$ -Terms zwischen den Linien  $\nu_1, \nu_4, \nu_6$  wiederkehrt. Die Struktur des zusammengesetzten Tripletts läßt sich nun am einfachsten übersehen, wenn man es durch Hinzufügen der zwei gestrichelten Komponenten ergänzt. Ein solches Gebilde von  $3 \cdot 3$  Linien entsteht durch die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten zwischen zwei dreifachen Termen, dem bereits oben erwähnten dreifachen  $p$ -Term und einem dreifachen  $d$ -Term. Der Ausfall der gestrichelten Komponenten folgt dann wieder aus dem Auswahlprinzip der inneren Quanten. In Übereinstimmung mit der allgemeinen Systematik der Struktur mehrfacher Terme erhalten diese nach SOMMERFELD die Werte 0, 1, 2 für die drei  $p$ -Terme und 1, 2, 3 für die drei  $d$ -Terme, wiederum derart, daß der höher angeregte, also numerisch kleinere Term die größere Quantenzahl erhält. Der charakteristische Aufbau dieser Liniengruppen aus  $3 + 2 + 1$  Linien ist vielfach bei den Gliedern kleiner Laufzahl verwischt, da dort die Aufspaltungen des  $d$ -Terms die Größenordnung der Aufspaltungen des  $p$ -Terms erreicht und die resultierenden Komponenten sich somit teilweise überlagern.

Die Glieder der Bergmannserie sind im Maßstab der Abb. 11 nicht vollständig getrennt zu zeichnen, sie zeigen jedoch die gleiche Struktur wie die Glieder der I. Nebenserie. Sie bestehen ebenfalls aus sechs Linien, die zu  $3 + 2 + 1$  angeordnet sind. Mit wachsender Laufzahl nähert sich das Gebilde einem Tripletts, dessen Intervalle gleich der Aufspaltung des  $3d$ -Terms sind. Die Bergmannserie entsteht demnach als Kombination des dreifachen  $3d$ -Terms mit einer

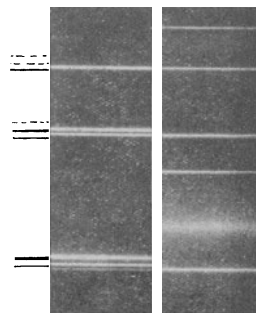


Abb. 12. Tripletts der I. und II. Nebenserie des Kalziums.

<sup>1)</sup> Siehe FOWLER, Report on Linespectra, London 1922.

dreifachen  $f$ -Termfolge. Die möglichen Kombinationen werden dann wieder, wie bei der I. Nebenserie, durch die Auswahlregel der inneren Quanten beschrieben.

Damit schließlich auch die Kombinationen der einfachen  $s$ -Terme mit den dreifachen  $p$ -Termen durch die Auswahlregel der inneren Quanten beschrieben werden, teilt man dem  $s$ -Term die innere Quantenzahl 1 zu. Fassen wir die Ergebnisse zusammen, so besteht ein Triplettssystem aus folgenden Termfolgen:

eine $s$ -Termfolge	$ms_1$	$m = 1, 2, 3 \dots$
drei $p$ -Termfolgen	$mp_0, mp_1, mp_2$	$m = 2, 3, 4 \dots$
drei $d$ -Termfolgen	$md_1, md_2, md_3$	$m = 3, 4, 5 \dots$
drei $f$ -Termfolgen	$mf_2, mf_3, mf_4$	$m = 4, 5, 6 \dots$

Dazu kommen gegebenenfalls noch weitere Termfolgen  $mg_3, mg_4, mg_5$   $m = 5, 6, 7$  usw., deren Kombination ebenfalls durch die Auswahlregel der inneren Quanten bestimmt sind.

Wir müssen allerdings hier noch darauf hinweisen, daß die  $s$ -Termfolge der Triplettenspektren im allgemeinen erst mit  $2s$  beginnt. Eine Erklärung dafür können wir erst in Ziff. 26 geben. Man erkennt dies z. B. aus der Abb. 11, in der die Grenze der II. Nebenserie  $2p$  wesentlich kurzweiliger ist als die Grenze der Hauptserie  $2s$ .

Daher ist die Hauptserie wie eine Serie höherer Ordnung (Ziff. 5) nach kleineren Wellenzahlen verschoben und liegt meist im Ultrarot. Eine weitere Ausnahme bildet ferner bei Barium die  $d$ -Termfolge, der Term  $3d$  ist größer als  $2p$ , die I. Nebenserie beginnt daher erst mit  $2p - 4d$ , während der  $3d$ -Term eine weitere Kombinationsserie  $3d - mp$ ,  $m = 2, 3, 4 \dots$ , mit der  $p$ -Folge bildet.

**8. Interkombinationslinien.** Wie schon im Anfang von Ziff. 4 erwähnt wurde, tritt zugleich mit dem Triplettensystem in allen beobachteten Fällen, z. B. bei Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg, ferner bei bestimmten Funkenspektren, Ziff. 25, ein Singulettensystem auf, dessen Serien den einfachen Gesetzmäßigkeiten gehorchen, die in Ziff. 4 abgeleitet sind. Diese Serienbeziehungen wurden jedoch zuerst nicht an diesen Singulettensystemen aufgefunden, da ihre Struktur verhältnismäßig spät, insbesondere durch die Arbeiten von F. A. SAUNDERS<sup>1)</sup> aufgeklärt worden ist.

Das Triplettensystem besteht aus einer einfachen  $s$ -Termfolge und dreifachen  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Termfolgen, das Singulettensystem aus einfachen  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Folgen. Zwischen diesen beiden Systemen treten Interkombinationen auf, die sie miteinander verknüpfen. Insbesondere ist auf Grund dieser Interkombination die Entscheidung möglich, welche der beiden einfachen  $s$ -Termfolgen zum Singulett- und welche zum Triplettensystem gehört. Da ferner Singulett- und Tripletteterme zu einer gemeinsamen Grenze konvergieren, ermöglichen es die Interkombinationen, die Größe sämtlicher Terme des einen Systems zu berechnen, sofern eine Seriengrenze des anderen gegeben ist.

LANDÉ<sup>2)</sup> hat am Beispiel des Quecksilberspektrums gezeigt, daß man das Auftreten der Interkombinationen durch die Auswahlregel der inneren Quantenzahlen erklären kann, wenn man ebenfalls den Singulettetermen geeignete innere Quanten zuteilt.

<sup>1)</sup> F. A. SAUNDERS, Astrophys. Journ. Bd. 21, S. 195. 1905; Bd. 32, S. 167. 1910; Bd. 39, S. 245. 1909.

<sup>2)</sup> A. LANDÉ, Phys. ZS. Bd. 22, S. 421. 1921.

Das folgende Schema (Abb. 13) nach LANDÉ gibt eine Übersicht über die Kombinationen und Interkombinationen zwischen den größten Singulett- und Triplettermen des Quecksilberspektrums. In der von PASCHEN eingeführten Bezeichnungswiese sind die Singuletterme einstweilen hier im Gegensatz zu den Triplettermen durch große Buchstaben bezeichnet. Wir werden später eine allgemeinere Bezeichnung einführen. Beobachtet werden diejenigen Kombinationen, bei denen sich die azimutale Quantenzahl um  $\pm 1$  und die innere Quantenzahl um  $\pm 1$  oder 0 ändert. Die Auswahlregel bedarf jedoch hier noch einer Ergänzung durch das LANDÉsche Zusatzverbot  $\Delta j \neq 0 \rightarrow 0$ . Man sieht an diesem Schema, daß der Singulett-S-Term im Gegensatz zum  $s$ -Term mit dem  $p$ -Term nur eine einzige Kombination  $1S_0 - 2p_1$  bildet. Das LANDÉsche Zusatzverbot legt damit die innere Quantenzahl 0 des  $S$ -Terms fest. Damit sind aber zugleich durch die Auswahlregel der azimutalen Quantenzahl sämtliche inneren Quanten sowohl für das Triplettsystem wie auch für die übrigen Singuletterme absolut festgelegt, während die Auswahlregel der azimutalen Quanten allein nur ihre relativen Werte bestimmt.

Die Erfahrung zeigt, daß die Linien  $1S_0 - 2p_0$  und  $1S_0 - 2p_2$  nicht absolut verboten sind, sondern nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzen, und zwar treten sie im Gegensatz zu den Linien  $\Delta k \neq 1$  ohne größere elektrische Felder<sup>1)</sup> sowohl in Emission wie auch in Absorption auf (Ziff. 15). Obwohl die Interkombinationen meistens nur schwach im Verhältnis zu den Singulett- und Triplettermen sind, verdienen sie doch besonderes Interesse dadurch, daß sie bei den genannten Spektren die am leichtesten auftretenden Linien, die Resonanzlinien darstellen. (Ziff. 17.) Bekannt ist vor allem die starke Interkombinationslinie  $1S_0 - 2p_1$  des Quecksilbers  $\lambda = 2536 \text{ \AA-E}$ , die bei zahlreichen Versuchen über Resonanz, Absorption und Fluoreszenz benutzt wird.

## b) Systeme höherer Multiplizität.

**9. Struktur der Multipletts.** Die in den Ziff. 4–7 beschriebenen Systeme der Singulett-, Dublett- und Triplettserien ermöglichen die Analyse zahlreicher Spektren. Man glaubte daher lange Zeit, daß die Spektren sämtlicher Elemente durch derartige Serien wiedergegeben würden. Eine einzige Ausnahme bildete das von PASCHEN<sup>2)</sup> 1919 analysierte Neonspektrum (Ziff. 30), dessen Serien durch ein System von vier  $s$ -, zehn  $p$ - und zwölf  $d$ -Termen wiedergegeben werden. Kompliziertere Liniengebilde wurden 1922 von CATALÁN<sup>3)</sup> sowie von GIESELER<sup>4)</sup> in den Bogenspektren der Eisenhorizontalreihe des periodischen Systems aufgefunden. CATALÁN fand, daß gewisse Linien des Manganspektrums, die durch ihr gleiches Verhalten gegenüber einer Änderung der Anregungsbedingungen (Ziff. 18, Temperaturklassifikation) als zusammengehörig zu betrachten sind, durch ein Kombinationsschema mehrfacher Terme wiedergegeben werden. Abbildung 14 zeigt die Struktur einer derartigen nach CATALÁN allgemein als Multiplett bezeichneten Gruppe des Eisenspektrums<sup>5)</sup>.

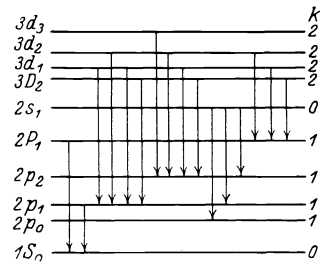


Abb. 13. Schema der Kombinationen und Interkombinationen zwischen den größten Singulett- und Triplettermen des Quecksilberspektrums.

<sup>1)</sup> Vgl. etwa Lord RAYLEIGH, Proc. Roy Soc. London Bd. 114, S. 620. 1927.

<sup>2)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 405. 1919; Bd. 63, S. 201. 1920.

<sup>3)</sup> M. A. CATALÁN, Phil. Trans. London Bd. 223, S. 127. 1922.

<sup>4)</sup> H. GIESELER, Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 147. 1922.

<sup>5)</sup> O. LAPORTE, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 135. 1924; Bd. 26, S. 1. 1924.

In der gleichen Weise wie zwischen den Linien der zusammengesetzten Triplets der *p d*- und *d f*-Serien wiederholen sich hier ebenfalls bestimmte Differenzen zwischen den Wellenzahlen. So kann man sich die vorliegende Liniengruppe geradezu aus einem zusammengesetzten Triplet (Abb. 12) durch Hinzufügen der in Tabelle 4 am weitesten rechts gelegenen drei Linien entstanden denken. Die zusammengesetzten Triplets wurden in Ziff. 7 gedeutet als Kombinationen zweier dreifacher Terme, wobei die Zahl der beobachteten Linien durch die Auswahlregel der inneren Quanten gegeben ist. In ähnlicher Weise kann die vorliegende Gruppe als Kombination eines dreifachen und eines fünffachen Terms aufgefaßt werden. In dem rechteckigen Schema der Tabelle 4 sind die Wellenzahlen der Linien dieser Gruppe den verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten zwischen einem dreifachen und einem fünffachen Term zugeordnet.

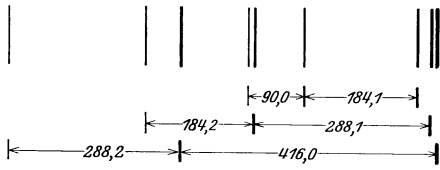


Abb. 14. Multiplett aus dem Bogenspektrum des Eisens.

Tabelle 4. Schema der Wellenzahlen der Abb. 14.

<i>j</i>	0	1	2	3	4		
1	28 754,6	90,0	28 844,6	184,2	29 028,8		
			263,7	263,7			
2		28 580,9	184,2	28 765,1	288,1	29 053,2	
				413,0	412,9		
3			28 352,1	288,2	28 640,3	416,0	29 056,3

Ein Kriterium für die Richtigkeit dieser Zuordnung bildet die paarweise Übereinstimmung der Differenzen zwischen den Wellenzahlen verschiedener Vertikal- bzw. Horizontalreihen. Von den 15 nach dem Kombinationsprinzip zu erwartenden Linien treten nur 9 auf. — SOMMERFELD<sup>1)</sup> sowie LANDÉ<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß sich das Ausfallen der übrigen in der gleichen Weise wie bei den Dubletts und Triplets durch die Zuordnung von inneren Quantenzahlen und das Auswahlprinzip  $\Delta\gamma = \pm 1$  oder 0 beschreiben läßt. Die Bestimmung der inneren Quanten ist jedoch hier schwieriger als bei den genannten Spektren, wir gehen auf die verschiedenen Methoden erst in Ziff. 11 bis 14 ein.

In der Folgezeit wurden in zahlreichen Spektren derartige Multipletts aufgefunden. Um einen Überblick über die Struktur dieser Gebilde zu erhalten ist es zunächst notwendig, eine zweckmäßige Bezeichnungsweise für die einzelnen Terme einzuführen. Solange man als Terme höchster Multiplizität lediglich Tripletterme kannte, bezeichnete man nach PASCHEN bzw. FOWLER die Singuletterme durch große lateinische Buchstaben *S, P, D, F*, die Dubletterme durch kleine lateinische bzw. griechische Buchstaben. Die Tripletterme wurden ebenfalls durch kleine Buchstaben genügend gekennzeichnet, da sie nie mit den Dublettermen zusammen in dem gleichen Spektrum auftreten. Die Laufzahlen wurden durch die beigefügte Zahl *n* die einzelnen Komponenten der Dublett- und Tripletterme durch Indizes 1, 2 bzw. 1, 2, 3 unterschieden. Die Reihenfolge dieser Indizes richtete sich nach der Größe des betreffenden Terms, der größte Term erhielt die größte Ziffer. LANDÉ<sup>3)</sup> ersetzte diese Termsymbole durch die Laufzahl *n* selbst und fügte drei Indizes zur Kennzeichnung des Terms hinzu. Der obere Index bezeichnet die Multiplizität des betreffenden Termsystems 1 = Singu-

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 63, S. 221. 1920.

<sup>2)</sup> A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 231. 1921; Phys. ZS. Bd. 22, S. 417. 1921.

<sup>3)</sup> Vgl. BACK-LANDÉ, Zeemaneffekt und Multipletstruktur der Spektrallinien. Berlin 1925, S. 35ff.

lett, 2 = Dublett usw. der erste untere die Art der Termfolge 1 = s-Term, 2 = p-Term usw., der zweite, die innere Quantenzahl des betreffenden Terms. Diese Symbolik ist kurz und treffend, sie enthält sämtliche zur Charakterisierung des Terms notwendigen Angaben und läßt sich in jeder Richtung bequem erweitern, insbesondere auch auf Systeme beliebiger Multiplizität ausdehnen. Eine leichte Abänderung dieser Symbolik schlugen RUSSELL und SAUNDERS<sup>1)</sup> vor, und diese Bezeichnungweise scheint sich in neuerer Zeit allgemein in der spektroskopischen Literatur durchzusetzen. An Stelle des ersten unteren Index 1, 2, 3 . . . der in der LANDÉschen Bezeichnungweise die Termart angibt, tritt wieder die alteingeführte Bezeichnung S-, P-, D-, F-, jedoch stets in großen Buchstaben. Dadurch werden, wie RUSSELL und SAUNDERS hervorheben, allzu viele Zahlen vermieden und die Termsymbole erhalten zugleich durch den Anklang an die altgewohnten Bezeichnungen eine gewisse Anschaulichkeit. Eine Übersicht über die verschiedenen Bezeichnungen ist in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Bezeichnungen der Terme.

	PASCHEN	FOWLER	LANDÉ	RUSSEL-SAUNDERS
Singulett- terme	$nS$	$nS$	$n^1_{10}$	$n^1S_0$
	$nP$	$nP$	$n^1_{21}$	$n^1P_1$
	$nD$	$nD$	$n^1_{32}$	$n^1D_2$
	$nF$	$nF$	$n^1_{42}$	$n^1F_3$
Dublett- terme	$ns$	$n\sigma$	$n^2_{11}$	$n^2S_1$
	$np_1 \quad np_2$	$n\pi_1 \quad n\pi_2$	$n^2_{22} \quad n^2_{21}$	$n^2P_2 \quad n^2P_1$
	$nd_1 \quad nd_2$	$n\delta_1 \quad n\delta_2$	$n^2_{33} \quad n^2_{32}$	$n^2D_3 \quad n^2D_2$
	$nf_1 \quad nf_2$	$n\varphi_1 \quad n\varphi_2$	$n^2_{44} \quad n^2_{43}$	$n^2F_4 \quad n^2F_3$
Triplet- terme	$ns$	$ns$	$n^3_{11}$	$n^3S_1$
	$np_1 \quad np_2 \quad np_3$	$np_1 \quad np_2 \quad np_3$	$n^3_{22} \quad n^3_{21} \quad n^3_{30}$	$n^3P_2 \quad n^3P_1 \quad n^3P_0$
	$nd_1 \quad nd_2 \quad nd_3$	$nd_1 \quad nd_2 \quad nd_3$	$n^3_{33} \quad n^3_{32} \quad n^3_{31}$	$n^3D_3 \quad n^3D_2 \quad n^3D_1$
	$nf_1 \quad nf_2 \quad nf_3$	$nf_1 \quad nf_2 \quad nf_3$	$n^3_{44} \quad n^3_{43} \quad n^3_{42}$	$n^3F_4 \quad n^3F_3 \quad n^3F_2$

**10. Die LANDÉsche Termtabelle.** Die Tabelle 6 enthält für die bisher beobachteten acht Systeme die Termsymbole in der RUSSELL-SAUNDERSschen Bezeichnungweise. Die folgenden Auswahlregeln ermöglichen es, aus dieser Tabelle unmittelbar die Zahl und die allgemeine Anordnung der Linien einer beliebigen Kombination abzulesen, insbesondere sind darin auch die bereits abgeleiteten Kombinationsmöglichkeiten der Singulett-, Dublett- und Triplettsysteme enthalten.

a) Die Nebenquantenzahl  $l$ . An Stelle der in Ziff. 5 verwandten azimutalen Quantenzahl  $k$  tritt hier aus Gründen, auf die wir weiter unten noch zurückkommen werden, die HEISENBERGSche Nebenquantenzahl  $l$ <sup>2)</sup>. Ihr Wert ist gegenüber den  $k$ -Werten um 1 nach kleineren Zahlen verschoben und beträgt 0, 1, 2, 3 . . . für die S-, P-, D-, F- . . . Terme. Die Auswahlregel  $\Delta k = \pm 1$  bleibt im wesentlichen unverändert in der Form  $\Delta l = \pm 1$  erhalten. Es treten also auch bei Termen höherer Multiplizität die gleichen Kombinationen auf wie bei den bisher betrachteten Spektren. Auf eine Verallgemeinerung dieses Auswahlprinzips, insbesondere auf die abweichenden Auswahlregeln bei heteromorphen Kombinationen werden wir in Ziff. 28 zurückkommen.

b) Die innere Quantenzahl  $j$ . Die inneren Quantenzahlen  $j$  sind hier für die Terme ungerader Multiplizität ganzzahlig, für die Terme gerader Multiplizität halbzahlig eingetragen. LANDÉ<sup>3)</sup> benutzt in älteren Arbeiten die  $J$ -Werte,

<sup>1)</sup> H. N. RUSSELL und F. A. SAUNDERS, Astrophys. Journ. Bd. 61, S. 38. 1925.

<sup>2)</sup> W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 841. 1925.

<sup>3)</sup> Vgl. BACK-LANDÉ a. a. O.

Tabelle 6. Die inneren Quantenzahlen des Singulett- bis Oktett-Systems.

$l$	$j$	$j$	
0	0	Singulett $s = 0$	S
1	1		P
2	2		D
3	3		F
0	1	Tripletts $s = 1$	S
1	0 1 2		P
2	1 2 3		D
3	3 3 4		F
0	2	Quintetts $s = 2$	S
1	1 2 3		P
2	0 1 2 3 4		D
3	1 2 3 4 5		F
0	3	Septetts $s = 3$	S
1	2 3 4		P
2	1 2 3 4 5		D
3	0 1 2 3 4 5 6		F
0	$\frac{1}{2}$	Dubletts $s = \frac{1}{2}$	S
1	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$		P
2	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$		D
3	$\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$		F
0	$\frac{3}{2}$	Quartetts $s = \frac{3}{2}$	S
1	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$		P
2	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$		D
3	$\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$		F
0	$\frac{5}{2}$	Sextetts $s = \frac{5}{2}$	S
1	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$		P
2	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$		D
3	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$		F
0	$\frac{7}{2}$	Oktetts $s = \frac{7}{2}$	S
1	$\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$		P
2	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$		D
3	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$		F

die durchweg um  $\frac{1}{2}$  größer sind als die inneren Quanten. Vielfach ist es in der Literatur üblich, die inneren Quanten der geraden Terme in der Form von Indizes aus drucktechnischen Gründen ebenfalls um  $\frac{1}{2}$  erhöht ganzzahlig zu schreiben. Für die inneren Quantenzahlen gilt die Auswahlregel  $\Delta j = \pm 1$  oder 0 zusammen mit dem LANDÉschen Zusatzverbot  $\Delta j \neq 0 \rightarrow 0$ . Das Zusatzverbot wird auch durch eine ganzzahlige Schreibweise der inneren Quanten der geraden Terme nicht berührt, da bei diesen der Wert  $j = 0$  nicht vorkommt. Es kombiniert also innerhalb eines Systems ein einzelner Term mit den im Schema unmittelbar über oder unter ihm liegenden oder zu diesen rechts und links benachbarten Termen. Diese Kombinationsmöglichkeiten sind in dem Schema durch Verbindungsstriche eingetragen.

In der gleichen Weise wie beim Dublett- und Triplettsystem ist auch hier der S-Term stets einfach. Die Multiplizität steigt in der aus der Tabelle ersichtlichen Weise an bis zu dem Term, bei dem zum erstenmal die innere Quantenzahl 0 bei ungeraden bzw.  $\frac{1}{2}$  bei geraden Termen auftritt, und bleibt von dort konstant.

Die volle Multiplizität ist daher erst bei Kombinationen höherer Terme ausgebildet. Ein Beispiel eines solchen Multipletts, bei dem die volle Multiplizität noch nicht erreicht ist, bildet die obengenannte Gruppe des Eisenspektrums, eine Quintettkombination vom Typus  ${}^5D {}^5P$ . Sie besteht aus 9 Komponenten, die in der in Tabelle 4 angegebenen Weise durch Kombination eines dreifachen P-Terms mit einem fünffachen D-Term entstehen. Man kann aus der Anordnung



der Linien allein noch keinen eindeutigen Schluß auf die Art der beteiligten Terme ziehen. Die obengenannte Gruppe könnte ebensogut eine *PD*-Kombination des Sextett-, Septett- oder Oktett-systems sein. Die richtige Zuordnung, die allerdings auch nicht immer eindeutig durchzuführen ist, folgt erst aus den in Ziff. 11 bis 14 zusammengestellten Kriterien für die Bestimmung der inneren Quantenzahlen. Aus der Tabelle 6 geht weiterhin hervor, daß die *SP*-Kombinationen vom Triplettsystem an stets dreifach sind, so daß z. B. die Serie  ${}^8P^8S$  des Mangans schon KAYSER und RUNGE<sup>1)</sup> als II. Nebenserie eines scheinbaren Triplettsystems bekannt war.

Die Abb. 15, 16, 17, 18 zeigen einige weitere Typen derartiger Multipletts, die insbesondere die charakteristische Intensitätsverteilung der Linien erkennen lassen. Die Terme sind hier in einer zuerst von MEGGERS<sup>2)</sup> benutzten sehr übersichtlichen Weise durch schräge bzw. horizontale Linien bezeichnet, an deren Schnittpunkt die betreffende Kombinationslinie liegt.

Aus diesen Abbildungen geht hervor, daß man ebenfalls bei den Multipletts die Linien in Hauptlinien, sowie Satelliten I. und II. Ordnung unterscheiden kann. Für die Intensitäten gelten exakte Regeln, die an anderer Stelle im vorliegenden Bande behandelt sind,

wir erwähnen hier nur, daß nach SOMMERFELD die stärksten Linien dem Übergang  $\Delta j = -1$  entsprechen. Schwächer sind die Satelliten I. Ordnung  $\Delta j = 0$  am schwächsten die Satelliten II. Ordnung  $\Delta j = +1$ .

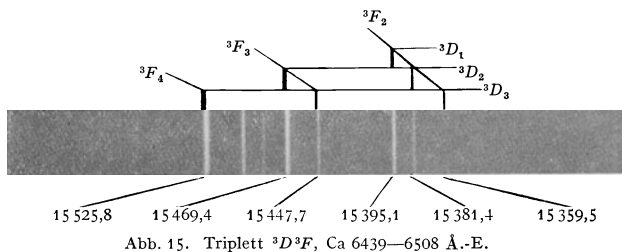


Abb. 15. Triplet  ${}^3D^3F$ , Ca 6439—6508 Å.-E.

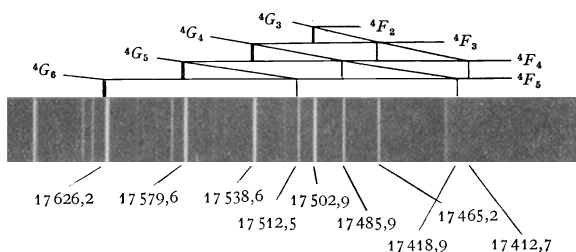


Abb. 16. Quartett  ${}^4F^4G$ , Sc 5671—5741 Å.-E.

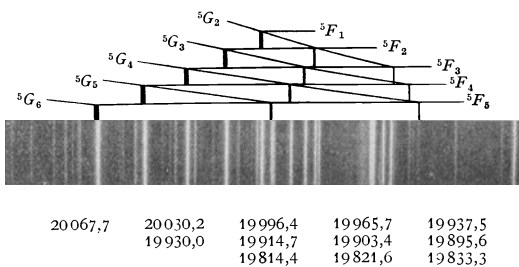


Abb. 17. Quintett  ${}^5F^5G$ , Ti 4981—5040 Å.-E.

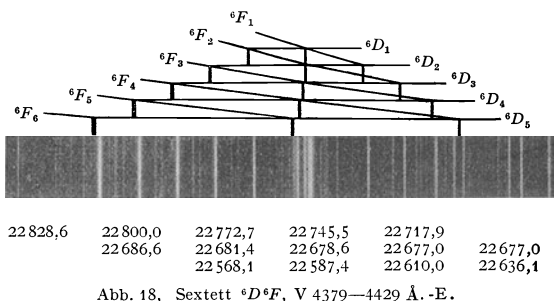


Abb. 18. Sextett  ${}^6D^6F$ , V 4379—4429 Å.-E.

<sup>1)</sup>H. KAYSER und E. RUNGE, Ann. d. Phys. Bd. 52, S. 104. 1894.

<sup>2)</sup>W. F. MEGGERS, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 43. 1925.

Außer diesen Kombinationen innerhalb eines bestimmten Systems sind ebenfalls bei zahlreichen Spektren Interkombinationen zwischen verschiedenen Termssystemen beobachtet worden. In einem bestimmten Bogen oder Funkenspektrum treten jedoch (Ziff. 31) stets entweder nur ungerade oder nur gerade Termssysteme auf, und es gilt dann für die möglichen Kombinationen und Interkombinationen nach LANDÉ die Auswahlregel

wobei  $r$  die Multiplizität der betreffenden Termsysteme bedeutet. Zahlreiche derartige Interkombinationen zwischen Triplett-, Quintett- und Septettermen sind von LAPORTE<sup>1)</sup> im Bogenspektrum des Eisens gefunden worden. Die allgemeine Anordnung einer bestimmten Interkombination kann aus Tabelle 6 abgelesen werden, sie ist jedoch wie bei den gewöhnlichen Kombinationen nicht immer eindeutig. In einzelnen Fällen, wo das LANDÉsche Zusatzverbot  $\Delta j \neq 0 \rightarrow 0$  wirksam wird, z. B.  ${}^3P_0$   ${}^5D_0$  kann die Zuordnung der inneren Quanten allein aus der Struktur eindeutig durchgeführt werden.

### c) Bestimmung der Termform.

**11. Intervallregel.** Ein erstes Kriterium für die Zuordnung bestimmter Werte der inneren Quanten zu den einzelnen Termen eines Multipletts gibt die LANDÉsche Intervallregel. Es ist schon seit den Anfängen der Serienanalyse bekannt, daß sich die Abstände der zu einem Triplett der Hauptserie bzw. der II. Nebenserie gehörigen Linien annähernd wie 1:2 verhalten (Ziff. 7). Diese Aufspaltungen sind durch den dreifachen  $P$ -Term bedingt. Es verhalten sich demnach die Differenzen  ${}^3P_2 - {}^3P_1$ :  ${}^3P_1 - {}^3P_0$  annähernd wie 2:1. Eine ähnliche Regel gilt für die Aufspaltung des Triplett- $D$ -Terms  ${}^3D_3 - {}^3D_2$ :  ${}^3D_2 - {}^3D_1 = 3:2$ . LANDÉ<sup>2)</sup> hat diese Gesetzmäßigkeit verallgemeinert und in folgende, von HEISENBERG<sup>3)</sup> theoretisch begründete Form gebracht:

Der Abstand zweier, durch  $j$  und  $j + 1$  bezeichneter Terme ist annähernd proportional ( $j + 1$ ).

Es verhält sich demnach:

$${}^3P_2 - {}^3P_1 : {}^3P_1 - {}^3P_0 = 2:1$$

$${}^3D_3 - {}^3D_2 : {}^3D_2 - {}^3D_1 = 3:2$$

$${}^3F_3 - {}^3F_2 : {}^3F_2 - {}^3F_1 = 3:2$$

In der folgenden Tabelle sind für einige Triplettenspektren die Intervallverhältnisse der ersten  ${}^3P$  und  ${}^3D$ -Terme zusammengestellt.

Tabelle 7. Intervallverhältnisse der ersten  ${}^3P$  und  ${}^3D$ -Terme.

	${}^3P_2 - {}^3P_1 : {}^3P_1 - {}^3P_0$	${}^3D_3 - {}^3D_2 : {}^3D_2 - {}^3D_1$
Beryllium	3,52	—
Magnesium	2,06	—
Calcium	2,03	1,56
Strontium	2,12	1,50
Barium	2,31	2,10
Zink	2,05	1,33
Cadmium	2,17	1,55
Quecksilber	2,63	0,60

Die Tabelle zeigt, daß in vielen Fällen diese Regel erfüllt ist. Andererseits treten namentlich bei schwereren Elementen beträchtliche Abweichungen auf. Da der  ${}^3F$ -Term bisher nur bei Sr und Ba aufgelöst ist, die

Intervallverhältnisse hier jedoch teilweise stark von den zu erwartenden abweichen, sind in Abb. 19 als ein weiteres Beispiel die Aufspaltungen der  ${}^3F$ -Terme

<sup>1)</sup> O. LAPORTE, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 135. 1924; Bd. 26, S. 1. 1924.

<sup>2)</sup> A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 189. 1923.

<sup>3)</sup> W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 273. 1922.

des von PASCHEN vollständig analysierten ersten Funkenspektrums des Aluminiums zusammengestellt (vgl. Ziff. 25).

Die Glieder  $4^3F$ ,  $5^3F$ ,  $6^3F$ ,  $7^3F$   $9^3F$  zeigen hier ein normales Verhalten, während bei den höheren Termen Abweichungen auftreten. Auf die Deutung der anomal großen Aufspaltung des  $7^3F$ -Terms als Resonanzeffekt des Elektrons mit dem Atomrumpf<sup>1)</sup> können wir hier nur hinweisen.

Mit Hilfe dieser Beziehungen läßt sich die Zuordnung der inneren Quanten und damit die Bestimmung der Terme des oben angegebenen Eisenmultipletts durchführen. Die Intervalle des fünffachen bzw. des dreifachen Terms sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Unter den vier aus der Anordnung der Linien folgenden Möglichkeiten  $5^5P^5D$ ,  $6^6P^6D$ ,  $7^7P^7D$ ,  $8^8P^8D$  besteht die beste Übereinstimmung mit der Intervallregel bei der Kombination mit den Intervallverhältnissen 4:3:2:1 bzw. 3:2.

In dieser Weise hat sich die Intervallregel vielfach bei der Einordnung von linienreichen Spektren in Multipletts als nützlich erwiesen, es sei hier nur auf das Bogenspektrum des Eisens hingewiesen, dessen Multipletts zum größten Teil nach LAPORE der Intervallregel folgen.

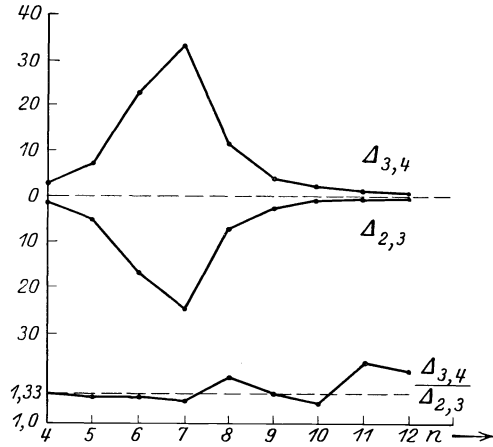


Abb. 19. Anomale Aufspaltung der  $^3F$ -Terme des Al II-Spektrums.

Tabelle 8. Die Intervallverhältnisse des Eisenmultipletts, Abb. 14.

	$\Delta \nu$	$5^5P^5D$	$6^6P^6D$	$7^7P^7D$	$8^8P^8D$
$\Delta D$	416	4	4	9	9
	288	3	2,7	7	6,3
	184	2	1,8	5	4
	90	1	0,9	3	2
$\Delta P$	413	3	3	7	7
	264	2	1,9	5	4,5

Andererseits sind in vielen Fällen z. B. bei Ni<sup>2)</sup> und Co<sup>3)</sup> gänzlich gestörte Intervallverhältnisse beobachtet worden, so daß man aus der Intervallregel allein noch keine ganz eindeutigen Schlüsse über die Zuordnung der inneren Quanten zu den Termen ziehen kann.

**12. Anomaler Zeemaneffekt.** Viel sicherer als die Intervallregel erweist sich bei der Einordnung der Linien eines Spektrums in Multipletts der anomale Zeemaneffekt<sup>4)</sup>. Unter dem Einfluß eines äußeren magnetischen Feldes spaltet ein jeder der in der Tabelle 6 zusammengestellten Terme in Komponenten auf, deren Zahl und Anordnung sich mit Hilfe der LANDÉschen Aufspaltungsformeln unmittelbar aus den Quantenzahlen  $l$ ,  $j$  und  $s$  des Terms berechnen läßt. Unter  $s$  ist hierbei der  $j$ -Wert des unangeregten  $s$ -Zustandes des betreffenden Terms

<sup>1)</sup> E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 43. 1925.

<sup>2)</sup> M. A. CATALÁN und K. BECHERT, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 336. 1925.

<sup>3)</sup> K. BECHERT und L. A. SOMMER, Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 351, 537. 1925.

<sup>4)</sup> Siehe Kap. „Zeemaneffekt“ des vorliegenden Bandes ds. Handb., ferner BACKLANDÉ l. c.

verstanden. Die Aufspaltung ist unabhängig von der Hauptquantenzahl (PRESTONSche Regel). Die aufgespaltenen Terme kombinieren nach bestimmten Auswahlregeln einer magnetischen Quantenzahl  $m$  miteinander in typischen Kombinationsbildern. Die Bestimmung dieser Zeemantypen führt somit zu einer eindeutigen Festlegung der inneren Quantenzahlen und der Multiplizität des Termsystems. Im Gegensatz zu der Intervallregel ist die Gültigkeit der LANDÉSchen Formeln, für die in der Tabelle 6 enthaltenen Multipletts, die als normale bezeichnet werden, als streng anzusehen. Außer bei der Bestimmung der inneren Quanten ist der Zeemaneffekt ebenfalls nützlich bei der Entscheidung, ob bestimmte am Rande gelegene Komponenten zu dem Multiplett hinzuzuzählen sind. Auf diese Weise hat z. B. BACK bei einzelnen von CATALÁN angegebene Multipletts des Manganbogenspektrums zeigen können, daß bestimmte Linien nicht zu der betreffenden Kombination gehören<sup>1)</sup>. Die LANDÉSchen Formeln gelten nur für nicht zu starke Felder, d. h. bei denen die Zeemanaufspaltung der Terme noch klein ist gegenüber der ursprünglichen Aufspaltung der Terme. Im anderen Fall tritt die unter dem Namen PASCHEN-BACK-Umwandlung bekannte Komplikation des anomalen Zeemaneffektes ein, die die Termanalyse enger Liniengebilde erschwert. Auf die Einzelheiten gehen wir nicht näher ein, sie sind in dem vorliegenden Band an anderer Stelle enthalten.

**13. Intensitätsregel.** Ein weiteres Kriterium für die richtige Zuordnung der inneren Quanten, das jedoch mit der Intervallregel die beschränkte Gültigkeit zu teilen scheint, bilden die Beziehungen zwischen den Intensitäten der Linien eines

Tabelle 9. Die Intensitätsverhältnisse der Triplets.

Dublettsystem	4:2:0
Triplettsystem	5:3:1
Quartettsystem	6:4:2
Quintettsystem	7:5:3
Sextettsystem	8:6:4
Septettsystem	9:7:5
Oktettsystem	10:8:6

Oktettsystem. Der Unterschied zwischen 5:3:1 im Triplettsystem und 10:8:6 im Oktettsystem ist dabei so groß, daß z. B. allein Intensitätsmessungen die Zuordnung des Mangantripletts (Ziff. 10) zum Oktettsystem sicherstellen würden.

**14. Regelrechte und verkehrte Terme.** Im Gegensatz zu den in Ziff. 4 bis 7 behandelten einfachen aus Dubletts bzw. Singulett-Tripletts bestehenden Spektren ist es bei den Spektren höherer Multiplizität nur in sehr wenigen Fällen gelungen, Ansätze von Serien aufzufinden und auch dann hat man meist nur 2 bis 3 Glieder beobachtet, so daß eine sichere Bestimmung der Grenzen nicht möglich ist. Aus diesem Grunde werden bei den meisten Multiplettspektren die Terme nicht in der üblichen Weise angegeben, da die Berechnung der Absolutwerte der Terme die Bestimmung der Seriengrenzen voraussetzt. Man findet daher vielfach in der Literatur der Multiplettspektren den Term, der nach bestimmten Versuchen (Ziff. 17) am leichtesten angeregt wird und demnach entsprechend der Systematik der Serienspektren der größte Term ist, mit 0 bezeichnet und die übrigen Terme von dort aus mit wachsenden Werten angegeben. Diese Unsicherheit in der Bestimmung der Seriengrenze führt zu einer weiteren Schwierigkeit bei der Aufstellung der inneren Quanten der beiden zu einer Kombination gehörigen Terme. In den Seriensystemen der Singulett-, Dublett- und Triplettspektren läuft im allgemeinen die Reihenfolge der inneren Quan-

<sup>1)</sup> E. BACK, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 206. 1923.

ten, die durch die auftretenden Kombinationen und das Auswahlprinzip festgelegt sind, der Reihenfolge der wachsenden Terme entgegen. Es erhält somit der höher angeregte Term die größere innere Quantenzahl. Dieser Fall ist bei den genannten Spektren durchaus der häufigste. Daneben findet man jedoch auch schon bei den Alkalien vereinzelte Beispiele, bei denen die größere Quantenzahl dem niedriger angeregten Niveau entspricht. Im Gegensatz zu den regelrechten Termen bezeichnet man nach SOMMERFELD<sup>1)</sup> solche als verkehrte Terme.

Das bekannteste Beispiel eines verkehrten Terms, an dem diese Abweichung von MEISSNER<sup>2)</sup> zum erstenmal festgestellt wurde, bildet der  ${}^2F$ -Term des Cäsiums. Die zusammengesetzten Dubletts der Bergmannserie bestehen nach Ziff. 6 aus drei Komponenten, zwei Hauptlinien und einem Satelliten. Im allgemeinen liegt bei einem solchen Dublett die starke Hauptlinie zwischen Satellit und schwacher Hauptlinie (Abb. links). Bei der Bergmannserie des Cäsiums liegt jedoch der Satellit nach größeren Wellenlängen (Abb. rechts).

Man erkennt aus dem Niveauschema, daß diese anomale Anordnung durch die umgekehrte Lagerung des  ${}^2F$ -Term bedingt ist, indem jetzt der niedriger angeregte Term die größere innere Quantenzahl erhält. Bei den Triplettenspektren ist die Unterscheidung zwischen regelrechten und verkehrten Termen einfacher. Die Intervalle nehmen nämlich sowohl bei regelrechten wie auch bei verkehrten Termen mit abnehmendem  $j$  ebenfalls ab. Man braucht also nur die Terme nach abnehmendem  $\Delta\nu$  zu ordnen. Die Terme, deren absolute Größen in dieser Richtung zunehmen, heißen regelrechte, diejenigen, bei denen sie abnehmen, verkehrte Terme.

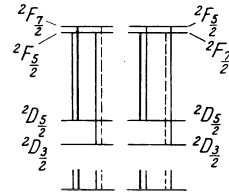


Abb. 20. Dubletts der Bergmannserie bei regelrechten und bei verkehrten  ${}^2F$ -Termen.

Die Unterscheidung zwischen regelrechten und verkehrten Termen ist bei solchen Kombinationen manchmal auch dann noch möglich, wenn die betreffenden Linien nicht vollständig getrennt sind, so daß nur der Schwerpunkt des aufgelösten Dubletts: starke Hauptlinie—Satellit gemessen werden kann. Die Hauptlinie nähert sich mit steigender Laufzahl dem Satelliten. Je nachdem diese Annäherung von innen oder von außen erfolgt, die Differenz zwischen beiden Hauptlinien also zu- oder abnimmt, ist der betreffende nicht aufgelöste Term regelrecht oder verkehrt. Auf diese Weise schloß RUNGE<sup>3)</sup>, daß die I. Nebenserie des Kaliums die Anordnung Abb. 20 rechts haben müßte, mithin der  ${}^2D$ -Term verkehrt sei.

Bei derartigen Kombinationen zwischen einem regelrechten und einem verkehrten Term läßt sich die Unterscheidung zwischen diesen Termen in der geschilderten Weise unmittelbar ohne große Schwierigkeiten aus der Struktur der Kombination ablesen. Für die Entscheidung ob beide Terme entweder verkehrt oder regelrecht sind, ist die Kenntnis der relativen Lage der Terme im Niveauschema erforderlich. Man erkennt dies leicht, indem man, ohne die Abstände der Niveaus zu ändern, das Schema Abb. 20 als Ganzes auf den Kopf stellt. Ein Multiplett, das aus zwei regelrechten Termen besteht, geht dann in eine Kombination zweier verkehrter Terme über. Sofern die Serienzusammenhänge und damit die Größe der Terme wie bei den meisten Multiplettspektren nicht bekannt ist, kann man die Unterscheidung in diesem Fall nur treffen, wenn z. B. durch Absorptionsversuche die relative Lage der Terme festgelegt ist.

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 46. 1923.

<sup>2)</sup> K. W. MEISSNER, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 378. 1921.

<sup>3)</sup> C. RUNGE, Naturwissensch. Bd. 11, S. 434. 1923.

Auf diese Weise schloß LAPORTE<sup>1)</sup>, daß im Eisenspektrum sämtliche Terme verkehrt sind. Die verkehrten Terme sind schließlich durchaus nicht selten, so sind z. B. nach HUND<sup>2)</sup> die Grundterme der Elemente Sc bis Cr regelrecht, der Elemente Fe bis Ni verkehrt (Ziff. 31).

#### d) Die Bestimmung der Termgröße.

Die in Ziff. 11 bis 13 auseinandergesetzten Regeln, die Intervallregel, die Gesetze des anomalen Zeemaneffektes und die Intensitätsregeln ermöglichen die Bestimmung der inneren Quantenzahlen eines Terms und somit seine Klassifizierung nach Tabelle 6. Die Größe, ebensowenig wie die relative Lage der einzelnen Terme kann aus der Multiplettstruktur allein nicht erschlossen werden, dazu ist die Kenntnis der Serienzusammenhänge erforderlich. Diese Bestimmung der Termgrößen aus den Grenzen der Serien ist bei weitem die genaueste. Daneben gibt es nun eine ganze Reihe von Hilfsmitteln, die ebenfalls allerdings weniger genau die Bestimmung der relativen Lage der Terme sowie zum Teil auch der absoluten Größe der Terme ermöglichen. Diese Methoden, die bei der Analyse der Multiplettspektren von der größten Bedeutung sind, beruhen sämtlich auf den ursprünglichen Anschauungen der BOHRschen Theorie, insbesondere auf der Deutung der Terme als Energieniveaus. Naturgemäß sind solche Hilfsmittel bei der Analyse einfach gebauter Spektren, besonders wenn die Serienzusammenhänge klar hervortreten, nicht erforderlich.

**15. Die Bestimmung des Grundterms durch Absorptionsversuche.** Nach dem BOHRschen Atommodell befindet sich das Leuchtelektron im normalen unangeregten Zustand des Atoms in der niedrigsten Quantenbahn, die dem niedrigsten Energieniveau, mithin dem größten Termwert entspricht. Unter Energieaufnahme kann es aus dieser Bahn in höhere Bahnen gelangen. Diese Energieübertragung kann z. B. auf optischem Wege durch Einstrahlung erfolgen, wobei das Atom aus dem Grundzustand in einen angeregten durch Absorption der diesem Übergang zugeordneten Frequenz übergeht. Im allgemeinen befindet sich der größte Teil der Atome im Grundzustand, da die Lebensdauer der angeregten Zustände meistens sehr gering ist. Es werden daher lediglich Kombinationen des Grundterms mit höheren Termen in Absorption auftreten. So wird bei den Alkalien, da dort der  $1^2S$ -Grundterm ist, die Hauptserie  $1^2S-n^2P$  absorbiert. Infolge der Inhomogenität des Leuchtens in den meisten Lichtquellen sind die Linien der Hauptserie deshalb stets umgekehrt und man hat diese Absorption bzw. Selbstumkehr lange Zeit geradezu als ein allgemeines Kriterium für die Zugehörigkeit zur Hauptserie betrachtet. Sofern jedoch ein anderes Niveau tiefer liegt, tritt die Hauptserie durchaus nicht in Absorption auf. Solche Versuche sind z. B. von GROTRIAN<sup>3)</sup> bei den Erdmetallen Ga, In, Tl gemacht worden. Nach der Serienanalyse der betreffenden Spektren, Ziff. 20, ist der größte Term ein  $2^2P$ -Term. Die Absorptionsversuche an Gallium haben ergeben, daß alle und nur alle diejenigen Serienlinien bei relativ niedriger Temperatur in Absorption auftreten, die diesen Term als Grenzterm enthalten. Es sind das die beiden Nebenserien  $2^2P-n^2S$  und  $2^2P-n^2D$ . Dieses Resultat ist für die Serienanalyse der betreffenden Spektren wichtig, da es durchaus nicht von vornherein abzuschätzen ist, daß hier kein größerer Term:  $1^2S$  vorhanden ist, dessen Kombinationen sich etwa durch ungünstige Lage im Ultraviolett der Beobachtung entziehen. Solche Absorptionsversuche sind besonders wichtig bei der Analyse

1) O. LAPORTE, a. a. O.

2) F. HUND, Linienspektren und periodisches System der Elemente. Berlin 1922.

3) W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 210. 1922; Bd. 18, S. 169. 1923.

komplizierterer Multiplettspektren, bei denen infolge des Fehlens jeglicher Serienbeziehungen direkte Aussagen über die relative Lage der Terme unmöglich sind. So folgte aus Absorptionsversuchen im elektrischen Ofen, daß der tiefste Term des Eisenspektrums ein  ${}^5D$ -Term ist. Dieser Term, den LAPORTE als 0 bezeichnet, ermöglicht den Nachweis, daß sämtliche Terme des Eisenspektrums verkehrt sind. Ähnliche Versuche sind bei zahlreichen anderen Multiplettspektren durchgeführt worden, zum Teil durch direkte Beobachtung der Absorption des betreffenden Dampfes, zum Teil durch indirekte Methoden. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, im kontinuierlichen Spektrum des Unterwasserfunkens die Absorptionslinien des Elektrodenmaterials zu beobachten<sup>1)</sup>. Durch Variation der Entladungsbedingungen gelingt es dabei, das Absorptionsspektrum des Metalls stufenweise in das Emissionsspektrum zu überführen und damit die relative Lage der einzelnen Niveaus festzulegen.

**16. Angeregte Absorption, metastabile Atomzustände.** Derartige Absorptionsversuche müssen bei so niedriger Temperatur ausgeführt werden, daß der Metalldampf gerade zur Absorption der vom Grundzustand ausgehenden Linien ausreicht. GROTRIAN (a. a. O.) konnte bei  $830^\circ$  Ofentemperatur die von dem niedrigsten Galliumniveau  $2^2P_{\frac{1}{2}}$  ausgehenden Linien gerade erkennen, während die zu dem höher angeregten  $2^2P_{\frac{3}{2}}$ -Niveau gehörigen Absorptionslinien erst bei  $900^\circ$  erscheinen. Steigert man die Temperatur des absorbierenden Dampfes, so entstehen infolge der größeren Energieübertragung durch termische Stöße auch genügend höher angeregte Zustände, um die von diesen ausgehenden Linien in Absorption zu erhalten. In diesem Sinne sind zahlreiche Beobachtungen von KING<sup>2)</sup> zu deuten, der bei Versuchen im elektrischen Ofen ebenfalls höher angeregte Linien in Absorption fand. Bei  $2600^\circ$  traten z. B. die beiden Nebenserien  $2^2P-n^2D$  und  $2^2P-n^2S$  des Natriums in Absorption auf.

Eine viel größere Konzentration angeregter Atome läßt sich in elektrischen Entladungen erreichen. Die Absorption der angeregten Atome wird dabei um so größer sein, je größer die Lebensdauer eines angeregten Atoms, die Verweilzeit, in dem angeregten Zustand ist. Diese Zeit ist bedingt durch die Kombinationen, die dem angeregten Atom die Rückkehr in den Grundzustand ermöglichen. Während die Verweilzeit bei den meisten angeregten Zuständen von der Größenordnung  $10^{-7} - 10^{-8}$  sec ist, kann sie unter Umständen einen Wert von  $10^{-2}$  und mehr erreichen, sofern infolge der Lage der Terme eine direkte Rückkehr unter Ausstrahlung in den Grundzustand durch die Auswahlregel der inneren Quanten verboten ist. Solche langlebigen Zustände, die man auch nach FRANCK<sup>3)</sup> als metastabil bezeichnet, treten insbesondere bei dem Singulett-Triplettspektren auf. Nebenstehende Abbildung zeigt das Zustandekommen metastabiler Zustände auf Grund des Schemas der tiefsten Terme des Quecksilbers und des Neons. Bei sämtlichen Singulett-Triplettspektren (siehe Barium Ziff. 7) beginnt, aus Gründen, auf die wir weiter unten eingehen, die Folge der  ${}^3S$ -Terme mit dem Term  $2^3S$ . Nach dem Auswahlprinzip der inneren Quanten kombiniert der Grundterm  $1^1S_0$  lediglich mit dem mittleren  $2^3P_1$ -

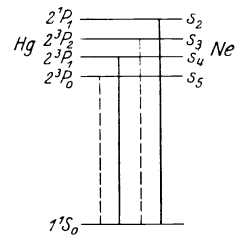


Abb. 21. Entstehung metastabiler Terme bei Quecksilber und bei Neon.

<sup>1)</sup> Vgl. etwa Handb. d. Physik, Bd. 19 sowie H. STÜCKLEN, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 24. 1924.

<sup>2)</sup> A. H. KING, Astrophys. Journ. Bd. 55, S. 380. 1922.

<sup>3)</sup> J. FRANCK und KNIPPING, Phys. ZS. Bd. 20, S. 481. 1919; ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 320. 1920.

Term. Die beiden anderen  $2^3P_0$  und  $2^3P_2$  sind in dem obengenannten Sinne metastabil. Der Nachweis solcher metastabiler Terme geschieht am einfachsten durch Beobachtung der von diesen Termen ausgehenden Absorptionslinien<sup>1)</sup>. So treten schon bei schwacher Entladung die bekannten Quecksilberlinien 5460 bzw. 4046 Å in Selbstumkehr bzw. Absorption auf. Sofern kein Übergang durch Absorption in höher angeregte Terme vor sich geht, von denen dann die direkte Rückkehr in den Grundzustand möglich ist, wird die Lebensdauer der metastabilen Zustände begrenzt durch Stöße zweiter Art, die die metastabilen Atome teils unter Energieentnahme, teils unter Energiezufuhr in das instabile  $2^3P_1$ -Niveau überführen, von dem aus eine direkte Rückkehr in das Grundniveau möglich ist.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Spektren der Edelgase Neon, Argon, auf dessen Struktur wir in Ziff. 30 eingehen. Von den tiefen *s*-Zuständen entsprechen die nach PASCHEN mit  $s_5$  bzw.  $s_3$  bezeichneten nach ihren inneren Quanten und Kombinationsmöglichkeiten den metastabilen Triplettermen  $3^3P_0$  und  $3^3P_2$ . — Zu den Kombinationen dieser Terme gehören zum Teil die intensiven roten Neonlinien, an denen MEISSNER die angeregte Absorption beobachtet hat. Der Nachweis solcher metastabiler Terme ist unter Umständen für die Analyse von großer Bedeutung. Sofern ihre inneren Quanten bekannt sind, kann man mit der Auswahlregel die inneren Quanten die möglichen Kombinationen des Grundterms berechnen. Auf diese Weise wurde von JORDAN und GOUDSMIT<sup>2)</sup> auf Grund der MEISSNERSchen Beobachtungen ein einfacher Grundterm des Neons wahrscheinlich gemacht, der später von HERTZ<sup>3)</sup> aufgefunden wurde.

**17. Die Bestimmung der Größe der Terme durch Elektronenstoß.** Die unmittelbarste Bestimmung der Termwerte eines Spektrums ermöglicht die von FRANCK und HERTZ eingeführte Methode des Elektronenstoßes<sup>4)</sup>. Treffen Elektronen, die eine Spannung von *V* Volt frei durchlaufen haben mit unangeregten Atomen zusammen, so heben sie das Leuchtelektron aus dem unangeregten Niveau  $W_1$  in ein angeregtes  $W_2$ , dessen Wert durch die Beziehung bestimmt ist.

$$e \cdot V = \frac{W_2 - W_1}{h}.$$

Die bei derartigen Versuchen zunächst auftretende Linie, die dem Übergang aus dem niedrigst angeregten in das Grundniveau entspricht, ist unmittelbar gegeben durch die Formel

$$eV = h\nu \quad \text{oder} \quad \lambda(\text{Å}) \cdot \nu(\text{Volt}) = 12340.$$

Sie wird als Resonanzlinie bezeichnet, da sie ebenfalls die erste Absorptionslinie des unangeregten Atoms ist und somit die absorbierte Energie vollständig in ungeänderter Wellenlänge emittiert wird, ein Vorgang, der früher nach klassischen Vorstellungen als eine Resonanzerscheinung zwischen einfallender Strahlung und Atom aufgefaßt wurde. Durch weitere Steigerung der Elektronengeschwindigkeit werden stufenweise die übrigen Linien angeregt, und zwar können jeweils diejenigen Linien auftreten, deren höher angeregtes Niveau erreicht ist. Durch sukzessive Steigerung gelangt man schließlich zur Seriengrenze und damit zur Ionisierung des neutralen Atoms. Bei Erreichung der Seriengrenze ist das

<sup>1)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 625. 1914; K. W. MEISSNER, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 124. 1925.

<sup>2)</sup> P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 877. 1925; S. GOUDSMIT, ebenda Bd. 32, S. 111. 1925.

<sup>3)</sup> G. HERTZ, Naturwissensch. Bd. 13, S. 489. 1925.

<sup>4)</sup> Vgl. dazu J. FRANCK und P. JORDAN, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1926; ferner ds. Handb. Bd. 23.



vollständige Bogenspektrum ausgebildet. Die zugeordnete Spannung wird als Ionisierungsspannung bezeichnet und ergibt aus der Umrechnungsformel:

$$1 \text{ Volt} = 8110 \text{ cm}^{-1}$$

unmittelbar den Wert des größten Terms. Bei weiterer Steigerung der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen treten dann die Linien des ersten Funkenspektrums in der Reihenfolge der erforderlichen Anregung auf. Mit dem vollständigen Auftreten des ersten Funkenspektrums ist die zweite Ionisierungsspannung erreicht. Es ist hier nicht der Ort, auf die zahlreichen Methoden und die experimentellen Schwierigkeiten derartiger Messungen einzugehen. Diese sind ausführlich in Bd. 23 ds. Hdb. beschrieben. Wir beschränken uns hier auf den Hinweis, daß es durch derartige Messungen möglich ist, das vollständige Termsystem eines Spektrums systematisch zu entwickeln. Ein Beispiel für die stufenweise Anregung einer Serie gibt die folgende Tabelle der Anregungsspannungen der Cäsiumhauptserie nach HUGHES und HAGENOW<sup>1)</sup>.

Tabelle 10. Stufenweise Anregung des Cäsiumbogenspektrums.

Serienglied	$\lambda$	$V_{\text{beob}}$	$V_{\text{ber}}$
$1s - 2p$	8521, 8943	—	1,45, 1,38
$1s - 3p$	4555, 4593	<3,3	2,71, 2,68
$1s - 4p$	3876, 3889	3,3	3,18 3,17
$1s - 5p$	3612, 3617	3,5	3,42, 3,41
$1s - 6p$	3477, 3480	3,7	3,55
$1s - 7p$	3398, 3400	3,8	3,63

Die Genauigkeit derartiger Messungen ist naturgemäß nicht annähernd so groß wie eine direkte Bestimmung der Termwerte aus den Seriengrenzen und man wird daher im allgemeinen einer direkten Analyse des Seriensystems den Vorzug geben. Während somit in den meisten Fällen die Ergebnisse der Elektronenstoßuntersuchungen lediglich die bekannte Termanordnung stützen, werden solche Versuche wichtig für die Serienanalyse, wenn es sich darum handelt, einzelne im Serienschema fehlende Linien aufzufinden oder eine Unsicherheit des Systems zu beseitigen. Solche Beispiele bilden die ultravioletten Resonanzlinien der Edelgase He, Ne, Ar, Kr, Xe, deren Lage von HERTZ<sup>2)</sup> auf Grund solcher elektrischer Messungen vorausgesagt wurde und die später erst spektroskopisch beobachtet wurden.

Bei der Analyse der komplizierteren Multiplettspektren haben Elektronenstoßversuche bisher nur wenig Erfolg gehabt. Das liegt zum Teil an rein experimentellen Gründen, z. B. an der Schwierigkeit, Dämpfe der betreffenden Metalle zu erzeugen. Meistens ist jedoch die Differenzierung zwischen den Energiewerten bei Elektronenstoßversuchen nicht ausreichend, um die zahlreichen dicht benachbarten Terme der Multiplettspektren zu trennen.

**18. Die KINGSchen Temperaturklassen.** Es gibt noch eine ganze Reihe weiterer Verfahren, um Spektren stufenweise anzuregen, z. B. durch Zusammenstöße zweiter Art mit angeregten Atomen, die dabei ihre Anregungsenergie an die Stoßpartner abgeben oder durch chemische Reaktionen bekannter Wärmetönung<sup>3)</sup>. Wir können hier auf diese Methoden nur hinweisen, zumal sie auch noch nicht vollständig geklärt sind und die zahlreich dabei auftretenden Fehlerquellen erst durch den Vergleich mit bekannten Termwerten bestimmt werden.

Ein Hilfsmittel, daß speziell bei der Entwirrung linienreicher Spektren ausgezeichnete Dienste leistet, ist die Temperaturklassifizierung, die KING<sup>4)</sup> auf Grund seiner zahlreichen Arbeiten über die Emission im elektrischen Ofen

<sup>1)</sup> A. L. HUGHES und C. F. HAGENOW, Phys. Rev. Bd. 24, S. 229. 1924.

<sup>2)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 307. 1923; Bd. 31, S. 470. 1925.

<sup>3)</sup> Vgl. dazu Handb. d. Phys. Bd. 23, Kap. 7, Ziff. 27 oder FRANCK-JORDAN I. c.

<sup>4)</sup> Vgl. die zahlreichen Arbeiten von KING im Astrophys. Journ. 1908 bis 1924.

aufgestellt hat. In diesem Falle handelt es sich um eine rein thermische Anregung. Man hat in der älteren spektroskopischen Literatur vielfach die Möglichkeit einer Anregung der Linienspektren allein durch Temperatursteigerung bestritten, da es z. B. bei keinem permanenten Gase gelang, eine Emission zu erzielen. Heute kennt man die dazu erforderlichen Energiebeträge und weiß, daß die entsprechenden Temperaturen im Laboratorium unerreichbar sind. Eine Anregungsmöglichkeit im elektrischen Ofen besteht lediglich für solche Elemente, die, wie die meisten Metalle relativ kleine Termwerte besitzen.

KING teilt nun die Linien nach der Stärke ihres Auftretens bei den verschiedenen Temperaturen in vier Klassen ein.

Klasse I erscheint bereits bei tiefer Temperatur und nimmt bei einer Steigerung derselben nicht erheblich zu.

Klasse II erscheint ebenfalls bei tiefer Temperatur, nimmt jedoch bei einer weiteren Steigerung zu.

Klasse III ist stark bei mittleren Temperaturen.

Klasse IV erscheint erst bei den höchsten Temperaturen.

Zu Klasse I und II, besonders wenn sie noch durch ein  $R = \text{reversed}$  = selbstumgekehrt gekennzeichnet sind, gehören die meisten Linien, welche aus Kombinationen mit dem Grundterm oder nur wenig angeregten Termen hervorgehen.

Klasse III liefert die höher angeregten Linien des Bogenspektrums, während Klasse IV die höchstangeregten und daneben auch schon einzelne Linien des ersten Funkenspektrums enthält.

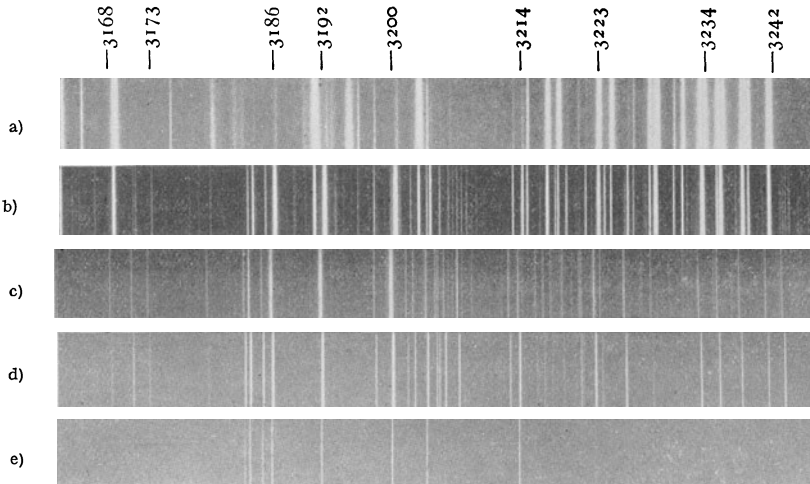


Abb. 22. Die Entwicklung des Titanbogenspektrums mit steigender Temperatur.

Diese Klassifizierung, die gegebenenfalls noch unterteilt wird I, IA, II, IIA . . . , ermöglicht einerseits die Feststellung der relativen Lage der Terme. Andererseits gibt sie eine Kontrolle für die richtige Zuordnung der Linien zu einzelnen Multipletts, da naturgemäß nur solche Linien zu einem Multiplett zusammengefaßt werden dürfen, die der gleichen Temperaturklasse angehören.

Ein Beispiel einer solchen stufenweisen Anregung durch Temperatursteigerung im KINGschen Ofen gibt Abb. 22 an Hand eines Ausschnitts aus dem Bogenspektrum des Titans. Das Spektrum vereinfacht sich beim Übergang vom

Bogenspektrum  $b$ , zum Ofenspektrum mit abnehmender Temperatur  $c = 2700$ ,  $d = 2300$ ,  $e = 2100$  immer mehr, bis schließlich nur noch wenige Linien übrigbleiben, von denen sechs zu einer Kombination  ${}^3F^3G$  mit dem Grundterm  ${}^3F$  des Titanspektrums gehören.

## B. Systematische Übersicht über die bekannten Linienspektren.

Wenn man die in den vorangehenden Ziffern besprochenen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten im Rahmen der Elemente des periodischen Systems verfolgt, so ergeben sich eine ganze Reihe von neuen Gesichtspunkten, die eine Beschreibung sowie Erklärung der speziellen Struktur der einzelnen Spektren ermöglichen.

**19. Das BOHRSCHE Aufbauprinzip.** Einen ersten Überblick über die Verteilung der Struktur der Linienspektren innerhalb des periodischen Systems geben die Arbeiten von BOHR<sup>1)</sup>, der auf Grund der vorliegenden chemischen sowie spektroskopischen Ergebnisse eine allgemeine Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Stellung der Elemente im periodischen System und der Struktur ihrer Spektren entwarf. BOHR stützt sich dabei auf die von KOSSEL<sup>2)</sup> entwickelten Vorstellungen über den Schalenaufbau der Atome. Man gelangt nach KOSSEL zu einer Erklärung der Verteilung der chemischen Valenz innerhalb des periodischen Systems der Elemente, wenn man den Elektronen der Edelgase eine besonders stabile Konfiguration zuschreibt, die abgeschlossene Edelgasschale. Die Stabilität dieser Elektronenanordnung bringt zum Ausdruck, daß die Edelgase einerseits schwer ionisierbar sind, andererseits keinerlei chemische Verbindungen eingehen, mithin weder Elektronen abgeben noch anlagern. Eine Tendenz zur Ausbildung dieser Elektronenanordnung ist nun ebenfalls bei den benachbarten Elementen vorhanden. Die in der vorangehenden Vertikalreihe des Systems stehenden Halogene treten leicht als einwertige negative Ionen auf, indem sie bestrebt sind, durch Anlagerung eines Elektrons die Edelgasanordnung herzustellen. Andererseits bilden die Alkalien, die auf die Edelgase folgen, stets einwertige positive Ionen, indem sie unter Abgabe eines Elektrons ebenfalls in die Edelgaskonfiguration übergehen. In ähnlicher Weise kann man die mehrfache positive oder negative Elektronenvalenz der übrigen Atome deuten, indem stets die Elektronenanordnungen das Bestreben zeigen, durch Anlagerung oder Abtrennung von Elektronen eine Edelgasanordnung zu bilden.

BOHR gelangt nun zu einer Beschreibung der Struktur der Spektren der einzelnen Elemente, indem er den schrittweisen Aufbau der Atome in der Reihenfolge ihrer Ordnungszahl betrachtete. Nach dieser Vorstellung bildet sich das Atom durch Einfangen der Elektronen durch den Atomrumpf. Der letzte Schritt des Atomaufbaues, die Einfangung des äußersten Elektrons vollzieht sich in den Bahnen, die den Termen des Bogenspektrums entsprechen. Das Atom besteht demnach während der Einfangung des letzten Elektrons aus dem Leuchtelektron und dem Rumpf, der eine um 1 gegenüber dem vorangehenden Atom vermehrte Kernladung aufweist. Über die Struktur des Rumpfes, insbesondere ob dieser die gleiche Elektronenanordnung besitzt wie das neutrale Atom, das im System vorangeht, gibt das Spektrum Auskunft, daß der Anlagerung des vorletzten Elektrons entspricht, das Spektrum des einfach ionisierten Atoms oder das erste

<sup>1)</sup> N. BOHR, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 1. 1922; ferner Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 228. 1923.

<sup>2)</sup> W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 898, 953. 1914; ferner Bd. 18, S. 339. 1916.



Tabelle 11 (Fortsetzung).

Element	K		L		M		N				O				P				Q		Tiefster Term				
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g		6h	7s	7p	7d
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	(2)			(2)									—
73 Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	(3)			(2)									—
74 W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4			2									<sup>5</sup> D
75 Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	(5)			(2)									—
76 Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	(6)			(2)									—
77 Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	(7)			(2)									—
78 Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8			2									<sup>3</sup> F
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			1									<sup>2</sup> S
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2									<sup>1</sup> S
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	1								<sup>2</sup> P
82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	2								<sup>3</sup> P
83 Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	3								<sup>4</sup> S
84 Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	4								—
85 —	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	5								—
86 Nt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6								—
87 —	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					1			—
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					2			<sup>1</sup> S
89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	(1)				(2)			—
90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	(2)				(2)			—
91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	(3)				(2)			—
92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	(5)				(1)			—

Funkenspektrum. In der gleichen Weise kann man dann aus der Struktur der Spektren entsprechend höher ionisierter Atome auf die Einfangung der vorhergehenden Elektronen schließen.

Das BOHRsche Aufbauprinzip kommt nun zum Ausdruck in der Tabelle 11<sup>1)</sup> der Besetzungszahlen der einzelnen Elektronenbahnen. Die Elektronen lagern sich in den Bahnen an, die nach BOHR mit  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$ , ... bezeichnet werden und stufenweise in der angegebenen Weise mit  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$ , ... beginnen. Die Bahnen gleicher Hauptquantenzahl  $n$  bilden eine Schale. Man bezeichnet diese Schalen mit einem aus der Theorie der Röntgenspektren gebräuchlichen Ausdruck als  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -, ... Schalen (Abschn. B, d). Mit einem jeden Edelgas wird eine solche Schale abgeschlossen und dadurch ist dann zugleich die größtmögliche Besetzungszahl der einzelnen Schalen gegeben. Auf die weitere Struktur der einzelnen Schalen, insbesondere auf die Zahl und Verteilung der in ihnen angelagerten Elektronen, sowie auf die Reihenfolge dieser Anlagerung werden wir in den folgenden Ziffern näher eingehen.

## a) Die Spektren der Atome und Ionen mit einem Valenzelektron.

**20. Die Hypothese des rotierenden Elektrons und die Einführung der Quantenzahlen  $l$  und  $s$ .** Die Theorie der Struktur der Spektren wurde in den letzten Jahren in zahlreichen Arbeiten von SOMMERFELD, LANDÉ, PAULI, HEISENBERG, HUND, JORDAN u. a. zum Teil auf rein theoretischem, zum Teil auf halb empirischem Wege entwickelt. Eine zusammenfassende Darstellung der Struktur sämtlicher Spektren wurde jedoch erst in jüngster Zeit möglich im Anschluß an die Arbeiten, die an die GOUDSMIT-UHLENBECKsche<sup>2)</sup> Hypothese des rotierenden Elektrons anknüpfen. In Ziff. 10 wurden die einzelnen Terme eines Systems beliebiger Multiplizität gekennzeichnet durch die innere Quantenzahl  $j$ . Nach SOMMERFELD

<sup>1)</sup> Vgl. HUND, S. 151, ferner J. E. McLENNAN, A. B. McLAY, H. GRAYSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 112, S. 76. 1926.

<sup>2)</sup> S. GOUDSMIT u. G. E. UHLENBECK, Naturwissensch. Bd. 13, S. 953. 1925; Physica Bd. 6, S. 273. 1925.

entspricht  $j$  dem Gesamtimpuls des Atoms, gerechnet in Einheiten  $h/2\pi$ . An Stelle der SOMMERFELDSchen azimuthalen Quantenzahl  $k$ , die eine anschauliche Deutung besitzt<sup>1)</sup>, wurde in Ziff. 10 die HEISENBERGSche Nebenquantenzahl  $l$  zur Kennzeichnung der Termfolgen eingeführt.  $l$  ist 0, 1, 2, 3, ... für S, P, D, F, ... Terme, also gegenüber  $k$  immer um 1 verkleinert. Nach GOUDSMIT und UHLENBECK setzt sich nun der Gesamtimpuls  $j$  zusammen aus dem Impuls des Elektrons in seiner Bahn =  $l$  und dem Rotationsimpuls des Elektrons um

Tabelle 12.

	$l$	$j$
S	0	$\frac{1}{2}$
P	1	$\frac{3}{2}$
D	2	$\frac{5}{2}$
F	3	$\frac{7}{2}$

seine eigene Achse =  $s$ . Der Rotationsimpuls des Elektrons beträgt dabei stets  $\frac{1}{2}$ . Wir betrachten nun zuerst den Fall, daß nur ein einziges Elektron an der Emission beteiligt ist. Dies tritt ein bei Wasserstoff sowie bei den wasserstoffähnlichen Ionen He<sup>+</sup> und Li<sup>++</sup>. Indem wir  $l$  und  $s$  parallel ( $l + s$ ) oder antiparallel ( $l - s$ ) zusammensetzen, erhalten wir dann die in Tabelle 12 zusammengestellten Werte für  $j = l \pm \frac{1}{2}$ .

Der S-Term  $l = 0$  ist einfach, die höheren Terme P, D, F, ... sind sämtlich zweifach. Es ist das gerade die Struktur, die nach Ziff. 6 sowie Tabelle 6 bei den Alkalispektren auftritt und die als Dublettstruktur bezeichnet wird.

**21. Die Feinstruktur der Balmerlinien.** Nach der GOUDSMIT-UHLENBECKSchen Hypothese ist das Wasserstoffspektrum als Dublettsystem aufzufassen. Die Wasserstoffterme sind nun im wesentlichen einfach und folgen der BALMERSchen

Termformel  $W = -R/n^2$ . Die nähere Untersuchung der Balmerlinien ergibt jedoch eine Feinstruktur und man muß daher annehmen, daß die Balmerterme in Wirklichkeit in eng benachbarte Terme aufgespalten sind. Je nach der Art dieser Aufteilung wird man verschiedene Feinstrukturen des Wasserstoffspektrums zu erwarten haben.

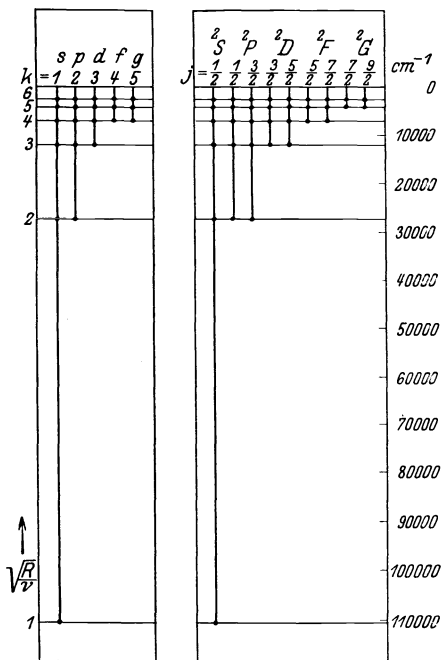


Abb. 23. Die Terme des Wasserstoffspektrums nach SOMMERFELD (links) sowie nach GOUDSMIT-UHLENBECK (rechts).

SOMMERFELD hat zuerst eine Theorie der Feinstruktur der Wasserstofflinien gegeben, indem er die Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit entsprechend der Relativitätstheorie berücksichtigte. Wir gehen auf diese Rechnung nicht ein und verweisen auf Bd. XXIII, S. 118, wo sie ausführlich dargestellt ist.

Nach SOMMERFELD besteht das Termschema des Wasserstoffs aus den Folgen  $ms, mp, md, mf, \dots$ , die mit  $1s$  bzw.  $2p$  bzw.  $3d$  bzw.  $4f$  beginnen und so angeordnet sind, daß Terme gleicher Hauptquantenzahl annähernd zusammenfallen und einen gemeinsamen Balmerterm bilden (Abb. 23 links). Die einzelnen Kombinationsmöglichkeiten sind dann durch das

Auswahlprinzip der azimuthalen Quanten  $K$  bestimmt. Der Grundterm  $1s$  kombiniert lediglich mit der  $p$ -Folge in einer Hauptserie  $1s - mp$ , die Glieder der

<sup>1)</sup> Vgl. Bd. XXIII, S. 118ff.

Lymanserie sind deshalb streng einfach. Die einzelnen Glieder der Balmerserie, die von dem Term  $R/2^2$  ausgeht, entstehen durch Überlagerung der Serien

$$\begin{aligned} 2s - m\phi & \quad m = 3, 4, \dots \\ 2\phi - ms & \quad m = 3, 4, \dots \\ 2\phi - md & \quad m = 3, 4, \dots, \end{aligned}$$

deren Glieder für gleiches  $m$  annähernd zusammenfallen. Unter diesen Serien ist  $2s - m\phi$  die schwächste, da hier  $\Delta k = -1$  ist, eine Kombination, die meist weniger intensiv auftritt (Ziff. 5). Entsprechend der allgemeinen Erfahrung bei den Linienspektren werden auch hier die Unterschiede zwischen den einzelnen Termen gleicher Laufzahl mit wachsendem  $m$  immer kleiner, die Terme  $ms, m\phi \dots$  werden somit immer wasserstoffähnlicher im strengen Sinne. Die Aufspaltung bei den Balmerlinien ist hauptsächlich durch die Differenz  $2s - 2\phi$  gegeben, man erhält diese Differenz um so genauer, je höhere Glieder der Balmerserie man betrachtet. Diese Differenz ist die SOMMERFELDSche Feinstrukturaufspaltung  $\Delta\nu_H = 0,365 \text{ cm}^{-1}$ . Für die übrigen Wasserstoffserien ergeben sich nach Abb. 23 noch mehr Möglichkeiten. So entsteht die erste Linie der Paschenserie  $\nu = \frac{R}{3^2} - \frac{R}{4^2}$  durch Überlagerung der Kombinationen  $3s - 4\phi, 3\phi - 4s,$

$3\phi - 4d, 3d - 4\phi, 3d - 4f,$

die jedoch wieder untereinander

verschieden intensiv sind. Die

Feinstruktur dieser ultraroten

Linien sind ebenso wie die Fein-

strukturen der Lymanserien-

glieder noch nicht gemessen.

In der Abb. 24 links sind die

nach SOMMERFELD durch das

Auswahlprinzip der azimuthalen

Quanten erlaubten Komponenten

der Linie  $H_\alpha$  eingetragen.

Die neuere Untersuchung der

Feinstruktur der Balmerlinien

ergibt nun, daß zwar der Ab-

stand  $\Delta\nu_H = 0,365 \text{ cm}^{-1}$  mit

großer Annäherung richtig ist,

daß jedoch zwischen den Kom-

ponenten  $Ia$  und  $IIb$  eine weitere

$IIc$  auftritt, die nach dem Aus-

wahlprinzip der azimuthalen

Quanten verboten ist. Der Nach-

weis dieser Komponente ist aller-

dings sehr schwierig, da sie sich

nur aus einer leichten Unsym-

metrie der Intensitätskurve der

unvollständig getrennten starken

Komponenten  $Ia$  und  $IIb$  ergibt.

Eine solche verbotene Komponente

kann nach der SOMMERFELDSchen

Auffassung nur durch stärkere

elektrische Felder erzwungen

werden, im Widerspruch zu den

Messungen von HANSEN<sup>1)</sup>, der sie

unter fast feldfreien Entladungs-

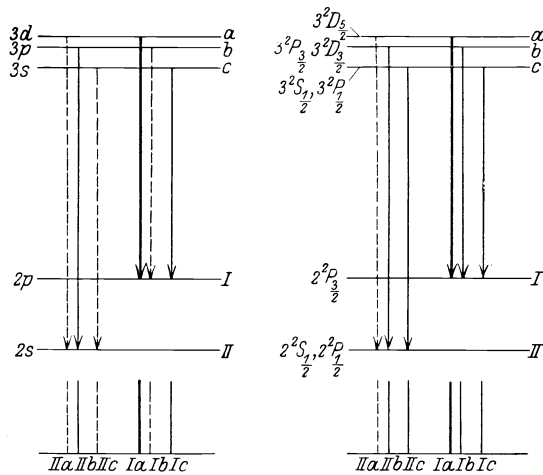


Abb. 24. Die Feinstruktur von  $H_\alpha$  nach SOMMERFELD (links) und nach GOUDSMIT-UHLENBECK (rechts).

Der Nachweis dieser Komponente ist allerdings sehr schwierig, da sie sich nur aus einer leichten Unsymmetrie der Intensitätskurve der unvollständig getrennten starken Komponenten  $Ia$  und  $IIb$  ergibt. Eine solche verbotene Komponente kann nach der SOMMERFELDSchen Auffassung nur durch stärkere elektrische Felder erzwungen werden, im Widerspruch zu den Messungen von HANSEN<sup>1)</sup>, der sie unter fast feldfreien Entladungsbedingungen beobachtete. Dazu kommt, daß die Wasserstofflinien einen Paschen-Back-Effekt<sup>2)</sup> zeigen, der bei einer zufälligen Überlagerung serienfremder Linien nicht auftreten darf. GOUDSMIT und UHLENBECK<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> G. HANSEN, Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 558. 1925.

<sup>2)</sup> K. FÖRSTERLING u. G. HANSEN, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 26. 1923.

<sup>3)</sup> S. GOUDSMIT u. G. E. UHLENBECK, Physica Bd. 5, S. 266. 1925.

haben nun die Hypothese des rotierenden Elektrons auf das Wasserstoffspektrum angewandt und gezeigt, daß man die Feinstruktur der Wasserstoffterme durch ein Dublettsystem in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung erklären kann.

Abb. 24 rechts gibt die Zuordnung der Wasserstofftermfolgen nach GOUDSMIT und UHLENBECK. In diesem Termschema fallen die Terme gleicher Hauptquantenzahl annähernd, die Terme gleicher innerer Quantenzahl vollständig zusammen. Die Aufspaltung ist hier gegeben durch die Differenz zwischen den Termen  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ ,  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$  einerseits sowie  ${}^2P_{\frac{3}{2}}$  andererseits. Im Gegensatz zu der SOMMERFELD'schen Theorie muß hier schon das erste Glied der Lymanserie doppelt sein mit einer Aufspaltung vom Betrag  $\Delta\nu_H = 0,365 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Aufspaltung läßt sich jedoch wegen der Lage der Lymanserie im kurzwelligen Ultraviolett nicht nachweisen. In Abb. 24 rechts ist das Niveauschema der Linie  $H_\alpha$  in der neuen Bezeichnungsweise zum Vergleich mit der SOMMERFELD'schen Deutung (links) zusammengestellt. Man sieht zunächst, daß hier außer den drei Komponenten  $Ib$ ,  $Ia$ ,  $Ic$  noch zwei weitere,  $IIc$ ,  $Ib$ , möglich sind. Von diesen ist  $IIc$  die HANSENSche Komponente.  $Ib$  haben KENT, TAYLOR und PEARSON<sup>1)</sup> aus ihren Intensitätskurven der Feinstruktur von  $H_\alpha$  nachzuweisen versucht.

**22. Das Funkenspektrum des Heliums.** Während das Spektrum des neutralen Heliums infolge der Mitwirkung zweier Elektronen komplizierter ist und erst in Ziff. 27 besprochen wird, ist das Spektrum des Heliumions nach der BOHR'schen Theorie streng wasserstoffähnlich. Zu diesem gehören eine Reihe von Serien, die von PICKERING, FOWLER sowie LYMAN zum Teil in Sternnebeln, zum Teil in einer kondensierten Entladung in Helium beobachtet wurden:

$$\left. \begin{aligned} \nu &= \frac{4R_{\text{He}}}{1^2} - \frac{4R_{\text{He}}}{n^2}, & n &= 2, 3, 4 \\ \nu &= \frac{4R_{\text{He}}}{2^2} - \frac{4R_{\text{He}}}{n^2}, & n &= 3, 4, 5 \end{aligned} \right\} \text{Lymanserien,}$$

$$\nu = \frac{4R_{\text{He}}}{3^2} - \frac{4R_{\text{He}}}{n^2}, \quad n = 4, 5, 6 \quad \text{Fowlerserie,}$$

$$\nu = \frac{4R_{\text{He}}}{4^2} - \frac{4R_{\text{He}}}{n^2}, \quad n = 5, 6, 7 \quad \text{Pickeringserie.}$$

Der Faktor 4 im Zähler bringt dabei zum Ausdruck, daß an Stelle der einfachen Kernladung bei diesen wasserstoffähnlichen Heliumserien die doppelte Kernladung des Heliumions tritt. Die Pickeringserie umfaßt für die geraden Werte  $m = 6, 8, 10$  die Glieder der Balmerserie. Aus diesem Grunde hat man früher lediglich die ungeraden Glieder zu einer Serie zusammengefaßt und sie als zweite Nebenserie des Wasserstoffs gedeutet. Die genaue Analyse hat jedoch ergeben, daß die geraden Glieder gegenüber den Balmerlinien ein wenig verschoben sind und sich außerdem nach ihrem Intensitätsverlauf zwanglos mit den ungeraden in eine Serie einordnen lassen. Diese Verschiebung zwischen den Balmerlinien und den geraden Gliedern der Pickeringserie folgt aus der BOHR'schen Theorie der Mitbewegung des Kerns im Atom. Die Rydbergkonstante ist demnach für jedes Element ein wenig verschieden, indem sie von dem Verhältnis der Masse des Elektrons  $m_e$  zur Masse des Atomkerns  $m_k$  abhängt:

$$R = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_k}}.$$

<sup>1)</sup> N. A. KENT, L. B. TAYLOR u. H. PEARSON, Phys. Rev. Bd. 30, S. 266. 1927.



Aus dem Unterschied zwischen den Linien der beiden genannten Serien bestimmte PASCHEN<sup>1)</sup> die Rydbergkonstante zu

$$R_H = 109677,691 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1},$$

$$R_{He} = 109722,144 \pm 0,04 \text{ cm}^{-1},$$

$$R_\infty = 109737,11 \pm 0,06.$$

$R_\infty$  ist bei der Berechnung der Rydbergtabellen zugrunde gelegt (Ziff. 3).

Aus der Analogie zwischen Wasserstoffatom und Heliumion folgt, daß die Terme des Heliumfunkenspektrums die gleiche Feinstruktur aufweisen müssen wie die Balmerterme. Der Nachweis der Feinstruktur gestaltet sich bei Helium günstiger, da hier die Aufspaltung um den Faktor  $2^4 = 16$  vergrößert ist. Andererseits läßt sich die Feinstruktur jedoch nicht an der der Balmerreihe entsprechenden Lymanserie  $\frac{4R_{He}}{2^2} - \frac{4R_{He}}{n^2}$  nachweisen, da deren erstes Glied 1640 Å.-E. schon zu weit im Ultraviolett liegt, um für hoch auflösende Spektralapparate zugänglich zu sein. PASCHEN<sup>2)</sup> hat 1916 die Feinstruktur des ersten Gliedes der Fowlerserie 4686 Å.-E. sowie der höheren Glieder der Pickeringserie gemessen. Die Linie 4686 insbesondere entspricht nach Abb. 23 dem ersten Glied der ultraroten Wasserstoffserie  $\frac{R}{3^2} = \frac{R}{n^2}$  und läßt sich demnach durch die verschiedenen Kombinationen zwischen drei- und vierquantigen Bahnen beschreiben. Je nachdem man die ursprüngliche SOMMERFELDSche oder die GOUDSMIT-UHLENBECKSche Zuordnung der Niveaus wählt, ergeben sich für die Linie 4686 folgende Schemata.

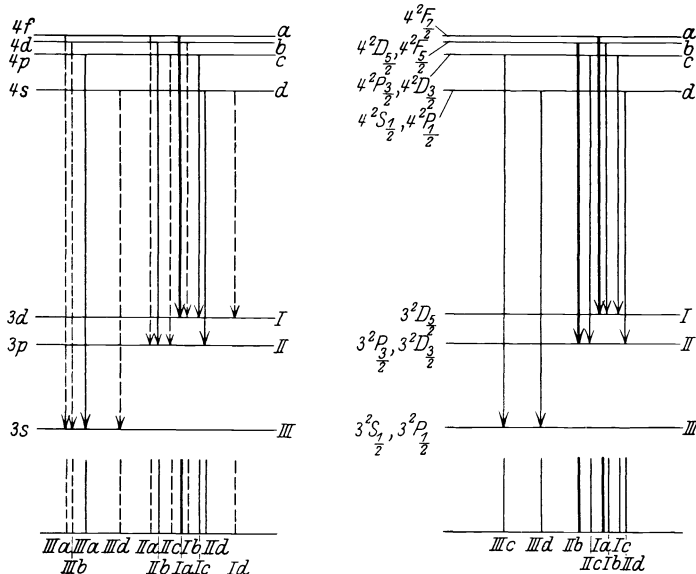


Abb. 25. Die Feinstruktur der He<sup>+</sup>-Linie 4686 nach SOMMERFELD (links) und nach GOUDSMIT-UHLENBECK (rechts).

Die Unterschiede zwischen den nach diesen beiden Abbildungen zu erwartenden Feinstrukturen sind zum Teil sehr gering. Insbesondere ist eine

<sup>1)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 901. 1916; vgl. ferner R. T. BIRGE, Phys. Rev. Bd. 17, S. 645. 1921.

<sup>2)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 901. 1916; Bd. 82, S. 689. 1927.

exakte und eindeutige Trennung der Komponenten  $IIa - II d$  schwer durchzuführen, da diese sich in der Photometerkurve teilweise überlagern.

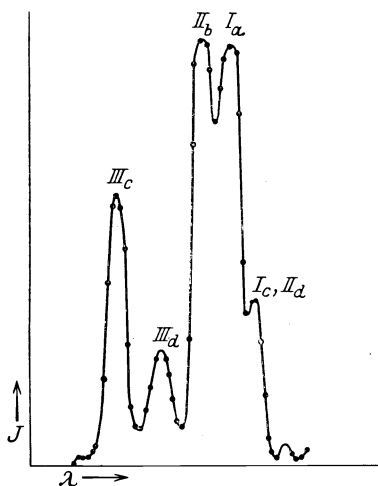


Abb. 26.

Den eindeutigen Beweis für die Richtigkeit der GOUDSMIT-UHLENBECKSchen Auffassung bringt die Komponente  $III d$ , die von den übrigen hinreichend getrennt ist, um ihre genaue Lage anzugeben. Diese Komponente kann gerade wie  $IIc$  bei  $H_\alpha$  nach SOMMERFELD nur unter dem Einfluß stärkerer elektrischer Felder auftreten, während sie von PASCHEN<sup>1)</sup> unter Bedingungen beobachtet wurde, wo keine merkbaren Felder vorhanden waren.

Obleich noch einige geringfügige Abweichungen in der gemessenen Intensitätsverteilung gegenüber der nach der Quantentheorie berechneten<sup>2)</sup> bestehen bleiben, wird die GOUDSMIT-UHLENBECKSche Auffassung der Dublettstruktur der wasserstoffähnlichen Spektren und damit die Hypothese des rotierenden Elektrons durch die Feinstruktur von  $H_\alpha$  und  $He = 4686$  bestätigt.

**23. Die Spektren der Elemente der ersten Vertikalreihe.** Aus dem Zusammenwirken des äußeren Impulses  $l = 0, 1, 2, 3$  und des inneren Rotationsimpulses eines Elektrons  $s = \frac{1}{2}$  leiten sich die Terme ab, die in Tabelle 12 zusammengestellt sind. Diese Anordnung von einer einfachen  $s$ -Folge und doppelten  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Folgen bildet das typische Dublettssystem, wie es die Serien der Alkalien ergeben haben. Wir müssen demnach annehmen, daß ebenfalls bei den Alkalien nur das Valenzelektron an der Aufstellung des Termsystems beteiligt ist. Die Impulse der übrigen Elektronen, die nach KOSSELL zu einer stabilen Edelgaskonfiguration zusammengefaßt sind, setzen sich demnach zu einer Resultante 0 zusammen. Dies gilt ganz allgemein, indem die Struktur eines Spektrums stets durch die außerhalb der letzten vollständigen Edelgasschale befindlichen Atome bedingt ist.

Die Hauptquantenzahlen des Elektrons sind beim Normalzustand des Wasserstoffatoms sowie des Heliumions unmittelbar durch den Balmerterm zu 1 bestimmt. Die sich aus den Serien ergebenden effektiven Quantenzahlen der Alkalien lassen jedoch keinen eindeutigen Schluß auf die wahren Hauptquantenzahlen zu. Im Gegensatz zu der vorläufigen Normierung der Laufzahlen in Ziff. 5, die so getroffen wurde, daß die Rydbergkorrektur  $< 1$  blieb, ist nach Tabelle 14 die Hauptquantenzahl bestimmt zu  $1s, 2s, 3s$ , für  $Li, Na, \dots$  Diese beträchtlichen Abweichungen der effektiven Quantenzahl von der wahren Hauptquantenzahl bringen nach BOHR zum Ausdruck, daß bei den betreffenden Termen die Bahn des Elektrons nicht mehr wie bei Wasserstoff in einem COULOMBSchen Kraftfeld verläuft, vielmehr in den Atomrumpf selbst eindringt. Man bezeichnet darum solche Bahnen als Tauchbahnen. Wir können hier nicht auf die Berechnung der Tauchbahnen eingehen und verweisen deshalb wieder auf Bd. XXIII. Ebenfalls erwähnen wir nur kurz, daß außer der räumlichen Verteilung der Ladungen im Atom ebenfalls die Polarisierung, die das Leuchtelektron in dem Atomrumpf hervorruft, die Bindung des Leuchtelektrons und damit die Rydbergkorrektur der Terme verändert.

<sup>1)</sup> F. PASCHEN, l. c.

<sup>2)</sup> Die Darstellung der Feinstruktur durch Dubletterme ermöglicht es, darauf die BURGER-DORGELOSchen Summenregeln anzuwenden.

Tabelle 13 enthält die effektiven Hauptquantenzahlen der tiefsten Terme der Alkalispektren.

Während die  $f$ -Terme bei sämtlichen Alkalien wasserstoffähnlich sind, wird der Einfluß der räumlichen Verteilung der Elektronen im Atomrumpf um so mehr bemerkbar, je höher das Atomgewicht ist und je mehr sich die Bahn dem Atomrumpf nähert.

Ebenfalls alkaliähnliche Struktur mit einem  $^2S$ -Term als Grundterm zeigen die Bogenspektren von Kupfer, Silber und Gold. Daneben treten

jedoch namentlich bei Kupfer kompliziertere Quartettstrukturen auf. Diese entstehen, wie in Ziff. 28 auseinandergesetzt wird, durch das Zusammenwirken von zwei Elektronen, und man kann daraus schließen, daß bei Cu, Ag und Au die vorangehende Schale ein nicht in dem gleichen Maße abgeschlossenes Gebilde darstellt wie bei den Alkalien.

**24. Die alkaliähnlichen Funkenspektren.** Die richtige Zuordnung der Hauptquantenzahlen zu den einzelnen Termen der Alkalibogenspektren erhält man aus der Struktur der alkaliähnlichen Funkenspektren. Da man unter Funkenspektrum in der Spektroskopie allgemein das Spektrum eines beliebig positiv geladenen Ions versteht, ist es üblich, die verschiedenen Ionisierungsgrade besonders zu kennzeichnen. In der heute meist angewandten Bezeichnungsweise von FOWLER sind die Bogenspektren die ersten, die verschiedenen Funkenspektren die zweiten, dritten, vierten Spektren der Atome, z. B. Si I, Si II, Si III, Si IV usw.

Nach dem BOHR'Schen Aufbauprinzip lagern sich die Elektronen in einer bestimmten Reihenfolge an den Kern an, indem erst einquantige, dann zwei-quantige usw. Bahnen besetzt werden (Tabelle 14). Sofern die Reihenfolge dieser Anlagerung von der Kernladungszahl unabhängig ist, und das ist fast immer der Fall, haben dann Atome und Ionen gleicher Elektronenzahl, aber verschiedener Kernladung ähnliche Elektronenkonfigurationen. Die Ähnlichkeit solcher analoger Atome und Ionen äußert sich darin, daß die Spektren die gleiche Struktur besitzen. Dieser Zusammenhang wird als KOSSEL-SOMMERFELDScher Verschiebungssatz<sup>1)</sup> bezeichnet. Das  $Z$ fach ionisierte Atom mit der Kernladung  $Z + A$  besitzt ähnliche Struktur wie das neutrale Atom mit der Kernladung  $A$ . Bezeichnet man den Überschuß der Kernladung eines solchen Ions gegenüber dem ihm ähnlichen Atom als äußere Kernladung  $Z_a$ , so ergibt die Serienanalyse zahlreicher Funkenspektren, die hauptsächlich von PASCHEN, FOWLER sowie BOWEN und MILLIKAN durchgeführt wurde, daß ganz allgemein die Termwerte eines derartigen Ions durch  $Z_a^2 R/n^2$  wiedergegeben werden. Einen Spezialfall dieser Regel bildet die Darstellung des He II-Spektrums durch Terme der Form  $\frac{4R_{He}}{n^2}$ .

Die Vergrößerung der Termwerte bei den Funkenspektren ist mit einer starken Verschiebung sämtlicher Linien nach größeren Wellenzahlen verbunden. Zum Teil rücken die Linien, die sonst im sichtbaren Gebiet des Spektrums liegen, ins äußerste Ultraviolett, das nur den modernen Methoden der Vakuumspektroskopie zugänglich ist. Andere Linien, die bei vielen Bogenspektren im Ultrarot liegen, wie z. B. die Bergmannserien der Alkalien, sind bei den Funkenspektren in den photographisch erreichbaren Teil des Spektrums verschoben. In der gleichen Weise ist es möglich, bei den Funkenspektren Serien, die von höher

Tabelle 13. Die effektiven Quantenzahlen der tiefsten Alkaliterme.

Element	$s$	$p$	$d$	$f$
Li	1,59	1,96	3,00	4,00
Na	1,63	2,12	2,99	4,00
K	1,77	2,23	2,85	3,99
Rb	1,80	2,28	2,77	3,99
Cs	1,87	2,33	2,55	3,98

<sup>1)</sup> W. KOSSEL u. A. SOMMERFELD, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 240. 1919.

angeregten Termen ausgehen und die sonst meist im Ultrarot liegen, zu beobachten. Schließlich ist hier ähnlich wie bei He II die Aufspaltung im Verhältnis zu dem entsprechenden Bogenspektrum stark vergrößert, etwa um den Faktor  $Z_a^2$ . Man kann daher bei den Funkspektren die  $d$ - und  $f$ -Terme auflösen, die bei den meisten Alkalibogenspektren unaufgelöst sind.

Die Abb. 27 zeigt in einer Darstellung, die zuerst von BOHR<sup>1)</sup> angewandt wurde, die Termfolgen der natriumähnlichen Reihe: Na I, Mg II, Al III, Si IV, PV, SVI,

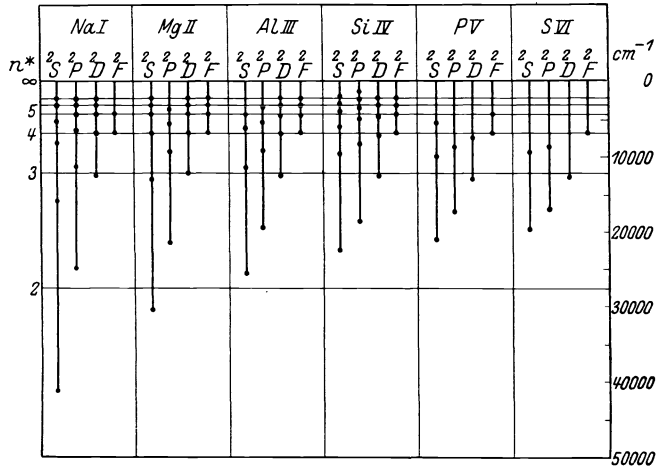


Abb. 27. Die Termfolgen der natriumähnlichen Ionen.

PV, SVI, die von Paschen<sup>2)</sup> (Al III), von FOWLER<sup>3)</sup> (Si IV) sowie von BOWEN und MILLIKAN<sup>4)</sup> (PV, SVI) analysiert wurden. Sämtliche Terme sind durch Division mit  $Z_a^2$  auf den gleichen Maßstab der rechts eingetragenen effektiven Quantenzahl  $n^*$  gebracht<sup>5)</sup>. Nach der BOHRschen Theorie der Besetzungszahlen müssen die Termfolgen des Natriumatoms mit  $3s, 3p, 3d, 4f$  beginnen (Tabelle 11). Man entnimmt der Abb. 27, daß die Übereinstimmung zwischen effektiver und wahrer Hauptquantenzahl bei der  $d$ - und  $f$ -Folge des Natriums gut ist. Die effektiven Quantenzahlen der  $s$ - und  $p$ -Folge weichen bei Natrium sehr stark von der Hauptquantenzahl ab; sie nähern sich jedoch mit wachsender Kernladungszahl mehr und mehr den oben angegebenen Werten des BOHRschen Schemas. Diese Zunahme der effektiven Quantenzahl mit steigender Kernladung ist zu erwarten, da der Unterschied zwischen dem Kraftfeld im äußeren Atom und im Atomrest in dem gleichen Maße, wie die Kernladung zunimmt, geringer wird, so daß sich schließlich das Kraftfeld dem eines Atoms mit einem einzigen Elektron nähert. Dies gilt jedoch nur für die Tauchbahnen, die auch nach BOHR als Bahnen zweiter Art bezeichnet werden. Die Bahnen erster Art, bei denen das Elektron stets außerhalb des Atomrumpfes bleibt, werden, wie in Band XXIII ausführlich auseinandergesetzt ist, mit wachsender Kernladung immer wasserstoffähnlicher. In Abb. 27 nehmen daher die effektiven Quanten der  $d$ - sowie der  $f$ -Folgen mit steigender Kernladung ab. Dies verschiedene Verhalten der effektiven Quantenzahlen läßt sich, worauf zuerst PASCHEN<sup>6)</sup> hingewiesen hat,

<sup>1)</sup> N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 286. 1923.

<sup>2)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 142. 1923.

<sup>3)</sup> A. FOWLER, Proc. Roy. Soc. London Bd. 103, S. 413. 1923.

<sup>4)</sup> J. S. BOWEN u. R. A. MILLIKAN, Phys. Rev. Bd. 25, S. 295. 1925.

<sup>5)</sup> Die Dublettaufspaltung der P, D, F-Terme ist hier nicht berücksichtigt.

<sup>6)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 142. 1923.

geradezu als ein Kriterium für die Unterscheidung zwischen Bahnen erster und zweiter Art verwenden. Der Unterschied in dem Verhalten der Bahnen erster und zweiter Art wird um so größer, zu je höheren Ordnungszahlen man übergeht. In der kaliumähnlichen Reihe nimmt die effektive Quantenzahl der  $d$ - und  $f$ -Terme in dem gleichen Maße ab, wie die effektive Quantenzahl der  $p$ - und  $d$ -Terme zunimmt, so daß schließlich bei ScIII der  $3d$ -Term der tiefste ist. Damit ist zugleich die Richtigkeit der schon früher von BOHR<sup>1)</sup> aufgestellten Behauptung bewiesen, daß von  $Z = 21$  an das 19. Elektron in einer  $3d$ -Bahn gebunden wird (Tabelle 11).

## b) Die Spektren der Ionen und Atome mit zwei Valenzelektronen.

### 25. Die normalen Spektren der Atome und Ionen mit zwei Valenzelektronen.

Nach dem BOHRschen Aufbauprinzip ist nächst den Spektren der Alkalien und alkaliähnlichen Ionen die einfachste Struktur zu erwarten, bei den Spektren der Atome und Ionen mit zwei Valenzelektronen. Diese Spektren sind, soweit sie bisher untersucht sind, in der Tabelle 14 zusammengestellt:

Die Spektren dieser Atome und Ionen bestehen sämtlich aus je einem Singulett- und einem Triplettssystem, deren Struktur den Gesetzmäßigkeiten folgt, die in Ziff. 7 dargestellt sind. Die Theorie des Kreiselektrons gibt ebenfalls eine Erklärung für das Zustandekommen der Singulett-Triplett-Struktur dieser Spektren. Nach Ziff. 9 ist die Mannigfaltigkeit der auftretenden Terme durch die möglichen Werte der inneren Quantenzahlen bestimmt, die die Resultierenden des äußeren und des inneren Elektronenimpulses  $l$  und  $s$  darstellen. Aus der Struktur der Alkalispektren folgt, daß dabei nur die Impulse des letztgebundenen Elektrons berücksichtigt zu werden brauchen, da die Edelgasschale in sich impulslos abgeschlossen ist. Wir betrachten daher hier lediglich die Impulse  $l_1$  und  $l_2$  bzw.  $s_1$  und  $s_2$  der beiden Valenzelektronen. Der tiefste Term der genannten Spektren ist stets ein  $s$ -Term. Das letzte Elektron ist demnach im Normalzustand in einer Bahn  $l_2 = 0$  gebunden. Der Impuls  $l_1$  des vorletzten gebundenen Elektrons, der sich aus der Struktur des Bogenspektrums nicht entnehmen läßt, ergibt sich bei den neutralen Atomen der Tabelle 14 aus den ersten Funkenspektren und entsprechend bei den  $Z$ -fach ionisierten Atomen aus den Spektren der  $Z + 1$ -fach ionisierten Atome. Nach dem BOHRschen Aufbauprinzip bleibt im allgemeinen die Anordnung der bereits gebundenen Elektronen bei einer weiteren Anlagerung von Elektronen bestehen. Der Anlagerung des vorletzten Elektrons entsprechen hier nach Ziff. 24 die Spektren der alkaliähnlichen Ionen, die aus einem Dublettsystem mit dem tiefsten Term  $l = 0$  bestehen. Bei den erdalkaliähnlichen Spektren ist also das vorletzte Elektron in einer Bahn  $l_1 = 0$  gebunden.

Die Struktur eines Singulett-Triplett-Systems entsteht nun, wenn man die Impulse  $l_1$  und  $l_2$  bzw.  $s_1$  und  $s_2$  entsprechend zusammensetzt. Wir betrachten zunächst den Fall, daß lediglich das zuletztgebundene Elektron angeregt wird. Dann bleibt  $l_1$  stets gleich 0 und  $l_2$  nimmt die Werte 0, 1, 2, 3, 4 . . . für die  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Terme an. Daneben sind bei den genannten Atomen und Ionen noch weitere Spektren möglich, bei denen beide Valenzelektronen gleichzeitig angeregt

Tabelle 14.	
Atome und Ionen mit zwei Valenzelektronen.	
He I, Li II	
Be I, B II, C III	
Mg I, Al II, Si III, P IV, S V	
Ca I	
Sr I	
Ba I	
Zn I, Ga II, Ge III	
Cd I, In II, Sn III	
Hg I	

<sup>1)</sup> N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 286. 1923.

werden. Wir werden auf die Struktur dieser Spektren in Ziff. 28 eingehen. Ein eindeutiges Kriterium dafür, daß bei dem Singulett-Triplett-System lediglich das äußerste Elektron angeregt wird, ergeben die Serierengrenzen. Sämtliche Termfolgen des Singulett-Triplett-Systems konvergieren nach Ziff. 7 zu einer gemeinsamen Serierengrenze, dem Normalzustand  $l = 0$  des Funkenspektrums. Daraus folgt nach dem Aufbauprinzip, daß sich bei den genannten Spektren das vorletztgebundene Elektron stets in einer Bahn  $l_1 = 0$  befindet. Die Mannigfaltigkeit der möglichen  $j$ -Werte und damit die Struktur der Spektren ergibt sich nun durch Zusammensetzung der Impulse  $l_1$  und  $l_2$  bzw.

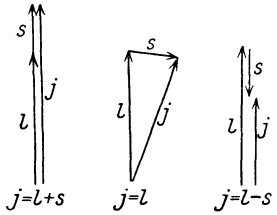


Abb. 28. Zusammensetzung von  $l$  und  $s$  zu  $j$ .

$s_1$  und  $s_2$ . Dabei werden  $l_1$  und  $l_2$  sowie  $s_1$  und  $s_2$  zu je einer Resultante  $l$  und  $s$  zusammengesetzt. Man bezeichnet diese Zusammensetzung, die bei allen hier besprochenen Spektren in Frage kommt, als normale Koppelung der Impulse; eine davon abweichende Koppelung tritt vielfach bei den höheren Atomen sowie unter dem Einfluß starker elektrischer Felder auf.  $s_1$  und  $s_2$  sind nach Ziff. 20 beide  $= \frac{1}{2}$ , so daß die Resultierende  $l$ , je nachdem die Impulse parallel oder antiparallel zusammengesetzt werden, 1 oder 0 ist.  $l$  und  $s$  setzten sich nach Abb. 28 zusammen. Es ergeben sich dann die  $j$ -Werte der Tabelle 15, die nach Tabelle 6 aber gerade die inneren Quanten eines Singulett- sowie eines Triplettsystems sind.

Tabelle 15. Entstehung der Singulett-Triplett-Struktur.

a)  $l_1 = 0$   
 $s_1 \uparrow \downarrow s_2, s = 0$  }  $j = l_2$ .

	$l_2$	$j$
S	0	0
P	1	1
D	2	2
F	3	3

b)  $l_1 = 0$   
 $s_1 \uparrow \uparrow s_2, s = 1$  }  $j = l_2 \pm 0, 1$ .

	$l_2$	$j$
S	0	1
P	1	0 1 2
D	2	1 2 3
F	3	2 3 4

**26. Das PAULISCHE PRINZIP.** Die genaue Analyse der Singulett-Triplett-Systeme zeigt, daß lediglich im Singulettsystem der tiefste S-Term  $n = 1$  auftritt, die Triplet-S-Folge dagegen mit der Laufzahl  $n = 2$  beginnt. Diese Gesetzmäßigkeit folgt aus einem Prinzip, das von PAULI<sup>1)</sup> aufgestellt worden ist.

Die Anordnung eines Elektrons im Atom ist bestimmt durch folgende vier Quantenzahlen:

1. die Hauptquantenzahl  $n$ ,
2. die Nebenquantenzahl  $l$ ,
3. die innere Quantenzahl  $j$ ,
4. die magnetische Quantenzahl  $m$ .

Die magnetischen Quantenzahlen entsprechen, worauf wir hier nur hinweisen können, den möglichen Lagen des Gesamtimpulses  $j$  in einem äußeren Magnetfeld und nehmen folgende Werte an:

$$j, j - 1, j - 2, j - 3 \dots (-j + 2), (-j + 1), (-j).$$

Es gibt also im ganzen  $2j + 1$  verschiedene Einstellungen des Impulses  $j$  im Magnetfeld. Nach PAULI ist nun ein Elektron vollständig durch die Angabe dieser vier Quantenzahlen bestimmt. Verschiedene Elektronen des gleichen Atoms müssen sich mindestens in einer dieser Quantenzahlen unterscheiden.

<sup>1)</sup> W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 765. 1925.

Nach diesem Prinzip ist die Zahl der Elektronen, die bestimmte Quantenzahlen gemeinsam haben, und damit zugleich die maximale Besetzung der einzelnen Schalen gemäß Tabelle 11 beschränkt.

Für  $s$ -Elektronen  $l = 0$  ist  $j = \pm \frac{1}{2}$ ; es gibt also nur  $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$   $s$ -Elektronen gleicher Hauptquantenzahl. Entsprechend wird für  $l = 1$   $j = \pm \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2}$ ; es gibt also  $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 + 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 6$   $p$ -Elektronen. Bezeichnet man die Elektronen, die in der Quantenzahl  $n$  und  $l$  übereinstimmen, als äquivalente Elektronen, so sind in einem Atom allgemein nur  $2(l + \frac{1}{2}) + 1 + 2(l - \frac{1}{2}) + 1 = 2(2l + 1)$  äquivalente Elektronen möglich. Der Maximalwert von  $l$  in einer Schale ist  $n - 1$ , die Gesamtbesetzungszahl einer Schale mit Elektronen von gleichem  $n$  ist dann gegeben durch

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1) = 2n^2.$$

Diese Formel ergibt für die beiden ersten Perioden des Systems gerade die richtigen Elektronenzahlen 2 und 8 und damit zugleich die richtige Zahl der in diesen Perioden enthaltenen Elemente. Die dritte Periode  $n = 3$  enthält statt  $n = 18$  ebenfalls nur 8 Elektronen. Man muß daher mit BOHR schließen, daß von  $Z = 19$  die Schale  $n = 3$  nicht weiter aufgefüllt wird, sich vielmehr die weiteren Elektronen in Bahnen  $n = 4$  anlagern.

Das PAULISCHE Verbot ergibt nun, daß sich zwei  $s$ -Elektronen gleicher Hauptquantenzahl nicht zu einem Triplett- $s$ -Term zusammensetzen können. Für  $n_1 = n_2, l_1 = l_2 = 0$  ist ebenfalls  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ . Bei einer gleichsinnigen Zusammensetzung der beiden Impulse  $s_1$  und  $s_2$  zu  $j = 1$  nehmen diese gegenüber einem äußeren Feld die gleiche Richtung ein, so daß die beiden Elektronen ebenfalls in den magnetischen Quantenzahlen  $m_1$  und  $m_2$  übereinstimmen würden. Dieser Fall, der nach Tabelle 15 den  ${}^3S$ -Term ergibt, ist demnach nach dem Pauliprinzip verboten. Bei einer ungleichsinnigen Zusammensetzung, die den  ${}^1S$ -Term ergibt, tritt dagegen das Pauliprinzip nicht in Kraft, da jetzt die beiden Elektronen sich in den magnetischen Quantenzahlen unterscheiden. Die Hauptquantenzahl  $n$  des vorletzt gebundenen Elektrons ist stets durch die betreffende Edelgasschale bedingt und stellt den kleinsten für diese möglichen  $n$ -Werte dar. Es fällt somit bei der Zählung nach Hauptquanten gerade der größte  ${}^3S$ -Term aus. Im allgemeinen bezeichnet man die Terme statt durch Hauptquanten durch die Laufzahlen, so daß in Übereinstimmung mit der Erfahrung der  ${}^1S$ -Term ausfällt.

**27. Helium I und Lithium II.** Das einfachste Beispiel eines Zweielektronenspektrums bildet das Bogenspektrum des Heliums. Die Singulett-Triplett-Struktur der Heliumlinien wurde jedoch erst in jüngster Zeit erkannt. RUNGE und PASCHEN<sup>1)</sup> haben das Heliumspektrum in einer Reihe von klassischen Untersuchungen in zwei Seriensysteme eingeordnet, die beide Haupt-, Neben- und Bergmannserien enthalten. Von diesen besteht das eine aus einfachen Linien, das andere aus engen Dubletts. Diese beiden Spektren scheinen zunächst vollständig unabhängig voneinander zu sein, da bei einer Änderung der Anregungsbedingungen bald das eine, bald das andere verstärkt wird. Da ferner keinerlei Interkombinationen zwischen diesen beiden Systemen gefunden wurden, faßte man die Träger dieser beiden Spektren als zwei verschiedene Modifikationen des Heliums auf und bezeichnete das Dublettsystem als Orthohelium, das Singulettssystem als Parhelium.

Die Struktur des scheinbaren Dublettsystems weicht nun in manchen Einzelheiten von den Duplettsystemen der Alkalien ab. Zunächst liegt in der Hauptserie, umgekehrt wie bei den Alkalien, die stärkere Komponente nach kleineren

<sup>1)</sup> C. RUNGE u. F. PASCHEN, Astrophys. Journ. Bd. 3, S. 4. 1896.

Wellenzahlen. Die  $p$ -Terme sind demnach verkehrt. Ferner weicht das Intensitätsverhältnis der Dubletts der II. Nebenserie erheblich von dem Verhältnis 1:2 der Alkalien ab. ORNSTEIN und H. C. BURGER<sup>1)</sup>, sowie D. BURGER<sup>2)</sup> haben dieses Intensitätsverhältnis gemessen und dabei gefunden, daß es bei Vermeidung jeglicher Selbstumkehr sowohl in der II. Nebenserie, wie auch in der I. Nebenserie 1:8 beträgt. Nach der allgemeinen Systematik der Linienspektren muß man bei Helium ungerade Multiplizitäten erwarten. Das sicherste Kriterium zur Festlegung der Termstruktur, der anomale Zeemanneffekt, versagt jedoch hier, da, wie PASCHEN und BACK<sup>3)</sup> schon frühzeitig beobachteten, bei den engen Dubletts die Paschen-Back-Umwandlung eintritt, bevor die einzelnen Komponenten merklich aufgespalten sind. D. BURGER hat nun darauf hingewiesen, daß das Intensitätsverhältnis der Glieder der I. und II. Nebenserie 1:8 so gedeutet werden kann, daß der  $P$ -Term dreifach ist, von den drei Komponenten 1:3:5, (Ziff. 7) jedoch die beiden stärksten zusammenfallen. Die Untersuchungen von HOUSTON<sup>4)</sup> sowie von HANSEN<sup>5)</sup> haben diese Erwartung bestätigt. Der  $P$ -Term des Heliums ist dreifach, jedoch verkehrt, und zeigt außerdem ein stark anomales Intervallverhältnis.

Weniger geklärt ist die Struktur des  $D$ -Terms. Während nach HOUSTON der  $D$ -Term partiell verkehrt ist, derart, daß  ${}^3D_1 < {}^3D_3 < {}^3D_2$  ist, ist nach

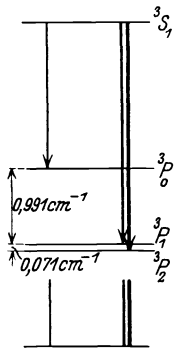


Abb. 29. Die Struktur der Heliumlinie 7065 A.-E.

HANSEN der  $D$ -Term ebenfalls vollständig verkehrt. Diese Analogie zwischen Helium und den erdalkaliähnlichen Elementen wird weiter bestätigt durch die von LYMAN gefundenen ultravioletten Heliumlinien. Die Existenz eines sehr tief liegenden Grundterms wurde schon von PASCHEN<sup>6)</sup> auf Grund von Absorptionsmessungen, sowie später aus Messungen der Ionisierungsspannung erschlossen. Die von dem bis dahin als niedrigsten angenommenen Term  $2s$  — in der üblichen Bezeichnung — ausgehenden Linien werden nämlich in unangeregtem Helium nicht absorbiert. Die Messungen der Ionisierungsspannung ergeben, daß der Grundterm etwa 20 Volt unterhalb dieses Terms liegen muß. LYMAN hat den im äußersten Ultraviolett gelegenen Term durch eine Reihe von Kombinationen als  ${}^1S$ -Term nachgewiesen. Insbesondere konnte LYMAN zeigen, daß das System der Parhelium- und Orthoheliumlinien durch eine Interkombinationslinie miteinander

verbunden ist, so daß das Schema des Heliumbogenspektrums im großen und ganzen mit den Spektren der Erdalkalien übereinstimmt, wenn man von der anomalen Aufspaltung der  $P$ - und  $D$ -Terme, sowie von der ungewöhnlich tiefen Lage des Grundterms absieht.

Dieselbe Struktur zeigt schließlich das erste Funkenspektrum des Lithiums Li II, das von SCHÜLER<sup>7)</sup> sowie von WERNER<sup>8)</sup> untersucht worden ist. Obwohl hier der tiefliegende Grundterm nicht beobachtet ist, zeigt doch das ganze

1) L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 57. 1924.

2) D. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 437. 1926.

3) F. PASCHEN u. E. BACK, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 897. 1912.

4) W. V. HOUSTON, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 91. 1927.

5) G. HANSEN, Nature Bd. 119, S. 237. 1927; vgl. ferner die ausführliche Diskussion bei W. GROTRIAN, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, S. 108ff. Berlin: Julius Springer 1928.

6) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 625. 1914.

7) H. SCHÜLER, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 487. 1927; Naturwissensch. Bd. 12, S. 579. 1924; Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 292. 1926.

8) S. WERNER, Nature Bd. 115, S. 191. 1924; Bd. 116, S. 574. 1925.



System, wenn man die Vergrößerung der Terme gegenüber dem Heliumbogen-spektrum um den Faktor 4 berücksichtigt, eine überzeugende Ähnlichkeit mit He I. Die  $P$ -,  $D$ -,  $F$ -Terme des Ortholithiums sollten ebenfalls dreifach sein, die Messungen von SCHÜLER haben jedoch ergeben, daß hier zum Teil kompliziertere Feinstrukturen vorliegen. Der  ${}^3P$ -Term ist hier partiell verkehrt aufgespalten, derart, daß die stärkere Komponente in der Mitte zwischen den beiden anderen liegt. HEISENBERG<sup>1)</sup> sowie HUND<sup>2)</sup> haben die Aufspaltungen der Terme des He I und Li II eingehend diskutiert und theoretisch begründet, insbesondere hat letzterer gezeigt, wie in der Reihenfolge He I, Li II, Be III ein Übergang vom verkehrten über einen teilweise verkehrten zum regelrechten Term jedoch mit anomaler Aufspaltung stattfindet.

**28. Vershobene Terme.** Schon von RYDBERG<sup>3)</sup> wurden bei den Bogen-spektren der Erdalkalien Calcium und Strontium auffällige Liniengruppen gefunden, die sich nicht in das bekannte Singulett-Triplett-System einordnen lassen. POPOW<sup>4)</sup> hat diese Gruppen später vervollständigt und in ein RYDBERGSches

Kombinationsschema eingeordnet. Tabelle 16 gibt ein Beispiel einer solchen Gruppe aus dem Calciumbogenspektrum.

Zwischen den Vertikalreihen treten die Differenzen 105,84 bzw. 52,24 auf, die sich zwischen den Tripletttermen  $2{}^3P$ , z. B. in dem ersten Glied der II. Nebenserie, wiederfinden. Der zweite Term blieb bei POPOW zunächst noch unbestimmt.

Auf Grund von Zeemannbeobachtungen konnte GÖTZE<sup>5)</sup> an Hand der LANDÉSchen Tabelle der anomalen Zeemannaufspaltungen zeigen, daß der zweite Term ebenfalls ein  ${}^3P$ -Term mit den inneren Quanten 0, 1, 2 ist. Eine Stütze für die Richtigkeit dieser Deutung bildet das Ausfallen der Komponente  $0 \rightarrow 0$ , das gerade bei einer Kombination zweier  ${}^3P$ -Terme durch das LANDÉSche Zusatzverbot bedingt ist. Ähnliche derartige Gruppen konnten ferner als Kombinationen zweier  ${}^3D$ -Terme gedeutet werden. Die Einordnung dieser Gruppen, insbesondere die Entscheidung über die Größe der gestrichenen Terme wurde von RUSSELL und SAUNDERS<sup>6)</sup> durchgeführt. Indem sie zu den bisher bekannten drei  ${}^3P$   ${}^3P'$ -Gruppen zwei weitere hinzufanden, konnten sie diese zu einer Serie vervollständigen und damit die Grenze der  ${}^3P'$ -Terme mit Hilfe des bekannten Terms  $2{}^3P$  aus den Wellenzahlen dieser Gruppen bestimmen. Diese Grenze liegt um  $13961 \text{ cm}^{-1}$  jenseits der gemeinsamen Grenze des Singulett-Triplett-Systems. Man erkennt dies ohne weiteres, wenn man versucht, die Glieder dieser Serie durch eine RYDBERGSche Termfolge darzustellen.

Tabelle 16.

$2{}^3P_2$		$2{}^3P_1$		$2{}^3P_0$	
		15			$2{}^3P'_0$
		4 309,10			
		23 206,70			
		47,33			
15		15		15	$2{}^3P'_1$
4 319,99		4 300,33		4 299,69	
23 148,19	105,84	23 254,03	52,24	23 306,27	
86,71		86,79			
20		15			$2{}^3P'_2$
4 303,87		4 284,34			
23 234,90	105,92	23 340,82			

<sup>1)</sup> W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 499. 1926.

<sup>2)</sup> F. HUND, Linienspektren und Periodisches System der Elemente, S. 137. Berlin: Julius Springer 1927.

<sup>3)</sup> J. RYDBERG, Ann. d. Chem. Bd. 52, S. 111. 1894.

<sup>4)</sup> S. POPOW, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 147. 1914.

<sup>5)</sup> R. GÖTZE, Ann. d. Phys. Bd. 66, S. 291. 1921.

<sup>6)</sup> H. N. RUSSELL u. F. A. SAUNDERS, Astrophys. Journ. Bd. 61, S. 38. 1925.

Als Grundterm ergibt sich 47950 statt 33989 des Wertes des  $2^3P$ -Term, so daß man die Grenze um 13961 gegenüber der normalen Grenze verschieben muß.

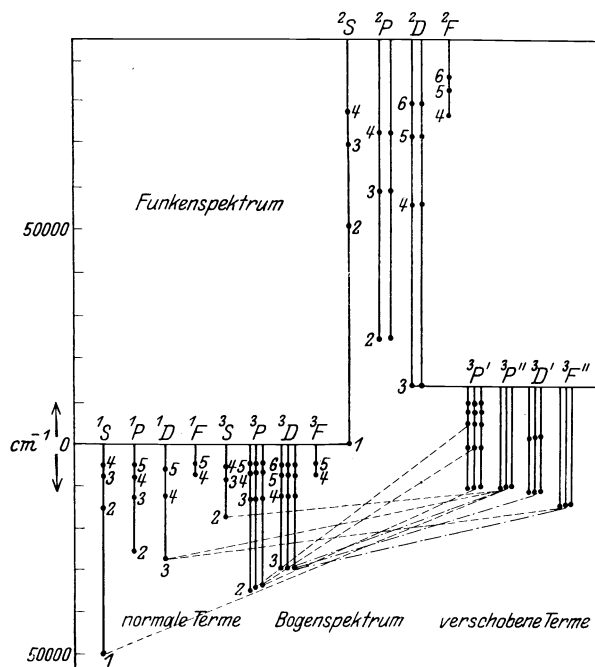


Abb. 30. Normale und verschobene Terme des Kalziumbogenspektrums.

In der Abb. 30 sind die Terme des Calciumspektrums eingetragen. Die Seriengrenze des Bogenspektrums stellt dann zugleich den Grundterm des Funkenspektrums dar. Es zeigt sich nun, daß die Grenze der verschobenen Terme mit dem nächstniedrigen Term des Funkenspektrums  $3^2D$  zusammenfällt. Diese Vermutung wurde schon vor der RUSSELL-SAUNDERSschen Untersuchung von WENTZEL<sup>1)</sup> ausgesprochen. Nach WENTZEL befindet sich bei den anomalen, gestrichelten Termen außer dem Leuchtelektron das nächste Rumpfelektron in einem angeregten Zustand des Ions, und zwar bei Calcium in dem  $3^2D$ -Zustand des ersten Funkenspektrums. Ein wichtiges Argument für die Richtigkeit dieser Deutung bilden nach HUND<sup>2)</sup> die Aufspaltungen der

$3^3P'$ -Terme. Nach Abb. 31 nimmt die Aufspaltung des  $3^3P'$ -Terms zunächst ab, nimmt dann aber wieder zu.

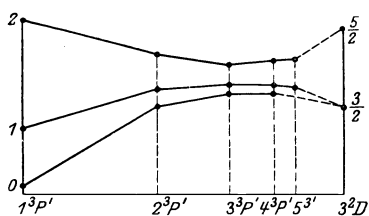


Abb. 31. Die Aufspaltung der  $3^3P'$ -Terme des Kalziums.

Die mittlere Komponente  $3^3P'_1$  nähert sich dabei mehr und mehr der Komponente  $3^3P'_0$ . Die Aufspaltung des  $3^2D$ -Terms des Calciumions beträgt  $61 \text{ cm}^{-1}$  und es erscheint daher nach HUND berechtigt, den Abstand der Komponenten in der angegebenen Weise nach  $3^2D_{\frac{3}{2}}$  bzw.  $3^2D_{\frac{5}{2}}$  zu extrapolieren. Ähnlich verschobene Terme wurden ebenfalls bei verschiedenen anderen Spektren gefunden, und es ist zum Teil gelungen, sie bestimmten Termen des Funkenspektrums zuzuordnen. Die Auffindung wird insbesondere bei

den  $PP'$ -Gruppen dadurch erleichtert, daß sie meistens eine charakteristische Anordnung von fünf annähernd äquidistanten Linien bilden (Abb. 32). Sofern nämlich die Differenzen zwischen den einzelnen  $3^3P$ - und  $3^3P'$ -Termen ungefähr übereinstimmen, fallen die Komponenten  $3^3P_1$   $3^3P'_1$  und  $3^3P_2$   $3^3P'_2$  zusammen und bilden die stärkere Linie in der Mitte der Kombination.

### Die Deutung der verschobenen Terme.

Die Struktur der verschobenen Terme läßt sich nun ebenfalls aus der Theorie des Kreiselektrons ableiten, wenn man wiederum die Quantenzahlen  $l_1$  und  $l_2$

<sup>1)</sup> G. WENTZEL, Phys. ZS. Bd. 24, S. 106. 1923, ferner ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 730. 1925.

<sup>2)</sup> F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 300. 1925.

bzw.  $s_1$  und  $s_2$  der beiden Valenzelektronen zur Resultierenden  $j$  zusammensetzt. Nach der WENTZELschen Deutung der verschobenen Terme, die von RUSSELL-SAUNDERS übernommen wurde, befindet sich das vorletzgebundene Elektron in dem Anregungszustand  $3^2D$  des Ions.  $l_1$  beträgt demnach bei sämtlichen verschobenen Termen 2. Der  $l_1$ -Wert des letztgebundenen Elektrons ergibt sich nach RUSSELL-SAUNDERS aus den auftretenden Kombinationen auf Grund des Auswahlprinzips der  $l$ -Werte.

In Tabelle 17 sind die beobachteten Kombinationen zusammengestellt (vgl. Abb. 30). Man erkennt, daß die Auswahlregel  $\Delta l_2 = \pm 1$  erfüllt ist, wenn  $l_2$  bei den verschobenen Termen die Werte 0 oder 2 bzw. 1 bzw. 1 oder 3 annimmt.  $l_2 = 0$  ergibt jedoch das gewöhnliche Singulett-Triplett-System, da nach dem Pauliprinzip die Elektronenkonfiguration  $l_1 = 2, l_2 = 0$  identisch ist mit der in Ziff. 25 behandelten Konfiguration  $l_1 = 0, l_2 = 2$ . Für den  ${}^3P'$ -Term ist also  $l_2 = 2$ . Bei den Termen  ${}^3D'$  bzw.  ${}^3F''$  kann nach dem Auswahlprinzip  $l = 1$  oder 3 sein. Eine eindeutige Entscheidung wie bei  ${}^3P'$  ist hier nicht möglich, doch spricht die relativ niedrige Lage der Terme  ${}^3D'$  bzw.  ${}^3F'$  gegen die Annahme einer  $f$ -Bahn, so daß man für diese Terme  $l_2 = 1$  setzt.

Die möglichen Terme erhält man nun in der gleichen Weise wie bei dem Singulett-Triplett-System Ziff. 25. Je nachdem der resultierende Rotationsimpuls der beiden Elektronen 0 (antiparallel) oder 1 (parallel) beträgt, entstehen Singulett- oder Triplettterme. Von den möglichen 16 Kombinationen fallen vier nach dem Pauliprinzip aus. Von den übrigbleibenden Termen sind die fettgedruckten gerade die nach Abb. 30 beobachteten. Derartige verschobene Terme treten nun bei sämtlichen Spektren mit zwei Valenzelektronen auf. Die Grenze, der sich die verschobenen Terme nähern, mithin der Anregungszustand des Ions, ist meistens der zweitiefste Term des Funkenspektrums. Bei den Erdalkalien ist dies der  $3^2D$ -Term, der nicht mit dem Grundterm  $1^2S$  kombinieren kann und also metastabil ist. Diese Metastabilität des  ${}^2D$ -Terms begünstigt zweifellos die Entstehung der verschobenen Termfolgen und man hat deshalb früher angenommen (BOHR), daß sie zugleich eine notwendige Bedingung darstellt. Es zeigt sich jedoch, daß die verschobenen Terme der Spektren Be I, Mg I, Zn I, Cd I und Hg I dem  ${}^2P$ -Term des Funkenspektrums zugeordnet sind. Wir können darauf nicht näher eingehen und verweisen deshalb auf das genannte Buch von GROTRIAN, indem das ganze vorliegende Material an verschobenen Termen erläutert und graphisch dargestellt ist.

Das Auftreten solcher verschobener Terme  ${}^3P'$ ,  ${}^3P''$ ,  ${}^3D'$ ,  ${}^3F''$  zusammen mit den regelrechten Termen zeigt, daß die bisher benutzte RUSSELL-SAUNDERSsche Symbolik zu einer eindeutigen Beschreibung der Terme nicht ausreicht. Nach HUND kennzeichnet man nun zweckmäßig den verschiedenen Ursprung dieser Terme, indem man vor das RUSSELL-SAUNDERSsche Symbol zugleich die Quantenzustände der beiden Elektronen gemäß Tabelle 11 setzt. So erhalten die normalen  $m^3P_{012}$ -Terme des Kalziums, bei denen sich das zweite Elektron in einer  $s$ -Bahn ( $4s$ ) befindet, die Bezeichnung  $4s m p^3P_{012}$ . Da bei den verschobenen

Tabelle 17. Kombinationen und  $l$  Werte der gestrichenen Terme des Kalziums.

Term	Kombiniert mit	$l_2$
${}^3P'$	${}^3P, l_2 = 1$	0, 2
${}^3P''$	${}^1S, {}^1D, {}^3D, l_2 = 0, 2$	1
${}^3D'$	${}^3D, l_2 = 2$	1, 3
${}^3F''$	${}^1D, {}^3D, l_2 = 2$	1, 3

Tabelle 18. Die gestrichenen Terme eines Singulett-Triplett-Systems mit  $l_1 = 2$ .

	$s = 0$	$s = 1$
$l_1 = 2 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \end{array}$	${}^1P \quad {}^1D \quad {}^1F$	<b><math>{}^3P \quad {}^3D \quad {}^3F</math></b>
$l_2 = 1 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \end{array}$	${}^1S \quad {}^1D \quad {}^1G$	<b><math>{}^3P \quad {}^3F</math></b>
$l_2 = 2 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \end{array}$	${}^1P \quad {}^1F$	<b><math>{}^3S \quad {}^3D \quad {}^3G</math></b>

Termen die Bahn des zweiten Elektrons  $3d$  ist, lauten die entsprechenden Symbole für die verschobenen Terme:

$$\begin{aligned} m^3P' &= 3dmd^3P_{012}, & m^3P'' &= 3dm\phi^3P_{012}, \\ m^3D' &= 3dm\phi^3D_{123}, & m^3F'' &= 3dm\phi^3F_{234}. \end{aligned}$$

Diese Bezeichnungsweise gewinnt um so mehr an Bedeutung, je weiter man in den Horizontalreihen des periodischen Systems vorwärtsschreitet, da in dem gleichen Maße die auftretenden Terme durch das Zusammenwirken von mehr und mehr Elektronen bedingt sind.

### c) Die Spektren der übrigen Elemente.

**29. Atome und Ionen mit drei Valenzelektronen.** Die Spektren der in Tabelle 19 zusammengestellten bisher untersuchten Atome und Ionen mit drei Valenzelektronen bestehen aus Dublettsystemen ähnlich wie die Alkalien.

Tabelle 19. Atome und Ionen mit drei Valenzelektronen.

B I, C II, N III  
Al I, Si II, P III, S IV  
Ga I, Ge II  
In I, Sn II  
Tl I, Pb II  
Sc I  
Y I  
La I.

Zum Unterschied gegenüber den Alkalien fällt jedoch hier der tiefste  $^2S$ -Term aus, so daß der Grundzustand der betreffenden Spektren ein  $^2P$ -Zustand ist. Dieses Ausfallen des tiefsten  $^2S$ -Terms folgt wieder aus dem PAULISCHEN Prinzip. Die beiden Valenzelektronen der im periodischen System unmittelbar vorausgehenden Elemente und Ionen sind beide in  $s$ -Bahnen gebunden. Da der Maximalwert der  $s$ -Elektronen einer Schale zwei beträgt, kann sich das dritte Elektron nur in einer  $p$ -Bahn anlagern und gibt damit einen  $2p$ -Term als Grundterm. Für den Normalzustand  $^1S$  des vorhergehenden Atoms bzw. Ions ist  $j = 0$ , die Anlagerung des dritten Elektrons vollzieht sich also so, als ob es direkt an die Edelgasschale angelagert würde, es entsteht demnach ein Dublettsystem. Die tiefe Lage des  $^2P$ -Terms bedingt einige Eigentümlichkeiten. Zunächst treten, wie schon in Ziff. 15 erwähnt wurde, im Gegensatz zu den Alkalispektren nicht die Hauptserien, sondern die beiden Nebenserien in Absorption auf. Sofern man die Bedingungen geeignet wählt, ist es sogar möglich, z. B. bei Tl, nur die von dem tieferen  $^2P_{\frac{1}{2}}$ -Term ausgehenden Serien in Absorption zu erhalten<sup>1)</sup>.

Neben den normalen Termfolgen treten hier gleichfalls verschobene Terme wie bei den Erdalkalien auf. Diese Termfolgen bilden insbesondere  $^2P^2P'$ -Kombinationen analog den  $^3P^3P'$ -Gruppen der Erdalkalien. Diese  $^2P^2P'$ -Gruppen bestehen aus vier Komponenten, da bei der Zuordnung der inneren Quanten  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{3}{2}$  keine Komponente infolge des LANDÉSCHEN Zusatzverbots ausfällt. Da keine vollständigen Folgen solcher anomaler Terme bekannt sind, läßt sich die Grenze, der zugeordnete Term des Funkenspektrums, nur abschätzen. Nach der oben angegebenen Deutung entstehen diese anomalen Terme aus den normalen, indem das vorletzte Elektron in ein höher angeregtes Niveau gehoben wird und zwar ergibt die Anregung dieses zweiten Elektrons direkt die Wellenzahl der betreffenden Gruppe. Den zugeordneten Term des Funkenspektrums kann man nun annähern angeben, wenn man annimmt, daß die zu dieser Anregung des zweiten Elektrons erforderliche Energie unabhängig von der Anwesenheit des äußersten Elektrons ist. Sofern dieser Term mit dem Grundterm des Funkenspektrums kombiniert, wird dann die Wellenzahl der anomalen Gruppe annähernd den gleichen Wert haben wie die Wellenzahl dieser Kombination. So liegt z. B. die Triplett- $^3P^3P'$ -Gruppe des Magnesiums 2776—2783 Å.-E.

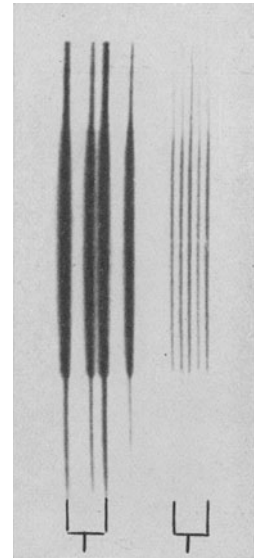
<sup>1)</sup> W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 218. 1922.

unmittelbar neben dem Resonanz Duplett  $1^2S - 2^2P: 2795 - 2802 \text{ \AA.-E.}$  des Funkenspektrums, so daß man annehmen darf, daß  $2^2P$  die Grenze der anomalen  $3P'$ -Terme darstellt. Sofern jedoch der betreffende Term des Funkenspektrums mit dem Grundterm des Ions nicht kombiniert, läßt sich die zugehörige Anregung des zweiten Elektrons durch entsprechende Rechnung bestimmen. Auf diese Weise konnten die genannten  $2P \ 2P'$ -Gruppen der Erdmetalle und der ihnen ähnlichen Ionen dem tiefsten  $1P$ -Term des betreffenden Funkenspektrums zugeordnet werden.

**30. Die Spektren der Achterperioden.** In demselben Maße, wie man zu mehr und mehr Valenzelektronen übergeht, häufen sich die Schwierigkeiten bei der Ableitung der theoretisch zu erwartenden Terme. Das liegt zum Teil daran, daß mit steigender Zahl der Valenzelektronen die Zahl der möglichen Terme, die sich aus der Zusammensetzung von  $l$  und  $s$  ergibt, außerordentlich zunimmt, so daß die Spektren gegen das Ende der Perioden ziemlich kompliziert werden. Andererseits vollzieht sich bei den höheren Perioden der Aufbau der Elektronenschalen nicht mehr in der feststehenden Reihenfolge der Elemente niedriger Ordnungszahl. Vielfach treten Abweichungen auf, indem vor der vollständigen Auffüllung einer Schale Elektronen bereits in der folgenden gebunden werden. Es treten dann Zwischenschalen auf, wie z. B. bei Kalium und Calcium, bei denen die letzten Elektronen in  $4s$ -Bahnen gebunden werden, bevor die  $3s$ -,  $3p$ -,  $3d$ -Schale abgeschlossen ist. Die komplizierten Anordnungen der Terme sind ausführlich von HUND in seinem Buch diskutiert. Die Ableitung der auftretenden Terme ist in der gleichen Weise möglich wie bei den bisher behandelten Elementen. An die Elektronenkonfiguration des Ions, die durch den tiefsten Term des Funkenspektrums gegeben ist, wird das letzte Elektron in den verschiedenen durch  $l$  und  $s$  gekennzeichneten Bahnen ange-

lagert. Die am festesten gebundene Bahn dieses Elektrons ergibt den Grundterm des Atoms, die höher angeregten Bahnen die übrigen Terme. Diese Anlagerung der Elektronen gestaltet sich verhältnismäßig übersichtlich in den sog. Achterperioden. Es sind dies die Elemente, bei denen sich der Ausbau der zwei  $s$ - sowie der sechs  $p$ -Bahnen nach dem Pauliprinzip vollzieht. Diese Spektren zeigen ausgesprochenen Seriencharakter im Gegensatz zu den übrigen Spektren der großen Perioden, bei denen die Serienbildung gegenüber der Mannigfaltigkeit der auftretenden Multipletterme zurücktritt. Die beiden  $s$ -Elektronen ergeben stets  $l = 0$ , die Anlagerung der weiteren  $p$ -Elektronen an die erdalkaliähnlichen Ionen ergibt nach HUND<sup>1)</sup> die Terme, die in der Tabelle zusammengestellt sind:

Diese Terme, sowie die übrigen, die sich durch Anlagerung des letzten Elektrons in höheren Bahnen ergeben, finden sich bei den genannten Spektren durchweg bestätigt. Unter den Spektren der Achterperiode, die mit Lithium beginnt, ergibt die Anlagerung des sechsten  $p$ -Elektrons das Spektrum des



$1^2S - 2^2P$   $p p'$   
2795—2802 2776—2783  
Abb. 32. Die Lage der Magnesium  $p p'$ -Gruppe 2776—2783  $\text{\AA.-E.}$

Tabelle 20. Die Elemente der Achterperioden.

H,	He						
Li,	Be,	B,	C,	N,	O,	F,	Ne
Na,	Mg,	Al,	Si,	P,	S,	Cl,	A
K,	Ca,	Ga,	Ge,	As,	Se,	Br,	Kr
Rb,	Sr,	In,	Sn,	Sb,	Te,	J,	X
Cs,	Ba,	Tl,	Pb,	Bi,	Po,		Nt
	Ra,						

<sup>1)</sup> F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345. 1925.

Neons, das von PASCHEN<sup>1)</sup> in einer sehr vollständigen Analyse in ein System von  $4s$ -,  $10p$ - und  $12d$ -Termfolgen eingeordnet wurde. Es zeigt sich dabei, daß

Tabelle 21.  
Terme bei äquivalenten  $p$ -Elektronen.

Zahl der $p$ -Elektronen	Terme				
1	${}^2P$				
2	${}^1S$	${}^1D$	${}^3P$		
3	${}^2P$			${}^2D$	${}^4S$
4	${}^1S$	${}^1D$	${}^3P$		
5	${}^2P$				
6	${}^1S$				

diese Termfolgen nur zum Teil durch Ritzformeln dargestellt werden. Die übrigen Terme folgen der Ritzformel nur, wenn man den konstanten Betrag  $782 \text{ cm}^{-1}$  hinzufügt, sie konvergieren demnach zu einer Grenze, die um diesen Betrag oberhalb der normalen Seriengrenze liegt. Es tritt hier also die gleiche Verschiebung auf wie bei den anomalen Termen

der Erdalkalien. Nach GROTRIAN<sup>2)</sup> entsprechen diese beiden Grenzen zwei verschiedenen Zuständen des Atomrumpfes. Wir fassen sie heute als die beiden Grundterme  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$  und  ${}^2P_{\frac{3}{2}}$  des Neonions auf. In Tabelle 22 sind die verschiedenen Möglichkeiten der Anlagerung des achten Elektrons an die Elektronenkonfiguration  $2s 2s 2p 2p 2p 2p$  — in der üblichen Abkürzung  $2s^2 2p^5$  — des Neonions den resultierenden Termen des Bogenspektrums zugeordnet.

Das Neon-II-Spektrum, das der Anlagerung des fünften  $2p$ -Elektrons entspricht, zeigt die gleiche Dublettstruktur und den gleichen Grundterm  ${}^2P$  wie

Tabelle 22. Die Terme des Neonspektrums.

$\text{Ne}^+$		$\text{Ne}$		
$l$	Term	$l$	Term	Empir. Term.
$s^2 p^5$	${}^2P$	$(s^2 p^5) 2p$	${}^1S$	Grundterm
		$(s^2 p^5) \cdot s$	${}^1P$ ${}^3P$	$s_2$ $s_3 \quad s_4 \quad s_5$
		$(s^2 p^5) n p$	${}^3D$ ${}^1D$	} $p$ -Terme
		$n \geq 3$	${}^3P$ ${}^1P$ ${}^3S$ ${}^1S$	
		$(s^2 p^5) d$	${}^3F$ ${}^1F$	} $d$ - und $s_1$ -Terme
	${}^3D$ ${}^1D$ ${}^3P$ ${}^1P$			

das Bor-I-Spektrum. Es folgt dies aus einem von PAULI<sup>3)</sup> aufgestellten allgemeinen Reziprozitätssatz. Ist  $N$  die Maximalzahl der zu einem bestimmten  $n$  und  $l$  gehörigen  $(n, l)$ -Elektronen, so ergeben  $(N - A)(n, l)$ -Elektronen den gleichen Impuls und die gleichen Terme wie  $A(n, l)$ -Elektronen. Aus dieser Regel folgt zunächst, daß abgeschlossene Schalen keinen Beitrag zum Impuls liefern, wie die Spektra

der Alkalien zeigen. Andere Beispiele finden sich in der Tabelle 11, z. B. die Übereinstimmung der Grundterme bei  $S$  ( $4,3p$ -Elektronen) und  $\text{Si}$  ( $6 - 4$ )  $3p$ -Elektronen. Eine weitere Folgerung des Reziprozitätssatzes ist die Verteilung der regelrechten und verkehrten Terme im periodischen System der Elemente (Ziff. 31).

Die Festigkeit der Bindung des achten Elektrons bestimmt die Reihenfolge der Neontermine. Die Anlagerung in der am festesten gebundenen  $2p$ -Bahn ergibt den Grundterm  ${}^1S$ , der wie bei Helium sehr tief liegt und von HERTZ<sup>4)</sup> durch Messung der zugehörigen Anregungsspannung gefunden wurde. Die Anlagerung in den weniger fest gebundenen Bahnen ergibt die übrigen von PASCHEN beobachteten Terme. Von diesen geht ein Teil zur Grenze  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ , der andere zur Grenze  ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ . Die Zuordnung der Termfolgen zu diesen beiden Grenzen läßt sich ebenfalls wie bei den Erdalkalien durchführen. Wir gehen darauf nicht

<sup>1)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 405. 1919.

<sup>2)</sup> W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 116. 1923.

<sup>3)</sup> W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 765. 1925.

<sup>4)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 307. 1923.

näher ein und verweisen wiederum auf das Buch von HUND, in dem diese Zuordnung allgemein diskutiert und in Tabellen zusammengestellt ist.

**31. Die Spektre der Achtzehnerperioden.** Während bei den Spektren der Achterperioden typische Serienanordnungen gefunden wurden, ist es bei der Mehrzahl der übrigen Elemente, die mit diesen zusammen die großen Perioden bilden, bisher nur gelungen, bestimmte Multiplettstrukturen nachzuweisen. Es gehören hierzu die Reihen der Elemente, die man als Eisen-, Platin-, Palladiumreihe bezeichnet, und die seltenen Erden, die sich zwischen La 57 und Hf 82 in die dritte große Periode einschieben.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, können wir das allgemeine Verhalten dieser Multiplettspektre kurz folgendermaßen schildern. Bei einer ungeraden Zahl der Elektronen tritt geradzahlige, bei einer ungeraden Zahl ungeradzahlige Multiplizität auf. Dieser Wechselsatz ergibt sich ohne weiteres, wenn man die Zusammensetzung der inneren Quantenzahlen  $j$  aus den  $l$ - und  $s$ -Werten der einzelnen Elektronen berücksichtigt. Da eine abgeschlossene Schale keinen Beitrag zum Gesamtimpuls liefert und da die Besetzungszahlen der Schalen stets gerade sind, braucht man zu dieser Bestimmung der Multiplizität lediglich die in nicht abgeschlossenen Bahnen gebundenen Elektronen zu berücksichtigen. Die gleichsinnige Zusammensetzung sämtlicher  $l$  und  $s$  ergibt die maximal mögliche Multiplizität. Diese ist, wie LAPORTE<sup>1)</sup> schon früher gefunden hat, stets um 1 größer als die Zahl der außerhalb der letzten abgeschlossenen Schale

Tabelle 23.

Vertikalreihe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	
Element	K-19	Ca-20	Sc-21	Ti-22	V-23	Cr 24	Mn-25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	
Multiplizität des Bogenspektrums	2	1 3	2 4	1 3 5	2 4 6	3 5 7	4 6 8	3 5 7	2 4 6	1 3 5	2 (4)	1 3	2	
	Multiplizität des ersten Funkenpektrums	?	2	1 3	2 4	1? 3 5	2 4 6		2 4 6	(1) (3) (5)	2 (4)	(1) (3)	2	?

gebundenen Elektronen. Beim Übergang vom Bogenspektrum zum Funkenpektrum tritt demnach der als KOSSEL-SOMMERFELDSche Verschiebungssatz bekannte Wechsel der Multiplizität ein. Die Tabellen 23 und 24 enthalten in einer Zusammenstellung von MEGGERS und KIESS die in den ersten beiden großen Perioden beobachteten Multiplizitäten.

Die Multiplizität nimmt innerhalb einer Periode erst zu, erreicht in der Mitte ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Diese symmetrische Verteilung folgt aus dem Reziprozitätssatz, nach dem z. B. Titan und Nickel, Kalium und Kupfer gleiche Struktur haben müssen. Parallel mit dem Gang der Multiplizität geht die Verteilung zwischen regelrechten und verkehrten Termen in den einzelnen Perioden. In der ersten Hälfte sind die Terme durchweg regel-

<sup>1)</sup> O. LAPORTE, Naturwissensch. Bd. 11, S. 779. 1923.

recht, in der Mitte ist der Grundterm ein einfacher S-Term, in der zweiten Hälfte sind sie verkehrt. Es ist bisher nur in sehr wenigen Fällen gelungen, Serien von Multipletts aufzufinden, meistens muß man sich auf ein oder zwei Glieder beschränken und kann daher die absoluten Termwerte nur schätzungsweise mit Hilfe der in Ziff. 15—18 genannten Methoden angeben. Vielfach vermeidet man diese Unsicherheit, bezeichnet den Grundterm mit 0 und zählt von dort die übrigen entsprechend ihrer Anregung nach größeren Zahlen.

Tabelle 24.

Vertikalreihe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	
Element	Rb-37	Sr 38	Y-39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Ma 43	Ru-44	Rh-45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	Zn 49	
Multiplizität des Bogenspektrums	2	1 3	2 4	1? 3 5	2? 4 6	3? 5 7	(4) (6) (8)	3 5 (7)	2 4 (6)	1 3 (5)	2 (4)	1 3	2	
	Multiplizität des ersten Funkenpektrums	?	2	1 3	(1) 2 4	(2) 3 5	(3) 4 (6)	(2) 3 (5)	(1) 3 (4)	(2) 3 (5)	(1) 2 (4)	(3)	2	?

Bei der komplizierten Struktur der Funkenpektren konvergieren diese Serien meist zu verschiedenen Grenzen, die durch die gleichzeitige Anregung eines zweiten Elektrons bedingt sind. Es treten daher in diesen Spektren neben den normalen Termfolgen sehr zahlreich anomale oder gestrichene Termfolgen auf. Während bei den Erdalkalien die normalen Termfolgen die anomalen durchaus überwiegen, sind z. B. bei Eisen normale und anomale Terme gleich häufig. Diese gestrichenen Terme bestimmen vielfach das Gesamtbild der Kombinationen. Für die Kombinationen innerhalb der Systeme der ungestrichenen wie auch der gestrichenen Terme gilt das gewöhnliche Auswahlprinzip der  $l$ -Quantenzahlen  $\Delta l = \pm 1$ . Gestrichene und ungestrichene Terme kombinieren untereinander nach der LAPORTESCHEN<sup>1)</sup> Auswahlregel  $\Delta l = 0$ . Noch allgemeiner ist nach BECHERT und CATALÁN<sup>2)</sup>, wenn man Kombinationen innerhalb desselben Systems als isomorph, Kombinationen zwischen verschiedenen Systemen als heteromorph bezeichnet:

$\Delta l$  für isomorphe Kombinationen  $= \pm 1, \pm 3$ , also ungerade,

$\Delta l$  für heteromorphe Kombinationen  $\pm 0, \pm 2$ , also gerade.

Die verschiedenen Kombinationen  $\Delta l = 0$  zeichnen sich gegenüber den in Ziff. 9 beschriebenen gewöhnlichen Multipletts durch die Symmetrie ihrer Anordnung aus. Die stärksten Linien, die als Hauptlinien bezeichnet werden, enthält die Diagonale. Symmetrisch dazu liegen auf beiden Seiten der Diagonale die paarweis gleichen Satelliten. Abb. 33 sowie Tabelle 25 geben ein Beispiel einer derartigen besonders übersichtlich angeordneten Gruppe aus dem Bogenspektrum des Titans. Die Symmetrie ist dabei durch die Stärke der Linien entsprechend den vorliegenden quantitativen Intensitätsangaben hervorgehoben. Die ein-

<sup>1)</sup> O. LAPORTE, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 135. 1924.

<sup>2)</sup> M. A. CATALÁN u. K. BECHERT, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 336. 1925.



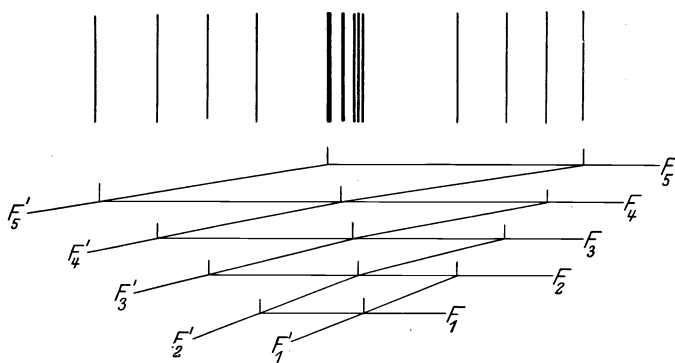
Tabelle 25.

	${}^5F$				
	1	2	3	4	5
1	4 536,00 22 039,68	4 544,689 21 979,55			100,77
2	4 527,305 22 081,98	4 535,92 22 040,07	4 548,767 21 977,83		85,58
${}^5F'$ 3		4 522,797 21 104,04	4 535,58 22 041,72	4 552,454 21 960,06	63,85
4			4 518,024 22 127,42	4 534,78 22 045,02	4 555,485 21 945,42
5				4 512,734 22 153,35	4 533,25 22 053,05
	42,01	62,25	81,73	100,21	

zelen Kombinationen sind wiederum durch das Auswahlprinzip der inneren Quantenzahlen bestimmt. Besonders charakteristisch ist für manche derartige Kombinationen, z. B.  ${}^3P {}^3P'$ ,  ${}^5D {}^5D'$ ,  ${}^7F {}^7F'$ , der Ausfall der Komponente  $0 \rightarrow 0$  infolge des LANDÉSchen Zusatzverbotes.

Infolge der verschiedenen Auswahlregeln für  $l$  bei isomorphen und heteromorphen Kombinationen ist es schließlich möglich, durch zyklische Relationen der Art  $XX' - X'Y' - XY - YY' = 0$  die Zuordnung der Linien wie auch die Genauigkeit der Messungen zu prüfen<sup>1)</sup>.

Die Struktur dieser Spektren läßt sich durch die gleichen Methoden der Koppelung der Impulse  $l$  und  $s$  vorherbestimmen. Wir gehen darauf nicht näher ein und verweisen deshalb wieder auf das Buch von HUND, wo diese Rechnungen sowohl für die bisher untersuchten Spektren der Achtzehnerperioden wie auch für die hypothetischen Spektren der noch vollständig unbekanntenen seltenen Erden durchgeführt sind.

Abb. 33. Multiplett  ${}^5F {}^5F'$  des Titans.  $\lambda\lambda = 4512-4555 \text{ \AA. -E.}$ 

### d) Die Beziehungen zwischen Röntgenspektren und optischen Spektren.

Wir wollen schließlich noch kurz hinweisen auf die engen Beziehungen, die MILLIKAN und BOWEN<sup>2)</sup> zwischen den Spektren hochionisierter Atome und den Röntgenspektren gefunden haben. Eine Übertragung der Gesetzmäßigkeiten der Röntgenspektren auf das optische Gebiet erscheint zunächst nicht berechtigt, da in beiden Fällen der Emissionsvorgang durchaus verschieden ist. In den optischen Spektren sind die Terme den Zuständen zugeordnet, die ein Elektron im Atom einnehmen kann. Ein Übergang aus einem höher angeregten in ein tiefer angeregtes Niveau entspricht einer bestimmten Emissionsfrequenz. Indem

<sup>1)</sup> O. LAPORTE, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 135. 1924.

<sup>2)</sup> R. A. MILLIKAN u. J. S. BOWEN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 1. 1924; Bd. 24, S. 209, 223. 1924; Bd. 25, S. 295, 591, 600. 1925; Bd. 26, S. 150, 310. 1925; Phil. Mag. Bd. 48, S. 259. 1924.

man diesen Prozeß schrittweise von der Ionisierungsgrenze bis zum Grundniveau vollzieht, erhält man nach BOHR das Bindungsspektrum. Im Gegensatz dazu beruht die Emission der Röntgenlinien nach KOSSEL<sup>1)</sup> auf einer Reorganisation der inneren Schalen, die auf die vorhergegangene Entfernung eines bestimmten Elektrons erfolgt. Bei der Entfernung eines Elektrons aus der innersten, am festesten gebundenen *K*-Schale, kann diese durch Übergang eines weiteren Elektrons aus den weniger fest gebundenen *L*-, *M*-, *N*-Schalen wieder aufgefüllt werden.

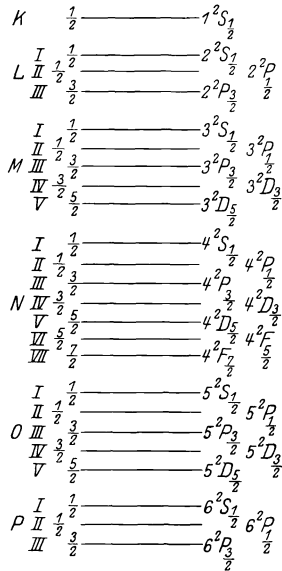


Abb. 34. Die Analogie zwischen Röntgen- und Alkaliatomen.

Die bei dieser Reorganisation freiwerdende Energie setzt sich gemäß dem BOHRschen Ansatz in monochromatische Strahlung um. Sobald die Stärke der Anregung die Bindungsfestigkeit einer Schale überschreitet, tritt eine Ionisierung infolge der Loslösung des Elektrons ein. Dieser Grenze entspricht die langwellige Kante eines kontinuierlichen Absorptionsgebietes analog den kontinuierlichen Spektren an den Seriengrenzen, die die Ionisierung des betreffenden Atoms durch Absorption von Strahlung ermöglichen. KOSSEL konnte nun zeigen, daß man die Wellenzahlen der Röntgenlinien erhält, wenn man sie als Übergänge zwischen zwei solchen durch Entfernung je eines Elektrons aus dem Atom entstandenen Zuständen auffaßt. An die Stelle des Elektronensprungs der optischen Spektren tritt hier also gewissermaßen der Sprung des „leeren Platzes“ in einer Schale. Die Wellenzahlen der Absorptionskanten ergeben demnach direkt die Terme der Röntgenspektren.

WENTZEL<sup>2)</sup> und COSTER<sup>3)</sup> haben die auftretenden Kombinationen der Röntgenterme durch Einführung von inneren Quantenzahlen und ein Auswahlprinzip festgelegt. Es ergibt sich dabei eine enge Analogie zwischen den Röntgenspektren und den Dublettsystemen der Alkalien. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Lage der Terme der Röntgenspektren gegenüber den Alkalien vollständig umgekehrt ist, indem bei ihnen die Terme direkt die zur Anregung eines bestimmten Zustandes erforderliche Energie darstellen.

Diese Analogie ist nach dem PAULISchen Reziprozitätssatz durchaus zu erwarten, da nach Ziff. 30 der resultierende Impuls von  $N - 1$  Elektronen gerade so groß ist, wie der Impuls eines einzelnen Elektrons und deshalb im vorliegenden Falle die gleiche Dublettstruktur ergibt.

**32. Das Gesetz der irregulären Dubletts.** Nach dem MOSELEYSchen Gesetz werden nun die Absorptionskanten, die Terme der Röntgenspektren, dargestellt durch  $\nu = \frac{R}{n^2} \cdot (Z - s)^2$ , wobei  $n$  die Hauptquantenzahl der betreffenden Schale und  $s$  eine Konstante bedeutet, die die abschirmende Wirkung der inneren Elektronen gegenüber der Kernladung wiedergibt.  $s$  ist bei den Röntgentermen  $L$  und  $M$  ungefähr von der Größe 1 bzw. 8—10. Es zeigt sich nun, daß bei der Eintragung der Werte  $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$  für die verschiedenen *K*-, *L*-, *M*-, *N*-Niveaus in Abhängigkeit von der Kernladung der Atome in ein Moseleydiagramm, die Moseleygeraden für die Terme  $L_I$  und  $L_{II}$  bzw.  $M_I$  und  $M_{II}$  annähernd parallel ver-

<sup>1)</sup> W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 899, 953. 1914; Bd. 18, S. 339. 1916.

<sup>2)</sup> G. WENTZEL, Ann. d. Phys. Bd. 66, S. 437. 1921; Bd. 73, S. 647. 1924.

<sup>3)</sup> D. COSTER, Phil. Mag. Bd. 44, S. 546. 1922.

laufen. Diese Absorptionskanten selbst bilden demnach ein Dublett, dessen Abstand mit steigender Ordnungszahl linear zunimmt. Man bezeichnet diese Regel, die von HERTZ aufgefunden wurde, als das Gesetz der irregulären Dubletts.

Bei den alkaliähnlichen Spektren der zweiten und dritten Periode entspricht diese Differenz den Frequenzen der langwelligen Komponenten der Hauptserien-dubletts  $2^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{1}{2}}$  bzw.  $3^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{1}{2}}$  bei der Zählung nach wahren Hauptquantenzahlen. MILLIKAN und BOWEN konnten nun in den oben angegebenen Arbeiten zeigen, daß die Gesetzmäßigkeit für die Spektren der „stripped atoms“ — d. h. der Atome, bei denen sämtliche Valenzelektronen bis auf eins entfernt sind — der Reihen Li I — N IV und Na I — Cl VII mit großer Annäherung gültig ist.

Tabelle 26.

	$2^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{1}{2}}$	$\Delta\nu$		$3^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{1}{2}}$	$\Delta\nu$
Li I	14 903,8		Na I	16 956,17	
		17 023,8			18 713,25
Be II	31 927,6		Mg II	35 669,42	
		16 431,1			18 012,11
B III	48 358,7		Al III	53 681,53	
		16 122,5			17 603,96
C IV	64 481,2		Si IV	72 285,49	
		15 973,9			17 363,93
N V	80 455,1		P V	88 649,42	
					17 216,62
			S VI	105 866,04	
					17 135,19
			Cl VII	123 001,23	

Die lineare Beziehung zwischen Wellenzahl und Ordnungszahl wird um so genauer, je größer die Kernladung ist. Dies ist zu erwarten, da dann der abschirmende Einfluß der äußeren Elektronen mehr und mehr zurücktritt. Indem MILLIKAN und BOWEN ebenfalls die zweiten Differenzen der Tabelle 26 berücksichtigen, konnten sie z. B. die Lage der entsprechenden Cl VII-Linie bis auf etwa  $15 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend  $0,1 \text{ \AA}$  vorher bestimmen, ohne daß irgendein Termwert bekannt zu sein brauchte. Diese Gesetzmäßigkeit ist daher für die Analyse der höheren Funkenspektren von großer Bedeutung.

Das Gesetz der irregulären Dubletts gilt nun ebenfalls bei allen anderen Termen, die in den Hauptquantenzahlen  $n$  übereinstimmen:

$$\frac{\nu}{R} = \left( \frac{Z - s}{n} \right)^2,$$

$$\frac{\nu'}{R} = \left( \frac{Z - s_1}{n_1} \right)^2 - \left( \frac{Z - s_2}{n_2} \right)^2,$$

$$\frac{\nu''}{R} = \frac{(n_2^2 - n_1^2) Z^2 - 2(n_2^2 s_1 - n_1^2 s_2) Z + n_2^2 s_1^2 - n_1^2 s_2^2}{n_1^2 n_2^2}.$$

Der Abstand ist demnach von der Ordnungszahl  $Z$  linear abhängig, wenn der Faktor von  $Z^2$  verschwindet,  $n_1$  also gleich  $n_2$  ist. Diese Regel gilt nun ganz allgemein auch für Spektren mit mehr Valenzelektronen. Abb. 35 zeigt, daß in der magnesiumähnlichen Reihe die Terme gleicher Hauptquantenzahl parallele Moseleygeraden geben.

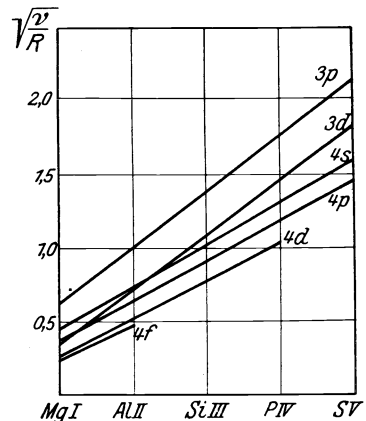


Abb. 35. Moseleydiagramm der magnesiumähnlichen Funkenspektren.

Diese Beziehungen gelten ferner ebenfalls für die  $p\phi'$ -Gruppen der Triplett-spektren Be I, B II, C III, N IV; O V und der Dublettspektren Al I — Cl V. MILLIKAN und BOWEN schlossen daraus, daß die beiden an der Emission dieser Gruppen beteiligten Elektronen gleiche Hauptquantenzahlen haben.

**33. Das Gesetz der regulären Dubletts.** In der gleichen Weise ist bei diesen Spektren das Gesetz der regulären oder relativistischen Dubletts erfüllt. Ein solches Dublett bilden nach SOMMERFELD Röntgenniveaus mit gleichem  $n$  und  $l$ . Seine Aufspaltung ist gegeben durch die SOMMERFELDSche Formel:

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

Darin bedeutet  $\alpha$  die Konstante, die in der SOMMERFELDSchen Theorie der Feinstruktur der Wasserstofflinien vorkommt. Nachdem LANDÉ<sup>1)</sup> gezeigt hat, daß diese SOMMERFELDSche Formel durch eine entsprechende Erweiterung die Aufspaltungen der optischen Dubletts darstellt, haben MILLIKAN und BOWEN direkt diese Formel auf die höheren Funkenspektren angewandt. Die Tabelle 27 zeigt für einige Dubletts und Triplets die Gültigkeit des Gesetzes der regulären Dubletts in den höheren Funkenspektren.

Die Werte der Konstanten  $\frac{R\alpha^2}{n^3l(l+1)}$  betragen dabei 0,365 für die  $L_{II}$ ,  $L_{III}$ -Niveaus und 0,108 für die  $M_{II}$ ,  $M_{III}$ -Niveaus. In der gleichen Weise wie das Gesetz der irregulären Dubletts gilt diese Formel sowohl für die Dubletts wie auch für die äußeren Komponenten der Triplets. Man entnimmt jedoch der Tabelle 27, daß die Abschirmungskonstante nur angenähert konstant bleibt. Obgleich die Abweichungen bei den höheren Elementen verhältnismäßig groß werden, haben MILLIKAN und BOWEN doch die einfachere SOMMERFELDSche

Tabelle 27.

	$2^2P_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2}}$	$s$		$3^2P_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{3}{2}}$	$s$
Li I	0,338	2,019	Na I	17,18	7,450
Be II	6,61	1,937	Mg II	91,55	6,606
B III	34,1	1,884	Al III	234,00	6,180
C IV	107,4	1,858	Si IV	461,84	5,916
N V	259,1	1,838	P V	794,82	5,741
			S VI	1267,10	5,596
			Cl VII	1889,5	5,504
	$2^3P_0 - 2^3P_2$	$s$		$3^3P_0 - 3^3P_2$	$s$
Be I	3,02	2,304	Mg I	60,81	7,130
B II	22,8	2,189	Al II	187,3	6,549
C III	73,1	2,163	Si III	394	6,231
N IV	204,1	2,137	P IV	696,3	6,042
O V	459,5	2,043	S V	1128,1	5,894
			Cl VI	1720,1	5,770

Formel der komplizierteren LANDÉschen vorgezogen, da man mit ihr die Term-aufspaltungen berechnen kann, ohne die Größe der Terme selbst zu kennen.

<sup>1)</sup> Vgl. BACK-LANDÉ, Zeemaneffekt und Multipletstruktur. Berlin: Julius Springer 1923.

## Kapitel 6.

# Röntgenspektren.

Von

L. GREBE, Bonn.

Mit 16 Abbildungen.

**1. Einleitung.** Im folgenden Abschnitt sollen im wesentlichen die experimentellen Ergebnisse der Röntgenspektroskopie behandelt werden. Wegen der Theorie sei auf den von PAULI in Bd. XXIII dieses Handbuchs bearbeiteten Abschnitt „Quantentheorie“ verwiesen.

Die Emissionsspektroskopie der Röntgenstrahlen beginnt mit der Entdeckung von BARKLA und SADLER<sup>1)</sup>, daß die beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf eine Substanz ausgehende Sekundärstrahlung einen Anteil enthält, der von der Durchdringungsfähigkeit der primären Strahlung unabhängig und für die getroffene Substanz charakteristisch ist.

Die Methode zur Untersuchung war bei BARKLA und seinen Mitarbeitern die ionometrisch bestimmte Absorbierbarkeit der Strahlen, und es ist bemerkenswert, daß diese an sich sehr unvollkommene Methode trotzdem schon einen wesentlichen Teil der Gesetzmäßigkeiten liefern konnte, die hier obwalten.

Es ergab sich, daß die charakteristische Strahlung eine einfache Gesetzmäßigkeit mit der elementaren Natur des getroffenen Sekundärstrahlers zeigt, indem einerseits die Durchdringungsfähigkeit mit zunehmendem Atomgewicht steigt, andererseits aber auch die notwendige Härte der Primärstrahlung, die die Sekundärstrahlung auslösen kann, zunimmt. Bei den leichteren Elementen ist die charakteristische Strahlung für diese Absorptionsanalyse vollkommen homogen, bei den schwereren Elementen tritt zu dieser von BARKLA sog. *K*-Strahlung eine weichere *L*-Strahlung, die ihrerseits mit steigendem Atomgewicht stetig an Härte zunimmt. Die charakteristische Strahlung tritt auch auf, wenn Elektronen genügender Geschwindigkeit die betreffende Substanz treffen, also in einer Röntgenröhre mit entsprechender Antikathode.

**2. Die Arbeiten von MOSELEY.** Nach der Entdeckung der Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen durch v. LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING<sup>2)</sup> und der Aufstellung der Kristallreflexionsbedingung durch W. L. BRAGG<sup>3)</sup> konnte die Untersuchung der charakteristischen Röntgenstrahlung durch Zerlegung in die einzelnen Wellenlängen auf eine viel sicherere Basis gestellt werden. Zuerst untersuchten W. H. und W. L. BRAGG<sup>4)</sup> nach ihrer Reflexionsmethode die Zu-

<sup>1)</sup> CH. S. BARKLA u. CH. A. SADLER, Phil. Mag. Bd. 16, S. 550. 1908.

<sup>2)</sup> M. v. LAUE, W. FRIEDRICH u. P. KNIPPING, Münchener Ber. 1912, S. 303; auch Ostwalds Klassiker 1923.

<sup>3)</sup> W. L. BRAGG, Proc. Cambridge Phil. Soc. (1) Bd. 17, S. 43. 1912; s. auch die Sammelausgabe von E. SCHIEBOLD. Leipzig: Voss 1928.

<sup>4)</sup> W. H. u. W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 88, S. 428. 1913.

sammensetzung der Röntgenstrahlung einer Röhre mit Platinantikathode. Später<sup>1)</sup> wendeten sie Röhren mit Antikathoden aus Nickel, Wolfram und Iridium an. Die Spiegelungswinkel wurden mit einer Ionisationskammer bestimmt, und so konnten für diese Antikathodenmaterialien angenäherte Wellenlängenbestimmungen ihrer charakteristischen Emissionen gegeben werden. Die gefundenen Werte waren 1,10 ÅE für Platin, 1,25 für Wolfram und 1,66 für Nickel. Es handelt sich bei diesen Messungen um die Hauptlinie der *K*-Strahlung. Neben dieser werden aber auch schon die anderen Linien der *K*-Serie gefunden, also die nicht vollständige Homogenität dieser charakteristischen Strahlung festgestellt, und auch einige Linien in *L*-Spektren gemessen. Verbesserungen der Methodik wurden dann von MOSELEY und DARWIN<sup>2)</sup> ausgebildet, und schließlich von DE BROGLIE<sup>3)</sup> und MOSELEY<sup>4)</sup> die photographische Aufnahme des Spektrums eingeführt. Die letzten Arbeiten sind besonders aufschlußreich gewesen, weil sie systematisch eine Reihe aufeinanderfolgender Elemente des periodischen Systems untersuchten, und haben die wesentliche Gesetzmäßigkeit zwischen der Ordnungszahl und den Wellenlängen der charakteristischen Spektrallinien geliefert. Es ergibt sich, daß die Wurzel aus der Frequenz entsprechender Spektrallinien für die verschiedenen Elemente eine lineare Funktion der Ordnungszahl ist. Für die Hauptlinie, die sog.  $\alpha$ -Linie des *K*-Spektrums, die sich später als Dublett herausgestellt hat, geht die Gesetzmäßigkeit aus den folgenden Zahlen hervor.

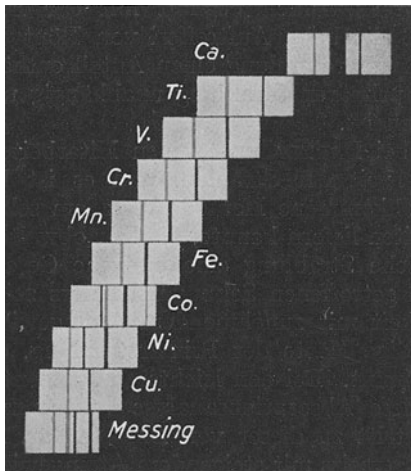


Abb. 1. *K*-Emission einer Folge von Elementen nach MOSELEY.

System. Man sieht, daß die beiden letzten Spalten sich lediglich um den konstanten Wert 1 unterscheiden.

Die Aufnahmen von MOSELEY sind für die erste Reihe von Elementen in Abb. 1 wiedergegeben.

MOSELEY hat auch in der *L*-Serie für die einzelnen Linien ähnliche Gesetzmäßigkeiten aufgefunden und von ihm stammt insbesondere schon die Grundlage der Deutung dieser Ergebnisse durch das RUTHERFORD-BOHRsche Atommodell und die Quantentheorie.

Tabelle 1.

Element	$\lambda \cdot 10^8$ cm	Konst. $\sqrt{\nu}$	<i>N</i>
Ca	3,368	19,00	20
—	—	—	—
Ti	2,758	20,99	22
Va	2,519	21,96	23
Cr	2,301	22,98	24
Mn	2,111	23,99	25
Fe	1,946	24,99	26
Co	1,798	26,00	27
Ni	1,662	27,04	28
Cu	1,662	28,01	29
Zn	1,445	29,01	30

Die erste Spalte gibt das Element, die zweite die mittlere Wellenlänge des  $K_\alpha$ -Dubletts in ÅE, die folgende die mit einem Faktor multiplizierte Wurzel aus der Frequenz und die letzte die Ordnungszahl des betreffenden Elementes im periodischen

<sup>1)</sup> W. H. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 89, S. 246. 1913.

<sup>2)</sup> H. G. J. MOSELEY u. C. G. DARWIN, Phil. Mag. Bd. 26, S. 210. 1913.

<sup>3)</sup> M. DE BROGLIE, C. R. Bd. 157, S. 924. 1913.

<sup>4)</sup> H. G. J. MOSELEY, Phil. Mag. Bd. 26, S. 1024. 1913; Bd. 27, S. 703. 1914.

**3. Das Niveauschema der Röntgenlinien.** Wir schon erwähnt, soll an dieser Stelle nicht auf die Theorie der Röntgenspektren näher eingegangen werden, da diese in dem Band XXIII dieses Handbuchs von PAULI dargestellt worden ist, worauf hier verwiesen werden kann. Nur die für das Verständnis der Darstellung des experimentellen Befundes notwendige sei nochmals angedeutet.

Der Emissionsvorgang für die Röntgenlinien stellt sich nach KOSSEL<sup>1)</sup> folgendermaßen dar: Zur Anregung der *K*-Strahlung ist es notwendig, daß ein Elektron aus der innersten Schale der Elektronenkonfiguration des Atoms, der sog. *K*-Schale, entfernt und aus dem Atomverband überhaupt losgelöst wird. Die nunmehr unvollständig gewordene *K*-Schale sucht sich nun wieder aufzufüllen, und diese Auffüllung kann aus den folgenden Schalen des Atoms, der *L*-Schale, der *M*-Schale usw. erfolgen. Der Übergang erfolgt unter Emission von Strahlung, indem der Energieunterschied als monochromatisches Röntgenlicht mit der der BOHRschen Frequenzbedingung  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = h \cdot \nu$  entsprechenden Schwingungszahl ausgestrahlt wird. Jede Röntgenspektrallinie läßt sich also in ihrer Schwingungszahl ebenso wie die optischen Linien als Differenz zweier Spektralterme darstellen, die ihrerseits im wesentlichen die Energieniveaus darstellen, auf denen sich die Elektronen in den einzelnen Bahnen oder Schalen befinden können. Die Gesamtheit aller durch Übergang in die *K*-Schale entstehenden Emissionen bildet die *K*-Serie.

Die Entfernung eines Elektrons aus der *K*-Schale erfordert eine Energie, die mindestens gleich der Energiedifferenz zwischen *K*-Niveau und Atomgrenze, d. h. gleich der Energiegröße des *K*-Niveaus selbst ist. Diese Entfernung entspricht einer Absorption von Energie. Sie kann ebensowohl durch hinreichend schnelle Elektronen wie durch eingestrahlte Wellenenergie von hinreichend großem  $h \cdot \nu$  erfolgen. Im Absorptionsspektrum einer Folge verschiedener Frequenzen macht sich die Abtrennung durch eine scharfe Kante bemerkbar, deren Schwingungszahl der *K*-Anregung entspricht. Aus der Theorie folgt als zweckmäßige Darstellung der Energiewerte des Atoms die Größe  $\nu/R$ , wo  $\nu$  die reziproke Wellenlänge und *R* die Rydbergkonstante

$$R = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{c \cdot h^3}$$

ist ( $m$  = Elektronenmasse,  $e$  = Elektronenladung,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $h$  = PLANCKsche Konstante). Die so gewonnene Größe, die den Energiewerten proportional ist, ist eine reine Zahlengröße.

Ebenso wie die *K*-Anregung durch Entfernung eines Elektrons aus dem *K*-Niveau und die *K*-Emission durch Elektronenübergänge von höheren Niveaus in das *K*-Niveau zurück entstehen, ist die *L*-Anregung durch Entfernung eines Elektrons aus dem *L*-Niveau und die *L*-Emission durch Übergänge aus höheren Niveaus in dieses verursacht. Es zeigt sich aber, daß man zur Deutung der vorhandenen Linien mit der Annahme eines einfachen *L*-Niveaus nicht auskommt, sondern dieses in drei Teilniveaus unterteilt vorstellen muß. In gleicher Weise wie die besprochenen *K*- und *L*-Serien ist die von SIEGBAHN<sup>2)</sup> entdeckte *M*-Serie zu deuten, wo an die Stelle des *K*- bzw. *L*-Niveaus ein *M*-Niveau tritt. Dieses ist für die Systematik der vorhandenen Linien als fünffach anzunehmen. Es folgt dann ein siebenfaches *N*-Niveau, ein fünffaches *O*-Niveau und ein dreifaches *P*-Niveau. Im *N*-Niveau enden die Übergänge, die der zuerst von DOLEJŠEK<sup>3)</sup> im Institut von SIEGBAHN entdeckten *N*-Serie entsprechen.

<sup>1)</sup> W. KOSSEL, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 953. 1914; Bd. 18, S. 339. 1916.

<sup>2)</sup> M. SIEGBAHN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 18, S. 278. 1916.

<sup>3)</sup> V. DOLEJŠEK, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 129. 1922.

Aus dem so gewonnenen Niveauschema lassen sich also die experimentell gewonnenen Röntgenspektrallinien durch Übergänge deuten. Jedoch sind nicht alle Übergänge wirklich beobachtet, sondern es gelten Auswahlregeln, welche bestimmte Übergänge verbieten. Diese Auswahlregeln ergeben sich durch Betrachtung der Zahlen, die in der Darstellung des Niveauschemas in Abb. 2 auf

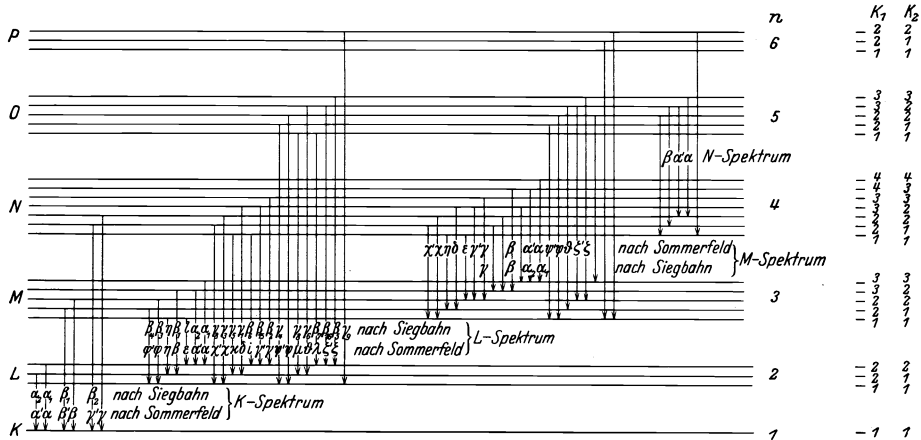


Abb. 2. Niveauschema für die Einordnung der Röntgenspektrallinien.

der rechten Seite jedem Niveau zugeordnet sind. Die erste dieser Zahlen numeriert die Niveaus von  $K = 1$  bis  $P = 6$ . Außer dieser Hauptquantenzahl  $n$  sind die Nebenquantenzahlen  $k_1$  und  $k_2$  angegeben. Die Auswahlregel besagt nun, daß nur solche Übergänge möglich sind, bei denen  $k_1$  sich um eine Einheit ändert, während  $k_2$  sich entweder um eine Einheit ändert oder konstant bleibt. Also

$$\Delta k_1 = \pm 1, \quad \Delta k_2 = 0, \quad \pm 1.$$

**4. Absorptionskanten.** Die KOSSELSche Theorie setzt als Vorbedingung für den Emissionsvorgang die Entfernung eines Elektrons aus dem für die Emission in Frage kommenden Endniveau bis an die Atomoberfläche voraus. Diesem Anregungsvorgang entspricht eine entsprechende Absorption der zur Anregung verwendeten Energie. Wird die Anregung durch eingestrahltete Strahlungsenergie bewirkt, so wird bei einem eingestrahlteten kontinuierlichen Spektrum die Absorption immer für diejenigen Frequenzen besonders stark sein, für die das zugehörige Energiequantum gerade gleich dem zur Hebung eines Elektrons notwendigen Energiebetrag ist. Diese Stellen machen sich im kontinuierlichen Spektrum einer durch einen Absorber hindurchgeschickten Röntgenstrahlung als scharfe Kanten bemerkbar, die die Grenze zwischen schwächerer und stärkerer Absorption darstellen. Die stärkere Absorption liegt auf der Seite der kürzeren Wellen. Diese Absorptionskanten sind zuerst von DE BROGLIE<sup>1)</sup> entdeckt und später von WAGNER<sup>2)</sup> genauer untersucht worden. In Abb. 3 sind nach WAGNER für Cd, Ag und Pd die der Anregung der  $K$ -Strahlung entsprechenden Absorptionskanten wiedergegeben. Entsprechend der Einfachheit des  $K$ -Niveaus sind auch diese Absorptionskanten einfach. Entsprechend der Dreifachheit des  $L$ -Niveaus erweist sich dagegen die entsprechende Absorptionskante der  $L$ -Anregung als dreifach, wie es aus einer von G. HERTZ<sup>3)</sup> gewonnenen Aufnahme der

<sup>1)</sup> M. DE BROGLIE, C. R. Bd. 158, S. 177. 1914.

<sup>2)</sup> E. WAGNER, Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 876. 1915.

<sup>3)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 19. 1920.



Abb. 4 hervorgeht. Schließlich konnte COSTER<sup>1)</sup> bei den Elementen höchsten Atomgewichts auch die Fünffachheit der  $M$ -Absorptionskante nachweisen. In der Untersuchung der Absorptionsspektren haben wir also ein Mittel, die Energieniveaus der Atome direkt zu bestimmen. Wie schon oben erwähnt, ist für die

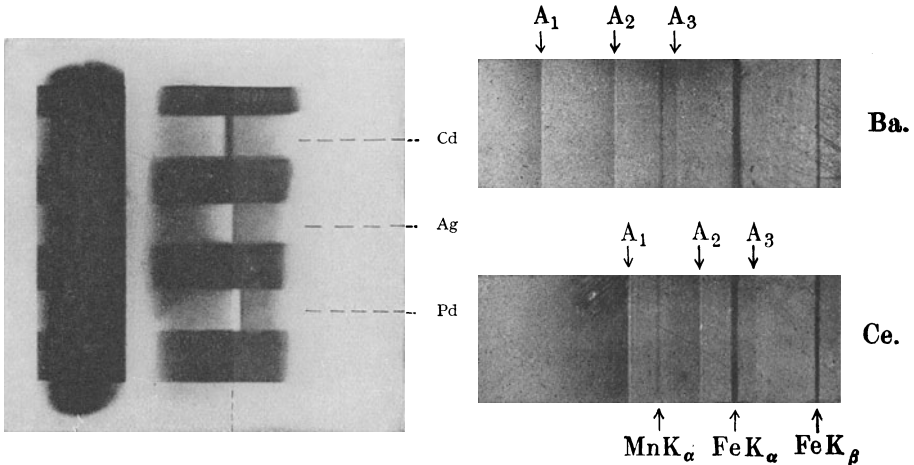


Abb. 3. Vergleichende Aufnahme der Absorptionskanten der Elemente Cd, Ag, Pd. Von E. WAGNER.

Abb. 4. L-Absorptionskanten von Ba und Ce nach G. HERTZ.

Angabe der Werte dieser Niveaus die Größe  $\nu/R$  üblich geworden, andererseits kann man auch die Spannungswerte angeben, die ein Elektron beschleunigen müssen, damit es die entsprechende Energie bekommt. Diese Werte entsprechen den Anregungsspannungen, die man in einer Röntgenröhre braucht, um in der Antikathode die charakteristische Strahlung zu erregen.

**5. Die K-Serie.** Die K-Reihe ist der experimentellen Untersuchung bei fast allen Elementen zugänglich gewesen. Bei den leichtesten Elementen liegt eine neue Untersuchung von SÖDERMAN<sup>2)</sup> aus dem SIEGBAHNSCHEN Laboratorium vor, in der nach der Methode des streifenden Einfalls auf ein Liniengitter die Wellenlängen der  $K_{\alpha}$ -Linie von Beryllium bis Magnesium gemessen worden sind. Frühere Messungen von THORAEUS und DAUVILLIER mit der Kristallmethode sind dadurch überholt. Nach der Gittermethode hat vorher schon THIBAUD<sup>3)</sup> Messungen ausgeführt, die mit denen von SÖDERMAN in brauchbarer Übereinstimmung sind. Die Messungen sind in Abb. 5 durch die entsprechenden Werte von  $\sqrt{\nu/R}$  dargestellt, in der auch die MILLIKANsche Messung<sup>4)</sup> der ersten Wasserstofflinie in der Lymanserie  $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$ , die als K-Linie des Wasserstoffs betrachtet werden muß, eingetragen ist. Bei diesen leichten Elementen ist die  $K_{\alpha}$ -Linie sehr breit, ihre Feinstruktur ist aber bisher nicht bekannt. Bei den

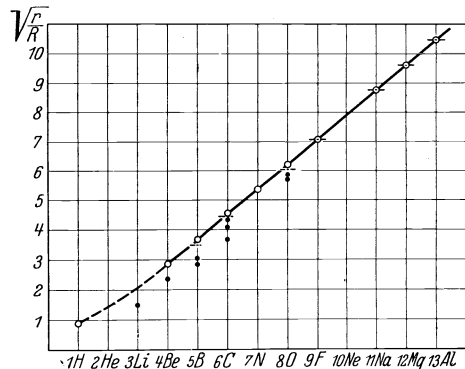


Abb. 5. K-Emission leichter Elemente nach SÖDERMAN.

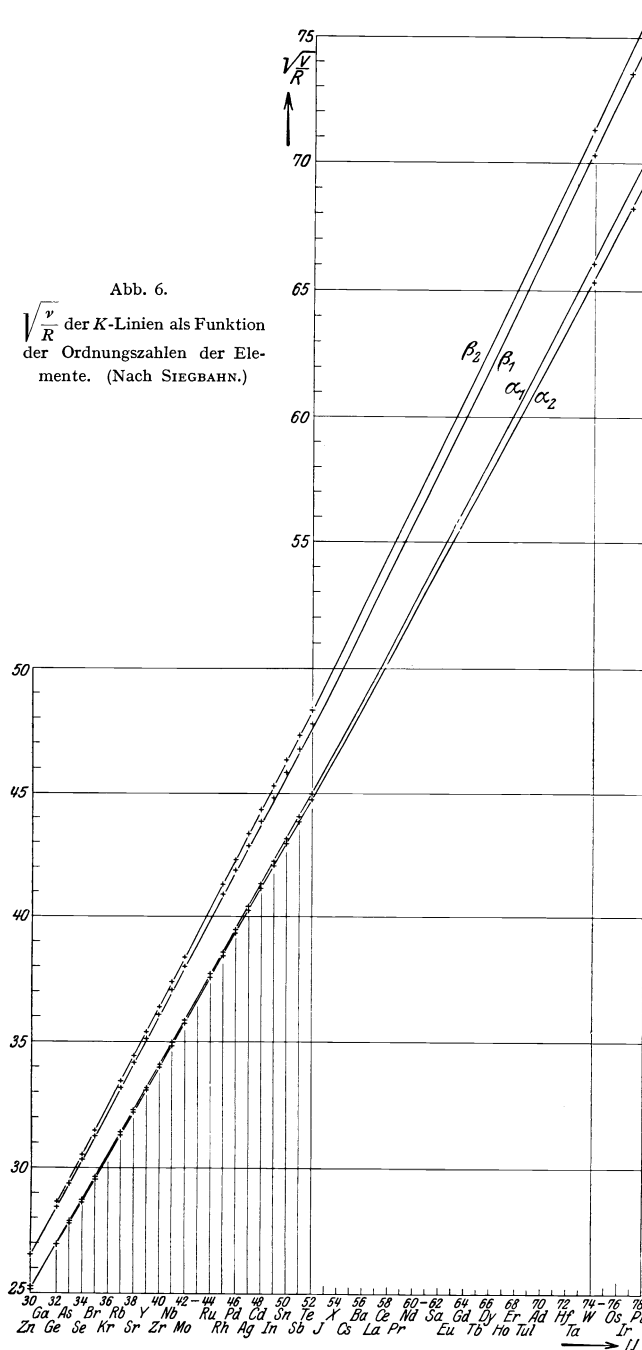
<sup>1)</sup> D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 139. 1921.

<sup>2)</sup> M. SÖDERMAN, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 795. 1929.

<sup>3)</sup> J. THIBAUD, Journ. de phys. Bd. 8, S. 13. 1927; Phys. ZS. Bd. 29, S. 244. 1928.

<sup>4)</sup> R. A. MILLIKAN u. J. S. BOWEN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 1. 1924.

Elementen mit höherer Ordnungszahl ist die  $K_\alpha$ -Linie ein deutliches Dublett, dessen Komponenten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  ein konstantes Intensitätsverhältnis von 2:1 haben<sup>1)</sup>. Die  $\beta$ -Linie, die zuerst beim Natrium mit der Ordnungszahl 11 auftritt, ist ebenfalls zuerst einfach und wird von der Ordnungszahl 22 ab (Titan) doppelt, indem die Linie  $\beta_2$  (nach SIEGBAHN) hinzutritt. Die Linie  $\beta_1$  selbst konnte von DE BROGLIE in zwei Komponenten zerlegt und von BERGEN DAVIS und PURKS<sup>2)</sup> vollkommen aufgelöst werden. Das Intensitätsverhältnis ist nach SELJAKOW und KRASNIKOW<sup>3)</sup> wieder 2:1. Außer diesen Hauptlinien kommen im  $K$ -Spektrum der leichteren Elemente noch eine Anzahl schwacher Linien hinzu, die sich durch das Niveauschema nicht darstellen lassen und die nach WENTZEL<sup>4)</sup> als sog. Funkenlinien gedeutet werden, indem bei der Anregung eine mehrfache Ionisierung der  $K$ -Schale angenommen wird. Messungen in der  $K$ -Serie sind von einer großen Anzahl von Beobachtern ausgeführt worden. Außer den umfangreichen Arbeiten im Institut von SIEGBAHN, bei denen besonders HJALMAR, STENSSON,



<sup>1)</sup> W. DUANE u. W. STENSTRÖM, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 6, S. 477. 1920.

<sup>2)</sup> BERGEN DAVIS u. H. PURKS, Phys. Rev. (2) Bd. 31, S. 306. 1928.

<sup>3)</sup> N. SELJAKOW u. A. KRASNIKOW, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 601. 1925.

<sup>4)</sup> G. WENTZEL, Ann. d. Phys. Bd. 66, S. 437. 1921.

LEIDE, DOLEJSEK, LARSSON und SÖDERMAN neben SIEGBAHN selbst beteiligt sind, sind an vielen anderen Stellen mehr oder weniger vollständige Einzelmessungen ausgeführt worden<sup>1)</sup>. Hier sind von neueren Arbeiten diejenigen des Bonner Instituts von WEBER, LANG, SCHRÖR und IWATA<sup>2)</sup>, ferner die von DAUVILLIER<sup>3)</sup>, von CORK und STEPHENSON<sup>4)</sup>, RÉCHOU<sup>5)</sup> u. a. zu nennen, die zum Teil ebenfalls die Präzision der Messungen auf eine sehr hohe Stufe gebracht haben. In der Tabelle 2 sind die Hauptlinien der K-Serie für die meisten Elemente im wesentlichen nach der Zusammenstellung von LINDH angegeben. Die Anordnung der Tabelle ist dem Buche von SCHLEDE und SCHNEIDER<sup>6)</sup> entnommen. Außer den Emissionslinien sind auch die Absorptionskanten und Anregungsspannungen in der Tabelle angegeben.

Die Absorptionskanten in der K-Reihe sind nach DE BROGLIE und WAGNER besonders von SIEGBAHN und JÖNSSON<sup>7)</sup>, von DUANE und seinen Mitarbeitern, CABREIRA<sup>8)</sup>, MARK und CORK<sup>9)</sup> u. a. gemessen worden. Wir werden übrigens später auf die neueren Absorptionsmessungen noch einmal zurückzukommen haben, weil besonders Untersuchungen von LINDH ergeben haben, daß die Grenzen eine Abhängigkeit von der chemischen Bindung zeigen. Abgesehen von den dadurch bedingten Feinstrukturen geben die Absorptionskanten die Energieniveaus des Atoms an. Diese Werte in Einheiten der Rydbergfrequenz sind nach

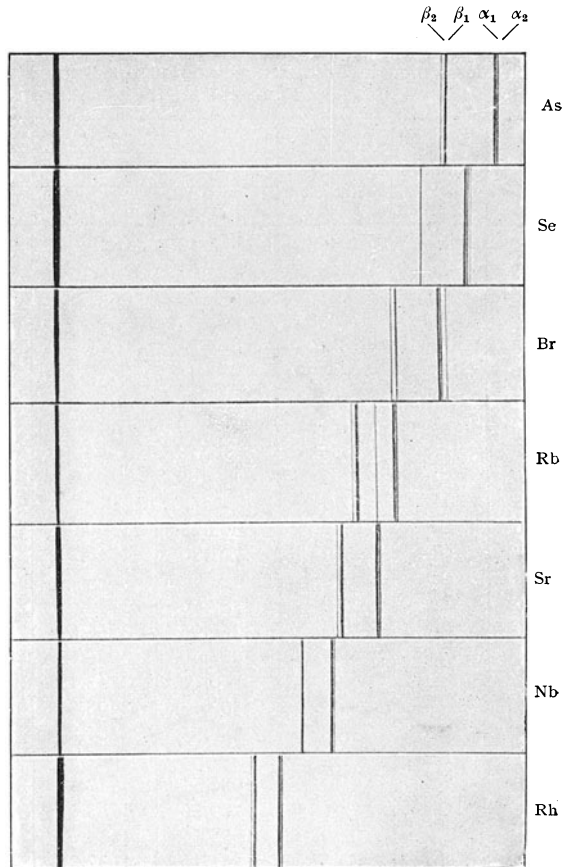


Abb. 7. Die K-Reihe einiger Elemente.  
Aufgenommen von FRIMAN und SIEGBAHN.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. den zusammenfassenden Bericht von AXEL E. LINDH, Phys. ZS. Bd. 28, S. 24. 1927; ferner z. B. G. KELLSTRÖM, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 516. 1927.

<sup>2)</sup> A. WEBER, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 23, S. 149. 1925; K. LANG, Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 489. 1924; J. SCHRÖR, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 297. 1926; H. IWATA, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 217. 1928.

<sup>3)</sup> A. DAUVILLIER, C. R. Bd. 174, S. 443. 1922.

<sup>4)</sup> J. M. CORK u. B. R. STEPHENSON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 197. 1925; Bd. 27, S. 138, 530. 1926.

<sup>5)</sup> M. G. RÉCHOU, C. R. Bd. 180, S. 1107. 1925.

<sup>6)</sup> A. SCHLEDE u. E. SCHNEIDER, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. Berlin u. Leipzig 1929.

<sup>7)</sup> M. SIEGBAHN u. E. JÖNSSON, Phys. ZS. Bd. 20, S. 251. 1919.

<sup>8)</sup> Literatur z. B. bei A. E. LINDH, Phys. ZS. Bd. 28, S. 117ff. 1927.

<sup>9)</sup> J. E. MARK u. J. M. CORK, Phys. Rev. (2) Bd. 30, S. 741. 1927.

LINDH<sup>1)</sup> in Tabelle 3 angegeben, in der außer den *K*-Niveaus auch die höheren Stufen enthalten sind. Die *K*-Linien erfüllen sehr angenähert das MOSELEYSche Gesetz der Proportionalität der Werte von  $\sqrt{\nu/R}$  mit der Ordnungszahl, wie aus der von SIEGBAHN<sup>2)</sup> stammenden Abb. 6 hervorgeht. Die Linien zeigen nur eine leichte Krümmung im Sinne eines stärkeren Anstiegs bei höheren Ordnungszahlen. Die Aufeinanderfolge der Linien benachbarter Elemente zeigt auch die Photographie in Abb. 7 nach SIEGBAHN und FRIMAN.

Tabelle 2. *K*-Reihe der Elemente.

Nach Messungen in SIEGBAHNS Laboratorium von HJALMAR, STENSSON, LEIDE, DOLEJŠEK und SÖDERMAN<sup>3)</sup>.  $\lambda$ -Werte in ÅE bzw. XE.

Atomnummer	Element	Anregungsspannung in Kilovolt	$L_{21}$ $K_{11}$	$L_{22}$ $K_{11}$	$M_{22}$ $K_{11}$	$N_{22}$ $K_{11}$	Absorptionskante
			$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\beta_2$	nach SIEGBAHN
			$\alpha'$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	nach SOMMERFELD
4	Be	0,1088	113,4 (ÅE)		—	—	—
5	B	0,1821	67,80	„	—	—	—
6	C	0,2762	44,70	„	—	—	—
7	N	0,3886	31,77	„	—	—	—
8	O	0,5193	23,77	„	—	—	—
9	F	0,6738	18,32	„	—	—	—
11	Na	1,039	11,88	„	—	—	—
12	Mg	1,247	9,904	„	—	—	—
13	Al	1,55	8319,40 (XE)		7940,5	—	7947,0
14	Si	1,83	7109,17		6739,3	—	6731,0
15	P	2,14	6141,71		5786,2	—	5774,9
16	S	2,46	5363,75	5360,90	5021,3	—	5008,8
17	Cl	2,82	4721,36	4718,21	4394,6	—	4384,4
18	Ar	—	—	—	—	—	3865,7
19	K	3,59	3737,06	3733,68	3446,80	—	3431,0
20	Ca	4,03	3354,95	3351,69	3083,43	—	3064,0
21	Sc	4,49	3028,40	3025,03	2773,94	—	2751,7
22	Ti	4,95	2746,81	2743,17	2508,98	2493,7	2491,2
23	V	5,45	2502,13	2498,35	2279,72	2264,6	2263,0
24	Cr	5,98	2288,95	2284,84	2080,45	2067,0	2066,3
25	Mn	6,54	—	2097,32	1905,91	1893,2	1892,1
26	Fe	7,10	1936,51	1932,30	1752,72	1740,6	1740,5
27	Co	7,71	1789,56	1785,28	1617,13	1605,4	1601,8
28	Ni	8,29	1658,54	1654,61	1497,03	1485,4	1489,0
29	Cu	8,86	1541,16	1537,26	1389,33	1378,0	1377,65
30	Zn	9,65	1435,87	1432,06	1292,60	1280,97	1280,8
31	Ga	10,4	—	—	—	—	1190,2
32	Ge	11,1	1255,21	1251,30	1126,74	1114,62	1114,6
33	As	11,9	1177,40	1173,43	1055,18	1042,93	1042,63
34	Se	12,7	1106,43	1102,42	990,25	977,90	977,73
35	Br	13,5	1041,60	1037,56	930,84	918,26	918,09
36	Kr	—	—	—	—	—	—
37	Rb	15,2	927,72	923,60	827,03	814,84	814,10
38	Sr	16,1	877,54	873,37	781,53	769,19	768,37
39	Y	17,0	831,19	827,01	739,31	726,92	725,5
40	Zr	18,0	788,50	784,29	700,47	688,34	687,38

1) A. E. LINDH, Phys. ZS. Bd. 28, S. 98. 1927.

2) M. SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 99. Berlin 1924.

3) Siehe den zusammenfassenden Bericht von A. E. LINDH, Phys. ZS. Bd. 28, S. 24. 1927 und M. SÖDERMAN, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 795. 1929.

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Atomnummer	Element	Anregungsspannung in Kilovolt	$L_{21}$ $K_{11}$	$L_{22}$ $K_{11}$	$M_{22}$ $K_{11}$	$N_{22}$ $K_{\gamma 1}$	Absorptionskante
			$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\beta_2$	nach SIEGBAHN
			$\alpha'$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	nach SOMMERFELD
41	Nb	19,0	748,82	744,57	664,49	652,55	651,58
42	Mo	20,0	712,08	707,80	631,24	619,69	618,48
43	Ma	—	—	—	—	—	—
44	Ru	22,1	646,15	641,81	571,43	560,48	558,4
45	Rh	23,2	616,41	612,15	544,70	534,13	533,03
46	Pd	24,4	588,58	584,19	519,74	509,38	507,95
47	Ag	25,5	562,64	558,21	496,33	486,10	484,80
48	Cd	26,7	538,29	533,86	474,29	464,39	463,13
49	In	27,9	515,46	511,03	453,72	444,08	442,98
50	Sn	29,1	493,95	489,48	434,40	424,86	423,94
51	Sb	30,4	473,87	469,31	416,23	407,10	406,09
52	Te	31,8	454,91	450,37	399,26	390,37	389,24
53	J	33,2	437,03	432,49	383,29	374,71	373,44
54	X	—	—	—	—	—	—
55	Cs	35,9	404,0	399,5	353,6	345,2	344,07
56	Ba	37,4	388,9	384,3	340,2	332,2	330,70
57	La	38,7	374,6	370,0	327,3	319,3	318,14
58	Ce	40,3	361,0	356,4	315,0	307,7	306,26
59	Pr	41,9	348,0	343,4	303,6	296,2	294,6
60	Nd	43,6	336,0	331,3	292,8	—	284,58
61	—	—	—	—	—	—	—
62	Sm	46,8	313,2	308,5	212,5	265,8	263,3
63	Eu	48,6	302,7	298,0	263,1	256,4	254,3
64	Gd	50,3	295,4	287,7	253,9	247,6	245,6
65	Tb	52,0	282,9	278,2	245,5	239,1	239,8
66	Dy	53,8	273,6	268,9	237,1	231,2	229,4
67	Ho	55,8	264,99	260,30	—	—	222,64
68	Er	57,5	256,7	252,0	222,1	216,7	—
69	Tu	59,5	248,6	243,9	214,9	—	208,5
70	Yb	61,4	241,0	236,2	208,3	203,2	201,6
71	Cp	63,4	233,6	228,8	201,7	196,4	195,1
72	Hf	65,4	226,5	221,7	195,7	190,4	190,1
73	Ta	67,4	219,7	214,9	189,9	184,5	183,6
74	W	69,3	213,52	208,85	184,36	179,40	178,06
75	Re	—	—	—	—	—	—
76	Os	73,8	201,3	196,4	173,6	168,8	168,3
77	Ir	76,0	195,5	190,6	168,5	163,8	—
78	Pt	78,1	190,10	185,28	163,4	158,2	157,8
79	Au	80,5	184,8	179,2	159,0	154,3	152,4
80	Hg	82,9	—	—	—	—	147,9
81	Tl	85,1	170,0	165,2	146,1	142,6	142,7
82	Pb	87,6	—	—	—	—	138,5
83	Bi	90,1	165,2	160,4	142,0	136,2	134,6
84	Po	—	—	—	—	—	—
85	—	—	—	—	—	—	—
86	Em	—	—	—	—	—	—
87	—	—	—	—	—	—	—
88	Ra	—	—	—	—	—	—
89	Ac	—	—	—	—	—	—
90	Th	109	—	—	—	—	112,7
91	Pa	—	—	—	—	—	—
92	U	115	131,0	126,4	111,9	108,4	107,5

Tabelle 3.

Atomnummer	Element	K	L <sub>11</sub>	L <sub>21</sub>	L <sub>22</sub>	M <sub>11</sub>	M <sub>21</sub>	M <sub>22</sub>
92	U	8477,0	1603,5	1543,1	1264,3	408,9	382,1	317,2
90	Th	8073,5	1509,7	1451,5	1200,6	381,6	254,1	298,0
83	Bi	6646,7	1207,9	1159,4	990,0	295,9	273,6	234,0
82	Pb	6463,0	1169,3	1121,9	960,5	283,8	262,3	226,0
81	Tl	6289,0	1132,4	1084,2	933,2	273,9	253,8	219,2
80	Hg	6115,9	1094,6	1048,6	906,1	—	—	—
79	Au	5940,4	1060,2	1014,4	878,5	252,9	235,1	202,8
78	Pt	5764,0	1026,8	978,8	852,0	243,4	227,3	198,0
74	W	5113,8	893,0	850,6	752,1	208,1	191,3	169,8
73	Ta	—	862,2	820,8	728,0	199,5	183,2	162,9
72	Hf	—	830,7	791,4	704,6	191,9	174,8	155,5
71	Lu	—	802,6	762,9	681,2	183,8	168,6	150,9
70	Yb	—	774,6	735,4	659,2	177,1	162,2	145,8
69	Tm	—	746,8	708,6	637,3	170,3	155,5	140,2
68	Er	—	719,6	682,6	615,9	163,6	148,8	134,7
67	Ho	4115,9	693,2	657,1	594,7	157,1	142,7	129,3
66	Dy	3972,5	667,7	632,2	574,2	151,2	136,9	124,5
65	Tb	—	642,6	608,3	553,9	145,0	131,0	119,6
64	Gd	3711,9	618,2	584,6	533,9	139,0	125,5	115,0
63	Eu	3583,4	594,3	561,5	514,4	133,1	120,2	110,3
62	Sm	3457,0	571,2	538,9	495,0	127,2	114,7	105,8
60	Nd	3214,2	526,2	495,5	457,8	116,5	104,8	96,8
59	Pr	3093,3	504,3	474,6	439,6	111,6	99,3	92,4
58	Ce	2972,2	483,3	454,1	421,9	106,2	94,6	88,1
57	La	—	462,9	434,2	404,4	100,7	90,0	84,0
56	Ba	2756,4	441,9	414,3	386,7	95,4	84,6	79,0
55	Cs	2649,1	421,8	394,9	369,3	89,8	79,3	74,4
53	J	2448,3	382,6	357,6	336,0	79,3	69,0	64,9
52	Te	2345,0	364,1	340,3	320,1	74,5	64,4	60,5
51	Sb	2241,7	346,1	323,6	305,3	70,4	60,0	56,4
50	Sn	—	329,4	306,2	289,5	65,3	56,2	53,1
49	In	2057,2	312,0	289,3	274,0	60,1	51,8	48,8
48	Cd	1967,6	296,9	274,7	260,6	57,0	48,8	46,1
47	Ag	1879,7	282,0	260,1	247,2	53,4	46,0	43,6
46	Pd	1794,0	267,1	245,7	234,1	49,7	42,9	40,7
45	Rh	1709,6	251,5	231,2	220,7	45,6	38,5	36,6
42	Mo	1473,4	212,1	193,7	185,9	37,6	31,4	29,8
41	Nb	1398,5	199,2	181,6	174,6	34,5	28,3	27,1
40	Zr	1325,7	187,0	170,0	163,8	31,8	25,8	24,8
38	Sr	1186,0	163,5	147,6	142,6	26,2	20,8	20,0
37	Rb	1119,4	152,1	137,1	132,7	23,6	18,1	17,5
35	Br	992,57	—	117,69	114,29	—	—	13,60
34	Se	932,02	—	108,37	105,40	—	—	11,78
33	As	874,01	—	100,02	97,42	—	—	10,40
30	Zn	711,48	—	76,81	75,14	—	—	6,47
29	Cu	661,47	—	70,11	68,69	—	—	5,54
28	Ni	612,0	—	62,6	61,3	—	3,3	—
27	Co	568,9	—	59,7	58,5	—	5,3	—
26	Fe	523,8	—	53,2	52,2	—	4,0	—
25	Mn	482,4	—	48,7	47,9	—	4,2	—
24	Cr	441,1	—	43,0	42,3	—	3,5	—
23	Va	402,3	—	38,2	37,6	—	2,6	—
22	Ti	365,4	—	32,6	32,2	—	2,2	—
21	Sc	331,2	—	30,3	30,0	—	2,7	—
20	Ca	297,5	—	25,9	25,6	—	2,0	—
19	K	265,3	—	21,4	21,2	—	0,9	—
17	Cl	207,8	—	14,8	14,7	—	0,4	—
16	S	181,8	—	—	11,8	—	0,3	—
15	P	158,3	—	—	9,9	—	0,8	—
13	Al	114,7	—	—	5,2	—	0	—
12	Mg	95,8	—	—	3,5	—	—	—

Niveauwerte  $\nu/R$ .

$M_{32}$	$M_{33}$	$N_{11}$	$N_{21}$	$N_{22}$	$N_{32}$	$N_{33}$	$N_{43}$	$N_{44}$	$O_{11}$	$O_{21}$	$O_{22}$
274,0	261,0	106,6	95,7	77,1	56,3	53,6	28,4	27,6	26,2	15,4	5,8
256,6	244,9	97,8	—	—	51,2	48,7	24,8	24,1	—	—	5,7
199,4	191,4	71,0	58,7	50,3	35,7	33,7	13,6	13,0	—	11,0	2,0
190,5	183,0	66,0	55,4	49,3	32,2	30,5	10,8	10,3	10,3	6,4	0,8
184,8	176,8	63,7	53,6	44,9	30,6	29,0	10,0	9,6	10,6	7,5	1,7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
169,3	163,0	58,0	49,1	42,8	26,4	25,0	—	6,4	7,8	8,3	0,8
162,3	156,4	52,5	48,7	42,3	24,5	23,2	—	5,2	7,1	8,6	0,4
138,3	133,7	44,1	38,0	33,0	18,8	18,4	2,9	2,8	5,7	5,2	—
132,2	127,8	41,2	35,3	30,9	17,8	16,6	2,2	2,2	4,7	4,4	—
126,8	122,7	40,0	32,2	28,2	16,8	16,3	1,7	1,6	5,6	3,0	—
120,9	117,2	36,9	32,5	28,7	16,1	14,7	1,0	0,7	4,2	4,0	—
116,4	112,8	36,2	31,0	27,5	14,9	14,2	0,9	0,6	—	3,6	—
111,7	108,4	34,4	30,0	26,6	14,5	13,2	0,9	0,4	—	3,8	—
107,2	104,0	33,1	28,4	24,9	13,7	12,6	0,9	0,3	3,9	3,9	—
102,7	99,8	31,8	26,9	23,8	12,8	12,0	0,8	0,2	—	2,7	—
98,5	95,8	31,0	26,1	23,2	12,2	11,6	0,8	—	3,1	3,2	—
94,2	91,6	29,4	24,3	22,0	11,4	11,1	—	—	3,5	2,6	—
90,0	87,7	28,6	23,0	21,0	11,0	10,8	—	—	4,0	3,3	—
86,0	83,8	27,2	22,6	20,4	10,7	10,4	—	—	3,6	2,9	—
81,9	79,9	25,9	20,9	19,5	10,0	9,8	—	—	3,1	2,8	—
74,2	72,5	23,7	19,2	17,8	9,2	9,2	—	—	3,1	2,7	—
70,3	68,9	22,7	18,3	16,9	8,9	8,7	—	—	3,1	2,3	—
66,7	65,4	21,7	17,4	16,2	8,4	8,5	—	—	3,2	2,5	—
62,9	61,7	20,5	16,5	15,4	7,8	7,8	—	—	3,0	2,3	—
58,8	57,6	18,8	14,9	14,0	6,9	6,9	—	—	3,1	2,0	—
54,6	53,6	17,1	13,6	12,6	6,0	5,7	—	—	1,9	1,7	—
46,8	45,9	14,0	—	9,4	4,1	4,1	—	—	—	0,7	—
43,2	42,4	12,7	—	8,9	3,6	3,2	—	—	—	0,5	—
40,4	39,7	12,1	—	7,2	3,3	3,2	—	—	—	0,1	—
36,5	35,9	10,2	—	7,1	2,0	1,9	—	—	0,2	0,6	—
32,4	31,9	8,2	5,5	5,2	0,5	0,4	—	—	—	—	—
30,3	29,8	8,0	5,9	5,3	0,9	0,7	—	—	—	—	—
27,8	27,4	7,3	5,8	4,9	0,8	0,5	—	—	—	—	—
25,4	25,0	6,7	5,3	5,0	0,5	0,5	—	—	—	—	—
22,4	22,1	5,3	3,7	3,5	—	—	—	—	—	—	—
17,2	17,0	4,6	3,2	2,9	0,3	0,3	—	—	—	—	—
15,2	15,0	4,1	2,9	2,0	0,2	0,2	—	—	—	—	—
—	13,4	3,7	2,6	1,9	0,4	0,3	—	—	—	—	—
—	9,5	2,5	1,6	1,3	—	—	—	—	—	—	—
—	7,9	1,9	0,9	1,1	—	—	—	—	—	—	—
—	5,24	—	—	0,19	—	—	—	—	—	—	—
—	3,82	—	—	0,17	—	—	—	—	—	—	—
—	3,00	—	—	0,23	—	—	—	—	—	—	—
—	0,58	—	—	0,17	—	—	—	—	—	—	—
—	0,22	—	—	0,16	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

In einer weiteren Tabelle 4 sind schließlich nach der Zusammenstellung bei LINDH die schwächeren Linien der *K*-Serie, die meist aus Funkenlinien bestehen, angegeben. Die Linienbezeichnung ist diejenige von SIEGBAHN.

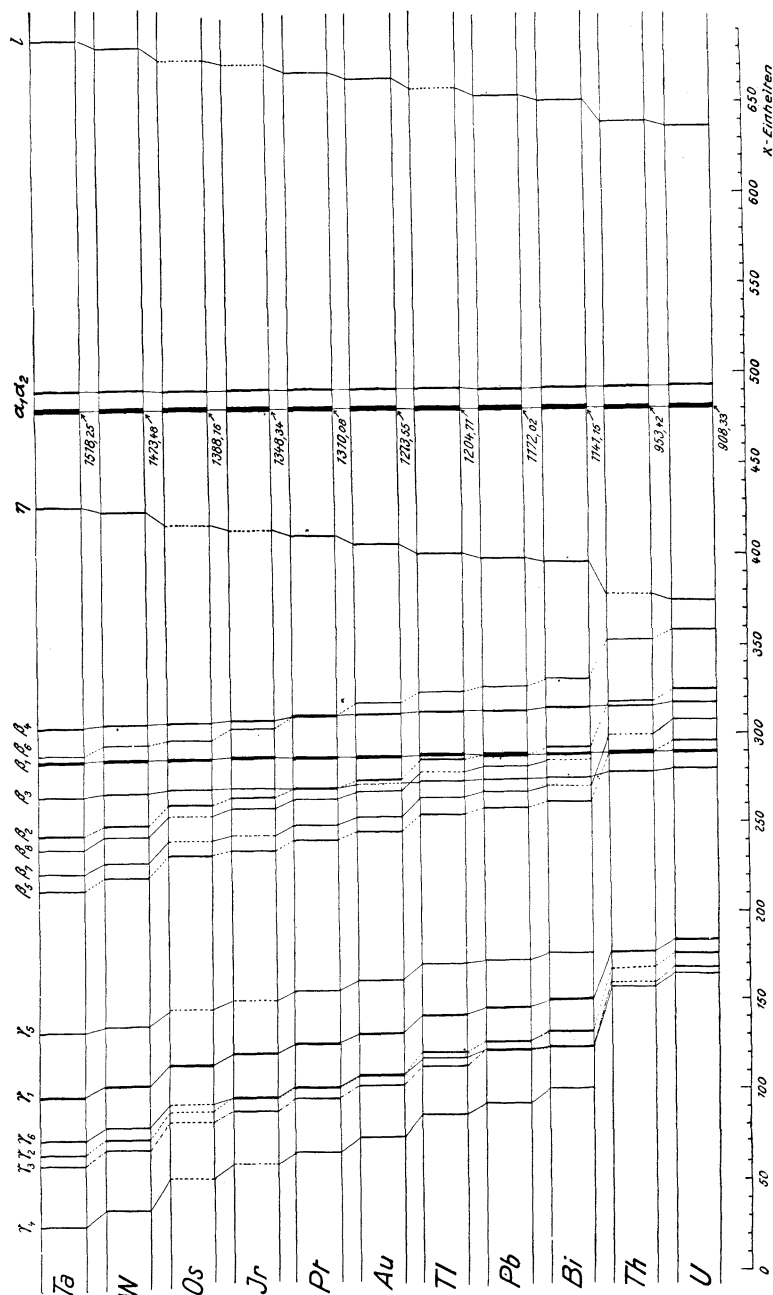


Abb. 8. Schematische Darstellung der L-Reihe einiger der schwersten Elemente (nach SIEGBAHN).

**6. Die L-Serie.** Wesentlich komplizierter gebaut als die *K*-Serie ist die *L*-Serie der Elemente, wie es nach der komplizierteren Zusammenstellung des *L*-Niveaus als des Endniveaus dieser Reihe ja auch zu erwarten ist. Besonders



Tabelle 4. Schwächere Emissionslinien der K-Reihe  
[nach HJALMAR, DOLEJŠEK und SIEGBAHN<sup>1)</sup>].

Linie	$\alpha''$	$\alpha'$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta_3$	$\beta'$	$\beta_2?$	$\beta''$
11	Na	—	11835	11802	11781	—	—	—	—	—
12	Mg	—	9826,5	9799,4	9786,2	9730,2	9711,8	9647	—	—
13	Al	—	8285,6	8264,6	8253,0	8205,8	8189,2	8025	—	—
14	Si	—	7083	7063,8	7053,7	7014	7003	6793,3	6793,2	—
15	P	—	—	6102,2	6095,0	—	—	5820,4	—	—
16	S	—	5340,6	5329,37	5323,25	5262,6	—	5044,7	5045,0	5012,7
17	Cl	4712	4702,5	4688	4684	—	—	4406,0	—	—
19	K	3730	3718,7	3711,0	3708,8	—	—	—	—	3434,6
20	Ca	3349	—	3332,3	3330,0	—	—	—	3091,1	3067,4
21	Sc	3023	—	—	3006	—	—	—	2799,2	2755,5
22	Ti	—	—	—	2726,9	—	—	—	2515,1	2493,7
23	Va	—	—	—	2484,6	—	—	—	2285,3	2265,4
24	Cr	—	—	—	2273,3	—	—	—	2085,7	—
25	Mn	—	—	—	2087,9	—	—	—	1910,5	—
26	Fe	—	—	—	1923,3	—	—	—	1756,0	—
27	Co	—	—	—	1777,4	—	—	—	1619,7	—
28	Ni	—	—	—	1647,6	—	—	—	1499,0	—
29	Cu	—	—	—	1530,7	—	—	—	—	—
30	Zn	—	—	—	1428,8	—	—	—	—	—

bei den schweren Elementen ist die Linienzahl groß, bei den leichteren fallen eine Anzahl derselben aus. Der schematische Aufbau der L-Reihe bei schwereren Elementen ist aus einer Darstellung von SIEGBAHN<sup>2)</sup> zu ersehen (Abb. 8). Die Bezeichnung der Linien ist wieder die SIEGBAHNSCHE. Die Linien sind gegenüber der wirklichen Lage in der Skala der Wellenlängen so verschoben, daß die

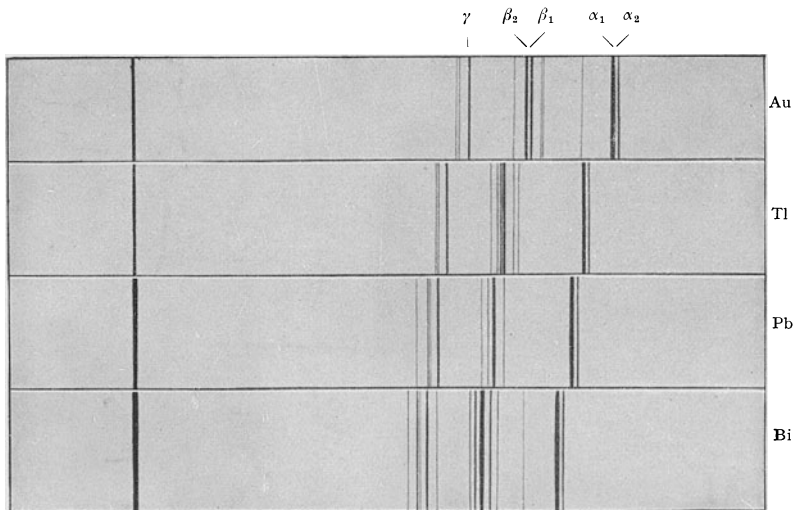


Abb. 9. Die L-Reihe einiger Elemente. (Aufgenommen von FRIMAN und SIEGBAHN.)

stärkste Linie jeweils an derselben Stelle liegt. Die zusammengehörigen Linien sind durch gestrichelte Verbindungen gekennzeichnet. Eine photographische Aufnahme einiger L-Spektren von SIEGBAHN und FRIMAN gibt Abb. 9. Im

<sup>1)</sup> Siehe A. E. LINDH, Phys. ZS. Bd. 28, S. 50. 1927.

<sup>2)</sup> M. SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 107. Berlin 1924.

Gegensatz zu der *K*-Serie werden nicht alle Linien der *L*-Serie durch einen einzigen Anregungsakt erregt, sondern den drei *L*-Niveaus entsprechend teilen sich die *L*-Linien in drei Gruppen, denen verschiedene Anregungsspannungen entsprechen. Nach HOYT<sup>1)</sup> liefern die drei kritischen Anregungsspannungen für Platin folgende Linien (SIEGBAHNSche Bezeichnung)

$$V_1 = 10,2 \text{ kV: } l\alpha_2 \alpha_1 \beta_2 \beta_3 \beta_7$$

$$V_2 = 11,6 \text{ ,, : } \eta \beta_1 \gamma_1$$

$$V_3 = 12,0 \text{ ,, : } \beta_2 \beta_4 \gamma_2? \gamma_3? \gamma_5? \gamma_4.$$

Die wichtigsten Wellenlängenbestimmungen in der *L*-Serie nach denjenigen von MOSELEY stammen wieder von SIEGBAHN und seinen Mitarbeitern, hauptsächlich FRIMAN, HJALMAR, COSTER u. a., sowie von DE BROGLIE, DAUVILLIER u. a.<sup>2)</sup> Neuere Messungen einzelner Elemente sind von LANG, WEBER, SCHRÖR<sup>3)</sup>, sowie von einer Reihe amerikanischer Autoren, DERSHEM, OVERN, COMPTON, DUANE und PATTERSON, CROFUTT und ROGERS<sup>4)</sup> besonders am Wolfram ausgeführt worden. Für Quecksilber, Blei und Wismut liegen Messungen von EDDY und TURNER<sup>5)</sup>, für Rhenium von BEUTHE<sup>6)</sup> vor.

Die Absorptionsspektren in der *L*-Reihe sind für die schwereren Elemente zuerst von DE BROGLIE<sup>7)</sup> und von WAGNER<sup>8)</sup> untersucht worden. Wir haben schon früher erwähnt, daß entsprechend den drei *L*-Niveaus drei Absorptionskanten vorhanden sind. Später haben DUANE und PATTERSON<sup>9)</sup>, HERTZ<sup>10)</sup>, LINDSAY<sup>11)</sup>, COSTER, NISHINA und WERNER<sup>12)</sup>, COSTER und MULDER<sup>13)</sup> u. a. Messungen der *L*-Absorptionskanten ausgeführt, während in neuerer Zeit besonders Untersuchungen über die Abhängigkeit der Lage von der chemischen Bindung vorliegen, auf die wir später einzugehen haben<sup>14)</sup>.

Tabelle 5 enthält die Messungen in der *L*-Serie nach der Zusammenstellung von LINDH in der ihr von SCHLEDE und SCHNEIDER gegebenen Form.

Die MOSELEYSche Beziehung für die Werte  $\nu/R$  ist auch in der *L*-Reihe angenähert erfüllt. In der wieder von SIEGBAHN stammenden Abb. 10 sieht man die annähernde Geradlinigkeit der die Abhängigkeit  $\sqrt{\nu/R}$  von der Ordnungszahl darstellenden Kurven. Im Gegensatz zu dem entsprechenden Bilde der *K*-Serie sieht man aber, daß hier Überschneidungen auftreten, die durch die Komplexstruktur der *L*-Grenze bedingt sind. Linien, die durch Übergänge aus dem gleichen Anfangsniveau in benachbarte *L*-Niveaus entstehen, bilden sog.

<sup>1)</sup> F. C. HOYT, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 6, S. 639. 1920.

<sup>2)</sup> Literaturangaben s. M. SIEGBAHN, l. c., auch E. FRIMAN, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 813. 1926.

<sup>3)</sup> Siehe die Angaben unter *K*-Spektren.

<sup>4)</sup> Literatur bei A. E. LINDH, Phys. ZS. Bd. 28, S. 117. 1927.

<sup>5)</sup> C. E. EDDY u. A. H. TURNER, Proc. Roy. Soc. London Bd. 111, S. 117. 1926; Bd. 114, S. 605. 1927.

<sup>6)</sup> H. BEUTHE, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 873. 1928.

<sup>7)</sup> M. DE BROGLIE, C. R. Bd. 163, S. 87, 354. 1916.

<sup>8)</sup> E. WAGNER, Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 868. 1915.

<sup>9)</sup> W. DUANE u. R. A. PATTERSON, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 6, S. 509. 1920.

<sup>10)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 19. 1920.

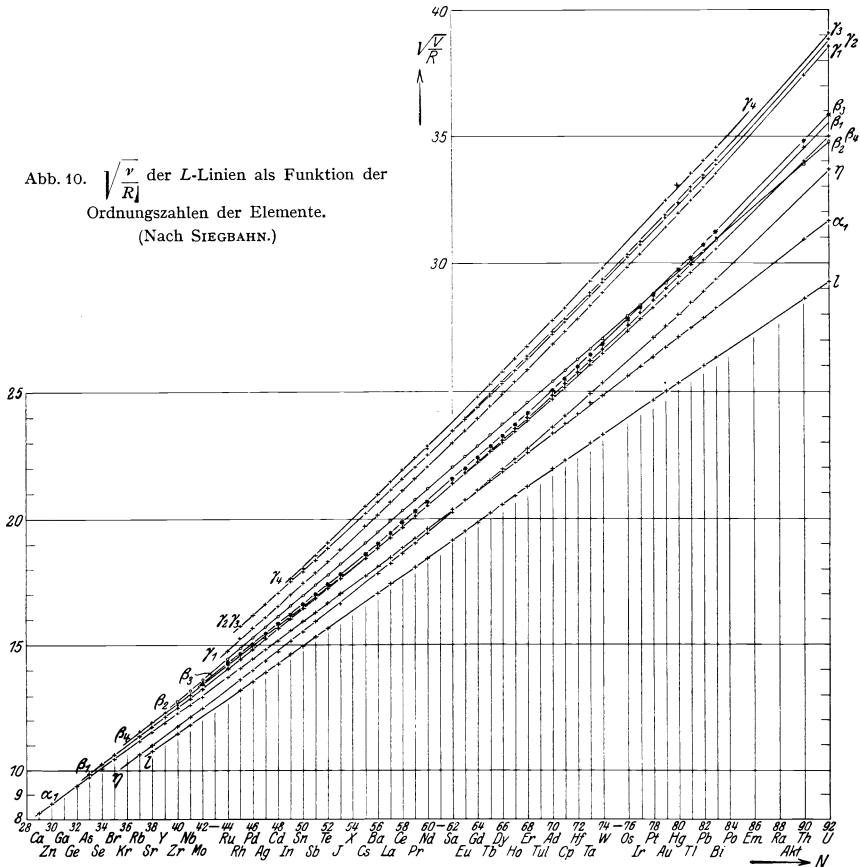
<sup>11)</sup> G. A. LINDSAY, C. R. Bd. 175, S. 150. 1922.

<sup>12)</sup> D. COSTER, Y. NISHINA u. S. WERNER, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 207. 1923.

<sup>13)</sup> D. COSTER u. F. P. MULDER, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 264. 1926.

<sup>14)</sup> Literatur bei A. E. LINDH, a. a. O.

Dubletts. Ihre Gesetzmäßigkeiten sind besonders von SOMMERFELD<sup>1)</sup> untersucht worden. Zunächst folgt aus der Niveauschemavorstellung, daß alle L-Dubletts des gleichen Elementes die gleichen Schwingungszahldifferenzen haben müssen. Das ist tatsächlich nach den experimentellen Befunden exakt erfüllt. Für verschiedene Elemente zeigen die Dubletts, die der Differenz  $L_{22} - L_{21}$  entsprechen, für das gleiche Dublett angenähert gleiche Wellenlängendifferenzen. Eine zweite Art von Dubletts würde dem Übergang aus einem Anfangsniveau in die beiden benachbarten L-Niveaus  $L_{21}$  und  $L_{11}$  entsprechen. Wegen der Auswahlregeln



können diese Dubletts nicht als wirklich beobachtbare reguläre Doppellinien auftreten. Aus der Lage der Absorptionskanten kann man aber die Gesetzmäßigkeit dieser nach SOMMERFELD als irregulär bezeichneten Dubletts, m. a. W. die Abhängigkeit der Abstandsdifferenz  $L_{21} - L_{11}$  von der Ordnungszahl aufstellen. Diese Gesetzmäßigkeit ist von HERTZ<sup>2)</sup> aufgefunden worden und äußert sich in einem konstanten Frequenzabstand durch das ganze periodische System. Im Gegensatz dazu muß sich der Frequenzabstand der regulären Dubletts entsprechend der konstanten Wellenlängendifferenz mit steigender Ordnungszahl

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien.

<sup>2)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 19. 1920.

Atom- num- mer	Element	Anregungs- spannung in Kilovolt	$M_{11}$ $L_{22}$	$M_{32}$ $L_{22}$	$M_{33}$ $L_{22}$		$M_{11}$ $L_{21}$	$M_{21}$ $L_{11}$	$N_{11}$ $L_{22}$
			$l$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_3$	$\eta$	$\beta_4$	$\beta_5$
			$\varepsilon$	$\alpha'$	$\alpha$		$\eta$	$q'$	$L$
24	Cr	0,68	—	—	21530	—	—	—	—
25	Mn	0,75	—	—	19390	—	—	—	—
26	Fe	0,83	20120	—	17580	—	19650	—	—
27	Co	0,92	18200	—	15940	—	17770	—	—
28	Ni	1,01	16550	—	14528	—	16170	—	—
29	Cu	1,10	15190	—	13308	—	14830	—	—
30	Zn	1,20	13950	—	12224	—	13610	—	—
31	Ga	1,31	—	—	—	—	—	—	—
32	Ge	1,41	—	—	10413	—	—	—	—
33	As	1,52	11047	—	9650,3	9617,3	10710	—	—
34	Se	1,64	10271	—	8970,6	8938,6	9939	—	—
35	Br	1,77	9563	—	8356,6	8326,2	9234	—	—
36	Kr	—	—	—	—	—	—	—	—
37	Rb	2,05	—	—	7302,7	7272,7	8029,0	6802,8	6967,5
38	Sr	2,19	7821,0	—	6847,8	6818,3	7505,0	6385,5	6503,0
39	Y	2,36	—	—	6434,9	6406,9	—	6001,9	—
40	Zr	2,51	6898,0	—	6055,9	6027,2	6593,1	5652,7	5693,5
41	Nb	2,68	6509,0	5717,0	5711,3	5688,6	6195,0	5331,4	5346,1
42	Mo	2,87	—	5400,0	5394,3	5372,1	5835,0	5035,8	—
43	Ma	—	—	—	—	—	—	—	—
44	Ru	3,24	—	4843,67	4835,67	4818,0	—	4512,6	4476,4
45	Rh	3,43	5207,0	4595,56	4587,78	4572,0	4911,2	4277,8	4230,1
46	Pd	3,64	4939,6	4366,60	4358,50	4344,0	4650,2	4062,3	4007,0
47	Ag	3,79	4697,6	4153,82	4145,64	4131,70	4410,1	3861,1	3799,4
48	Cd	4,07	4471,3	3956,36	3947,82	3933,0	4187,5	3674,25	3607,3
49	In	4,28	4259,3	3772,42	3763,67	3749,91	3976,1	3499,0	3428,0
50	Sn	4,49	4063,3	3601,08	3592,18	—	3781,8	3336,3	3262,2
51	Sb	4,69	3880,3	3440,75	3431,77	—	3599,6	3184,3	3107,8
52	Te	4,93	3710,1	3291,00	3291,99	—	—	3040,0	2964,4
53	J	5,18	—	3150,87	3141,66	—	—	2906,0	—
54	Xe	—	—	—	—	—	—	—	—
55	Cs	5,71	—	2895,60	2886,10	—	2983,3	2660,5	2587,5
56	Ba	5,99	3128,7	2779,02	2769,64	—	2857,1	2549,8	2477,2
57	La	6,26	3000,0	2668,93	2659,68	—	2734,0	2443,8	2373,9
58	Ce	6,54	—	2565,11	2556,00	—	2614,7	2344,2	2276,9
59	Pr	6,83	2778,1	2467,63	2457,70	—	2507,0	2250,1	2185,9
60	Nd	7,12	2670,3	2375,63	2365,31	—	2404,2	2162,2	2099,3
61	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	Sm	7,73	2477,3	2205,68	2195,01	—	2214,0	1996,4	1942,2
63	Eu	8,04	2390,3	2127,33	2116,33	—	—	1922,1	1870,5
64	Gd	8,37	2307,1	2052,62	2041,93	—	—	1849,3	1803,1
65	Tb	8,70	2229,0	1982,31	1971,49	—	—	1781,4	1737,5
66	Dy	9,03	2154,0	1915,64	1904,60	—	1892,2	1716,7	1677,7
67	Ho	9,38	2082,1	1852,06	1840,98	—	1822,0	1655,3	1618,8
68	Er	9,73	2015,1	1791,40	1780,40	—	1754,8	1596,4	1563,6
69	Tu	10,1	1951,1	1733,9	1722,8	—	1692,3	1541,2	1511,5
70	Lu	10,5	1890,0	1678,9	1667,79	—	1631,0	1488,2	1462,7
71	Cp	10,9	1831,8	1626,36	1615,51	—	1573,8	1437,2	1414,3
72	Hf	11,3	1777,4	1577,04	1566,07	—	1519,7	1389,3	1371,1
73	Ta	11,7	1724,2	1529,4	1518,25	—	1465,5	1342,2	1326,7
74	W	12,1	1675,05	1484,52	1473,48	—	1417,7	1298,74	1287,1
75	Re	—	—	—	—	—	—	—	—
76	Os	13,0	—	1398,2	1388,16	—	—	1215,0	1204,8
77	Ir	13,4	—	1359,39	1348,34	—	—	1176,4	1171,7
78	Pt	13,9	1497,23	1321,21	1310,08	—	1240,1	1139,8	1139,8
79	Au	14,4	1456,54	1284,89	1273,55	—	1199,5	1104,4	1110,6
80	Hg	14,8	1418,3	1249,7	1238,5	—	1161,9	1068,6	1077,4
81	Tl	15,3	—	1216,03	1204,71	—	1125,0	1037,1	1048,0
82	Pb	15,8	1346,62	1183,52	1172,02	—	1090,2	1004,69	1018,8
83	Bi	16,4	1312,95	1153,3	1141,15	—	1057,0	975,4	991,6
88	Ra	—	—	—	—	—	—	—	—
89	Ac	—	—	—	—	—	—	—	—
90	Th	20,5	1112,41	965,24	953,42	—	—	789,0	826,2
91	Pa	—	—	—	—	—	—	—	—
92	U	21,7	1064,77	920,14	908,33	—	802,9	745,4	786,6

$M_{32}$ $L_{21}$		$M_{22}$ $L_{11}$		$N_{33}$ $L_{22}$					Bezeichnung
$\beta_1$	$\beta_{13}$	$\beta_3$	$\beta_{14}$	$\beta_2$	$\beta_{11}$	$\beta_{12}$	$\beta_{10}$	$\beta_9$	nach SIEGBAHN
$\beta$		$\varphi$		$\gamma$					nach SOMMERFELD
21190	—	—	—	—	—	—	—	—	
19040	—	—	—	—	—	—	—	—	
17220	—	—	—	—	—	—	—	—	
15620	—	—	—	—	—	—	—	—	
14235	—	—	—	—	—	—	—	—	
13029	—	—	—	—	—	—	—	—	
11958	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9394,0	—	—	—	—	—	—	—	—	
8717,2	—	—	—	—	—	—	—	—	
8107,6	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
7060,4	—	6769,9	—	—	—	—	—	—	
6609,2	—	6349,9	—	—	—	—	—	—	
6198,4	—	5967,8	—	—	—	—	—	—	
5822,8	—	5618,2	—	5573,4	—	—	—	—	
5479,6	—	5295,9	—	5225,3	5161,0	—	—	—	
5165,8	—	5000,2	—	4909,2	4859,7	4841,7	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4611,00	—	4476,4	—	4361,9	—	—	—	—	
4364,00	—	4241,3	—	4122,1	4048,1	4072,5	—	—	
4137,30	—	4025,7	—	3900,7	3867,6	3856,7	—	—	
3926,64	—	3824,45	—	3693,83	3663,3	3653,7	3630,0	3620,0	
3730,08	—	3636,42	—	3506,4	3477,5	3468,4	—	—	
3547,83	—	3461,9	—	3331,2	3304,0	3295,9	3265,8	3259,8	
3377,92	—	3298,9	—	3167,9	3142,6	3134,7	3114,4	3108,1	
3218,36	—	3145,36	—	3016,6	2993,4	2985,8	2972,5	2965,8	
3069,97	—	3001,3	—	2876,1	—	—	—	—	
2930,93	—	2867,0	—	2746,08	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2677,84	—	2622,93	—	2506,4	2483,0	—	—	2473,0	
2562,24	—	2511,0	—	2399,3	2381,7	—	—	2371,2	
2453,30	—	2405,3	—	2298,0	—	—	2285,0	2277,0	
2351,00	—	2305,9	2212,1	2204,1	—	—	2191,6	2184,0	
2253,90	—	2212,4	2122,0	2114,8	—	—	2102,5	2095,8	
2162,21	—	2122,2	2038,8	2031,4	—	—	2019,3	2011,7	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1993,57	1987,1	1958,0	1885,1	1878,1	—	—	1865,7	1858,1	
1916,31	1909,2	1882,7	1781,4	1808,2	—	—	1796,0	1788,0	
1842,46	1835,5	1810,9	1748,1	1741,9	—	—	1728,1	—	
1772,68	1765,5	1742,5	1685,1	1679,0	—	—	1664,0	—	
1706,58	1699,2	1677,7	1625,1	1619,8	—	—	—	—	
1643,52	1635,5	1616,0	1567,0	1563,7	—	—	—	—	
1583,44	1575,6	1557,9	1512,0	1510,6	1501,4	—	—	1482,3	
1526,8	—	1502,3	—	1460,2	—	—	—	—	
1472,5	—	1449,4	—	1412,8	—	—	—	—	
1420,7	—	1398,2	—	1367,2	1359,0	—	1339,8	1333,0	
1370,17	—	1349,7	—	1323,5	—	—	—	—	
1323,54	—	1303,3	—	1281,0	—	—	1250,6	1242,9	
1276,17	—	1260,00	—	1241,91	1235,4	—	1209,4	1202,1	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1194,59	—	1177,2	—	1186,38	—	—	—	—	
1154,95	—	1137,9	—	1132,87	—	—	—	—	
1117,22	—	1099,50	—	1099,50	—	—	1057,0	1051,9	
1080,93	—	—	—	1067,75	—	—	1025,7	1018,8	
1045,8	—	1030,1	—	—	—	—	—	—	
1012,66	—	997,8	—	1007,86	—	—	—	—	
979,02	—	966,02	—	979,90	—	—	—	922,3	
949,30	—	935,7	—	952,93	—	—	—	893,8	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
762,59	—	752,1	—	791,08	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
718,07	—	708,4	—	752,68	—	—	—	—	

Atom- num- mer	Element	Anregungs- spannung in Kilovolt	$O_{11} L_{22}$		$O_{33} L_{22}$		$N_{11} L_{21}$		$N_{32} L_{21}$		$O_{32} L_{21}$	
			$\beta_8$	$\beta_7$	$\beta_6$	$\gamma_8$	$\gamma_9$	$\gamma_1$	$\gamma_6$			
				$\lambda$	$\zeta$	$\varkappa$		$\delta$	$\vartheta$			
24	Cr	0,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	Mn	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	Fe	0,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	Co	0,92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	Ni	1,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	Cu	1,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	Zn	1,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	Ga	1,31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	Ge	1,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	As	1,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	Se	1,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	Br	1,77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	Kr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	Rb	2,05	—	—	—	6738,6	—	—	—	—	—	—
38	Sr	2,19	—	—	—	6278,8	—	—	—	—	—	—
39	Y	2,36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	Zr	2,51	—	—	—	5481,0	—	—	5373,0	—	—	—
41	Nb	2,68	—	—	—	—	—	—	5024,1	—	—	—
42	Mo	2,87	—	—	—	4819,0	—	—	4711,1	—	—	—
43	Ma	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	Ru	3,24	—	—	—	4276,6	—	—	4172,82	—	—	—
45	Rh	3,43	—	—	—	4035,2	—	—	3935,7	—	—	—
46	Pd	3,64	—	—	—	3811,6	—	—	3716,36	—	—	—
47	Ag	3,79	—	—	—	3607,3	—	—	3514,85	—	—	—
48	Cd	4,07	—	—	—	3418,1	—	—	3328,00	—	—	—
49	In	4,28	—	3317,0	—	3241,8	—	—	3155,29	—	—	—
50	Sn	4,49	—	3149,0	—	3077,4	—	—	2994,93	—	—	—
51	Sb	4,69	—	—	—	2925,6	—	—	2845,07	—	—	—
52	Te	4,93	—	—	—	2783,1	—	—	2706,47	—	—	—
53	J	5,18	—	—	—	—	—	—	2577,48	—	—	—
54	Xe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	Cs	5,71	—	2480,0	—	2411,1	—	—	2342,52	—	—	—
56	Ba	5,99	—	2375,6	—	2302,3	—	—	2236,60	—	—	—
57	La	6,26	—	2270,0	—	2200,8	—	—	2137,20	—	—	—
58	Ce	6,54	—	2176,3	—	2105,6	2051,0	—	2044,33	—	—	—
59	Pr	6,83	—	2087,4	—	2016,1	1962,2	—	1956,81	—	—	—
60	Nd	7,12	—	2004,3	—	1931,3	1880,4	—	1873,83	—	—	—
61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	Sm	7,73	—	1852,3	—	1775,1	1728,5	—	1723,09	—	—	—
63	Eu	8,04	—	1784,0	—	1705,0	1659,3	—	1654,3	—	—	—
64	Gd	8,37	—	1719,6	—	1637,6	1593,6	—	1558,63	—	—	—
65	Tb	8,70	—	1655,8	—	1574,2	1531,4	—	1526,6	—	—	—
66	Dy	9,03	—	1595,7	—	1515,2	—	—	1469,7	—	—	—
67	Ho	9,38	—	—	—	1459,0	1416,0	—	1414,2	—	—	—
68	Er	9,73	—	1489,2	—	1403,0	—	—	1362,3	—	—	—
69	Tu	10,1	—	—	—	1352,3	—	—	1312,7	—	—	—
70	Lu	10,5	—	—	—	1303,0	—	—	1264,8	—	—	—
71	Cp	10,9	—	1345,9	—	1256,0	—	—	1220,3	—	—	—
72	Hf	11,3	—	1303,5	—	1212,1	—	—	1176,5	—	—	—
73	Ta	11,7	1273,8	1260,0	1250,6	1170,0	—	—	1134,71	—	1110,0	—
74	W	12,1	1235,4	1220,8	1212,5	1129,2	—	—	1095,53	—	1072,0	—
75	Re	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
76	Os	13,0	—	—	1140,0	—	—	—	1022,47	—	—	—
77	Ir	13,4	1126,7	—	1103,0	—	—	—	988,51	—	963,6	—
78	Pt	13,9	1092,8	1078,5	1070,1	985,5	—	—	955,45	—	931,7	—
79	Au	14,4	1060,9	1046,6	1038,2	954,2	—	—	924,37	—	901,25	—
80	Hg	14,8	—	1007,8	1007,8	914,4	—	—	893,5	—	—	—
81	Tl	15,3	—	988,0	978,3	894,2	—	—	865,29	—	841,7	—
82	Pb	15,8	973,5	959,0	949,52	863,9	—	—	837,08	—	813,70	—
83	Bi	16,4	—	—	922,3	837,8	—	—	810,65	—	787,4	—
88	Ra	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
89	Ac	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	Th	20,5	—	—	762,59	—	—	—	651,03	—	630,1	—
91	Pa	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
92	U	21,7	—	736,0	724,13	—	—	—	612,83	—	592,6	—



vergrößern. In Abb. 11 sind nach HERTZ diese Gesetzmäßigkeiten der  $L$ -Niveaus dargestellt. Die Niveaubezeichnung der Abbildung ist eine ältere; es entsprechen der Reihe nach  $A_3 A_2 A_1$  den Bezeichnungen  $L_{11} L_{21} L_{22}$ . Über die Theorie dieser beiden Arten von Dubletts sehe man den schon mehrfach erwähnten Abschnitt von PAULI nach.

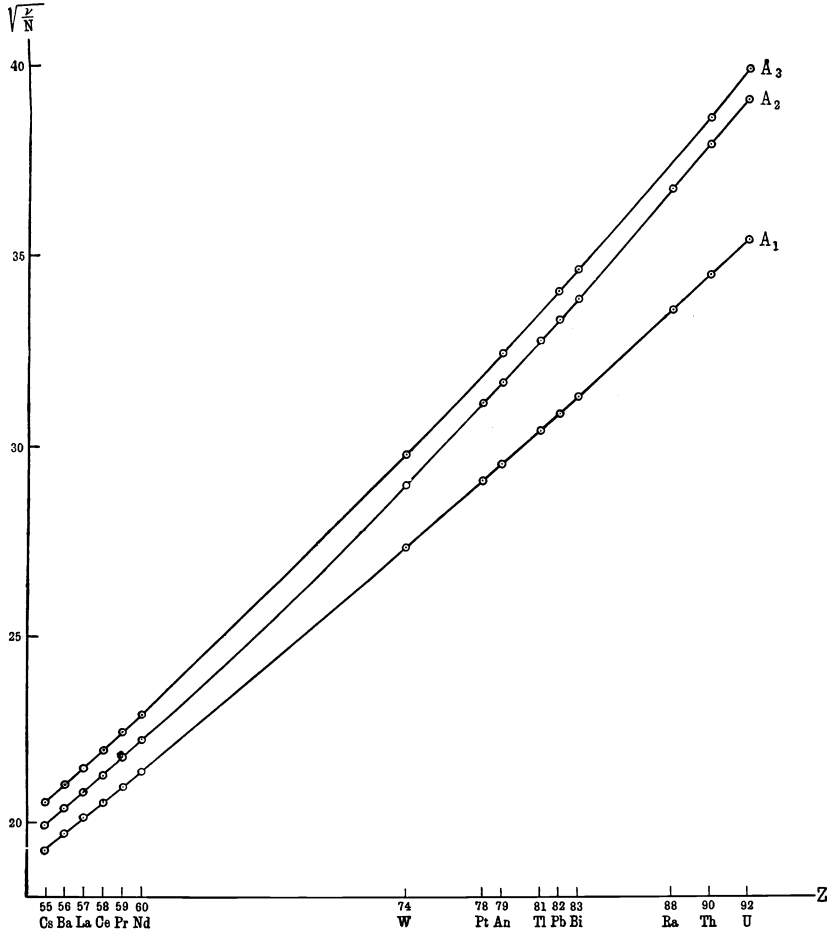


Abb. 11.  $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$  für die  $L$ -Absorptionskanten der Elemente. (Nach HERTZ.)

**7. Die  $M$ - und  $N$ -Reihe.** Die  $M$ -Reihe wurde 1916 von SIEGBAHN<sup>1)</sup> entdeckt und dann von STENSTRÖM<sup>2)</sup> für die Elemente bis herunter zum Dysprosium genauer untersucht. Später haben dann besonders KARCHER<sup>3)</sup> und HJALMAR<sup>4)</sup> die Untersuchungen vervollständigt. Die Messungsergebnisse sind in der wieder nach LINDH bzw. SCHLEEDE und SCHNEIDER gegebenen Tabelle 6 zusammengestellt. Die Absorptionsgrenzen der  $M$ -Reihe wurden von COSTER<sup>5)</sup> und STEN-

<sup>1)</sup> M. SIEGBAHN, C. R. Bd. 161, S. 787. 1916; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 18, S. 278. 1916.

<sup>2)</sup> W. STENSTRÖM, Ann. d. Phys. Bd. 57, S. 347. 1918.

<sup>3)</sup> J. C. KARCHER, Phys. Rev. Bd. 15, S. 285. 1920.

<sup>4)</sup> E. HJALMAR, C. R. Bd. 175, S. 878. 1922; ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 65. 1923.

<sup>5)</sup> D. COSTER, Phys. Rev. Bd. 19, S. 20. 1922.



STRÖM<sup>1)</sup> bestimmt. Eine neue ausgedehntere Untersuchung der Elemente Uran bis Wolfram stammt von LINDBERG<sup>2)</sup>.

Die N-Reihe wurde von DOLEJŠEK<sup>3)</sup> zuerst aufgefunden und später von HJALMAR<sup>4)</sup>

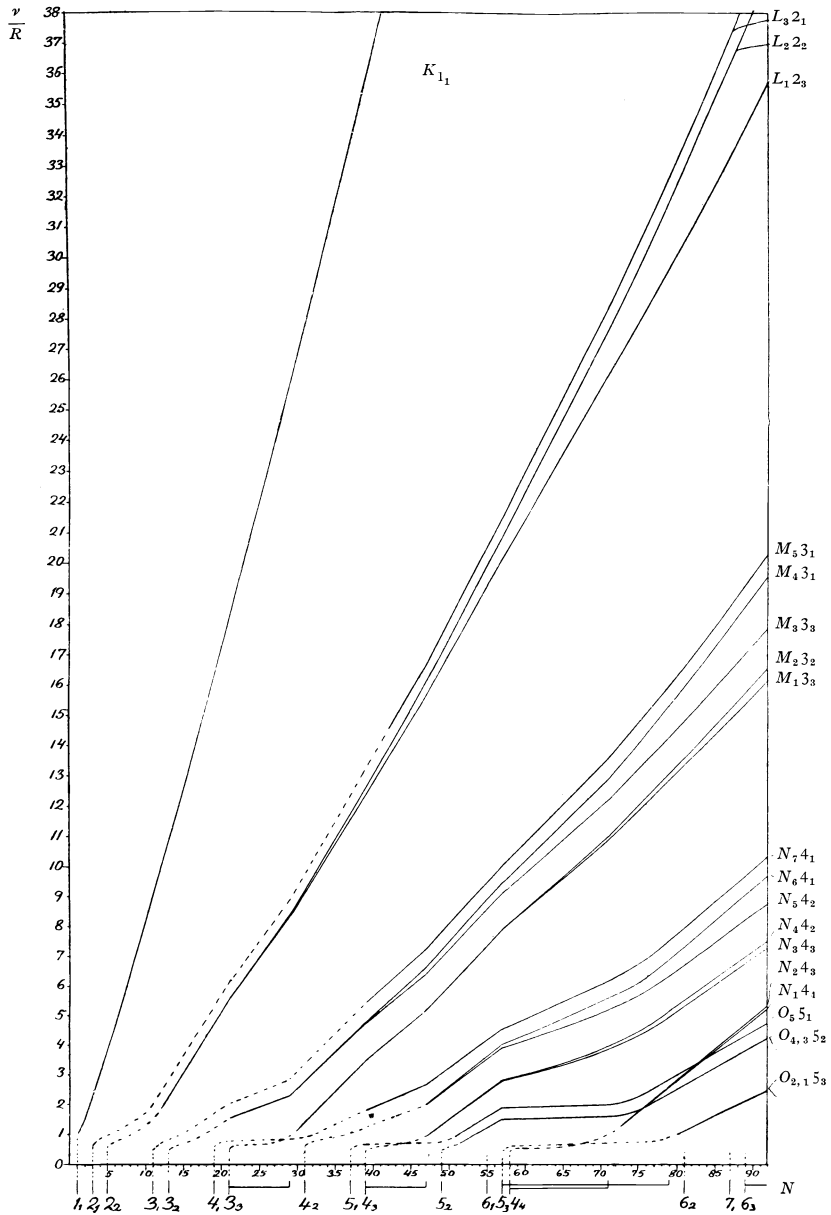


Abb. 12.  $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ -Werte der Röntgenniveaus nach BOHR und COSTER.

1) W. STENSTRÖM, nach M. SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 136.

2) E. LINDBERG, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 632. 1929.

3) V. DOLEJŠEK, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 129. 1922.

4) E. HJALMAR, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 65. 1923.

Tabelle 6.

Atomnummer	Element	Anregungsspannung in Kilovolt	$P_{22} M_{11}$	$O_{22} M_{11}$	$O_{32} M_{21}$	$N_{22} M_{11}$	$N_{32} M_{21}$	$N_{21} M_{11}$	$O_{33} M_{22}$	$O_{11} M_{22}$	$N_{11} M_{21}$		$N_{33} N_{22}$	$P_{22} M_{33}$
66	Dy	2,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
67	Ho	2,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
68	Er	2,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	Lu	2,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
71	Cp	2,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6780	—
73	Ta	2,71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6301	—
74	W	2,81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6066	6085	—
76	Os	3,05	—	—	—	4779	4949	—	—	—	5802	5652	5672	—
77	Ir	3,17	—	—	—	4548	4768	—	—	—	—	—	5484	—
78	Pt	3,30	—	—	—	4407	—	—	—	—	—	—	5303	—
79	Au	3,43	—	—	—	4230	—	—	—	—	—	—	5131	—
81	Tl	3,71	—	—	—	3932	4095	—	—	—	—	4798	4806	—
82	Pb	3,85	—	—	—	3789	3945	—	—	—	4646	—	4666	—
83	Bi	4,09	—	—	—	3672	3816	3884	—	—	—	4497	4513	—
90	Th	5,17	—	2437	2612	2917	2999	3127	3109	3276	3530	3645	3657	3753
92	U	5,54	2248	2299	2439	2750	2815	2909	2927	3107	3321	3459	3466	3514

genauer gemessen. Sie tritt nur bei den schwersten Elementen auf und zeigt nach den Messungen von HJALMAR die in Tabelle 7 angegebenen Werte:

Tabelle 7. N-Reihe nach Messungen von HJALMAR in X-Einheiten.

Atomnummer	Element	$P_{22} N_{11}$	$O_{22} N_{11}$	$O_{32} N_{21}$	$P_{11} N_{22}$	$O_{33} N_{22}$
83	Bi	13208	—	—	—	—
90	Th	9367	10030	11046	13149	13805
92	U	8691	9619	10385	12250	12874

Auch in diesen höheren Serien sind wieder wie in der L-Serie Dublettbeziehungen derselben Art festzustellen, derentwegen auf die Darstellung bei SOMMERFELD<sup>1)</sup> verwiesen sei. Für die M- und N-Niveaus ist die MOSELEYSche Gesetzmäßigkeit des geradlinigen Zusammenhangs zwischen Ordnungszahl und  $\sqrt{\nu/R}$  nicht mehr so gut erfüllt wie in den niedrigen Reihen. Abb. 12, die von BOHR und COSTER<sup>2)</sup> stammt, zeigt Knicke in diesen Linien, deren Lagen mit der periodischen Anordnung der Elektronenstrahlen im System der Elemente zusammenhängen. Im übrigen erkennt man auch in dieser Abbildung in den verschiedenen Serien die beiden möglichen Dublettstrukturen, die sich durch parallel verlaufende oder divergierende Schaulinien darstellen.

Eine neueste Gesetzmäßigkeit für die Röntgenniveaus ist von BJÖREK<sup>3)</sup> angegeben worden. Für die Elemente von Mangan (25) bis Jod (53) gilt danach die Frequenzbeziehung

$$M_{22} = \frac{L_{22} \sqrt[3]{M_{33}}}{11,05}$$

und

$$M_{21} = \frac{L_{21} \sqrt[3]{M_{32}}}{11,07}.$$

Eine theoretische Begründung dieser Gesetzmäßigkeiten wird vorläufig nicht gegeben.

**8. Röntgenspektren und chemische Bindung.** Alle bisher beobachteten Gesetzmäßigkeiten in den Röntgenspektren sind unter der Voraussetzung diskutiert worden, daß die Emission und Absorption der Röntgenstrahlen durch die Körper eine reine Atomeigenschaft ist. Das ist auch jedenfalls in erster Nähe-

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 281 ff.

<sup>2)</sup> N. BOHR u. D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 362. 1923.

<sup>3)</sup> S. BJÖREK, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 228. 1929.

Wellenlängen der *M*-Serie.

$\lambda_{21} M_{32}$				$N_{43} M_{32}$			$N_{44} M_{33}$	$N_{43} M_{33}$	$N_{11} M_{22}$	$N_{22} M_{32}$	Absorption				
											$M_{33}$	$M_{32}$	$M_{22}$	$M_{21}$	$M_{21}$
—	—	—	—	9323	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	8919	—	8943	—	—	9150	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	8573	—	—	8783	—	—	—	—	—	—	—	—
—	7852	7870	—	7891	8090	8111	8125	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	7560	—	7582	7787	7803	7820	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	7001	—	—	7238	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6726	—	6745	—	6952	6973	—	—	—	6702	6487	5427	—	—
—	—	6233	—	6256	—	6459	6481	—	6882	—	—	—	—	—	—
—	—	6011	—	6030	—	6223	6250	—	6663	8012	—	—	—	—	—
—	—	5797	—	5820	—	6026	6041	—	—	—	5746	5544	4676	—	—
—	—	—	—	5619	—	5812	5831	—	6264	—	5529	5330	4508	—	—
5185	—	5210	—	5233	—	5427	5443	—	5879	—	5136	4936	4184	—	—
4994	—	5042	—	5065	5242	5250	5273	—	5687	6727	4945	4747	4034	—	—
4815	—	4875	—	4894	—	5078	5107	5117	5525	6498	4762	4569	3894	—	—
3792	3921	3925	—	3931	4097	—	4129	4138	4569	5245	3721	3552	3058	2571	2388
3570	3684	3696	3700	3709	—	3885	3901	3913	4326	4929	3491	3326	2873	2385	2228

rung richtig und es hat erst der modernen Präzisionsmethoden in der Messung von Röntgenwellenlängen bedurft, um die kleinen Abweichungen zu erkennen, die in verschiedener chemischer Bindung der Atome ihre Ursache haben. Die ersten Anzeichen für einen Effekt der chemischen Bindung wurden von BERGENGREN<sup>1)</sup> im Absorptionsspektrum des Phosphors gefunden. Bei der Untersuchung des von BRIDGMAN hergestelltem schwarzen Phosphors, einer Modifikation, die sich durch ihr besonders hohes spezifisches Gewicht auszeichnet, fand BERGENGREN gegenüber dem metallischen violetten Phosphor und Phosphorverbindungen Unterschiede. Phosphorsäure und Ammoniumphosphat zeigten die *K*-Absorptionsgrenze bei 5,750 ÅE, schwarzer Phosphor bei 5,767 und violetter Phosphor zeigte eine Doppelgrenze, deren langwelligere Komponente der Kante des schwarzen Phosphors entsprach, während die andere schon die Lage der bei der Phosphorsäure beobachteten Grenze hatte. Weitere Wahrnehmungen über die Abhängigkeit der Lage der Absorptionsspektren von der chemischen Bindung wurden dann von LINDH<sup>2)</sup> ausgeführt. Dieser fand, daß es die chemische Valenz in der untersuchten absorbierenden Substanz ist, die hauptsächlich für die Verschiebung der Absorptionsgrenzen verantwortlich zu machen ist. Untersuchungen an freiem Chlor an einwertigen, fünf- und siebenwertigen Chlorverbindungen ergeben eine Verschiebung der Absorptionsgrenze mit steigender Valenz des Chloratoms gegen kürzere Wellenlängen. Außerdem zeigten die Aufnahmen auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskanten eine Feinstruktur. Auf die eigentliche Absorptionskante folgt eine weiße Absorptionslinie und dann ein scharf begrenztes Schwärzungsgebiet. Bei den siebenwertigen Verbindungen folgt auf dieses noch einmal eine Absorptionslinie. Die aus SIEGBAHN entnommene Abb. 13

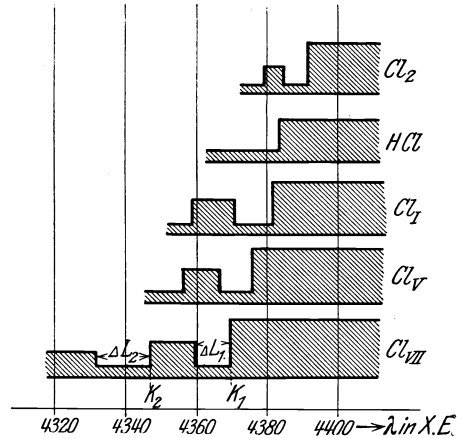


Abb. 13. Schematische Darstellung der relativen Lage und Struktur der Absorptionsspektren des Chlors bei verschiedenen Cl-Verbindungen.

<sup>1)</sup> J. BERGENGREN, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 247. 1920; C. R. Bd. 171, S. 624. 1920.

<sup>2)</sup> A. E. LINDH, s. den zusammenfassenden Bericht Phys. ZS. Bd. 28, S. 98ff. 1927. Dasselbst auch Literaturangaben.

zeigt schematisch diesen Befund. Die eigentliche Absorptionskante ist mit  $K_1$  bezeichnet, dann folgt die Absorptionslinie von der Breite  $\Delta L_1$  dann die Kante  $K_2$  und bei den siebenwertigen Verbindungen die Linie von der Breite  $\Delta L_2$ . In Tabelle 8 sind die Ergebnisse für Chlor zusammengefaßt:

Tabelle 8. Absorptionskanten und -linien für verschiedenwertige Chlorverbindungen in X-Einheiten.

Substanz	$K_1$	$K_2$	$\Delta L_1$	$\Delta L_2$
$\text{Cl}_2$ . . . . .	4393,8	4381,6	7,5	—
HCl . . . . .	4385,3	—	—	—
Einwertige Verbindungen .	4382,9	4360,0	11,3	—
Fünfwertige „	4376,9	4357,4	9,6	—
Siebenwertige „	4369,8	4347,8	9,7	15,9

Ähnliche Ergebnisse fanden sich bei Schwefel und Schwefelverbindungen. Monokliner und rhombischer Schwefel zeigen gleiche Lagen der Absorptionskanten. Beim zweiwertigen Schwefel hat die Hauptkante verschiedene Wellenlängen.  $\text{ZnS}$  hat die kürzeste,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  die längste Wellenlänge. Bemerkenswert dabei ist, daß diese längste Wellenlänge oberhalb derjenigen des freien Schwefels liegt. Die vierwertigen Verbindungen zeigen gleiche Werte mit Ausnahme von  $\text{SO}_2$ , das eine größere Wellenlänge für die Hauptkante liefert. Die sechswertigen Verbindungen zeigen wieder übereinstimmende Werte. Die Verbindungen  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zeigen eine Feinstruktur an der kurzwelligen Seite der Hauptkante, wobei dieses Feinstrukturgebiet mit steigender Ordnungszahl der Metalle an Breite abnimmt. Die organischen Verbindungen des Schwefels liefern etwas andere Werte, wie überhaupt die Art der vom Schwefelatom gebundenen anderen Atome von Einfluß ist. In Tabelle 9 sind die Werte für Schwefel zusammengestellt.

Tabelle 9. K-Absorptionskanten für Schwefel und Schwefelverbindungen in X-Einheiten.

Substanz	Unorganische Verbindungen				Organische Verbindungen	
	$K_1$	$K_2$	$\Delta L_1$	$\Delta L_2$	$K_1$	$\Delta L_1$
S . . . . .	5008,8	4994,1	8,1	7,9	—	—
Vierwertige Verbindungen	4996,0	4988,1	4,3	4,2	5001,9	5,5
Sechswertige „	4987,9	—	5,2	—	4993,9	5,7

Durch LINDH erfuhren auch die BERGENGRENSCHEN Untersuchungen am Phosphor eine andere Deutung im Sinne der beim Chlor und beim Schwefel gemachten Beobachtungen. Die Werte für Phosphor sind besonders von STELLING bestimmt worden und gehen aus Tabelle 10 hervor:

Tabelle 10. K-Absorptionskanten für Phosphor und Phosphorverbindungen in X-Einheiten.

Substanz	$\lambda$ in X-Einheiten	$\Delta \lambda$ gegen gelben Phosphor
Phosphor gelb . . . . .	5776,6	0
Phosphor violett und schwarz .	5771,5	5,4
Hypophosphit . . . . .	5757,5	19,4
Phosphit . . . . .	5754,1	22,8
Phosphat . . . . .	5750,7	26,2

Auch hier ist wieder ein Einfluß der Art der gebundenen Atome wahrzunehmen. So geben unter sonst gleichen Verhältnissen Verbindungen mit Sauerstoff immer die härtesten Kanten.

Eine Anzahl von Untersuchungen an anderen Substanzen nach LINDH ist schließlich in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11. *K*-Absorptionskanten verschiedener Substanzen in Abhängigkeit von der chemischen Bindung (nach LINDH).

Substanz	Valenz	$K_1: \lambda$ in XE	$K_2: \lambda$ in XE	$\nu/R$	$\Delta \lambda$ in XE	$\Delta V$ in Volt
14 Si . . . . .	—	6734,0	—	135,38	0	0
SiO <sub>2</sub> . . . . .	IV	6707,5	—	135,85	23,5	6,4
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . .	IV	6707,3	—	135,86	23,7	6,5
K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . .	IV	6707,7	—	135,85	23,3	6,3
19 K . . . . .	—	3434,0	—	265,59	0	0
KCN . . . . .	I	3429,3	—	265,73	1,7	1,8
KSCN . . . . .	I	3428,7	—	265,77	2,3	2,4
KJ . . . . .	I	3428,3	—	265,80	2,7	2,8
KCl . . . . .	I	3428,0	—	265,82	3,0	3,1
K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . . . . .	I	3427,3	—	265,86	3,7	3,9
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	I	3426,7	—	265,93	4,3	4,5
KClO <sub>4</sub> . . . . .	I	3426,3	—	265,95	4,7	4,9
20 Ca . . . . .	—	3064,3	—	297,38	0	0
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	II	3060,5	—	297,74	3,8	5,0
22 Ti . . . . .	—	<b>2491,2</b>	—	365,78	0	0
TiO <sub>2</sub> . . . . .	IV	2482,6	<b>2490,7</b>	367,05	8,6	17,0
23 V . . . . .	—	<b>2263,0</b>	—	402,67	0	0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	V	2257,2	<b>2263,5</b>	403,71	5,8	14,0
H <sub>4</sub> NVO <sub>3</sub> . . . . .	V	2257,1	<b>2263,1</b>	403,72	5,9	14,2
24 Cr . . . . .	—	<b>2066,3</b>	—	440,99	0	0
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	III	2063,9	—	441,52	2,4	6,9
Cr(OH) <sub>3</sub> . . . . .	III	2061,9	—	441,95	4,4	12,7
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	III	2062,2	—	441,88	4,1	11,9
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> . . . . .	VI	2060,0	<b>2066,0</b>	442,34	6,3	18,2
Bi(CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	VI	2059,7	<b>2065,7</b>	442,41	6,6	19,1
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	VI	2059,5	<b>2066,0</b>	442,44	6,8	19,7
25 Mn . . . . .	—	<b>1892,1</b>	—	481,59	0	0
MnSO <sub>4</sub> . . . . .	II	1889,3	—	482,31	2,8	9,7
MnCl <sub>2</sub> . . . . .	II	1889,3	—	482,31	2,8	9,7
MnClO <sub>3</sub> . . . . .	II	1889,4	—	482,28	2,7	9,3
MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	II	1889,4	—	482,28	2,7	9,3
Mn <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	II	1889,1	—	482,32	3,0	10,3
MnO <sub>2</sub> . . . . .	IV	1887,7	—	482,73	4,4	15,2
KMnO <sub>4</sub> . . . . .	VII	1886,3	<b>1892,3</b>	483,09	5,8	20,0
26 Fe . . . . .	—	1740,5	—	523,54	0	0
FeS . . . . .	II	1738,9	—	524,01	1,6	6,5
FeSO <sub>4</sub> . . . . .	II	1738,3	—	524,21	2,2	9,0
FeCl <sub>3</sub> . . . . .	III	1737,2	—	524,54	3,3	13,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	III	1737,3	—	524,51	3,2	13,0
Fe(OH) <sub>3</sub> . . . . .	III	1737,1	—	524,56	3,4	13,9
H <sub>4</sub> NFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	III	1737,3	—	524,51	3,2	13,0
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	III	1737,1	—	524,56	3,4	13,9
FePO <sub>4</sub> . . . . .	III	1737,1	—	524,56	3,4	13,9

Auch bei diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die Absorptionskante des freien Elementes die größte Wellenlänge hat. Die einzige Ausnahme von diesem Gesetz bildet also der Schwefel. LINDH bemerkt zu dieser Ausnahme, daß das Molekulargebäude des Schwefels sehr kompliziert ist und daß dies wohl nicht ohne Einfluß auf die Lage der Absorptionskante sei.

Die Untersuchungen von LINDH sowohl wie weitere von COSTER<sup>1)</sup> ergaben nun ferner bei den höheren Sauerstoffverbindungen an der langwelligen Seite

<sup>1)</sup> D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 83. 1924.

der Absorptionsgrenze eine helle Linie, die COSTER als anomale Absorptionslinie bezeichnete. Diese Linie ist in Tabelle 11 mit  $K_2$  bezeichnet und sie fällt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Absorptionskante des freien Elementes zusammen.

Tabelle 12. Weiße Linien im Absorptionsspektrum von Verbindungen (nach COSTER).

Substanz	Weiße Linien in XE	Absorptionskanten des freien Elementes in XE
TiO <sub>2</sub> . . . . .	2489,5	Ti 2489,5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	2262,8	V 2261,9
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	2065,0	Cr 2064,9
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> . . . . .	2065,2	Cr 2064,9
KMnO <sub>4</sub> . . . . .	1891,3	Mn 1891,4

Dieser Befund geht aus Tabelle 12 hervor.

Die weiße Linie ist also wesentlich dem freien Element zuzuschreiben, das nach CHAMBERLAIN<sup>1)</sup> vielleicht einer reduzierenden Wirkung der Röntgenstrahlen selbst seine Entstehung verdankt.

Eine Reihe weiterer Untersuchungen haben diese Abhängigkeit der Lage der Hauptabsorptionskante von der Wellenlänge bestätigt. So haben HENDRICKS und WYCKOFF<sup>2)</sup> für Vanadium, LINDSAY und VAN DYKE<sup>3)</sup> für Calcium, DAVIS und PURKS<sup>4)</sup> für Silber und Molybdän den Einfluß der chemischen Bindung auf die  $K$ -Absorption untersucht.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß auch beim reinen Element die  $K$ -Absorptionskante unter Umständen eine Feinstruktur aufweisen kann. So haben Versuche von COSTER und VAN DER TUUK<sup>5)</sup> ergeben, daß beim Argon auf der kurzwelligen Seite der Hauptkante der  $K$ -Absorption eine Nebenkante im Abstand  $2,0 \pm 0,4$  X-Einheiten vorhanden ist entsprechend einer Energiedifferenz von etwa 1,7 Volt-Elektron. Die Deutung dieses Befundes wird in der Möglichkeit der Überführung des  $K$ -Elektrons in eine äußere „optische“ Bahn statt seiner völligen Loslösung vom Atomrumpf gesehen. Auch bei Chlor und Kalium zeigen sich Nebenkanten, die aber anders gedeutet werden müssen.

Auch in den Absorptionsgrenzen der  $L$ -Reihe sind nun entsprechende Verschiebungseffekte aufgefunden worden. Messungen darüber sind zuerst von TANDBERG<sup>6)</sup> und COSTER gemacht worden. Tabelle 13 zeigt die Resultate.

Man sieht auch hier, daß die weiße Linie mit der Absorptionskante des freien Elementes zusammenfällt.

Später hat JÖNSSON<sup>7)</sup> am Antimon und seinen Verbindungen die Untersuchungen fortgesetzt, und auch er findet für das Element die größte Wellenlänge und Verschiebungen, die von der Wertigkeit der Verbindungen abhängen.

Alle diese Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Bindung auf die Röntgenspektren beziehen sich auf die Absorptionskanten. Aber es zeigt sich, daß auch bei den Emissionsspektren ein solcher Einfluß vorhanden ist. Die ersten Untersuchungen dieser Art wurden von LINDH und LUNDQUIST gemacht<sup>8)</sup> und zeigten eine Abhängigkeit der Feinstruktur der  $\beta_1$ -Linie des Schwefels von der chemischen Bindung. Je nachdem der Schwefel auf der einen oder der anderen metallischen Unterlage einer Antikathode aufgetragen war, ergaben sich Verschiedenheiten im Aussehen und in der Lage eines Satelliten auf der kurzwelligen Seite der  $\beta_1$ -Linie. Die Untersuchungen wurden dann auf die  $\beta_1$ -Linie des Chlors und deren Satelliten  $\beta''$  ausgedehnt. Auch hier zeigte sich

1) K. CHAMBERLAIN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 525. 1925.

2) ST. B. HENDRICKS u. R. W. G. WYCKOFF, Journ. chem. phys. Bd. 31, S. 703. 1927.

3) G. A. LINDSAY u. G. D. VAN DYKE, Phys. Rev. Bd. 28, S. 613. 1926.

4) BERGEN DAVIS u. H. PURKS, Phys. Rev. Bd. 31, S. 1119. 1928.

5) D. COSTER u. J. H. VAN DER TUUK, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 367. 1926.

6) J. S. TANDBERG, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. Bd. 18, Nr. 14, S. 1. 1924.

7) A. JÖNSSON, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 387. 1925.

8) A. E. LINDH u. O. LUNDQUIST, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. Bd. 18, Nr. 14, S. 3; Nr. 34, S. 1; Nr. 35, S. 1. 1924.

Tabelle 13. Absorptionsgrenzen der *L*-Reihe nach TANDBERG (T) und COSTER (C).

	Substanz	Valenz	Wellenlänge in XE	$\Delta\lambda$	Weißer Linie	Absorptionsgrenze der freien Ebene
<i>L<sub>I</sub></i>	J		2402	6		
	NaJ	1	2397	5	(T)	2402
	NaJO <sub>3</sub>	5	2398	4		
	NaJO <sub>4</sub>	7	2397	5		
<i>L<sub>II</sub></i>	J		2548	0		
	NaJ	1	2542	6	(T)	2548
	NaJO <sub>3</sub>	5	2544	5		
	NaJO <sub>4</sub>	7	2541	7		
<i>L<sub>III</sub></i>	J		2711	0		
	NaJ	1	2708	3	(T)	2711
	NaJO <sub>3</sub>	5	2709	2		
	NaJO <sub>4</sub>	7	2703	8		
	SnO <sub>2</sub>		3140,6	6,3	3147,2 (C)	3146,9
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2985,1	6,4	2991,1 (C)	2991,5
	KSbO <sub>3</sub>		2984,1	7,4	2990,8	2991,5
	Te		2847,2			
	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>		2842,2	5,0	2846,9 (C)	2847,2
	H <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>		2840,6	6,6	2846,6	2847,2
	J		2712			
	KJ	1	2712,2	0		
	HJO <sub>3</sub>	5	2707,1	4,9	2711,5 (C)	2712
	HJO <sub>4</sub>	7	2705,8	6,4	2711,3	2712

für einige Verbindungen eine Trennung der beiden Linien, für andere nicht, so daß also die Lage der Linien von der chemischen Bindung abhängig sein muß. LUNDQUIST<sup>1)</sup> hat dann weitere Untersuchungen an der  $K_{\beta}$ -Linie des Phosphors mit dem gleichen Erfolg ausgeführt, während beim Kalium der Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage nicht festgestellt werden konnte. Dagegen hat WETTERBLAD<sup>2)</sup> bei den Elementen Na, Mg und Al die Wellenlängen der  $K_{\beta}$ -Linie für reines Metall und für die Sauerstoffverbindungen gemessen, wobei die Sauerstoffverbindungen erhebliche Verschiebungen bewirkten. Auch am  $K_{\alpha}$ -Dublett läßt sich ein Einfluß der chemischen Bindung des die Linien hervorruhenden Elementes nachweisen, der zuerst von RAY<sup>3)</sup> und von BÄCKLIN<sup>4)</sup> aufgefunden wurde. Er besteht in einer Änderung des Dublettabstandes und in einer Verschiebung des Dubletts gegen kürzere Wellenlängen gegenüber dem freien Element. Nach RAY ist z. B. die Wellenlängendifferenz  $\alpha_2 - \alpha_1$  in XE für

KCl . . . . .	3,15 XE	KClO <sub>4</sub> . . . . .	2,92 XE
BaCl <sub>2</sub> . . . . .	3,15 „	Vanadiumpulver . .	3,68 „
KClO <sub>3</sub> . . . . .	2,99 „	Ammoniumvanadat	3,60 „
Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,98 „		

**9. Intensitätsmessungen in Röntgenspektren.** Im Anschluß an die Untersuchungen von ORNSTEIN, BURGER und DORGEO im optischen Gebiet, die zu einfachen Gesetzmäßigkeiten in den Intensitäten der Komponenten von Mehrfachlinien geführt haben, sind auch im Röntgengebiet die Intensitätsfragen von größerem Interesse geworden. SOMMERFELD<sup>5)</sup>, sowie COSTER und GOUDSMIT<sup>6)</sup> haben diese optischen Intensitätsregeln auf die Röntgenlinien übertragen, indem

<sup>1)</sup> O. LUNDQUIST, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 901. 1925.

<sup>2)</sup> T. WETTERBLAD, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 603. 1927.

<sup>3)</sup> B. B. RAY, Phil. Mag. Bd. 49, S. 168. 1925; Bd. 50, S. 505. 1925.

<sup>4)</sup> E. BÄCKLIN, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 547. 1925; Bd. 38, S. 215. 1926.

<sup>5)</sup> A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 284. 1925.

<sup>6)</sup> D. COSTER u. S. GOUDSMIT, Naturwissensch. Bd. 13, S. 11. 1925.

sie eine Zuordnung der optischen Terme und der Röntgenterme mit gleichen Quantenzahlen  $K_j$  durchführten und die für diese geltenden optischen Intensitätsverhältnisse auch für die Röntgenlinien annahmen. Man kommt dann nach SOMMERFELD zu dem Zuordnungsschema:

$K$	$L_{11}$	$L_{21}$	$L_{22}$	$M_{11}$	$M_{21}$	$M_{22}$	$M_{32}$	$M_{33}$	$N_{11}$	$N_{21}$	$N_{22}$	$N_{32}$	$N_{33}$	$N_{43}$	$N_{44}$
$1s$	$2s$	$2p_1$	$2p_2$	$3s$	$3p_1$	$3p_2$	$3d_2$	$3d_3$	$4s$	$4p_1$	$4p_2$	$4d_2$	$4d_3$	$4f_3$	$4f_4$

wo oben die Röntgenterme, darunter die optischen Terme eingetragen sind. Nach dieser Zuordnung muß man für das  $K\alpha\alpha^1$ -Dublett (nach SOMMERFELD) das Intensitätsverhältnis 2:1 erwarten, das auch für das Verhältnis  $\beta:\beta^1$  auftreten müßte. In der  $L$ -Serie wäre für  $L\alpha:\alpha^1:\beta$  das Verhältnis 9:1:5 und ebenso für  $L\gamma:\gamma^1:\delta$  zu erwarten, während  $L\varepsilon:\eta$  und  $Lz:\varkappa$  wieder 2:1 liefern müßte, das auch für  $L\varphi:\varphi^1$  auftreten müßte.

Die Linien  $M\alpha:\alpha:\beta$  und  $N\alpha:\alpha^1:\beta$  sollten das Verhältnis 20:1:14 bzw. 35:1:27 liefern.

Das Verhältnis 2:1 im  $K\alpha$ -Dublett ist mehrfach experimentell bestätigt worden. SIEGBAHN und ZAČEK<sup>1)</sup> zeigten am Cu, Zn und Fe, DUANE und STENSTRÖM<sup>2)</sup> an Wolfram, DUANE und PATTERSON<sup>3)</sup> an Mo, daß dieses Verhältnis sehr angenähert den theoretischen Wert hat. Für das  $K\cdot\beta$ -Dublett ist das theoretische Verhältnis 2:1 für Mn und Cr von SELJAKOW und KRASNIKOW<sup>4)</sup>, für Molybdän von ALLISON und ARMSTRONG<sup>5)</sup> gefunden worden. Eine Untersuchung des  $K\alpha$ -Dubletts für eine größere Anzahl von Elementen hat Woo<sup>6)</sup> ausgeführt. Er findet für das Intensitätsverhältnis folgende Werte:

Zn . . . . .	2,00	Zr . . . . .	1,96	Sn . . . . .	2,00
As . . . . .	1,98	Mo . . . . .	2,00	J . . . . .	2,05
Sr . . . . .	1,96	Ag . . . . .	2,06		

also eine recht gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Weitere Intensitätsmessungen in der  $K$ -Reihe beziehen sich auf das Verhältnis anderer Linien zueinander. Für Wolfram haben DUANE und STENSTRÖM<sup>2)</sup> die Verhältniszahlen (Linien in SIEGBAHNSCHER Beziehung)

$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\beta_3$
4	50	100	35	15

gefunden. SIEGBAHN und ZAČEK<sup>1)</sup> geben folgende Werte:

$$\text{Cu } \alpha_1:\beta_1 = 100:25, \quad \text{Zn } \alpha_1:\beta_1 = 100:29.$$

ALLISON und ARMSTRONG<sup>7)</sup> finden für  $\beta_1:\beta_2$  an Molybdän 7,7:1, an Kupfer 42:1, bei W ist es 2,3:1. Die Intensität von  $K\beta_2$  nimmt also mit zunehmender Ordnungszahl ab.

In der  $L$ -Serie liegen Intensitätsmessungen besonders von ALLISON und ARMSTRONG vor. Am Wolfram ergab sich für  $L\alpha_1:L\alpha_2 = 10:1$ , während die Theorie 9:1 fordert. In der  $\beta$ -Gruppe finden sich folgende Intensitäten:

$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_7$	$\beta_9$	$\beta_{10}$
100	49,3	15,0	7,7	0,74	2,0	0,4	0,68	0,60

$\beta_3$  und  $\beta_4$  zeigen nahezu das zu erwartende Verhältnis 2:1. Die  $\gamma$ -Gruppe liefert

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\gamma_5$	$\gamma_6$	$\gamma_8$
100	14,0	22,3	7,0	3,0	2,3	1

$\gamma_3:\gamma_2$  sollte theoretisch 2:1 sein, während 1,6:1 gemessen ist.

<sup>1)</sup> M. SIEGBAHN u. A. ZAČEK, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 187. 1923.

<sup>2)</sup> W. DUANE u. W. STENSTRÖM, nach M. SIEGBAHN, Spekt. d. Röntgenstrahlen, S. 96.

<sup>3)</sup> W. DUANE u. R. A. PATTERSON, Phys. Rev. Bd. 19, S. 542. 1922.

<sup>4)</sup> N. SELJAKOW u. A. KRASNIKOW, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 601. 1925.

<sup>5)</sup> S. K. ALLISON u. A. H. ARMSTRONG, Phys. Rev. Bd. 25, S. 882. 1925; Bd. 26, S. 701. 1925.

<sup>6)</sup> Y. H. WOO, Phys. Rev. Bd. 28, S. 427. 1926.

<sup>7)</sup> S. K. ALLISON u. A. H. ARMSTRONG, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 653. 1925.



Weitere Messungen von ALLISON beziehen sich auf die Elemente Thor<sup>1)</sup> und Uran<sup>2)</sup>. Für Thorium ergibt sich bei hoher Anregungsspannung

$l$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\eta$	$\beta_6$	$\beta_2$	$\beta_7$	$\beta_1$	$\beta_3$	$\gamma_5$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
3,6	12	100	1,8	1,4	28	0,45	62	3,3	0	14	1,5

Ein Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Resultaten nach WENTZEL<sup>3)</sup> gibt keine befriedigende Übereinstimmung. Das gleiche gilt für Uran, wo die Intensitäten für hohe Spannung folgende Werte haben:

$l$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\eta$	$\beta_6$	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_7$	$\beta_5$	$\beta_1$	$\beta_3$	$\gamma_5$
2,4	11	100	1,0	1,6	28	4,1	0,4	6,4	49,4	4,2	0
	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_6$	$\gamma_4$						
	12	1,5	1,4	2,2	0						

Schließlich sind in der  $L$ -Serie noch Messungen von NISHINA und RAY<sup>4)</sup>, die für  $L_{\alpha_1} : \alpha_2 : \beta_1 = 100 : 10 : 33$  finden, und solche von JÖNSSON<sup>5)</sup> zu erwähnen. Letztere beziehen sich auf Wolfram und Platin und ergeben

Linie:	$l$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\eta$	$\beta_4$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_{10}$	$\beta_9$
Wolfram:	3,3	11,5	100	1,3	5,2	1,0	51,8	8,2	20	0,7	0,7
Platin:	3,0	11,4	100	1,3	5,2	1,5	50,8	8,2	22,7	—	—
Linie:		$\beta_5$	$\gamma_5$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$				
Wolfram:		0,2	0,41	9,1	1,48	2,01	0,59				
Platin:		—	—	11,1	—	—	—				

Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Untersuchungen verschiedener Autoren noch nicht sehr befriedigend ist. Jedenfalls haben die Erregungsverhältnisse auf die relativen Intensitäten einen erheblichen Einfluß. Dieser Einfluß ist z. B. von JÖNSSON<sup>6)</sup> untersucht worden, und in Abb. 14 ist eine Reihe von Kurven angegeben, aus denen die Abhängigkeit der Intensität verschiedener  $L$ -Linien des Rhodiums von der Anregungsspannung zu ersehen ist. Schon vorher ist die Abhängigkeit der Linienintensität von der Erregungsspannung mehrfach untersucht worden. Solche Mes-

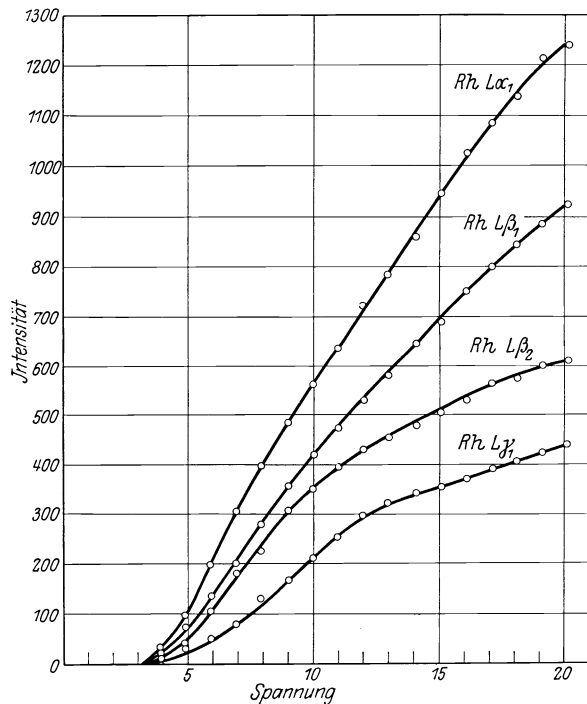


Abb. 14. Spannungsabhängigkeit der Intensität von  $L$ -Linien des Rhodiums (nach JÖNSSON).

<sup>1)</sup> S. K. ALLISON, Phys. Rev. Bd. 30, S. 245, 365. 1927.

<sup>2)</sup> S. K. ALLISON, Phys. Rev. Bd. 32, S. 1. 1928.

<sup>3)</sup> G. WENTZEL, Naturwissensch. Bd. 14, S. 621. 1926.

<sup>4)</sup> Y. NISHINA u. B. B. RAY, Nature Bd. 117, S. 120. 1926.

<sup>5)</sup> A. JÖNSSON, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 426. 1926.

<sup>6)</sup> A. JÖNSSON, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 845. 1927.

sungen sind besonders von WEBSTER<sup>1)</sup>, WOOTEN<sup>2)</sup>, KETTMANN<sup>3)</sup>, UNNEWEHR<sup>4)</sup> und STUMPEN<sup>5)</sup> ausgeführt worden. WEBSTER gibt für die Intensität der  $K_{\alpha_1}$ -Linie des Rhodiums in Abhängigkeit von der Erregungsspannung die empirische Beziehung

$$J = \text{Const} (V - V_0)^{\frac{3}{2}},$$

wo  $V$  die Arbeitsspannung und  $V_0$  die Anregungsspannung der  $K$ -Serie ist. WOOTEN findet bei Mo und Pt

$$J = \text{Const} (V^2 - V_0^2).$$

STUMPEN findet für Mo  $K_{\alpha_1}$ , Cu  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\beta_1}$  sowie W  $L_{\beta_1}$  und  $L_{\gamma_1}$  Kurven von ähnlicher Form, die zuerst linear mit dem Quadrat der angelegten Spannung steigen und vom 4,5fachen der Anregungsspannung ein langsames Wachstum zeigen. Bei den  $L$ -Linien zeigen die Intensitäten bei der Anregungsspannung der  $K$ -Linie wieder ein etwas stärkeres Anwachsen, eine Erscheinung, die schon vorher von SMEKAL theoretisch vorausgesagt war. Theoretische Formeln sind für das Anwachsen der Linienintensität mit der Spannung von BERGEN-DAVIS<sup>6)</sup> und von ROSSELAND<sup>7)</sup> angegeben worden. Die erstere wird von UNNEWEHR für Ag  $K_{\alpha_1}$  und Rh  $K_{\alpha_1}$  bestätigt gefunden, für Cr und Cu aber nicht. JÖNSSEN findet die DAVISSche Formel nicht bestätigt, die ROSSELANDSche besser, wenn die Antikathodenabsorption berücksichtigt wird. Schließlich ist eine Arbeit von LORENZ<sup>8)</sup> zu erwähnen, die nach einer photographischen Methode Intensitätsmessungen an der Al  $K_{\alpha}$ -Linie untersucht, aber mit den JÖNSSONSchen Resultaten teilweise im Widerspruch steht.

**10. Das kontinuierliche Röntgenspektrum.** Das kontinuierliche Röntgenspektrum soll in diesem Zusammenhang nur der Vollständigkeit halber ganz kurz behandelt werden, da in Band 23 dieses Handbuchs eine eingehende Darstellung von KULENKAMPFF gegeben wird, auf die hingewiesen sein möge.

Die Tatsache, daß die Röntgenröhre außer dem charakteristischen Spektrum des Antikathodenmaterials ein kontinuierliches Spektrum, also einen ausgedehnten Bereich aufeinanderfolgender Wellenlänge liefert, folgt experimentell aus der Möglichkeit der LAUE-Interferenzen. Nach den Untersuchungen von DUANE und HUNT<sup>9)</sup> ist die spektrale Energieverteilung dabei derartig, daß von langen Wellen her ein allmähliches Ansteigen der Intensität bis zu einem Maximum erfolgt, von dem aus dann ein immer plötzlicherer Abfall nach kurzen Wellen hin folgt, bis bei einer ganz bestimmten Grenzwellenlänge die Intensität zu Null geworden ist. Abb. 15 zeigt eine Anzahl solcher spektraler Energiekurven, wie sie von ULREY<sup>10)</sup> bei Betrieb einer Coolidge-Röhre mit Wolframanode mit konstanter Gleichspannung für verschiedene Spannungswerte gefunden wurden. Bemerkenswert ist besonders die von DUANE und HUNT eingehend studierte Lage der kurzwelligen Grenze. Mißt man ihre Wellenlänge  $\lambda$  in Angströmschen Einheiten und die an der Röhre liegende Spannung  $V$  in Kilovolt, so gilt die Beziehung

$$V \cdot \lambda = 12,34,$$

die vielfach als DUANE-HUNTSches Gesetz bezeichnet wird.

<sup>1)</sup> D. L. WEBSTER, Phys. Rev. Bd. 7, S. 403, 599. 1916.

<sup>2)</sup> B. A. WOOTEN, Phys. Rev. Bd. 13, S. 71. 1919.

<sup>3)</sup> G. KETTMANN, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 359. 1923.

<sup>4)</sup> E. E. UNNEWEHR, Phys. Rev. Bd. 22, S. 529. 1923.

<sup>5)</sup> H. STUMPEN, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 1. 1926.

<sup>6)</sup> BERGEN DAVIS, Phys. Rev. Bd. 11, S. 433. 1918.

<sup>7)</sup> S. ROSSELAND, Phil. Mag. Bd. 45, S. 65. 1923.

<sup>8)</sup> E. LORENZ, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 71. 1928.

<sup>9)</sup> W. DUANE u. F. L. HUNT, Phys. Rev. Bd. 6, S. 166. 1915.

<sup>10)</sup> C. T. ULREY, Phys. Rev. Bd. 11, S. 401. 1918.

Ihr liegt die EINSTEINSche Formel des Photoeffekts zu Grunde

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

( $e$  Ladung des Elektrons,  $h$  Plancksche Konstante,  $c$  Lichtgeschwindigkeit), die hier in umgekehrter Richtung Verwendung findet, indem die Energie des auftreffenden Elektrons an der kurzwelligen Grenze vollständig in das Strahlungsquant verwandelt wird.

Mit der Verschiebung der kurzwelligen Grenze erfolgt bei zunehmender Spannung an der Röhre auch eine Verschiebung des Maximums der Energiekurve nach kürzeren Wellen, und eine Vergrößerung aller Ordinaten, wie aus den ULREYschen Kurven deutlich hervorgeht. Wählt man für die Darstellung des Intensitätslaufes nicht die Wellenlänge, sondern die Schwingungszahl als Abszisse, so erhält man nach KULENKAMPPF<sup>1)</sup> Intensitätskurven,

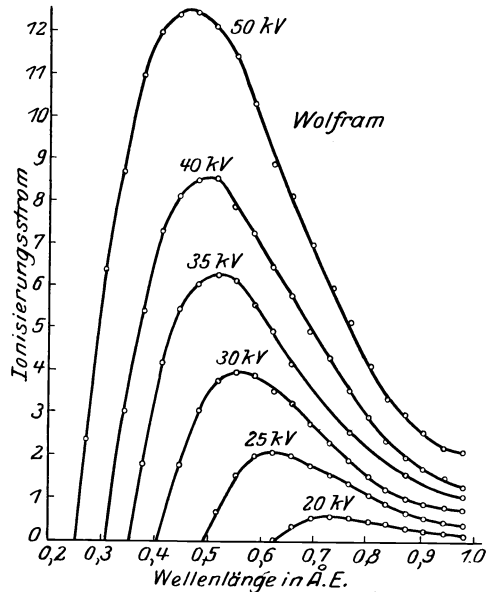


Abb. 15. Intensitätskurven des kontinuierlichen Röntgenspektrums als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Röhrenspannungen (nach ULREY).

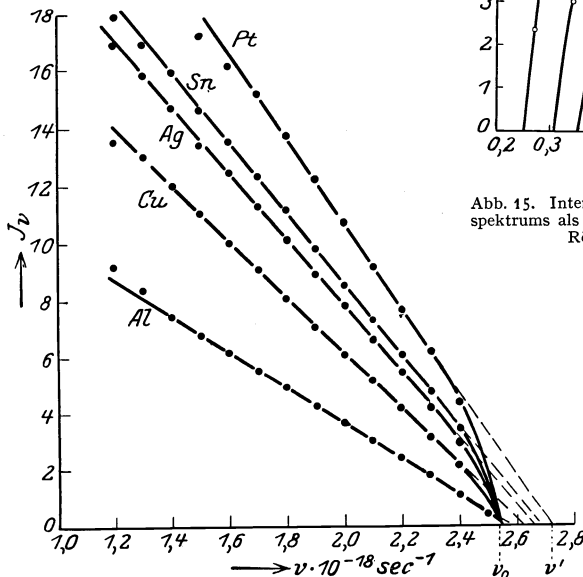


Abb. 16. Intensitätskurven des kontinuierlichen Röntgenspektrums als Funktion der Schwingungszahl für verschiedene Antikathodenmaterialien (nach KULENKAMPPF).

die im größten Teile ihres Verlaufes geradlinig sind und nur in der Nähe der kurzwelligen Grenze einen „Knick“ zeigen (Abb. 16). Die Gesamtintensität des kontinuierlichen Spektrums ist bei bestimmtem Antikathodenmaterial und gleichbleibender Röhrenstromstärke dem Quadrat der Röhrenspannung proportional. Eine Erhöhung

der Stromstärke hat proportionales Anwachsen der Gesamtintensität zur Folge. Die Untersuchung der Gesamtintensität in Abhängigkeit vom Material der Antikathode ergibt Proportionalität mit der Ordnungszahl desselben, wie von KAYE<sup>2)</sup> u. a. gezeigt wurde.

<sup>1)</sup> H. KULENKAMPPF, Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 548. 1922.

<sup>2)</sup> G. W. KAYE, Phil. Trans. (A) Bd. 209, S. 123. 1918.

## Kapitel 7.

# Zeemaneffekt.

Von

A. LANDÉ, Tübingen.

Mit 9 Abbildungen<sup>1)</sup>.

**1. Historisches.** FARADAY<sup>2)</sup> entdeckte 1845 die Drehung der Polarisations-ebene des Lichts, welches parallel zu einem Magnetfeld in Glas fortschreitet. KERR fand 1877, daß geradlinig polarisiertes Licht durch Reflexion an einem magnetisierten Eisenspiegel elliptisch polarisiert wird. 1896 entdeckte ZEEMAN<sup>3)</sup> die Aufspaltung der von einer magnetisierten Lichtquelle herrührenden Spektrallinien. Die von H. A. LORENTZ aufgestellte Elektronentheorie der Strahlung<sup>4)</sup> fand ihre Bestätigung im „normalen“ Zeemaneffekt und führte zur Bestimmung des Vorzeichens und Betrages der spezifischen Elektronenladung im Atom. Die magneto-optischen Untersuchungen W. VOIGTS trugen zur allgemeinen Aufklärung der magnetischen Linienaufspaltung bei und wurden gekrönt in seiner Koppelungstheorie<sup>5)</sup>, welche nicht nur den „anormalen“ Zeemaneffekt der Alkalidubletts, sondern auch die von PASCHEN und BACK<sup>6)</sup> entdeckte Verwandlung in starkem Feld umfaßte. Die Erscheinungen des anomalen Zeemaneffekts wurden durch die Regeln von PRESTON<sup>7)</sup> und RUNGE<sup>8)</sup> geordnet und für den Angriff der Theorie durch Betonung ganzzahliger Frequenzverhältnisse vorbereitet. Die Quantentheorie erlaubte, das durch Auswahlregeln ergänzte Kombinationsprinzip von RYDBERG<sup>9)</sup> und RITZ<sup>10)</sup> auch auf die Multiplettlinien [SOMMERFELD<sup>11)</sup>] und auf die besonders von BACK<sup>12)</sup> klargestellten Zeemantypen höherer Atome an-

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellungen: P. ZEEMAN, *Researches in magneto-optics*. London 1913. Deutsche Übersetzung bei J. A. Barth 1914; C. RUNGE, in *Kaysers Handb. der Spektroskopie*, Bd. II. 1902; W. VOIGT, *Magneto- und Elektrooptik*. Leipzig 1908; W. VOIGT, in *Grätz' Handb. der Elektr. u. d. Magnet.*, Bd. IV. 1915; F. PASCHEN u. R. GÖTZE, *Seriengesetze der Linienspektren*. Berlin 1922; A. FOWLER, *Report on series in line spectra*. London 1922; H. KONEN, *Das Leuchten der Gase und Dämpfe*. Braunschweig 1913; P. ZEEMAN u. T. L. DE BRUIN, im *Handb. der physikal. Optik*, Bd. II. 1927; E. BACK u. A. LANDÉ, *Zeemaneffekt und Multiplettstruktur*. Berlin 1925; S. A. GOUDSMIT, *Atoommodel en Structuur der Spektra*. Dissert. Leiden 1927; W. PAULI, *Handb. der Physik*, Bd. XXIII, Artikel Quantentheorie; F. HUND, *Linienspektren und periodisches System*. Berlin 1927.

<sup>2)</sup> M. FARADAY, *Exp. Res.* Bd. 3, S. 1; *Phil. Trans.* 1846, S. 1.

<sup>3)</sup> P. ZEEMAN, *Amsterdam Akad.* Bd. 6, S. 13, 99 u. 260. 1897.

<sup>4)</sup> H. A. LORENTZ, *La théorie electromagnetique de MAXWELL*, Leiden 1892.

<sup>5)</sup> W. VOIGT, *Ann. d. Phys.* Bd. 41, S. 403; Bd. 42, S. 210. 1913.

<sup>6)</sup> F. PASCHEN u. E. BACK, *Ann. d. Phys.* Bd. 39, S. 897. 1912; Bd. 40, S. 960. 1913.

<sup>7)</sup> TH. PRESTON, *Phil. Trans. R. S. Dublin* Bd. 7, S. 7. 1899; *Nature* Bd. 59, S. 224. 1899.

<sup>8)</sup> C. RUNGE, *Phys. ZS.* Bd. 8, S. 232. 1907.

<sup>9)</sup> H. RYDBERG, *Akad. Stockholm* Bd. 23. 1890.

<sup>10)</sup> W. RITZ, *Phys. ZS.* Bd. 9, S. 521. 1908.

<sup>11)</sup> A. SOMMERFELD, *Ann. d. Phys.* Bd. 70, S. 32. 1923.

<sup>12)</sup> E. BACK, *ZS. f. Phys.* Bd. 15, S. 206. 1923.

zuwenden und die Zeemanterme zu analysieren<sup>1)</sup> und weiterhin in einer Formel zusammenzufassen, welche die Aufspaltungen aller „normalen“ Multipletterme umfaßt<sup>2)</sup>. Das theoretische Verständnis der magnetischen Aufspaltung, eng verbunden mit dem der Multiplettstruktur überhaupt, wurde ermöglicht durch SOMMERFELDS „innere Quantenzahlen“ und ihre Erkennung als Gesamtimpulsquanten des Atoms auf Grund der Intensitätsregeln des Zeemaneffekts (LANDÉ l. c.). Die von PAULI<sup>3)</sup> eingeführte Zuordnung einer zweiten Impulsquantenzahl zu jedem Elektron und ihre Deutung durch GOUDSMIT und UHLENBECK<sup>4)</sup> als Kreiselimpuls des Elektrons machte dann schließlich die „Anomalität“ des Effektes verständlich. Die allgemeine Systematik der Multipletts als Ausdruck des sukzessiven Atomaufbaus aus Elektronen wurde besonders von BOHR, STONER, RUSSEL, SAUNDERS und HUND ausgebildet und von GOUDSMIT auf den Zeemaneffekt angewendet. Zu vorläufigem Abschluß gelangte die Theorie der magnetischen Aufspaltung erst durch die neue Quantenmechanik, besonders nach Arbeiten von HEISENBERG, BORN, JORDAN, PAULI, DARWIN und FRENKEL durch DIRACS Wellenmechanik des Kreiselektrons.<sup>5)</sup>

## I. Magnetische Aufspaltung der Terme.

**2. Das Kreiselektron.** Die magnetische Aufspaltung der Spektrallinien ist so eng mit der bereits ohne äußeres Magnetfeld vorhandenen Multiplettstruktur verknüpft, daß eine Darstellung des Zeemaneffekts stets auf die feldlosen Eigenschaften der Linien und Liniengruppen zurückgreifen muß. Wir beginnen deshalb mit einer kurzen Angabe der Atomeigenschaften, die im besonderen zur Multiplettstruktur Anlaß geben. Und zwar soll an Stelle des schwierig zu handhabenden Apparats der neuen Quanten- und Wellenmechanik die in weitem Umfang ebenso brauchbare anschauliche Vorstellung punktförmiger Elektronen wie in BOHRs Atommodellen zugrunde gelegt werden, jedoch mit der GOUDSMIT-UHLENBECKschen Ergänzung, daß jedes Elektron ( $-\epsilon$ ) ein Kreisel mit dem mechanischen Drehmoment  $\frac{1}{2}$  Quantum („Elektronenspin“) und mit dem magnetischen Moment 1 Magneton ist:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Mechanisches Moment} \\ \text{Magnetisches Moment} \end{array} \right\} \begin{array}{l} S = \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \\ M_s = 1 \cdot \frac{(-\epsilon)}{2\mu c} \frac{\hbar}{2\pi} \end{array} \quad (1)$$

$$\frac{M_s}{S} = 2 \cdot \frac{(-\epsilon)}{2\mu c} \quad (1')$$

Die Vektoren  $\mathfrak{M}_s$  und  $\mathfrak{S}$  haben dabei wegen der negativen Ladung des Elektrons entgegengesetzte Richtung. Der Faktor 2 der letzten Formel ist doppelt so groß als bei dem Verhältnis zwischen magnetischem  $\mathfrak{M}_l$  und mechanischem Moment  $\mathfrak{L}$  einer auf einer Zentralbahn bewegten Punktladung:

$$\frac{M_l}{L} = \frac{(-\epsilon)}{2\mu c} \quad (1'')$$

In jenem Faktor 2 liegt die Quelle der „Anomalität“ des Zeemaneffekts. Natürlich kann im Rahmen der Modelltheorie keine weitere Erklärung für diese Eigenschaft des Kreiselektrons gegeben werden.

1) A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 231. 1921; Bd. 7, S. 398. 1921.

2) A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 189. 1923.

3) W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 765. 1925.

4) H. E. UHLENBECK u. S. GOUDSMIT, Naturwissensch. Bd. 13, S. 953. 1925.

5) P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. Bd. 117, S. 610. 1928.

Das einfachste Atommodell besteht aus einem einzigen Elektron, welches um den positiven Kern allein (H-Atom, He<sup>+</sup>-Ion, Li<sup>++</sup>-Ion) oder um einen von „abgeschlossenen“ Elektronenschalen umgebenen Kern läuft (Alkaliatom, Erdalkali<sup>+</sup>-Ion, Erd<sup>++</sup>-Ion). Abgeschlossen heißt die Elektronenschale dann, wenn die sie konstituierenden Elektronen sich sowohl in ihren Bahndrehimpulsen  $\mathfrak{L}$  wie in ihren Kreiselimpulsen  $\mathfrak{S}$  gegenseitig aufheben

$$\mathfrak{L} = \sum \mathfrak{L}_i = 0, \quad \mathfrak{S} = \sum \mathfrak{S}_i = 0,$$

so daß die Schale als Ganzes den resultierenden Drehimpuls  $\mathfrak{S} + \mathfrak{L} = 0$  besitzt. Aus abgeschlossenen Schalen aufgebaut sind die neutralen Edelgasatome, die Alkali<sup>+</sup>-Ionen, die Erdalkali<sup>++</sup>-Ionen usw., und zwar aus einer (He, Li<sup>+</sup>, ...) oder aus zwei (Ne, Na<sup>+</sup>, ...) oder aus drei (Ar, K<sup>+</sup>, ...) usw. solchen Schalen. Lagern sich beim Fortschreiten im periodischen System an die äußerste abgeschlossene Schale noch ein oder mehrere (Valenz-) Elektronen an, so liefern in dem so entstehenden Atom die abgeschlossenen Schalen keinen Beitrag zum Drehimpuls des Atoms; letzterer ist vielmehr der gleiche, als wenn jene hinzugekommenen Valenzelektronen allein vorhanden wären. Dasselbe gilt vom magnetischen Moment des Atoms; auch dieses ist nur den Valenzelektronen zu verdanken. Bei den für Zeemaneffekt und Multipllettstruktur verantwortlichen Eigenschaften des Atoms kann man dann oft von der Existenz der abgeschlossenen Schalen absehen.

Ein Elektron hat den in (1) angegebenen Kreiselimpuls (Spinimpuls)  $S$  mit der Quantenzahl  $s = \frac{1}{2}$ , der als Pfeil der Länge  $\frac{1}{2}$  parallel zur Kreiselachse dargestellt werde. Außerdem bewegt sich das Elektron auf einer Kurve mit dem zeitlich konstanten Bahndrehimpuls  $L$ . Deren Quantenzahl  $l$  ist verschiedener ganzzahliger Werte fähig;  $L$  wird durch einen Pfeil der Länge  $l$  senkrecht zur Bahnebene dargestellt. Entsprechend den Werten der Quantenzahl  $l$  unterscheidet

Tabelle 1.

Bahndrehimpuls $l$	Spinimpuls $s$
$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$	$s = \frac{1}{2}$
$S, P, D, F, G, \dots$	Dubletterme

man nach SOMMERFELD<sup>1)</sup> verschiedene Termtypen, wie in der letzten Zeile der Tabelle 1 angegeben. Dort ist auch die in der folgenden Ziffer zu erläuternde Tatsache vermerkt, daß ein Valenzelektron zu Dubletttermen Anlaß gibt.

**3. Dublettaufspaltung.** Die beiden durch den  $l$ - und  $s$ -Pfeil charakterisierten Drehimpulse des einen Valenzelektrons überlagern sich zu einem resultierenden Drehimpuls, der durch die Vektorsumme  $\mathfrak{j} = \mathfrak{s} + \mathfrak{l}$  dargestellt wird (Abb. 1). Der Impulssatz der Mechanik verlangt, daß der resultierende Drehimpuls  $\mathfrak{J} = \mathfrak{S} + \mathfrak{L}$  nach Größe und Richtung konstant bleibt, falls keine äußeren Kräfte auf das Elektron wirken. Sind innere Kräfte vorhanden, etwa eine magnetische Koppelungskraft, welche die Kreiselachse  $\mathfrak{S}$  und die Bahnachse  $\mathfrak{L}$  parallel (genauer antiparallel s. Ziff. 4) richten will, so tritt eine gemeinsame Präzession von  $\mathfrak{S}$  und  $\mathfrak{L}$  um die konstante  $\mathfrak{J}$ -Achse ein. Die Quantentheorie verlangt, daß zwischen der Umlaufzahl  $o_j$  dieser Präzession und der Koppelungsenergie  $E_j$  der Zusammenhang



Abb. 1.

$$E_j = 2\pi o_j \cdot J = o_j h j \tag{2}$$

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD, Münchener Ber. 1915, S. 425 u. 459; 1916, S. 131. Wir folgen hier der jetzt allgemein vereinbarten Normierung der Quantenzahlen, die freilich anschaulich insofern schwer faßbar ist, als für  $l = 0$  das Modell einen Zusammenstoß zwischen Elektron und Kern geben würde. Die Quantenmechanik überwindet diese Schwierigkeit.

besteht, wobei die Quantenzahl  $j$ , welche angibt, wie oft  $h/2\pi$  in  $J$  enthalten ist, nur bestimmter in ganzzahligen Schritten aufeinanderfolgender Werte fähig sein soll. Im vorliegenden Fall des einen Valenzelektrons hat  $j = l + \bar{s}$  nur zwei Werte, nämlich

$$j = |l + \frac{1}{2}| \quad \text{und} \quad j = |l - \frac{1}{2}|,$$

indem sich  $\bar{s}$  parallel oder antiparallel an  $l$  ansetzt (Abb. 2). Allgemein dagegen, bei größeren Werten von  $\bar{s}$ , ist  $j$  der Werte

$$j = l + s, \quad j = l + s - 1, \quad j = l + s - 2, \quad \dots, \quad j = |l - s|$$



Abb. 2.

fähig, s. Ziff. 10. Den zwei Werten  $j = l \pm \frac{1}{2}$  bei ein und demselben  $l$  entsprechen zwei Terme (Dubletterm). Eine Zusammenstellung der durch ein Valenzelektron erzeugten Dubletterme gibt Tabelle 2, in deren letzter Zeile die übliche Termbezeichnung angegeben ist, mit links oben angehängter 2 als Zeichen der Duplizität, und rechts unten angehängtem  $j$ -Wert [SOMMERFELDS „innere<sup>1)</sup> Quantenzahl“]. Der S-Term ( $l = 0$ ) der Dubletts ist einfach, weil  $j = |0 \pm \frac{1}{2}|$  nur den einen Wert  $\frac{1}{2}$  hat.

Tabelle 2. Dubletterme.

$s$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$l$	0	1	2	3
$j$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$	$\frac{7}{2}$ $\frac{5}{2}$
Term	$2S_{\frac{1}{2}}$	$2P_{\frac{3}{2}}$ $2P_{\frac{1}{2}}$	$2D_{\frac{5}{2}}$ $2D_{\frac{3}{2}}$	$2F_{\frac{7}{2}}$ $2F_{\frac{5}{2}}$

**4. Dublettabstand beim Wasserstoff.** Die relative Lage der beiden Terme eines Dubletts ist durch das Vorzeichen, ihr Abstand durch die Größe der magnetischen Koppelungsenergie  $E_j$  zwischen  $\mathfrak{S}$  und  $\mathfrak{L}$  bestimmt. Das Elektron, welches als Kreisel ein magnetisches Moment (1)

$$\mathfrak{M}_s = 2 \cdot \frac{-e\hbar}{4\pi\mu c} \cdot \bar{s} \quad \left(\text{mit } s = \frac{1}{2}\right) \quad (3)$$

besitzt, wird nun — so sagt die Modelltheorie — von einem scheinbaren inneren Magnetfeld  $\mathfrak{S}'$  angegriffen, das seinen Ursprung in der Bahngeschwindigkeit  $v$  des Elektrons im elektrischen Feld der positiven Zentralladung hat. Bewegt man sich nämlich mit einer konstanten Geschwindigkeit  $v$  durch ein elektrisches Feld  $\mathfrak{E}$  (gemessen in einem ruhenden Koordinatensystem), so wird man in einem mitbewegten System, abgesehen von einem etwas modifizierten elektrischen Feld, noch ein magnetisches Feld

$$\mathfrak{S}' = \frac{1}{c} [\mathfrak{E}, v] \quad (3')$$

messen. Dies wäre das an  $\mathfrak{M}_s$  angreifende Feld, wenn  $v$  nach Größe und Richtung konstant wäre. Man würde so die magnetische Koppelungsenergie  $-(\mathfrak{M}_s \mathfrak{S}') = -M_s \cdot H' \cos(\mathfrak{M}_s \mathfrak{S}')$  erhalten, die bei Parallelstellung von  $\mathfrak{M}_s$  und  $\mathfrak{S}'$  ihr stabiles Minimum annimmt. Da nun  $\mathfrak{M}_s$  wegen der negativen Elektronenladung antiparallel zu  $\mathfrak{S}$ ,  $\mathfrak{S}'$  dagegen parallel zum Bahnimpulsvektor  $\mathfrak{L}$  zeigt, gehört das stabile Minimum der Koppelungsenergie zur Antiparallelstellung von  $\mathfrak{S}$  und  $\mathfrak{L}$ . Alles dies würde aber nur bei konstantem  $v$  gelten, wo die Anwendung der relativistischen Formel (3') erlaubt ist. Eine genauere Diskussion für variables  $v$ , von THOMAS<sup>2)</sup> und FRENKEL<sup>3)</sup> durchgeführt, zeigt aber, daß man die

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD, A. d. Phys. Bd. 63, S. 221. 1920. Deutung als Gesamtimpuls bei A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 391. 1923. Einführung räumlich geneigter Bahnen und Vektormodell bei A. LANDÉ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 585. 1919.

<sup>2)</sup> L. H. THOMAS, Nature Bd. 107, S. 514. 1926.

<sup>3)</sup> J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 243. 1926.

Formel (3') für  $\mathfrak{H}'$  beibehalten darf, wenn man die zugehörige Koppelungsenergie nicht gleich  $-(\mathfrak{M}_s \mathfrak{H}')$ , sondern nur halb so groß ansetzt:

$$E_j = -\frac{1}{2} (\mathfrak{M}_s \mathfrak{H}'). \quad (4)$$

Betrachten wir nun den Fall, daß das Kreiselektron im Zentralfeld der Ladung  $+Z\varepsilon$  läuft, so ist

$$\mathfrak{C} = r \cdot \frac{Z\varepsilon}{r^3}, \quad \text{daher} \quad \mathfrak{H}' = \frac{1}{c} \frac{Z\varepsilon}{r^3} [r, v],$$

oder anders geschrieben

$$\mathfrak{H}' = \frac{Z\varepsilon}{\mu c r^3} [r, \mu v] = \frac{Z\varepsilon}{\mu c r^3} \frac{h}{2\pi} l, \quad (3'')$$

so daß man unter Benutzung von (3) und (3'') aus (4) erhält

$$E_j = + \frac{Z\varepsilon^2 h^2}{8\pi^2 \mu^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot s l \cdot \cos(\beta l) \quad \text{mit} \quad \left\{ \begin{array}{l} s = \frac{1}{2}, \\ l = 0, 1, 2, 3 \dots \end{array} \right\} \quad (4')$$

Da sich der Zentralabstand  $r$  des Elektrons auf seiner Bahn schnell ändert, ist statt  $1/r^3$  der Mittelwert  $(1/r^3)$  einzusetzen. Bei einer Keplerellipse mit der Hauptquantenzahl  $n$  und der azimutalen Quantenzahl  $l$  ist nun

$$\left( \frac{1}{r^3} \right) = \left( \frac{Z}{a_1 n l} \right)^3 \quad \text{mit} \quad a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu \varepsilon^2} = \text{H-Atomradius},$$

so daß man mit Einsetzung von  $s = \frac{1}{2}$  aus (4') erhält

$$E_j = \frac{4\pi^4 \mu \varepsilon^8}{c^2 h^4} \cdot \frac{Z^4}{l^2 n^3} \cos(\beta l) \quad (4'')$$

als Resultat der Modelltheorie. Die Quantenmechanik verlangt hierin<sup>1)</sup> die Ersetzung von  $l^2$  durch  $l(l+1)$ , so daß der Dublettastand  $\Delta\nu_j$  zwischen den beiden durch  $\cos(\beta l) = \pm 1$  charakterisierten Stellungen des Kreiselmoments gegen das Bahnmoment schließlich gleich

$$\Delta\nu_j = \frac{1}{h} \Delta E_j = \frac{8\pi^4 \mu \varepsilon^8}{c^2 h^5} \cdot \frac{Z^4}{l(l+1)n^3} = \text{Magnetisches Dublett} \quad (5)$$

wird. Diese Formel für den Dubletterabstand gilt also für den „wasserstoffähnlichen“ Fall des H-Atoms ( $Z=1$ ), He<sup>+</sup>-Ions ( $Z=2$ ) usw., ferner in weitem Umfang auch für die Röntgenterme.

Ganz ähnlich lautete SOMMERFELDS Formel für den relativistischen Abstand zwischen zwei Termen eines Punktelektrons mit den azimutalen Quantenzahlen  $l + \frac{1}{2}$  und  $l + \frac{3}{2}$ , nämlich

$$\Delta\nu_{\text{rel}} = \frac{8\pi^4 \mu \varepsilon^8}{c^2 h^5} \cdot \frac{Z^4}{(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2})n^3} = \text{Relativistisches Dublett}. \quad (5')$$

Die wirkliche Feinstruktur der wasserstoffähnlichen Terme baut sich dann aus magnetischen und relativistischen Bestandteilen auf, wie in Abb. 4a zu sehen<sup>2)</sup>: Ein Punktelektron würde die nach rechts gezeichneten Termniveaus  $s, p, d, f \dots$  mit den zu  $(l + \frac{1}{2})$  ( $l + \frac{3}{2}$ ) umgekehrt proportionalen Niveaudifferenzen geben. Das magnetische Moment des Kreiselektrons teilt jedes dieser Niveaus in zwei auf, wobei jedesmal ein von oben und ein von unten kommender Niveau-

<sup>1)</sup> W. HEISENBERG u. P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 263. 1926.

<sup>2)</sup> Diese Interpretation des H-Spektrums ist gleichzeitig von J. C. SLATER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 732. 1925 und von GOUDSMIT u. UHLENBECK, Physica Bd. 5, S. 266. 1925 gegeben worden.



zweig einander überdecken und in den Abständen proportional zu  $1:l(l+1)$  aufeinander folgen (Abb. 4a links).

Nach (4'') hat  $E_j$  sein stabiles Minimum mit  $\cos(\beta l) = -1$ , bei Antiparallelstellung von Kreisel- und Bahnimpulsachse. Das bedeutet, der energetisch tiefere Term ist der mit dem kleineren  $j$ -Wert. Eine entsprechende Regel ist auch bei den Spektraltermen mit 2, 3, ... Valenzelektronen erfüllt. Man spricht dann von regelrechter Termanordnung, im Gegensatz zu der bei einer größeren Zahl von Valenzelektronen bevorzugten „verkehrten“ Termordnung<sup>1)</sup>.

**5. Dubletttaabstand bei den Alkalien.** Bei den Alkaliatomen, den Erdalkaliionen usw. läuft das eine Valenzelektron nicht auf einer Keplerellipse, sondern beschreibt eine Tauchbahn<sup>2)</sup> (Abb. 3), auf deren äußerem Teil es unter der Wirkung der positiven Ladung  $Z_a = +1$  (Alkaliatom) bzw.  $Z_a = +2$  (Erdalkaliion) usw. steht, während die innere Bahnschleife unter der Wirkung einer wesentlich größeren Ladungszahl  $Z_i = Z - s_i$  steht.  $s_i$  gibt dabei die ungefähre Anzahl der Elektronen an, welche den Kern  $+Z\epsilon$  abschirmen. Die Erfahrung lehrt, daß  $s_i$  bei den  $P$ -Termbahnen ungefähr gleich 3,5 zu setzen ist, ähnlich wie bei den  $L$ -Röntgentermen. Da nun  $\Delta\nu_j$  in (5) mit der vierten Potenz von  $Z$  anwächst, ist für die  $\Delta\nu_j$  wesentlich nur der Wert  $Z_i^4$

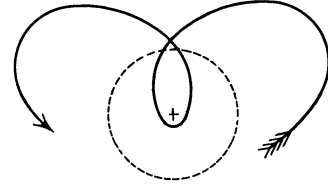


Abb. 3.

auf der inneren Bahnschleife maßgebend; andererseits ist die Zeit, die das Elektron auf der inneren Schleife verweilt, nur gleich  $Z_a^2 : Z_i^2$  mal der gesamten Umlaufzeit. Daher wird bei den Tauchbahnen der Dubletttaabstand nicht proportional  $Z^4$ , sondern proportional  $Z_a^2 \cdot Z_i^2$ , also annähernd gleich

$$\Delta\nu_j = \frac{8\pi^4 e^8}{c^2 h^5} \cdot \frac{Z_a^2 Z_i^2}{l(l+1)n^3} = \text{Magnetisches Dublett}^3) \quad (6)$$

als Gegenstück zu Formel (5) bei wasserstoff-ähnlichen Bahnen. Das Gegenstück zu dem relativistischen Dubletttaabstand (5') ist dagegen bei den Tauchbahnen völlig verändert, weil hier Kräfte ganz anderer Art mitspielen, die erst durch die neue Quantenmechanik in ihrem Wesen erkannt werden konnten, und zu viel größeren Abständen  $s - p - d - f$  führen als beim H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup> usw. Während also die zu einem  $n$  gehörenden Terme mit verschiedenem  $l$  und  $j$  beim  $H$  durch Überlagerung der magnetischen und der relativistischen Dubletttaabstände teilweise aufeinanderfallen (Abb. 4a), liegen bei den Alkaliatomen usw. die einzelnen magnetischen Dubletts ganz getrennt für sich (Abb. 4b).

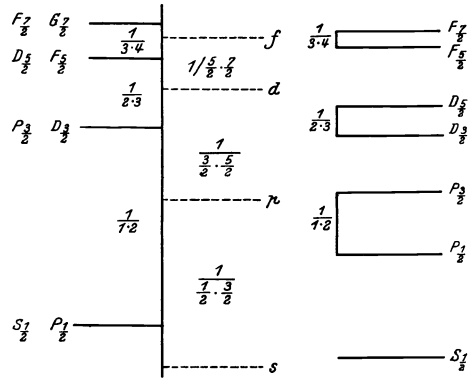


Abb. 4a.

Abb. 4b.

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 32. 1923; J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 28, S. 291. 1926.

<sup>2)</sup> Die Tauchbahnen wurden eingeführt durch E. SCHRÖDINGER, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 347. 1921.

<sup>3)</sup> A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 46. 1924. Bei den hochionisierten Atomen der ersten Zeile des periodischen Systems fanden MILLIKAN und BOWEN (Phys. Rev. Bd. 23, S. 764; Bd. 24, S. 209. 1924) das bedeutungsvolle Ergebnis, daß die Dubletttaabstände der mit  $Z^4$  proportionalen relativistischen Formel genügen.

**6. Normale Präzession des Bahnimpulses.** Nachdem soeben die Rolle des Kreiselektrons bei der Dublettaufspaltung  $\Delta\nu_j$  beschrieben war, kann jetzt auch die weitere Termzerlegung in einem äußeren Magnetfeld behandelt werden.

Ein Punktelektron der Ladung  $(-\epsilon)$  und der Masse  $\mu$  ohne Kreiselmoment laufe im Feld einer Zentralkraft. Senkrecht zu seiner Bahnebene sei der Bahndrehimpuls  $\mathfrak{L} = \mathfrak{l} \cdot \frac{h}{2\pi}$  als ein Vektor der Länge  $l$  aufgezeichnet. Wirkt keine äußere Kraft, so ist  $l$  nach Größe und Richtung konstant. Wird aber ein äußeres Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  angelegt, so führt  $\mathfrak{l}$  um  $\mathfrak{H}$  eine Präzessionsbewegung aus mit einer Umlaufszahl  $o_m$ , die sich folgendermaßen berechnet: Der im übrigen unveränderten Elektronenbahn werde eine Präzession  $o_m$  um die Richtung von  $\mathfrak{H}$  auferlegt. Infolge dieser Zusatzbewegung ist die auf das Elektron wirkende Zentrifugalkraft um die Corioliskraft  $4\pi[\mu v, v_m]$  vermehrt ( $v_m$  ist dabei als Vektor in der  $\mathfrak{H}$ -Richtung gedacht). Diese wird aber durch die LORENTZsche Kraft  $\frac{(-\epsilon)}{c} [v, \mathfrak{H}]$  dann gerade aufgehoben, wenn

$$4\pi\mu[v, v_m] = -\frac{(-\epsilon)}{c} [v, \mathfrak{H}],$$

d. h. wenn

$$v_m = \frac{\epsilon}{4\pi\mu c} \mathfrak{H} \quad (\text{Larmorpräzession}) \tag{7}$$

ist<sup>1)</sup>. Bei der durch  $v_m$  beschriebenen Präzessionsbewegung im äußeren Magnetfeld ist dann die Bahn im Gleichgewicht zwischen Zentrifugal- und Zentripetalkraft, wenn sie es ohne Präzession bei fehlendem Magnetfeld war.

Die mit der Präzession verbundene magnetische Zusatzenergie ist  $E_l = -(\mathfrak{M}_l \mathfrak{H})$ , wenn  $\mathfrak{M}_l$  das magnetische Moment der Umlaufsbahn bedeutet. Nun besteht aber zwischen mechanischem Drehimpuls  $\mathfrak{L}$  und magnetischem Moment  $\mathfrak{M}_l$  eines Punktelektrons das Verhältnis (1'')

$$\frac{\mathfrak{M}_l}{\mathfrak{L}} = \frac{(-\epsilon)}{2c} [r, v] : [r, \mu v] = \frac{(-\epsilon)}{2\mu c}. \tag{8}$$

Daher wird die magnetische Zusatzenergie

$$E_l = -(\mathfrak{M}_l \mathfrak{H}) = \frac{\epsilon}{2\mu c} (\mathfrak{L} \mathfrak{H}) = o_m h l \cos(\angle \mathfrak{L} \mathfrak{H}). \tag{9}$$

Die Quantentheorie verlangt nun, daß zwischen der Präzessionszahl  $o_m$  und der Zusatzenergie  $E_l$  im Magnetfeld der Zusammenhang

$$E_l = o_m h \cdot m_l \tag{10}$$

besteht, wobei die „magnetische Quantenzahl“  $m_l$  einer Reihe von Werten fähig sein soll, die in ganzzahligen Schritten aufeinander folgen. Vergleich von (9) und (10) führt zu SOMMERFELDS räumlicher Quantelung im Magnetfeld

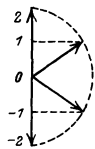


Abb. 5a.



Abb. 5b.

$$m_l = l \cdot \cos(\angle \mathfrak{L} \mathfrak{H}), \quad \text{d. h.} \quad m_l = l, l-1, \dots, -(l-1), -l. \tag{10'}$$

Is z. B.  $l=2$ , so sind die in Abb. 5a gezeichneten Stellungen des Vektors  $\mathfrak{l}$  im Magnetfeld erlaubt mit den Projektionen  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$  von  $l$  auf die Feldrichtung. Die zugehörigen magnetischen Zusatzenergien  $E_l$  sind dabei durch (10) gegeben. Die Betrachtungen dieser Ziffer gelten, wenn nur der Bahndrehimpuls  $L$  des Elektrons berücksichtigt wird.

<sup>1)</sup> J. LARMOR, Phil. Mag. Bd. 44, S. 503. 1897.

**7. Anomale Präzession des Kreiselimpulses.** Jetzt werde nur der Kreiselimpuls des Elektrons  $S = \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$  betrachtet. Zwischen ihm und seinem magnetischen Moment  $M_s$  besteht die Beziehung (1')

$$\frac{M_s}{\mathfrak{C}} = 2 \cdot \frac{(-e)}{2\mu c} \tag{11}$$

als Gegenstück zu dem normalen Verhältnis (8) beim Bahnimpuls. Die Folge ist, daß die Präzession von  $\mathfrak{C}$  um  $\mathfrak{H}$  mit der Umlaufzahl  $2 \cdot o_m$  stattfindet, und daß die magnetische Zusatzenergie den Wert

$$E_s = -\langle M_s, \mathfrak{H} \rangle = 2 \cdot \frac{e}{2\mu c} (\mathfrak{C}, \mathfrak{H}) = 2 \cdot o_m s \cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{H}) \tag{12}$$

besitzt. Die Quantentheorie fordert zwischen Zusatzenergie  $E_s$  und Präzessionszahl  $2o_m$  im Magnetfeld die Beziehung

$$E_s = 2o_m h \cdot m_s, \tag{13}$$

so daß die magnetische Quantenzahl  $m_s$  nach (12) (13) festgelegt ist durch

$$m_s = s \cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{H}) \quad \text{mit} \quad m_s = s, s - 1, \dots (-s). \tag{13'}$$

Bei einem Kreiselektron hat  $s$  den Wert  $\frac{1}{2}$ , so daß  $m_s$  nur der zwei Werte  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  fähig ist, die in Abb. 5 b gezeichnet sind. Die zugehörigen Energiewerte sind nach (13) gleich  $E_s = 2o_m h \cdot (\pm \frac{1}{2}) = \pm o_m h$ .

**8. Paschen-Back-Effekt der Dubletterme.** Ist nun die gegenseitige Koppelungsenergie zwischen  $\mathfrak{C}$  und  $\mathfrak{L}$  (nämlich die in Ziff. 4 beschriebene Energie  $E_j$ ) klein gegenüber  $E_l$  und  $E_s$  — dies ist durch genügend starkes äußeres Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  zu erreichen —, so stellt sich die Bahnachse für sich entsprechend  $m_l = l \cos(\mathfrak{l}, \mathfrak{H})$  und die Kreiselachse für sich entsprechend  $m_s = s \cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{H})$  gegen die Feldrichtung ein, und die gesamte Störungsenergie  $E_m$  im äußeren Magnetfeld ist

wobei 
$$\left. \begin{aligned} E_m &= E_l + E_s = o_m h (m_l + 2m_s), \\ m_l &= l, l - 1, \dots (-1) \quad \text{und} \quad m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}. \end{aligned} \right\} \tag{14}$$

Bei gegebenem  $l$  und bei  $s = \frac{1}{2}$  hat man also  $(2l + 1)$  verschiedene Stellungen von  $l$  und 2 Stellungen von  $s$  im Magnetfelde, die zu den in (14) gegebenen magnetischen Zusatztermen  $E$  führen. Wir haben dadurch die Verhältnisse in starkem Feld<sup>1)</sup>, den Paschen-Back-Effekt der Terme eines Elektrons (Alkaliatom, Erdalkalium usw.) beschrieben. Für  $l = 1$  ( $P$ -Term-Dublett) hat man z. B. folgende Paschen-Back-Terme

Tabelle 3. Für  $E_m : o_m h$ .

$m_l$	1		0		-1	
$m_s$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$m_l + 2m_s$	2	0	1	-1	0	-2

Die Koppelungsenergie  $E_j$  zwischen  $l$  und  $s$  ist in jedem Augenblick proportional zu  $\cos(\mathfrak{l}, \mathfrak{s})$

$$E_j = \omega h \cdot l s \cos(\mathfrak{l}, \mathfrak{s}),$$

<sup>1)</sup> W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 155. 1923.

vgl. (4'') für die Bedeutung des Faktors  $\omega$ . In starkem Feld ist für den nicht mehr konstanten  $\cos$  sein Mittelwert einzusetzen, der bei der beschriebenen selbständigen Präzession von  $l$  um  $\mathfrak{L}$  und von  $s$  um  $\mathfrak{S}$  den Wert

$$\overline{\cos(\mathfrak{s}l)} = \cos(l\mathfrak{L}) \cdot \cos(\mathfrak{s}\mathfrak{L}) = \frac{m_l}{l} \cdot \frac{m_s}{s}$$

besitzt, wie eine einfache geometrische Betrachtung zeigt. Es wird daher der Mittelwert

$$\overline{E_j} = \omega \hbar \cdot l s \cdot \overline{\cos(\mathfrak{s}l)} = \omega \hbar \cdot m_l \cdot m_s. \quad (14')$$

Die gesamte Zusatzenergie eines Terms in starkem Feld ist schließlich

$$E = \overline{E_j} + E_m = \omega \hbar \cdot m_l \cdot m_s + o_m \hbar \cdot (m_l + 2m_s). \quad (14'')$$

**9. Zeemaneffekt der Dubletterme.** Bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds führen  $\mathfrak{L}$  und  $\mathfrak{S}$  eine gemeinsame Präzession um ihre Resultante  $\mathfrak{R}$  aus, wie in Ziff. 3 beschrieben (ungestörte Bewegung). In einem schwachen äußeren Magnetfeld ist die magnetische Zusatzenergie  $E_m$  in erster Näherung gleich der Koppelungsenergie zwischen Feld und ungestörter Bewegung, d. h. gleich dem Mittelwert

$$E_m = \overline{E_l} + \overline{E_s} = -(\mathfrak{M}_l \mathfrak{L}) - (\mathfrak{M}_s \mathfrak{S}) = o_m \cdot \{l \cdot \overline{\cos(l\mathfrak{L})} + 2s \cdot \overline{\cos(\mathfrak{s}\mathfrak{L})}\},$$

letzteres wegen (9) und (12). Die ungestörte Bewegung wird dabei zu einer Präzession um  $\mathfrak{L}$  gezwungen, so daß also (Abb. 6)  $l$  und  $s$  um  $j$  präzessieren und gleichzeitig  $j$  langsam um  $\mathfrak{L}$  präzessiert. Dabei ist vorausgesetzt, daß  $\omega$  groß ist gegen  $o_m$ , was bei genügend schwachem äußeren Feld stets zu erreichen ist. Übrigens findet die Präzession von  $j$  um  $\mathfrak{L}$  nicht mit der Umlaufzahl  $o_m$  (wie es das normale Bahnmoment allein es verlangen würde) und auch nicht mit  $2o_m$  (wie das Kreiselmoment möchte) statt, sondern mit einer gleich näher zu bestimmenden mittleren Umlaufzahl statt.

Eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, daß bei der soeben beschriebenen zweifachen Präzessionsbewegung die Mittelwerte der Kosinus gleich

$$\overline{\cos(l\mathfrak{L})} = \cos(lj) \cdot \cos(j\mathfrak{L}), \quad \overline{\cos(\mathfrak{s}\mathfrak{L})} = \cos(\mathfrak{s}j) \cdot \cos(j\mathfrak{L})$$

sind. Daher wird unter Benutzung von  $j = l \cdot \cos(lj) + s \cdot \cos(\mathfrak{s}j)$

$$\begin{aligned} E_m &= o_m \hbar \cos(j\mathfrak{L}) \cdot \{l \cos(lj) + 2s \cos(\mathfrak{s}j)\} \\ &= o_m \hbar \cdot \cos(j\mathfrak{L}) \cdot j \left\{ 1 + \frac{s}{j} \cos(\mathfrak{s}j) \right\} \\ &= o_m \hbar \cdot j \cos(j\mathfrak{L}) \cdot \left\{ 1 + \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2j^2} \right\}, \\ &= o_m \hbar g' j \cos(j\mathfrak{L}), \end{aligned}$$

wenn der in  $\{ \}$  stehende Ausdruck kurz mit  $g'$  bezeichnet wird.  $o_m \cdot g'$  ist die zugehörige Präzessionszahl von  $j$  um  $\mathfrak{L}$ , als Kompromiß zwischen dem  $o_m$  von  $l$  und dem  $2o_m$  von  $s$ .

Dieses Ergebnis der Modelltheorie ist nun, wie einerseits die Erfahrung, andererseits die Quantenmechanik zeigt, insofern abzuändern, als der Aufspaltungsfaktor<sup>1)</sup> nicht den Wert  $g'$ , sondern den Wert

$$\text{besitzt}^2). \quad g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad \text{und} \quad E_m = o_m g \hbar j \cos(j\mathfrak{L}) \quad (15)$$

<sup>1)</sup> Die  $g$ -Formel wurde auf Grund der Messungen von H. GIESELER, Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 147. 1922 u. E. BACK, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 206. 1923 von A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 189. 1923 aufgestellt.

<sup>2)</sup> Begründung der  $g$ -Formel nach der Quantenmechanik durch W. HEISENBERG u. P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 557. 1926.

Die Quantentheorie verlangt zwischen Zusatzenergie  $E_m$  und Präzessionszahl  $o_m g$  im Magnetfeld die Beziehung

$$E_m = o_m g \cdot h \cdot m, \tag{16}$$

worin die „magnetische Quantenzahl“  $m$  nur einer Reihe von Werten fähig ist, die um ganze Zahlen differieren. Vergleich von (16) mit (15) führt dann zu der „räumlichen Quantelung“ im Magnetfeld

$$j \cos(i\xi) = m \quad \text{mit} \quad m = j, j - 1, \dots, -(j - 1), -j, \tag{17}$$

Die magnetische Aufspaltung der Dubletterme von Atomen mit einem Valenzelektron erhält man in dem Spezialfall

$$l = 0, 1, \dots; \quad s = \frac{1}{2}; \quad j = l \pm \frac{1}{2}.$$

Die Betrachtungen dieser Ziffer gelten aber ganz allgemein auch für mehrere Valenzelektronen, falls ihre Bahnimpulsvektoren  $\mathfrak{L}_1 \mathfrak{L}_2 \dots$  sich zu der konstanten Vektorsumme  $\mathfrak{L} = \sum \mathfrak{L}_i$  und ihre Kreiselimpulsvektoren  $\mathfrak{S}_1 \mathfrak{S}_2 \dots$  sich zu der konstanten Vektorsumme  $\mathfrak{S} = \sum \mathfrak{S}_i$  zusammensetzen, so daß das Gesamtimpulsmoment gleich der Vektorsumme  $\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \mathfrak{S}$  ist. Dieser Fall tritt ein bei „normalen“ Koppelungsverhältnissen, nämlich fester Koppelung der  $\mathfrak{L}_i$  untereinander, fester Koppelung der  $\mathfrak{S}_i$  untereinander, aber loser Koppelung der  $\mathfrak{S}_i$  mit den  $\mathfrak{L}_i$ .

Als Beispiel des Zeemaneffekts von Dublettermen werde das  $P$ -Termdublett  ${}^2P_{\frac{3}{2}}$  mit  $l = 1, s = \frac{1}{2}, j = \frac{3}{2}, g = \frac{4}{3}$  und  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$  mit  $l = 1, s = \frac{1}{2}, j = \frac{1}{2}, g = \frac{2}{3}$

genommen, dessen Werte  $E_m/o_m h$  in Tabelle 4 für die verschiedenen zulässigen  $m$ -Werte angeschrieben sind.

Tabelle 4. Für  $E_m : o_m h$ .

$m$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
${}^2P_{\frac{3}{2}}$	-2	$-\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	2
${}^2P_{\frac{1}{2}}$		$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	

Beim Übergang von schwachem zu starkem äußeren Feld gehen die 6 Werte von  $E_m/o_m h$  der Tabelle 4 in die 6 Werte der Tabelle 3 über. Wie dabei die Zuordnung der einzelnen Zeemanterme zu den einzelnen Paschen-Back-Termen ist, wird in Ziff. 17 auseinandergesetzt.

Die Kopplungsenergie zwischen  $\mathfrak{l}$  und  $\mathfrak{s}$  hat in fehlendem wie in schwachem Feld den konstanten Wert

$$E_j = \omega h \cdot l s \cdot \cos(\hat{s}\mathfrak{l}) = \omega h \cdot \frac{j^2 - s^2 - l^2}{2} = \omega h \cdot \gamma',$$

eine Beziehung, die nach der Quantenmechanik abzuändern ist in

$$E_j = \omega h \cdot \frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2} = \omega h \cdot \gamma \tag{18}$$

mit dem Intervallfaktor  $\gamma$ .

Für die gesamte Störungsenergie eines Multipletterms in schwachem Magnetfeld erhält man schließlich

$$E = E_j + \bar{E}_m = \omega h \cdot \gamma + o_m h \cdot m g \tag{18'}$$

als Gegenstück zu (14').

**10. Multiplettstruktur bei normaler Koppelung.** Bei den in der vorigen Ziffer erwähnten normalen Koppelungsverhältnissen setzen sich die als Vektoren gedachten Quantenimpulse  $\mathfrak{s} = \sum \mathfrak{s}_i$  und  $\mathfrak{l} = \sum \mathfrak{l}_i$  mehrerer Valenzelektronen zu dem gesamten Quantenimpuls  $\mathfrak{j} = \mathfrak{s} + \mathfrak{l}$  vektoriell zusammen

$$\mathfrak{j} = \mathfrak{s} + \mathfrak{l} = \sum \mathfrak{s}_i + \sum \mathfrak{l}_i.$$

Da die einzelnen  $s_i$  alle gleich  $\frac{1}{2}$  sind, kann die Quantenzahl  $s$  sowohl ganz- wie halbzahlig ausfallen, je nachdem ob eine gerade oder ungerade Anzahl von Valenz-

elektronen beteiligt ist.  $l$  dagegen ist ebenso wie die  $l_i$  nur ganzzahliger Werte fähig. Bei gegebenen  $l$  und  $s$  erhält man dann für  $j$  folgende Möglichkeiten:

$$j = l + s, l + s - 1, \dots |l - s|. \quad (19)$$

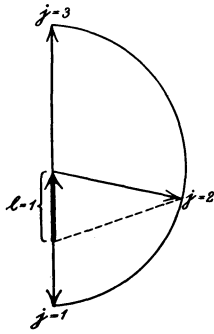


Abb. 7 a.

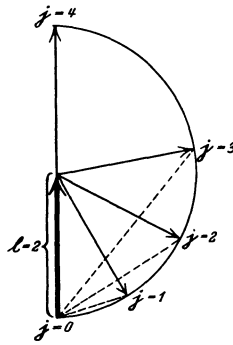


Abb. 7 b.

Die Anzahl dieser Möglichkeiten, die Multiplizität<sup>1)</sup> der durch  $l$  und  $s$  charakterisierten Termmannigfaltigkeit, ist gleich  $2s + 1$ , falls  $l \geq s$ , dagegen geringer bei  $l < s$ , wie an den beiden Beispielen Abb. 7 a ( $l = 1, s = 2, j = 3, 2, 1$ ) und Abb. 7 b ( $l = 2, s = 2, j = 4, 3, 2, 1, 0$ ) zu sehen ist. Eine Zusammenstellung der  $j$ -Werte bei den verschiedenen Multiplettermen gibt Tabelle 5 für verschiedene  $s$  und  $l$ . Für  $s = 0$  hat man je einen Singulett-

term, für  $s = \frac{1}{2}$  Dubletterme, für  $s = 1$  Tripletterme usw., die aber erst für  $l \geq s$  die volle Multiplizität  $2s + 1$  erreichen.

Tabelle 5. Werte von  $j$ .

	$j$				$j$		
$l = 0$	0	Singulett		$l = 0$	$\frac{1}{2}$	Dublett	
1	1	$s = 0$		1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$s = \frac{1}{2}$
2	2			2	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	
3	3			3	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	
$\Delta\nu$				$\frac{3}{2} : \frac{5}{2} : \frac{7}{2} : \frac{9}{2}$			
	$j$				$j$		
$l = 0$	1	Triplet		$l = 0$	$\frac{3}{2}$	Quartett	
1	0 1 2	$s = 1$		1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
2	1 2 3			2	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
3	2 3 4			3	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
$\Delta\nu$				$\frac{3}{2} : \frac{5}{2} : \frac{7}{2} : \frac{9}{2}$			
	$j$				$j$		
$l = 0$	2	Quintett		$l = 0$	$\frac{5}{2}$	Sextett	
1	1 2 3	$s = 2$		1	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
2	0 1 2 3			2	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
3	1 2 3 4			3	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
$\Delta\nu$				$\frac{3}{2} : \frac{5}{2} : \frac{7}{2} : \frac{9}{2} : \frac{11}{2}$			

Das Termintervall  $\Delta\nu_{jj'}$  zwischen zwei Termen eines Multipletts (gemeinsames  $s$  und  $l$ , aber verschiedenes  $j$ ) ist bei fehlendem äußeren Magnetfeld ( $o_m = 0, E_m = 0$ ) nach (18) gleich

$$\Delta\nu_{jj'} = \frac{E_j - E_{j'}}{h} \text{ proportional } j(j+1) - j'(j'+1) \text{ [Intervallregel}^2)]. \quad (20')$$

<sup>1)</sup> Die höheren Multiplizitäten wurden entdeckt durch M. A. CATALÁN, Phil. Trans. London A Bd. 223, S. 127. 1922 und auf Grund des Vektormodells geordnet durch A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 70, S. 32. 1923 und A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 189. 1923.

<sup>2)</sup> A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 189. 1923.

Für Nachbarterme eines Multipletts mit  $j' = j - 1$  wird daraus  $\Delta\nu_{j,j-1}$ , proportional  $2j$ , d. h. proportional dem größeren der beiden Nachbar- $j$ -Werte. Die Termintervalle verhalten sich also wie die in der letzten Zeile von Tabelle 5 angegebenen ganzen bzw. halbzahlig gebrochenen Zahlen. Wird ein schwaches Magnetfeld angelegt, so spaltet zwar jeder Term für sich auf, jedoch in 1. Näherung so, daß der „Schwerpunkt“ des Terms seine Lage beibehält. Erst bei stärkerem Magnetfeld tritt eine unsymmetrische Verzerrung des Aufspaltungsbildes ein, und die obige Intervallregel bleibt nicht einmal mehr für die Schwerpunkte der Terme erhalten.

**11. Magnetische Aufspaltung der Multipletterme.** Die magnetische Beeinflussung der Multipletterme ist nach (14'') und (18') zusammenfassend durch folgende Formeln für  $E = E_j + E_m$  gegeben:

$$\left. \begin{aligned} \text{in starkem Feld} \quad E &= \omega h \cdot m_l m_s + o_m h \cdot (m_l + 2m_s) \\ \text{mit} \quad m_l &= l, l-1, \dots -l \quad \text{und} \quad m_s = s, s-1, \dots -s, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{in schwachem Feld} \quad E &= \omega h \cdot \gamma + o_m h \cdot m g \\ \text{mit} \quad j &= l + s, l + s - 1, \dots |l - s| \quad \text{und} \quad m = j, j-1, \dots -j, \end{aligned} \right\} \quad (21')$$

worin  $g$  aus (15) und  $\gamma$  aus (18) zu entnehmen ist. Die  $g$ -Werte der in Tabelle 5 aufgeführten Terme sind in Tabelle 6 zusammengestellt<sup>1)</sup>. Für beliebiges mittleres Feld sind die Aufspaltungen, in Verallgemeinerung der Dublettformeln von SOMMERFELD<sup>2)</sup>, durch HEISENBERG, JORDAN und DARWIN<sup>3)</sup> gegeben worden.

Tabelle 6. Werte von  $g$ .

$l \setminus j$	0	1	2	3	4	5	6	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$j \setminus l$	
0	$\frac{0}{0}$							2							Dublett	0
1		1						$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$						$s = \frac{1}{2}$	1
2			1					$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$							2
3				1				$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$							3
4					1			$\frac{8}{9}$	$\frac{10}{9}$							4
0		2						2							Quartett	0
1	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$					$\frac{8}{3}$	$\frac{26}{15}$	$\frac{8}{5}$					$s = \frac{3}{2}$	1
2		$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$				0	$\frac{6}{5}$	$\frac{48}{35}$	$\frac{10}{7}$					2
3			$\frac{1}{2}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$			$\frac{2}{5}$	$\frac{36}{35}$	$\frac{78}{63}$	$\frac{4}{3}$					3
4				$\frac{3}{4}$	$\frac{21}{20}$	$\frac{6}{5}$		$\frac{4}{7}$	$\frac{62}{63}$	$\frac{116}{99}$	$\frac{14}{11}$					4
0			2												2	0
1		$\frac{5}{2}$	$\frac{11}{6}$	$\frac{5}{3}$				$\frac{12}{5}$	$\frac{66}{35}$	$\frac{12}{7}$					$s = \frac{5}{2}$	1
2	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{2}$			$\frac{10}{3}$	$\frac{28}{15}$	$\frac{58}{35}$	$\frac{100}{63}$	$\frac{14}{9}$				2
3		0	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{27}{20}$	$\frac{7}{5}$		$-\frac{2}{3}$	$\frac{16}{15}$	$\frac{46}{35}$	$\frac{88}{63}$	$\frac{142}{99}$	$\frac{16}{11}$			3
4			$\frac{1}{3}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{23}{20}$	$\frac{19}{15}$	$\frac{4}{3}$	0	$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$	$\frac{14}{11}$	$\frac{192}{143}$	$\frac{18}{13}$			4

**12. Intervallfaktor  $\gamma$ .** Der Faktor  $\gamma$  in  $E_j = \omega h \cdot l s \cdot \cos(\delta l) = \omega h \cdot \gamma$  beschreibt den relativen Abstand (Hebelarm) eines Multipletterms ( $l, s, j$ ) vom Schwerpunkt des ganzen Multipletts bei fehlendem Feld. Als Gewicht des

<sup>1)</sup>  $g = \frac{0}{0}$  bedeutet, daß es auf den Wert  $g$  hier nicht ankommt, da der betreffende Term mit  $j = 0$  nicht magnetisch aufgespalten wird.

<sup>2)</sup> A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 257. 1922.

<sup>3)</sup> C. G. DARWIN, Proc. Roy. Soc. Bd. 115, S. 1, 1927; W. HEISENBERG und P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 263. 1926.

Multipletterms ist dabei die Zahl  $(2j + 1)$  zu betrachten, welche angibt, in wieviel Zeemankomponenten ( $m = j, j - 1, \dots, -j$ ) der Term bei Anlegung eines Magnetfeldes aufspaltet. Der Schwerpunkt des Termmultipletts hat dann den Hebelarm 0:

$$\sum_j (2j + 1) \cdot \gamma_j = 0 \tag{22}$$

summiert über die verschiedenen  $j$  des Multipletts. Man überzeugt sich von dem Verschwinden der  $\sum_j$  an Hand der folgenden Tabelle 7 für Hebelarme  $\gamma$  der Multipletterme, die ein Gegenstück zu der  $g$ -Tabelle 6 bildet. Man erkennt in ihr die Intervallregel (20') für den Abstand  $\Delta\nu_{jj'}$  zweier Terme, speziell für zwei Nachbarterme  $j' = j + 1$  die Beziehung  $\Delta\nu_{j-1,j}$  proportional  $j$ .

Tabelle 7. Werte von  $\gamma$ .

$\Delta\nu = 2 : 4 : 6 : 8 : 10 : 12 :$								$3 : 5 : 7 : 9 : 11 : 13 : = \Delta\nu$								
$l \backslash j$	0	1	2	3	4	5	6	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$j \backslash l$	
0	0							0							0	
1		0						$-\frac{2}{2}$	$\frac{1}{2}$						1	
2			0						$-\frac{3}{2}$	$\frac{2}{2}$					2	
3				0						$-\frac{4}{2}$	$\frac{3}{2}$				3	
4					0						$-\frac{5}{2}$	$\frac{4}{2}$			4	
0		0							0						0	
1	$-\frac{4}{2}$	$-\frac{2}{2}$	$\frac{2}{2}$					$-\frac{5}{2}$	$-\frac{2}{2}$	$\frac{3}{2}$					1	
2		$-\frac{6}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{4}{2}$				$-\frac{9}{2}$	$-\frac{6}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{6}{2}$				2	
3			$-\frac{8}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$\frac{6}{2}$				$-\frac{13}{2}$	$-\frac{7}{2}$	$\frac{10}{2}$	$\frac{9}{2}$			3	
4				$-\frac{10}{2}$	$-\frac{7}{2}$	$\frac{8}{2}$				$-\frac{17}{2}$	$-\frac{9}{2}$	$\frac{12}{2}$	$\frac{11}{2}$		4	
0			0						0						0	
1		$-\frac{6}{2}$	$-\frac{2}{2}$	$\frac{4}{2}$					$-\frac{7}{2}$	$-\frac{2}{2}$	$\frac{5}{2}$				1	
2	$-\frac{13}{2}$	$-\frac{10}{2}$	$-\frac{6}{2}$	$\frac{0}{2}$	$\frac{8}{2}$			$-\frac{14}{2}$	$-\frac{11}{2}$	$-\frac{6}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{12}{2}$			2	
3		$-\frac{16}{2}$	$-\frac{12}{2}$	$-\frac{6}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{12}{2}$			$-\frac{20}{2}$	$-\frac{17}{2}$	$-\frac{10}{2}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{15}{2}$		3	
4			$-\frac{20}{2}$	$-\frac{14}{2}$	$-\frac{6}{2}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{16}{2}$			$-\frac{25}{2}$	$-\frac{20}{2}$	$-\frac{13}{2}$	$-\frac{4}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{20}{2}$	4
$l \backslash j$	0	1	2	3	4	5	6	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$j \backslash l$	
$\Delta\nu = 2 : 4 : 6 : 8 : 10 : 12 :$								$3 : 5 : 7 : 9 : 11 : 13 : = \Delta\nu$								

Der Proportionalitätsfaktor  $\omega$  in

$$\Delta\nu_{jj'} = \frac{E_{j'} - E_j}{h} = \omega \cdot \frac{j'(j' + 1) - j(j + 1)}{2} \tag{22'}$$

kann umgekehrt auch durch die gemessenen Intervalle  $\Delta\nu_{jj'}$  ausgedrückt werden: Ist speziell  $j' = l + s$  das maximale,  $j = |l - s|$  das minimale  $j$  des Termmultipletts,  $\Delta\nu_{jj'} = \Delta\nu$  seine ganze Spannweite, so ist nach (22')

$$\omega = \frac{\Delta\nu}{2sl + s} \quad \text{für } s \leq l, \quad \omega = \frac{\Delta\nu}{2sl + l} \quad \text{für } l \leq s.$$

**13. Anomale Koppelung.** Die bisher behandelte magnetische Aufspaltung der Multipletterme und schon die Multiplettstruktur ohne äußeres Feld ist nur dann vorhanden, wenn normale Koppelungsverhältnisse der Valenzelektronen vorliegen, die symbolisch durch

$$(\mathfrak{l}_1 + \mathfrak{l}_2 + \dots) + (\mathfrak{s}_1 + \mathfrak{s}_2 + \dots) = \mathfrak{l} + \mathfrak{s} = j \tag{23}$$



angedeutet sein mögen. Eine andere, zuerst von RUSSELL und SAUNDERS<sup>1)</sup> nachgewiesene und von F. HUND<sup>2)</sup> zur systematischen Ordnung der Spektral-  
terme herangezogene anomale Koppelungsmöglichkeit ist z. B. die folgende

$$(\tilde{s}_1 + l_1) + (\tilde{s}_2 + l_2) = j_1 + j_2 = j, \quad (23')$$

d. h.  $\tilde{s}_1$  ist mit  $l_1$  fest gekoppelt, ebenso  $\tilde{s}_2$  mit  $l_2$  usw., so daß  $j_1$  und  $j_2$  usw. zeitlich konstante zu quantelnde Impulsvektoren der einzelnen Elektronen darstellen, die erst nachträglich durch lockere Koppelung zum zeitlich konstanten Gesamtimpuls  $j$  zusammentreten. Eine andere anomale Koppelung wäre

$$[(l_1 + \tilde{s}_1) + \tilde{s}_2] + l_2 = [j_1 + \tilde{s}_2] + l_2 = j' + l_2 = j \quad (23'')$$

oder auch

$$[(l_1 + \tilde{s}_1) + l_2] + \tilde{s}_2 = [j_1 + l_2] + \tilde{s}_2 = j'' + \tilde{s}_2 = j \quad (23''')$$

u. a. m. Die  $g$ -Werte solcher durch anomale Koppelung aufgebaute Terme lassen sich nach GOUDSMIT und UHLENBECK<sup>3)</sup> leicht angeben, wenn man beachtet, daß der  $g$ -Wert von  $l$ -Impulsen allein gleich 1, der von  $\tilde{s}$ -Impulsen allein gleich 2 ist und daß der wirkliche  $g$ -Wert der „Schwerpunkt“ zwischen den verschiedenen  $g$  ist mit Hebelarmen, die den Projektionen der Impulsvektoren auf ihre Resultanten proportional sind. Z. B. erhält man bei normaler Koppelung (23) die gewöhnliche  $g$ -Formel (17) in der Gestalt

$$g = \frac{l \cos(l_1) + 2s \cos(\tilde{s}_1)}{j}, \quad (24)$$

wenn man nur, entsprechend der Quantenmechanik

$$\cos(l_1) = \frac{j^2 + l^2 - s^2}{2lj} \quad \text{durch} \quad \frac{j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)}{2lj}$$

usw. ersetzt. Bei der Koppelung (23') wird z. B.

$$\left. \begin{aligned} g &= \frac{g_1 j_1 \cos(j_1) + g_2 j_2 \cos(j_2)}{j} \\ g_1 &= \frac{l_1 \cos(l_1) + 2s_1 \cos(\tilde{s}_1)}{j_1} \quad \text{und} \quad g_2 = \frac{l_2 \cos(l_2) + 2s_2 \cos(\tilde{s}_2)}{j_2} \end{aligned} \right\} (24')$$

Bei der Koppelung (23'') hat man dagegen

$$\left. \begin{aligned} g &= \frac{g' j' \cos(j') + l_2 \cos(l_2)}{j} \\ g' &= \frac{g_1 j_1 \cos(j_1) + 2s_2 \cos(\tilde{s}_2)}{j'} \quad \text{und} \quad g_1 = \frac{l_1 \cos(l_1) + 2s_1 \cos(\tilde{s}_1)}{j_1} \end{aligned} \right\} (24'')$$

und bei der Koppelung (23''')

$$\left. \begin{aligned} g &= \frac{g'' j'' \cos(j'') + 2s_2 \cos(\tilde{s}_2)}{j} \\ g'' &= \frac{g_1 j_1 \cos(j_1) + l_2 \cos(l_2)}{j''} \quad \text{und} \quad g_1 = \frac{l_1 \cos(l_1) + 2s_1 \cos(\tilde{s}_1)}{j_1} \end{aligned} \right\} (24''')$$

Auf diese Weise kann man bei den verschiedensten Koppelungsverhältnissen die zugehörigen  $g$ -Formeln ableiten, wenigstens in den Fällen, wo die Koppelungsenergien in extremen Größenverhältnissen stehen, z. B. im Fall (23), wo die Koppelung zwischen den  $l_i$  und die zwischen den  $\tilde{s}_i$  extrem fest ist gegenüber der Koppelung zwischen  $\tilde{s}$  mit  $l$ , oder im Fall (23''), wo  $l_1$  mit  $\tilde{s}_1$  fest,  $l_1 + \tilde{s}_1 = j_1$  mit  $\tilde{s}_2$  viel schwächer,  $j_1 + \tilde{s}_2 = j'$  mit  $l_2$  noch sehr viel

<sup>1)</sup> H. N. RUSSELL u. F. A. SAUNDERS, *Astrophys. Journ.* Bd. 61, S. 38. 1925.

<sup>2)</sup> F. HUND, *ZS. f. Phys.* Bd. 34, S. 296. 1925.

<sup>3)</sup> S. GOUDSMIT u. G. E. UHLENBECK, *ZS. f. Phys.* Bd. 35, S. 618. 1925.

schwächer gekoppelt ist. Zwischen diesen extremen Koppelungsverhältnissen sind aber noch Zwischenfälle möglich, für die dann  $g$  nicht mehr durch solche rationalen Formeln wie (24) bis (24''') beherrscht ist. Oft kommt es vor, daß etwa bei niedriger Laufzahl  $n$  einer Termserie der eine extreme Fall, bei höherer Laufzahl der andere extreme Fall der Koppelung angenähert ist. Dann wird  $g$  von der Laufzahl  $n$  abhängig sein und mit wachsendem  $n$  von einem rationalen  $g$ -Wert zu einem anderen übergehen, zwischendurch „irrationale“  $g$ -Werte durchlaufen. Solche Verstöße gegen die PRESTONSche Regel ( $g$  von  $n$  unabhängig) und gegen die RUNGESche Regel ( $g$  rational) sind öfters beobachtet und auch theoretisch verfolgt worden. Experimentell ist natürlich eine strenge Unterscheidung zwischen einem rationalen und einem irrationalen  $g$  nicht möglich, sondern nur die Feststellung, ob  $g$  mehr oder weniger nahe einem rationalen Bruch mit kleinem Nenner liegt.

Auf die Paschen-Back-Terme bei anomaler Koppelung soll erst in Ziff. 22 eingegangen werden. Allgemein wird eine Verstärkung des äußeren Magnetfeldes zunächst die lockerste, dann die weniger lockeren inneratomaren Koppelungen überwinden und die entkoppelten Impulsvektoren jeden für sich im Feld räumlich quanteln und mit magnetischer Zusatzenergie auftreten lassen, die nach dem vorigen leicht auszurechnen sind.

## II. Magnetische Aufspaltung der Linien.

**14. Zeemaneffekt der Linien.** Nachdem die magnetische Aufspaltung der Terme behandelt worden ist, ergibt sich diejenige der Linien einfach aus dem Kombinationsprinzip<sup>1)</sup>, präzisiert durch Auswahl- und Polarisationsregeln, allgemeiner durch Intensitätsregeln.

Die Kombination von zwei durch das äußere Feld verschobenen Energieniveaus  $E$  und  $E'$  zu einer magnetisch verschobenen Spektrallinie geht nach dem Schema

$$\nu = \frac{E - E'}{h} = \frac{(E_0 + E) - (E'_0 + E')}{h} = \frac{E_0 - E'_0}{h} + \frac{E - E'}{h}$$

vor sich, wobei  $E_0/h$  und  $E'_0/h$  die ungestörten Spektraltermine,  $E$  und  $E'$  die Zusatzenergien sind, die von der inneren Koppelung ( $E_j$ ) und vom äußeren Magnetfeld ( $E_m$ ) herrühren. Während die erstere für die Lage der Multiplettlinie ohne äußeres Feld maßgebend ist, beschreibt die letztere die magnetische Aufspaltung der Linie: In schwachem Feld wird die Linie aufspalten in Komponenten, deren Abstand von der feldlosen Linie beschrieben ist durch

$$\Delta \nu = \frac{E_m - E'_m}{h} = o_m(mg - m'g') \quad \text{mit} \quad o_m = \frac{\epsilon H}{4\pi c \mu}. \quad (26)$$

Es können aber nicht beliebige magnetische Anfangsniveaus mit beliebigen Endniveaus kombinieren, vielmehr gilt folgende Auswahlregel:

Erlaubt sind nur Übergänge, bei denen die magnetische Quantenzahl  $m$  um 0 oder  $\pm 1$  springt. Für die Polarisation sind folgende Regeln maßgebend:

a) Der Übergang  $m \rightarrow m$  führt zu einer Lichtemission von solcher Polarisation, als stamme sie von einer parallel zum Magnetfeld schwingenden Ladung ( $-\epsilon$ ) her. Bei zum Feld senkrechter („transversaler“) Beobachtungsrichtung wird man demnach einen parallel  $\xi$  schwingenden elektrischen Lichtvektor

<sup>1)</sup> Das Kombinationsprinzip zur Analyse der Zeemantypen wurde zuerst versucht durch T. VAN LOHUIZEN, Amsterd. Akad. Mai 1919. Die Analyse gelang durch Hinzuziehung der Auswahl- und Polarisationsregel für  $m$  bei A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 231. 1921.

sehen ( $\pi$ -Komponente). In der zum Feld parallelen („longitudinalen“) Richtung wird dagegen kein Licht zu sehen sein.

b) Der Übergang  $m \rightarrow m - 1$  führt zu einer Lichtemission von solcher Polarisation, als stamme sie von einer in der Ebene senkrecht zu  $\xi$  zirkular umlaufenden Ladung ( $-\epsilon$ ) von solcher Umlaufsrchtung, daß der mechanische Drehimpulsvektor der zirkulierenden Masse  $\mu$  in Richtung von  $\xi$  zeigt (und durch klassische Strahlungsdämpfung langsam kleiner werden würde). Bei transversaler Beobachtung sieht man von dieser zirkulierenden Ladung ( $-\epsilon$ ) nur einen senkrecht zu  $\xi$  schwingenden elektrischen Lichtvektor ( $\sigma$ -Komponente). Longitudinal wird man dagegen einen elektrischen Lichtvektor sehen, der in entgegengesetzter Richtung zirkuliert, als jene negative Ladung ( $-\epsilon$ ). Entsprechendes gilt für den Übergang  $m \rightarrow m + 1$ , nur mit entgegengesetzter Umlaufsrchtung.

Wir haben hier bereits Gebrauch gemacht von der „Methode des klassischen Ersatzstrahlers“ als Repräsentanten der in Wirklichkeit quantenhaften Lichtemission (RUBINOWICZ), einer Methode, die ihre Verschärfung in dem BOHRschen Korrespondenzprinzip und weiterhin in den exakten Intensitätsregeln der Quantenmechanik findet (s. Ziff. 15).

Für die transversale Beobachtung sagt obige Auswahl- und Polarisationsregel einfach folgendes aus:

Der Übergang  $m \rightarrow m$  gibt eine  $\pi$ -Komponente, der Übergang  $m \rightarrow m - 1$  eine  $\sigma$ -Komponente, ebenso der Übergang  $m \rightarrow m + 1$ . Die Lage dieser Komponenten relativ zur feldlosen Linie ist dann gegeben durch die Differenz  $\Delta\nu = o_m(mg - m'g')$ . In der folgenden Tabelle 8 für die Zeeman-

Tabelle 8. Linienaufspaltung.

$  \begin{array}{c}  {}^2S_{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{ccc} & -1 & 1 \\ & \swarrow \downarrow \searrow & \\ -\frac{6}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{6}{3} \end{array} \\  {}^2P_{\frac{3}{2}} \\  {}^2S_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}} = \frac{\pm(1) \mathbf{3} \mathbf{5}}{3}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  {}^2S_{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{ccc} & -1 & 1 \\ & \swarrow \downarrow \searrow & \\ -\frac{1}{3} & & \frac{1}{3} \end{array} \\  {}^2P_{\frac{1}{2}} \\  {}^2S_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{1}{2}} = \frac{\pm(2) \mathbf{4}}{3}  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  {}^2P_{\frac{3}{2}} \quad \begin{array}{cccc} -\frac{6}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{6}{3} \\ & \swarrow \downarrow \searrow & \swarrow \downarrow \searrow & \\ -\frac{6}{5} & -\frac{2}{5} & \frac{2}{5} & \frac{6}{5} \end{array} \\  {}^2D_{\frac{3}{2}} \\  {}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{\frac{3}{2}} = \frac{\pm(4) \mathbf{(12)} \mathbf{8} \mathbf{16} \mathbf{24}}{15}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  {}^2P_{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{ccc} & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ & \swarrow \downarrow \searrow & \\ -\frac{1}{3} & -\frac{2}{5} & \frac{2}{5} & \frac{6}{5} \end{array} \\  {}^2D_{\frac{3}{2}} \\  {}^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2S_{\frac{3}{2}} = \frac{\pm(1) \mathbf{11} \mathbf{13}}{15}  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  {}^2P_{\frac{3}{2}} \quad \begin{array}{cccc} -\frac{6}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{6}{3} \\ & \swarrow \downarrow \searrow & \swarrow \downarrow \searrow & \\ -\frac{1}{5} & -\frac{9}{5} & -\frac{3}{5} & \frac{3}{5} & \frac{9}{5} & \frac{1}{5} \end{array} \\  {}^2D_{\frac{5}{2}} \\  {}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{\frac{5}{2}} = \frac{\pm(1) \mathbf{(3)} \mathbf{15} \mathbf{17} \mathbf{19} \mathbf{21}}{15}  \end{array}  $	

aufspaltung der Dublettermkombinationen  ${}^2S_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$ ,  ${}^2S_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{1}{2}}$  usw. stehen jeweilig in der ersten Zeile die möglichen Werte von  $mg$  des Anfangsterms, in der zweiten Zeile die des Endterms (siehe Tab. 4) in solcher Anordnung, daß einem senkrechten Verbindungspfeil die Kombination  $m \rightarrow m$  ( $\pi$ -Komponente), einem schrägen Verbindungspfeil die Kombination  $m \rightarrow m + 1$  bzw.  $m \rightarrow m - 1$  ( $\sigma$ -Komponente) entspricht. In der dritten Zeile sind die sich ergebenden Differenzen  $mg - m'g'$  angegeben. Die  $\pi$ -Komponenten sind eingeklammert,

und die jeweilig intensivste  $\pi$ - und  $\sigma$ -Komponente ist durch Fettdruck hervorgehoben. In der zugehörigen Abb. 8 der Zeemantypen sind die  $\pi$ -Komponenten nach oben, die  $\sigma$ -Komponenten nach unten gezeichnet, die Länge der Striche deutet die relative Intensität an. Die Intensitäten sind nämlich durch folgende qualitative (in Ziff. 14 zu verschärfende) Regel beherrscht:

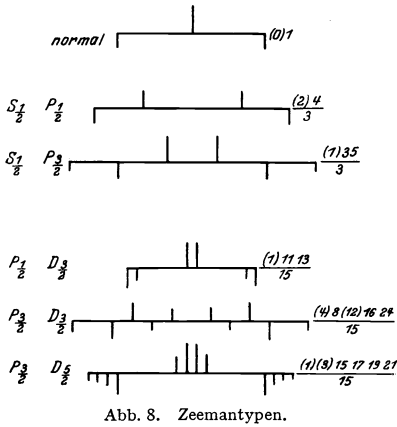


Abb. 8. Zeemantypen.

Intensitätsregel. 1. Bei der Kombination von zwei Termen, welche verschiedene Gesamtquantenzahl  $j$  besitzen, sind diejenigen  $\pi$ -Komponenten die stärksten, welche durch senkrechte Pfeile in der Mitte der Tab. 8 zustande kommen, und diejenigen  $\sigma$ -Komponenten sind die stärksten, welche den schrägen Pfeilen am Rande des Pfeilschemas entsprechen. 2. Bei der Kombination von zwei Termen mit gleichem  $j$  ist das Wort „stärksten“ durch „schwächsten“ zu ersetzen, speziell haben dann die  $\pi$ -Komponenten des Übergangs  $m = 0 \rightarrow m = 0$  die Intensität Null.

In starkem Feld erfahren die in dieser Ziffer bisher angeführten Regeln insofern eine Änderung, als bei normaler Koppelung (23) die Kombination zweier Terme unter Konstanthaltung von  $m_s$  geschieht, so daß also nur  $m_l$  für einen Quantensprung zur Verfügung steht. Die oben für die  $m$ -Sprünge angeführten Auswahl-, Polarisations- und Intensitätsregeln des Zeemaneffekts sind dann wörtlich auf  $m_l$  zu übertragen, um die entsprechenden Regeln beim extremen Paschen-Back-Effekt zu erhalten.

**15. Intensitäten nach dem Korrespondenzprinzip.** Zur Ableitung quantitativ verschärfte Intensitätsregeln beim Zeemaneffekt der Linien bedienen wir uns<sup>1)</sup> zur Abkürzung des Vergleichs mit klassischen Ersatzstrahlern, welche dieselben Energie- und Drehimpulsmengen ausstrahlen wie der wirkliche Quantenübergang. Wir betrachten zwei Sonderfälle:

1.  $j \rightarrow j \pm 1$ . Kombinieren zwei Terme, deren Gesamtimpulsquantenzahlen  $j$  sich um 1 unterscheiden, so wird bei der Ausstrahlung der Drehimpuls um die  $j$ -Achse um  $h/2\pi$  geändert. Der klassische Ersatz für diesen Vorgang ist die kontinuierliche Impulsausstrahlung eines Elektrons, welches in der zur  $j$ -Achse senkrechten Ebene zirkuliert. Im äußeren Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  wird gleichzeitig eine Präzession der Bahnebene um  $\mathfrak{H}$  stattfinden unter Konstanthaltung des Winkels  $\vartheta = (j\mathfrak{H})$ . Wir denken uns die Bewegung des Ersatzelektrons in Komponenten zerlegt, eine lineare Komponente parallel  $\mathfrak{H}$ , eine elliptisch schwingende Komponente in der zu  $\mathfrak{H}$  senkrechten Ebene. Ist  $A$  die Amplitude (der Radius) der Elektronenkreisbahn, so hat ihre lineare Komponente parallel  $\mathfrak{H}$  die Amplitude  $A \cdot \sin \vartheta$ . Die Projektion in der zu  $\mathfrak{H}$  senkrechten Ebene läßt sich ferner auffassen als Superposition einer Kreisschwingung mit dem Radius  $\frac{A}{\sqrt{2}} (1 + \cos \vartheta)$  und einer entgegengesetzt rotierenden Kreisschwingung vom Radius  $\frac{A}{\sqrt{2}} (1 - \cos \vartheta)$ .

Der linearen Schwingungskomponente  $A \sin \vartheta$  parallel  $\mathfrak{H}$  korrespondiert nun ein Quantensprung  $m \rightarrow m$ , bei dem ja ebenfalls der Drehimpuls um die

<sup>1)</sup> A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 231. 1921; A. SOMMERFELD und W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 131. 1922.

§-Richtung nicht geändert wird. Das beim Quantensprung  $m \rightarrow m$  emittierte Licht hat dann dieselbe Beschaffenheit wie das eines linear parallel § mit der Amplitude  $A \sin \vartheta$  schwingenden Elektrons; z. B. bei transversaler Beobachtung wird man eine Intensität  $J_0$  proportional  $A^2 \sin^2 \vartheta$  finden, wo  $\vartheta$  ein gewisser Mittelwert zwischen dem  $\vartheta$  des Anfangs- und des Endzustands ist.

Der kreisförmigen Schwingungskomponente vom Radius  $\frac{A}{\sqrt{2}}(1 + \cos \vartheta)$  in der zu § senkrechten Ebene korrespondiert ein Quantensprung, bei dem  $m$  sich im selben Sinn ändert wie  $j$  [da für  $m = +j$  die andere Kreisschwingung die Amplitude  $\frac{A}{\sqrt{2}}(1 - \cos \vartheta) = \frac{A}{\sqrt{2}}\left(1 - \frac{m}{j}\right) = 0$  besitzt]. Die Lichtemission bei einem solchen  $m$ -Sprung hat dann dieselbe Beschaffenheit wie die eines zirkular in der zu § senkrechten Ebene mit dem Radius  $\frac{A}{\sqrt{2}}(1 + \cos \vartheta)$  umlaufenden Elektrons; z. B. bei transversaler Beobachtung wird man eine Intensität  $J_+$  proportional  $\frac{A^2}{2}(1 + \cos \vartheta)^2$  finden, wo  $\vartheta$  ein gewisser Mittelwert zwischen dem  $\vartheta$  des Anfangs- und Endzustands ist. Ändert sich dagegen  $m$  in entgegengesetzter Richtung wie  $j$ , so wird man ihr die andere Kreisschwingung mit der Amplitude  $\frac{A}{\sqrt{2}}(1 - \cos \vartheta)$  zuordnen [da für  $m = -j$  die erstere Kreisschwingung verschwindet], und man wird z. B. bei transversaler Beobachtung die Intensität  $J_-$  proportional  $\frac{A^2}{2}(1 - \cos \vartheta)^2$  finden. Zusammenfassend gibt also die transversale Beobachtung, wenn  $j$  sich um 1 ändert,

$$J_+ : J_0 : J_- = \frac{1}{2}(1 + \cos \vartheta)^2 : \sin^2 \vartheta : \frac{1}{2}(1 - \cos \vartheta)^2. \quad (27)$$

2.  $j \rightarrow j$ . Ähnlich ist die Überlegung für eine Linie, bei deren Termkombination sich  $j$  um Null ändert. Der klassische Ersatzstrahler ist hier ein Elektron, welches linear in der  $j$ -Richtung schwingt, also ebenfalls keinen Drehimpuls um  $j$  emittiert. Seine Komponente parallel § mit der Amplitude  $B \cos \vartheta$  gibt, transversal beobachtet, die Intensität  $J_0$  proportional  $B^2 \cos^2 \vartheta$  und korrespondiert dem Übergang  $m \rightarrow m$ . Seine Komponente auf die zu § senkrechte Ebene ist eine Schwingung der Amplitude  $B \sin \vartheta$ , die sich aus zwei entgegengesetzten Kreisschwingungen mit den Radien  $\frac{B}{\sqrt{2}} \sin \vartheta$  superponieren läßt; bei transversaler Beobachtung sind deren Intensitäten  $J_+$  und  $J_-$  proportional  $\frac{B^2}{2} \sin^2 \vartheta$ . Sie korrespondieren den Quantensprüngen  $m \rightarrow m \pm 1$ , bei denen ja ebenfalls Drehimpuls um § emittiert wird. Man erhält somit bei transversaler Beobachtung, wenn  $j$  sich um 0 ändert

$$J_+ : J_0 : J_- = \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta : \cos^2 \vartheta : \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta. \quad (28)$$

$\vartheta$  ist wieder ein zwischen Anfangs- und Endneigung (§§) liegender Winkel. Die Verschärfung dieser Intensitätsregeln gibt erst die Quantenmechanik, deren Resultat man in der folgenden Ziffer findet.

**16. Exakte Intensitätsformeln.** Ohne hier auf ihre Ableitung einzugehen, sollen jetzt die „rationalen“ Intensitätsformeln wiedergegeben werden, die zunächst auf induktivem Wege von HÖNL, GOUDSMIT, KRONIG, ORNSTEIN und BURGER<sup>1)</sup> erschlossen und von den letzteren und deren Mitarbeitern experimentell

<sup>1)</sup> H. HÖNL, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 340. 1925; S. GOUDSMIT u. R. KRONIG, Naturwissensch. Bd. 13, S. 90. 1925; L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ebenda Bd. 28, S. 135. 1924; Bd. 29, S. 241. 1924.

belegt worden sind. Ihre Begründung durch die Quantenmechanik mit Einschluß mittlerer Felder verdankt man HEISENBERG, BORN und JORDAN<sup>1)</sup>. Sie lauten für den

$$\left. \begin{aligned} \text{Übergang} \quad & j \rightarrow j + 1, \quad m \rightarrow m + 1, \quad m, \quad m - 1 \\ J_+ : J_0 : J_- = & \frac{1}{2}(j + m + 2)(j + m + 1) : (j + 1)^2 - m^2 : \frac{1}{2}(j - m + 2)(j - m + 1), \end{aligned} \right\} (29)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Übergang} \quad & j \rightarrow j, \quad m \rightarrow m + 1, \quad m, \quad m - 1 \\ J_+ : J_0 : J_- = & \frac{1}{2}[j(j + 1) - m(m + 1)] : m^2 : \frac{1}{2}[j(j + 1) - m(m - 1)] \end{aligned} \right\} (30)$$

und gehen asymptotisch für große  $m$  und  $j$  in (27) (28) über, da asymptotisch  $\cos \vartheta = m/j$  und  $\sin^2 \vartheta = (j^2 - m^2)/j^2$  ist.

Bei starkem Feld übernimmt  $l$  die Rolle von  $j$  und  $m_l$  die Rolle von  $m$ , falls es sich um normale Koppelungsverhältnisse (23) handelt.

### III. Paschen-Back-Effekt.

**17. g-Summenregel.** In schwachem Feld ist der Gesamtdrehimpuls  $J$  des Atoms konstant und durch die Quantenzahl  $j$  repräsentiert, vektoriell zusammengesetzt aus  $l$  und  $\bar{s}$ . In starkem Feld ist dagegen  $J$  nicht mehr konstant und nicht mehr gequantelt, da  $l$  für sich und  $\bar{s}$  für sich im Magnetfeld mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_l$  und  $m_s$  eingestellt werden. Sowohl in schwachem wie in starkem Feld bleibt dagegen  $m$  eine konstante Quantenzahl, deren Bedeutung von

$$m = j \cos(i\zeta) \quad \text{in} \quad m = m_l + m_s = l \cos(l\zeta) + s \cos(\bar{s}\zeta)$$

übergeht; gleichzeitig wird die magnetische Zusatzenergie von

$$E = o_m mg \quad \text{in} \quad E = o_m (m_l + 2m_s)$$

umgewandelt. Die Frage ist, welcher Wert  $m_l + 2m_s$  bei der Feldzunahme aus einem bestimmten  $mg$  hervorgeht. Zur Beantwortung hilft folgende wichtige, von PAULI gefundene<sup>2)</sup>

**g-Summenregel:** Bei der magnetischen Aufspaltung der verschiedenen Terme eines Termmultipletts (gleiches  $l$  und  $s$ , verschiedenes  $j$ ) ist die Summe der magnetischen Zusatzenergien, die zu einem bestimmten  $m$  gehören, in schwachem Feld ebenso groß wie in starkem:

$$m \sum g = \sum (m_l + 2m_s). \tag{31}$$

Wir erläutern diese Regel an dem  $P$ -Term-Dublett. In der Tabelle 8a sind die einzelnen Werte von  $mg$  (Tab. 4) und die aus ihnen in starkem Feld entstehenden ( $\rightarrow$ ) Werte  $m_l + 2m_s$  (Tab. 3) angeschrieben, in der ersten Zeile

Tabelle 8a.  $mg \rightarrow m_l + 2m_s$ .

${}^2P_{3/2}$	$-2 \rightarrow -2$	$-\frac{2}{3} \rightarrow 0$	$\frac{2}{3} \rightarrow 1$	$2 \rightarrow 2$
${}^2P_{1/2}$		$-\frac{1}{3} \rightarrow -1$	$\frac{1}{3} \rightarrow 0$	
$\Sigma$	$-2 \rightarrow -2$	$-1 \rightarrow -1$	$1 \rightarrow 1$	$2 \rightarrow 2$

für den Term  ${}^2P_{3/2}$ , in der zweiten Zeile für  ${}^2P_{1/2}$ . Dabei sind die Aufspaltungsterme mit gleichem  $m$  untereinander gestellt. In der dritten Zeile sind die Summen der darüberstehenden Werte gebildet, und man erkennt die Permanenz dieser Summen beim Übergang von schwachem zu starkem Feld.

<sup>1)</sup> M. BORN, W. HEISENBERG und P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 35 S. 557. 1926.

<sup>2)</sup> W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 155. 1923.

Nach der  $g$ -Summenregel wären auch noch folgende Umwandlungen der Zeeman- in Paschen-Back-Terme möglich (Tab. 8b):

Tabelle 8b.  $mg \rightarrow m_l + 2m_s$ .

${}^2P_{\frac{3}{2}}$	$-2 \rightarrow -2$	$-\frac{2}{3} \rightarrow -1$	$\frac{2}{3} \rightarrow 0$	$2 \rightarrow 2$
${}^2P_{\frac{1}{2}}$		$-\frac{1}{3} \rightarrow 0$	$\frac{1}{3} \rightarrow 1$	
$\Sigma$	$-2 \rightarrow -2$	$-1 \rightarrow -1$	$1 \rightarrow 1$	$2 \rightarrow 2$

Tabelle 8a gilt nach PAULIS modellmaiger Begründung<sup>1)</sup> bei „regelrechter“ Termreihenfolge (Schluß von Ziff. 4), Tabelle 8b bei „verkehrter“ Reihenfolge von  ${}^2P_{\frac{3}{2}}$  und  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ . Abgesehen von dieser Zweideutigkeit sind durch die Zeemanterme eines Multipletts auch die ihnen entspringenden Paschen-Back-Terme bestimmt; umgekehrt kann aus dem Schema der Paschen-Back-Terme mit Hilfe der Summenregel das Schema der Zeemanterme eindeutig abgeleitet werden, jedenfalls in dem soeben betrachteten Fall normaler Koppelung. Bei anomalen Koppelungsverhältnissen können, wie in der nächsten Ziffer zu zeigen, wenigstens Teilaussagen über die zu erwartenden Zeemanterme in schwachem Feld abgeleitet werden.

Tabelle 9 gibt eine Zusammenstellung der magnetischen Termverwandlungen für normale Singulett-, Dublett- und Tripletterme bei regelrechter Termordnung. Aus ihnen erhält man ohne weiteres die entsprechenden Tabellen für verkehrte Termordnung nach dem Muster des Übergangs von Tabelle 8a zu 8b.

Tabelle 9.  $mg \rightarrow m_l + 2m_s$ .

${}^1S_0$			$0 \rightarrow 0$		
${}^1P_1$		$-1 \rightarrow -1$	$0 \rightarrow 0$	$1 \rightarrow 1$	
${}^1D_2$	$-2 \rightarrow -2$	$-1 \rightarrow -1$	$0 \rightarrow 0$	$1 \rightarrow 1$	$2 \rightarrow 2$

${}^2S_{\frac{1}{2}}$			$-1 \rightarrow -1$	$1 \rightarrow 1$		
${}^2P_{\frac{3}{2}}$		$-2 \rightarrow -2$	$-\frac{2}{3} \rightarrow 0$	$\frac{2}{3} \rightarrow 1$	$2 \rightarrow 2$	<sup>e</sup>
${}^2P_{\frac{1}{2}}$			$-\frac{1}{3} \rightarrow -1$	$\frac{1}{3} \rightarrow 0$		
${}^2D_{\frac{5}{2}}$	$-3 \rightarrow -3$	$-\frac{3}{5} \rightarrow -1$	$-\frac{3}{5} \rightarrow 0$	$\frac{3}{5} \rightarrow 1$	$\frac{3}{5} \rightarrow 2$	$3 \rightarrow 3$
${}^2D_{\frac{3}{2}}$		$-\frac{3}{5} \rightarrow -2$	$-\frac{2}{5} \rightarrow -1$	$\frac{2}{5} \rightarrow 0$	$\frac{6}{5} \rightarrow 1$	

${}^3S_1$			$-2 \rightarrow -2$	$0 \rightarrow 0$	$2 \rightarrow 2$	
${}^3P_2$		$-3 \rightarrow -3$	$-\frac{3}{2} \rightarrow -1$	$0 \rightarrow 1$	$\frac{3}{2} \rightarrow 2$	$3 \rightarrow 3$
${}^3P_1$			$-\frac{3}{2} \rightarrow -2$	$0 \rightarrow 0$	$\frac{3}{2} \rightarrow 1$	
${}^3P_0$				$0 \rightarrow -1$		
${}^3D_3$	$-4 \rightarrow -4$	$-\frac{4}{3} \rightarrow -2$	$-\frac{4}{3} \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 1$	$\frac{4}{3} \rightarrow 2$	$\frac{8}{3} \rightarrow 3$
${}^3D_2$		$-\frac{1}{6} \rightarrow -3$	$-\frac{7}{6} \rightarrow -1$	$0 \rightarrow 0$	$\frac{7}{6} \rightarrow 1$	$\frac{1}{6} \rightarrow 2$
${}^3D_1$			$-\frac{1}{2} \rightarrow -2$	$0 \rightarrow -1$	$\frac{1}{2} \rightarrow 0$	

**18. Intervallfaktor  $\gamma$  in starkem Feld.** In starkem Feld nimmt der Faktor  $\gamma$  in  $E_j = \omega h \cdot \gamma$  den Wert

$$\gamma_{\text{stark}} = sl \cdot \overline{\cos(\xi)} = sl \cdot \cos(\xi) \cdot \cos(\zeta) = m_s \cdot m_l. \tag{32}$$

$\gamma_{\text{stark}}$  ist also eine Funktion von  $m_s$  und  $m_l$ , während  $\gamma_{\text{schwach}}$  nach (18) eine Funktion von  $j$  und  $m$  war (die überdies nicht von  $m$  abhängt). Der Übergang eines  $\gamma_{\text{schwach}}$  ( $j, m$ ) in ein  $\gamma_{\text{stark}}$  ( $m_s, m_l$ ) ist dann durch den in Ziff. 17

<sup>1)</sup> W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 371. 1923.

beschriebenen Übergang der Quantenzahlen  $j$  und  $m$  in schwachem zu den Quantenzahlen  $m_s$  und  $m_l$  in starkem Feld eindeutig mitbestimmt. Als Beispiel dieses Überganges führen wir in Tabelle 10 die Dublett- und die Tripletterme an (als Gegenstück zu Tabelle 9), wobei  $\gamma_{\text{schwach}}$  aus Tabelle 7 stammt.

Tabelle 10.  $\gamma_{\text{schwach}} \rightarrow \gamma_{\text{stark}}$ .

$^1S_0$			$0 \rightarrow 0$				
$^1P_1$		$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$			
$^1D_2$	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$		
$^2S_{\frac{1}{2}}$			$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$			
$^2P_{\frac{3}{2}}$		$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \rightarrow 0$	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$		
$^2P_{\frac{1}{2}}$			$-\frac{3}{2} \rightarrow 0$	$-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$			
$^2D_{\frac{5}{2}}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2} \rightarrow 0$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	
$^2D_{\frac{3}{2}}$		$-\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2} \rightarrow 0$	$-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$		
$^3S_1$			$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$		
$^3P_2$		$1 \rightarrow 1$	$1 \rightarrow 0$	$1 \rightarrow -1$	$1 \rightarrow 0$	$1 \rightarrow 1$	
$^3P_1$			$-1 \rightarrow 0$	$-1 \rightarrow 0$	$-1 \rightarrow 0$		
$^3P_0$				$-2 \rightarrow -1$			
$^3D_3$	$2 \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 0$	$2 \rightarrow -2$	$2 \rightarrow -1$	$2 \rightarrow 0$	$2 \rightarrow 1$	$2 \rightarrow 2$
$^3D_2$		$-1 \rightarrow 1$	$-1 \rightarrow 0$	$-1 \rightarrow 0$	$-1 \rightarrow 0$	$-1 \rightarrow 0$	
$^3D_1$			$-3 \rightarrow 0$	$-3 \rightarrow -1$	$-3 \rightarrow -2$		

Man erkennt an Hand dieser Tabelle, daß bei jedem Termmultipllett die untereinanderstehenden (zu gleichem  $m$  gehörigen)  $\gamma$  in starkem Feld die gleiche Summe wie in schwachem Feld besitzen:

$$\sum \dot{\gamma}_{\text{schwach}} = \sum \gamma_{\text{stark}} \quad (\text{summiert über } m = \text{konst.}). \quad (33)$$

Diese Permanenz der  $\gamma$ -Summen<sup>1)</sup> steht in Analogie zu der in Ziff. 17 behandelten  $g$ -Summenpermanenz

$$\sum mg = \sum (m_l + 2m_s) \quad (\text{summiert über } m = \text{konst.}).$$

Ebenso wie dort mit ihrer Hilfe aus den magnetischen Zusatzenergien  $m_l + 2m_s$  in starkem Feld die Aufspaltungsfaktoren  $g$  in schwachem Feld eindeutig abgeleitet werden konnten, so lassen sich hier mit Hilfe der  $\gamma$ -Summenregel aus den Hebelarmen  $\gamma_{\text{stark}}$  die  $\gamma_{\text{schwach}}$  und damit die Intervallregel in schwachem Feld (Ziff. 12) ableiten.

Summiert man bei einem Termmultipllett nicht nur die untereinanderstehenden (zu gleichem  $m$  gehörenden)  $\gamma$ -Werte, sondern alle  $\gamma$ -Werte, so erhält man in schwachem Feld die Summe 0 („der Schwerpunkt des Multipletts liegt bei 0“). Da nun die Teilsummen für jedes einzelne  $m$  nach der  $\gamma$ -Summenregel in starkem Feld dieselben wie in schwachem Feld sind, ist die Gesamtsumme aller  $\gamma$  dann auch in starkem Feld gleich 0.

$$\sum_j \sum_m \gamma_{\text{schwach}} = \sum_{m_s} \sum_{m_l} \gamma_{\text{stark}} = 0. \quad (34)$$

<sup>1)</sup> A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 112. 1923.



Da auch

$$\sum_j \sum_m m g = \sum_{m_s} \sum_{m_l} (m_l + 2m_s) = 0 \tag{35}$$

ist, gilt beim Übergang von sehr schwachem zu sehr starkem Feld der Satz von der Erhaltung des Schwerpunktes jedes Termmultipletts. Man kann die letzten Summenregeln aus den Formeln für  $\gamma$  und  $g$  durch Ausführung der Summationen allgemein ableiten. Daß diese Sätze aber auch für mittlere Felder gelten, zeigt die Quantenmechanik<sup>1)</sup>, s. Ziff. 19.

**19. Mittlere Feldstärken.** Die Verwandlung der Störungsenergieterme  $E = E_j + E_m$

$$E = \omega h \cdot \gamma + o_m h m g \quad \text{in} \quad E = \omega h \cdot m_l m_s + o_m h (m_l + 2m_s) \tag{36}$$

bei kontinuierlich anwachsendem Feld, d. h. bei beliebigem Größenverhältnis  $o_m : \omega$ , ist nach der Quantenmechanik durch HEISENBERG und JORDAN<sup>2)</sup> sowie durch C. G. DARWIN<sup>3)</sup> berechnet worden. Wir wollen hier nur das Ergebnis dieser schwierigen Untersuchungen anführen. Zu gegebenem  $l, s$  und  $m$  gehören in schwachem Feld noch verschiedene Werte für  $j$ , und in starkem Feld ebenso viele verschiedene Werte von  $m_s$ , und zu jedem von ihnen ein anderer Wert von  $E$ . Nennt man  $m_1$  den kleinsten,  $m_2$  den größten Wert von  $m_s$ , der bei gegebenem  $l, s$  und  $m$  möglich ist, so sind für  $m_s$  im ganzen  $m_2 - m_1 + 1$  Werte möglich und ebenso viele Werte für  $j$  in schwachem Feld. Man hat nun bei gegebenem  $l, s$  und  $m$  für  $E$  eine algebraische Gleichung  $(m_2 - m_1 + 1)$ ten Grades, nämlich das Verschwinden der Determinante  $|D|$  vom  $(m_2 - m_1 + 1)$ ten Grade mit folgenden Komponenten  $D_{ik}$ :

$$\left. \begin{aligned} D_{11} &= E - o_m h (m + m_1) && - \omega h \cdot m_1 (m - m_1), \\ D_{22} &= E - o_m h (m + m_1 + 1) && - \omega h (m_1 + 1) (m - m_1 - 1), \\ D_{33} &= E - o_m h (m + m_1 + 2) && - \omega h (m_1 + 2) (m - m_1 - 2), \\ &\dots && \dots \\ D_{12} &= D_{21} = -2\omega h \sqrt{[s(s+1) - m_1(m_1+1)]} && \cdot [l(l+1) - (m - m_1)(m - m_1 - 1)], \\ D_{23} &= D_{32} = -2\omega h \sqrt{[s(s+1) - (m_1+1)(m_1+2)]} && \cdot [l(l+1) - (m - m_1 - 1)(m - m_1 - 2)], \\ D_{34} &= D_{43} = -2\omega h \sqrt{[s(s+1) - (m_1+2)(m_1+3)]} && \cdot [l(l+1) - (m - m_1 - 2)(m - m_1 - 3)], \\ &\dots && \dots \\ D_{ik} &= 0 && \text{für } |i - k| > 1. \end{aligned} \right\} \tag{37}$$

Bei gegebenem  $l, s$  und  $m$  hat  $|D| = 0$  genau  $m_2 - m_1 + 1$  Wurzeln  $E = E_n$ , deren Verlauf von  $o_m : \omega = 0$  bis  $o_m : \omega = \infty$  den Übergang von fehlendem zu starkem Feld angibt. Die Summe der Wurzeln  $E_n$  ist, wie man aus der Schreibweise  $|D| = (E - E_1)(E - E_2) \dots (E - E_{m_2 - m_1 + 1}) = 0$  erkennt, gleich der negativen Summe der in der Diagonale der Determinante neben  $E$  auftretenden Glieder:

$$\sum E_n = o_m h \sum_{s=m_1}^{s=m_2} (m + m_s) + \omega h \cdot \sum_{s=m_1}^{s=m_2} m_s (m - m_s), \tag{37'}$$

worin für  $m + m_s$  auch  $m_l + 2m_s$  geschrieben werden kann. Daß die Summen rechts den Faktor  $o_m h$  bzw.  $\omega h$  besitzen, also selbst unabhängig vom Feld  $\xi$  sind, ist der Ausdruck für die Permanenz dieser Summen beim Übergang von schwachem zu starkem Feld, als Verallgemeinerung der in Ziff. 17 und Ziff. 18

<sup>1)</sup> W. HEISENBERG und P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 263. 1926; C. G. DARWIN, Proc. Roy. Soc. Bd. 115, S. 1. 1929.

<sup>2)</sup> W. HEISENBERG und P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 263. 1926.

<sup>3)</sup> C. G. DARWIN, Proc. Roy. Soc. Bd. 115, S. 1. 1927.

abgeleiteten  $g$ - und  $\gamma$ -Sommensätze. In den Grenzfällen  $o_m/\omega$  klein bzw. groß gegen 1 erhält man die früheren Formeln (36) für die Störungsenergie.

**20. Mittleres Feld bei den Dublettermen.** Zur näheren Verfolgung der Einzelheiten in mittleren Feldern untersuchen wir im Anschluß an HEISENBERG, JORDAN und DARWIN (l. c.) den Spezialfall der Dubletterme mit  $s = \frac{1}{2}$ . Die möglichen Werte von  $m_s$  sind hier im allgemeinen  $\pm \frac{1}{2}$ , nur bei  $m = l + \frac{1}{2}$  ist für  $m_s$  nur der eine Wert  $+\frac{1}{2}$ , bei  $m = l - \frac{1}{2}$  nur der eine Wert  $-\frac{1}{2}$  möglich. Die Determinante reduziert sich daher im allgemeinen auf die zweireihige  $|D|$

$$\begin{vmatrix} E - o_m h \cdot \left(m - \frac{1}{2}\right) + \omega h \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{1}{2} & -\frac{\omega h}{2} \sqrt{l(l+1) - \left(m + \frac{1}{2}\right)\left(m - \frac{1}{2}\right)} \\ -\frac{\omega h}{2} \sqrt{l(l+1) - \left(m + \frac{1}{2}\right)\left(m - \frac{1}{2}\right)} & E - o_m h \left(m + \frac{1}{2}\right) - \omega h \left(m - \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{1}{2} \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$\left(\frac{E}{h}\right)^2 - \left(2o_m m - \frac{\omega}{2}\right) \frac{E}{h} + o_m^2 \cdot \left(m^2 - \frac{1}{4}\right) - o_m \omega m - \frac{1}{4} \omega^2 l(l+1) = 0$$

mit der Lösung

$$\frac{E}{h} = o_m m - \frac{\omega}{4} \pm \frac{1}{2} \sqrt{o_m^2 + 2o_m \omega m + \omega^2 \left(l + \frac{1}{2}\right)^2}. \quad (38)$$

Für  $m = l + \frac{1}{2}$ ,  $m_s + \frac{1}{2}$  ergibt sich indessen

$$\frac{E}{h} = o_m \left(m + \frac{1}{2}\right) + \frac{\omega}{2} \left(m - \frac{1}{2}\right).$$

Für  $m = l - \frac{1}{2}$ ,  $m_s = -\frac{1}{2}$  wird

$$\frac{E}{h} = o_m \left(m - \frac{1}{2}\right) - \frac{\omega}{2} \left(m + \frac{1}{2}\right).$$

Führt man noch die Abkürzung  $v$  für das Verhältnis

$$v = \frac{\omega}{o_m} \left(l + \frac{1}{2}\right)$$

ein, so wird

$$\left. \begin{aligned} \frac{E}{h} &= o_m \left[ m - \frac{v}{l + \frac{1}{2}} \pm \sqrt{1 + 2 \cdot \frac{m}{l + \frac{1}{2}} \cdot v + v^2} \right], \\ \left(\frac{E}{h}\right)_{m=l+\frac{1}{2}} &= o_m \cdot \left[ +l + 1 + v \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}}\right) \right], \\ \left(\frac{E}{h}\right)_{m=l-\frac{1}{2}} &= o_m \cdot \left[ -l - 1 + v \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}}\right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (38')$$

Diese Gleichungen sind äquivalent den von VOIGT<sup>1)</sup> aus seiner Kopplungstheorie abgeleiteten Formeln für die Linienaufspaltung der Dubletts in beliebigem Feld und stimmen überein mit SOMMERFELDS Termanalyse der VOIGTSchen Linien.

**21. Linienaufspaltung in mittlerem Feld.** Durch Kombination der soeben angegebenen Störungsterme erhält man die Multiplettstruktur der Linien mit magnetischer Aufspaltung. Die Intensität der einzelnen Kombinationen läßt sich ebenfalls nach der Quantenmechanik im einzelnen verfolgen. Es ergeben sich die üblichen Auswahl- und Polarisationsregeln (Ziff. 14) für die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Komponenten bei transversaler, für die linearen und zirkularen Komponenten bei longitudinaler Beobachtung. Die einzelnen Komponenten treten dabei in ganz bestimmten, nach der Quantenmechanik vorausberechenbaren Intensitäts-

<sup>1)</sup> W. VOIGT, Ann. d. Phys. Bd. 41, S. 403. 1913 und Bd. 42, S. 210. 1913; A. SOMMERFELD, Göttinger Nachr. März 1914.

verhältnissen auf. Die allgemeinen Intensitätsformeln in mittleren Feldern sind sehr kompliziert und sollen nur für den Spezialfall des *D*-Linientypus ( ${}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2S_{\frac{1}{2}}$  und  ${}^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$ ) angegeben werden (HEISENBERG-JORDAN, DARWIN). Es handelt sich um den Sprung der Quantenzahlen  $l, m, m_s$  nach neuen  $l', m', m'_s$ , bei denen eine Intensität ausstrahlt, welche herzukommen scheint von einem klassischen Ersatzoszillator (Ziff. 15) mit folgenden Amplitudenquadraten (lineare Schwingungskomponente  $q_x$  parallel  $\xi$ , zirkuläre Schwingungskomponenten  $q_x \pm iq_y$  in der Ebene senkrecht zu  $\xi$  und  $|q|^2$  als Funktion von  $l, m, m_s, l', m', m'_s$ :

$$\left. \begin{aligned} |q_z|^2 \left( 1, +\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}; 0, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) &= \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{o_m + \frac{1}{2}\omega}{\sqrt{o_m^2 + o_m\omega + \frac{9}{4}\omega^2}} \right), \\ |q_z|^2 \left( 1, -\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) &= \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{-o_m + \frac{1}{2}\omega}{\sqrt{o_m^2 - o_m\omega + \frac{9}{4}\omega^2}} \right), \\ |q_x + iq_y|^2 \left( 1, -\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}; 0, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) &= \left( 1 \pm \frac{o_m - \frac{1}{2}\omega}{\sqrt{o_m^2 - o_m\omega + \frac{9}{4}\omega^2}} \right), \\ |q_x + iq_y|^2 \left( 1, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) &= 2, \\ |q_x - iq_y|^2 \left( 1, +\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) &= \left( 1 \pm \frac{-o_m - \frac{1}{2}\omega}{\sqrt{o_m^2 + o_m\omega + \frac{9}{4}\omega^2}} \right), \\ |q_x - iq_y|^2 \left( 1, +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}; 0, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) &= 2. \end{aligned} \right\} (39)$$

Diese Intensitätsformeln sind identisch mit den aus der VOIGTSCHEN Theorie von SOMMERFELD hergeleiteten.

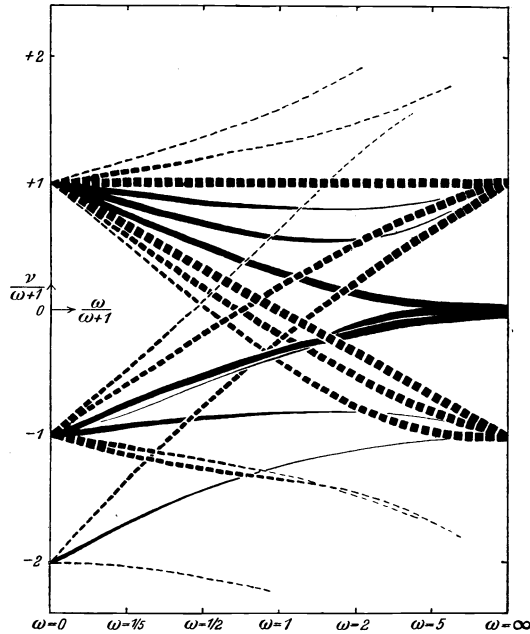


Abb. 9a. *s-p*-Triplet.

Im Anschluß an die Untersuchung von C. G. DARWIN (l. c.) hat Mrs. K. DARWIN<sup>1)</sup> den magnetischen Verwandlungseffekt der Dublett- und Triplet- *s-p* und *p-d*-Kombinationen ausführlich diskutiert und in instruktiver Weise

<sup>1)</sup> K. DARWIN, Proc. Roy. Soc. Bd. 118, S. 264. 1928.

durch Abbildungen erläutert; s. Abb. 9 a, b, c, wo  $\omega$  die mit der Feldstärke proportionale Larmorfrequenz,  $\nu$  den Abstand der Linienkomponente vom Schwerpunkt des Multipletts bedeutet.

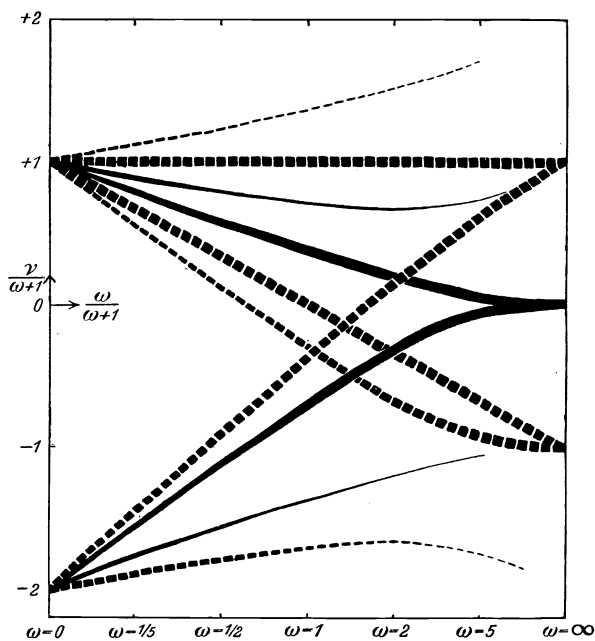


Abb. 9 b. s-p-Dublett.

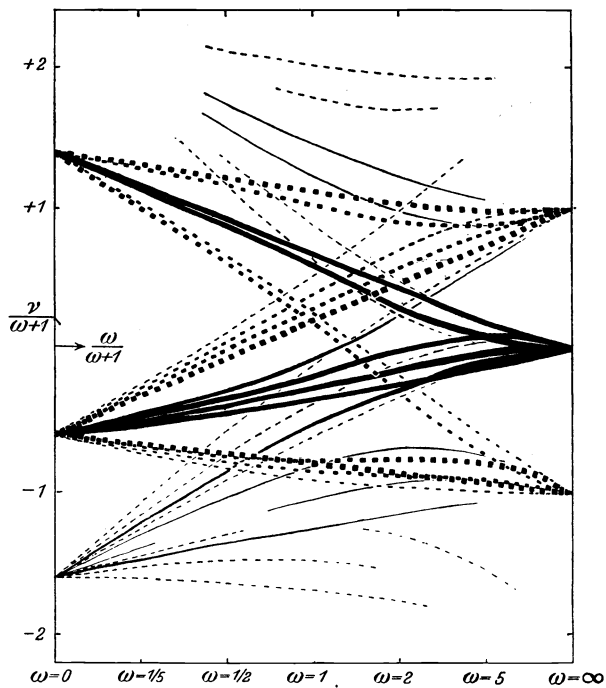


Abb. 9 c. p-d-Dublett.

### IV. Allgemeine Koppelungsverhältnisse.

**22. Zeemaneffekt bei beliebiger Koppelung.** Wir benutzen jetzt die  $g$ -Summenregel, um bei beliebiger Koppelung (nicht nur bei den in Ziff. 13 behandelten extremen Koppelungsverhältnissen) Aussagen über die  $g$ -Werte in schwachem Feld zu machen, indem wir von den Paschen-Back-Termen ausgehen. Das Atom bestehe etwa, abgesehen von abgeschlossenen Schalen, aus einem ersten Elektron mit  $l_1 = 1$  und einem zweiten Elektron mit  $l_2 = 0$ . Das erste für sich und das zweite für sich würde folgende Paschen-Back-Terme  $m_l^{(1)} + 2m_s^{(1)}$  bzw.  $m_l^{(2)} + 2m_s^{(2)}$  geben (Tab. 11a u. 11b).

Tabelle 11a.					Tabelle 11b.		
$m^{(1)}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$m^{(2)}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$m_l^{(1)} + 2m_s^{(1)}$	-2	0, -1	0, 1	2	$m_l^{(2)} + 2m_s^{(2)}$	-1	1
${}^2P_{\frac{3}{2}}$ - und ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ -Term					${}^2S_{\frac{1}{2}}$ -Term		

Beide zusammen in einem Atom gebunden, geben somit im starken Feld bei den Werten  $m = m^{(1)} + m^{(2)}$  folgende Möglichkeiten für

$$\frac{E}{o_m \hbar} = (m_l^{(1)} + 2m_s^{(1)}) + (m_l^{(2)} + 2m_s^{(2)}):$$

Tabelle 12a.

$m$	-2	-1	0	1	2
$E_m/o_m \hbar$	-3	-2, -1, -1	-1, 0, 0, 1	1, 1, 2	3
Summe	-3	-4	0	4	3

In der letzten Zeile ist die Summe der Terme der mittleren Zeile gebildet. Diese muß für jedes  $m$  auch bei schwachem Feld den gleichen Wert besitzen und erlaubt demnach nebenstehende Zeemanterme<sup>1)</sup> (Tab. 12b).

Hierin bedeutet z. B.  $\frac{5}{2}:2$ , daß  $\frac{5}{2}$  sich aus Beiträgen von zwei Termen zusammensetzt. Tabelle 12b sagt dann, daß ein Term mit  $j = 2$  und  $g = \frac{3}{2}$  auftritt, ferner zwei Terme mit  $j = 1$ , deren  $g$  die Summe  $\frac{5}{2}$  haben, und schließlich ein unaufgespaltener Term mit  $j = 0$  und  $g = \frac{0}{0}$  (vgl. Fußnote zu Tab. 6).

Bei normalen Koppelungsverhältnissen bilden die obigen zwei Elektronen einen Singulett- $P$ -Term (nämlich bei entgegengerichteten  $\vec{s}$ -Impulsen  $s = s_1 - s_2 = 0$ ) und drei Triplett- $P$ -Terme (bei gleichgerichteten  $\vec{s}$ -Impulsen  $s = s_1 + s_2 = 1$ ); ihre Zeemanterme sind nach der normalen  $g$ -Formel bekannt und in nebenstehender Tabelle 13 zusammengestellt.

Diese bildet einen Spezialfall der vorigen; sie zeigt in der Tat einen Term mit  $j = 2$  und  $g = \frac{3}{2}$ , zwei Terme mit  $j = 1$  und der  $g$ -Summe  $\frac{5}{2}$  und einen Term mit  $j = 0$ . Bei extrem anomaler Koppelung derselben zwei Elektronen ( $l_1 + \vec{s}_1 = j_1 = 1 \pm \frac{1}{2}$ ,  $l_2 + \vec{s}_2 = j_2 = \frac{1}{2}$ ,  $j = j_1 + j_2 = 1 \pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}$ ), d. i.  $j = 2, 1, 1, 0$ ),

Tabelle 12b.

$m$	-2	-1	0	1	2
$E_m/o_m \hbar$	-3	$-\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	3
		$-\frac{5}{2}:2$	0:3	$\frac{5}{2}:2$	
Summe	-3	-4	0	4	3

Tabelle 13.

$m$	-2	-1	0	1	2
${}^3P_2$	-3	$-\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	3
${}^3P_1$		$-\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	
${}^3P_0$		0	0	0	
${}^3P_1$		-1	0	1	
Summe	-3	-4	0	4	3

<sup>1)</sup> A. LANDÉ, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 273. 1925.

kann man mit Hilfe der GOUDSMIT-UHLENBECKSchen Formel (24') die  $g$ -Werte und dann die Zeemanterme  $mg$  berechnen; auch für diese findet man dieselbe Endsumme wie in Tabelle 12a, 12b, 13. Aber auch in allen Übergangsfällen zwischen jenen extremen Koppelungsverhältnissen soll jedenfalls die allgemeine Tabelle 12b gültig sein.

Die folgende Tabelle 14 gibt die  $g$ -Werte bzw. die  $g$ -Summen an, die sich bei beliebiger Koppelung von zwei Elektronen ergeben, von denen das eine

wie oben  $l = 1$ , das andere aber  $l = 0$  (erste Zeile) oder  $l = 1$  (zweite Zeile) oder  $l = 2$  (dritte Zeile) hat<sup>1)</sup>. Die erste Zeile ( $l_1 = 1, l_2 = 0$ ) ist identisch mit dem Inhalt der Tabelle 12b. Bei normaler Koppelung der beiden

Tabelle 14.

$j$	0	1	2	3	4
$l_1 = 1, l_2 = 0$	$\frac{0}{0}$	$\frac{5}{2}:2$	$\frac{3}{2}$		
$l_2 = 1$	$\frac{0}{0}:2$	5:4	$\frac{1}{3}:3$	$\frac{4}{3}$	
$l_2 = 2$	$\frac{0}{0}$	3:3	$\frac{1}{3}:4$	$\frac{4}{1}:3$	$\frac{5}{4}$

Elektronen bilden dieselben die in folgender Tabelle<sup>2)</sup> benannten Singulett- und Tripletterme, nämlich S-Terme bei  $l_1 + l_2 = 0$ , P-Terme bei  $l_1 + l_2 = 1$  usw., Singuletterme bei  $s_1 + s_2 = 0$ , Tripletterme bei  $s_1 + s_2 = 1$ .

Tabelle 15.

$j$	0	1	2	3	4
$l_1 = 1, l_2 = 0$	$^3P_0$	$^3P_1$ $^1P_1$	$^3P_2$		
$l_2 = 1$	$^1S_0$ $^3P_0$	$^3S_1$ $^1P_1$ $^3P_1$ $^3D_1$	$^3P_2$ $^1D_2$ $^3D_2$	$^3D_3$	
$l_2 = 2$	$^3P_0$	$^1P_1$ $^3P_1$ $^3D_1$	$^3P_2$ $^1D_2$ $^3D_2$ $^3F_2$	$^3D_3$ $^1F_3$ $^3F_3$	$^3F_4$

Ihre  $g$ -Werte sind nach der normalen  $g$ -Formel (s. Tab. 6) die folgenden:

Tabelle 16.

$j$	0	1	2	3	4
$l_1 = 1, l_2 = 0$	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$ 1	$\frac{3}{2}$		
$l_1 = 1, l_2 = 1$	$\frac{0}{0}$ $\frac{0}{0}$	2 1 $\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$ 1 $\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$	
$l_1 = 1, l_2 = 2$	$\frac{0}{0}$	1 $\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$ 1 $\frac{7}{6}$ $\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$ 1 $\frac{1}{2}$	$\frac{5}{4}$

und man erkennt Tabelle 16 als Spezialfall von Tabelle 14. Letztere gilt bei beliebigen, auch bei nicht extremen Koppelungsverhältnissen. Ein Beispiel dafür gibt das Spektrum des Neons; an das Elektron  $l = 1$  des Ions lagert sich ein Leuchtelektron mit  $l = 0, 1, 2, \dots$  mit einer Koppelungsstärke an, die von seiner Laufzahl  $n$  abhängt. Erst bei extrem großem  $n$  tritt normale Koppelung mit normalen  $g$ -Werten ein wie in Tabelle 16. Bei kleinem  $n$  des Leuchtelektrons ist die Koppelung dagegen durch das Schema  $[(l_1 + s_1) + s_2] + l_2$  oder  $[l_1 + (s_1 + s_2)] + l_2$  angenähert. Hier richtet sich die Termbezeichnung  $s, p, d \dots$  nach dem Wert  $l_2 = 0, 1, 2, \dots$ ; die  $g$ -Werte sind, je nach dem Koppelungsschema, angenähert aus einer der anomalen  $g$ -Formeln vorauszusagen, besonders gut dann, wenn beide Koppelungsschemata nahezu dieselben  $g$ -Werte zeigen; die  $g$ -Summen genügen exakt der Tabelle 14.

**23. Äquivalente Bahnen.** Haben zwei (oder mehr) Elektronen die gleiche Hauptquantenzahl  $n$ , so darf nach dem von PAULI<sup>3)</sup> aufgestellten Prinzip zu

<sup>1)</sup> A. LANDÉ, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 273. 1925.

<sup>2)</sup> „Multipletts höherer Stufe“ bei A. LANDÉ und W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 279. 1924; H. N. RUSSEL und F. A. SAUNDERS, Astrophys. Journ. Bd. 61, S. 38. 1925; W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 765. 1925; S. GOUDSMIT, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 794, 1925; W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 841. 1925; F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345. 1925; Bd. 34, S. 296. 1925; S. GOUDSMIT und G. E. UHLENBECK, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 618. 1926.

<sup>3)</sup> W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 765. 1925.

jedem Zahlentripel  $l m_l m_s$  höchstens ein einziges Elektron gehören. Es treten bei Elektronen mit gleichem  $n$  also weniger Terme auf, als nach dem vorigen (Tab. 15) berechnet waren.

Wir betrachten einige Fälle von zwei Elektronen, die gleiches  $n$  und  $l$  haben sollen, d. h. die auf äquivalenten Bahnen laufen, und schreiben die nach PAULI möglichen  $m_{l_i}$ - und  $m_{s_i}$ -Werte usw. in folgenden Tabellen nieder.

Für zwei äquivalente s-Elektronen ( $n_1 = n_2$ ;  $l_1 = l_2 = 0$ ) hat man folgendes Schema unter Beachtung des Pauliprinzips:

Tabelle 17a.

$l_1$	$l_2$	$m_{l_1}$	$m_{l_2}$	$m_{s_1}$	$m_{s_2}$	$m_l$	$m_s$	$m$	$m_l + 2m_s$	Term
0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	$^1S$

Für  $n_1 \neq n_2$  hätte man mit  $l_1 = l_2 = 0$  dagegen folgende Terme erhalten:

Tabelle 17b.

$l_1$	$l_2$	$m_{l_1}$	$m_{l_2}$	$m_{s_1}$	$m_{s_2}$	$m_l$	$m_s$	$m$	$m_l + 2m_s$	Term
0	0	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	0	1 0 0 1	1 0 0 1	2 0 -2, 0	$^3S \ ^1S$

Bei zwei äquivalenten p-Elektronen ( $n_1 = n_2$ ;  $l_1 = l_2 = 1$ ) hat man bei Beachtung des Pauliprinzips folgendes Schema:

Tabelle 18.

$l_1$	$l_2$	$m_{l_1}$	$m_{l_2}$	$m_{s_1}$	$m_{s_2}$	$m_l$	$m_s$
1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	2	0
		1	0	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	1	1 0 0 -1
		1	-1	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	0	1 0 0 -1
		0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0
		0	-1	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	-1	1 0 0 -1
		-1	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-2	0

Man erhält also folgende Werte von  $m_l + 2m_s$ , geordnet nach  $m = m_l + m_s$ :

Tabelle 19.

$m = m_l + m_s$	-2	-1	0	1	2
$m_l + 2m_s$	-2, -3	-1, -1, -2	1, 0, 0, 0, -1	1, 1, 2	2, 3
Summe	-5	-4	0	4	5

Bei normaler Koppelung erkennt man hierin wegen der g-Summenregel die Paschen-Back-Terme von  $^1S_0 \ ^3P_0 \ ^3P_1 \ ^3P_2 \ ^1D_2$  mit folgenden Zeeman-terminen  $mg$ :

Tabelle 20.

$m$	-2	-1	0	1	2	$g$	Term
$mg$			0			$\frac{0}{0}$	$^1S_0$
			0			$\frac{0}{0}$	$^3P_0$
			0	$\frac{3}{2}$		$\frac{3}{2}$	$^3P_1$
	-3	$-\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	$^3P_2$
	-2	-1	0	1	2	1	$^1D_2$
$\sum mg$	-5	-4	0	4	5		

Bei beliebiger Koppelung der zwei äquivalenten  $p$ -Elektronen folgt nach der Summenregel aus Tabelle 19 nur folgendes Schema von Zeemantermen ( $\frac{5}{2}:2$  bedeutet,  $\frac{5}{2}$  verteilt sich auf 2 Terme):

Tabelle 21a.						Tabelle 21b.		
$m$	-2	-1	0	1	2	$j=0$	$j=1$	$j=2$
$mg$	-5:2	$-\frac{5}{2}:2, -\frac{3}{2}$	0 0 0 0 0	$\frac{3}{2}:2, \frac{3}{2}$	5:2	$\frac{0}{0}, \frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}:2$
$\sum mg$	-5	-4	0	4	5			

gehörig zu Termen mit  $j$ - und  $g$ -Werten, die in Tab. 21b angegeben sind; bei beliebiger Koppelung treten also 2 Terme auf, deren  $j=2$  ist, und deren  $g$ -Summe gleich  $\frac{5}{2}$  ist; bei normaler Koppelung sind diese  $g$ -Werte speziell 1 und  $\frac{3}{2}$  wie in der Tabelle 20.

Wir geben zum Schluß noch eine dem Buch von HUND<sup>1)</sup> entnommene Tabelle für die Terme, welche sich bei normaler Koppelung von 1, 2, 3, 4... äquivalenten Elektronen ergeben, wenn man entsprechend den letzten Tabellen verfährt. Das Pauliprinzip gestattet dabei höchstens zwei äquivalente  $s$ -Elektronen, höchstens sechs äquivalente  $p$ -Elektronen, höchstens zehn äquivalente  $d$ -Elektronen (entsprechend dem Aufbau des periodischen Systems).

Tabelle 22a.		Tabelle 22b.	
Zahl der $s$ -Elektronen	Terme	Zahl der $p$ -Elektronen	Terme
1	$^2S$	1	$^2P$
2	$^1S$	2	$^1S \ ^1D \ ^3P$
		3	$^2P \ ^2D \ ^4S$
		4	$^1S \ ^1D \ ^3P$
		5	$^2P$
		6	$^1S$

Tabelle 22c.	
$d$	Terme
1	$^2D$
2	$^1S \ ^1D \ ^1G \ ^3P \ ^3F$
3	$^2D \ ^2P \ ^2D \ ^2F \ ^2G \ ^2H \ ^4P \ ^4F$
4	$^1S \ ^1D \ ^1G \ ^3P \ ^3F \ ^1S \ ^1D \ ^1F \ ^1G \ ^1J \ ^3P \ ^3D \ ^3F \ ^3G \ ^3H \ ^5D$
5	$^2D \ ^2P \ ^2D \ ^2F \ ^2G \ ^2H \ ^4P \ ^4F \ ^2S \ ^2D \ ^2F \ ^2G \ ^2J \ ^4D \ ^4G \ ^6S$
⋮	6 wie 4, 7 wie 3, 8 wie 2, 9 wie 1
10	$^1S$

Die  $g$ -Werte dieser durch normale Koppelung zustande kommenden Terme kann man der normalen  $g$ -Formel entnehmen. Bei beliebiger Koppelung sind dann für jede Termgruppe mit gleichem  $j$  nur die  $g$ -Summen berechenbar, entsprechend dem Übergang von Tabelle 20 zu Tabelle 21, und zwar sind diese  $g$ -Summen ebenso groß wie bei normaler Koppelung.

<sup>1)</sup> F. HUND, Linienspektren und periodisches System der Elemente. Berlin 1927.



## Kapitel 8.

# Starkeffekt.

Von

R. MINKOWSKI, Hamburg.

Mit 20 Abbildungen.

**1. Einleitung**<sup>1)</sup>. Die Entdeckung des Zeemanneffektes ließ die Existenz eines elektrischen Analogons als außerordentlich wahrscheinlich vermuten. Nachdem der Faradayeffekt als eine Begleiterscheinung der Aufspaltung der Spektrallinien im magnetischen Feld erkannt war, erschien die von KERR gefundene Doppelbrechung im elektrischen Feld —, die nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse allerdings in den meisten Fällen als Orientierungseffekt aufzufassen ist, neben dem die Wirkung einer Beeinflussung der Eigenfrequenzen durch das elektrische Feld fast völlig zurücktritt, — als Anzeichen für eine Aufspaltung im elektrischen Feld. Überlegungen, die VOIGT<sup>2)</sup> auf dem Boden der Elektronentheorie durchführte, ließen außerordentlich kleine, in der Feldstärke quadratische Frequenzänderungen erwarten. Da zudem die Ionisierung leuchtender Gase es nicht gestattet, in ihnen hohe Feldstärken aufrecht zu erhalten, schien wenig Aussicht zu bestehen, die Beeinflussung von Spektrallinien durch ein elektrisches Feld nachzuweisen. Unter Ausnutzung der besonderen Spannungsverhältnisse in der Glimmentladung gelang J. STARK im Jahre 1913 die Überwindung dieser experimentellen Schwierigkeit und der Nachweis des lange vergeblich gesuchten Effektes. Lo SURDO hat mit einer anderen Anordnung die Aufspaltung im elektrischen Feld gleichzeitig beobachtet, ist jedoch erst durch die Entdeckung von STARK auf die richtige Deutung geführt worden. Die von ihm benutzte Anordnung ist auch von STARK in seiner ersten Veröffentlichung vorgeschlagen worden.

**2. Beobachtungsmethoden.** Die Aufrechterhaltung einer hohen elektrischen Feldstärke in einem Gase zwischen den Platten eines Kondensators ohne Durchbruch ist nur möglich, wenn der Abstand der Platten klein ist gegenüber der freien Weglänge der Stoßionisation, d. h. klein im Vergleich mit dem Kathodendunkelraum. Bei der von STARK angegebenen Kanalstrahlmethode wird dementsprechend das elektrische Feld in einem verdünnten Gas zwischen zwei Platten erzeugt, deren Abstand so gering (1 bis 4 mm) ist, daß keine selbständige Entladung zwischen ihnen einsetzt. Das Leuchten in dem Gebiet des elektrischen Feldes wird durch Kanalstrahlen erzeugt. Zur Beobachtung der Emission senkrecht zur Feldrichtung (Quereffekt)<sup>3)</sup> wird die eine der Platten als Kathode

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellungen mit vollständiger älterer Literatur: J. STARK, Handb. der Experimentalphysik, Bd. XXI (im folgenden zitiert als H. E.). R. LADENBURG, MÜLLER-POUILLETS Lehrb. d. Phys. (11. Aufl.), Bd. II., Kap. 40. Herrn LADENBURG verdankt Verf. die Kenntnis des noch nicht erschienenen Artikels.

<sup>2)</sup> W. VOIGT, Wied. Ann. Bd. 69, S. 297. 1899; Ann. d. Phys. Bd. 4, S. 197. 1901. Magneto- und Elektrooptik, S. 352ff. Leipzig 1908.

<sup>3)</sup> J. STARK, Berl. Ber. Bd. 47, S. 932. 1913.

einer Entladungsröhre ausgebildet; die Kanalstrahlen treten durch Öffnungen in das Feld ein (Abb. 1). Der konische Ansatz ermöglicht die Beobachtung, die sonst infolge des Beschlagens der Glaswand durch Kathodenzerstäubung behindert wird, und gestattet das Aufkitten ultraviolett-durchlässiger Abschlußplatten. Die Feldrichtung ist bei dieser Anordnung gleich oder entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen. Eine Modifikation zur Beobachtung des Quereffektes, bei der die Kanalstrahlen senkrecht zur Feldrichtung in das Feld eintreten, ist von GEHRCKE<sup>1)</sup> angegeben worden; diese Entladungsröhre ist auch zur

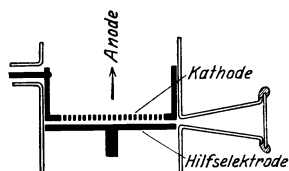


Abb. 1. Anordnung zur Beobachtung des Quereffekts nach STARK.

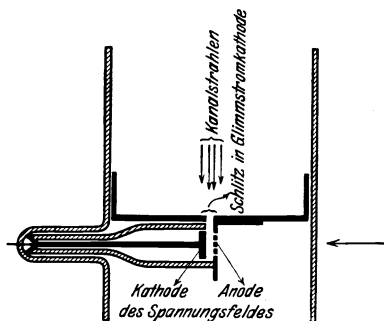


Abb. 2. Anordnung zur Beobachtung des Längseffekts nach STARK.

Demonstration geeignet. Zur Beobachtung in Richtung des Feldes (Längseffekt)<sup>2)</sup> dient die in Abb. 2 wiedergegebene Anordnung, bei der die Kanalstrahlen durch eine Öffnung in der Kathode in den felderfüllten Raum zwischen zwei Platten eintreten, die der Bewegungsrichtung parallel sind. Die eine Platte ist durchlöchert, so daß die Beobachtung des Längseffektes möglich ist.

Bei der Kanalstrahlmethode in ihrer ursprünglichen Form wird das Leuchten des Füllgases, und zwar gleichzeitig ruhende und bewegte Intensität, und das ruhende Leuchten des zerstäubten Elektrodenmaterials oder einer zur Untersuchung auf der Hilfselektrode angebrachten nicht gasförmigen Substanz beobachtet, das durch die Kanalstrahlen des Füllgases erregt wird. Neuerdings sind Anordnungen für die Kanalstrahlmethode angegeben worden, bei denen der Feldraum durch enge Spalte vom Entladungsraum getrennt ist<sup>3)</sup>. Dadurch ist es möglich, das Abklingleuchten der Kanalstrahlen des Füllgases bei evakuiertem Feldraum, oder bei Füllung des Feldraumes mit einem zweiten Gase ruhendes Leuchten des Gases im Feldraum oder bewegtes Leuchten des Gases im Entladungsraum zu untersuchen. Die Möglichkeit der getrennten Untersuchung von ruhendem und bewegtem Leuchten ist vor allem für die Untersuchung von Intensitäten von ausschlaggebender Bedeutung, ebenso die der STARKSchen Methode eigentümliche Unabhängigkeit von Feldrichtung und Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen. Mit dieser Anordnung sind außerdem recht intensive Spektrallinien erhalten worden; danach scheint die STARKSche Methode den anderen in bezug auf Intensität nicht prinzipiell unterlegen zu sein.

Schon in seiner ersten Mitteilung hat STARK auf eine zweite Methode zur Erzeugung hoher Feldstärken in leuchtenden Gasen hingewiesen, die gleichzeitig unabhängig von LO SURDO<sup>4)</sup> verwirklicht worden ist. Die Methode von LO SURDO nutzt den Potentialverlauf der Glimmentladung aus. Während in der positiven Säule und an der Anode die Feldstärke die zur Untersuchung des Stark-

<sup>1)</sup> E. GEHRCKE, ZS. f. techn. Phys. Bd. 3, S. 93. 1922.

<sup>2)</sup> J. STARK u. G. WENDT, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 983. 1914.

<sup>3)</sup> R. WIERL, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 563. 1927; H. MARK u. R. WIERL, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 526. 1929.

<sup>4)</sup> A. LO SURDO, Rend. d. Lincei Bd. 22, S. 665. 1913; Bd. 23, S. 83, 256, 326 u. 717. 1914.

effektes erforderliche Größe nie erreicht, lassen sich bei hinreichender Stromdichte in der Schicht zwischen Kathode und negativem Glimmlicht unter beträchtlicher Überschreitung des normalen Kathodenfalles erhebliche Feldstärken erreichen. Zu diesem Zwecke wird die Strombahn vor der Kathode auf einige Millimeter eingengt, der benutzte Gasdruck beträgt im allgemeinen einige Millimeter. Es sind zahlreiche Formen von Entladungsröhren zu Untersuchungen mit der Methode von LO SURDO benutzt worden<sup>1)</sup>; Abb. 3 zeigt die Kathode einer der Röhren, die FOSTER in letzter Zeit benutzt hat. Die Feldstärke variiert in der Kathodenschicht mit dem Abstand von der Kathode. Infolgedessen ist die Beobachtung des Längseffektes unmöglich. Die Lichtquelle muß in jedem Fall stigmatisch auf dem Spalt eines ebenfalls stigmatisch abbildenden Spektrographen abgebildet werden. Im allgemeinen wird der Spalt des Spektrographen der Richtung der Entladung parallel gestellt, so daß jeder Punkt einer Spektrallinie einer anderen Feldstärke entspricht. Es ist jedoch auch möglich, den Spalt senkrecht zur Entladungsrichtung zu stellen und bei geeigneter Form der Kathode das Licht einem Querschnitt mit einheitlicher Feldstärke zu entnehmen.

Unter ähnlichen Bedingungen wie bei der LO SURDO-Methode kann der Starkeffekt an der PASCHENSchen Hohlkathode beobachtet werden<sup>2)</sup>. Besonders geeignet erscheint die von SCHÜLER<sup>3)</sup> angegebene Anordnung, bei welcher der als Kathode dienende Hohlzylinder an den Enden bis auf einen Spalt abgeschlossen ist. Im Spalt lassen sich hohe Stromdichten erreichen. Die dadurch erzeugte große Intensität läßt diese Methode sehr günstig erscheinen; sie ist indessen bisher nur selten benutzt worden.

Bei geeigneter Anordnung lassen sich auch im Lichtbogen, vor allem in der Nähe der Anode, hohe Feldstärken erreichen. Zur Untersuchung des Starkeffektes ist diese von NAGAOKA und SUGIURA<sup>4)</sup> angegebene Methode wenig geeignet; beim Poleffekt wird näher auf sie eingegangen werden.

Eine Messung der Feldstärke mit elektrischen Methoden ist weder bei der Methode von STARK noch bei der von LO SURDO möglich. Bei der Kanalstrahlmethode kann die Feldstärke aus dem bekannten Abstand der Feldplatten, dessen Konstanz, wegen der Beanspruchung durch Erwärmung und die nicht unbedeutlichen elektrostatischen Kräfte, durch entsprechende Konstruktion gesichert sein muß, und der angelegten Potentialdifferenz berechnet werden. Ob das Feld hinreichend homogen ist, um die sichere Berechnung zu gestatten, ist aus der Konstanz der Aufspaltung festzustellen. Bei der LO SURDO-Methode wird dem Füllgas Wasserstoff zugesetzt. Die Feldstärke und ihr Verlauf wird aus der bekannten Aufspaltung der Wasserstofflinien entnommen. Zu Bedenken gegen diese Art der Feldmessung, gegen deren Anwendung in analoger Weise beim Zeemaneffekt nie Einwendungen gemacht worden sind, liegt kein Grund vor. Ebensowenig kann ein Nachteil der LO SURDO-Methode darin erblickt

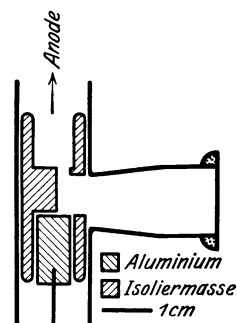


Abb. 3. Kathode einer Lo SURDO-Röhre nach FOSTER.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. H. NYQUIST, Phys. Rev. Bd. 10, S. 226. 1917; J. STARK, O. HARDTKE u. G. LIEBERT, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 569. 1918; J. S. FOSTER, Phys. Rev. Bd. 20, S. 214. 1922; Bd. 23, S. 667. 1924; Proc. Roy. Soc. London A Bd. 123, S. 108. 1929; M. KIUTI, Japan. Journ. of Phys. Bd. 1, S. 29. 1922; J. M. DEWEY, Phys. Rev. Bd. 28, S. 1108. 1926.

<sup>2)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 901. 1916; Berl. Ber. 1926, S. 135; W. TSCHULANOWSKY, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 306. 1913.

<sup>3)</sup> H. SCHÜLER, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 335. 1926.

<sup>4)</sup> H. NAGAOKA u. Y. SUGIURA, Nature Bd. 111, S. 431. 1923; Japan. Journ. of Phys. Bd. 3, S. 45. 1924.

werden, daß die Variation der Feldstärke mit dem Abstand von der Kathode je nach der Bauart des Entladungsrohres verschieden und von den Betriebsbedingungen abhängig ist. Ausführliche Untersuchungen über den Feldverlauf im Dunkelraum sind von YOSHIDA<sup>1)</sup> und BROSE<sup>2)</sup> vorgenommen worden.

Die Anregungsbedingungen des Leuchtens sind in der Kathodenschicht wesentlich anders als bei der Kanalstrahlmethode. Während bei der Kanalstrahlmethode die Anregung durch Elektronenstoß eine zu vernachlässigende Rolle spielt, ist sie bei dem höheren Gasdruck der Kathodenschichtmethode durchaus merklich; diese ermöglicht infolgedessen die Untersuchung von Spektren, z. B. des He-Funkenspektrums, welche bei Anregung durch Kanalstrahlen nicht mit ausreichender Intensität auftreten. Weiter erleichtert die stärkere Kathodenzerstäubung bei der Kathodenschichtmethode die Beobachtung von Linien von Metallen, die als Kathode benutzt werden können.

Der wesentliche Vorteil der LO SURDO-Methode liegt in der Variation der Feldstärke vor der Kathode, die es gestattet, mit einer Aufnahme einen Überblick über die Abhängigkeit von der Feldstärke zu gewinnen, und dadurch die richtige Deutung des Aufspaltungsbildes und das Erkennen der im Feld neu auftretenden Linien erleichtert und in komplizierten Spektren überhaupt erst ermöglicht. Dagegen muß als Nachteil dieser Methode die Unmöglichkeit bezeichnet werden, die Richtung des Feldes unabhängig von der Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen zu variieren.

An die Spannungsquelle ist vor allem die Forderung zu stellen, daß sie bei Entnahme der erforderlichen Stromstärke konstante Spannung liefert. Da infolge der Ionisierung durch Kanalstrahlen zwischen den Feldplatten bei der Kanalstrahlmethode eine unselbständige Entladung mit einer Stromstärke bis zu einigen Milliampere fließt, muß auch hier die Spannungsquelle Stromentnahme ohne Spannungsverlust gestatten.

Zur spektralen Zerlegung kommen wegen der Lichtschwäche der Spektren unter den zur Erzeugung starker Felder vorliegenden Bedingungen in erster Linie Glas- und Quarzprismenspektrographen in Frage, soweit nicht geringe Größe der Aufspaltung die Verwendung von Gittern oder Interferenzspektrographen erforderlich macht. Im allgemeinen treten im gleichen Spektrum an verschiedenen Linien große und kleine Effekte gleichzeitig auf, so daß auch bei Untersuchungen am Spektrum einer einzigen Substanz die wechselweise Benutzung von Spektralapparaten der verschiedensten Leistungsfähigkeit erforderlich ist. Vor dem Spalt wird zur Trennung der parallel und senkrecht zum Feld schwingenden Komponenten ein Doppelbildprisma angebracht. Wesentlich ist zur Ausschaltung des Dopplereffektes Beobachtung genau senkrecht zur Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen. Bei der infolge der Lichtschwäche der Leuchterscheinung erforderlichen Abbildung mit großen Öffnungswinkeln werden Strahlen benutzt, die einen merklich von 90° verschiedenen Winkel mit der Bewegungsrichtung bilden; dadurch könnte eine Verbreiterung der Linien und ihrer Komponenten infolge Dopplereffektes eintreten. Ob und in welchem Maße dadurch die beobachteten, oft nicht unerheblichen Breiten beeinflusst werden, ist bisher nicht untersucht worden.

Die Untersuchung des Starkeffektes in Absorption ist zuerst von LADENBURG<sup>3)</sup> ausgeführt worden. Die wesentliche und sehr erhebliche Schwierigkeit, die dabei zu überwinden war, ist, daß an leicht zugänglichen Absorptionslinien,

1) Y. YOSHIDA, Mem. Coll. Sc. Kyoto Bd. 3, S. 183. 1918.

2) E. BROSE, Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 731. 1919.

3) R. LADENBURG, Phys. ZS. Bd. 22, S. 349. 1921; Bd. 28, S. 51. 1924. R. LADENBURG und H. KOPFERMANN, Berl. Ber. 1925, S. 420.

wie z. B. den Hauptserienlinien der Alkalien, der Effekt nur außerordentlich klein ist, so daß er nur bei den höchsten Feldstärken mit hochauflösenden Spektroapparaten beobachtbar ist. Das elektrische Feld wird zwischen zwei Platten erzeugt, deren Abstand so klein ist, daß bei der zur Beobachtung der Absorptionslinie erforderlichen Dampfdichte noch keine selbständige Entladung einsetzt. LADENBURG gelang bei der Untersuchung der D-Linien die Aufrechterhaltung von Feldstärken bis zu 160000 Volt/cm in Natriumdampf von  $10^{-5}$  mm Druck bei  $170^{\circ}$  C. Als „kontinuierliches“ Spektrum wurden die von einer mit einem Helium-Neon-Gemisch mit wenig Natriumdampf gefüllten Glimmröhre emittierten selbstumkehrfreien D-Linien benutzt. Das Licht durchsetzt den Zwischenraum zwischen den Feldplatten im Absorptionsrohr senkrecht zur Feldrichtung, so daß der Quereffekt beobachtet wird. Die spektrale Zerlegung erfolgte mit einer 1 cm dicken Lummer-Gehrcke-Platte von 30 cm Länge. Die Absorptionsmethode ist von GROTRIAN<sup>1)</sup> weiter ausgebaut worden. Ihre Anwendbarkeit ist naturgemäß beschränkt, sie gestattet jedoch an schmalen Absorptionslinien sichere Messungen an Linien mit kleinsten Effekten, die mit den anderen Methoden wegen der Breite der Emissionslinien nicht oder nicht genau untersucht werden können.

Der Nachweis von Wellenlängenänderungen an Absorptionslinien kann auch durch Untersuchung der Fluoreszenz im elektrischen Feld geführt werden. Dabei wird entweder die Änderung der Absorption der Fluoreszenzstrahlung in einem feldfreien, mit dem gleichen Dampf gefüllten Absorptionsgefäß oder die Änderung der Intensität der Fluoreszenz infolge der Verschiebung der Linien gegenüber den anregenden Linien untersucht<sup>2)</sup>. Auch aus der Änderung der Polarisation der Resonanzstrahlung durch ein elektrisches Feld kann der Stark-effekt nachgewiesen werden<sup>3)</sup>.

## I. Der Effekt der Wasserstofflinien.

**3. Die Aufspaltung der Wasserstofflinien.** An den Linien der Balmerreihe ist der Stark-effekt zuerst aufgefunden worden. Die ersten Beobachtungen STARKS bei verhältnismäßig kleiner Feldstärke und schwacher Dispersion ergaben ein Aufspaltungsbild, das bereits die charakteristischen Züge erkennen ließ, aber erst eine spätere Untersuchung ergab die vollständige Zerlegung. Dem Stark-effekt der Balmerlinien ist besondere Bedeutung zuzumessen, vom experimentellen Standpunkt aus wegen der Benutzung der Aufspaltung zur Messung der Feldstärke bei der Lo-SURDO-Methode, vom Standpunkt der Theorie, weil bisher nur für die Linien des Wasserstoffatoms eine vollständige theoretische Berechnung der Aufspaltung durchführbar ist.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich zunächst allgemein so zusammenfassen:

1. Jede Linie der Balmerreihe wird in eine mit der Seriennummer der Linie wachsende Anzahl von Komponenten aufgespalten.

2. Im Quereffekt sind die Komponenten teils parallel, teils senkrecht zum Feld polarisiert ( $p$ - bzw.  $s$ -Komponenten). Im Längseffekt werden nur unpolarisierte Komponenten in den Lagen der  $s$ -Komponenten beobachtet.

<sup>1)</sup> G. RAMSAUER u. W. GROTRIAN, Phys. ZS. Bd. 28, S. 846. 1927; W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 541. 1928.

<sup>2)</sup> F. PASCHEN u. W. GERLACH, Phys. ZS. Bd. 15, S. 489. 1914; R. LADENBURG, l. c.; A. TEREININ, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 676. 1926; M. SCHEIN, Helvetica Physica Acta, Bd. II. 1929. Suppl. I.

<sup>3)</sup> W. HANLE, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 346. 1925.

3. Die Aufspaltung wächst zunächst mit der Feldstärke proportional. Bei sehr hohen Feldstärken wird eine schwache Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke merklich.

4. Die Abstände der Komponenten von der Mitte der Linien, in Schwingungszahlen gemessen, sind ganze Vielfache eines und desselben kleinsten Abstandes bei sämtlichen Linien der Balmerreihe, solange der quadratische Effekt nicht merklich ist. Der kleinste Abstand zweier Komponenten wächst mit der Gliednummer.

Wir besprechen die experimentellen Ergebnisse zusammen mit den Resultaten der Theorie und beschränken uns zunächst auf den linearen Teil des Effektes. Die Berechnung der Aufspaltung im elektrischen Feld mit Hilfe der Quantenmechanik<sup>1)</sup> ergibt im wesentlichen die gleichen Resultate, wie sie auf Grund der älteren Quantentheorie (s. Bd. XXIII, S. 129ff.) erhalten worden sind.

Von der Feinstruktur der Wasserstofflinien kann hier abgesehen werden, da alle bisherigen Beobachtungen des Starkeffektes unter Bedingungen vorgenommen sind, bei denen die elektrische Aufspaltung groß gegenüber der Feinstruktur ist (vgl. jedoch Ziff. 6).

Die Balmerlinien kommen zustande durch Übergänge von Zuständen mit den Hauptquantenzahlen  $n' = 3, 4, 5 \dots$  zu dem Zustand mit der Hauptquantenzahl  $n = 2$ . Im elektrischen Feld wird jeder Zustand in eine Reihe von Niveaus aufgespalten, die durch die parabolischen Quantenzahlen  $n_1$  und  $n_2$  und die Impulsquantenzahl  $m$  gekennzeichnet sind. Für diese Quantenzahlen gilt nach der Quantenmechanik  $n = n_1 + n_2 + |m| + 1$ . Durch das Auftreten des Summanden 1 fallen die Schwierigkeiten, die der älteren Theorie das Ausschließen gewisser Bahnen bereitete, fort. Im übrigen bleiben alle Resultate unverändert. Es gilt also  $0 \leq n_1 \leq n - 1$ ;  $0 \leq n_2 \leq n - 1$ ;  $|m| \leq n - 1$ . Die Zusatzenergie eines Zustandes im Feld wird, wie in der EPSTEINschen Theorie auf Grund der älteren Quantentheorie,

$$W_1 = \frac{3}{8} \frac{h^2 F}{\pi^2 m_0 e} n (n_2 - n_1).$$

Eine bestimmte Starkeffekt Komponente kommt zustande durch die Übergänge von allen Zuständen mit der Hauptquantenzahl  $n'$  und einem bestimmten Wert von  $s' = n'_2 - n'_1$  zu allen Zuständen mit der Hauptquantenzahl  $n$  und einem anderen bestimmten Wert  $s = n_2 - n_1$ . Die Anzahl der Zustände mit gegebenem Wert von  $s$  ist  $n - |s|$ . Die Aufspaltung der Linien in Wellenzahlen gemessen wird

$$\Delta \left( \frac{1}{\lambda} \right) = \frac{W'_1 - W_1}{hc} = \frac{3hF}{8\pi^2 m_0 e c} (n's' - ns).$$

Dabei ist  $F$  die Feldstärke in E. S. E.,  $h$  die PLANCKsche Konstante,  $e$  und  $m_0$  Ladung und Masse des Elektrons,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Schließlich ergeben sich ebenfalls wie früher die Auswahl- und Polarisationsregeln.  $m$  ändert sich um 0 oder  $\pm 1$ .  $\Delta m = 0$  ergibt linear polarisiertes Licht in Richtung der Kraftlinien, also  $\beta$ -Komponenten im Quereffekt, keine im Längseffekt beobachtbare Ausstrahlung.  $\Delta m = \pm 1$  ergibt links bzw. rechts zirkular in der Ebene senkrecht zu den Kraftlinien polarisiertes Licht. Im Quereffekt werden  $s$ -Komponenten beobachtet, im Längseffekt wird die Polarisation unbestimmt, da die rechts- und linkszirkulare Komponente gleiche Wellenlänge erhalten.

Bei der Beurteilung der experimentellen Ergebnisse über die Anzahl und Polarisation der Komponenten ist zu berücksichtigen, daß sich der Feststellung

<sup>1)</sup> E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 457. 1926; P. S. EPSTEIN, Phys. Rev. Bd. 28, S. 695. 1926.

des Aufspaltungsbildes erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellen. Zunächst sind die Intensitäten der verschiedenen Komponenten einer Linie außerordentlich verschieden. Infolgedessen ist die Beobachtung der schwachen Komponenten sehr erschwert und unsicher. Weiter sind nach Beobachtungen von FOSTER<sup>1)</sup> verschiedene Formen der Entladung bei der LO-SURDO-Methode möglich, bei denen die Richtung des elektrischen Feldes verschieden ist. Dadurch können falsche Resultate über die Polarisation der Komponenten hervorgerufen werden. Ob, wie FOSTER vermutet, auch bei der STARKSchen Anordnung Störungen der Feldrichtung auftreten, ist bisher nicht untersucht. Das Auftreten schwacher  $p$ -Komponenten an  $H_\beta$  bei STARK an Stellen, an denen von FOSTER und von KIUTI<sup>2)</sup> keine  $p$ -Komponenten beobachtet sind, kann jedenfalls in diesem Sinne gedeutet werden. Das Auftreten von  $p$ - und  $s$ -Komponenten in der Lage der unaufgespaltenen  $H_\beta$ -Linie, die von KIUTI ebenfalls nicht beobachtet sind, ist nach MARK und WIERL auf zeitweises Zusammenbrechen des Feldes zurückzuführen. Die Beobachtung dieser zentralen Komponenten bei STARK unter Beachtung der Möglichkeit einer Irreführung durch eine Bandenlinie würde danach Störungen der Feldstärke anzeigen; das gleichzeitige Auftreten von Störungen der Feldrichtung erscheint jedenfalls möglich. Nach den Messungen von STARK bei einer Feldstärke von 104000 Volt/cm unter Berücksichtigung der Beobachtungen von FOSTER und KIUTI ergeben sich für die Linien der Balmerreihe die in Tabelle 1 wiedergegebenen Aufspaltungsbilder im Quer-

Tabelle 1. Aufspaltung der Balmerlinien bei 104000 V/cm.

	$(n_2' n_1' m)$	$(n_1 n_2 m)$	$n' s' - n s$	Abstand von Mitte		$\frac{\Delta(1/\lambda)}{n' s' - n s}$	Intensität berechnet nach SCHRÖ- DINGER
				$AE$	$\text{cm}^{-1}$		
$H_\alpha (n' = 3, n = 2)$ $p$ -Komponenten	(1 1 0)	(0 1 0)	2	6,2	$14,4 \cdot 10^{10}$	$7,2 \text{ cm}^{-1}$	729
	(1 0 1)	(0 0 1)	3	8,8	20,4	6,8	2304
	(2 0 0)	(1 0 0)	4	11,5	26,6	6,7	1681
	(2 0 0)	(0 1 0)	$8^3)$	23,5	54,4	6,8	1
$s$ -Komponenten	(0 0 2)	(0 0 1)	0	0	0	—	{4608 882
	(1 1 0)	(0 0 1)					
	(1 0 1)	(1 0 0)	1	2,6	6,0	6,0	1936
	(1 0 1)	(0 1 0)	$5^3)$	14,5	33,6	6,7	16
	(2 0 0)	(0 0 1)	$6^3)$	17,2	39,8	6,6	18
$H_\beta (n' = 4, n = 2)$ $p$ -Komponenten <sup>4)</sup>	(1 1 1)	(0 0 1)	0	—	—	—	0
	(2 1 0)	(1 0 0)	2	3,3	13,9	7,0	9
	(2 1 0)	(0 1 0)	6	10,0	42,3	7,0	81
	(2 0 1)	(0 0 1)	8	13,2	55,7	7,0	384
	(3 0 0)	(1 0 0)	10	16,4	69,3	6,9	361
	(3 0 0)	(0 1 0)	14	nicht beobachtet		—	1
$s$ -Komponenten <sup>5)</sup>	(1 1 1)	(0 1 0)	2	3,4	14,4	7,2	72
	(1 0 2)	(0 0 1)	4	6,6	27,9	7,0	{384 72
	(2 1 0)	(0 0 1)					
	(2 0 1)	(1 0 0)	6	9,7	41,0	6,8	294
	(2 0 1)	(0 1 0)	10	16,4	69,3	6,9	6
	(3 0 0)	(0 0 1)	12	19,3	81,7	6,8	8

<sup>1)</sup> J. S. FOSTER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 667. 1924; Astrophys. Journ. Bd. 62, S. 229. 1925.

<sup>2)</sup> M. KIUTI, Japan. Journ. of Phys. Bd. 4, S. 13. 1925.

<sup>3)</sup> Von KIUTI bei 149000 V/cm gemessen und auf die Feldstärke von 104000 V/cm reduziert.

<sup>4)</sup> Von STARK sind außer den theoretisch zu erwartenden Komponenten die  $p$ -Komponenten  $N = 0, \pm 4$  und  $\pm 12$  beobachtet. Die Komponenten fehlen nach FOSTER und KIUTI.

<sup>5)</sup> Von STARK sind außer den theoretisch zu erwartenden Komponenten die  $s$ -Komponenten  $N = 0$  und  $\pm 8$  beobachtet, die bei FOSTER und KIUTI fehlen.

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

	$(n'_2 n'_1 m)$	$(n_2 n_1 m)$	$n' s' - n s$	Abstand von Mitte		$\frac{(\Delta I/\lambda)}{n' s' - n s}$	Intensität berechnet nach SCHRÖ- DINGER
				$A E$	$\text{cm}^{-1}$		
$H_\gamma (n' = 5, n = 2)$	(2 2 0)	(0 1 0)	2	2,7	14,3	7,2	15625
	(2 1 1)	(0 0 1)	5	6,6	35,0	7,0	19200
	(3 1 0)	(1 0 0)	8	10,6	56,3	7,0	1521
	(3 1 0)	(0 1 0)	12	15,9	84,3	7,0	16641
	(3 0 1)	(0 0 1)	15	19,9	105	7,0	115200
	(4 0 0)	(0 0 1)	18	23,9	127	7,0	131769
	(4 0 0)	(0 1 0)	22	29,4	156	7,1	729
s-Komponenten	(1 1 2)	(0 0 1)	0	0	0	—	{115200 26450
	(2 2 0)	(0 0 1)					
	(2 1 1)	(1 0 0)	3	3,9	20,3	6,8	46128
	(2 1 1)	(0 1 0)	7	9,7	51,3	7,3	5808
	(2 0 2)	(0 0 1)	10	13,3	70,7	7,2	{76800 11250
	(3 1 0)	(0 0 1)					
	(3 0 1)	(1 0 0)	13	17,2	91,0	7,0	83232
	(3 0 1)	(0 1 0)	17	22,8	121	7,1	2592
	(4 0 0)	(0 0 1)	20	26,3	139	7,0	4050
$H_\sigma (n' = 6, n = 2)$	(3 2 0)	(1 0 0)	4	5,2	31	7,8	8
	(3 2 0)	(0 1 0)	8	9,6	57	7,1	32
	(3 1 1)	(0 0 1)	12	14,4	85,7	7,1	72
	(4 1 0)	(1 0 0)	16	19,6	116	7,3	18
	(4 1 0)	(0 1 0)	20	24,2	144	7,2	18
	(4 1 0)	(0 0 1)	24	28,6	170	7,1	180
	(5 0 0)	(1 0 0)	28	33,4	198	7,1	242
	(5 0 0)	(0 1 0)	32	37,5	223	7,0	2
s-Komponenten	(2 2 1)	(0 1 0)	2	2,4	14,3	7,2	36
	(2 1 2)	(0 0 1)	6	7,4	44	7,3	{162 36
	(3 2 0)	(0 0 1)					
	(3 1 1)	(1 0 0)	10	11,9	70,1	7,7	98
	(3 1 1)	(0 1 0)	14	17,2	102	7,3	2
	(3 0 2)	(0 0 1)	18	21,2	126	7,0	{90 9
	(4 1 0)	(0 0 1)					
	(4 0 1)	(1 0 0)	22	25,8	153	7,0	125
	(4 0 1)	(0 1 0)	26	30,4	147	6,9	5
	(5 0 0)	(0 0 1)	30	34,8	207	6,9	9

effekt. Angegeben sind die Quantenzahlentripel  $(n'_1 n'_2 m')$  und  $(n_1 n_2 m)$  der beiden Zustände für alle theoretisch zu erwartenden Komponenten, die bei Übergängen zwischen diesen Zuständen emittiert werden. Der Abstand der Komponenten von der unzerlegten Linie ist in Wellenlängen (AE) und Wellenzahlen angegeben. Ferner ist die Komponentennummer  $N = n' s' - n s$  und die durch die Komponentennummer geteilte Aufspaltung in Wellenzahlen eingetragen, die der Theorie zufolge für alle Linien gleich

$$\frac{3 h F}{8 \pi^2 m_0 c e}$$

sein soll. In der letzten Spalte sind die nach der Quantenmechanik berechneten Intensitäten angegeben (s. Ziff. 4).

Die Aufspaltungen bei allen vier Linien sind innerhalb einer Genauigkeit von wenigen Prozent, die der Meßgenauigkeit entsprechen dürfte, ganze Vielfache von  $7,02 \text{ cm}^{-1}$ . Für die theoretische Einheit der Aufspaltung

$$\frac{3 h F}{8 \pi^2 m_0 c e}$$

ergibt sich mit  $F = 104000 \text{ Volt/cm}$  der Wert  $6,73 \text{ cm}^{-1}$ . Die Abweichung dürfte innerhalb der Fehler liegen, die bei der Berechnung der elektrischen Feldstärke



möglich sind. Bei den meisten neueren Untersuchungen wird die Feldstärke aus der theoretischen Formel und der gemessenen Aufspaltung der Balmerlinien berechnet. Dies Vertrauen auf die Theorie erscheint zwar in Anbetracht ihrer Leistungen unbedenklich, doch wäre es wünschenswert, wenn die Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Aufspaltung mit größerer Genauigkeit nachgewiesen würde.

Die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Feldstärke ist zuerst von STARK und KIRSCHBAUM<sup>1)</sup> bei Feldstärken bis zu 50000 Volt/cm an der zuerst erhaltenen unvollständig aufgelösten Aufspaltung untersucht worden. Für den Abstand der Komponenten ergab sich eine lineare Abhängigkeit von der Feldstärke. Nachdem die vollständige Aufspaltung beobachtet war, wurde die Abhängigkeit von der Feldstärke in der Weise untersucht, daß das Verhältnis der Abstände zweier symmetrisch zur Mitte gelegenen Komponenten für zwei verschiedene Feldstärken gemessen wurde<sup>2)</sup>.

Die Resultate für  $H_\beta$  sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Aufspaltung von  $H_\beta$  von der Feldstärke.

Komponentennummer	Verhältnis der Abstände	Verhältnis der Feldstärken
$p$	10	1,37
	8	1,39
	6	1,37
	2	1,38
$s$	12	1,36
	10	1,32
	6	1,31
	4	1,37
	2	1,33
	Mittel 1,36	
		$\frac{104\,000 \text{ V/cm}}{76\,000 \text{ V/cm}}$
		1,37

Es kann danach an der linearen Abhängigkeit der Aufspaltung von der Feldstärke bei nicht zu großer Feldstärke kein Zweifel bestehen. Erst bei höheren Feldstärken wird die Abhängigkeit von höheren Potenzen der Feldstärke merklich (s. Ziff. 5). Der Längseffekt ist von STARK und WENDT<sup>3)</sup> an  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  in Grobzerlegung und von MARK

und WIERL<sup>4)</sup> an  $H_\gamma$  mit vollständiger Aufspaltung untersucht worden mit dem Ergebnis, daß im Längseffekt unpolarisierte Komponenten an den gleichen Stellen, aber mit anderen Intensitäten wie die  $s$ -Komponenten im Quereffekt auftreten.

**4. Die Intensitäten im Starkeffekt der Balmer-Serie.** Während die Frage nach der Größe der Aufspaltung und ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke sowie der Zahl der Komponenten experimentell mit recht weitgehender Sicherheit beantwortet ist, ist die Frage nach dem Intensitätsverhältnis der Komponenten noch keineswegs restlos geklärt. Es zeigt sich nämlich, daß das Intensitätsverhältnis stark von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängt; die bisher vorliegenden Untersuchungen führen jedoch nicht zu einem vollständigen Verständnis der beobachteten Erscheinungen.

Was zunächst die Frage nach dem Verhältnis der Gesamtintensität der  $p$ -Komponenten zu der Gesamtintensität der  $s$ -Komponenten betrifft, so wird die Beantwortung erschwert durch die Polarisation des Kanalstrahlleuchtens im feldfreien Raum<sup>5)</sup>. STARK hat durch Aufnahmen ohne und

<sup>1)</sup> J. STARK u. H. KIRSCHBAUM, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 997. 1914.

<sup>2)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 193. 1915.

<sup>3)</sup> J. STARK u. S. WENDT, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 991. 1914.

<sup>4)</sup> Nach freundlicher Mitteilung über die noch unveröffentlichten Messungen.

<sup>5)</sup> J. STARK, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 8, S. 104. 1906; Axialität der Lichtemission, S. 54. Leipzig 1928; J. STARK u. H. KIRSCHBAUM, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 1002. 1924; J. STARK u. H. LUNELUND, ebenda Bd. 46, S. 68. 1915; E. RUPP, ebenda Bd. 79, S. 32. 1926; Bd. 84, S. 94. 1927; R. DÖPEL u. R. v. HIRSCH, ebenda Bd. 82, S. 16. 1927; K. L. HERTEL, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 144. 1926; H. RAUSCH v. TRAUBENBERG u. A. WEIGL, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 1. 1927.

mit elektrischem Feld parallel der Bewegungsrichtung festgestellt, daß die Intensität des parallel der Bewegungs- und Feldrichtung schwingenden Lichtes in beiden Fällen etwas größer war als die Intensität des senkrecht zur Feldrichtung schwingenden Lichtes. Das Intensitätsverhältnis ergab sich auf Grund einer Schätzung als gleich groß in beiden Fällen. Danach kann angenommen werden, daß abgesehen von der natürlichen Polarisation des Leuchtens bewegter Atome, auf welche der beobachtete Intensitätsunterschied zurückzuführen ist, die Ge-

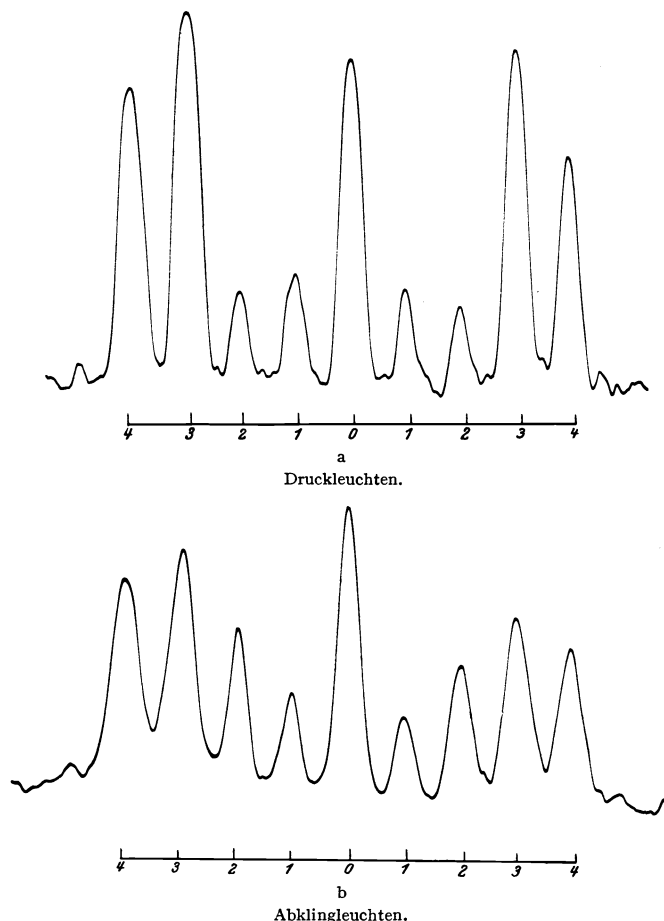


Abb. 4.  $s$ -Komponenten (0,1) und  $p$ -Komponenten (2, 3, 4) von  $H_\alpha$  nach MARK und WIERL.

samtintensität der  $p$ -Komponenten gleich der der  $s$ -Komponenten ist. Dagegen ist im Falle des senkrecht zur Bewegungsrichtung stehenden Feldes von MARK und WIERL<sup>1)</sup> festgestellt worden, daß im Umladeleuchten das Verhältnis der Gesamtintensität der  $p$ -Komponenten von  $H_\alpha$  zu derjenigen der  $s$ -Komponenten etwa 1,2mal so groß ist als im Abkingleuchten (Abb. 4a und b). Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HERTEL<sup>2)</sup> und WEIGL<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> H. MARK u. R. WIERL, ZS. f. Phys. 1929.

<sup>2)</sup> K. L. HERTEL, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 440. 1926; Phys. Rev. Bd. 29, S. 214. 1927.

<sup>3)</sup> A. WEIGL, Naturwissensch. Bd. 16, S. 1042. 1928.

über die Polarisation des Kanalstrahlleuchtens im schwachen elektrischen Querfeld.

Im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der leuchtenden Atome steht die Intensitätsdissymmetrie der Komponenten. WILSAR<sup>1)</sup> und STARK<sup>2)</sup> stellten fest, daß die langwelligen Komponenten stärker als die kurzwelligen sind, wenn Bewegungsrichtung und Feldrichtung gleich sind, daß dagegen die kurzwelligen Komponenten intensiver sind, wenn Bewegungsrichtung und Feldrichtung entgegengesetzt sind. Daß Bewegung und Feld für diese Intensitätsdissymmetrie maßgebend sind, ist durch eine Reihe von Beobachtungen sichergestellt. Zunächst fanden schon WILSAR und STARK, daß der Intensitätsunterschied kleiner wird, wenn, wie z. B. bei Füllung des Kanalstrahlrohres mit einem Gemisch von He und H statt mit reinem H, die bewegte Intensität im Verhältnis zur ruhenden Intensität zurücktritt. Weiter hat LUNELUND<sup>3)</sup> gezeigt, daß die Intensitätsdissymmetrie mit wachsender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen größer wird. In der folgenden Tabelle 3 ist das Verhältnis der Intensität der

Tabelle 3. Verhältnis der Intensität  $I_l$  der langwelligen zu  $I_k$  der kurzwelligen Komponenten nach LUNELUND.

Kathodenfall	Intensitätsverhältnis $I_l/I_k$					
	$H\beta$		$H\gamma$		$H\delta$	
	$p$	$s$	$p$	$s$	$p$	$s$
2300 V	1,36	1,19	1,44	1,20	1,45	1,05
4800 V	1,96	1,36	2,02	1,39	2,05	1,13
8000 V	2,33	1,65	2,59	1,68	2,72	1,24

langwelligen Komponenten zur Intensität der kurzwelligen Komponenten für verschiedene Werte der Spannung am Kanalstrahlrohr bei einer Feldstärke von 18000 Volt/cm eingetragen. Feld und Geschwindigkeit waren gleich gerichtet. Dabei ist die Dissymmetrie um so größer, je weiter das betrachtete Komponentenpaar von der unzerlegten Linie entfernt ist (s. Tabelle 4). Schließlich hat WIERL<sup>4)</sup>

Tabelle 4. Verhältnis der Intensität  $J_l$  einer langwelligen zu  $J_k$  der entsprechenden kurzwelligen Komponente nach LUNELUND.

Feldstärke V/cm	Intensitätsverhältnis $I_l/I_k$													
	$H\beta$						$H\gamma$							
	$p$ -Komponenten			$s$ -Komponenten			$p$ -Komponenten					$s$ -Komponenten		
	6	8	10	2	4	6	2	5	12	15	18	2	10	13
94 000	1,05	1,28	1,76	1,00	1,22	1,00	—	—	1,00	1,32	1,93	1,11	1,12	1,42
120 000	1,02	1,44	1,77	1,11	1,13	1,54	0,97	1,10	—	—	—	1,03	1,06	1,59

zeigt, daß die Dissymmetrie fehlt, wenn die Feldrichtung senkrecht zur Bewegungsrichtung steht, und beim Abklingleuchten im Hochvakuum. Dagegen ist die Dissymmetrie umgekehrt, wenn das durch Stickstoffkanalstrahlen angeregte reine ruhende Leuchten von Wasserstoff beobachtet wird.

In den Einzelheiten noch ganz ungeklärt erscheint die Frage nach der Relativintensität der Komponenten, die nach den üblichen Methoden der photo-

<sup>1)</sup> H. WILSAR, Göttinger Nachr. 1914.

<sup>2)</sup> J. STARK u. H. KIRSCHBAUM, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 1006. 1914.

<sup>3)</sup> J. STARK, Naturwissensch. Bd. 2, S. 145. 1915; H. LUNELUND, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 517. 1914.

<sup>4)</sup> R. WIERL, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 563. 1927.

graphischen Spektralphotometrie prinzipiell unschwer gemessen werden kann. Bei den meisten Untersuchungen ist eine auch nur einigermaßen vollständige Trennung der Komponenten nicht erzielt. Infolgedessen dürften die angegebenen Intensitätsverhältnisse meist recht unsicher sein. Die beobachteten Umkehrungen der Intensitätsverhältnisse können jedoch dadurch nicht vorgetäuscht sein. Die

Tabelle 5. Intensitätsverhältnisse der Komponenten der Balmerlinien.

	STARK	FOSTER und CHALK	MARK und WIERL			SCHRÖDINGER berechnet
			Feld $\perp$ Strahl bewegtes Leuchten	Abkling- leuchten	Feld $\parallel$ Strahl	
$H_\alpha$ $p$ $\frac{3}{2}$	4,10	3,32	3,10	1,28	— <sup>1)</sup>	3,15
	0,93	1,38	1,32	1,08	— <sup>1)</sup>	1,37
	2,6	1,40	2,62	2,60	—	2,83
$H_\beta$ $p$ $\frac{8}{10}$	0,79	1,04	1,10	—	0,85 <sup>2)</sup>	1,06
	1,90	4,59	—	—	—	4,74
	1,30	1,56	1,27	—	—	1,55
	0,38	6,23	—	—	—	6,35
$H_\gamma$ $p$ $\frac{18}{25}$	1,50	1,18	1,15	—	1,36	1,14
	0,94	1,03	1,32	—	>1	1,23
	1,42	0,93	1,10	—	1,13	0,94
	2,25	1,71	1,71	—	1,75	3,07

Tabelle 5 gibt die von STARK<sup>3)</sup>, FOSTER und CHALK<sup>4)</sup>, sowie MARK und WIERL<sup>5)</sup> gemessenen Werte der Intensitätsverhältnisse für benachbarte intensive Komponenten, die mit verschiedenen Anordnungen erhalten sind; außerdem sind die theoretischen Intensitätsverhältnisse nach SCHRÖDINGER (s. unten) angegeben. Die Resultate von MARK und WIERL — als Beispiel die  $p$ -Komponenten von  $H_\beta$  in Abb. 5 a und b — legen zunächst den Schluß nahe, daß für die Relativintensitäten zweier Komponenten Bewegung und Feld maßgebend sind. Andererseits scheint die Gesamtheit aller vorliegenden Untersuchungen darauf hinzuweisen, daß Bewegung und Feld nicht *allein* maßgebend sind. Es ergeben nämlich die Messungen von FOSTER mit der LO-SURDO-Methode, bei der Feldrichtung und Bewegungsrichtung im wesentlichen parallel sind, keineswegs die Intensitätsverhältnisse, die nach MARK und WIERL in diesem Fall zu erwarten wären. Andererseits findet KIUTI<sup>6)</sup> mit der LO-SURDO-Methode qualitativ die von STARK beobachteten Intensitäten. Die Intensitätsverteilung, die sich — freilich nur recht unsicher — aus der Untersuchung von ISHIDA und HIYAMA<sup>7)</sup> ergibt, scheint einen Übergang zwischen den von KIUTI und den von FOSTER und CHALK gefundenen Verhältnissen anzuzeigen. STARK<sup>8)</sup>, der sich neuerdings auf Grund von Aufnahmen mit der LO-SURDO-Methode mit diesen Fragen beschäftigt hat, ist der Ansicht, daß die mit den Ergebnissen von FOSTER und CHALK qualitativ übereinstimmende Intensitätsverteilung durch Schwankungen der Feldstärke

<sup>1)</sup> Für Abklingleuchten ergeben sich Intensitätsverhältnisse, die den von STARK gefundenen näherliegen.

<sup>2)</sup> Feld  $\perp$  Strahl, ruhendes Leuchten. Das Intensitätsverhältnis ist auch für Abklingleuchten  $< 1$ .

<sup>3)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 193. 1915.

<sup>4)</sup> J. ST. FOSTER u. L. CHALK, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 123, S. 108. 1929.

<sup>5)</sup> H. MARK u. R. WIERL, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 526. 1929.

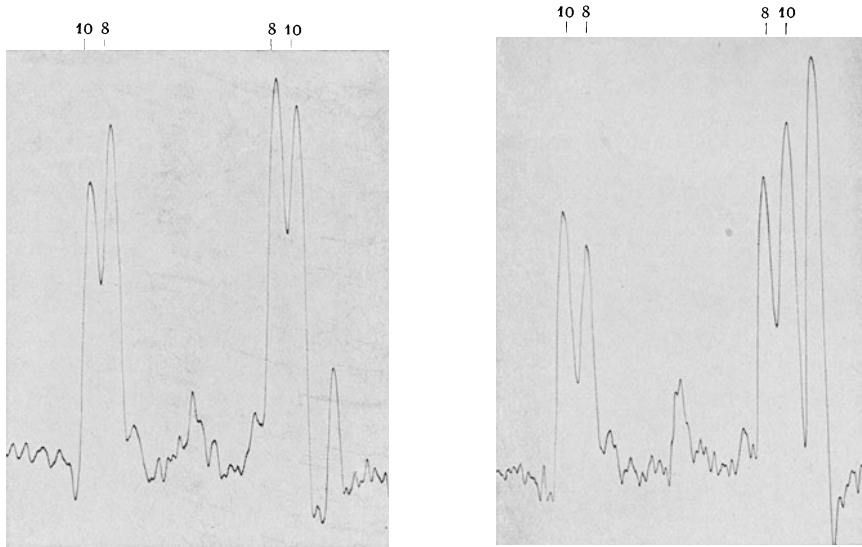
<sup>6)</sup> M. KIUTI, Jap. Journ. of Phys. Bd. 4, S. 13. 1925.

<sup>7)</sup> Y. ISHIDA u. S. HIYAMA, Scient. Pap. Inst. of Phys. and Chem. Res. Bd. 9, Nr. 152, S. 1. 1928.

<sup>8)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 1009. 1929.

vorgetäuscht wird, während FOSTER und CHALK das gleiche von den ursprünglichen Messungen STARKS annehmen.

Die theoretische Berechnung der Intensitäten der Starkeffektcomponenten auf Grund der Quantenmechanik ist von SCHRÖDINGER<sup>1)</sup> und EPSTEIN<sup>2)</sup> durchgeführt worden. Die von EPSTEIN hergeleiteten allgemeinen Formeln führen auf die von SCHRÖDINGER angegebenen Zahlenwerte<sup>3)</sup>. Die Quantenmechanik ergibt unmittelbar die Übergangswahrscheinlichkeiten  $A(n'_1 n'_2 m' \rightarrow n_1 n_2 m)$  für die spontanen Übergänge von einem Zustand höherer Energie mit den Quantenzahlen  $n'_1 n'_2 m'$  zu einem Zustand niedriger Energie mit den Quantenzahlen

Feld  $\perp$  Bewegungsrichtung.Feld  $\perp$  Stoßrichtung. Ruhendes Leuchten.Abb. 5.  $p$ -Komponenten von  $H_\beta$  nach MARK und WIERL.

$n_1, n_2 m$ . Bezeichnet  $N(n'_1 n'_2 m')$  die Anzahl der Atome im Ausgangszustand, so wird die Intensität einer Komponente mit der Frequenz  $\nu_k$

$$J_k = \sum N(n'_1 n'_2 m') A(n'_1 n'_2 m' \rightarrow n_1 n_2 m) \cdot h \nu_k,$$

wobei die Summe über alle die Übergänge von den Zuständen mit einem bestimmten Wert  $n'_1 - n'_2$  zu den Zuständen mit einem anderen bestimmten Wert  $n_1 - n_2$  zu erstrecken ist, durch welche die betreffende Komponente zustande kommt. Die in Tabelle 1 als berechnete Intensitäten angegebenen Werte sind Relativzahlen für die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten allein, die auf kleinste ganzzahlige Werte gebracht sind. Die Zahlen sind für sämtliche  $p$ - und  $s$ -Komponenten einer Linie vergleichbar, dagegen nicht für die verschiedenen Linien. Es ist zu bemerken, daß die von SCHRÖDINGER und EPSTEIN berechneten Zahlen eine Näherung für verschwindende Feldstärke darstellen. Theoretisch ist zu erwarten<sup>4)</sup>, daß die Intensitäten der schwachen Komponenten mit wachsender

<sup>1)</sup> E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 437. 1926.

<sup>2)</sup> P. S. EPSTEIN, Phys. Rev. Bd. 28, S. 695. 1926.

<sup>3)</sup> Wegen der abweichenden Zahlenwerte von EPSTEIN vgl. W. GORDON u. R. MIN-KOWSKI, Naturwissensch. Bd. 17, S. 368. 1929.

<sup>4)</sup> Siehe E. SCHRÖDINGER, l. c. S. 474.

Feldstärke zunehmen. Das Intensitätsverhältnis der starken Komponenten wird anscheinend in der nächsten Näherung nicht wesentlich geändert<sup>1)</sup>.

Die Theorie ergibt in Übereinstimmung mit dem Experiment, daß die Summe der Intensitäten der  $p$ -Komponenten gleich derjenigen der  $s$ -Komponenten ist. Beim Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen ist zu beachten, daß die theoretischen Werte nur dann Intensitäten bedeuten, wenn die Zahl der Atome in allen Zuständen ( $n_1' n_2' m'$ ) die gleiche ist. Diese „natürliche“ Anregung würde praktisch bei thermischer Anregung des Leuchtens vorliegen, solange die Aufspaltung nicht allzu groß ist. Bei der Anregung durch Stöße in Entladungsrohren können dagegen Abweichungen von der natürlichen Anregung auftreten<sup>2)</sup>. Auf solche Abweichungen kann jedenfalls die Intensitätsdissymmetrie zurückgeführt werden. BOHR<sup>3)</sup> hat zuerst darauf hingewiesen, daß die beobachtete Intensitätsdissymmetrie so gedeutet werden kann, daß die Anzahl der Atome in den Zuständen größer ist, bei denen der elektrische Schwerpunkt, im Sinne der Bewegungsrichtung gesehen, hinter dem Kern liegt, als in den Zuständen, bei denen der elektrische Schwerpunkt vor dem Kern liegt. Das gleiche gilt auch nach der Quantenmechanik<sup>4)</sup>. Ist es danach wahrscheinlich, daß die Intensitätsdissymmetrie ihre Ursache in einer Abweichung von der natürlichen Anregung hat, so liegt es nahe, zu vermuten, daß auch die weitergehende Abhängigkeit der relativen Intensitäten der Starkeffektcomponenten von den Versuchsbedingungen wesentlich durch die Art der Anregung des Leuchtens bedingt ist. Die mit den Ergebnissen von MARK und WIERL schwer zu vereinenden Resultate von FOSTER, sowie ISHIDA und HIYAMA sind mit der LO-SURDO-Methode gewonnen, bei der, im Gegensatz zur Kanalstrahlmethode, Anregung durch Elektronenstoß eine Rolle spielt. Vielleicht stellt sich infolgedessen in der ersten Kathodenschicht unter Umständen die natürliche Anregung ein, so wie es in der positiven Säule der Fall ist<sup>5)</sup>. Eine Prüfung der Theorie wäre an den Komponenten möglich, die von demselben Zustand höherer Energie ausgehen, und deren Intensitäten deshalb theoretisch von den Anregungsbedingungen unabhängig sein sollten. Auch für solche Komponenten ergeben die Messungen von STARK Intensitätsverhältnisse, mit denen die theoretischen Werte nicht zu vereinigen sind. Es handelt sich jedoch immer um relativ schwache Komponenten, für deren Intensitäten von STARK große Fehler als möglich angegeben werden, so daß von einer entscheidenden Diskrepanz nicht die Rede sein kann.

Solange nicht entweder Beobachtungen vorliegen, bei denen das Vorhandensein natürlicher Anregung feststeht, oder eine Berücksichtigung der Anregung bei der theoretischen Berechnung durchgeführt ist, ist jedenfalls eine schlüssige Prüfung der Theorie mit den Resultaten der Intensitätsmessungen nicht möglich. Die graphische Zusammenstellung (Abb. 6) der Ergebnisse von STARK und von FOSTER mit den für natürliche Anregung berechneten theoretischen Intensitäten, zeigt gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Theorie und den Messungen von FOSTER. Dagegen ergibt der Vergleich mit den Messungen von STARK zum Teil grobe Abweichungen. Das gleiche gilt für die Messungen von MARK

<sup>1)</sup> Siehe H. MARK und R. WIERL, l. c. S. 256 und Anm. 1, S. 527.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. die Beobachtungen von H. W. B. SKINNER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 112, S. 642. 1922; Bd. 117, S. 224. 1918; B. QUARDER, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 674. 1927; J. HORI, ebenda Bd. 49, S. 259. 1928 und die quantenmechanischen Untersuchungen von J. R. OPPENHEIMER, ebenda Bd. 43, S. 27. 1927; E. FUES, Probleme der modernen Physik, S. 1. Leipzig 1929.

<sup>3)</sup> N. BOHR, Phil. Mag. Bd. 30, S. 394. 1915.

<sup>4)</sup> F. G. SLACK, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 576. 1927.

<sup>5)</sup> Siehe z. B. R. LADENBURG, H. KOPFERMANN u. A. CARST, Berl. Ber. 1926, S. 255.

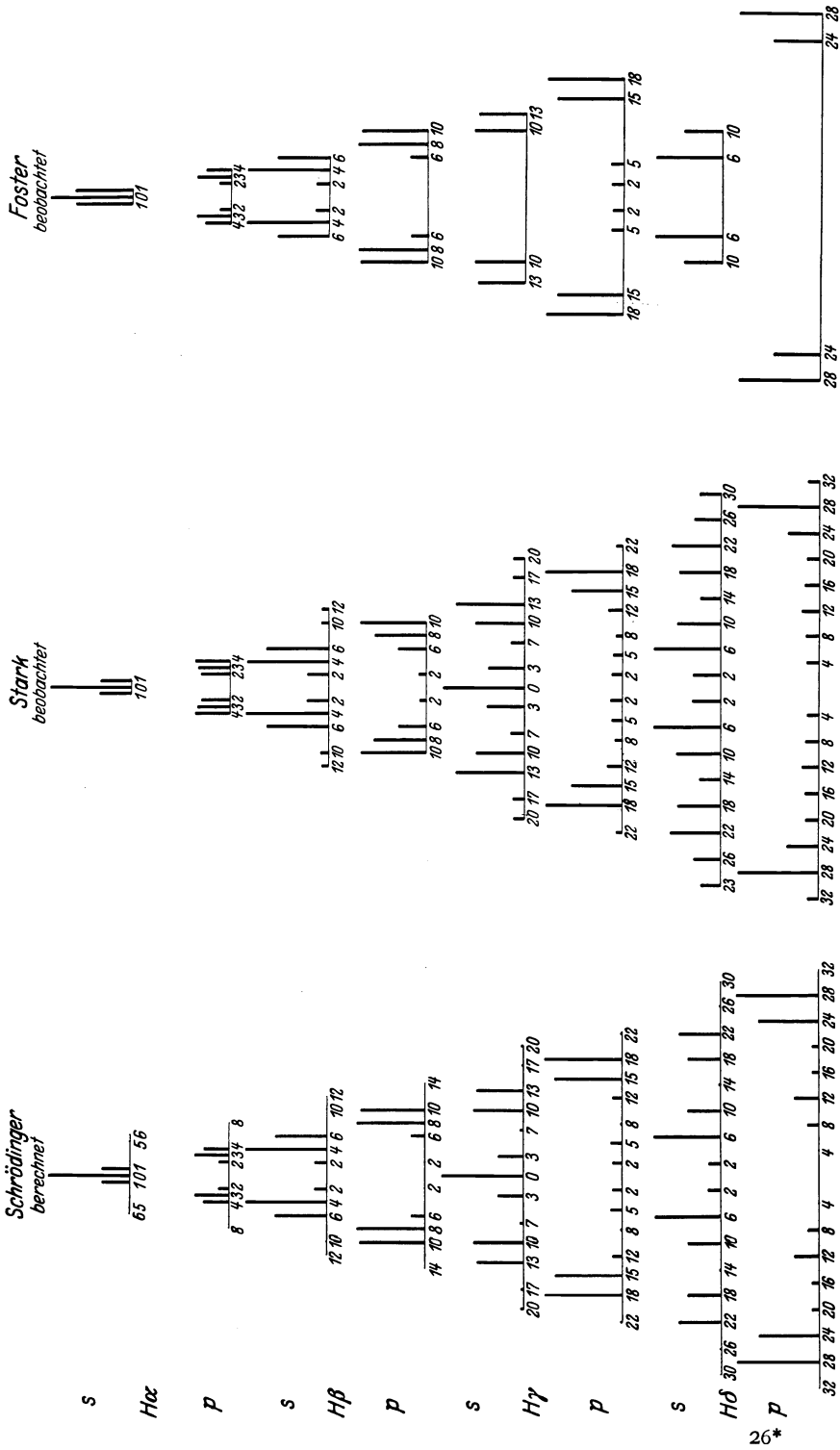


Abb. 6. Starkeffekt an den Wasserstofflinien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ .

und WIERL, bei denen nur bei einer Feldrichtung senkrecht zur Bewegungsrichtung für bewegtes Stoßleuchten an den  $p$ -Komponenten von  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  eine Intensitätsverteilung auftritt, mit der die Resultate der Theorie verträglich sind. Ganz überraschend ist die neuerdings von WIERL<sup>1)</sup> im Längseffekt an  $H_\gamma$  gefundene Intensitätsverteilung. Auf der langwelligen Seite ist die Komponente 13 schwächer als 10, auf der kurzwelligen dagegen umgekehrt 10 schwächer als 13; die Komponente 3 ist auf der langwelligen Seite intensiver. Zu erwarten wäre die gleiche Intensitätsverteilung wie bei den  $s$ -Komponenten im Quereffekt, an denen eine derartige Asymmetrie nie beobachtet ist.

**5. Der Effekt zweiter Ordnung an den Wasserstofflinien.** Bei Feldstärken über etwa 100000 Volt/cm wird die Abhängigkeit der Aufspaltung vom Quadrat der Feldstärke merklich. Dieser Effekt zweiter Ordnung, der von dem quadratischen Effekt bei Atomen mit mehreren Elektronen zu unterscheiden ist, äußert sich in einer Rotverschiebung der Komponenten. Die erste, nicht sehr sichere Beobachtung dieser Verschiebung ist von TAKAMINE und KOKUBU<sup>2)</sup> mitgeteilt worden, die bei einer Feldstärke von 147000 Volt/cm eine Rotverschiebung der Mittelkomponente von  $H_\gamma$  um etwa 0,8 Å festgestellt haben. Die Beobachtung wurde von SOMMERFELD<sup>3)</sup> als Starkeffekt zweiter Ordnung gedeutet. Die ersten eingehenden Messungen über den Effekt zweiter Ordnung hat KIUTI<sup>4)</sup> an  $H_\gamma$  ausgeführt, der die Aufspaltung mit der Lo SURDO-Methode bis zu einer Feldstärke von 300000 Volt/cm verfolgen konnte. Aus Messungen nach der gleichen Methode hat FOSTER<sup>5)</sup> Angaben über den quadratischen Effekt bei 65000 Volt/cm gemacht. Da bei den Feldstärken bis 700000 Volt/cm, bis zu denen ISHIDA und HIYAMA<sup>6)</sup>, sowie RAUSCH VON TRAUBENBERG<sup>7)</sup> vorgedrungen sind, die Messungen des quadratischen Effekts naturgemäß am sichersten sind, ist diesen Untersuchungen am meisten Wert beizulegen.

Vom theoretischen Standpunkt aus kommt dem (quadratischen) Starkeffekt zweiter Ordnung ebenso wie den bisher noch nicht einwandfrei meßbaren Effekten höherer Ordnung besonderes Interesse zu. Die ältere Quantentheorie liefert für den Effekt erster Ordnung quantitativ dieselbe Größe der Aufspaltung, wie sie sich mit Hilfe der Quantenmechanik berechnen läßt. Dagegen ergeben sich für die Effekte höherer Ordnung aus der Quantenmechanik andere, und zwar größere Werte. Der Effekt zweiter Ordnung ist von EPSTEIN<sup>8)</sup>, WENTZEL<sup>9)</sup>, WALLER<sup>10)</sup> und VAN VLECK<sup>11)</sup>, der dritter Ordnung von S. DOI<sup>12)</sup> berechnet. Für die Änderung  $\Delta\nu$  eines Terms in  $\text{cm}^{-1}$  ergibt sich eine Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen der Feldstärke  $F$ . Ist

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

<sup>1)</sup> Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Herrn WIERL.

<sup>2)</sup> T. TAKAMINE und N. KOKUBU, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. Bd. 9, S. 394. 1918.

<sup>3)</sup> A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 36. 1921.

<sup>4)</sup> M. KIUTI, Jap. Journ. of Phys. Bd. 4, S. 13. 1925.

<sup>5)</sup> J. S. FOSTER, Astrophys. Journ. Bd. 63, S. 191. 1905.

<sup>6)</sup> Y. ISHIDA u. S. HIYAMA, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 1928, Nr 152.

<sup>7)</sup> H. RAUSCH V. TRAUBENBERG, Phys. ZS. Bd. 29, S. 895. 1928; ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 307. 1929; 56, 254, 1929.

<sup>8)</sup> P. S. EPSTEIN, Phys. Rev. Bd. 28, S. 595. 1926.

<sup>9)</sup> G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 527. 1926.

<sup>10)</sup> J. WALLER, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 640. 1926.

<sup>11)</sup> J. H. VAN VLECK, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 662. 1926.

<sup>12)</sup> S. DOI, siehe Y. ISHIDA u. S. HIYAMA, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 1928, Nr. 152.



so ergeben sich für die Konstanten die folgenden theoretischen Werte:

$$a = \frac{3 h}{8 \pi^2 m e c} n s ,$$

$$b = \frac{h^5}{2^{10} \pi^6 m^3 e^6 c} (17 n^2 - 3 s^2 - 9 (m - 1)^2 + 19) ,$$

$$c = \frac{3 h^9}{2^{15} \pi^{10} m^5 e^{11} c} (23 n^2 - s^2 + 11 (m - 1)^2 + 39) .$$

Wird die Feldstärke in Volt/cm gerechnet, so werden die von den Quantenzahlen unabhängigen Konstanten  $6,47 \cdot 10^{-5}$ ,  $5,30 \cdot 10^{-16}$  und  $1,57 \cdot 10^{-25}$ . Die Formeln der älteren Quantentheorie, nach der der Effekt zweiter Ordnung von SOMMERFELD<sup>1)</sup> und der dritter Ordnung von KIUTI<sup>2)</sup> berechnet worden ist, unterscheiden sich von denen der Quantenmechanik dadurch, daß in der Funktion der Quantenzahlen  $m$  statt  $m - 1$  steht und das konstante Glied fehlt.

Der Effekt zweiter Ordnung äußert sich danach in einer Verschiebung der Komponenten, die für die beiden im linearen Effekt symmetrischen Komponenten gleich ist. Diese Gleichheit der Verschiebung ist bisher nicht nachgeprüft, die Messungen sind stets unter dieser Voraussetzung ausgewertet.

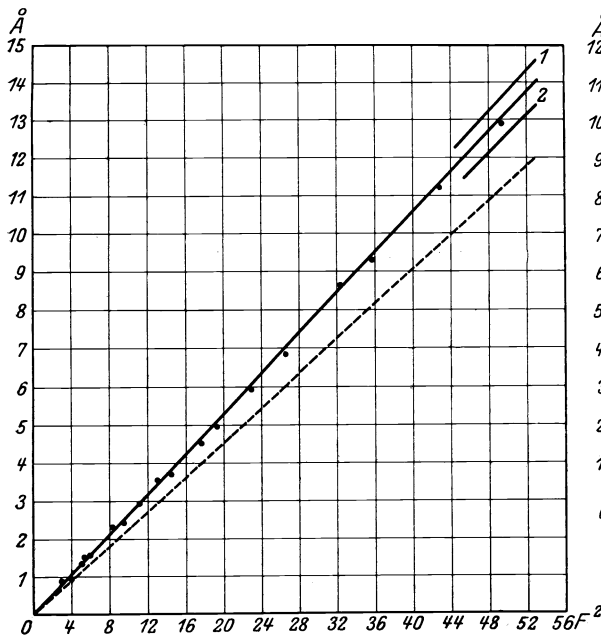
Da die Verschiebung für diejenigen Komponenten, die durch zwei verschiedene Übergänge zustande kommen, welche im linearen Effekt die gleiche Wellenlänge ergeben, verschieden ist, wäre eine dem Quadrat der Feldstärke proportionale Aufspaltung dieser Komponenten zu erwarten. Diese ist jedoch so klein, daß sie bei der stets verhältnismäßig großen Breite der Komponenten noch nicht beobachtet werden konnte. Schon die Messungen von KIUTI ließen erkennen, daß die gemessenen Werte der Verschiebung größer als die nach der älteren Theorie berechneten sind. Die Messungen von ISHIDA und HIYAMA an  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  nach der LO SURDO-Methode mit sehr kleiner Dispersion können nicht den Anspruch großer Genauigkeit erheben; immerhin ist an  $H_\gamma$  die Überlegenheit der neueren Theorie sicher erkennbar. RAUSCH VON TRAUBENBERG hat mit der STARKSchen Methode an  $H_\gamma$  wesentlich genauere Resultate erzielt, die zu dem gleichen Ergebnis führen. Die Werte der Verschiebung sind in Wellenlängen mitgeteilt; sie bedeuten

$$\frac{\lambda_r + \lambda_v}{2} - \lambda_0 ,$$

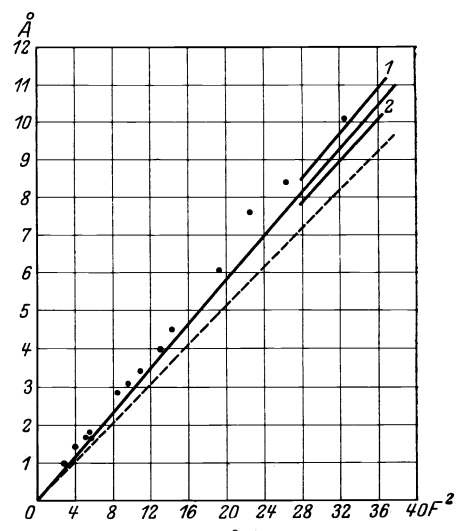
wenn mit  $\lambda_0$  die Wellenlänge der Linie ohne Feld,  $\lambda_r$  die Wellenlänge der roten und  $\lambda_v$  die Wellenlänge der violetten Komponente bezeichnet wird, stehen also nicht mit dem dem Quadrat der Feldstärke proportionalen  $\Delta\nu$  im einfachen Zusammenhang. In Abb. 7 sind die gemessenen Werte (·) und der theoretische Verlauf eingezeichnet. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung gut, die bei der Mittelkomponente gemessenen Werte liegen in der Mitte der beiden ungetrennten Teilkomponenten in die die Mittelkomponente im Effekt zweiter Ordnung aufspalten soll. An der Komponente s 10, die theoretisch gleichfalls in zwei Komponenten aufspalten soll, scheinen allerdings systematische Abweichungen im ganzen Verlauf aufzutreten. Die gemessenen Werte könnten noch innerhalb der Meßgenauigkeit mit der stärker verschobenen Teilkomponente übereinstimmen, aber nicht mehr mit dem Mittelwert, der eigentlich gemessen werden sollte; bei kleinen Feldstärken sollte nach der Intensitätsberechnung von SCHRÖDINGER die schwächer verschobene Teilkomponente intensiver sein. Die Messungen mit niedrigerem Druck scheinen eine bessere Übereinstimmung zu geben. Man könnte

1) A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 36. 1921.

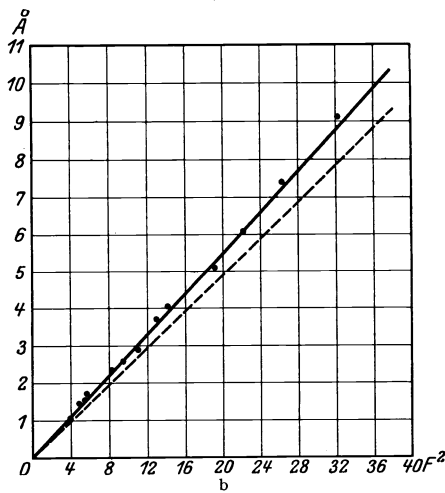
2) M. KIUTI, Jap. Journ. of Phys. Bd. 4, S. 13. 1925.



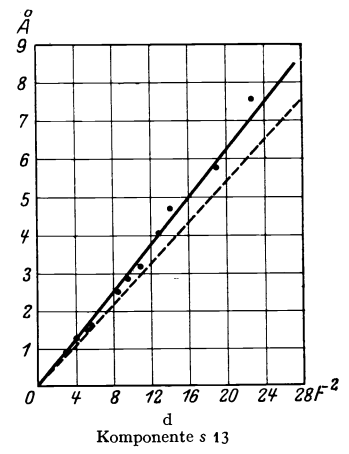
a  
Komponente s 0 1: Übergang 220 → 001 2: Übergang 112 → 001



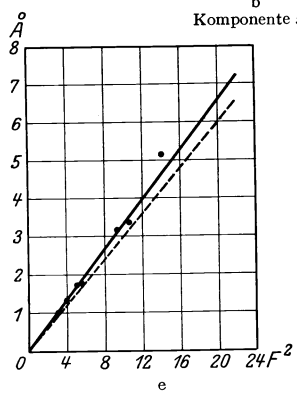
c  
Komponente s 10 (hoher Druck)  
1: Übergang 310 → 001 2: Übergang 202 → 001



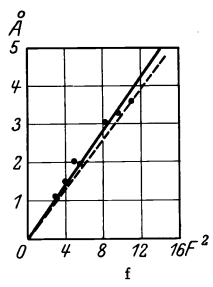
b  
Komponente s 3



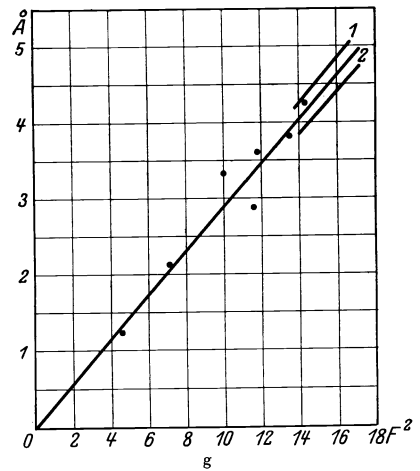
d  
Komponente s 13



e  
Komponente p 15



f  
Komponente p 18



g  
Komponente s 10 (niedriger Druck)

Abb. 7. Starkeffekt zweiter Ordnung an  $H\gamma$  nach RAUSCH VON TRAUBENBERG UND GEBAUER.

• beobachtet ——— berechnet nach SCHRÖDINGER - - - berechnet nach der alten Quantentheorie.

daran denken, diese Druckabhängigkeit, falls sie reell ist, auf Veränderungen der relativen Intensität der Teilkomponenten zurückzuführen; an einer Abhängigkeit der relativen Intensitäten von den Versuchsbedingungen ist nach den Ergebnissen von MARK und WIERL (s. oben Ziff. 4) ja nicht zu zweifeln. Da aber die Messungen an der Komponente  $s_{10}$  von KIUTI bis zu 300000 Volt/cm und die von ISHIDA und HIYAMA zwischen 405000 Volt/cm und 592000 Volt/cm, also Messungen im ganzen von RAUSCH VON TRAUBENBERG untersuchten Bereich, durchweg niedrigere Werte als die aus der Quantenmechanik berechneten ergeben, ist es nicht unwahrscheinlich, daß alle diese Abweichungen doch nur durch Meßfehler vorgetäuscht sind. Jedenfalls wird, wenn man die Gesamtheit aller Messungen ins Auge faßt, die Größe des Starkeffektes zweiter Ordnung von den quantenmechanischen Formeln gut wiedergegeben.

Der Effekt dritter Ordnung ist von KIUTI nach der alten Theorie und von DOI nach der Wellenmechanik berechnet worden. ISHIDA und HIYAMA haben versucht, an  $H_\gamma$  Messungen darüber zu machen, und Werte der theoretisch zu erwartenden Größenordnung gefunden. Der Effekt dritter Ordnung ist bei den dort erreichten Feldstärken jedoch noch von der Größe der Meßfehler; es kann also kaum von einem einigermaßen sicheren Nachweis des Effektes dritter Ordnung die Rede sein, dessen Größe bei der von ISHIDA und HIYAMA erreichten maximalen Feldstärke im günstigsten Fall —  $H_\gamma$   $p$ -Komponente 18 — erst 1% der Größe des Effektes erster Ordnung erreicht.

**6. Der Effekt im He<sup>+</sup>-Spektrum.** Das ionisierte He-Atom besitzt ebenso wie das H-Atom nur ein Elektron, hat jedoch die doppelte Kernladung. Für den Effekt erster Ordnung, welcher bei Atomen mit einem Elektron der Kernladung umgekehrt proportional ist, ergibt sich bei den Linien des He-Funkenspektrums theoretisch das gleiche Aufspaltungsbild wie für die entsprechenden Wasserstofflinien mit halber Größe der Aufspaltung<sup>1)</sup>. Es wird also unter Vernachlässigung der Feinstruktur

$$\Delta\nu = \frac{3 h F}{16 \pi^2 e m_0} (n's' - n''s'').$$

Die Aufspaltung der Linien 4686 Å ( $n' = 4$ ), 3203 Å ( $n' = 5$ ) und 2733 Å ( $n' = 6$ ) der Fowlerserie ( $n'' = 3$ ) ist von NYQUIST<sup>2)</sup>, STARK, HARDTKE und LIEBERT<sup>3)</sup>, TAKAMINE und KOKUBU<sup>4)</sup> und FOSTER<sup>5)</sup> untersucht worden. Im allgemeinen sind unvollständig aufgelöste Aufspaltungen beobachtet, die hinsichtlich Komponentenzahl und Polarisation den von STARK anfänglich gefundenen unvollständigen Aufspaltungsbildern der  $H_\alpha$ -,  $H_\beta$ - und  $H_\gamma$ -Linie der Balmerreihe des Wasserstoffs gleichen. Nur FOSTER hat an der Linie 4686 Å einzelne Komponenten getrennt beobachtet; das Aufspaltungsbild ist, infolge des Zusammenfallens mit Bandenlinien von He<sub>2</sub> und vielleicht auch durch den Dopplereffekt gestört, nicht sicher zu deuten. Der mittlere Komponentenabstand ergibt sich nach FOSTER zu 0,38 Å, während der nach der obigen Formel berechnete Wert 0,33 Å beträgt. Die Differenz könnte durch die Unsicherheit der Messung hervorgerufen sein. Der Komponentenabstand ist jedoch noch vergleichbar mit der Feinstruktur, so daß quantitative Übereinstimmung nicht zu erwarten ist.

**7. Die elektrodynamische Aufspaltung.** Auf ein Teilchen mit der Ladung  $e$ , das sich mit der Geschwindigkeit  $v$  im homogenen Magnetfeld  $H$  bewegt, wirkt

<sup>1)</sup> P. S. EPSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 553. 1919; vgl. auch W. PAULI jr. Bd. XXIII ds. Handb., S. 129ff.

<sup>2)</sup> H. NYQUIST, Phys. Rev. Bd. 10, S. 226. 1917.

<sup>3)</sup> J. STARK, O. HARDTKE u. G. LIEBERT, Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 569. 1918.

<sup>4)</sup> T. TAKAMINE u. K. KOKUBU, Proc. Tokyo. Math. Phys. Soc. Bd. 9, S. 394. 1918.

<sup>5)</sup> J. ST. FOSTER, Astrophys. Journ. Bd. 62, S. 229. 1925.

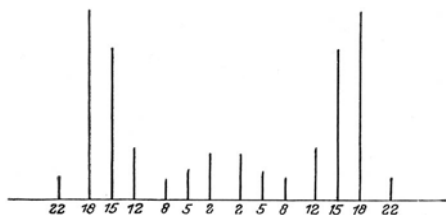
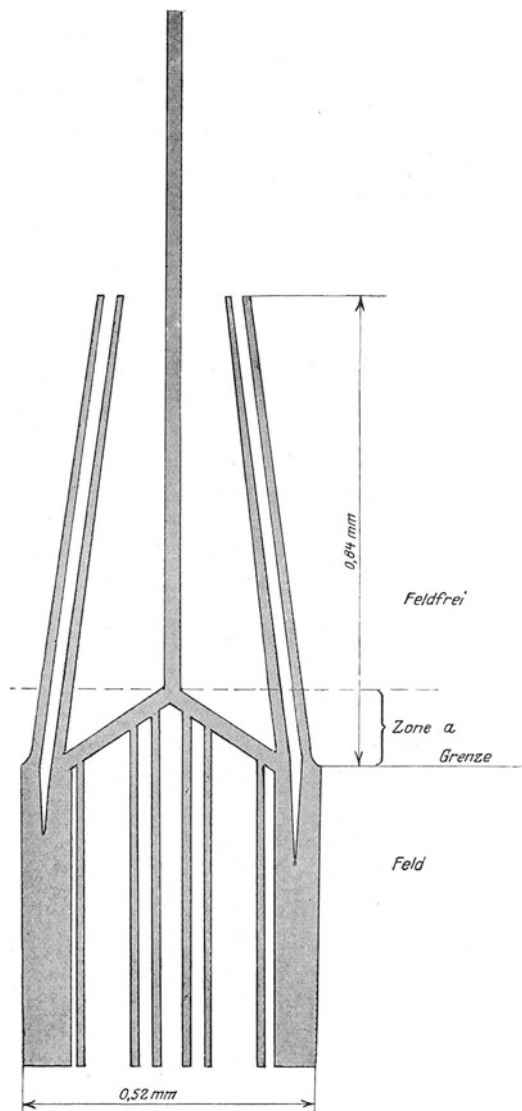


Abb. 8. Wasserstofflinie  $H_\gamma$  bei plötzlichem Übertritt in den feldfreien Raum nach RAUSCH v. TRAUBENBERG und GEBAUER.

eine senkrecht zu  $v$  und  $H$  gerichtete elektrische Feldstärke  $e/c$  [ $v$ ,  $\mathfrak{H}$ ] (Lorentzkraft). Läßt man also Wasserstoffkanalstrahlen mit der Geschwindigkeit  $v = 10^8 \text{ cmsec}^{-1}$  senkrecht zur Richtung eines Feldes von 10000 Gauß sich bewegen, so ist die auf die Elementarladung wirkende Lorentzkraft äquivalent einer elektrischen Feldstärke von 1000 Volt/cm. Bei Beobachtung in Richtung des Magnetfeldes — senkrecht zum Magnetfeld verhindert der Dopplereffekt die Beobachtung —, also senkrecht zur Geschwindigkeitsrichtung und zur Richtung der Lorentzkraft, sollte der Quereffekt beobachtbar sein. Dieser Überlegung folgend untersuchte W. WIEN<sup>1)</sup> das Leuchten von Wasserstoffkanalstrahlen, die zwischen den Polen eines Elektromagneten in einem Felde von 17000 Gauß verliefen, durch eine Bohrung des einen Poles hindurch. Die ersten Versuche ergaben eine Verbreiterung der Linien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ , die sich infolge der Inhomogenität der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen und der dadurch bedingten Inhomogenität der elektrodynamischen Kraft an Stelle einer Aufspaltung ergibt. In einer weiteren Untersuchung gelang mit einer verbesserten Anordnung die Beobachtung der Aufspaltung in polarisierte Komponenten bei den Linien  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  in Übereinstimmung mit den Messungen von STARK im elektrischen Feld. Diese Versuche bedeuten einen unmittelbaren Nachweis der Lorentzkraft und damit eine quantitative Bestätigung einer Folgerung der klassischen Elektrodynamik.

**8. Die Lichtemission beim plötzlichen Übertritt in den feldfreien Raum.** Vom Standpunkt der Quantentheorie ist zu erwarten, daß die Energiewerte im Feld sich in einer Zeit einstellen, die klein ist gegenüber der Lebensdauer des angeregten

<sup>1)</sup> W. WIEN, Berl. Ber. 1914, S. 70; Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 842. 1916.

Zustandes<sup>1)</sup>. Läßt man einen Kanalstrahl plötzlich aus dem feldfreien Raum in ein elektrisches Feld eintreten oder umgekehrt, so ist zu erwarten, daß an jedem Punkt die Aufspaltung beobachtet wird, welche der dort herrschenden Feldstärke entspricht, solange nicht etwa eine erhebliche Änderung  $F$  der Feldstärke in einer Zeit erfolgt, die mit der für die Größe der Aufspaltung charakteristischen Zeit  $t_F = \frac{8\pi^2 em_0}{3hF}$  vergleichbar ist. Die momentane Anpassung an das herrschende Feld widerspricht älteren, heute überholten Auffassungen über die Vorgänge der Lichtemission im Rahmen der älteren Quantentheorie. In Zusammenhang mit diesen Auffassungen haben FÖRSTERLING<sup>2)</sup> und DEMPSTER<sup>3)</sup> den aus Aufnahmen von STARK<sup>4)</sup> folgenden Sachverhalt eingehend diskutiert. Das Fehlen der  $p$ -Komponenten  $N = 0$  bei  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  und der  $s$ -Komponente  $N = 0$  bei  $H_\delta$  zeigt, daß nach der kurzen Zeit des Übertritts aus dem feldfreien Raum in das Feld die Emission bereits ebenso erfolgt, als ob die emittierenden Atome dauernd im Feld gewesen seien.

Die Frage des Verhaltens der Emission bei plötzlichen Feldänderungen ist nach einem von RAUSCH VON TRAUBENBERG<sup>5)</sup> angegebenen Verfahren von BLOCH<sup>6)</sup> weiter untersucht worden. Bei diesen Versuchen traten die Kanalstrahlen in einer LO SURDO-Röhre in einen engen Schlitz in der Kathode, in dem kein Feld mehr herrscht. Es ergab sich, daß die Strecke, auf der eine Aufspaltung im feldfreien Raum erkennbar ist, einer Flugdauer von höchstens  $10^{-10}$  Sek. entspricht. Die Fortführung dieser Versuche durch RAUSCH VON TRAUBENBERG und GEBAUER<sup>7)</sup>, auch unter Verwendung der STARKSchen Methode, ergab, daß einzelne Komponenten der Feinstruktur von  $H_\gamma$  noch nach einer Laufstrecke, die einer Zeit von  $10^{-9}$  Sek. entspricht, im feldfreien Raum beobachtbar sind. In Abb. 8 ist maßstäblich das für  $H_\gamma$  beobachtete Bild wiedergegeben. In der Zone  $a$  erfolgt der Übergang aus dem Feld in den feldfreien Raum, der wegen des Durchgriffs des Feldes in den Schlitz in der Kathode auf einer kleinen endlichen Strecke erfolgt. Die  $p$ -Komponenten 15 und 18 sind noch eine Strecke von 0,84 mm im feldfreien Raum zu verfolgen. Da die aus dem Dopplereffekt bestimmte Kanalstrahlgeschwindigkeit etwa  $9 \cdot 10^7$  cm betrug, entspricht dies einer Zeit von rund  $10^{-9}$  Sek. Die charakteristische Zeit  $t_F$  ist  $10^{-11}$  Sek., also wesentlich kleiner. Dies Ergebnis scheint weder auf Grund der älteren Quantentheorie noch mit den Vorstellungen der Quantenmechanik verständlich; eingehendere theoretische Untersuchungen fehlen jedoch bisher.

## II. Der Effekt an Atomen mit mehreren Elektronen<sup>8)</sup>.

**9. Allgemeine Übersicht.** Ebenso wie für den Effekt an den Linien der Balmerreihe des Wasserstoffs haben auch für den Effekt in den Spektren anderer Atome STARK und seine Mitarbeiter charakteristische Züge der Erscheinungen festgestellt, die ein wesentlich verwickelteres Bild als beim Wasserstoff bieten und auch

<sup>1)</sup> Vgl. W. PAULI jr., ds. Handb. Bd. XXIII, S. 73; E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 361. 1925, spez. S. 375.

<sup>2)</sup> K. FÖRSTERLING, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 387. 1922.

<sup>3)</sup> A. J. DEMPSTER, Astrophys. Journ. Bd. 57, S. 193. 1923.

<sup>4)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 197. 1915.

<sup>5)</sup> H. RAUSCH VON TRAUBENBERG, Phys. ZS. Bd. 25, S. 607. 1924.

<sup>6)</sup> M. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 894. 1926.

<sup>7)</sup> H. RAUSCH VON TRAUBENBERG u. R. GEBAUER, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 762. 1927; Phys. ZS. Bd. 29, S. 895. 1928.

<sup>8)</sup> Vgl. für das Folgende R. LADENBURG, Phys. ZS. Bd. 30, S. 369. 1929.

heute, wenschon im wesentlichen, so doch nicht in allen Einzelheiten geklärt erscheinen. Im allgemeinen ist die Beeinflussung der Linien durch das elektrische Feld erheblich schwächer als die der Wasserstofflinien. Die auffälligste Wirkung des elektrischen Feldes ist das Auftreten neuer Linien, die Termkombinationen entsprechen, welche ohne Anwesenheit eines elektrischen Feldes nach den Auswahlregeln nicht auftreten. Liegen solche Linien in unmittelbarer Nachbarschaft von Linien, die ohne Feld auftreten, so ergibt sich eine scheinbare Aufspaltung. Neben dieser scheinbaren Aufspaltung treten echte Aufspaltungen sämtlicher, auch der im Feld neu auftretenden Linien in polarisierte Komponenten ein, deren Typus in ähnlicher Weise wie beim Zeemaneffekt mit der Serienzugehörigkeit der betreffenden Linie in Zusammenhang steht.

Die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Feldstärke ist im allgemeinen kompliziert. Wesentlich für die Größe und die Feldstärkenabhängigkeit der Term aufspaltung ist, wie BOHR<sup>1)</sup> zuerst bemerkt hat, die „Wasserstoffdifferenz“, d. h. der Abstand des Terms vom Wasserstoffterm gleicher Hauptquantenzahl. Ein Maß der Beeinflussung durch das elektrische Feld ist auch der Abstand  $\nu_l$  des Terms von den nächstgelegenen Termen der Nachbartermfolgen, deren Nebenquantenzahl  $l$  sich von der des betrachteten Terms um  $\pm 1$  unterscheidet. Ist  $n^*$  die effektive Quantenzahl des Terms, d. h. der Wert des Terms  $R/n^{*2}$  ( $R =$  Rydbergkonstante), und wird mit  $\Delta\nu$  die der Feldstärke proportionale Aufspaltungseinheit  $\frac{3\hbar F n^*}{8\pi^2 e m}$  eines (fiktiven) Wasserstofftermes gleicher Energie bezeichnet, so ist  $\Delta\nu/\nu_l$  für die Beeinflussung des Termes durch das elektrische Feld maßgebend. Im Fall des „schwachen“ Feldes ( $\frac{\Delta\nu}{\nu_l} < 1$ ) tritt quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke auf. Mit wachsender Feldstärke geht dieser quadratische Effekt in den linearen Effekt im „starken“ Feld ( $\frac{\Delta\nu}{\nu_l} > 1$ ) über. Die beobachtete Aufspaltung der Linien hängt infolgedessen im allgemeinen in verwickelter Weise von der Feldstärke ab. Rein quadratische Effekte werden beobachtet, wenn für Ausgangs- und Endterm der Linie der Fall des „schwachen“ Feldes vorliegt. Bei höheren Feldstärken erfolgt zunächst für den Ausgangsterm der Übergang zum „starken“ Feld; ist nach erfolgtem Übergang für den Endterm das Feld noch „schwach“, so ergibt sich für die Aufspaltung oder Verschiebung  $\delta\nu$  der Linie eine Abhängigkeit von der Feldstärke  $F$ , die durch  $\delta\nu = aF + bF^2$  wiedergegeben werden kann. Während des Übergangs vom „schwachen“ zum „starken“ Feld ist die Abhängigkeit komplizierter; es ist keinesfalls immer möglich, die Abhängigkeit in dieser empirisch vielfach bewährten Form wiederzugeben. Gleichzeitig mit dem Übergang zum linearen Effekt erfolgt eine Umwandlung des Aufspaltungsbildes zum „wasserstoffähnlichen“ Starkeffekt.

Bei wachsender Feldstärke werden, ebenso wie dies bei den Wasserstofflinien der Fall ist, schließlich höhere Potenzen der Feldstärke merklich, so daß neben dem Effekt erster Ordnung noch ein Effekt zweiter Ordnung merklich wird, der sich in einer Rotverschiebung proportional dem Quadrat der Feldstärke äußert.

Grundsätzlich sind die bei Atomen mit mehreren Elektronen beobachteten Erscheinungen durchaus analog zu denen, die theoretisch für den Starkeffekt der Wasserstofflinien zu erwarten sind. Die Feinstruktur der Wasserstofflinien ent-

<sup>1)</sup> N. BOHR, Phil. Mag. Bd. 27, S. 506. 1914; Quantentheorie der Linienspektren Bd. I, S. 49 u. 50; Bd. II, S. 155. Braunschweig 1923; Guthrie lecture; Proc. Phys. Soc. 1922, S. 300; Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 246. 1923.

spricht vollkommen der Serienstruktur der Spektren höherer Atome. Der Stark-effekt der Feinstruktur konnte bisher wegen der großen Breite der Linien nicht

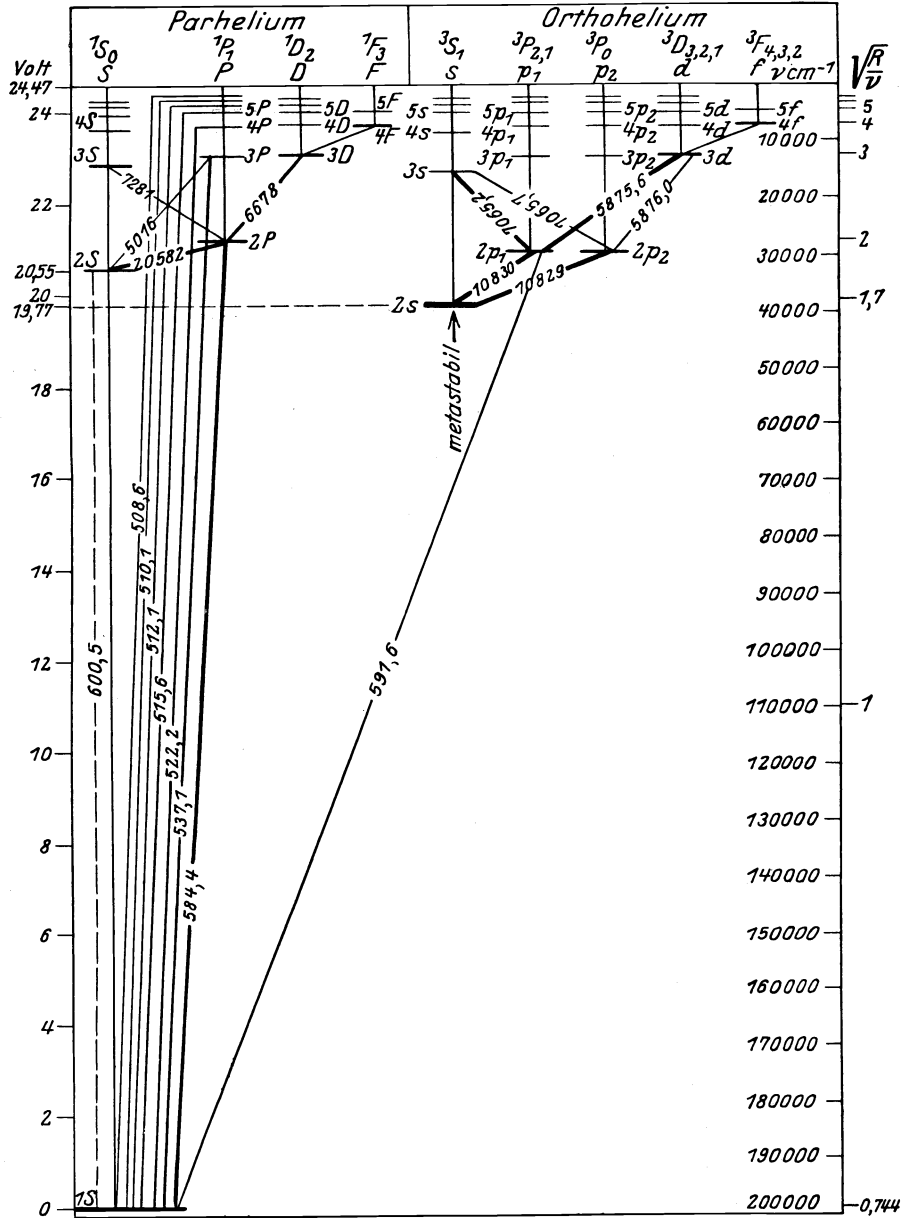


Abb. 9. Termschema des Heliumspektrums.

beobachtet werden. Die theoretischen Untersuchungen von KRAMERS<sup>1)</sup> nach der älteren Quantentheorie und von SCHLAPP<sup>2)</sup> und ROJANSKY<sup>3)</sup> nach der Quan-

1) H. A. KRAMERS, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 199. 1921.  
 2) R. SCHLAPP, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 119, S. 313. 1928.  
 3) V. ROJANSKY, Phys. Rev. Bd. 33, S. 1. 1939.

tenmechanik lassen hier einen für manche Komponenten quadratischen Effekt erwarten, der bei höheren Feldstärken in den beobachteten linearen Effekt übergeht, neben dem schließlich Effekte höherer Ordnung beobachtbar werden.

**10. Das Auftreten neuer Linien<sup>1)</sup>.** Linien, die sich als Kombinationslinien bekannter Terme ergeben und die nach dem Auswahlprinzip  $\Delta l = \pm 1$  für den feldfreien Raum nicht auftreten, sind zuerst von J. KOCH<sup>2)</sup> an He und von STARK<sup>3)</sup> an Li beobachtet worden. Die Beobachtungen von STARK und seinen Mitarbeitern am He-Spektrum ergaben das Auftreten der Serien  $1S - mS$ , sowie  $1P - mP$ , für die  $\Delta l = 0$  ist, und der Serien  $1S - mD$  sowie  $1P - mF$  für die  $\Delta l = 2$  ist. Schon STARK<sup>4)</sup> vermutete, daß außer diesen isoliert liegenden Linien auch die auf der kurzwelligen Seite der He- und Li-Linien der Serien

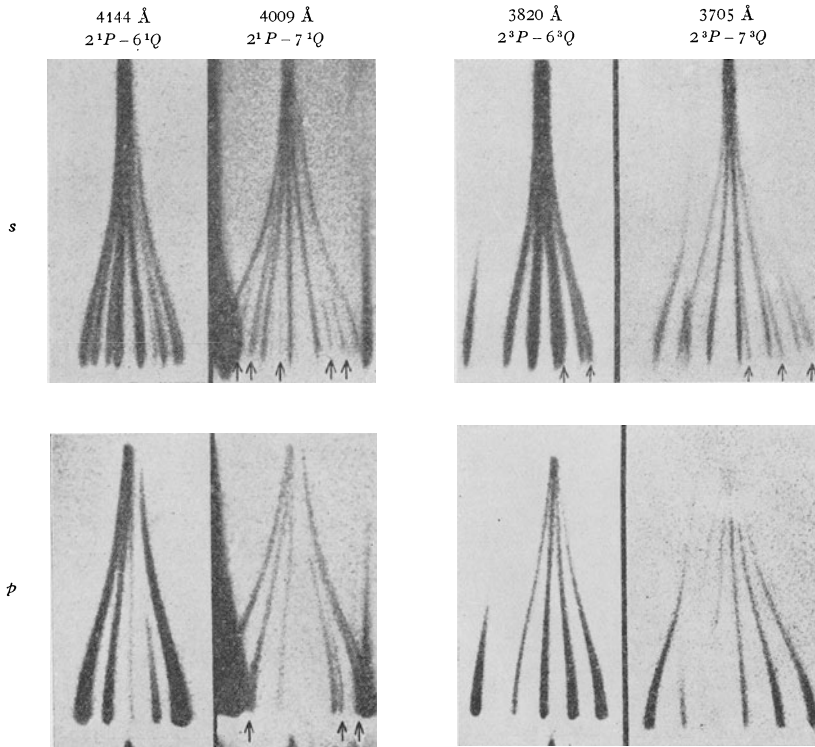


Abb. 10a. Starkeffekt der He-Linien  $2^1P - n^1D$  und  $2^2P - n^2D$  nach FOSTER.

$1S - mD$  und  $1P - mD$  auftretenden „Komponenten“ in Wirklichkeit ebenfalls im Felde neu auftretende Kombinationslinien seien. Auf Aufnahmen von NYQUIST<sup>5)</sup> mit der LO-SURDO-Methode an He-Linien erkannte dann BOHR<sup>6)</sup>, daß in der Tat die Wellenlängen mancher „Komponenten“ der Linien  $1P - mD$  mit abnehmender Feldstärke nicht den Wellenlängen dieser Linien zustreben,

<sup>1)</sup> Vgl. dazu den zusammenfassenden Bericht von F. PASCHEN, Phys. ZS. Bd. 24, S. 402. 1925.

<sup>2)</sup> J. KOCH, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 98. 1915.

<sup>3)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 210. 1915; Bd. 56, S. 577. 1918; siehe auch G. LIEBERT, ebenda Bd. 56, S. 589. 1918.

<sup>4)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 721. 1919.

<sup>5)</sup> H. NYQUIST, Phys. Rev. Bd. 10, S. 226. 1917.

<sup>6)</sup> N. BOHR, Quantentheorie der Linienspektren, S. 155.



sondern auch bei verschwindender Feldstärke davon verschiedene Werte annehmen würden; die Intensität dieser Komponenten nimmt mit abnehmender Feldstärke stark ab, so daß sie beim Felde Null nicht mehr beobachtbar sind und als im Felde neu auftretende Linien bezeichnet werden müssen. Spätere experimentelle Untersuchungen von TSCHULANOWSKY<sup>1)</sup>, HANSEN, TAKAMINE und WERNER<sup>2)</sup>

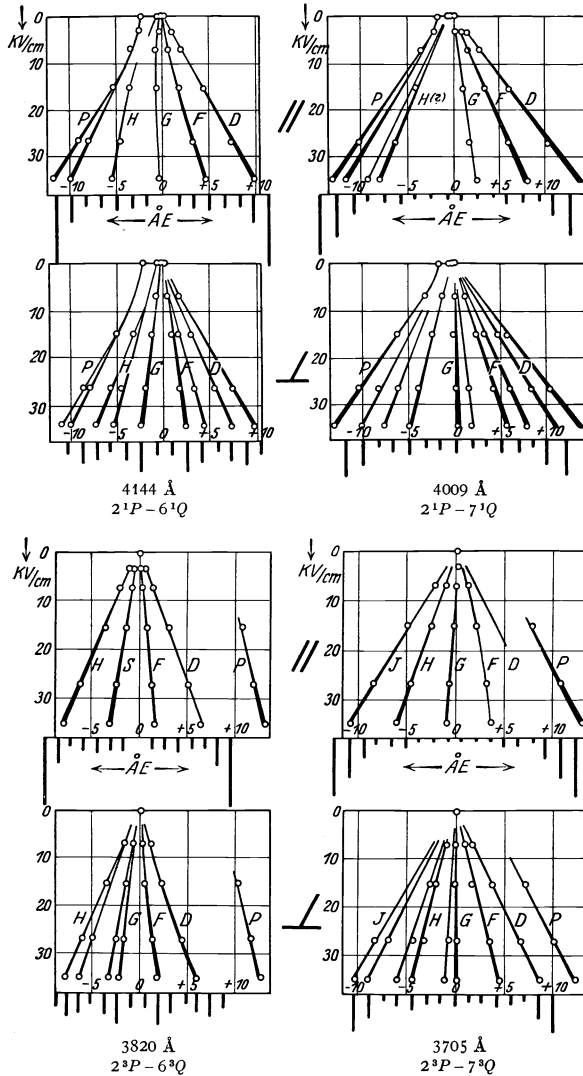


Abb. 10b. Analyse der He-Linien von Abb. 10a.

sowie FOSTER<sup>3)</sup> u. a. haben zu einer genaueren Nachprüfung und sicheren Bestätigung dieser Auffassung geführt. Die Abhängigkeit der Intensität der neu

<sup>1)</sup> W. TSCHULANOWSKY, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 300. 1923.

<sup>2)</sup> H. M. HANSEN, T. TAKAMINE u. W. WERNER, Math. Phys. Mitt. d. Dän. Ges. d. Wiss. Bd. 5, S. 3. 1923.

<sup>3)</sup> J. S. FOSTER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 667. 1924; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 114. S. 47. 1927; Bd. 117, S. 137. 1928.

auf tretenden Linien von der Feldstärke ist nicht für alle Linien von gleicher Art. Während für viele Linien die Intensität proportional dem Quadrat der Feldstärke anwächst<sup>1)</sup>, bleibt für andere Linien die Intensität nahezu konstant oder nimmt sogar mit wachsender Feldstärke ab bis zum Verschwinden der Linien, die unter

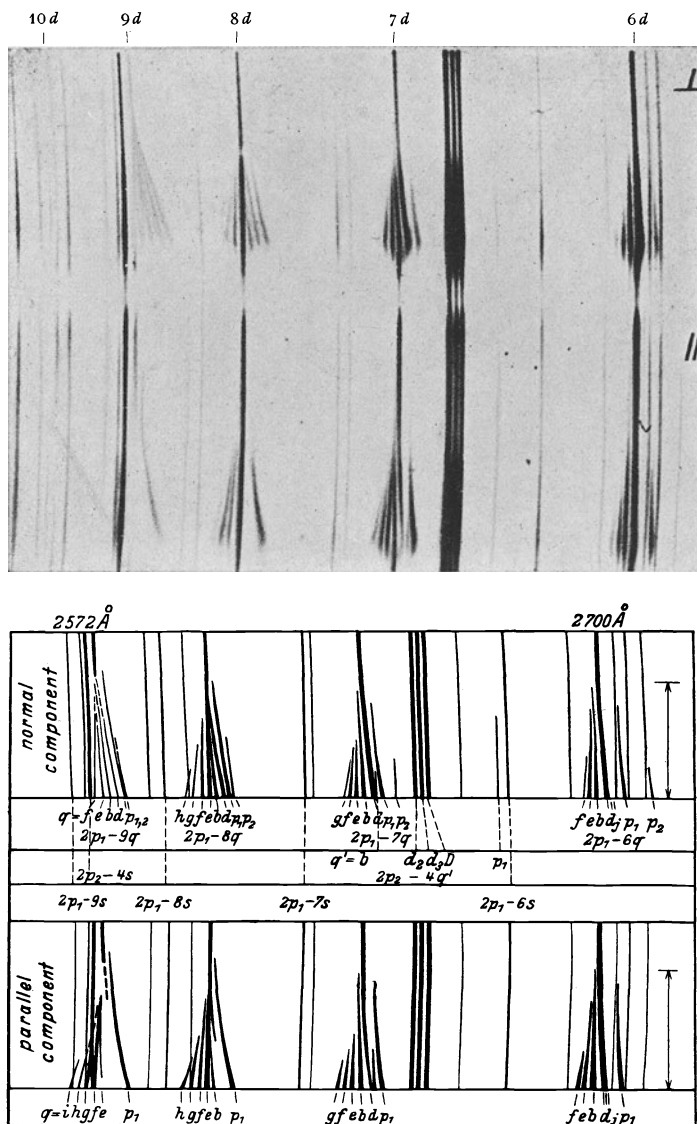


Abb. 11. Starkeffekt an den Hg-Linien  $2^3P_2 - n^3D$  nach HANSEN, TAKAMINE und WERNER. (Alte Bezeichnung  $p_1, p_2, p_3$  statt  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ ;  $d, b, e, f$  statt  $D, F, G, H$ .)

Umständen mit weiterwachsender Feldstärke erneut auftreten. Diese Erscheinung steht im Zusammenhang mit der Aufspaltung der Linien in polarisierte Komponenten; es wird unten (s. Ziff. 11) näher darauf eingegangen.

<sup>1)</sup> T. TAKAMINE u. W. WERNER, Naturwissensch. Bd. 14, S. 47. 1926; JANE M. DEWEY, Phys. Rev. Bd. 28, S. 1108. 1926.

Anzahl und Lage der neu auftretenden Linien ergeben sich unmittelbar aus dem Termschema des betreffenden Spektrums. In komplizierten Spektren, wie z. B. dem des Neons, bereitet allerdings die große Zahl der ohne Feld auftretenden und der im Feld neu erscheinenden Linien erhebliche Schwierigkeiten bei der Deutung der Beobachtungen. Die zuerst von STARK festgestellte Gesetzmäßigkeit, daß die Zahl der „Komponenten“, d. h. Teillinien, mit wachsender Laufzahl innerhalb einer Serie wächst, so daß jedes Glied (abgesehen von der Aufspaltung in polarisierte Komponenten) eine Teillinie mehr hat als das vorhergehende, ergibt sich unmittelbar. Da nämlich stets  $l < n$  ist<sup>1)</sup>, sind z. B. für  $n = 4$  nur die Terme  $4S, 4P, 4D, 4F$  möglich; für  $n = 5$  tritt zu den Termen  $5S, 5P, 5D, 5F$  noch ein weiterer Term  $5G$  hinzu. Bezeichnen wir mit  $nQ$  die Gesamtheit aller Terme mit der Hauptquantenzahl  $n$ , so besteht die Gruppe  $nQ$  jeweils aus  $n$ -Termen, wenn von der Multiplizität der Terme abgesehen wird. Wird nun z. B. das Verhalten der He-Linien  $2^1P_1 - n^1D_2$  (Parhelium) und  $2^3P_j - n^3D_j$  (Orthohelium) betrachtet, so ergibt sich aus dem in Abb. 9 wiedergegebenen Termdiagramm unmittelbar, daß die Linien  $2P - nF, 2P - nG$  usw. auf der violetten Seite der Linien  $2P - nD$  liegen müssen, und zwar in dem engen Gebiet, das dadurch begrenzt ist, daß die betrachteten Terme  $nF, nG$  usw. nicht kleiner als  $R/n^2$  sein können, wenn  $R$  die Rydbergfrequenz bedeutet. Nach dem oben Gesagten ist für  $n = 4$  in diesem Gebiet nur die eine neue Linie  $2P - 4F$  zu erwarten, für  $n = 5$  die zwei Linien  $2P - 5F$  und  $2P - 5G$  usw. Die Linien  $2P - nP$  liegen dagegen in etwas weiterem Abstand von den Linien  $2P - nD$ , und zwar bei Parhelium auf der violetten, bei Orthohelium auf der roten Seite der Linien. Die Abb. 10a und b zeigen die auf dieser Anschauung fußenden Analysen der Termgruppen  $2^1P - n^1Q$  und  $2^3P - n^3Q$  nach FOSTER. Als weiteres Beispiel ist in Abb. 11 das Verhalten der Quecksilberlinien nach HANSEN, TAKAMINE und WERNER wiedergegeben.

### 11. Die Aufspaltung in polarisierte Komponenten. Starkeffekttypen.

Daß Zahl und Polarisation der Komponenten, in die eine Linie im elektrischen Feld aufgespalten wird, analogen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind wie bei der Aufspaltung im magnetischen Feld, ist zuerst durch theoretische Überlegungen klargestellt worden. Korrespondenzmäßige Überlegungen von BOHR und KRAMERS<sup>2)</sup> ergeben die Möglichkeit einer adiabatischen Überführung eines Systems aus einem magnetischen in ein elektrisches Feld. Daraus folgt, daß die Quantenzahl  $m$  der Impulskomponente in der Richtung des elektrischen Feldes die gleichen Werte annehmen muß wie im magnetischen Feld. Ein wesentlicher Unterschied wird dadurch bedingt, daß im axialsymmetrischen elektrischen Felde die Energie der Zustände mit den Werten  $+m$  und  $-m$  der Einstellungsquantenzahl die gleiche ist. Im elektrischen Feld spaltet also jeder Term in gleicher Weise auf wie im magnetischen Felde, jedoch fallen die Terme mit gleichem  $|m|$  zusammen. Wie beim Zeemaneffekt gilt für  $m$  die Auswahlregel  $\Delta m = 0, \pm 1$ , und zwar ergeben Übergänge mit  $\Delta m = 0$   $p$ -Komponenten, Übergänge mit  $\Delta m = \pm 1$   $s$ -Komponenten im Quereffekt bzw. rechts- und linkszirkuläre Komponenten im Längseffekt, die wegen des Zusammenfallens der Terme mit  $+m$  und  $-m$  gleiche Frequenz haben und infolgedessen im Längseffekt als unpolarisierte Komponenten zur Beobachtung gelangen würden. Außerdem folgt aus korrespondenzmäßigen<sup>3)</sup> und wellenmechanisch gruppentheoretischen<sup>4)</sup> Überlegungen, daß

<sup>1)</sup> Wir benutzen hier und im folgenden durchweg die in Bd. XXIV, Kap. 1 ds. Handb. von W. PAULI vorgeschlagenen Bezeichnungen.

<sup>2)</sup> H. A. KRAMERS, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 199. 1920.

<sup>3)</sup> W. PAULI jr., Math. phys. Mitt. d. Kgl. Dän. Ges. d. Wiss. Bd. 7, S. 3. 1925.

<sup>4)</sup> E. WIGNER, siehe R. LADENBURG, Phys. ZS. Bd. 30, S. 378, Anm. 1929.

bei ungestrichenen Termen Übergänge von  $m = 0$  nach  $m = 0$  fortfallen, wenn gleichzeitig  $\Delta(j - l)$  ungerade ist.

Die zu erwartende Term-aufspaltung läßt sich für normale Multipletts durch einfache Überlegungen aus dem Vektorgerüst der Modellbetrachtungen herleiten<sup>1)</sup>. Die stationären Zustände des Atoms im schwachen Feld ergeben sich, indem wie beim Zeemaneffekt der Komponente  $m$  in der Feldrichtung des Gesamtimpulses  $j$  die Werte  $-j \leq m \leq +j$  zugeteilt werden, so daß sich  $2j + 1$  Terme im schwachen Feld ergeben. Dabei erhalten, wie schon erwähnt, Zustände mit  $-m$  und  $+m$  gleiche Energie. Der Gesamtimpuls  $j$  setzt sich zusammen aus dem Impuls  $l$  der Elektronenbahn und dem Eigenimpuls  $s$  der Elektronen, und es ist anzunehmen, daß die elektrische Einwirkung auf  $s$  klein ist. Der Fall des schwachen Feldes liegt vor, wenn neben der Wechselwirkung zwischen  $l$  und  $s$  die Wechselwirkung zwischen  $l$  und dem elektrischen Feld klein ist, d. h. wenn die elektrische Aufspaltung klein gegenüber der Multiplettaufspaltung ist. Wird dagegen im starken Feld die Wechselwirkung zwischen  $l$  und  $s$  klein gegenüber der Wechselwirkung zwischen  $l$  und dem äußeren Feld, so nimmt die Komponente  $m_l$  von  $l$  in der Feldrichtung die Werte  $-l \leq m_l \leq +l$  an und die Komponente  $m_s$  von  $s$  die Werte  $-s \leq m_s \leq +s$ . Die Energie hängt in erster Näherung nur von der Größe  $m_l$  ab. Jeder der  $2l + 1$ -Terme im starken Feld zeigt entsprechend der Wechselwirkungsenergie zwischen  $l$  und  $s$  eine Aufspaltung von der Größe der Multiplettaufspaltung. Auch hier erhalten Zustände mit gleichem  $|m|$  die gleiche Energie.

Die einzigen gut untersuchten Aufspaltungen, in denen der Fall des schwachen Feldes vorliegt, sind an den Hauptserienlinien der Alkalien beobachtet. An den  $D$ -Linien des Natriums konnte LADENBURG<sup>2)</sup> die oben angedeuteten Überlegungen zum ersten Male bestätigen. Weitere Untersuchungen von GROTRIAN und RAMSAUER<sup>3)</sup> an der zweiten Hauptserienlinie des Natriums und an Hauptserienlinien des Kaliums ergeben für diese Linien den gleichen Aufspaltungstyp wie bei den  $D$ -Linien. Diese Untersuchungen geben, ebenso wie neben älteren Messungen<sup>4)</sup> besonders die von FOSTER<sup>5)</sup> und von ISHIDA und KAMIYIMA<sup>6)</sup> am Singulettpektrum des Heliums (Parhelium) ausgeführten Beobachtungen, eine eindringliche Bestätigung der Existenz bestimmter Starkeffekttypen. Bei den Untersuchungen am He ist zwar das Feld nicht mehr schwach, jedoch ist für Singuletterme  $s = 0$ , also  $j = l$ . Infolgedessen wird hier der Aufspaltungstypus unabhängig von der Stärke des Feldes. An der Gültigkeit des Analogons zur PRESTONSchen Regel beim Starkeffekt, das jedoch nur die gleiche Art, nicht die gleiche Größe, der Zerlegung für Linien derselben Serie und von entsprechenden Serien verschiedener Spektren fordert, kann kein Zweifel bestehen. Die Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung von Starkeffekttypen nach LADENBURG, die bei vermutlich vollständiger spektraler Auflösung experimentell bestätigt sind.

Die Linien des Orthoheliumspektrums werden infolge der kleinen Triplett-aufspaltung stets im starken Feld beobachtet. Die Linien  $2\ ^3S_1 - n\ ^3S_1$  zeigen in der Tat nur eine  $p$ -Komponente, verhalten sich also wie die Linien  $2\ ^1S_0 - n\ ^1S_0$ ,

<sup>1)</sup> F. HUND, *Linienpektren*, S. 76. Berlin 1927.

<sup>2)</sup> R. LADENBURG, *Phys. ZS.* Bd. 22, S. 549. 1921; *ZS. f. Phys.* Bd. 28, S. 51. 1924. R. LADENBURG und H. KOFFERMANN, *Berl. Ber.* 1925, S. 420.

<sup>3)</sup> W. GROTRIAN u. G. RAMSAUER, *Phys. ZS.* Bd. 28, S. 846. 1927; *ZS. f. Phys.* Bd. 49, S. 541. 1928.

<sup>4)</sup> J. STARK, *H. E. S.* 463.

<sup>5)</sup> J. ST. FOSTER, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 114, S. 47. 1927; Bd. 117, S. 137. 1928.

<sup>6)</sup> Y. ISHIDA u. G. KAMIYIMA, *Scient. Pap. Inst. of Phys. and Chem. Res., Tokyo* Bd. 9, S. 117. 1928.

Tabelle 6. Starkeffekttypen.

Kombination	Niveauschema	Komponentenzahl		Element	Beispiel		
		p	s		Linie	Wellenlänge Å	Beobachter
$^1S_0, ^1S_0$	$^1S_0 j=0$ ——— $m=0$ $^1S_0 j=0$ ——— $m=0$ p	1	0	He	$2^1S_0 - 5^1S_0$ $2^1S_0 - 6^1S_0$	3650 3467	LIEBERT <sup>1)</sup> FOSTER <sup>2)</sup>
$^1S_0, ^1P_1$	$^1P_1 j=1$ ——— $m=\pm 1$ ——— $m=0$ $^1S_0 j=0$ ——— $m=0$ p s	1	1	He	$2^1P_1 - 5^1S_0$ $2^1S_0 - 4^1P_1$	4438 3956	FOSTER <sup>2)</sup> u. a.
$^1P_1, ^1P_1$	$^1P_1 j=1$ ——— $m=\pm 1$ ——— $m=0$ $^1P_1 j=1$ ——— $m=\pm 1$ ——— $m=0$ p p s s	2	2	He	$2^1P_1 - 4^1P_1$ $2^1P_1 - 5^1P_1$ $2^1P_1 - 6^1P_1$	4911 4383 4143	FOSTER <sup>2)</sup> u. a.
$^1P_1, ^1D_2$	$^1D_2 j=2$ ——— $m=\pm 2$ ——— $m=\pm 1$ ——— $m=0$ $^1P_1 j=1$ ——— $m=\pm 1$ ——— $m=0$ p p s s s	2	3	He	$2^1P_1 - 4^1D_2$	4922	FOSTER <sup>2)</sup> u. a.
$^2S_{\frac{1}{2}}, ^2P_{\frac{1}{2}}$	$^2P_{\frac{1}{2}} j=\frac{1}{2}$ ——— $m=\pm \frac{1}{2}$ $^2S_{\frac{1}{2}} j=\frac{1}{2}$ ——— $m=\pm \frac{1}{2}$ p s	1	1	Na K Ag	$1^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{1}{2}}$ $1^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{1}{2}}$ $2^2P_{\frac{1}{2}} - 4^2S_{\frac{1}{2}}$ $2^2P_{\frac{1}{2}} - 5^2S_{\frac{1}{2}}$	5896 4047 4476 3841	LADENBURG <sup>3)</sup> GROTRIAN u. RAMSAUER <sup>4)</sup> TAKAMINE <sup>5)</sup>
$^2S_{\frac{1}{2}}, ^2P_{\frac{3}{2}}$	$^2P_{\frac{3}{2}} j=\frac{3}{2}$ ——— $m=\pm \frac{3}{2}$ ——— $m=\pm \frac{1}{2}$ $^2S_{\frac{1}{2}} j=\frac{1}{2}$ ——— $m=\pm \frac{1}{2}$ p s s	1	2	Na K	$1^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2}}$ $1^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{3}{2}}$ $1^2S_{\frac{1}{2}} - 4^2P_{\frac{3}{2}}$	5890 4044 3446	LADENBURG <sup>3)</sup> GROTRIAN u. RAMSAUER <sup>4)</sup>
$^2P_{\frac{1}{2}}, ^2P_{\frac{1}{2}}$	$^2P_{\frac{1}{2}} j=\frac{1}{2}$ ——— $m=\pm \frac{1}{2}$ $^2P_{\frac{1}{2}} j=\frac{1}{2}$ ——— $m=\pm \frac{1}{2}$ p s	1	1	Ag	$2^2P_{\frac{1}{2}} - 4^2P_{\frac{1}{2}}$ $2^2P_{\frac{1}{2}} - 5^2P_{\frac{1}{2}}$ $2^2P_{\frac{1}{2}} - 6^2P_{\frac{1}{2}}$	4079 3691 3512	FUJIOKA u. NAKAMURA <sup>6)</sup>
$^3P_0, ^3P_0$	$^3P_0 j=0$ ——— $m=0$ $^3P_0 j=0$ ——— $m=0$ p	1	0	Hg	$2^3P_0 - n^3P_0$	—	HANSEN, TAKAMINE u. WERNER <sup>7)</sup>
$^3P_0, ^3P_1$	$^3P_1 j=1$ ——— $m=\pm 1$ ——— $m=0$ $^3P_0 j=0$ ——— $m=0$ s	0	1	Hg	$2^3P_1 - n^3P_0$	—	HANSEN, TAKAMINE u. WERNER <sup>7)</sup>

1) G. LIEBERT, Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 589 u. 610. 1918.  
 2) J. S. FOSTER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 114, S. 47. 1927; Bd. 117, S. 137. 1928.  
 3) R. LADENBURG, Phys. ZS. Bd. 22, S. 549. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 51. 1924.  
 4) W. GROTRIAN u. G. RAMSAUER, Phys. ZS. Bd. 28, S. 846. 1927.  
 5) T. TAKAMINE, Astrophys. Journ. Bd. 50, S. 1. 1919.  
 6) Y. FUJIOKA u. S. NAKAMURA, Astrophys. Journ. Bd. 65, Nr. 4. 1927.  
 7) H. M. HANSEN, T. TAKAMINE u. S. WERNER, Math. Phys. Mitt. d. Kopenh. Akad. Bd. 5, Nr. 3. 1923.

während sie im schwachen Feld zwei  $p$ - und zwei  $s$ -Komponenten aufzeigen sollten. Ebenso geben die Li-Linien<sup>1)</sup>  $2^2P - n^2S$  nur je eine  $p$ - und eine  $s$ -Komponente, verhalten sich also wie Singulettlinien, während im schwachen Feld eine  $p$ - und zwei  $s$ -Komponenten zu erwarten wären. Man kann solche Beobachtungen als Beweis dafür ansehen, daß in der Tat entsprechend den Erwartungen der Theorie im starken Feld nicht der Gesamtimpuls  $j$ , sondern die Nebenquantenzahl  $l$  maßgebend ist. An den Linien  $2^3P - n^3P$  des Heliums sind nur je eine  $p$ - und  $s$ -Komponente beobachtet, während die entsprechenden Singulettlinien  $2^1P_1 - n^1P_1$  je zwei  $p$ - und  $s$ -Komponenten zeigen sollen, die beim Parhelium auch beobachtet sind. Die quantenmechanische Berechnung von FOSTER (Ziff. 12) ergibt, daß die Aufspaltung der Komponenten beim Orthohelium zu gering ist, um beobachtet zu werden. Daß die Aufspaltung für jede Linie verschieden ist, erschwert naturgemäß den sicheren Nachweis der Typen. Ein eindeutiger Widerspruch gegen die Erwartung der Theorie würde nur dann vorliegen, wenn mehr Komponenten beobachtet würden, als die Theorie fordert. Ein solcher Fall ist bisher anscheinend nicht beobachtet. Dagegen zeigen zahlreiche Untersuchungen kleinere Komponentenzahlen, als den theoretischen Aufspaltungstypen entspricht. Es zeigen ebenso wie die Linien  $2^3P - n^3P$  des Heliums die Li-Linien  $2^2P - n^2P$  nur je eine  $p$ - und  $s$ -Komponente statt je zwei, ebenso die Li-Linien  $2^2P - n^2D$ ,  $2^2P - n^2F$  und  $2^2P - n^2G$  stets weniger Komponenten als man erwarten sollte. Eine umfangreiche Untersuchung von FOSTER und ROWLES<sup>2)</sup> am Neon, in der die Ergebnisse der Untersuchungen von NYQUIST und von ISHIDA<sup>3)</sup> erweitert und verbessert werden, zeigt für die Mehrzahl der Linien Aufspaltungstypen, die weniger Komponenten aufweisen, als die Theorie fordert. Insbesondere ist das Auftreten von nur je einer  $s$ - und  $p$ -Komponente bei manchen Linien auffällig, z. B.  $2p_9 - 5d'_1$ ,  $2p_9 - 5f$ ,  $2p_8 - 6f$  (in der Bezeichnung von PASCHEN<sup>4)</sup>); diese Linien zeigen außerdem relativ große Wellenlängenänderungen schon bei kleinen Feldstärken. In keinem Falle werden jedoch mehr Komponenten beobachtet als bei den Parheliumlinien mit gleichen Werten von  $n$  und  $l$ . Das Neonspektrum ist wegen des großen Linienreichtums wohl nicht sonderlich geeignet zur Klarstellung der Aufspaltungstypen; die untersuchten Linien gehören außerdem zum Teil anomalen Multipletts an. Aber ebenso wie beim Neon werden in fast allen Fällen weniger Komponenten — meist nur eine  $p$ - und eine  $s$ -Komponente — beobachtet, als die Theorie erwarten läßt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in diesen Fällen nur eine vollständige Trennung aller Komponenten nicht erreicht ist. Eine weitergehende Sicherung unseres Kenntnis über die Aufspaltungstypen, die sich heute auf Beobachtungen an einer relativ zur Gesamtzahl aller untersuchten Linien recht geringe Zahl von Linien stützt, erfordert in erster Linie Untersuchungen, die sich auf vollständige Auflösung des Aufspaltungsbildes stützen.

**12. Die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Feldstärke.** Während hinsichtlich der Zahl der Komponenten, in die eine Linie im elektrischen Feld aufspaltet, ähnliche Gesetzmäßigkeiten bestehen wie für die Aufspaltung im magnetischen Feld, ist die Größe der Frequenzänderungen für jede Linie individuell verschieden. Der beobachtete Effekt wird hervorgerufen durch die gleichzeitige Wirkung des äußeren elektrischen Feldes und des inneratomaren Feldes. Als

<sup>1)</sup> J. STARK, H. E., S. 478; Y. ISHIDA u. M. JUKISHIMA, Scient. Pap. Inst. of Phys. and Chem. Res. Tokyo Bd. 9, S. 141. 1928.

<sup>2)</sup> J. ST. FOSTER u. W. ROWLES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 123, S. 80. 1929.

<sup>3)</sup> H. NYQUIST, Phys. Rev. Bd. 10, S. 226. 1917; Y. ISHIDA, Suppl. Scient. Pap. Inst. of Phys. and Chem. Res. Tokyo, August 1928; J. STARK, H. E., S. 471.

<sup>4)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 405. 1919; vgl. W. PAULI jr., ds. Handb. Bd. XXIII, S. 261 ff.

Maß der Wirkung, welche die anderen Elektronen des Atoms auf das „Leuchtelektron“ ausüben, ist die Wasserstoffdifferenz, d. h. die Abweichung des Terms  $\nu_l(n)$  mit der Hauptquantenzahl  $n$  und der Nebenquantenzahl  $l$  vom Wasserstoffterm gleicher Hauptquantenzahl  $R/n^2 - \nu_l(n)$  bzw. der Termdefekt  $\delta = 1 - \frac{\nu_l(n)}{R/n^2}$  oder der Unterschied  $\nu_l - \nu_{l \pm 1}$  von dem nächstgelegenen Term der Nachbartermfolge anzusehen, deren Nebenquantenzahl  $l \pm 1$  ist. Diese Differenzen sind groß für „wasserstoffunähnliche“ Terme, wie z. B. für die Terme  $nP$  und  $nS$ , klein dagegen für die „wasserstoffähnlichen“ Terme  $nD$ ,  $nF$  . . . vor allem bei leichten Atomen wie He und Li. Solange die Wirkung des äußeren Feldes für Anfangs- und Endterm einer Linie klein ist gegenüber der des inneratomaren Feldes, d. h. solange  $\frac{\Delta\nu}{\nu_l} \ll 1$  ist, wo  $\Delta\nu$  die Einheit der Wasserstoffaufspaltung für gleiche effektive Quantenzahl bedeutet, ist die Frequenzänderung dem Quadrat der Feldstärke proportional. Dieser Fall liegt stets bei kleinen Feldstärken vor, er ist beobachtbar nur an den „wasserstoffunähnlichen“ Linien, z. B. der Serien  $1S - nS$ ,  $1S - nP$ ,  $1P - nP$ ,  $2P - nS$  von He, Li, Na, K usw. Bei den Hauptserienlinien von Na<sup>1)</sup> und K<sup>1)</sup> sind entsprechend der starken Abweichung der Terme von den Wasserstofftermen die Frequenzänderungen bis zu den höchsten erreichten Feldstärken dem Quadrat der Feldstärke proportional, wie Abb. 12 nach Messungen von GROTRIAN und G. RAMSAUER<sup>2)</sup> zeigt.

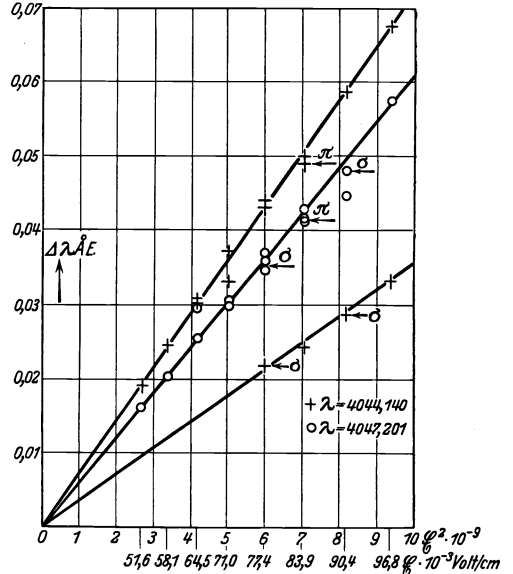


Abb. 12. Starkeffekt der Kaliumlinien  $1^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$  (4047 Å) und  $1^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$  (4044 Å) nach GROTRIAN und RAMSAUER.

Theoretische Untersuchungen über den quadratischen Effekt sind von BECKER<sup>3)</sup> und THOMAS<sup>4)</sup> nach der älteren Quantentheorie und von UNSÖLD<sup>5)</sup> nach der Quantenmechanik durchgeführt worden. Die Beschränkung auf den quadratischen Effekt bedeutet, daß die Verschiebung der Terme klein ist gegenüber dem Abstand des betreffenden Terms von den Nachbartermen. Die Formeln von BECKER und von UNSÖLD sind abgeleitet unter der Voraussetzung, daß die Multiplettaufspaltung gegenüber  $\Delta\nu$  vernachlässigt werden kann. Nach UNSÖLD wird

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

wenn  $F$  die Feldstärke im absoluten Maß bedeutet. Wird die Feldstärke in kV/cm gerechnet, so ist der Wert der Konstanten  $4,13 \cdot 10^{-3}$ .  $\nu_l$  bedeutet den in Wellen-

<sup>1)</sup> R. LADENBURG, Phys. ZS. Bd. 22, S. 549. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 51. 1924; R. LADENBURG u. H. KOPFERMANN, Berl. Ber. 1925, S. 240; Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 675. 1926; W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 541. 1928.

<sup>2)</sup> W. GROTRIAN u. G. RAMSAUER, Phys. ZS. Bd. 28, S. 846. 1927.

<sup>3)</sup> R. BECKER, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 332. 1922.

<sup>4)</sup> W. THOMAS, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 586. 1925.

<sup>5)</sup> A. UNSÖLD, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 355. 1927.

zahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) gerechneten feldfreien Wert des Terms mit den Quantenzahlen  $n$  und  $l$ ,  $\nu_{l-1}$  und  $\nu_{l+1}$  die entsprechenden Werte der Nachbartermfolgen. Für große Quantenzahlen geht diese Formel natürlich in die von BECKER abgeleitete über; dann wird

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

Wird die Feldstärke in  $\text{kV/cm}$  gerechnet, so ist der Wert der Konstanten  $6,19 \cdot 10^{-3}$ .  $\delta$  bedeutet den Termdefekt. Mit dieser — für große Werte von  $n$  geltenden — Form lassen sich übersichtlich eine Reihe — zum Teil von STARK schon frühzeitig erkannter — Gesetzmäßigkeiten erfassen. Die BECKERSche Formel ergibt auch in Fällen, in denen ihr Gültigkeitsbereich schon überschritten ist, noch gute Übereinstimmungen mit den Beobachtungen<sup>1)</sup>.

Aus der Abhängigkeit von der 6. Potenz der Hauptquantenzahl ergibt sich, daß der Laufterm einer Serie stets wesentlich stärker beeinflusst wird als der Grundterm. Solange die Beeinflussung des Grundterms, insbesondere auch seine Aufspaltung in polarisierte Komponenten, klein ist, ist die Größe des Stark-effekts nur durch den Laufterm bedingt. Dann ergeben Linien verschiedener Serien mit gleicher Laufzahl gleiche Aufspaltungen [STARKS „Gesetz der übereinstimmenden Effekte“<sup>2)</sup>]. Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich an zahlreichen Spektren erkennen. Die Tabelle 7 zeigt ihre Gültigkeit an verschiedenen He-Serien.

Tabelle 7. Übereinstimmende Effekte in He-Serien mit gleichem Laufterm nach STARK.

Gliednummer	$\lambda$ Å	$\Delta\nu$ $\text{cm}^{-1}$	Beobachter	$\lambda$ Å	$\Delta\nu$ $\text{cm}^{-1}$	Beobachter
		$2^3P - m^3D$	(26800 V/cm)		$2^3S - m^3D$	(26600 V/cm)
4	4472	-0,55	STARK u. KIRSCHBAUM <sup>3)</sup>	3166	-0,69	STARK <sup>4)</sup>
5	4026	-2,0	„	2936	-2,1	„
6	3820	-3,4	NYQUIST <sup>5)</sup>	2824	-3,3	„
7	3705	-4,9	„	2761	-4,7	„
8	3634	-6,8	LIEBERT <sup>6)</sup>	2722	-6,6	„
		$2^1P_1 - m^1P_1$	(27500 V/cm)		$2^1S_0 - m^1P_1$	(27500 V/cm)
4	4912	0,23	NYQUIST, LIEBERT	3965	0,25	STARK u. KIRSCHBAUM
5	4385	2,4	„ „	3613	2,6	LIEBERT
6	4143	3,4	„ „	3447	3,4	„
		$2^1P_1 - m^1D_2$	(28500 V/cm)		$2^1S_0 - m^1D_2$	(28500 V/cm)
4	4922	-1,3	NYQUIST	3974	-1,6	LIEBERT
5	4388	-2,5	„	3618	-3,3	„

Weiter zeigen die BECKERSche und die UNSÖLDSche Formel die von BOHR zuerst erkannte Abhängigkeit der Größe des Effekts von der Größe des Termdefekts, d. h. der Wasserstoffdifferenz oder, was praktisch gleichbedeutend ist, von der Größe des Unterschieds der Termwerte benachbarter Termreihen. Die bei

<sup>1)</sup> Siehe Zusammenstellung bei R. LADENBURG, Phys. ZS. Bd. 30, S. 369. 1929, spez. S. 372.

<sup>2)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 586. 1918.

<sup>3)</sup> H. STARK u. H. KIRSCHBAUM, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 1017. 1914.

<sup>4)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 965. 1914; Bd. 56, S. 577. 1918.

<sup>5)</sup> H. NYQUIST, Phys. Rev. Bd. 10, S. 226. 1917.

<sup>6)</sup> G. LIEBERT, Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 589. 1918; Bd. 56, S. 610. 1918.



BECKER in der eckigen Klammer stehende Funktion der Quantenzahlen ist nur für die Terme  $2P, 3D \dots$  negativ, sonst positiv und stets von der Größenordnung 1. Es wird also die Verschiebung stets umgekehrt proportional der Wasserstoffdifferenz, und ihr Vorzeichen ist mit Ausnahme der Terme  $2P, 3D \dots$  in Wellenzahlen gemessen dasselbe, in Wellenlängen gemessen das entgegengesetzte wie das der Wasserstoffdifferenz. Da die Wasserstoffdifferenz in der Reihe der Terme  $mS, mP, mD \dots$  im allgemeinen abnimmt, so ergibt sich zugleich, daß die Größe des Effekts, z. B. in der Reihe der Serien  $2P - mS, 2P - mP, 2P - mD \dots$  zunimmt. Da mit wenigen Ausnahmen die Wasserstoffdifferenzen negativ sind, folgt weiter, daß der Effekt im allgemeinen in einer Rotverschiebung besteht. Die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeiten ist von STARK<sup>1)</sup> an einem umfangreichen Material geprüft und bestätigt worden. Abb. 13 zeigt als Beispiel für die Abhängigkeit von der Wasserstoffdifferenz die Ergebnisse FOSTERS an einigen Neontermen. In Tabelle 8 ist für einige Parheliumlinien und Lithiumlinien der Vergleich zwischen den von STARK<sup>2)</sup> und LÜSSEM<sup>3)</sup> gemessen und den nach UNSÖLD berechneten Verschiebungen durchgeführt. Für diese Linien treffen die Voraussetzungen der UNSÖLDSchen Rechnung zu. Die Parheliumlinien sind Singulettlinien; die Kombinationen ( $^1S_0, ^1P_1$ ) ergeben theoretisch je eine  $p$ - und eine  $s$ -Komponente im elektrischen Feld. Die Lithium-

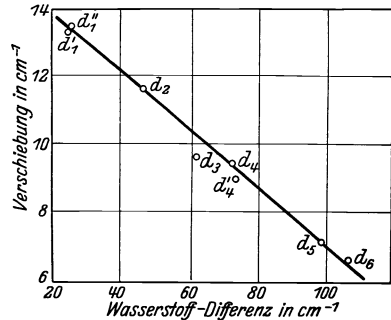


Abb. 13. Verschiebung im elektrischen Feld und Wasserstoffdifferenz bei Neontermen nach FOSTER und ROWLES.

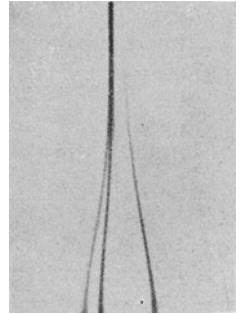
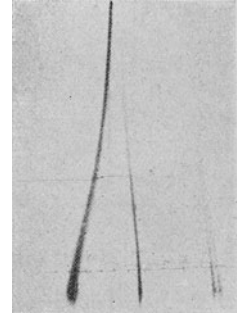
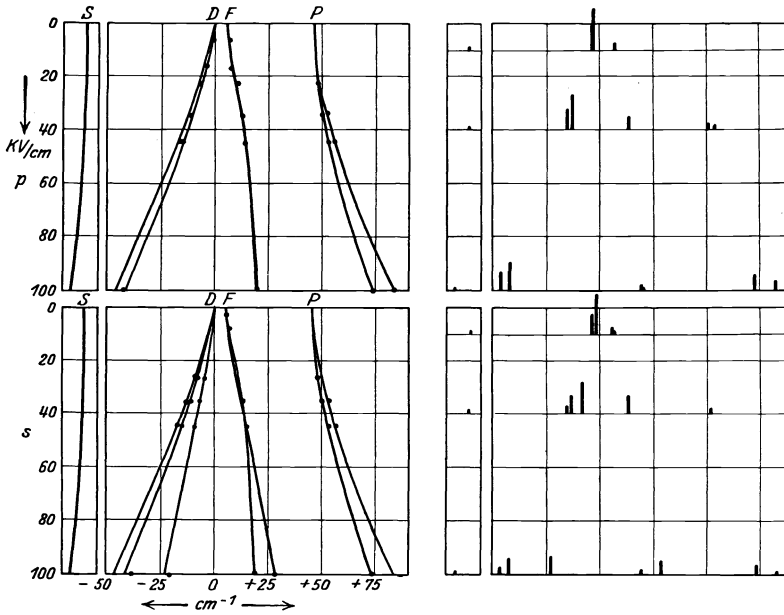
Tabelle 8. Quadratischer Starkeffekt.

Element	Å	Serie	$\Delta \nu$ beob.		$\Delta \nu$ ber. nach UNSÖLD		Feldstärke V/cm
			$p$	$s$	$p$	$s$	
Helium . . .	3964,7	$2S - 4P$	- 2,5	- 2,0	- 4,2	- 2,8	28 500
	3613,6	$2S - 5P$	-17,7	-14,0	-21,7	-14,5	
	4437,5	$2P - 5S$	4,1	- 3,6		2,4	
	4169,0	$2P - 6S$	10,2	9,2		8,8	
Lithium . .	4148	$2P - 5P$	45,4	45,4	36,6	33,0	80000
	3922	$2P - 6P$	104	104	128	117	
	4273	$2P - 5S$		6,6		7,4	
	3986	$2P - 6S$		20,8		27,7	

linien sind Dublettlinien; die Aufspaltung des  $p$ -Terms ( $0,34 \text{ cm}^{-1}$ ) ist klein gegenüber der elektrischen Beeinflussung, so daß die theoretische Behandlung als Einfachlinien erlaubt ist

Einen wesentlichen Fortschritt in der Berechnung des Aufspaltungsbildes bedeutet eine Untersuchung von FOSTER<sup>4)</sup>, der mit Hilfe der Quantenmechanik die Frequenz und Intensitätsänderungen der Par- und Orthoheliumlinien  $2S - 4Q, 2S - 5Q$  und  $2P - 4Q, 2P - 5Q$  berechnet hat. Das durch die Anwesenheit des zweiten Elektrons beim He bedingte inneratomare Feld wird aus den bekannten

<sup>1)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 425. 1925.  
<sup>2)</sup> J. STARK, Elektrische Spektralanalyse. Leipzig 1914.  
<sup>3)</sup> H. LÜSSEM, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 865. 1916.  
<sup>4)</sup> J. ST. FOSTER, Proc. Roy. Soc. London Bd. 114, S. 137. 1928; Y. FUJIOKA, Scient. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. Tokyo Bd. 10, S. 99. 1929.

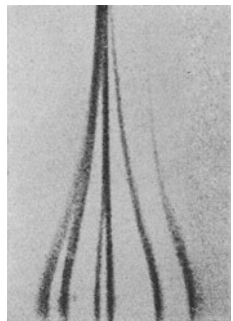
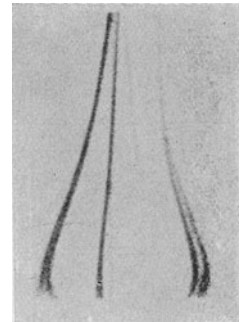
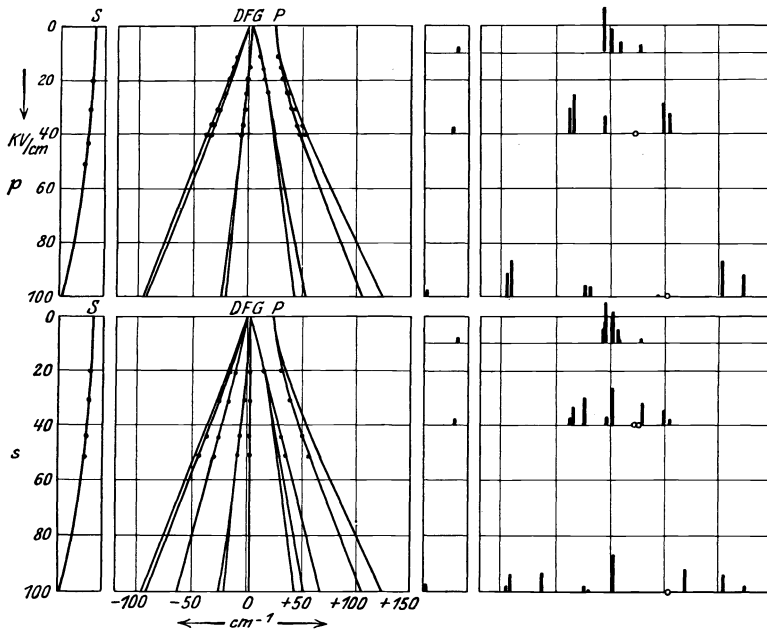


Berechnete Aufspaltung mit gemessenen Werten (•).

Berechnete Intensitäten.

Max. Feldstärke 137 kV/cm.

Abb. 14 a. Starkeffekt an der He-Gruppe  $2^1P-4^1Q$  (4922 Å) nach FOSTER.

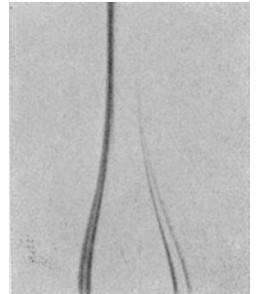
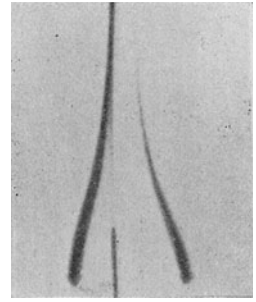
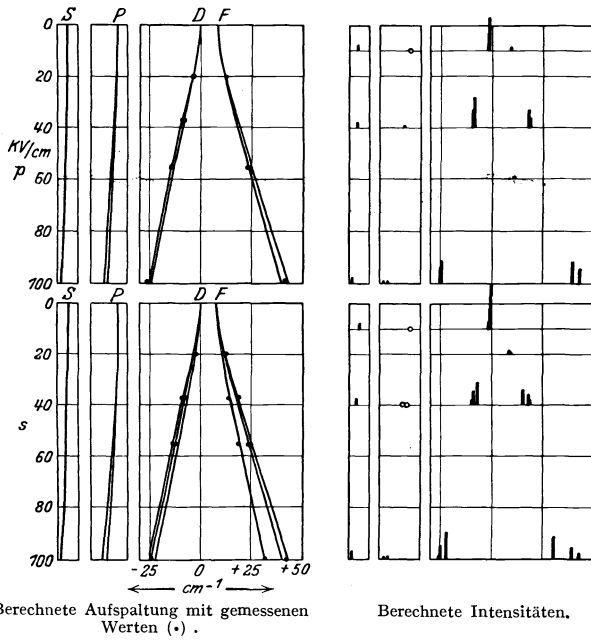


Berechnete Aufspaltung mit gemessenen Werten (•).

Berechnete Intensitäten.

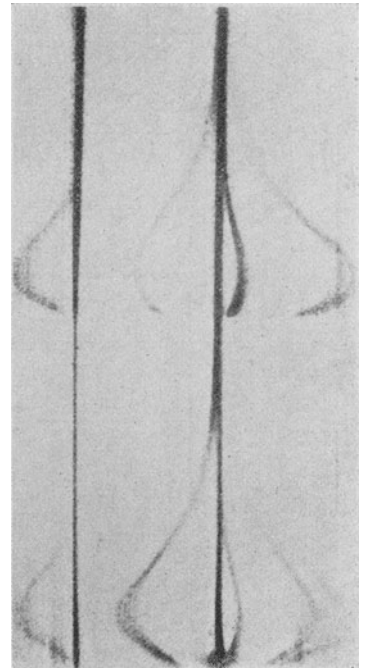
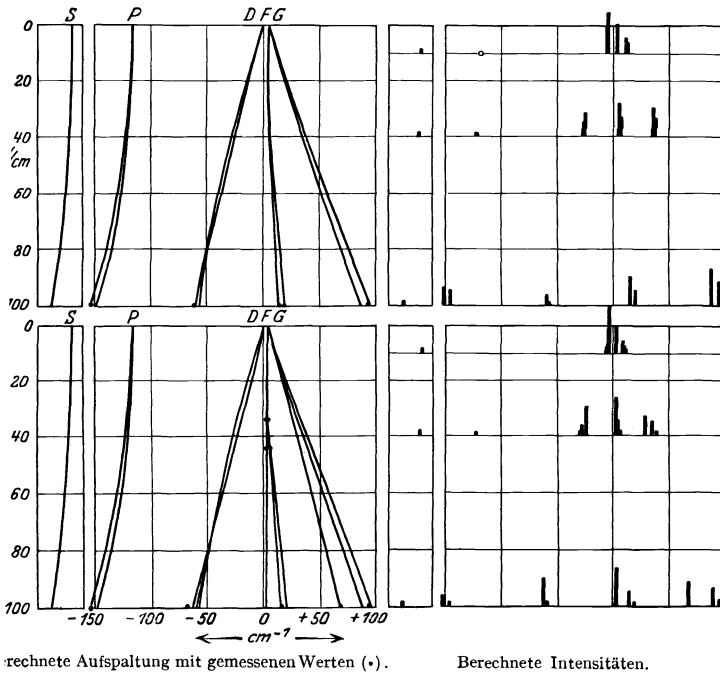
Max. Feldstärke 40,4 kV/cm.

Abb. 14 b. Starkeffekt an der He-Gruppe  $2^1P-5^3Q$  (4388 Å) nach FOSTER.



Max. Feldstärke 51,2 kV/cm.

Abb. 14 c. Starkeffekt an der He-Gruppe  $2^3P-4^3Q$  (4471 Å) nach FOSTER.



Max. Feldstärke 137 kV/cm

Abb. 14 d. Starkeffekt an der He-Gruppe  $2^3P-5^3Q$  (4026 Å) nach FOSTER.

Termen entnommen; die Berechnung wird also ebenso wie bei den Untersuchungen BECKERS und UNSÖLDS halbempirisch. Bei der Berechnung wird auch das Orthoheliumspektrum als Singulettspektrum behandelt, was mit Rücksicht auf die oben besprochenen Aufspaltungstypen und die im Vergleich zur Feldwirkung kleine Triplettaufspaltung berechtigt erscheint. Die Frequenzänderung der

Grundterme, welche sehr klein ist gegen die der Laufterme, wird vernachlässigt. Die Resultate sind in den Abb. 14a bis d wiedergegeben. Die Übereinstimmung der beobachteten und gemessenen Verschiebungen muß als gut bezeichnet werden.

Die Untersuchung von THOMAS ergibt eine Erweiterung der BECKERSCHEN Formel mit Berücksichtigung der Komplexstruktur. Die Endformel enthält Größen — z. B. Umlauffrequenzen des Elektrons und des Perihels seiner Bahn —, denen nach der heutigen Auffassung keine reale Bedeutung zugeschrieben werden kann, und die nur unter Zusatzannahmen ermittelt werden können. Es läßt sich befriedigende Übereinstimmung mit den Beobachtungen erzielen.

**13. Die Intensität der Komponenten.**

Daß die Intensität der neu auftretenden Linien in erster Annäherung proportional dem Quadrat der Feldstärke wächst, ist zuerst von BOHR<sup>1)</sup> geschlossen worden. Eine eingehende theoretische Untersuchung von PAULI<sup>2)</sup> ergab Resultate, die mit den qualitativen Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER an Hg-Linien im wesentlichen übereinstimmen. Die einzigen ausführlichen experimentellen Untersuchungen über diese Frage scheinen die von TAKAMINE und WERNER<sup>3)</sup> und DEWEY<sup>4)</sup> an He-Linien zu sein. Die Ergebnisse von DEWEY an den *p*-Komponenten von Par- und Orthohelium, die in Tabelle 9 wiedergegeben sind, zeigen, daß in der Tat entsprechend den theoretischen Erwartungen das Verhältnis der Intensität neuer Linien zu derjenigen der auch ohne Feld auftretenden Linien  $2P - mD$  mit dem Quadrat der Feldstärke anwächst; die Abweichung bei der Linie  $2^3P - 4^3F$  kann dadurch erklärt werden, daß der Term  $4^3F$  nahe dem Term  $4^3D$  liegt und infolgedessen die Voraussetzung des „schwachen“ Feldes nicht mehr erfüllt ist. Der Anstieg der Intensität hat jedenfalls die theoretisch zu erwartende Größen-

Tabelle 9. Intensitätsverhältnisse von Kombinationslinien im He-Spektrum (*p*-Komponenten).

Feldstärke KV/cm	$\frac{2^1S_0 - 4^1D_2}{2^1S_0 - 4^1P_1}$		$\frac{2^1P_1 - 4^1P_1}{2^1P_1 - 4^1D_2}$		$\frac{2^1P_1 - 4^1F_2}{2^1P_1 - 4^1D_2}$		$\frac{2^1P_1 - 5^1P_1}{2^1P_1 - 5^1D_2}$		$\frac{2^3P - 4^3P}{2^3P - 4^3D}$		$\frac{2^3P - 4^3F}{2^3P - 4^3D}$		$\frac{2^3P - 5^3P}{2^3P - 5^3D}$	
	DEWEY beob.	FOSTER ber.	DEWEY beob.	FOSTER ber.	DEWEY beob.	FOSTER ber.	DEWEY beob.	FOSTER ber.	DEWEY beob.	FOSTER ber.	DEWEY beob.	FOSTER ber.	DEWEY beob.	FOSTER ber.
10	0,0069	0,0087	0,30	0,20	0,16	0,146	0,0017	0,0004	0,16	0,139	0,026	0,0071		
14,2	0,026	0,031	0,36	0,34	0,34	0,34	0,0023	0,0017	0,17	0,17	—			
16,2	0,028	0,032	0,55	0,44	0,44	0,44	0,0028	0,0028	0,20	0,20	0,043			
18,6	0,035	0,053	0,54	0,49	0,49	0,49	0,0031	0,0031	0,25	0,25	0,040			
19,8	0,036	0,053	—	0,37	—	—	0,0049	0,0049	0,34	0,34	0,12			
24,3	0,049	—	—	0,19	—	—	0,0094	0,0094	0,61	0,61	0,12	0,215		
40	0,068	0,163	—	—	—	—	0,067	0,067	1,02	1,02	—	3,0		
100	0,20	0,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) N. BOHR, Schriften d. Dän. Ges. d. Wiss. Bd. 8 (IV), S. 1. 1919.  
 2) W. PAULI jr., Math. phys. Mitt. d. Dän. Ges. d. Wiss. Bd. 7, S. 3. 1925; s. auch Bd. XXIII, S. 247. ds. Handb.  
 3) T. TAKAMINE u. W. WERNER, Naturwissensch. Bd. 14, S. 348. 1925.  
 4) JANE M. DEWEY, Phys. Rev. Bd. 28, S. 108. 1926.

ordnung, wie der Vergleich mit den Werten der Intensitätsverhältnisse zeigt, die der schon im vorigen Abschnitt erwähnten Untersuchung FOSTERS entnommen sind. Den Messungen von DEWEY ist natürlich nur der Wert der genannten Intensitätsverhältnisse zu entnehmen, nicht aber, wie die Abhängigkeit der Intensität der neuen Linie von der Feldstärke ist. In der Tat lassen die Ergebnisse von FOSTER (s. Abb. 14) eine Abnahme der Intensität bei den Linien  $2P - mD$  mit wachsender Feldstärke erwarten. Ist dies der Fall, so würden die Messungen von DEWEY ergeben, daß die Intensität der Linien  $2P - mP$  schwächer als proportional dem Quadrat der Feldstärke anwachsen, und das ist nach der Untersuchung von FOSTER zu erwarten, ebenso wie das verhältnismäßig noch langsamere Zunehmen der Intensität von  $2^3P - 4^3F$ .

Daß nicht nur neue Linien im Felde auftreten, sondern auch Linien im Feld eine Schwächung erfahren, ist ebenfalls frühzeitig erkannt worden. Der erste Nachweis ist wohl von LÜSSEM<sup>1)</sup> erbracht worden, der eine Abnahme der Intensität der Linie  $2^2P - 3^2D$  des Lithiums im Vergleich mit der Linie  $1^2S - 2^2P$  fand. Weitere Untersuchungen verschiedener Autoren vor allem an Helium haben gezeigt, daß die Abnahme der Intensität eine nicht weniger verbreitete Erscheinung ist als das Auftreten neuer Linien. Das vollständige Verschwinden von Linien, die zunächst im Feld neu auftreten, ist zuerst von NYQUIST<sup>2)</sup> festgestellt worden. Die schon mehrfach erwähnte Untersuchung von FOSTER hat eine Gesetzmäßigkeit über das Verschwinden der Linien nachgewiesen. Bezeichnet man mit  $Q$  (1) das Teilniveau des Terms  $Q$  mit  $m = 1$ , so ist theoretisch zu erwarten, daß eine Komponente  $2P - nQ$  (1) vollständig verschwindet, wenn sie die Wellenlänge erreicht, welche die Linie  $2P - nP$  ohne Feld haben würde, und bei höheren Feldstärken wieder erscheint. Die Komponente  $2P - nQ$  (0) wird gleichzeitig mit dem Verschwinden von  $2P - nQ$  (1) äußerst schwach, während die Komponente  $2P - nQ$  (2) unbeeinflusst bleibt. In der Tat verschwinden z. B. bei der Liniengruppe  $2^1P_1 - 5^1Q$  des Heliums ( $\lambda = 4388$ ) die beiden  $p$ -Komponenten der Linie  $2^1P_1 - 5^1G_4$  schon bei etwa 40 kV/cm, sind aber nach den Versuchen von ISHIDA und KAMIYIMA bei Feldstärken über 100 kV/cm wieder beobachtbar. Ebenso ist bei kleinen Feldstärken nur die eine  $s$ -Komponente  $2^1P_1 - 5^1G_4$  (2) beobachtbar, während bei hohen Feldstärken von FOSTER<sup>3)</sup> und ISHIDA und KAMIYIMA auch die  $s$ -Komponenten  $2^1P_1$  (0)  $- 5^1G_4$  (1) und  $2^1P_1$  (1)  $- 5^1G_4$  (0) beobachtet sind. In der Liniengruppe  $2S - nQ$  würden Komponenten verschwinden, wenn sie mit der Lage der Linien  $2S - nS$  ohne Feld zusammenfallen; entsprechend hohe Feldstärken sind bisher nicht erreichbar.

Außer den Veränderungen der relativen Intensitäten innerhalb einer Liniengruppe mit gleicher Laufzahl findet im elektrischen Feld auch eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses aufeinanderfolgender Linien der gleichen Serie statt. Die Beobachtungen von STARK<sup>4)</sup> und LIEBERT<sup>5)</sup> an den Linien  $2P - nP$  von Li und He zeigen, daß bei konstanter Feldstärke die Intensität mit wachsender Gliednummer bis zu einem Höchstwert wächst und dann abnimmt. Bei Vergrößerung der Feldstärke nimmt die Gliednummer der intensivsten Linie ab, d. h. es tritt eine Annäherung an den Intensitätsverlauf der im feldfreien Raum auftretenden Serien ein.

**14. Der Übergang zu großen Feldstärken.** Der Übergang vom „schwachen“ zum „starken“ Feld, in dem die Aufspaltung linear von der Feldstärke abhängig

<sup>1)</sup> H. LÜSSEM, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 865. 1916.

<sup>2)</sup> H. NYQUIST, Phys. Rev. Bd. 10, S. 226. 1917.

<sup>3)</sup> J. S. FOSTER, Proc. Roy. Soc. London Bd. 122, S. 603. 1929.

<sup>4)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 221. 1915; Bd. 56, S. 547. 1918.

<sup>5)</sup> G. LIEBERT, Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 602. 1918.

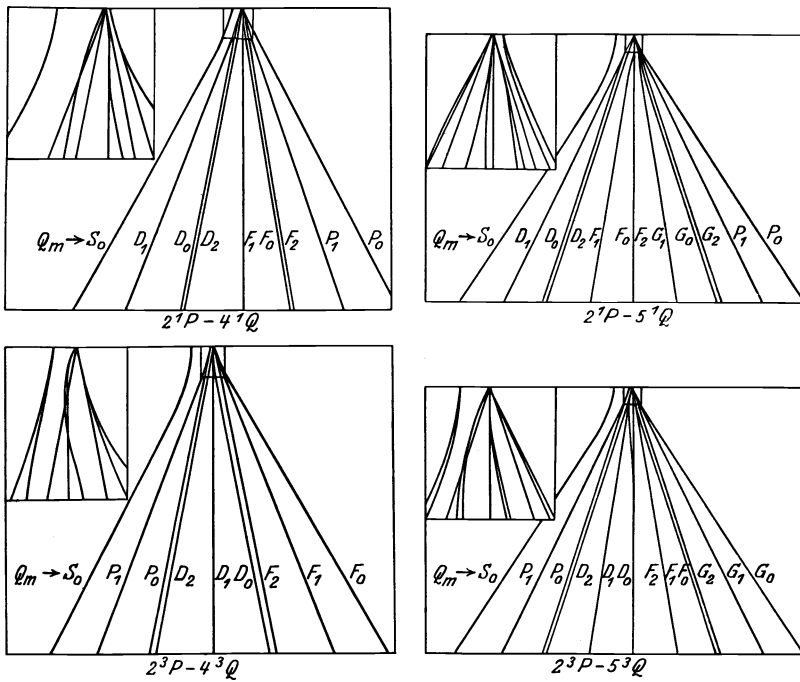


Abb. 15. Theoretisch berechneter Übergang der unsymmetrischen Aufspaltung im „schwachen“ Feld in die symmetrische Aufspaltung im „starken“ Feld für die He-Gruppen  $2^1P-4^1Q$ ,  $5^1Q$  und  $2^3P-4^3Q$ ,  $5^3Q$  nach FOSTER.

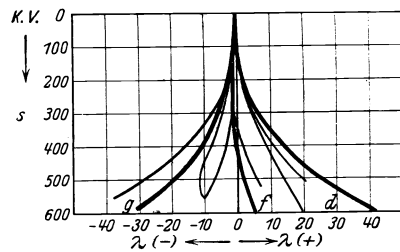
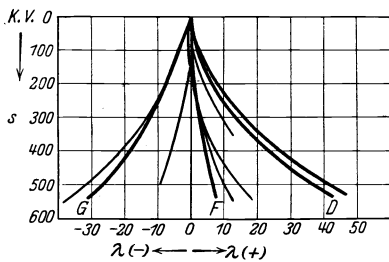
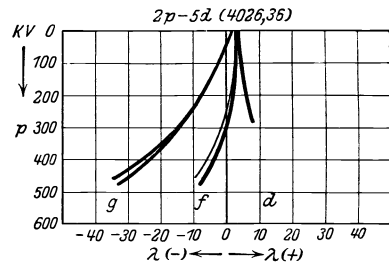
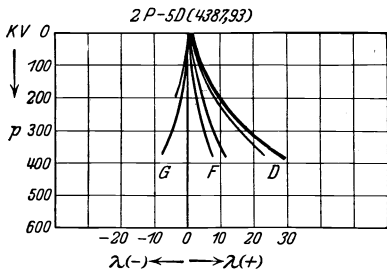


Abb. 16. He-Gruppen  $2^1P-5^1Q$  (4388 ÅE) und  $2^3P-5^3Q$  (4026 ÅE) nach ISHIDA und KAMIYIMA.

ist, wird in vielen Fällen für den Laufterm der Linien vollzogen. Beispiele zeigen die Abb. 10 und 14 an He-Linien. Die Beeinflussung des Grundterms ist wesentlich kleiner und im allgemeinen unmerklich. Infolgedessen wird der Übergang zum „starken“ Feld für den Grundterm nicht erzielt. Auch die Beeinflussung des Laufterms ist wohl in keinem Fall so groß, daß ein Analogon zum partiellen Paschen-Back-Effekt vollständig erreicht wird. Immerhin werden Linienbilder erreicht, die merkliche Symmetrie haben und die eine Annäherung an die Aufspaltungsbilder der Wasserstofflinien mit gleicher Hauptquantenzahl des Laufterms zeigen.

Die Ausbildung der Symmetrie erfolgt dabei, indem zunächst der einzelne Term in eine Reihe von Komponenten aufspaltet, die durchaus unsymmetrisch gelagert sind. Die Komponenten der ganzen Gruppe  $nQ$ , d. h. der Terme  $nS$ ,  $nP$ ,  $nD$  . . . zusammen ordnen sich zu einer symmetrischen Gruppe von Termen, wobei einzelne Teilterme zusammenfallen. So ergibt die Gesamtheit aller Teilterme der Gruppe  $nQ$  die gleiche Anzahl von Termen wie der Wasserstoffterm  $R/n^2$  in symmetrischer Anordnung, aber nicht symmetrisch zu einer der ohne Feld auftretenden Linien. Dies Verhalten entspricht vollkommen der theoretisch zu erwartenden Entwicklung der Aufspaltungsbilder des Wasserstoffs aus der Feinstruktur. Die Entwicklung des Aufspaltungsbildes, das sich so bei Vernachlässigung der Beeinflussung des Grundterms für die Gruppen der Heliumlinien  $2^1P_1 - 4^1Q$ ,  $5^1Q$  und (unter Vernachlässigung der Komplexstruktur)  $2^3P - 4^3Q$ ,  $5^3Q$  ergibt, ist von FOSTER theoretisch hergeleitet worden. Der Vergleich des berechneten Aufspaltungsbildes (Abb. 15) mit den von ISHIDA und KAMIYAMA mit kleiner Dispersion, aber Feldstärken bis zu 600 kV/cm, bei denen freilich wohl der Effekt zweiter Ordnung schon merklich ist, beobachteten Aufspaltungen (Abb. 16) zeigt, daß selbst für die Heliumlinien, bei denen wegen der engen Nachbarschaft der Terme die Verhältnisse recht günstig sind, von einer vollständigen Ausoidung dieses Analogons zum Paschen-Back-Effekt keine Rede sein kann. Zahlreiche Beispiele für die Ausbildung symmetrischer Komponentengruppen haben FOSTER und ROWLES bei der Untersuchung des Neonspektrums gefunden.

### III. Effekt an Bandenspektren.

**15. Bandenspektren.** Das einzige Bandenspektrum, an dem ein Effekt des elektrischen Feldes festgestellt und untersucht worden ist, ist das Viellinienspektrum des Wasserstoffs, das zuerst von STARK<sup>1)</sup>, später in größerem Umfang von TAKAMINE und YOSHIDA<sup>2)</sup>, sowie von KIUTI<sup>3)</sup> und von MACDONALD<sup>4)</sup> untersucht worden ist. Im ganzen liegen Messungen an etwa 200 Linien vor. Der Effekt ist ähnlich wie bei den „wasserstoffunähnlichen“ Linien. Man beobachtet Verschiebungen der Linien und Aufspaltungen in linear polarisierte Komponenten. Der Effekt wächst in den wenigen Fällen, in denen die Feldstärkenabhängigkeit von KIUTI untersucht ist, rascher als proportional der Feldstärke und erreicht merkliche Größe erst bei Feldern der Größenordnung 100 000 V/cm. Das Auftreten neuer Linien ist von KIUTI festgestellt worden. Als einzige Gesetzmäßigkeit ist bisher (von KIUTI) gefunden worden, daß die drei Linienpaare 5055,08/30,37; 4763,82/40,98; 4253,30/33,60 (s. Abb. 17) gleichen Aufspaltungs-

<sup>1)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 52, S. 221. 1917; Elektrische Spektralanalyse. Leipzig 1914.

<sup>2)</sup> T. TAKAMINE u. Y. YOSHIDA, Mem. Coll. of Sc. Kyoto Bd. 2, S. 137 u. 321. 1918; T. TAKAMINE u. N. KOKUBU, ebenda Bd. 3, S. 271. 1929.

<sup>3)</sup> M. KIUTI, Jap. Journ. of Phys. Bd. 1, S. 29. 1922; Bd. 4, S. 13. 1925.

<sup>4)</sup> J. K. L. MAC DONALD, Proc. Roy. Soc. London Bd. 123, S. 103. 1929.

typus und Effekte der gleichen Größenordnung zeigen. Bei jeder der Linien tritt auf der violetten Seite eine neue Linie auf.

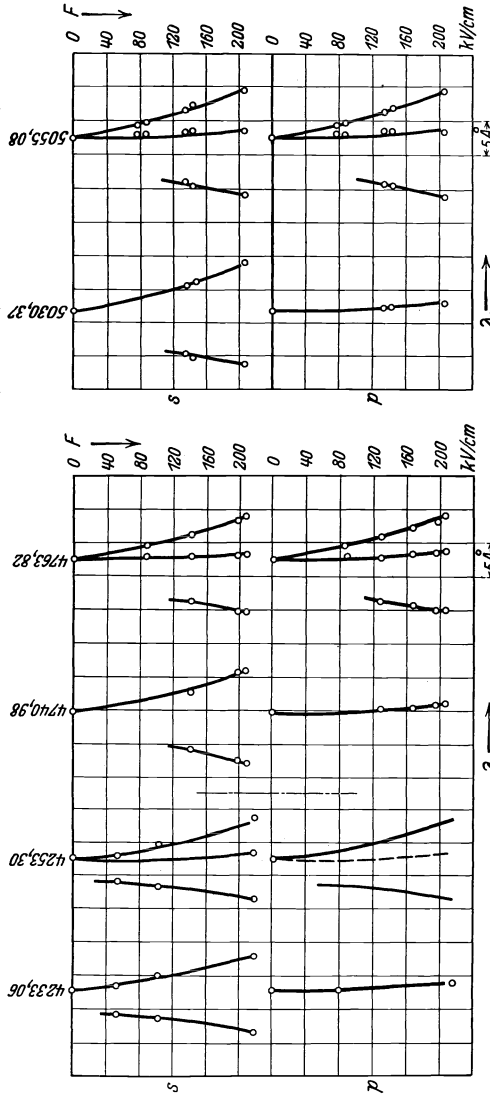


Abb. 17. Linienpaare mit gleichem Aufspaltungstypus im Viellinienspektrum des Wasserstoffs nach Krutz.

Eine gewisse Regelmäßigkeit allgemeiner Art ist von STARK festgestellt worden. Diejenigen Linien, die bei der Untersuchung mit der Lo-Surdo-Methode schon am Anfang der Kathodenschicht intensiv auftreten, zeigen durchschnittlich kleinere Effekte als diejenigen, die erst in größerer Nähe der Kathode merkliche Intensität erhalten. Da die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, die bei der Anregung des Leuchtens in der Kathodenschicht die wesentliche Rolle spielen, mit Annäherung an die Kathode wächst, kann man mit STARK diese Regelmäßigkeit dahin formulieren, daß die Linien des Viellinienspektrums, zu deren Anregung größere Elektronengeschwindigkeit erforderlich sind, größere Effekte zeigen als die Linien, die schon bei geringerer Elektronengeschwindigkeit angeregt werden.

Theoretisch ist zu erwarten, daß ein zweiatomiges Molekül mit elektrischem Dipolmoment einen quadratischen Effekt auf die Rotation erfährt, wenn der Elektronenimpuls senkrecht zur Rotationsachse<sup>1)</sup> steht. Besitzt das Molekül dagegen einen Elektronenimpuls um die Rotationsachse, so ist ein linearer Effekt zu erwarten<sup>2)</sup>. Eine Untersuchung der Absorptionsbanden von HCl<sup>3)</sup> ergab bei Feldstärken bis zu 30000 V/cm keinen beobachtbaren Effekt, so daß bei HCl das

Fehlen eines Impulses um die Rotationsachse angenommen werden muß.

Bei mehratomigen Molekülen mit zwei gleichen Trägheitsmomenten (symmetrischer Kreisler) wäre ein linearer Effekt zu erwarten, aus dem das elektrische Moment des Moleküls berechnet werden könnte<sup>4)</sup>.

Auf die Kernschwingungen ist höchstens — bei anharmonischer Bindung — ein dem Quadrat der Feldstärke proportionaler Einfluß zu erwarten.

1) G. HETTNER, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 349. 1923; L. MENSING, ebenda Bd. 36, S. 823. 1923.

2) H. A. KRAMERS und W. PAULI jr., ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 361. 1923.

3) G. F. BARKER, Astrophys. Journ. Bd. 58, S. 201. 1923.

4) F. REICHE, Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 664. 1919; F. REICHE (mit Anhang von H. RADEMACHER), ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 453. 1926; C. MANNEBACK, Phys. ZS. Bd. 28, S. 77. 1927.



## IV. Gleichzeitige Wirkung elektrischer und magnetischer Felder.

**16. Parallele Felder.** Die erste und lange Zeit die einzige Beobachtung über die gleichzeitige Wirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes ist von GARBASSO<sup>1)</sup> mit einer Lo-Surdo-Röhre an der  $H_\alpha$ -Linie der Balmerreihe ausgeführt worden. Im elektrischen Feld alleine werden eine unverschobene  $s$ -Komponente — die unaufgelösten Komponenten  $0, \pm 1$  — und zwei  $p$ -Komponenten — die unaufgelösten Komponenten  $+2, +3, +4$  und  $-2, -3, -4$  — beobachtet. Mit parallel dem elektrischen Feld gerichteten magnetischen Feld ergab sich eine Aufspaltung der  $s$ -Komponente in zwei symmetrisch zur feldfreien Linie gelegenen  $s$ -Komponenten, deren Abstand gleich dem der  $s$ -Komponenten im normalen Zeemaneffekt war. Die  $p$ -Komponenten bleiben unbeeinflusst. Das entspricht der theoretisch zu erwartenden<sup>2)</sup> Zerlegung der  $s$ -Komponente in die rechts- bzw. linkspolarisierte Komponente  $\Delta m = -1$  bzw.  $\Delta m = +1$ , die im Quereffekt als  $s$ -Komponenten beobachtet werden.

Weitere Beobachtungen über die Wirkung paralleler elektrischer und magnetischer Felder hat FOSTER<sup>3)</sup> an verschiedenen Heliumlinien durchgeführt. Die besten Aufnahmen wurden an den Liniengruppen  $2^1P_1 - 5^1Q$  (4388 Å) und  $2^3P - 4^3Q$  (4471 Å) erhalten. Die  $p$ -Komponenten werden durch das Magnet-

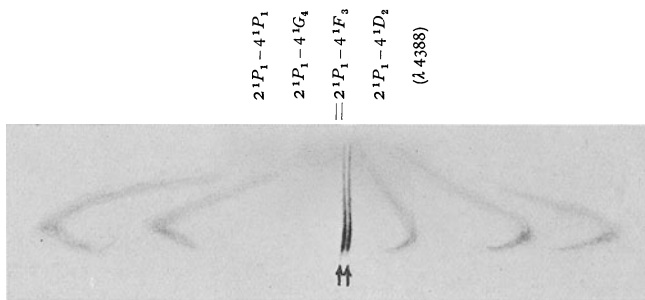


Abb. 18. Aufspaltung der He-Linie  $2^1P_1 - 4^1D_2$  in parallelen elektrischen und magnetischen Feldern nach FOSTER.

feld nicht beeinflußt, dagegen erfahren die  $s$ -Komponenten im Magnetfeld eine von der Stärke des elektrischen Feldes unabhängige Aufspaltung, wie deutlich an der mit Pfeilen bezeichneten Linie  $2^1P_1 - 5^1F_3$  in Abb. 18 zu sehen ist; diese Linie wird vom elektrischen Feld relativ wenig beeinflußt und ist wegen der dadurch bedingten Unempfindlichkeit gegen Feldschwankungen erheblich schärfer als die anderen Linien.

**17. Gekreuzte Felder.** Über die Wirkung gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder sind ganz kürzlich die ersten Beobachtungen von FOSTER<sup>4)</sup> an den Heliumgruppen  $2^1P_1 - 5^1Q$  (4388 Å) und  $2^3P - 5^3Q$  (4026 Å) ausgeführt worden. Der kurzen Mitteilung läßt sich nur entnehmen, daß neue unpolarisierte Komponenten auf der roten Seite der Liniengruppen auftreten. Das Auftreten neuer Komponenten in gekreuzten magnetischen und elektrischen Feldern ist theoretisch zu erwarten<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> A. GARBASSO, Phys. ZS. Bd. 15, S. 123. 1914.

<sup>2)</sup> N. BOHR, Quantentheorie und Linienspektren, S. 131. Braunschweig 1923; s. auch W. PAULI jr., Bd. XXIII ds. Handb., S. 156.

<sup>3)</sup> J. S. FOSTER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 122, S. 599. 1928.

<sup>4)</sup> J. S. FOSTER, Nature Bd. 123, S. 414. 1929.

<sup>5)</sup> Siehe W. PAULI jr. in Bd. XXIII ds. Handb., S. 159.

## V. Die Wirkung des molekularelektrischen Feldes<sup>1)</sup>.

**18. Die Druckverbreiterung.** Die endliche Breite der Spektrallinien wird durch eine große Reihe von Effekten bedingt, die im allgemeinen gleichzeitig und gemeinsam wirken. Man kann zwei Gruppen von solchen Effekten unterscheiden. Die durch die endliche Lebensdauer der angeregten Zustände bedingte natürliche Breite<sup>2)</sup> und die durch den Dopplereffekt der thermischen Bewegung der Moleküle hervorgerufene Verbreiterung sind druckunabhängig; die bei Erhöhung der Dichte des leuchtenden oder absorbierenden Gases auftretende Verbreiterung bei alleiniger Wirkung dieser Effekte ist eine Wirkung der Absorption der betreffenden Linien und als geometrische, durch die Vergrößerung der optischen Schichtdicke bedingte Erscheinung aufzufassen. Diesen druckunabhängigen Effekten stehen druckabhängige Effekte gegenüber, von denen bisher vier nachgewiesen sind: die LORENTZsche Stoßdämpfung<sup>3)</sup>, die Wirkung molekularelektrischer Felder, der Kopplungseffekt<sup>4)</sup>, der sich in einer besonders starken gegenseitigen Beeinflussung gleichartiger Atome äußert und als quantenmechanische Resonanzerscheinung aufgefaßt werden kann<sup>5)</sup>, und das Zusammenwirken von Strahlung und Stößen<sup>6)</sup>. Wieweit eine einwandfreie Trennung dieser Effekte überhaupt möglich ist, mag hier unerörtert bleiben.

Eine Wirkung des durch den Aufbau der Moleküle und Atome aus geladenen Teilchen bedingten molekularelektrischen Feldes ist von STARK<sup>7)</sup> bereits frühzeitig vermutet worden. Schon bei seinen ersten Versuchen über die Aufspaltung im elektrischen Feld konnte STARK einen Zusammenhang zwischen dem Starkeffekt und dem Verhalten der Verbreiterung verschiedener Linien feststellen. Die Linien der Serie  $2P - mS$  zeigen verhältnismäßig kleinen Starkeffekt und sind „scharf“, die Linien der Serie  $2P - mD$  werden durch das elektrische Feld stärker beeinflusst und sind „diffus“. Die Verbreiterung wächst mit zunehmender Stromdichte entsprechend dem Verhalten des Starkeffekts um so mehr, je höher die Gliednummer ist, wie z. B. Abb. 19 nach Versuchen von STARK und KIRSCHBAUM<sup>8)</sup> an Wasserstofflinien zeigt. Auch die Symmetrie der Verbreiterung geht mit der Symmetrie des Starkeffektes parallel. Die Linien der Balmerreihe zeigen symmetrische Aufspaltung und Verbreiterung, die Heliumlinie 4472 Å z. B. unsymmetrische Aufspaltung und im gleichen Sinn unsymmetrische Verbreiterung.

Auf derartigen qualitativen Vergleichen an Emissionslinien beruhen im wesentlichen unsere Kenntnisse über den Zusammenhang von Starkeffekt und Druckverbreiterung. Solche Vergleiche sind u. a. durchgeführt worden von STARK und KIRSCHBAUM<sup>8)</sup>, WENDT<sup>9)</sup>, DEMPSTER<sup>10)</sup>, MERTON und MICHELSON<sup>11)</sup>,

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu J. STARK, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 12, S. 349. 1916.

<sup>2)</sup> Siehe K. L. WOLF u. K. F. HERZFELD in Bd. XX ds. Handb., Ziff. 27, S. 520, und Ziff. 29, S. 523.

<sup>3)</sup> Siehe K. L. WOLF und K. F. HERZFELD in Bd. XX ds. Handb. Ziff. 28, S. 522, und Ziff. 30, S. 525.

<sup>4)</sup> Siehe K. L. WOLF und K. F. HERZFELD in Bd. XX ds. Handb. Ziff. 30, S. 527, und Ziff. 32, S. 529.

<sup>5)</sup> H. KALLMANN u. F. LONDON, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 207. 1929.

<sup>6)</sup> R. MINKOWSKI, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 16. 1929.

<sup>7)</sup> J. STARK, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 8, S. 109. 1906; Ann. d. Phys. Bd. 21, S. 422. 1906.

<sup>8)</sup> J. STARK u. H. KIRSCHBAUM, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 1040. 1914.

<sup>9)</sup> G. WENDT, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 1257. 1914.

<sup>10)</sup> A. J. DEMPSTER, Ann. d. Phys. Bd. 47, S. 791. 1915.

<sup>11)</sup> J. W. MICHELSON u. P. R. MERTON, Phil. Trans. Bd. 216, S. 459. 1916.

STARK und HARDTKE<sup>1)</sup>, RITTER<sup>2)</sup>, HULBURT<sup>3)</sup>, in umfangreichen Maße von KIMURA und NAKAMURA<sup>4)</sup> sowie von HOLTSMARK und TRUMPY<sup>5)</sup>, TAKAMINE und FUKUDA<sup>6)</sup>, LOWERY<sup>7)</sup>, PASCHEN<sup>8)</sup> und HANOT<sup>9)</sup>. Diese Untersuchungen zeigen alle an zahlreichen Linien verschiedener Spektren verschiedene Zusammenhänge zwischen Linienbreiten und Verbreiterung bei Erhöhung der Stromdichte in der Entladung

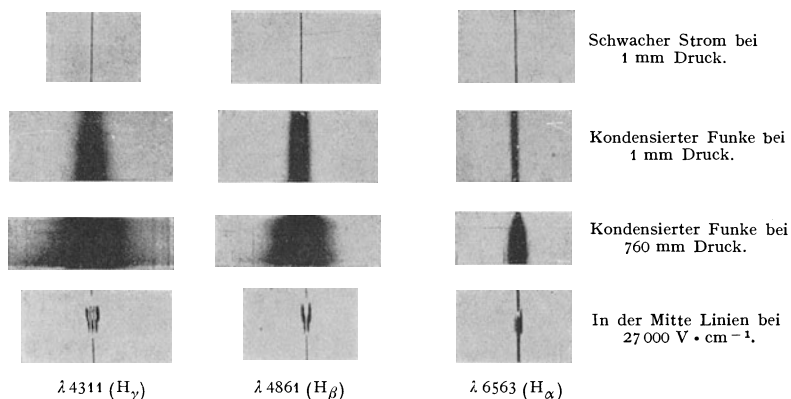


Abb. 19. Starkeffekt und Verbreiterung der Wasserstofflinien nach STARK und KIRSCHBAUM.

oder im Lichtbogen einerseits und Starkeffekt andererseits. Als Beispiel seien in Tabelle 10 Resultate aus einer Untersuchung von HOLTSMARK und TRUMPY aufgeführt. Neben den die Mehrzahl bildenden Fällen solcher Übereinstimmung finden sich vereinzelt, aber auffällige Beobachtungen, in denen Verbreiterung und Starkeffekt entschieden nicht parallel gehen. So fanden KIMURA und NAKAMURA an den Stickstofflinien 4110 und 4100 Å auch bei höchster Belastung der Entladungsröhre keine merkliche Verbreiterung. Dagegen zeigen nach Messungen von YOSHIDA und TAKAMINE diese Linien Aufspaltungen in je eine  $p$ - und eine  $s$ -Komponente; für die Linien 4100 Å betragen die Verschiebungen der  $p$ - bzw.  $s$ -Komponenten bei 56000 V/cm  $-10,15$  bzw.  $-0,27$  Å, für die Linie 4110 Å entsprechend  $-0,5$  bzw.  $-0,4$  Å. Man wird trotz solcher Beobachtungen, bei denen zu erwartende Verbreiterungen nicht merklich werden, aus dem Ergebnis dieser qualitativen Untersuchungen den Schluß ziehen, daß der Starkeffekt des molekularen Feldes eine sichergestellte Ursache der Linienverbreiterung ist, neben der andere Einflüsse unter geeigneten Bedingungen weitgehend zurücktreten können.

Ein Versuch der quantitativen Berechnung der Wirkung des elektrischen Feldes der Nachbarmoleküle ist von DEBYE<sup>10)</sup> und von HOLTSMARK<sup>11)</sup> unternom-

1) J. STARK u. O. HARDTKE, Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 722. 1919.

2) M. RITTER, Ann. d. Phys. Bd. 59, S. 170. 1919.

3) E. O. HULBURT, Astrophys. Journ. Bd. 55, S. 399. 1922; Phys. Rev. Bd. 21, S. 474. 1923; Bd. 22, S. 24. 1922.

4) N. KIMURA u. G. NAKAMURA, Jap. Journ. of Phys. Bd. 2, S. 61. 1923.

5) J. HOLTSMARK u. D. TRUMPY, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 803. 1925.

6) T. TAKAMINE u. M. FUKUDA, Scient. Pap. Inst. Phys. a. Chem. Res. Bd. 1, S. 207. 1924.

7) H. LOWERY, Phil. Mag. Bd. 49, S. 1176. 1925.

8) F. PASCHEN, Berl. Ber. 1926, S. 135.

9) M. HANOT, C. R. Bd. 184, S. 281. 1927. Ann. de phys. (10) Bd. 8, S. 555. 1927.

10) P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 20, S. 160. 1919.

11) J. HOLTSMARK, Phys. ZS. Bd. 20, S. 162. 1919; Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 577. 1919; Phys. ZS. Bd. 25, S. 73. 1924.

men worden. Dabei wird von der endlichen Ausdehnung der Moleküle abgesehen, so daß das Resultat nur für mäßige Gasdichten Gültigkeit hat. Unter der Voraussetzung eines linearen Starkeffekts, bei dem der Abstand der äußersten Komponenten in Schwingungszahlen  $2\nu_m = a \cdot F$  ist, und unter der vereinfachenden Annahme über die Intensitätsverteilung im Starkeffekt, daß die Linie

Tabelle 10. Starkeffekt und Druckverbreiterung nach HÖLTSMARK und TRUMPY.

Element	Wellenlänge Å	Serie	Starkeffekt pro E. S. E. in Å	Halbwertsbreite in Å
Lithium . . . . .	4273	$2^2P - 4^2S$	0,00284	—
	3986	$2^2P - 5^2S$	0,00950	1,26
	4603	$2^2P - 5^2D$	0,0369	3,56
	4132	$2^2P - 6^2D$	0,0678	6,95
	3915	$2^2P - 5^2P$	0,1076	10,05
Silber . . . . .	4476	$2^2P_{3/2} - 3^2S_{1/2}$	0,00021	—
	4226	—	0,0125	0,65
	4211	$2^2P_{1/2} - 4^2D_{3/2}$	0,0431	1,95
	4055	$2^2P_{3/2} - 4^2D_{5/2}$	0,0458	2,70
Kupfer . . . . .	4531	$2^2P_{1/2} - 3^2S_{1/2}$	0,000272	—
	4481	$2^2P_{3/2} - 3^2S_{1/2}$	0,000614	—
	4062	$2^2P_{1/2} - 4^2D_{3/2}$	0,00546	0,66
	4023	$2^2P_{3/2} - 4^2D_{5/2}$	0,00418	0,53
Nickel . . . . .	4411	—	0,00138	—
	3934	—	0,00300	0,85
	4018	—	0,0080	2,04
	3984	—	0,0112	2,04

bei gleichbleibender Gesamtintensität in ein Band konstanter Intensität mit der Breite  $2\nu_m$  auseinandergezogen wird, ergibt sich für die Halbwertsbreite  $2\Delta\nu_h$  der Linie  $2\Delta\nu_h = a \cdot \bar{F}$ . Die wirksame Feldstärke  $\bar{F}$  des molekularen Feldes ist für die Verbreiterung durch

$$\text{Ionen: } \bar{F} = 3,25 N^{2/3} \cdot e,$$

$$\text{Dipole: } \bar{F} = 4,54 N \cdot M,$$

$$\text{Quadrupole: } \bar{F} = 5,5 N^{4/3} \cdot \Theta.$$

Dabei ist  $N$  die Anzahl der Ionen, Dipole oder Quadrupole im  $\text{cm}^3$ ,  $e$  die Ladung der Ionen,  $M$  das elektrische Moment der Dipole,  $\Theta$  die Differenz der elektrischen Trägheitsmomente der symmetrischen Quadrupole. Weder die zeitliche noch die räumliche Inhomogenität des molekularen Feldes ist dabei berücksichtigt. Diese Inhomogenitäten dürften von wesentlichem Einfluß auf die Aufspaltung und damit auch auf die Verbreiterung sein<sup>1)</sup>. Die Wirkung räumlich inhomogener Felder ist von STERN<sup>2)</sup> theoretisch untersucht.

Die Prüfung der HÖLTSMARKSchen Theorie wird dadurch erschwert, daß bei den vorliegenden Untersuchungen der Druckverbreiterung von Absorptionslinien, bei der übersichtliche Verhältnisse vorliegen, offenbar der Starkeffekt keine Rolle spielt<sup>3)</sup>. Die Hauptserienlinien der Alkalien und die Hg-Linie 2537,7 Å, an denen zahlreiche Untersuchungen in Absorption durchgeführt sind, zeigen

<sup>1)</sup> Vgl. G. JOOS, Phys. ZS. Bd. 23, S. 76. 1922; W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 299. 1924; spez. S. 309.

<sup>2)</sup> O. STERN, Phys. ZS. Bd. 23, S. 476. 1922.

<sup>3)</sup> Siehe R. LADENBURG, Phys. ZS., Bd. 22, S. 551. 1921.

keinen linearen Starkeffekt und fallen schon damit außerhalb des Gültigkeitsbereichs der HOLTSMARKSchen Theorie. Dies zeigt sich deutlich darin, daß die Halbwertsbreite unabhängig davon, ob die Verbreiterung durch Dipole ( $H_2O$ ) oder Quadrupole ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ) erfolgt, der Dichte des verbreiternden Gases proportional ist, während sie im letzten Falle mit der  $4/3$ . Potenz der Dichte anwachsen sollte. Außerdem sind die beobachteten Breiten viel größer als die aus der wirksamen Feldstärke  $F$  berechneten. Z. B. wird für die D-Linien des Natriums unter Bedingungen, bei denen der Kopplungseffekt unmerklich ist, bei einem Wasserstoffdruck von 10 mm eine Halbwertsbreite von rund  $10^9 \text{ sec}^{-1}$  gemessen<sup>1)</sup>. Für  $\theta$  ist von DEBYE aus den v. D. WAALSSchen Anziehungskräften der Wert  $5,6 \cdot 10^{-26}$  und aus der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung  $3,2 \cdot 10^{-26}$  berechnet worden. Daraus ergibt sich die wirksame Feldstärke zu etwa 10 Volt/cm. Nach den Messungen von LADENBURG ruft eine Feldstärke von 100 000 Volt/cm erst eine dem Quadrat der Feldstärke proportionale Rotverschiebung von  $10^9 \text{ sec}^{-1}$  hervor. Hier kann also von einer Wirkung des Starkeffekts keine Rede sein. Auch die Unsymmetrie der Verbreiterung ist bei diesen Linien jedenfalls nicht mit dem Starkeffekt in Verbindung zu bringen<sup>2)</sup>.

HOLTSMARK hat versucht, mit dem angegebenen Wert von  $\theta$  die von MICHELSON an  $H_\alpha$  in der Glimmentladung aus der Sichtbarkeit der Interferenzen bestimmten Halbwertsbreiten zu berechnen. In Tabelle 11 sind die halben Halbwerts-

Tabelle 11. Halbwertsbreite von  $H_\alpha$ .

Druck in cm	Halbwertsbreite in ÅE.		
	nach MICHELSON		nach HOLTSMARK
	gemessen	verringert um 0,048	berechnet
20	0,2	0,152	0,106
9	0,128	0,080	0,039
7,1	0,116	0,068	0,028
4,7	0,095	0,047	0,014
2,3	0,071	0,023	0,008
1,3	0,056	0,008	0,003
0,9	0,053	0,005	0,002
0,5	0,050	0,002	0,001
0,3	0,048	0,000	0,000

breiten  $\Delta\lambda_h$  angegeben. Die Messungen ergeben unterhalb 5 mm Druck einen praktisch konstanten Wert von etwa  $0,05 \text{ Å}$ , den HOLTSMARK auf den Dopplereffekt zurückführt und den berechneten Werten hinzufügt<sup>3)</sup>. Hier sind die gemessenen Werte um  $0,048 \text{ Å}$  entsprechend dem von MICHELSON bei 3 mm gemessenen Wert verkleinert und mit dem berechneten verglichen. Die Größenordnung ergibt sich richtig. Daß die gemessenen Werte merklich größer als die berechneten sind, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß Wasserstoffionen bei der Verbreiterung mitwirken. Deren Dichte muß zur Erklärung der beobachteten Breiten nicht sehr groß angenommen werden, da die durch Ionen bedingte Feldstärke bei gleicher Dichte erheblich größer als die durch Quadrupole erzeugte ist, wie man aus den oben angegebenen Formeln für die wirksame Feldstärke leicht ersieht. Da man

<sup>1)</sup> Nach Messungen von H. SCHÜTZ, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 260. 1925 und übereinstimmenden unveröffentlichten Messungen des Verfassers.

<sup>2)</sup> R. MINKOWSKI, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 16. 1929.

<sup>3)</sup> Der theoretische Wert für die Dopplerbreite bei unendlich dünner Schicht ist  $0,028 \text{ Å}$  bei  $293^\circ$  abs. Vgl. R. LADENBURG, Müller-Pouillet's Lehrbuch d. Physik, 11. Aufl., Bd. II, S. 2284.

bei den Versuchen in Entladungsröhren und im Lichtbogen die Dichte der Ionen nicht kennt, ist eine willkürfreie Prüfung der Theorie auch hier nicht möglich.

**19. Auftreten neuer Linien.** Ebenso wie im homogenen elektrischen Feld treten auch im molekularen Feld, besonders stark in elektrischen Entladungen mit großer Stromdicht Linien auf, die im feldfreien Raum nicht beobachtet werden. So beobachtete STARK<sup>1)</sup> die Serie  $2P - mP$  und  $2P - mF$  bei Lithium, MERTON<sup>2)</sup> sowie TAKAMINE und FUKUDA<sup>3)</sup> zahlreiche Heliumlinien, die bei kleiner Ionendichte erst im elektrischen Feld auftreten.

Gerade die Beobachtungen über das Auftreten neuer Linien zeigen deutlich, wie wesentlich die räumlichen und zeitlichen Inhomogenitäten für die Wirkung des molekularen Feldes sind. Es treten nämlich in Entladungen hoher Stromdichte auch Linien auf, die in den erreichbaren homogenen elektrischen Feldern nicht beobachtbar werden. Die Hg-Linien  $1^1S_0 - 2^1P_0$  und  $1^1S_0 - 2^3P_2$ , die nach HANSEN, TAKAMINE und WERNER<sup>4)</sup> im homogenen elektrischen Feld nicht auftreten, werden ebenso wie die entsprechenden Linien von Zn und Cd in Entladungsröhren oder im Lichtbogen beobachtet. Auch aus Beobachtungen von PASCHEN<sup>5)</sup> darf man vielleicht schließen, daß die Wirkung des molekularen Feldes nicht der eines homogenen Feldes gleich zu setzen ist. In der inneren Glimmschicht einer Al-Hohlkathode treten in reinem He bis über 20 Glieder der Serien  $2^3S - m^3P$  und  $2^3P - m^3D$  auf mit einer Verbreiterung, die einem Starkeffekt von etwa 1000 Volt/cm entspricht. Zwischen den Linien und anschließend an das Serienende wird ein verhältnismäßig starkes kontinuierliches Spektrum beobachtet. Diese Erscheinungen sind vermutlich bedingt durch verhältnismäßig große Ionendichte, bei der durch Rekombination die hohen Serienglieder und das kontinuierliche Spektrum intensiv auftreten, und die gleichzeitig ein molekulares Feld von etwa 1000 Volt/cm erzeugt. Dabei beweist die Schwäche der Linie  $2^3S_1 - 3^3D$ , die im homogenen Feld bereits oberhalb 50 Volt/cm stark auftritt, daß kein solches äußeres Feld vorhanden ist. Ihre Schwäche ist aber, wenn man die Breite der anderen Linien auf die Wirkung des molekularen Feldes zurückführt, wohl nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß diese Linie durch das inhomogene molekulare Feld weniger verstärkt wird als durch ein homogenes Feld, sich also umgekehrt verhält wie die Linien  $1^1S_0 - 2^3P_0$  und  $1^1S_0 - 2^3P_2$  von Hg, Cd, Zn. Ähnlich wie bei diesen letzten Linien könnten die Verhältnisse bei den Linien  $1^1S_{\frac{1}{2}} - 3^2D$  des Kaliums liegen, die von S. DATTA<sup>6)</sup> bei hohen Dampfdichten in Absorption beobachtet sind, aber durch homogene Felder bis 100000 Volt/cm nicht hervorgerufen werden konnten<sup>7)</sup>. Nach SOWERBY und BARRAT<sup>8)</sup> werden die Linien auch durch Zusatz von Argon mit 2 Atmosphären Druck nicht beeinflusst. Danach könnte es sich, wenn es sich beim Auftreten dieser Linien überhaupt um Wirkungen des molekularen Feldes handelt, höchstens um eine mit dem Kopplungseffekt in Zusammenhang zu bringende Erscheinung handeln. Freilich wäre es nicht unmöglich, daß diese Linien auch ohne Feld endliche, wenn auch sehr kleine Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen und nur wegen ihrer geringen Stärke erst bei hohen Dampfdichten beobachtbar werden.

1) J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 712. 1919.

2) T. R. MERTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 95, S. 30. 1919.

3) T. TAKAMINE u. M. FUKUDA, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Bd. 1, S. 207. 1924.

4) H. M. HANSEN, T. TAKAMINE u. S. WERNER, Math. Phys. Mitt. d. Kop. Akad. Bd. 5, Nr. 3. 1923.

5) F. PASCHEN, Berl. Ber. 1926, S. 135.

6) S. DATTA, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 99, S. 69. 1921; Bd. 101, S. 630. 1922.

7) W. GROTRIAN u. G. RAMSAUER, Phys. ZS. Bd. 28, S. 846. 1927.

8) A. L. N. SOWERBY u. S. BARRAT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 110, S. 190. 1926.

Die Kenntnis der quantitativen Verhältnisse würde es gestatten, aus dem Auftreten neuer Linien auf die Stärke des molekularen Feldes zu schließen. FUKUDA<sup>1)</sup> hat aus dem Auftreten von Hg-Linien geschlossen, daß die wirksame Feldstärke ungefähr proportional dem Quadrat der Stromdichte ansteigt. Dabei ist angenommen, daß die Wirkung des molekularen Feldes die gleiche wie die eines homogenen Feldes ist. Diese Voraussetzung ist sicher nicht allgemein richtig.

**20. Druckverschiebung.** Daß die Wellenlänge des Schwerpunkts verbreiteter Linien bei Druckveränderungen dem Druck proportionale Änderungen erfährt, ist zuerst von HUMPHREYS und MOHLER<sup>2)</sup> beobachtet worden. Als wesentlichste Ursache dieser Druckverschiebung hat STARK<sup>3)</sup> die Wirkung des molekularen Feldes vorgeschlagen. Druckerhöhung im Lichtbogen oder Funken bedeutet Erhöhung der Zahl der Zusammenstöße und gleichzeitig Erhöhung der Stromdichte und damit auch der Dichte der Ionen, welche besonders starke molekulare Felder erzeugen. Die wirksame Feldstärke wächst infolgedessen mit dem Druck. Entsprechend müssen Linien, bei denen der Starkeffekt in einer einseitigen Wellenlängenverschiebung sich äußert, eine mit unsymmetrischer Verbreiterung verbundene Verschiebung ihres Intensitätsmaximums in gleichem Sinne erfahren.

Ein Vergleich der Verschiebung im Starkeffekt und der Druckverschiebung zeigt entsprechend diesen Überlegungen qualitativ weitgehende Übereinstimmung zwischen Sinn und Größe beider Effekte. Das ist zuerst von RITTER<sup>4)</sup> an Linien von Zn, Hg, Li und Ca nachgewiesen worden. Untersuchungen von DEMPSTER<sup>5)</sup> und MERTON<sup>6)</sup> zeigen, daß auch bei He-Linien, die durch große Ionendichte verbreitert sind, der Intensitätsgipfel im gleichen Sinne verschoben ist, in dem die Linien durch ein äußeres elektrisches Feld verschoben werden. Entsprechend dem Verhalten im Starkeffekt wächst die Druckverschiebung innerhalb einer Serie mit wachsender Laufzahl. Das ist von SWAIM<sup>7)</sup> und HARRIS<sup>8)</sup> bei Zn, von MILLER<sup>9)</sup> sowie CREW und McCAULY<sup>10)</sup> bei Ca und von PETERSEN und GREEN<sup>11)</sup> bei Mg nachgewiesen.

Wenn es danach auch als sicher erscheint, daß der Starkeffekt des molekularen Feldes eine Ursache der Druckverschiebung ist, so läßt sich mit nicht viel geringerer Sicherheit feststellen, daß noch andere Effekte mitwirken. Bei den Beobachtungen von TAKAMINE<sup>12)</sup>, der für manche Linien einseitige Verbreiterung, aber keine Beeinflussung durch ein äußeres Feld fand, ließe sich noch einwenden, daß die von ihm benutzten Felder zu schwach waren. Die Cu-Linien  $2^2P - 3^2D$  zeigen nach WOLFSOHN<sup>13)</sup> bei Drucksteigerung von 50 mm auf 760 mm Violettverschiebung, während nach TAKAMINE der Effekt des äußeren Feldes kaum merklich ist; die Linien  $2^2P - 4^2S$  zeigen schwächere Violettverschiebung, aber das äußere Feld ruft eine Violettverschiebung hervor. Es lassen sich auch Beobachtungen finden, bei denen der Sinn der Druckverschiebung dem Effekt

1) M. FUKUDA, Jap. Journ. of Phys. Bd. 3, S. 169. 1924.

2) W. J. HUMPHREYS u. I. F. MOHLER, Astrophys. Journ. Bd. 3, S. 144. 1896.

3) J. STARK u. H. KIRSCHBAUM, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 1044. 1914.

4) M. RITTER, Ann. d. Phys. Bd. 59, S. 170. 1919.

5) Siehe J. STARK, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 12, S. 349. 1916.

6) T. R. MERTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 92, S. 322. 1916; Bd. 95, S. 30. 1918.

7) F. SWAIM, Astrophys. Journ. Bd. 40, S. 137. 1914.

8) R. E. HARRIS, Astrophys. Journ. Bd. 59, S. 261. 1924.

9) L. F. MILLER, Astrophys. Journ. Bd. 53, S. 224. 1921.

10) H. CREW u. G. V. McCAULY, Astrophys. Journ. Bd. 39, S. 29. 1914.

11) M. PETERSEN u. J. B. GREEN, Astrophys. Journ. Bd. 62, S. 49. 1925.

12) T. TAKAMINE, Astrophys. Journ. Bd. 50, S. 13. 1919.

13) G. WOLFSOHN, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 415. 1926.

eines äußeren Feldes entgegengesetzt ist. So zeigen nach STEUBING<sup>1)</sup> die Jodlinien 4597,05; 4576,82; 4571,68 Å bei Feldstärken von 20000 bis 30000 Volt/cm Violettverschiebung mit Aufspaltung, während Messungen von ASAGOE<sup>2)</sup>, der zahlreiche Linien von Br und J auf Druckverbreiterung untersucht hat, Rotverschiebung bei Druckerhöhung ergeben. Deutlich ist das Mitwirken anderer Effekte auch bei den Messungen der Druckverschiebung der Hg-Linie  $1^1S_0-2^3P_1$  (2536,7 Å) in Absorption von FÜCHTBAUER, JOOS und DINKELACKER<sup>3)</sup> zu erkennen. Diese — wohl einzige — Messung an Absorptionslinien, bei der die Lage des Absorptionsmaximums mit dem Registrierphotometer festgestellt worden ist, ist jedenfalls nicht wie alle bisherigen Messungen an Emissionslinien durch die Schwierigkeiten der subjektiven Messungen an verbreiterten Linien gestört. Zudem liegen bei der Messung in Absorption definierte und bekannte Verhältnisse vor, während bei den Messungen an Bogen und Funken die Bedingungen höchstens qualitativ zu übersehen sind. Die Verschiebung ergab sich der relativen Dichte der untersuchten Gase proportional; ihre Größe ist für die einzelnen Gase verschieden, wie Tabelle 12 zeigt, in der die Verschiebung  $\Delta\lambda$

Tabelle 12. Druckverschiebung der Hg-Linien 2536,7 Å.

Gas	A	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$\Delta\lambda$ in Å . .	0,00800	0,00422	0,00800	0,0079	0,00685	0,0050

für die relative Dichte 1 eingetragen ist. In jedem Falle wäre bei alleiniger Wirkung des Starkeffekts eine stärkere Wirkung von H<sub>2</sub>O-Dampf (Dipole) als von den anderen Gasen zu erwarten. Auch die Größe der Verschiebung ist schwer mit der Stärke des molekularen Feldes zu vereinen. Diese ergibt sich z. B. für H<sub>2</sub> mit den früher benutzten Daten aus der HOLTSMARKSchen Theorie zu rund 6000 Volt/cm. Nach Messungen von PASCHEN und GERLACH<sup>4)</sup> ist bei einem äußeren Feld von 14500 Volt/cm die Verschiebung kleiner als  $4 \cdot 10^{-5}$  Å; sie beträgt nach einer Untersuchung von HANLE<sup>5)</sup> über die Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz durch ein elektrisches Feld bei 20000 Volt/cm etwa  $10^{-5}$  Å. Es müßte also eine wesentliche Steigerung der Verschiebung um mehrere Zehnerpotenzen infolge der räumlichen und zeitlichen Inhomogenität des molekularen Feldes angenommen werden, um die beobachteten Verschiebungen als Effekt des elektrischen Feldes verstehen zu können.

Wieweit der Starkeffekt, wieweit außerdem noch und welche andere Wirkungen die Druckverschiebung hervorrufen, könnte nur durch quantitative Untersuchungen klargestellt werden. Ebenso wie für die Druckverbreiterung wären auch für die Druckverschiebung experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Wirkungen der Inhomogenitäten des molekularen Feldes von besonderem Wert.

## VI. Poleffekt.

**21. Poleffekt.** Über die Meßfehler hinausgehende Differenzen zwischen den von verschiedenen Beobachtern gemessenen Wellenlängen der Eisenlinien fanden ihre Aufklärung durch eine Untersuchung von GOOS<sup>6)</sup>, der feststellte, daß die

<sup>1)</sup> W. STEUBING, Phys. ZS. Bd. 23, S. 427. 1922.

<sup>2)</sup> K. ASAGOE, Jap. Journ. of Phys. Bd. 4, S. 85. 1926.

<sup>3)</sup> CHR. FÜCHTBAUER, G. JOOS u. O. DINKELACKER, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 204. 1925; spez. S. 224.

<sup>4)</sup> F. PASCHEN u. W. GERLACH, Phys. ZS. Bd. 15, S. 489. 1914.

<sup>5)</sup> W. HANLE, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 346. 1925.

<sup>6)</sup> F. Goos, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 11, S. 305. 1912.



Wellenlänge mancher Linien je nach der Länge des benutzten Lichtbogens verschieden ist. Für das Auftreten der kleinen Wellenlängendifferenz — einige Hunderstel Å und darunter — der in der Nähe des Pols und der in der Bogenmitte emittierten Linie hat sich die Bezeichnung „Poleffekt“ eingebürgert. Die weitere Untersuchung des Poleffekts<sup>1)</sup> hat zunächst zu keiner Klärung der Frage nach den Ursachen dieser Wellenlängenunterschiede geführt. Daß der Poleffekt im engen Zusammenhang mit dem Starkeffekt steht, ist zuerst durch TAKAMINE<sup>2)</sup> an einigen Linien von Fe und Ni nachgewiesen worden, an denen das Vorzeichen beider Effekte übereinstimmt (Tabelle 13).

Die Resultate einer systematischen Untersuchung des Lichtbogens durch NAGAOKA und SUGIURA<sup>3)</sup> sprechen dafür, daß der Poleffekt zum Teil unmittel-

Tabelle 13. Poleffekt und Starkeffekt nach TAKAMINE.

Element	$\lambda$ Å	Poleffekt	Starkeffekt		Feldstärke V/cm
			Komponente $p$	$s$	
Eisen . . . . .	5133,675	-0,045	-0,14	-0,15	29800
	5162,312	0,030	0,73	0,28	
	5324,196	0,015	0,05	0,05	
	5364,859	-0,028	-0,06		
	5367,455	-0,025	-0,13	-0,05	
	5404,131	-0,025	-0,05	-0,05	
	5410,900	-0,026	-0,02	-0,04	
	5415,189	-0,030	-0,11	-0,06	
	5424,057	-0,027	-0,13	-0,12	
	5445,040	-0,020	-0,06	-0,06	
	5455,435	-0,016	-0,35	-0,38	
Nickel . . . . .	4937,45	-0,006	-1,21	-1,34	38500
	5018,48	0,006	0,70		
	5082,55	0,009	0,44	0,25	
	5084,20	-0,009	-1,29	-1,40	
	5100,12	0,015	0,30	0,15	21800
	5155,90	-0,007	-0,79	-0,79	
	5176,72	-0,008	-0,15	-0,09	
	5184,78	0,011	0,29	0,30	

bare Folge eines Potentialgradienten in einer Doppelschicht an den Polen ist, die durch die Anhäufung eines Überschusses positiver Ionen an der Kathode, negativer Ionen an der Anode entsteht. In der Mitte des Bogens sind dagegen Feldstärke und Überschuß der Ionen eines Vorzeichens gering. Neben der Wirkung der konstanten Feldstärke, die in der Doppelschicht erhebliche Größe erreichen kann, dürfte die Wirkung des molekularen Feldes nicht zu vernachlässigen sein, welche durch die hohe Ionendichte bedingt wird. Es wäre möglich, daß der im gewöhnlichen Lichtbogen beobachtete Poleffekt im wesentlichen durch das molekulare Feld der Ionen hervorgerufen wird, und also nur als eine besondere Erscheinungsform der Druckeffekte aufzufassen ist. In einem Lichtbogen zwischen Kohlekathode und dem zu untersuchenden Metall als Anode, der mit 500 Volt

<sup>1)</sup> Siehe z. B. ST. JOHN u. BABECCOCK, *Astrophys. Journ.* Bd. 42, S. 231. 1915; T. ROYDS Kodaikanal. *Bull.* Nr. 38 u. 40; *Astrophys. Journ.* Bd. 45, S. 112. 1917; R. G. GALE u. WHITNEY, ebenda Bd. 43, S. 161. 1916; WHITNEY, ebenda Bd. 44, S. 65. 1916; R. G. GALE, ebenda Bd. 45, S. 142. 1917; vgl. auch H. KONEN in Bd. XIX ds. Handb. Kap. 8, Ziff. 9, S. 268 u. Kap. 25, Ziff. 2, S. 783, Ziff. 5, S. 787.

<sup>2)</sup> T. TAKAMINE, *Astrophys. Journ.* Bd. 50, S. 1. 1919.

<sup>3)</sup> H. NAGAOKA u. Y. SUGIURA, *Jap. Journ. of Phys.* Bd. 3, Nr. 1—3. 1924.

Gleichspannung unter Parallelschaltung einer Kapazität von einem Mikrofarad und mit einer großen Selbstinduktion (zur Stabilisierung des Bogens) bei einer Bogenlänge von mehreren Zentimetern aufrechterhalten wurde, werden von NAKOKA und SUGIURA in unmittelbarer Nähe der Anode außerordentlich stark verbreiterte und verschobene Linien beobachtet (s. Abb. 20). Der Vergleich mit Messungen des Starkeffekts im homogenen Feld ergibt Feldstärken bis zu 200000 Volt/cm. Die erreichte maximale Feldstärke ist für verschiedene Metalle

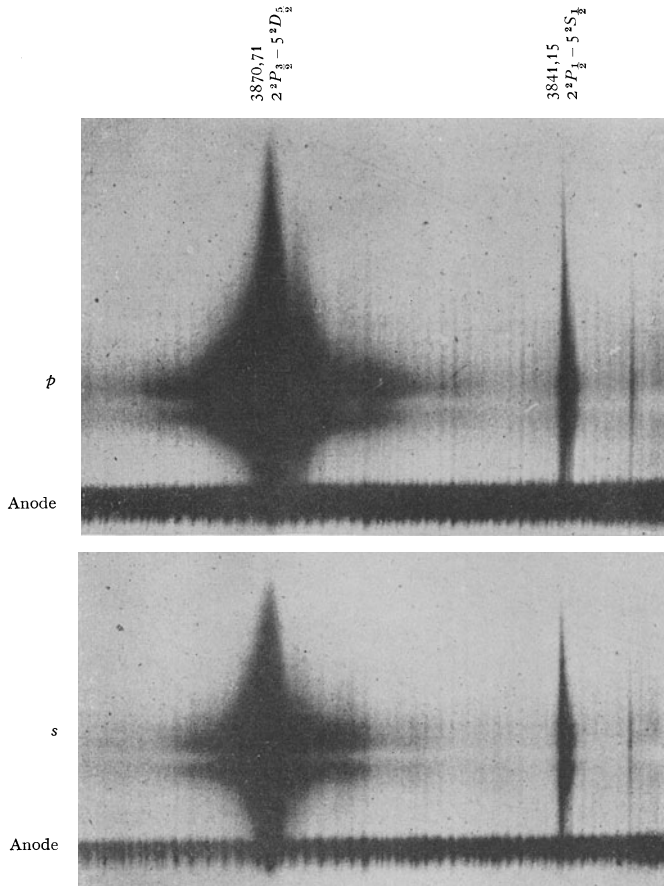


Abb. 20. Ag-Linien in der Nähe der Lichtbogenanode nach NAGAOKA und SUGIURA.

nicht gleich. Die höchsten Werte werden bei Ag, die niedrigsten bei Cr erreicht. Die Abhängigkeit könnte als eine Abhängigkeit vom Dampfdruck aufgefaßt werden, die schon von ROYDS für den Poleffekt vermutet wurde. Ein Zusammenhang zwischen der Größe der Raumladung, d. h. auch der Größe des elektrischen Feldes, und dem Dampfdruck ist jedenfalls möglich. Die Einwendungen von GALE gegen diese Auffassung von ROYDS erscheinen nicht stichhaltig, weil in der Mitte des Bogens der Poleffekt verschwindend klein sein soll; gerade auf die Unabhängigkeit der in der Bogenmitte gemessenen Wellenlängen von der Konzentration des Metallampfes stützt GALE seine Ablehnung der Vermutung von ROYDS.

Zur Untersuchung des Starkeffekts ist, trotz der entgegengesetzten Ansicht von NAGAOKA und SUGIURA, die Lichtbogenmethode wohl kaum geeignet, da es, selbst abgesehen von der Wirkung des molekularen Feldes der Ionen, nicht möglich sein dürfte, die Emission aus einer Schicht einigermaßen homogener Feldstärke zu beobachten. Der Potentialabfall in unmittelbarer Nähe der Pole beträgt höchstens 25 Volt. Die Dicke der Schicht, in der eine mittlere Feldstärke von nur 25 000 Volt/cm herrscht, kann also nicht länger als 0,01 mm sein. Diese Überlegung von STARK kann wohl in wenig veränderter Weise aufrechterhalten werden, wenn auch die Verhältnisse in den von NAGAOKA und SUGIURA benutzten Bogen etwas anders als im gewöhnlichen Lichtbogen sein dürften.

## Kapitel 9.

# Intensitätsregeln.

Von

RUDOLF FRERICHS, Berlin, z. Zt. Ann Arbor, U. S. A.

Mit 7 Abbildungen.

**1. Einleitung.** Das folgende Kapitel enthält die Gesetzmäßigkeiten zwischen den Intensitäten der Spektrallinien. Wie so manche Ergebnisse der spektroskopischen Forschung wurden diese zunächst rein empirisch auf Grund exakter Messungen aufgestellt und haben dann erst eine modellmäßige Deutung und Vervollständigung durch die bereits vorliegenden Anschauungen über den Aufbau der Atome und Moleküle erhalten.

Diese Vorstellungen sind in dem Kapitel „Quantentheorie“ des XXIII. Bandes des Handb. auseinandergesetzt. Viele Einzelheiten theoretischer Natur, auf die wir hier nur hinweisen können, sind dort ausführlich entwickelt und begründet. Das gleiche gilt von der formalen Darstellung der spektralen Gesetzmäßigkeiten, bei der wir uns ebenfalls auf das Notwendigste beschränkt haben, zumal sie in einem besonderen Kapitel des vorliegenden Bandes enthalten ist.

Indem wir so die eigentlichen Grundlagen der Theorie nur streifen, soll ausführlich ihr Zusammenhang mit den empirischen Tatsachen behandelt werden. Es zeigt sich hierbei, daß bei dem gegenwärtigen Stand der experimentellen Forschung ein vollständiges Bild dieser Erscheinungen noch nicht möglich ist. Während in vielen Fällen die Theorie bestätigt wird mit jener überraschenden Genauigkeit, die die Wiedergabe der arithmetischen Beziehungen der Quantentheorie auszeichnet, bleiben zahlreiche und wesentliche Widersprüche bestehen. Trotzdem glauben wir aus der gesamten Entwicklung schließen zu dürfen, daß die zugrunde liegenden Vorstellungen richtig sind; es kann daher das Hauptgewicht der vorliegenden Betrachtungen auf die Bestätigung der Theorie gelegt werden. Über die Ursache der zum Teil beträchtlichen Abweichungen läßt sich noch kein abschließendes Urteil gewinnen, wir beschränken uns daher auf ihre Zusammenstellung in Ziff. 6. Ein kurzer Abschnitt (Ziff. 13) schließlich enthält die in jüngster Zeit auf Grund der Quantenmechanik berechneten Intensitäten im Verlauf der Spektralserien und den Vergleich mit den wenigen zu ihrer Prüfung unternommenen Messungen.

Nach den Anschauungen der Quantentheorie bilden die Intensitäten der Spektrallinien einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit des zugeordneten Elektronenübergangs. Diese Übergangswahrscheinlichkeiten gehen in zahlreiche spektroskopische Vorgänge ein, und dementsprechend kann man auf mannigfaltigen Wegen zu Aussagen über Intensitätsverhältnisse von Spektrallinien gelangen.

Der nächstliegende Weg ist die direkte energetische Messung der ausstrahlten Intensität, sei es mit thermo- oder photoelektrischen Instrumenten, sei es auf dem Umweg über die photographische Platte. Diese letzteren Methoden der photographischen Spektralphotometrie sind nach zahlreichen Versuchen hauptsächlich im Utrechter Physikalischen Institut zu einem exakten Meßverfahren ausgearbeitet worden und haben dort zu den grundlegenden Ergebnissen geführt<sup>1)</sup>.

Auf diese Weise wird die gesamte Energie der Spektrallinie  $\int J_\nu d\nu$  bestimmt, unabhängig von speziellen Voraussetzungen über die Intensitätsverteilung innerhalb der Linienbreite.

Gegen die Berechtigung einer Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten aus der Gesamtintensität der emittierten Spektrallinien sind zahlreiche Bedenken erhoben worden, die sich hauptsächlich gegen die bei derartigen Messungen vielfach nicht berücksichtigte Störung der wahren Intensitätsverhältnisse durch Reabsorption richten (Ziff. 6).

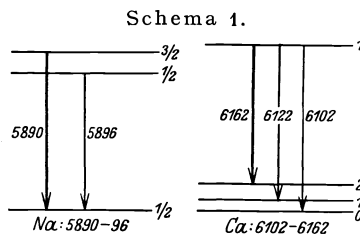
Wichtige Ergebnisse wurden schließlich durch Messung der Absorption, der anomalen Dispersion und der Magnetorotation angeregter Gase erhalten, die sämtlich zur Bestimmung der Zahl der Dispersionselektronen und damit zugleich zu einem Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit führen<sup>2)</sup>. Wir müssen uns hier mit diesem Hinweis begnügen; Näheres darüber ist in dem Abschnitt Absorption und Dispersion des Bandes XX enthalten.

### a) Die Intensitätsregeln der Multipletts.

**2. Die Intensitätsverhältnisse der Triplets.** Die Auffindung der zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den Intensitäten der Linien eines Multipletts, d. h. der Kombination zweier mehrfacher Terme eines Linienspektrums, knüpft an an eine Bemerkung, die SOMMERFELD anlässlich eines Vortrags von ORNSTEIN über „Photographische Intensitätsmessungen“ auf dem Physikertag 1923 machte. Diese Messungen, die von DORGELO in Utrecht ausgeführt worden waren, hatten ergeben, daß sich die relativen Intensitäten der Komponenten eines Ca-Triplets:  $\lambda\lambda$  6162, 6122, 6102 Å sehr nahe durch das Verhältnis 5:3:1 darstellen lassen. SOMMERFELD brachte diese Beobachtungen in Zusammenhang mit älteren Messungen über die Intensitäten der beiden D-Linien des Natriums:  $\lambda\lambda$  5896 und 5890 Å, die sich wie 2:1 verhalten<sup>3)</sup>.

In beiden Fällen handelt es sich um die Kombination zwischen einem einfachen und einem mehrfachen Term, bei Natrium mit einem zweifachen, bei Calcium mit einem dreifachen Term. Das nebenstehende Niveauschema veranschaulicht das Zustandekommen der beiden Liniengruppen; die verschiedene Stärke der Übergangspfeile soll dabei die Intensität der betreffenden Linie veranschaulichen.

Die beiden Kombinationen unterscheiden sich dadurch, daß bei dem Na-Dublett das höhere, bei dem Ca-Triplett das tiefere Niveau mehrfach ist. SOMMERFELD hat nun die obengenannte Gesetzmäßigkeit verallgemeinert und auf ähnliche Liniengebilde höherer Multiplizität ausgedehnt.



<sup>1)</sup> Über die Meßmethoden, die Auffindung der rationalen Intensitätsverhältnisse und die Messungen bis 1925 ist zusammenhängend berichtet von H. B. DORGELO, Phys. ZS. Bd. 26, S. 758. 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. R. LADENBURG, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 758. 1921; ferner ebenda Bd. 48, S. 15. 1928.

<sup>3)</sup> Vgl. R. LADENBURG, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 469. 1921.

Zum Verständnis dieser Gesetzmäßigkeiten sei zunächst einiges über die Struktur der Spektren vorausgeschickt (vgl. Kapitel 5 ds. Bandes). In zahlreichen Spektren sind Gruppen von Linien gefunden worden, die sich in ein Kombinationsschema mehrfacher Terme einordnen lassen. Die dabei möglichen Kombinationen sind in der nach Arbeiten von LANDÉ aufgestellten Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

<i>l</i>	<i>j</i>	<i>j</i>	
0	0	Singulets <i>s</i> = 0	$\frac{1}{2}$ Dubletts <i>s</i> = $\frac{1}{2}$
1	1		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$
2	2		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$
3	3		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$
0	1	Tripletts <i>s</i> = 1	$\frac{3}{2}$ Quartetts <i>s</i> = $\frac{3}{2}$
1	0 1 2		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$
2	1 2 3		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$
3	2 3 4		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$
0	2	Quintetts <i>s</i> = 2	$\frac{5}{2}$ Sextetts <i>s</i> = $\frac{5}{2}$
1	1 2 3		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$
2	0 1 2 3 4		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$
3	1 2 3 4 5		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{11}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{11}{2}$
0	3	Septetts <i>s</i> = 3	$\frac{7}{2}$ Oktetts <i>s</i> = $\frac{7}{2}$
1	2 3 4		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$
2	1 2 3 4 5		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{11}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{11}{2}$
3	0 1 2 3 4 5 6		$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{11}{2}$ $\frac{13}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{11}{2}$ $\frac{13}{2}$

In den Horizontalreihen der bis heute beobachteten acht Systeme geben die eingetragenen inneren Quantenzahlen die Zahl der möglichen Terme an. Wie in dem Kapitel über die Struktur der Spektren auseinandergesetzt ist, sind zwischen diesen Termen nur Kombinationen möglich, die folgender Auswahlregel der HEISENBERGSchen *l*-Quantenzahlen gehorchen:

$$\Delta l = \pm 1.$$

Es kombinieren miteinander also stets nur Terme zweier untereinanderstehender Reihen. Wir werden später auf die Ausnahmen von dieser Regel (Ziff. 4), z. B. bei Spektren mit mehrfachen Termsystemen, eingehen. Für die SOMMERFELDSche innere Quantenzahl gilt:

$$\Delta j = \begin{cases} \pm 1 \\ 0 \end{cases} \text{ aber } \Delta j \neq 0 \rightarrow 0.$$

Es treten also alle und nur alle diejenigen Kombinationen auf, die in der Tabelle 1 als vertikale bzw. schräge Verbindungsstriche eingetragen sind.

Die oben betrachteten beiden Kombinationen der *D*-Linien und des Ca-Tripletts sind die einfachsten Fälle des Dublett- und Triplettsystems, Kom-

binationen zwischen *S*- und *P*-Termen. Diese Kombinationen sind, abgesehen vom Singulett- und Dublettsystem, stets Triplets; die volle Multiplizität: Quartetts, Quintetts usw. wird bei den höheren Systemen erst bei größeren *l*-Werten erreicht.

SOMMERFELD hat nun 1923 die Vermutung ausgesprochen, daß die Gültigkeit rationaler Intensitätsverhältnisse sich auf alle diese *SP*-Kombinationen verallgemeinern läßt (Tab. 2).

Das Dublett des Dublettsystems ist in der Tabelle 2 durch Hinzufügen einer weiteren Komponente von der Intensität 0 zu einem Triplett ergänzt.

Diese Vermutung wurde auf SOMMERFELDS Vorschlag hin von DORGELO<sup>1)</sup> an folgenden Linien geprüft (Tab. 3):

Tabelle 2.

Dublett	4 : 2 : 0
Triplett	5 : 3 : 1
Quartett	6 : 4 : 2
Quintett	7 : 5 : 3
Sextett	8 : 6 : 4
Septett	9 : 7 : 5
Oktett	10 : 8 : 6

Tabelle 3.

Quintettsystem	Cr: $\lambda$ 5208 : 5206 : 5204	100 : 72 : 45	7 : 5 : 3
Sextettsystem	Mn: $\lambda$ 6021 : 6016 : 6013	100 : 77 : 54	8 : 6 : 4
Oktettsystem	Mn: $\lambda$ 4823 : 4783 : 4754	100 : 80 : 61,5	10 : 8 : 6

Die relativen Intensitäten sind bei diesen Messungen so normiert, daß die stärkste Linie die Intensität 100 erhält. Der Unterschied zwischen den Intensitäten der Linien eines Triplets im Tripletsystem 5:3:1 = 100:60:20 und im Oktettsystem 10:8:6 = 100:80:60 ist dabei so ausgesprochen, daß er weit außerhalb der Meßgenauigkeit fällt, die bei diesen Intensitätsmessungen etwa 1–2% der stärksten Linie beträgt. Es läßt sich also bei derartigen Triplets lediglich aus den Intensitätsverhältnissen auf die Zugehörigkeit zu einem bestimmten System schließen, so daß hier die Intensitätsmessung eine ähnliche Bedeutung für die Analyse der Spektren besitzt, wie z. B. der anomale Zeemaneffekt. So schlossen BURGER und DORGELO<sup>2)</sup> aus dem Intensitätsverhältnis 1:8 der beiden Komponenten der doppelten Heliumlinie 5879 ÅE, daß diese in Wirklichkeit ein Triplett ist, deren stärkere Komponenten nicht getrennt sind und zusammen 3 + 5 = 8 ergeben. Die späteren Feinstrukturmessungen von HOUSTON und von HANSEN haben diese Annahme bestätigt<sup>3)</sup>.

Aus der Tabelle 2 folgt, daß die relativen Intensitäten in einfachem Zusammenhang mit den inneren Quantenzahlen des betreffenden Niveaus stehen. Sie sind für jedes Niveau =  $2j + 1$ , also z. B. für das Tripletsystem 5:3:1. Auf die modellmäßige Deutung dieser Zahlen, die als LANDÉSche *J*-Werte in der Theorie des anomalen Zeemaneffektes eine große Rolle spielen, wird weiter unten eingegangen.

Aus den Beispielen der Tabelle 3 geht ferner hervor, daß es für die relativen Intensitäten gleichgültig ist, ob das höher oder tiefer angeregte Niveau das mehrfache ist. Bei Mn ist das niedriger angeregte Niveau aufgespalten, bei Cr das höher angeregte. Diese Tatsache ist sehr wichtig, da es von vornherein durchaus nicht zu erwarten ist, daß das Verhältnis der Konzentrationen des Anfangszustands eine für diese Komponenten charakteristische Zahl ist, die nicht oder nur in geringem Maße von den Anregungsbedingungen abhängt.

<sup>1)</sup> H. B. DORGELO, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 170. 1924; ferner H. C. BURGER u. H. B. DORGELO, ebenda Bd. 23, S. 258. 1924.

<sup>2)</sup> L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 957. 1925; ferner H. C. BURGER, ebenda Bd. 38, S. 437. 1926.

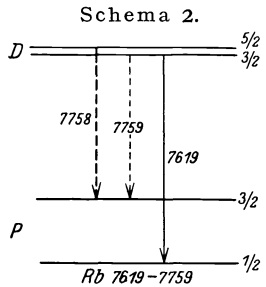
<sup>3)</sup> W. V. HOUSTON, Astrophys. J. Bd. 64, S. 81. 1926; Phys. Rev. (2) Bd. 28, S. 428. 1926. G. HANSEN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 78, S. 558. 1925.

Eine Bestätigung dieser photographisch photometrisch ausgeführten Beobachtungen bilden direkte bolometrische Messungen von PASCHE<sup>1)</sup> an dem ultraroten Quecksilbertriplett  $1^3S-2^3P$ . Da die betreffenden Linien sehr nahe beieinander liegen, ergeben die beobachteten Bolometerausschläge 5:3:1 direkt das Intensitätsverhältnis. DORGELO hat schließlich zahlreiche Dubletts und Triplets der Hauptserie und der zweiten Nebenserie der Alkali- und Erdalkalibogen und Funkenspektren gemessen und die erwarteten Intensitäten stets bestätigt gefunden. Daneben sind freilich von anderen Beobachtern auch vielfach Abweichungen festgestellt worden (Ziff. 6).

Es ist ferner wichtig, darauf hinzuweisen, daß nach DORGELO diese relativen Intensitäten unabhängig von der Gliednummer in der Serie, der Hauptquantenzahl, sind und sich demnach in ähnlicher Weise wie nach der PRESTONSCHEN Regel die Zeemaneffekte verhalten. So ergaben z. B. bei Kalium die Linien  $2p-4s$ ,  $\lambda\lambda$  5802—5782 und  $2p-5s$ ,  $\lambda\lambda$  5339—5323 die gleichen Werte 2:1. Auch hiergegen sind Einwände erhoben worden (s. oben).

**3. Die BURGER-DORGELOSCHEN SUMMENREGELN.** Die Beobachtung, daß sich die Intensitäten der Komponenten derartiger mehrfacher Spektrallinien verhalten wie die Gewichte des mehrfachen Niveaus, unabhängig davon, ob dieses das Anfangs- oder Endniveau darstellt, führte BURGER und DORGELO dazu, die Intensitäten von solchen Kombinationen zu bestimmen, bei denen beide Niveaus unterteilt sind. Derartige Messungen wurden zunächst an den  $PD$ -Kombinationen der Elemente Na, K, Rb gemacht. Bei diesen ist die Aufspaltung des  $D$ -Terms so gering, daß die beiden in dem Niveauschema 2 gestrichelten Komponenten in dem benutzten Spektrographen voneinander nicht getrennt wurden. Es ergab sich nun auch hier ein Verhältnis 2:1 der beobachteten Linien  $\lambda\lambda$  (7758 + 7759):7619.

Vollständig voneinander getrennt sind sämtliche Komponenten bei einem weiteren Beispiel, dem Triplett  $\lambda\lambda$  4456—4425 des Calciums, einer Kombination zwischen einem dreifachen  $P$ - und einem dreifachen  $D$ -Term. Die Wellenlängen und Schwingungszahlen dieser Liniengruppe sind in der üblichen Weise in dem rechteckigen Schema 3 den inneren Quantenzahlen der  $P$ - und der  $D$ -Terme



Schema 3.

	$D_3$	$D_2$	$D_1$		$D_3$	$D_2$	$D_1$
$P_2$	$\lambda$ 4454,77 $\nu$ 22441,65	4455,88 22436,06	4456,61 22432,39	$P_2$	100	18	1
							:
$P_1$		4434,95 22541,96	4435,67 22538,31	$P_1$		54	19
							:
$P_0$			4425,43 22590,44	$P_0$			25
					100	:	72
						:	45

zugeordnet. Rechts daneben sind in gleicher Weise die beobachteten Intensitäten eingetragen und durch den Wert 100 für die Intensität der stärksten Linie normiert.

<sup>1)</sup> F. PASCHE, Ann. d. Phys. Bd. 27, S. 558. 1908.



Die genannten Intensitätsregeln lassen sich hier in doppelter Weise auf die  $P$ - und auf die  $D$ -Niveaus anwenden. Es verhalten sich die Summen der Linien, die vom gleichen  $P$ -Niveau ausgehen, 119:73:25 wie die statistischen Gewichte 5:3:1 dieser Niveaus. Ebenso verhalten sich die Intensitätssummen aller vom gleichen  $D$ -Niveau ausgehenden Linien 100:72:45 wie die statistischen Gewichte 7:5:3 dieser  $D$ -Niveaus.

Diese Ergebnisse haben BURGER und DORGELO<sup>1)</sup> zu folgender Summenregel zusammengefaßt:

Bei einer Kombination zweier mehrfacher Terme verhalten sich die Summen der Intensitäten aller Linien, die zu einem gemeinsamen Anfangs- (End-) Niveau gehören, wie die statistischen Gewichte dieser Anfangs- (End-) Niveaus.

Die Summenregel reicht jedoch nur aus, um in den einfachsten Fällen, Kombinationen zweier Dubletterme, die Intensitäten eindeutig festzulegen. Schema 4 gibt die so berechneten relativen Intensitäten der Kombinationen  $PD$  und  $DF$  des Dublett-systems.

Jedoch schon bei der obengenannten Triplettkombination  ${}^3P^3D$  bleibt ein unbestimmter Parameter offen, da hier fünf Intensitätsverhältnisse zu berechnen sind, die Anwendung der Summenregeln jedoch nur vier Gleichungen liefert. So ist den Summenregeln Genüge getan, wenn das Intensitätsschema auf folgende Art ausgefüllt wird.

Ein unbestimmter Parameter  $u$  ist also übrig und es bleibt die Frage, durch welche Zusatzhypothese sein Wert festgelegt wird. Schon vor dem Bekanntwerden der quantitativen Intensitätsmessungen haben SOMMERFELD und HEISENBERG<sup>2)</sup> auf Grund von korrespondenzmäßigen Überlegungen (Bd. XXIII, Kap. 1, Ziff. 41 ds. Handb.) folgende qualitative Intensitätsregel angegeben: Diejenigen Übergänge in den inneren Quantenzahlen sind die stärksten, die mit dem Übergang in der azimutalen Quantenzahl parallel gehen (gleichsinnige Übergänge). Die Intensität wird um so schwächer, je mehr der Sinn des einen Übergangs von dem des anderen abweicht (ungleichsinnige Übergänge). Unter Hinzuziehung dieser Überlegung haben BURGER und DORGELO<sup>3)</sup> der schwächsten Linie dieser Kombination  $P_2D_1$ , dem Satelliten 2. Ordnung den kleinsten ganzzahligen Wert 1 gegeben, indem sie gleichzeitig die Gesamtsumme der Intensitäten so normierten, daß sie gleich dem Produkt der Summen der statistischen Gewichte des Anfangs- und des Endniveaus wurden. Wir werden weiter unten sehen, daß diese Normierung noch keineswegs die endgültige ist, da vielfach wesentlich größere Intensitätskontraste auftreten können.

**4. Die Intensitätsformeln.** Die exakten Formeln für die Intensitäten der Komponenten eines beliebigen Multipletts sind unabhängig voneinander von

Schema 4.

	$D_{\frac{5}{2}}$	$D_{\frac{3}{2}}$		$F_{\frac{7}{2}}$	$F_{\frac{5}{2}}$	
$P_{\frac{3}{2}}$	36	4	4	$D_{\frac{5}{2}}$	80	4
			:			:
$P_{\frac{1}{2}}$		20	2	$D_{\frac{3}{2}}$		56
						4
	6 : 4				8 : 6	

Schema 5.

	$D_3$	$D_2$	$D_1$	
$P_2$	63	$u$	$12-u$	75
$P_1$		$45-u$	$u$	45
$P_0$			15	15
	63	45	27	

<sup>1)</sup> H. C. BURGER u. H. B. DORGELO, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 258. 1924.

<sup>2)</sup> A. SOMMERFELD u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 131. 1922.

<sup>3)</sup> H. C. BURGER u. H. B. DORGELO, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 258. 1924.

verschiedenen Seiten aufgestellt worden<sup>1)</sup>. Wir schließen uns hier der Darstellung von SOMMERFELD und HÖNL an. Es wird hierbei ebenfalls das Korrespondenzprinzip hinzugezogen. Dieses und die Summenregel ergänzen sich gegenseitig, indem die Summenregel vorwiegend in dem Gebiet kleiner Quantenzahlen die Intensitäten bestimmt, wo die Anwendung des Korrespondenzprinzips zweifelhaft ist; das Korrespondenzprinzip wiederum äußert seine größte Kraft im Gebiet großer Quantenzahlen, wo die Summenregel versagt.

Die Anwendung des Korrespondenzprinzips stützt sich auf folgende allgemeine Vorstellung über den Bau der Atome. Das Impulsmoment der nicht abgeschlossenen Elektronenschalen sei nach HEISENBERG durch die Quantenzahl  $l$  bezeichnet. Dann setzt sich der Gesamtimpuls  $j$  vektoriell zusammen aus dem Impuls  $s$  des Atoms im  $s$ -Zustand und aus dem Impuls  $l$  der nicht abgeschlossenen Schalen.

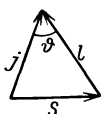


Abb. 1.

Dieses gesamte Impulsmoment besitzt eine ausgezeichnete Achse:  $j\hbar/2\pi$ , die verschieden ist von der Achse des unangeregten  $s$ -Zustands;  $l\hbar/2\pi$  ist das hinzukommende Moment der Anregung und zwar ist  $l$  für die einzelnen Terme  $S, P, D, F \dots$  gleich  $0, 1, 2, 3 \dots$ .  $\vartheta$  sei der Winkel zwischen  $j$  und  $l$ , der im Impulsdreieck der Seite  $s$  gegenüberliegt:

$$\cos \vartheta = \frac{j^2 + l^2 - s^2}{2lj} \tag{1}$$

Wir betrachten nun zuerst die Multipletts  $l \rightarrow l - 1$ . Später werden wir auf die Kombinationen zwischen verschiedenen Termsystemen einzugehen haben. Es ist allgemein die Multiplizität  $r$  eines derartigen Termsystems gleich  $2s + 1$  (vgl. Tab. 1). In unserem Falle soll ferner das Anfangsniveau in Emission den größeren  $l$ -Wert besitzen, es soll sich also um Übergänge der Art:  $P \rightarrow S, D \rightarrow P$  usw. handeln. Wegen der Gleichberechtigung von Anfangs- und Endzustand gelten diese Regeln dann gleichfalls für den umgekehrten Fall. Wir behandeln ferner einstweilen nur solche Kombinationen, bei denen beide Terme die volle Multiplizität erreicht haben; dies ist stets dann der Fall, wenn  $l - 1 \geq s$  ist.

Wegen der vektoriellen Zusammensetzung von  $j$  aus  $l$  und  $s$  gilt für die beiden Extremwerte des Anfangsterms

$$j_{\max} = l + s; \quad l, s \text{ parallel};$$

$$j_{\min} = l - s; \quad l, s \text{ antiparallel};$$

für den Endterm

$$j_{\max} = l - 1 + s; \quad l, s \text{ parallel};$$

$$j_{\min} = l - 1 - s; \quad l, s \text{ antiparallel}.$$

Ein solches Multiplett hat dann folgende Bauart:

Schema 6.

$l + s - 1$	$J_{-1}$	$J_0$	$J_{+1}$			
$l + s - 2$		$J_{-1}$	$J_1$			
$l + s - 3$			$J_{-1}$			
$l - s + 1$					$J_{-1}$	$J_0$
$l - s$						$J_0$
$l - s - 1$						$J_{-1}$
$j$	$l + s$	$l + s - 1$	$l + s - 2$		$l - s + 2$	$l - s + 1$
						$l - s$

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD u. H. HÖNL, Berl. Ber. Bd. 9, S. 141. 1925; L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 131. 1922; R. DE L. KRONIG, ebenda Bd. 31, S. 385; Bd. 33, S. 261. 1925; H. N. RUSSEL, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 325. 1925; H. HÖNL, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 274. 1926.

$l + s \dots l - s$  soll dabei den höher angeregten Anfangsterm,  $l + s - 1 \dots l - s - 1$  den Endterm bedeuten. Die leeren Felder entsprechen Übergängen, die durch das Auswahlprinzip  $\Delta l = 0, \pm 1$  verboten sind. Zum Vergleich sei etwa auf die Kombination  ${}^3P^3D$  des Schemas 5 hingewiesen, deren Anfangs- und Endterme die Werte  $l = 2, s = 1$  bzw.  $l = 1, s = 1$  besitzen.

Die mit  $J_{-1}, J_0, J_{+1}$  ausgefüllten Felder enthalten die nach dem Auswahlprinzip erlaubten Kombinationen, und zwar bedeuten die Indizes die Differenz  $\Delta j$ , Endwert—Anfangswert von  $j$ . In der Diagonale stehen die Hauptlinien  $\Delta j = -1$ . Bei ihnen geht nach den obenerwähnten HEISENBERG-SOMMERFELD'schen Betrachtungen der Übergang  $\Delta j$  parallel zu dem Übergang der azimuthalen Quanten bzw. hier der  $l$ -Werte. Die Werte  $J_0$  bilden die Satelliten erster Ordnung,  $J_{+1}$  die Satelliten zweiter Ordnung. Sieht man von der Berandung einstweilen ab, so stehen in jeder Horizontal- bzw. Vertikalreihe drei Komponenten von den Intensitäten  $J_{-1}, J_0, J_{+1}$ . Für jedes dieser Tripel liefert die Korrespondenzbetrachtung<sup>1)</sup> eine Proportion

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \cos^4 \frac{\vartheta}{2} : 2 \cos^2 \frac{\vartheta}{2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} : \sin^4 \frac{\vartheta}{2}, \quad (2)$$

oder wegen Gleichung (1)

$$J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \frac{\{(j+l)^2 - s^2\}^2}{16j^2 l^2} : \frac{\{(j+l)^2 - s^2\} \{s^2 - (j-l)^2\}}{8j^2 l^2} : \frac{\{s^2 - (j-l)^2\}^2}{16j^2 l^2}$$

Es bleibt hier wie bei allen Korrespondenzbetrachtungen unbestimmt, ob hier der  $j$ -Wert des Anfangs- bzw. des Endterms zu benutzen ist, eine Schwierigkeit, die durch die Berechnung nach der Quantenmechanik behoben wird<sup>2)</sup>.

Diese Formeln sind nun so zu verschärfen, daß sie exakt den Summenregeln sowohl in den mittleren Teilen des Schemas wie auch am Rande genügen, und daß die gleiche analytische Form nicht nur für ein einzelnes Tripel, sondern für das ganze Multiplet gilt. Dazu wird in der Proportion ein Faktor  $4jl$  weggelassen. Außerdem werden die Zähler folgendermaßen umgeformt. Wir bilden

$$\begin{aligned} P(j) &= (j+l)(j+l+1) - s \cdot (s+1), \\ Q(j) &= s \cdot (s+1) - (j-l) \cdot (j-l+1), \\ R(j) &= j(j+1) + l \cdot (l+1) - s \cdot (s+1) \end{aligned}$$

und ersetzen die Zähler durch

$$\begin{aligned} J_{-1} &= \frac{r \cdot P(j) \cdot P(j-1)}{4jl}, \\ J_0 &= \frac{r \cdot (2j+1)}{4l \cdot j \cdot (j+1)} \cdot P(j) \cdot Q(j), \\ J_{+1} &= \frac{r \cdot Q(j) \cdot Q(j-1)}{4jl}. \end{aligned}$$

In diesen Ausdrücken ist die Summe aller Glieder einer Horizontal- bzw. Vertikalreihe proportional dem betreffenden Quantengewicht  $2j+1$ . Bildet man für eine Horizontal- bzw. Vertikalreihe das Tripel  $J_{-1}, J_0, J_{+1}$ , so ergibt sich

$$\begin{aligned} \Sigma_H J &= (2s+1) \cdot (2l+1) \cdot (2j+1), \\ \Sigma_V J &= (2s+1) \cdot (2l-1) \cdot (2j+1). \end{aligned}$$

Die Normierung ist also die gleiche, die BURGER und DORGELO in ihrer ersten Arbeit gebraucht haben.

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. (Formel 13) Bd. 11, S. 131. 1922.

<sup>2)</sup> Vgl. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 499. 1926.

Des weiteren ist die Form dieser Ausdrücke dadurch bestimmt, daß sich die Intensitätssumme nur über die tatsächlich vorhandenen Komponenten erstrecken. Die Faktoren der Ausdrücke  $J_{+1}$ ,  $J_{-1}$  und  $J_0$  sind also so eingerichtet, daß sie außerhalb der Berandung gleich 0 werden. Diese Formeln gelten nicht nur für den Fall permanenter Multiplizität, sondern auch für  $l - 1 < s$ , indem dann weitere irreale Komponenten innerhalb der Berandung und somit noch weitere Nullstellen hinzukommen.

Außer den hier beschriebenen Multipletts  $l \rightarrow l - 1$  gibt es Kombinationen zwischen diesen Termen und heteromorphen Termen, die zu einer verschiedenen Struktur des Atomrumpfes gehören und im Gegensatz zu den obengenannten nach der Auswahlregel  $l \rightarrow l$  kombinieren. Derartige Liniengruppen treten insbesondere zahlreich in den komplizierteren Spektren, z. B. im Eisenspektrum, auf.

Hauptlinien sind hier die Kombinationen  $J_0$ , Satelliten die Kombinationen  $J_{\pm 1}$ . Die Hauptlinien liegen in der Diagonale (Schema 7), die Satelliten symmetrisch auf beiden Seiten der Diagonale.

Schema 7.

$l + s$	$J_0$	$J_{+1}$					
$l + s - 1$	$J_{-1}$	$J_0$	$J_{+1}$				
$l + s - 2$		$J_{-1}$	$J_0$				
$l - s + 2$					$J_0$	$J_{+1}$	
$l - s + 1$					$J_{-1}$	$J_0$	$J_{+1}$
$l - s$						$J_{-1}$	$J_0$
$j$	$l + s$	$l + s - 1$	$l + s - 2$		$l - s + 2$	$l - s + 1$	$l - s$

An die Stelle der Proportion (2) tritt dann nach HEISENBERG und SOMMERFELD (l. c.) für die drei Glieder einer Horizontal- bzw. Vertikalreihe

$$J_0 : J_{\pm 1} = 2 \cos^2 \vartheta : \sin^2 \vartheta .$$

In der gleichen Weise wie bei den Multipletts  $l \rightarrow l - 1$  werden diese Werte wieder umgeformt durch Einführung der Werte für die trigonometrischen Funktionen. Die Einsetzung der Ausdrücke  $P(j)$ ,  $Q(j)$ ,  $R(j)$  führt dann, wiederum unter Weglassung eines Faktors  $4j!l$  im Nenner, zu folgenden Intensitätsformeln:

$$J_0 = \frac{r(2l + 1)}{4l(l + 1)} \cdot \frac{2j + 1}{j \cdot (j + 1)} R^2(j) ,$$

$$J_{\pm 1} = \frac{r(2l + 1)}{4(l + 1)} \cdot \frac{P(j) \cdot Q(j - 1)}{j!} .$$

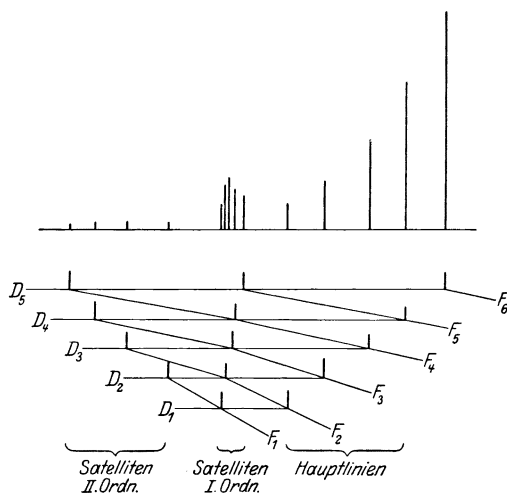
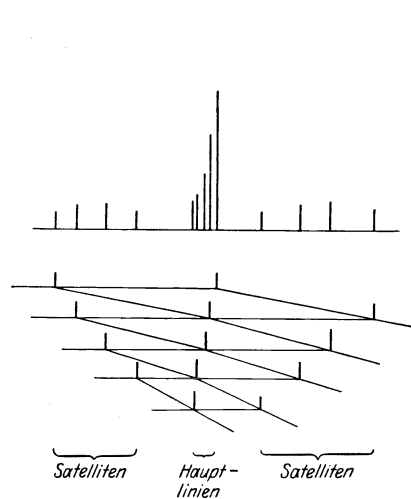
Die Ausdrücke  $J_{\pm 1}$  sind einander gleichgesetzt, da offenbar schon allein nach den Summenregeln symmetrisch zur Diagonale liegende Satelliten gleiche Intensität besitzen müssen. Schließlich sind auch diese Ausdrücke so gebildet, daß sie für alle irrealen Komponenten innerhalb oder außerhalb der Berandung verschwinden. Mit diesen identische, nur in der Bezeichnung abweichende Formeln sind von KRONIG und RUSSELL (l. c.) aufgestellt worden.

**5. Die Intensitätsverteilung innerhalb ausgedehnter Multipletts und die Übereinstimmung mit der Theorie.** Die Abb. 2 und 3 geben die typische Intensitätsverteilung zweier Multipletts des Vanadium- ( $l \rightarrow l - 1$ ) und Titanspektrums ( $l \rightarrow l$ ) nach Messungen von FRERICHS<sup>1)</sup> wieder. Die Länge der Linien

<sup>1)</sup> R. FRERICHS, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 807. 1926.

entspricht der Intensität, die Zuordnung zu den betreffenden Termen ist in der von MEGGERS<sup>1)</sup> herrührenden übersichtlichen Weise getroffen. Horizontale bzw. schräge mit den betreffenden Termwerten bezeichnete Linien schneiden sich in den Punkten, über denen die Kombination der betreffenden Terme liegt, so daß man ohne weiteres die zu einer Linie gehörigen Quantenzahlen ablesen kann. Diese beiden Gruppen wurden gewählt, weil hier Hauptlinien und Satelliten vollständig voneinander getrennt sind und sie deshalb die charakteristischen Intensitätsunterschiede der Kombinationen  $l \rightarrow l - 1$  und  $l \rightarrow l$  besonders deutlich zur Anschauung bringen.

In Übereinstimmung mit den SOMMERFELD-HEISENBERGSchen Betrachtungen über die Intensitäten der Multiplettlinien läßt sich aus den Abb. 2 und 3 zunächst folgendes entnehmen: Bei den Multipletts  $l \rightarrow l - 1$  ist die stärkste Linie die Hauptlinie, die den größten  $j$ -Wert des Anfangsterms besitzt. Von dieser aus nimmt die Intensität in der Reihe der Hauptlinien monoton ab. Wesentlich

Abb. 2.  ${}^6F^4D$ -Multiplett von Vanadium.Abb. 3.  ${}^3F^5F$ -Multiplett von Titan.

schwächer sind die Satelliten erster Ordnung. Diese zeigen ein Maximum bei mittleren  $j$ -Werten. Unter den Satelliten zweiter Ordnung ist die schwächste Komponente der Satellit mit der größten inneren Quantenzahl.

Bei den Multipletts  $l \rightarrow l$  ist die Intensitätsverteilung anders. Hauptlinien sind hier die Kombinationen  $\Delta j = 0$  und die stärkste Linie besitzt hier ebenfalls den größten  $j$ -Wert. Die beiden Reihen der Satelliten sind in ihren Intensitäten symmetrisch und zeigen wieder ein Maximum bei mittleren  $j$ -Werten.

Der Intensitätsverlauf in derartigen Multipletts ist durchaus typisch und so haben denn vielfach die Angaben geschätzter Intensitäten bei der Einordnung komplizierter Spektren nützliche Dienste getan. Ein Beispiel hierfür bietet das Eisenspektrum, bei dessen Einordnung LAPORTE<sup>2)</sup> sich auf die Intensitätsangaben der KINGSchen Messungen stützen konnte.

Die Tabelle 4 enthält nun die nach den obengenannten Formeln von RUSSELL<sup>3)</sup> berechneten Intensitäten der wichtigsten Kombinationen des Dublett- bis Oktettsystems. Bei jeder Kombination sind die Intensitäten angegeben

<sup>1)</sup> W. F. MEGGERS, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 43. 1925.

<sup>2)</sup> O. LAPORTE, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 135. 1924; Bd. 26. S. 1. 1924.

<sup>3)</sup> H. N. RUSSELL, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 324. 1925.

Tabelle 4. Intensitäten der Multiplietlinien.

	$l \rightarrow l-1$	$l \rightarrow l$
Dublettsystem ·	${}^2S^2P$ ${}^2P^2D$ ${}^2D^2F$ ${}^2F^2G$	${}^2P^2P'$ ${}^2D^2D'$ ${}^2F^2F'$ ${}^2G^2G'$
Triplettsystem ·	${}^3S^3P$ ${}^3P^3D$ ${}^3D^3F$ ${}^3F^3G$	${}^3P^3P'$ ${}^3D^3D'$ ${}^3F^3F'$ ${}^3G^3G'$
Quartettssystem ·	${}^4S^4P$ ${}^4P^4D$ ${}^4D^4F$ ${}^4F^4G$	${}^4P^4P'$ ${}^4D^4D'$ ${}^4F^4F'$ ${}^4G^4G'$
Quintettssystem ·	${}^5S^5P$ ${}^5P^5D$ ${}^5D^5F$ ${}^5F^5G$	${}^5P^5P'$ ${}^5D^5D'$ ${}^5F^5F'$ ${}^5G^5G'$
Sextettssystem ·	${}^6S^6P$ ${}^6P^6D$ ${}^6D^6F$	${}^6P^6P'$ ${}^6D^6D'$
Septettssystem ·	${}^7S^7P$ ${}^7P^7D$ ${}^7D^7F$	${}^7P^7P'$ ${}^7D^7D'$
Oktettssystem ·	${}^8S^8P$ ${}^8P^8D$	${}^8P^8P'$ ${}^8D^8D'$
	4, 2 18, 10; 2 40, 28; 2 70, 56; 2 5, 3, 1 84, 45, 20; 15, 15; 1 405, 280, 189; 35, 35; 1 1232, 945, 720; 63, 63, 1 6, 4, 2 120, 63, 25; 27, 32, 25; 3, 5 250, 171, 112, 70; 29, 37, 28; 1.4, 2.0 420, 321, 241, 180; 29, 38, 29; 0.8, 1.0 7, 5, 3 108, 56, 21; 28, 35, 27; 4, 9, 12 220, 150, 96, 56, 28; 30, 42, 40, 28; 2, 4, 4 456, 416, 309, 225, 162; 46, 67, 66, 45; 1.8, 3.4, 3.0 8, 6, 4 420, 216, 78; 120, 153, 119; 20, 50, 84 360, 242, 149, 79, 31; 58, 89, 95, 82, 53; 2.2, 5.1, 7.2, 6.7 9, 7, 5 264, 135, 48; 84, 105, 80; 15, 40, 72 390, 267, 160, 84, 31; 68, 106, 116, 101, 65; 4, 10, 18, 25, 32 10, 8, 6 216, 110, 39; 70, 91, 69; 14, 39, 72	10, 4; 2 28, 18; 2 54, 40; 2 88, 70; 2 30, 6, 0; 10, 8 448, 250, 162; 56, 54 1215, 847, 640; 81, 80 4224, 3249, 2625; 176, 175 33.6, 4.3, 12.7; 14.4, 13.3 165, 83, 38, 24; 17, 34, 24 440, 293, 198, 154; 40, 51, 38 938, 679, 520, 429; 52, 68, 51 112, 10, 18; 56, 54 180, 84, 30, 6, 0; 36, 48, 42, 24 475, 304, 189, 120, 96; 53, 75, 72, 48 971, 710, 520, 394, 333; 69, 101, 99, 67 90, 6, 21; 50, 49 196, 86, 24.7, 1.07, 10.7; 44, 62, 58, 37 165, 8, 40; 81, 80 1056, 441, 105, 0, 120; 264, 375, 360, 240 48, 2, 17; 31, 31 225; 89, 18, 0.7, 38; 63, 88, 86, 57

Schema 8. Intensitäten des Mn-Multipletts 4455—4462 ÅE Typ.  ${}^6P^6D$ .

${}^6P$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	${}^6D$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
			(5)	(6)	(6)
			4455,820	4455,320	4455,019
${}^6P \frac{5}{2}$	(6)		(6)	(5)	
	4458,263		4457,553	4457,041	
	(8)		(3)		
	4462,033	4461,089	4460,376		
Erwartung:					
	4	78	119	84	280
	:				
	6	216	153	50	420
	:				
	8	420	120	20	560
Messung:					
	3,8	72,5	113	79,5	265
	:				
	6,1	217,5	156,5	48	422
	:				
	8	420	113	19,5	552,5
10 : 8 : 6 : 4 : 2					
420 336 251 168 84					
10 : 7,9 : 5,9 : 3,8 : 1,9					
420 330,5 248,5 161 79,5					

Schema 9. Intensitäten des Mn-Multipletts 4092—4143 ÅE Typ.  ${}^6D^6D'$ .

${}^6D'$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	${}^6D$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
	(15)	(15)	(15)	(20)	(15)
	4116,85	4109,78	4105,17	4099,80	4092,69
	(5)	(15)	(10)	(5)	(15)
	4123,71	4116,71	4115,18	4115,18	4092,69
	(10)	(10)	(10)	(10)	(30)
	4128,08	4128,08	4115,18	4115,18	4111,79
	(10)	(10)	(10)	(10)	(30)
	4132,02	4115,18	4115,18	4115,18	4111,79
	(10)	(10)	(10)	(10)	(30)
	4134,50	4111,79	4111,79	4111,79	4111,79
Erwartung:					
	2	10,7	37	48	48
	:				
	4	37	1,07	58	96
	:				
	6	58	24,7	62	145
	:				
	8	62	86	44	192
	:				
	10	44	196	240	240
Messung:					
	2,1	10	41	41	51
	:				
	3,9	36,5	1	56,5	94
	:				
	6,0	59	24	60	143
	:				
	7,9	63	87	40	190
	:				
	10	44	196	240	240
2,0 : 4,3 : 6,1 : 8,1 : 1,0					
46,5 101 143,5 191 236					

in der Reihenfolge: Hauptlinien, Satelliten erster Ordnung, Satelliten zweiter Ordnung. Bei den symmetrischen Multipletts ist außer den Hauptlinien nur eine Reihe der paarweise gleichen Satelliten eingetragen.

Die Normierung ist von RUSSELL so gewählt, daß kleine Intensitäten vielfach auf 0,1 abgerundet sind, um die großen Werte nicht zu sehr anwachsen zu lassen.

Bei der Aufstellung dieser Formeln lagen nur wenig Messungen an ausgedehnteren Liniengruppen vor<sup>1)</sup>. RUSSELL hat daher eine summarische Prüfung an dem umfangreichen Material geschätzter Intensitätsangaben durchgeführt, die KING in seinen zahlreichen Arbeiten über die thermische Anregung im elektrischen Ofen aufgestellt hat. Es zeigte sich nämlich bei dem Vergleich mit exakt gemessenen Intensitäten z. B. bei Triplets und Dubletts, daß die Intensitätswerte KINGS, die im wesentlichen ein Maß für die Linienbreite darstellen, sich wie die Quadratwurzeln der zu erwartenden Intensitäten verhalten. Auf Grund dieser Schätzungen an zahlreichen Multipletts der verschiedensten Elemente kommt RUSSELL zu dem Schluß, daß die Intensitätsformeln im allgemeinen die Erfahrung richtig wiedergeben. Derartige Schätzungen bilden natürlich nur eine verhältnismäßig rohe Prüfung der Intensitätsformeln, da dabei mancherlei Fehler unterlaufen können, die durch die Eigenschaften der photographischen Platte, z. B. die starke Wellenlängenabhängigkeit in gewissen Bereichen (z. B. Blaugrün!) bedingt sind. Außerdem versagen diese Schätzungen naturgemäß bei sehr kleinen Intensitätsunterschieden und gerade diese sind für die Beurteilung der Gültigkeit der Intensitätsformeln von großer Wichtigkeit.

Exakte Intensitätsmessungen an ausgedehnteren Liniengruppen wurden ausgeführt von v. MILAAN<sup>2)</sup> im Eisenspektrum und von FRERICHS<sup>3)</sup> an zahlreichen Gruppen der Spektre: Mn, Cr, Fe, Ti, V.

Diese Messungen haben ergeben, daß die Intensitätsformeln um so besser wiedergegeben werden, je weniger aufgespalten die betreffenden Multipletts sind. So zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung bei den meisten Multipletts des Cr, Mn, Ti und V. Schema 8 und Schema 9 zeigen zwei Beispiele für die Genauigkeit, mit der hier die theoretische Erwartung die Messungen wiedergibt.

Die Abweichungen sind von der Größenordnung der Meßfehler, die bei den photographisch photometrischen Methoden etwa 1—2% der stärksten Linie betragen.

**6. Abweichungen von den Intensitätsformeln.** Von verschiedenen Seiten wurden Bedenken gegen die direkte Bestimmung der Intensitäten ausschließlich durch Messung der emittierten Energie geäußert und zum Teil beträchtliche Abweichungen schon in den einfachsten Fällen der Dubletts beobachtet.

Die auf die verschiedenste Art durchgeführten Messungen der Zahl der Dispersionselektronen der beiden Natriumlinien haben stets den Wert 2:1 in Übereinstimmung mit dem Verhältnis der emittierten Energie hinreichend verdünnter Natriumflammen ergeben<sup>4)</sup>. Nach den Summenregeln sollte dieses Verhältnis unabhängig von der Hauptquantenzahl für die höheren Hauptserienmitglieder das gleiche sein. Messungen von FÜCHTBAUER<sup>5)</sup> und ROSCHDESTWENSKY<sup>6)</sup> ergaben jedoch bei den höheren Gliedern von Cs und Rb einen starken Anstieg dieses Verhältnisses etwa proportional zur Gliednummer in der Serie. KOHN

<sup>1)</sup> R. FRERICHS, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 305. 1925.

<sup>2)</sup> J. B. v. MILAAN, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 921. 1925, ferner Bd. 38, S. 427. 1926.

<sup>3)</sup> R. FRERICHS, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 807. 1926.

<sup>4)</sup> R. LADENBURG, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 469. 1921.

<sup>5)</sup> CHR. FÜCHTBAUER u. W. HOFFMAN, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 96. 1913; ferner Phys. ZS. Bd. 27, S. 851. 1926.

<sup>6)</sup> D. S. ROSCHDESTWENSKY, Ann. d. Phys. Bd. 37, S. 307. 1912.



und JAKOB<sup>1)</sup> haben nun an stark verdünnten Flammen Messungen vorgenommen und gleichzeitig den Einfluß der Absorption durch Verdopplung der Schicht (durch Spiegelung) bestimmt. Auch bei sehr weit verdünnten Flammen trat dabei in der Hauptserie eine beträchtliche Absorption auf und unter Berücksichtigung der dadurch notwendigen Korrektur stieg das Intensitätsverhältnis des zweiten Hauptserien-gliedes des Cäsiums:  $\lambda\lambda 4593-4555$  von 1:2 auf 1:4!

Bringt man dieses Ergebnis in die von ORNSTEIN und BURGER<sup>2)</sup> auf das Intensitätsproblem angewandte Form der EINSTEINSchen Strahlungsgleichung:  $J = G_m \cdot A_{m \rightarrow n} \cdot h\nu$ , so ist nach diesen Messungen die Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{m_2 \rightarrow n} \neq A_{m_1 \rightarrow n}$ , während nach der Summenregel das Intensitätsverhältnis lediglich abhängig von den Gewichten  $G_{m_1}$  bzw.  $G_{m_2}$  und somit  $A_{m \rightarrow n}$  unabhängig von der inneren Quantenzahl sein sollte.

Daß die Selbstabsorption namentlich bei solchen Multipletts, die leicht anregbare niedrige Terme als Grundterm enthalten, störend auftritt, ist vielfach bei den Angaben von Intensitätsmessungen bemerkt worden. So zeigt z. B. v. MILAAN (l. c.), wie bei Eisenmultipletts die wahren Intensitätsverhältnisse bei höherer Stromstärke in dem als Lichtquelle benutzten Bogen durch Absorption gefälscht sind, da die Emission des heißen Bogenkerns in den kälteren Außenschichten reabsorbiert wird. Bei abnehmender Stromstärke wird die Dampfdichte im Bogen niedriger, die Absorption tritt zurück und die Messungen nähern sich schließlich einem Grenzwert, der als das wirkliche Intensitätsverhältnis anzusehen ist. Eine weitere Verminderung der Selbstabsorption erhält man im Bogen bei vermindertem Druck, der neuerdings zu Intensitätsmessungen bevorzugt wird<sup>3)</sup>.

Abweichungen, die nicht durch Absorption erklärt werden können, treten im Eisenspektrum, namentlich bei den weit aufgespaltenen Linien des Triplett- und Quintettsystems, auf. Bei dieser ist es zum Teil möglich, daß die Intensitätsformeln versagen, die Summenregeln jedoch trotzdem gelten. Nach den Grund-

<sup>1)</sup> H. KOHN u. H. JAKOB, Phys. ZS. Bd. 27, S. 819. 1926.

<sup>2)</sup> L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 41. 1924.

<sup>3)</sup> Vgl. R. FRERICHS, a. a. O. S. 816.

Schema 10. Intensitäten des Eisenmultipletts.  $\lambda\lambda 4187-4299$ , Typ:  ${}^7D^7D'$ .

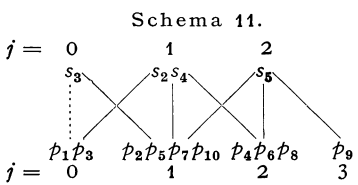
${}^7D$	Erwartung:					Messung:					
	3	5	7	9	11	3,1	5,2	7,1	8,9	11	
1	(15) 4210,362	(18) 4233,614				3,2	132	248		380	
2	(15) 4191,445		(25) 4250,134			5,0	230	0	355	585	
3	(20) 4187,052	(20) 4187,171	(20) 4222,225	(20) 4271,171		6,9		365	112	822	
4		(20) 4187,812	(20) 4235,953	(20) 4299,254		8,9		368	450	1058	
5			(20) 4198,314	(35) 4260,489		11		248	1036	1304	
							362	613	835	1043	1296

annahmen von HEISENBERG können die Intensitätsregeln nur in dem Maße genau sein, wie  $\Delta r$  gegenüber  $r$  verschwindet. In diesem Fall sind die Frequenzen einander sehr nahe gleich und die Intensitäten sind gleich den Sprungzahlen, d. h. den Produkten der Übergangswahrscheinlichkeit in die Anzahl der Atome im Anfangszustand. Sind die Multipletts sehr weit aufgespalten, so müssen nach korrespondenzmäßigen Überlegungen<sup>1)</sup>, die durch die Quantenmechanik gestützt werden, die Intensitäten durch die vierte Potenz der Frequenzen dividiert werden. Die Gültigkeit der Summenregeln für diese Ausdrücke haben ORNSTEIN, COELINGH und EYMERS<sup>2)</sup> an weiter aufgespaltenen Dubletts des Baryumfunktenspektrums bewiesen. Ist der Linienabstand dagegen sehr groß, z. B. TI:  $\lambda\lambda$  5350—3775, so scheint auch diese Korrektur keine Übereinstimmung zu geben.

Im Eisenspektrum treten nun zahlreiche Abweichungen im Triplet- und Quintettsystem auf, wobei, wie schon erwähnt, teilweise die Summenregel erfüllt bleibt, die Intensitätsformeln jedoch versagen. Die betreffenden Multipletts sind verhältnismäßig weit aufgespalten; es gelingt jedoch nicht, die gemessenen Intensitäten durch eine Korrektur  $\frac{j}{\nu^4}$  in Übereinstimmung mit der Theorie zu bringen. Wir müssen vielmehr annehmen, daß derartige Abweichungen durch die Interkombinationen bedingt sind, die gerade bei weit aufgespaltenen Termen häufig sind und nach KRONIG<sup>3)</sup> Störungseffekte in den Intensitäten hervorrufen.

In dem gering aufgespaltenen Septettsystem, daß nach LAPORTE<sup>4)</sup> viel weniger zu Interkombinationen neigt wie das Triplet- und Quintettsystem, ist die Übereinstimmung mit der Erwartung viel besser. Schema 10 zeigt das interessante Beispiel der Kombination  ${}^7D'D'$ , wo nach der Theorie mitten im Schema eine Komponente die Intensität Null erhält. Es ist dies ein wichtiges Argument für die Richtigkeit der allgemeinen Vorstellungen, die diesen Formeln zugrunde liegen.

**7. Intensitäten in komplizierteren Spektren: das Neonspektrum.** Nach der PASCHENSCHEN<sup>5)</sup> Analyse sind die im roten Teil des Spektrums gelegenen starken Neonlinien als Kombinationen zwischen vier S- und zehn P-Termen



aufzufassen. Schema 11 gibt diese Terme in der PASCHENSCHEN Bezeichnung; die auftretenden Kombinationen werden durch die hinzugefügten inneren Quantenzahlen  $j$  und das Auswahlprinzip  $\Delta j = \pm 1$  oder 0, aber  $\Delta j \neq 0 \rightarrow 0$  beschrieben.

DORGELO<sup>6)</sup> hat nun gefunden, daß man auch hier die Summenregeln anwenden kann, wenn man sämtliche Linien berücksichtigt, die von dem betreffenden Niveau ausgehen. Bezeichnen wir mit  $\bar{P}$  den Mittelwert aller von den  $p$ -Niveaus gleicher Quantenzahl ausgehenden Linien, so verhält sich:

$$\bar{P}_{1,3} : \bar{P}_{2,5,7,10} : \bar{P}_{4,6,8} : \bar{P}_9 = 1 : 3 : 5 : 7.$$

Das gleiche gilt für die analog gebildeten Mittelwerte der  $\bar{s}$ -Niveaus:

$$\bar{s}_3 : \bar{s}_{2,4} : \bar{s}_5 = 1 : 3 : 5.$$

Aus der Notwendigkeit der Mittelbildung folgt dabei, daß jedem von einem Niveau ausgehenden Übergang das gleiche Gewicht zu erteilen ist.

<sup>1)</sup> L. S. ORNSTEIN, M. COELINGH u. J. G. EYMERS, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 653. 1927.  
<sup>2)</sup> L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 403. 1927.  
<sup>3)</sup> R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 261. 1925.  
<sup>4)</sup> P. LAPORTE, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 1. 1924.  
<sup>5)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 405. 1918.  
<sup>6)</sup> H. B. DORGELO, Physica Bd. 5, S. 90. 1925.

KRONIG<sup>1)</sup> hat die Intensitätsformeln auch für diesen Fall verallgemeinert und gezeigt, daß seine Resultate in guter Übereinstimmung mit den DORGELOschen Messungen sind. Dies ist von vornherein keineswegs zu erwarten, da man nicht voraussetzen kann, daß die Verteilung der Atome auf die einzelnen Zustände in der Glimmentladung eine „natürliche“ ist, daß also die einzelnen Niveaus ihren Gewichten proportional besetzt sind. Dies scheint nach den DORGELOschen Messungen an der positiven Säule einer Glimmentladung zufällig der Fall zu sein. DORGELO und DE GROOT<sup>2)</sup> sind nun weitergegangen und haben untersucht, welche Beziehungen zwischen den Intensitäten unabhängig von den Anregungsbedingungen bestehen bleiben. Sie verglichen dazu die Anregung 1. der positiven Säule, 2. des negativen Glimmlichts, 3. die Anregung durch Elektronenstoß und 4. durch optische Resonanz. Es ergab sich dabei, daß stets die durch Kombination eines höher angeregten  $p$ -Niveaus mit den verschiedenen  $s$ -Niveaus entstehenden Linien die gleiche relative Intensität aufweisen. Man sieht hieraus, daß die Frage, ob es überhaupt einen Sinn hat, Hauptserienlinien zu messen, durchaus berechtigt ist, besonders dann, wenn die Aufspaltungen des höher angeregten Niveaus so groß sind, daß sich ein Einfluß der Anregungsfunktionen (vgl. Bd. XXIII, Kap. 7, Ziff. 23 ds. Handb.) der betreffenden Spektrallinien bemerkbar macht, indem einzelne Niveaus bevorzugt werden.

**8. Systeme verschiedener Multiplizität und Interkombinationen.** Diese Betrachtungen von DORGELO am Neonspektrum lassen sich verallgemeinern auf den Fall des Triplett-Singulettpektrums, wie es etwa bei den Erdalkalien und bei Quecksilber, Zink und Cadmium vorliegt. ORNSTEIN und BURGER<sup>3)</sup> haben gezeigt, daß man hier alle Linien von der gleichen Hauptquantenzahl und von gleichem  $l$ -Wert zu einer Einheit zusammenfassen muß.

Schema 12 enthält die Linien, die beim Triplett-Singulettssystem zusammengehören. Das erweiterte Multiplett setzt sich dann aus den Triplettlinien  $t$ , der Singulettlinie  $s$  und den Interkombinationen  $i$  zusammen. Diese Linien sind sämtlich nach dem Auswahlprinzip von  $j$  erlaubt.

Sofern die Interkombinationen schwach sind, z. B. bei den Erdalkalien, ist die Intensität der Singulettlinie gleich dem Mittelwert der Triplettlinien. Dieses Verhältnis ist nach ORNSTEIN und BURGER unabhängig von der Hauptquantenzahl und ermöglicht deshalb die Zuordnung verschiedener Systeme zueinander. So konnten die Verfasser die verschiedenen Terme des Dublett- und Quartettsystems von  $O^+$  nach den Intensitätsschätzungen von FOWLER<sup>4)</sup> den gleichen Hauptquantenzahlen zuordnen.

Sofern die Interkombinationen stark auftreten, z. B. bei Quecksilber, werden die Verhältnisse komplizierter, indem dann das ganze Liniengebilde  $s, t, i$  als eine Einheit aufzufassen ist. Leider gibt es keine Beispiele, wo die einzelnen Kombinationen des Singulett-, Triplettsystems und die Interkombinationen zwischen diesen so nahe beieinanderliegen, daß die Gültigkeit der Summenregeln vorausgesetzt werden kann. Doch konnten ORNSTEIN und BURGER immerhin zeigen, daß bei Quecksilber die auf Grund der Summenregel zu erwartenden Verhältnisse bei hinlänglich benachbarten Kombinationslinien und Interkombinationen auftreten.

Schema 12. Erweitertes Triplett-Singulett Multiplett:  $l \rightarrow l - 1$ .

$l + 1$		$t'$		
$l$	$i$	$t$	$t$	
$l - 1$	$i$	$t$	$t$	$t$
$l$	$s$	$i$	$i$	
	$l - 1$	$l$	$l - 1$	$l - 2$

<sup>1)</sup> R. A. L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 261. 1925.

<sup>2)</sup> H. B. DORGELO u. W. DE GROOT, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 897. 1926.

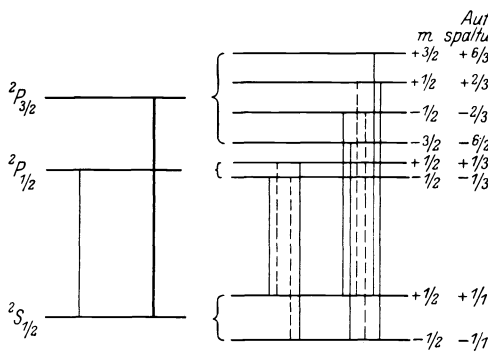
<sup>3)</sup> L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 403. 1927.

<sup>4)</sup> A. FOWLER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 110, S. 476. 1926.

### b) Die Intensitäten der Komponenten beim anomalen Zeemaneffekt.

Die Formeln für die Intensitätsverteilung innerhalb der Aufspaltungsbilder des anomalen Zeemaneffektes stehen in engem Zusammenhang mit den Intensitätsformeln für die unaufgespaltenen Multipletts. Sie lassen sich zum Teil direkt aus ihnen ableiten (und umgekehrt), wie HÖNL<sup>1)</sup> gezeigt hat.

**9. Struktur der Zeemaneffekte<sup>2)</sup>.** Unter der Wirkung eines äußeren Magnetfeldes spaltet eine jede Spektrallinie in eine Anzahl polarisierter Komponenten auf, deren gegenseitiger Abstand durch die LANDÉschen Aufspaltungsformeln bestimmt ist. Der absolute Betrag der Aufspaltung hängt von der Feldstärke ab, wir beschränken uns hier auf den Fall schwacher Felder, worunter man solche versteht, bei denen der Betrag der Aufspaltung noch nicht von der gleichen Größenordnung ist wie die ursprünglichen Aufspaltungen der betreffenden Terme. Sobald das Feld sich diesem Betrag nähert, also bei um so kleineren Werten, je enger das Liniengebilde ist, tritt an die Stelle des anomalen Zeemaneffektes die Paschen-Backumwandlung, die schließlich in ein normales Triplet ausartet. Die Orientierung des Feldes zur Beobachtungsrichtung bestimmt die Polarisation der Komponenten. Bei Beobachtung parallel zum Feld (longitudinaler Effekt) tritt nur ein Teil der Komponenten, und zwar zirkular zur Feldrichtung, polarisiert auf. Bei Beobachtung senkrecht zum Feld (transversaler Zeemaneffekt) vervollständigt sich das Gebilde dieser jetzt senkrecht zum Feld polarisierten Komponenten ( $\sigma$ -Komponenten) durch das Hinzutreten weiterer parallel zum Feld polarisierter Komponenten ( $\pi$ -Komponenten).



VAN LOHUIZEN hat zuerst auf die Aufspaltungen das Kombinationsprinzip angewandt, indem er die Lagen der Komponenten als Differenz einzelner von den ursprünglichen verschobener Terme darstellte.

LANDÉ hat die SOMMERFELDschen inneren Quantenzahlen und das BOHR-RUBINOWICZsche Auswahlprinzip hinzugezogen und die endgültigen Formeln angegeben, die die Analyse beliebiger Zeemantypen ermöglichen.

Wir verdeutlichen uns eine derartige Zeemanzerlegung an Hand der Abb. 4, die die Aufspaltung der beiden  $D$ -Linien  $\lambda 5890$  und  $\lambda 5896 \text{ \AA}$  wiedergibt.

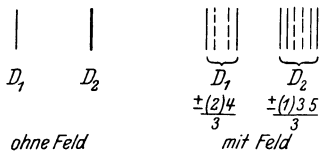


Abb. 4. Zeemanzerlegung der  $D$ -Linie.

Ein jedes Niveau spaltet in eine Anzahl von  $2j + 1$ -Termen auf. Diese Terme werden bezeichnet durch die magnetische Quantenzahl  $m$ , die in ganzzahligen Schritten von  $-j$  bis  $+j$  wächst. Der Abstand der Teilniveaus von dem unzerlegten ist  $mg\Delta\nu_n$ . Darin bedeutet  $\Delta\nu_n = \frac{e}{4\pi c\mu} \mathfrak{H}$  die normale Zeemanaufspaltung nach der LORENTZschen

<sup>1)</sup> H. HÖNL, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 273. 1926.

<sup>2)</sup> Vgl. den Abschnitt: Zeemaneffekt. Kapitel 7 des vorliegenden Bandes.

Theorie. Der LANDÉsche  $g$ -Wert berechnet sich aus den Quantenzahlen  $l, s$  und  $j$  nach der Formel

$$g = 1 + \frac{j \cdot (j + 1) + s \cdot (s + 1) - l \cdot (l + 1)}{2j(j + 1)}.$$

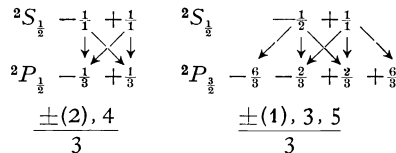
Für die Übergänge der magnetischen Quantenzahl gelten die Auswahlregeln:

$$m_a - m_e = 0 \quad (\pi\text{-Komponente}),$$

$$m_a - m_e = \pm 1 \quad (\sigma\text{-Komponente}).$$

In der von LANDÉ benutzten Darstellung gestaltet sich das Bild dieser Aufspaltung folgendermaßen:

Schema 13.



Senkrechte Pfeile ergeben  $\pi$ -Komponenten, schräge  $\sigma$ -Komponenten. Der Bruch gibt dann die Abstände  $\Delta\nu$  der verschiedenen parallelen (gekennzeichnet) oder senkrechten Komponenten von der unaufgespaltenen Linie an, und zwar sind jeweils die stärksten Linien fettgedruckt.

Aus der Beobachtung zahlreicher derartiger Typenbilder läßt sich zunächst eine qualitative Intensitätsregel entnehmen, die Ähnlichkeit mit der SOMMERFELD-HEISENBERGSchen Regel für die Intensitäten der Komponenten eines Multipletts (Ziff. 3) besitzt:

Bei der Kombination von zwei Termen, welche verschiedene Anzahl von Term-aufspaltungsgliedern besitzen, sind diejenigen  $\pi$ -Komponenten die stärksten, welche durch senkrechte Pfeilkombinationen in der Mitte des Pfeilschemas zustande kommen; und diejenigen  $\sigma$ -Komponenten sind die stärksten, welche durch schräge Pfeile am Rande des Pfeilschemas dargestellt sind. Bei der Kombination von zwei Termen, welche die gleiche Anzahl von Term-aufspaltungsglieder besitzen, ist das Wort „stärksten“ durch schwächsten zu ersetzen, speziell haben dann Komponenten  $m_a = 0, m_e = 0$  in der Bildmitte die Intensität 0.

ORNSTEIN und BURGER<sup>1)</sup> haben nun auf die Komponenten beim Zeemaneffekt die Summenregeln angewandt. Wir betrachten dabei nur den transversalen Effekt, da die Intensität in jeder anderen Richtung sofort aus der Intensität des transversalen Effektes zu berechnen ist.

Es gelten dann folgende Regeln:

1. Symmetrieregeln: Komponenten eines magnetischen Zerlegungsbildes, welche symmetrisch zur Lage einer magnetisch nicht beeinflussten Linie liegen, besitzen gleiche Intensität.

2. Polarisationsregel: Im transversalen Effekt sind die Summen aller  $\pi$ - und  $\sigma$ -Komponenten für jede Linie eines Multiplettsystems einander gleich.

Die dritte Regel enthält die Summenbedingung. Bei der Deutung dieser Regel (Ziff. 3) wurde als statistisches Gewicht eines Energieniveaus der Wert  $2j + 1$  eingeführt, der gleich der Zahl der magnetischen Niveaus ist, in welche das ursprüngliche Niveau unter dem Einfluß eines äußeren Feldes zerfällt. Jedes

<sup>1)</sup> L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 135. 1924.

einzelne magnetische Niveau besitzt demnach unabhängig von seiner magnetischen Quantenzahl das gleiche Gewicht 1.

Bei der Übertragung der BURGER-DORGELOSCHEN Summenregeln auf die Übergänge zwischen den magnetischen Niveaus sind die analogen Regeln jedoch nicht für die vom Standpunkt des Beobachters abhängigen Intensitäten (longitudinale bzw. transversale Beobachtung), sondern für die allseitig ausgestrahlten Intensitäten anzusetzen. Nach klassischen Vorstellungen wird die Strahlung von schwingenden Dipolen erzeugt, die bei den  $\pi$ -Komponenten in Richtung der Kraftlinien, bei den  $\sigma$ -Komponenten kreisförmig in einer Ebene senkrecht zu den Kraftlinien verlaufen. Dadurch kommt bei einer transversalen Beobachtung zwar die ganze Parallelschwingung zur Beobachtung, aber nur eine Komponente der Zirkularschwingung. Wir müssen demnach beim Übergang von den beobachteten zu den wirklich ausgestrahlten Intensitäten die  $\sigma$ -Komponenten doppelt zählen.

Dann gilt folgende Summenregel<sup>1)</sup>:

Für jeden Übergang  $j_a - j_e$  der inneren Quantenzahl (jede Multipllettlinie) ist die Summe der ausgestrahlten Energien beim Übergang von einem magnetischen Anfangsniveau  $m_a$  nach allen erlaubten Endniveaus  $m_e$  unabhängig von  $m_a$  gleich dem statistischen Gewicht des magnetisch nicht zerlegten Endniveaus  $j_e$ . Ebenso ist die Summe der ausgestrahlten Energien beim Übergang von allen erlaubten Anfangsniveaus  $m_a$  nach einem Endniveau  $m_e$  unabhängig von  $m_e$  und gleich dem statistischen Gewicht des magnetisch nicht zerlegten Anfangsniveaus  $j_a$ .

Diese Regel erweist sich in gleicher Weise wie die Summenregel bei den unaufgespaltenen Multipletts ausreichend, um die Intensitäten der einfachen Dubletts und Tripletts eindeutig festzulegen. Es

ergibt sich auf diese Weise folgendes Schema für die Intensitäten der Zeemankomponenten eines  $^3S\ ^3P$ -Tripletts:

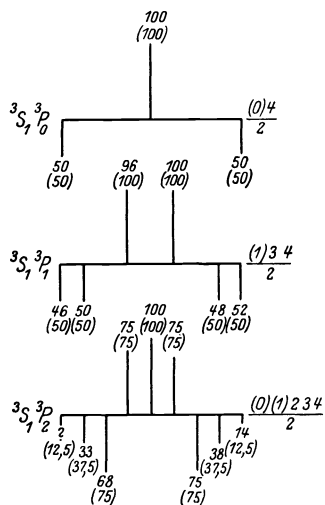


Abb. 5. Zeemanzerlegung des Zink-tripletts  $\lambda\lambda$  4810—4680.

Schema 14.

$m_a$	$m_e$	$^3S_1\ ^3P_2$		$^3S_1\ ^3P_1$		$^3S_1\ ^3P_0$	
		$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$
2	1	$a_1$					
1	1		$b_1$		$\gamma_1$		
1	0	$a_2$		$x_1$			
0	1	$a_3$		$x_2$		$\alpha_1$	
0	0		$b_2$				$\beta_1$
0	1	$a_3$		$x_2$		$\alpha_1$	
-1	0	$a_2$		$x_1$			
-1	1		$b_1$		$\gamma_1$		
-2	1	$a_1$					

In dem Schema bezeichnen die links stehenden Zahlenreihen die magnetischen Quantenzahlen  $m_a$  und  $m_e$  des  $^3P$ - bzw.  $^3S$ -Zustandes. Nach der Symmetriebedingung treten die Intensitäten der  $\sigma$ -Komponenten stets paarweise gleich auf. Die

Intensitäten, die sich nach den drei Regeln leicht berechnen lassen, sind in Abb. 5 zusammen mit den Ergebnissen einer Messung an dem Triplet 4810 bis 4680 des Zinks<sup>2)</sup> in der üblichen Normierung wiedergegeben.

<sup>1)</sup> L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 135. 1924.

<sup>2)</sup> L. S. ORNSTEIN, H. C. BURGER u. W. C. VAN GEEL, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 687. 1925.

Die berechneten, in Klammern beigefügten Werte stimmen, abgesehen von einer vielleicht durch Meßfehler verursachten Asymmetrie, bei 4810 mit den gemessenen überein. Die Genauigkeit ist jedoch nicht so groß, wie bei den sonstigen Intensitätsmessungen, da die Resultate leicht bei den kleinen Linienabständen durch Überlagerungen oder Fehler in der Platte gefälscht sein können.

**10. Die Intensitätsformeln für die Zeemankomponenten.** Die Berechnung der Intensitäten der Zeemankomponenten beruht auf der gleichen Methode, die für die Aufstellung der Formeln für die Intensitäten der Multiplettlinien angewandt worden ist. SOMMERFELD und HEISENBERG<sup>1)</sup> haben auf Grund von korrespondenzmäßigen Betrachtungen folgende qualitative Regel für die Intensitätsverhältnisse der Zeemankomponenten aufgestellt.

Es sei  $\vartheta$  der Winkel des resultierenden Gesamtimpulses  $\frac{h}{2\pi} j$  gegen die Kraftlinienrichtung. Dann ist

$$\left. \begin{array}{l} \Delta j = +1 \\ \Delta j = 0 \\ \Delta j = -1 \end{array} \right\} J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4}(1 - \cos \vartheta)^2 : \sin^2 \vartheta : \frac{1}{4}(1 + \cos \vartheta)^2 \\ \frac{1}{4} \sin^2 \vartheta : \cos^2 \vartheta : \frac{1}{4} \sin^2 \vartheta \\ \frac{1}{4}(1 + \cos \vartheta)^2 : \sin^2 \vartheta : \frac{1}{4}(1 - \cos \vartheta)^2 \end{array} \right\}$$

oder, da  $\cos \vartheta = \frac{m}{j}$ ,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta j = +1 \\ \Delta j = 0 \\ \Delta j = -1 \end{array} \right\} J_{-1} : J_0 : J_{+1} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4}(j - m)^2 : j^2 - m^2 : \frac{1}{4}(j + m)^2 \\ \frac{1}{4}(j^2 - m^2) : m^2 : \frac{1}{4}(j^2 - m^2) \\ \frac{1}{4}(j + m)^2 : j^2 - m^2 : \frac{1}{4}(j - m)^2 \end{array} \right\}.$$

Die bekannte Schwierigkeit, welche der beiden Quantenzahlen  $j_a$  oder  $j_e$  benutzt werden soll, fällt fort für den Fall der Komponente  $J_0$  und  $j = 0$ . Diese Komponenten verhalten sich also wie die Quadrate  $m^2$  der magnetischen Quantenzahl. Daraus folgt unter anderem das bekannte LANDÉsche Verbot  $J = 0$  für  $m = 0 \rightarrow 0$ . Bei den Übergängen  $\Delta j = \pm 1$  bleibt die genannte Zweideutigkeit bestehen. Es zeigt sich nun, daß man für  $\Delta j = +1$   $j = j_a$  für  $\Delta j = -1$ ,  $j = j_e$  wählen muß, damit in den Fällen, wo die Intensitäten schon allein durch die Summenregel bestimmt sind, die richtigen Intensitätsverhältnisse herauskommen.

Es ergibt sich also für die  $\pi$ -Komponenten folgende Korrespondenzregel:

$$\begin{aligned} \Delta j = 0 \quad J &\propto m^2, \\ \Delta j = +1 \quad J &\propto j_a - m^2, \\ \Delta j = -1 \quad J &\propto j_e - m^2. \end{aligned}$$

Die  $\sigma$ -Komponenten bestimmen sich dann leicht mit Hilfe der Symmetrie-, Summen- und Polarisationsregel.

Es ist bemerkenswert, daß diese Intensitäten nur von den Werten  $j_a$  und  $j_e$  und nicht von  $l$  und  $r$  abhängen. Dies ist keineswegs von vornherein zu erwarten und bedarf der empirischen Nachprüfung.

Die so berechneten Intensitäten sind für den Fall  $\Delta j = 0$  und  $\Delta j = +1$  in Tabelle 5 zusammengestellt. Der dritte Fall  $\Delta j = -1$  bietet nichts Neues. Er läßt sich auf die genannten zurückführen, wenn man einerseits  $j_a$  und  $j_e$ , andererseits  $m_a$  und  $m_e$  vertauscht.

Es läßt sich leicht an diesem Schema nachprüfen, daß es den geforderten Bedingungen der Symmetrie-, Summen- und Polarisationsregel genügt. Eine

<sup>1)</sup> A. SOMMERFELD u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys, Bd. 11, S. 131. 1922.

qualitative Prüfung dieser Gesetzmäßigkeiten ermöglicht die Photometerkurve der Cr-Linie  ${}^7S_3 {}^7P_4 \lambda 4254 \text{ \AA}$ .

Diese Formeln wurden exakt geprüft von v. GEEL<sup>1)</sup> an einigen Aufspaltungen des Quintettsystems (Cr), des Septettsystems (Cr) und des Oktettsystems (Mn).

Tabelle 5.

<i>m</i>	<i>j</i>	<i>j</i> - 1	<i>j</i> - 2	<i>j</i> - 3
<i>j</i>	<i>j</i> <sup>2</sup>	<i>j</i>		
<i>j</i> - 1	<i>j</i>	( <i>j</i> - 1) <sup>2</sup>	2 <i>j</i> - 1	
<i>j</i> - 2		2 <i>j</i> - 1	( <i>j</i> - 2) <sup>2</sup>	3 <i>j</i> - 3
<i>j</i> - 3			3 <i>j</i> - 3	( <i>j</i> - 3) <sup>2</sup>

	<i>j</i> + 1	<i>j</i>	<i>j</i> - 1	<i>j</i> - 2	<i>j</i> - 3
<i>j</i>	( <i>j</i> + 1) · (2 <i>j</i> + 1)	( <i>j</i> + 1) <sup>2</sup> - <i>j</i> <sup>2</sup>	1		
<i>j</i> - 1		<i>j</i> · (2 <i>j</i> + 1)	( <i>j</i> + 1) <sup>2</sup> - ( <i>j</i> - 1) <sup>2</sup>	3	
<i>j</i> - 2			<i>j</i> · (2 <i>j</i> - 1)	( <i>j</i> + 1) <sup>2</sup> - ( <i>j</i> - 2) <sup>2</sup>	6
<i>j</i> - 3				( <i>j</i> - 1) · (2 <i>j</i> - 1)	( <i>j</i> + 1) <sup>2</sup> - ( <i>j</i> - 3) <sup>2</sup>

Diese Messungen sind allerdings nicht so genau, wie die übrigen Intensitätsmessungen, da einerseits die Komponenten schwer völlig zu trennen sind, andererseits die Aufnahmen ohne besondere Schwärzungsmarken hergestellt waren. Es wurde daher ein behelfsmäßiges Meßverfahren angewandt, in dem für die

Intensitäten der  $\sigma$ -Komponenten die theoretischen Werte eingesetzt wurden und mit diesen Schwärzungswerten die Intensitäten der  $\pi$ -Komponenten empirisch bestimmt wurden.

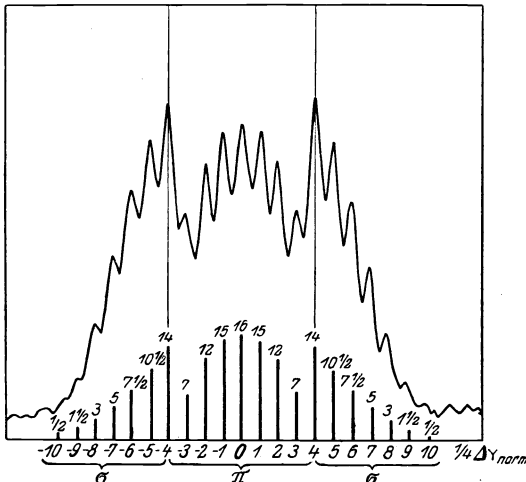


Abb. 6. Zeemanzerlegung der Cr-Linie  $\lambda 4254$  (Photometerkurve).

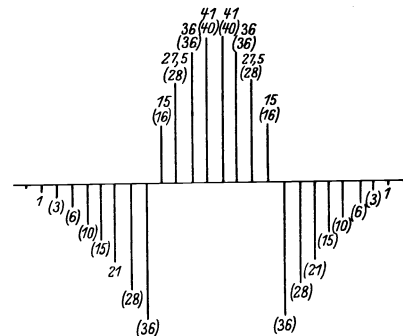


Abb. 7. Zeemanzerlegung der Mn-Linie  $\lambda 4852$  ( ${}^6S_5 {}^6P_5$ ).

Aus der Abb. 6 geht die gute Übereinstimmung der Intensitäten der so bestimmten  $\pi$ -Komponenten der Mn-Linie  $\lambda 4852$  hervor. Es zeigte sich dabei, daß das benutzte Gitterspektroskop das Verhältnis der Summe der  $\sigma$ -Komponenten zur Summe der  $\pi$ -Komponenten fälscht, die  $\sigma$ -Komponenten zusammen ergaben nur 50% der halben Summe der  $\pi$ -Komponenten. Diese Fehlerquelle läßt sich indessen leicht durch geeignete Polarisationsvorrichtungen beseitigen.

Die genannten Intensitätsregeln gelten für den Fall, daß die magnetische Aufspaltung klein bleibt gegenüber der Multiplettaufspaltung.

<sup>1)</sup> W. C. VAN GEEL, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 836. 1925.



Beim partiellen Paschen-Backeffekt tritt eine Verzerrung dieser Verhältnisse ein und es fallen einzelne Komponenten aus. Für diesen Fall hat MENSING<sup>1)</sup> die Intensitäten der Kombinationen  ${}^2P_i{}^2D_i$  und  ${}^3P_i{}^3D_i$ , bei denen die  $d$ -Termdifferenzen klein gegenüber dem Feld vorausgesetzt werden, nach der Quantenmechanik berechnet. Diese Rechnungen wurden bestätigt durch Messungen von v. GEEL<sup>2)</sup> an dem Magnesiumtriplett  ${}^3P{}^3D: \lambda\lambda 3838-3829$ , bei dem der  $D$ -Term nicht mehr getrennt ist.

### c) Intensitäten der Bandenlinien und Intensitätsverlauf innerhalb der Linienserie.

**11. Intensitäten der Bandenlinien.** Ähnliche Überlegungen wie bei den Intensitäten der Multiplettlinien und der Zeemankomponenten lassen sich schließlich bei den Bandenspektren anwenden. Wir wollen diese jedoch nur ganz kurz erwähnen, zumal die Bandenspektren in einem besonderen Kapitel des vorliegenden Bandes umfassend dargestellt sind.

Unter Zugrundelegung des bekannten Hantelmodells entsteht ein Bandenspektrum durch das Zusammenwirken dreier Frequenzen, der Frequenz des gemeinsamen Elektronensystems, der Oszillationsfrequenz der beiden Kerne gegeneinander und der Rotationsfrequenz des ganzen Gebildes um die Impulsachse. Die Elektronenfrequenz bestimmt die Lage des gesamten Bandensystems, die Oszillationsfrequenz die Lage der Teilbanden innerhalb dieses Systems, das Kantenschema, und die Rotationsfrequenz die Lage der einzelnen Linien innerhalb einer Teilbande. Wir wollen hier lediglich auf diese letzteren eingehen.

Die einzelnen Linien einer Bande entstehen durch Übergang der Rotationsquantenzahl  $\Delta m = 0, \pm 1$ , und im allgemeinen Fall haben wir es mit drei Linienserien zu tun:

$$R(m) = F(m + 1) - f(m),$$

$$Q(m) = F(m) - f(m),$$

$$P(m) = F(m - 1) - f(m).$$

Die Intensität innerhalb einer solchen Linienserie setzt sich aus zwei Faktoren zusammen, dem BOLTZMANNschen Temperaturfaktor  $e^{-\frac{kT}{E}}$ , der von den jeweiligen Anregungsbedingungen abhängt und dem statistischen Gewicht  $\phi$ , das unabhängig von der Temperatur und nur eine Funktion der Quantenzahlen ist.

Für den einfachsten Fall, nur ein  $R$ - und ein  $P$ -Zweig, ergibt die Quantenmechanik<sup>3)</sup>, die Beziehung  $\phi = 1, 3, 5, 7 \dots$  für  $m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2} \dots$ .

HÖNL und LONDON<sup>4)</sup> schließlich leiten auf Grund der formalen Analogie  $\Delta j = 0 \pm 1$  bei den Multipletts und  $\Delta m = 0, \pm 1$  bei den Bandenspektren ähnliche Formeln für die relativen Intensitäten der drei Zweige  $P, Q, R$  ab wie die oben genannten Intensitätsformeln der Multipletts.

Eine ausführliche Diskussion dieser Formeln und ein Vergleich mit den wenigen vorliegenden Intensitätsschätzungen findet sich bei MULLIKEN<sup>5)</sup>. Näheres siehe jedoch Kapitel 12, Abschnitt D.

<sup>1)</sup> L. MENSING, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 24. 1926.

<sup>2)</sup> W. C. v. GEEL, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 877. 1926.

<sup>3)</sup> L. MENSING, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 814. 1926; E. FUES, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 367. 1926; J. R. OPPENHEIMER, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 23, III, S. 327. 1926.

<sup>4)</sup> H. HÖNL u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 803. 1925.

<sup>5)</sup> R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 391. 1927.

## 12. Der Intensitätsverlauf innerhalb der Linienserien.

Während die Intensitäten der Linien eines unaufgespaltenen oder im Zeemaneffekt zerlegten Multipletts einer formelmäßigen Darstellung zugänglich ist, die sich ebenfalls auf die Intensitäten der Bandenlinien verallgemeinern läßt, ist der Intensitätsverlauf innerhalb einer Folge derartiger Multipletts einer Linsenserie kaum geklärt.

Das liegt zum größten Teil daran, daß man, wie aus zahlreichen spektroskopischen Untersuchungen bekannt ist, die Intensität des einzelnen Seriengliedes in viel weiterem Maße variieren kann wie die relative Intensität der Komponenten eines Multipletts. So ist es z. B. möglich, in geeigneten Vakuumlichtquellen die höheren Serienglieder lichtstark anzuregen (vgl. Bd. XIX, Kap. 7 u. 8 ds. Handb.), die im Bogen oder Funken in Luft unterdrückt sind. Abnorme Intensitätsverteilungen kann man ferner erhalten, wenn zufällig die Anregungsfunktion einer einzelnen Linie ein Maximum erreicht, wie es z. B. bei den Resonanzerscheinungen der Stöße zweiter Art<sup>1)</sup> der Fall ist.

Unter Voraussetzung einer natürlichen Anregung, z. B. durch den Stoß von Elektronen, deren Voltgeschwindigkeit groß ist gegenüber den Anregungspotentialen der betreffenden Linien, hat SCHRÖDINGER<sup>2)</sup> die Intensitätsverteilung der Balmerlinien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  aus den Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms berechnet.

Tabelle 5.

	S	B
$H_\alpha$	100	100
$H_\beta$	46	13
$H_\gamma$	24	2,2
$H_\delta$	14	0,49

Versuche zur Prüfung dieser Formeln wurden von BONGERS<sup>3)</sup> unternommen.

Die Tabelle 5 zeigt, daß die Beobachtungen gänzlich von den aus der Theorie berechneten Intensitäten abweichen, ohne daß man bisher dafür einen Grund angeben kann.

Ähnliche Messungen von Frl. BLEEKER an den Alkalien haben nun in weitem Maße Unabhängigkeit der Messungen von den benutzten Anregungsbedingungen ergeben, indem Bogen, Flamme und Glühkathodenentladung im wesentlichen die gleichen Resultate ergaben. Man kann daher die Abweichungen der BONGERSchen Messungen nicht ohne weiteres durch die Eigenart der benutzten Entladungsröhre nach WOOD erklären.

Für den Fall, daß mehrere Seriensysteme vorliegen, hat BARTELS<sup>4)</sup> gewisse Schlüsse über die Intensitätsverteilung gezogen unter der Annahme, daß das Leuchtelektron die Möglichkeit besitzt, in Kaskadensprüngen unter Emission der betreffenden Linie aus dem angeregten in das Grundniveau zurückzukehren. Eine Bestätigung dieser Rechnungen erfordert ein umfangreiches Beobachtungsmaterial, da außer den Anregungsfunktionen der betreffenden Terme die Linienintensität von der Zahl der Atome im Anfangszustand und von der Übergangswahrscheinlichkeit abhängt, die beide gesondert zu bestimmen sind.

<sup>1)</sup> H. BEUTLER u. B. JOSEPHY, Naturwissensch. Bd. 15, S. 540. 1927.

<sup>2)</sup> E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 477. 1926.

<sup>3)</sup> Vgl. L. S. ORNSTEIN, Phys. ZS. Bd. 28, S. 689. 1927.

<sup>4)</sup> H. BARTELS, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 35. 1926.

Kapitel 10.

## Energiestufen in Spektren.

Von

P. JORDAN, Hamburg.

Mit 18 Abbildungen.

**1. Spektren und atomare Energien.** a) Energiestufen und Strahlungsprozesse nach der BOHRschen Theorie. Der Ursprung des Lichtes, das von einer Geislerröhre oder einem hochoberhitzten Gase ausgestrahlt wird, und das im allgemeinen ein aus einzelnen engen Linien zusammengesetztes Spektrum besitzt, ist seit langem in inneratomaren Bewegungen gesucht worden, deren Energie sich auf das umgebende elektromagnetische Feld überträgt. Versucht man in irgendeiner Weise ein Modell dieser inneren Bewegungen der Atome mit Hilfe klassisch-mechanischer Begriffe zu konstruieren, so kommt man, unabhängig von jeder speziellen Wahl des Modells, zu dem Ergebnis, daß die Bewegungsenergie jedes einzelnen Atoms in stetiger Weise in Strahlungsenergie übergehen muß; dabei würden im allgemeinen alle Spektrallinien des Atoms gleichzeitig emittiert. Diese Folgerungen stehen jedoch mit den Ergebnissen aller experimentellen Untersuchungen über die Anregungsbedingungen der spektralen Emissionen usf. in qualitativem Widerspruch.

Bekanntlich hat BOHR im Anschluß an die Entdeckungen von PLANCK und EINSTEIN ein gänzlich anderes Bild von dem Charakter der inneratomaren Bewegungen und ihrer Verknüpfung mit Strahlungsprozessen entwickelt. Die BOHRsche Theorie nimmt an, daß ein Atom nur in gewissen diskret verschiedenen Zuständen mit endlichen Energiedifferenzen auftreten kann; die Emission oder Absorption von Strahlung geschieht in unstetigen Sprüngen von einem Zustand zu einem anderen, und bei jedem solchen Sprunge wird jeweils nur monochromatisches Licht abgegeben oder aufgenommen, dessen Frequenz  $\nu$  mit der Energiedifferenz  $\Delta W$  der beiden fraglichen Zustände durch die EINSTEIN-BOHRsche Frequenzbedingung

$$h\nu = \Delta W$$

verknüpft ist. Entsprechend ist die Frequenz der Konvergenzgrenze einer Spektralserie bedingt durch die Ionisierungsenergie des Atoms.

Die Vorstellung, daß die Strahlungsprozesse in solcher Weise gebunden seien an endliche atomare Energiestufen, führt zu einer Reihe einfacher Folgerungen bezüglich der Bedingungen für Emission und Absorption von Licht, die gänzlich verschieden von den aus jeder klassischen Theorie zu ziehenden Folgerungen sind, und die mannigfache Möglichkeiten zur experimentellen Prüfung der Theorie ergeben. In Ziff. 1 soll kurz eine allgemeine Darlegung dieser charakteristischen Folgerungen der Theorie für die physikalischen Bedingungen spektraler Emissionen ausgeführt werden. In Ziff. 2 bis 5 werden

wir hernach von den physikalischen Erscheinungsgebieten und experimentellen Methoden, welche für eine unmittelbare Prüfung der erläuterten Vorstellungen BOHRs über die atomaren Strahlungsprozesse in Betracht kommen, diejenigen etwas ausführlicher besprechen, welche nicht in anderen Teilen dieses Bandes behandelt werden. Es handelt sich dabei in erster Linie um die sog. Elektronenstoßmethoden.

Die Überzeugung von der Richtigkeit der BOHRschen Grundhypothesen wird freilich nicht allein durch den Umstand begründet, daß sie in allen Fällen durch das Experiment aufs beste bestätigt worden sind, sondern auch dadurch, daß im Anschluß an diese Grundhypothesen von BOHR selbst und anderen Forschern eine auch in feinere Einzelheiten gehende Theorie entwickelt werden konnte, die — mit der Ausgestaltung, welche sie in den letzten Jahren erhalten hat — die in den BOHRschen Grundhypothesen postulierten Energiestufen der Atome und die dadurch bestimmten spektralen Frequenzen quantitativ zu bestimmen vermag; und zwar in durchweg exakter Übereinstimmung mit der Beobachtung. Diese Theorie kann auch die Wahrscheinlichkeiten irgendwelcher Quantensprünge der Atome im Zusammenhang mit Strahlungsprozessen oder infolge sonstiger Einwirkungen quantitativ vorhersagen. Es ist jedoch trotzdem gerade im Zusammenhang der neueren theoretischen Untersuchungen die Richtigkeit der BOHRschen Grundhypothesen bezüglich des nicht-klassischen Verlaufs der Strahlungsreaktionen angezweifelt worden. Dieser Umstand läßt aufs neue die Wichtigkeit solcher Experimente erkennen, die eine möglichst unmittelbare Prüfung der BOHRschen Grundhypothesen bezüglich der atomaren Strahlungsprozesse ermöglichen<sup>1)</sup>.

Der Zweck und die Leistungsfähigkeit der zu besprechenden Methoden erschöpft sich freilich nicht mit einer Rechtfertigung der allgemeinen Aussagen der BOHRschen Theorie. Die Möglichkeit einer unmittelbaren Messung der quantenmäßigen atomaren Energiestufen und der Untersuchung der an diese Energiestufen geknüpften physikalischen Effekte liefert wertvolle Hilfsmittel für die Erforschung der physikalischen Natur spezieller, anderweitig noch nicht hinreichend bekannter Atome und Moleküle und für die Aufklärung der Struktur ihrer Spektren. Auch in dieser Richtung haben die Elektronenstoßmethoden wesentliche Beiträge zu unserer heutigen Kenntnis der Atome geliefert und bilden weiterhin ein wichtiges Hilfsmittel der experimentellen Forschung.

b) Allgemeine Folgerungen und Vergleich mit der Erfahrung. Energiestufen bei Absorption, Emission, Fluoreszenz. Als erste prüfbare Folgerung der BOHRschen Grundhypothesen ergibt sich, daß ein unerregetes Gas durchaus nicht alle seine Spektrallinien absorbiert, sondern jeweils nur einen Teil derselben; die Absorptionslinien der unerregeten Atome sind nach der BOHRschen Theorie eben diejenigen, deren tieferer Kombinationsterm dem energetischen Grundzustand des Atoms entspricht. Wie in Teil I, Abschnitt 4 dieses Bandes gezeigt wurde, ist diese Folgerung an zahlreichen Spektren bestätigt worden; und man hat umgekehrt in vielen Fällen aus der Untersuchung von Absorptionen wichtige Unterlagen für die Analyse noch unbekannter Spektren gewonnen.

Die mit der Frequenz einer einzelnen Absorptionslinie bestrahlten Atome verausgaben die ihnen zugeführte Energie, indem sie, sofern sie ungestört bleiben, ihrerseits eine neue Strahlung aussenden. Kennt man das Termschema eines Elementes, so gestattet die BOHRsche Vorstellung über die Natur der Strahlungs-

<sup>1)</sup> Die Existenz diskreter Zustände, abgesehen von ihrer Bedeutung für die Strahlungsprozesse, wird bekanntlich insbesondere durch den Stern-Gerlach-Versuch in eindrucksvoller Weise erwiesen.

prozesse die Frequenzen vorauszusagen, die in dieser „Fluoreszenzstrahlung“ auftreten können. Auch diese Aussagen der Theorie sind von allen bisherigen Experimenten bestätigt worden (vgl. dazu Teil II, Abschnitt 5 dieses Bandes). Die geringen Mengen angeregter Atome, die bei solchen Fluoreszenzexperimenten vorhanden sind, können immerhin bereits auch andere Absorptionen ermöglichen, besonders, wenn man, wie es FÜCHTBAUER<sup>1)</sup> durchgeführt hat, mittels besonderer Anordnungen für eine starke Intensität des eingestrahlt Lichtes sorgt. Die verwickelteren Effekte, die so zu erhalten sind, und die FÜCHTBAUER am Hg-Dampf ausführlicher untersucht hat (vgl. Teil II, Abschnitt 5 dieses Bandes), lassen sich gleichfalls an Hand der BOHRschen Grundhypothesen voraussehen und erklären. Dasselbe gilt von späteren, verfeinerten Experimenten von WOOD<sup>2)</sup>, wenn auch ein Teil der von WOOD bei verschiedenen Gaszusätzen beobachteten sekundären (nicht allein auf Strahlungsprozessen beruhenden) Effekte zur Zeit noch nicht bis in alle Einzelheiten geklärt scheint.

Es ist ferner eine charakteristische Folgerung der BOHRschen Grundvorstellungen, daß die Intensität einer Emissionslinie stets proportional der Anzahl von Atomen im Ausgangszustand der Emissionen ist; sind von einem Zustand aus mehrere Emissionen möglich, so sind die relativen Intensitäten dieser Emissionslinien bei spontaner Emission unter allen Umständen dieselben — nämlich, wenn jede der Intensitäten durch die entsprechenden Anzahlen von Lichtquanten  $h\nu$  gemessen wird, einfach gleich den relativen Werten der Übergangswahrscheinlichkeiten. Durch diese Behauptung unterscheidet sich die BOHRsche Theorie besonders deutlich von den obenerwähnten abweichenden Annahmen, die in jüngster Zeit erörtert worden sind. Natürlich würde aber die ganze BOHRsche Theorie widerlegt sein, wenn sie in diesem einen Punkte versagen sollte. Besondere Untersuchungen<sup>3)</sup> haben jedoch die Richtigkeit der BOHRschen Auffassung auch in diesem Punkte sichergestellt, nachdem schon viele frühere Erfahrungen<sup>4)</sup> dies Ergebnis sehr wahrscheinlich gemacht hatten.

Endlich muß es nach EINSTEIN als eine naturgemäße Folgerung der BOHRschen Vorstellungen angesehen werden, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes Atom in einen energetisch tieferen Zustand hinunterspringt, wie bei den radioaktiven Zerfallsprozessen unabhängig von der Zeit ist. In bekannter Weise folgt daraus, daß die Emission einer Spektrallinie, sofern nicht Atome im Anfangszustand der Emission neu gebildet werden, ein exponentielles Abklingen zeigt. Ein solches ist in der Tat von WIEN<sup>5)</sup> an Kanalstrahlen beobachtet worden; doch sind diese Versuche nicht zuverlässig, da die erwähnte Voraussetzung (keine Neubildung von Atomen im Ausgangszustand der beobachteten Emissionslinie) nicht erfüllt ist. Die erwähnte, neuerdings vertretene Theorie führt jedoch auch in diesem Punkte zu anderen Folgerungen und läßt kein exponentielles Abklingen erwarten<sup>6)</sup>.

Stoßanregung; sensibilisierte Fluoreszenz. Die Zufuhr von Anregungsenergie, welche die notwendige Vorbedingung für die Lichtemission durch ein Atom ist, kann nicht nur durch absorbierbare Strahlung, sondern auch durch Stöße von Elektronen oder anderen Atomen gegen das Atom geschehen. Eine Anregung von Atomen durch stoßende Elektronen liegt offenbar in den Geisleröhren vor. Wir werden in Ziff. 2 ausführlicher mannigfaltige Experimente be-

<sup>1)</sup> C. FÜCHTBAUER, Phys. ZS. Bd. 21, S. 635. 1920.

<sup>2)</sup> R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 679. 1924; Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 774. 1925.

<sup>3)</sup> E. GAVIOLA, Nature Bd. 122, S. 772. 1928.

<sup>4)</sup> Vgl. A. TĚRENIN, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925; Bd. 37, S. 98. 1926.

<sup>5)</sup> W. WIEN, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 597. 1919; Bd. 66, S. 229, 1921; Bd. 73, S. 483. 1924; Bd. 76, S. 109. 1925; vgl. ferner H. KERSCHBAUM, ebenda Bd. 79, S. 465. 1926.

<sup>6)</sup> G. Joos, Münch. Ber. S. 399. 1927.

sprechen, in denen die Anregung von Atomen durch stoßende Elektronen genauer untersucht und zu quantitativen Prüfungen der BOHRschen Theorie benutzt wird. Wie KLEIN und ROSSELLAND hervorgehoben haben, müssen aus allgemeinen statistisch-thermodynamischen Gründen den „Stößen erster Art“, bei denen kinetische Energie eines stoßenden Elektrons in Anregungsenergie eines Atoms verwandelt wird, umgekehrt „Stöße zweiter Art“ gegenüberstehen, bei denen Anregungsenergie eines Atoms in kinetische Energie eines anstoßenden Elektrons verwandelt wird.

Bei Zusammenstößen zweier Atome kann endlich auch ein Austausch von Anregungsenergie eintreten derart, daß der Stoß bezüglich eines der Atome als Stoß zweiter Art und bezüglich des anderen als Stoß erster Art zu bezeichnen ist. Die Möglichkeiten solcher Prozesse sind wiederum nach der BOHRschen Theorie an Hand der spektroskopischen Termschemata der beiden Atome sofort zu übersehen. Zusammenstöße dieser Art erzeugen die sensibilisierte Fluoreszenz, wie sie zuerst von CARIO und FRANCK<sup>1)</sup> beobachtet und seither viel untersucht ist (vgl. Teil II, Abschnitt 5 dieses Bandes). Es wird dabei in einem Gemisch zweier Gase bzw. Dämpfe eine Spektrallinie des einen Gases absorbiert und eine Fluoreszenzstrahlung von beiden Gasen erhalten. Wiederum sind alle bisher beobachteten Effekte in bestem Einklang mit der BOHRschen Theorie.

Thermische Anregung. Endlich führen die BOHRschen Hypothesen über die Verknüpfung von Strahlungsprozessen mit endlichen Energiestufen zu einer Reihe von Folgerungen in bezug auf das Leuchten von stark erhitzten Gasen und Dämpfen. Qualitativ ist zu erwarten, daß bei geringeren Temperaturen zunächst solche Linien auftreten, deren oberer Kombinationsterm noch möglichst niedrig liegt; bei wachsender Temperatur sind weitere Linien mit energiereicheren Ausgangszuständen zu erwarten. Über das Leuchten der Flammen besteht eine sehr ausgedehnte Literatur. In vielen Fällen spielen mannigfaltige Komplikationen durch chemische Prozesse (Chemilumineszenz) eine wesentliche Rolle, so daß es nicht möglich ist, aus den diesbezüglichen Untersuchungen eine klare und unmittelbare Bestätigung der BOHRschen Theorie zu entnehmen. (Eine nähere Diskussion der vorliegenden empirischen Feststellungen an Hand der BOHRschen Theorie und unter Berücksichtigung unserer heutigen Kenntnisse über die verschiedenen, bei atomaren Stoßprozessen zu erwartenden quantenmechanischen Elementarakte ist auch bislang nur in sehr geringem Umfange durchgeführt.) Erwähnung verdienen jedoch als einfache qualitative Bestätigung der BOHRschen Grundhypothesen einige Untersuchungen, die sich mit der Abhängigkeit der Anregung der Anfangszustände der Emission von der Temperatur befassen. In der sog. nichtleuchtenden Bunsenflamme befinden sich der Hauptsache nach schwer anregbare Gase. Auffällige spektrale Emissionen ergeben sich daher bekanntermaßen erst nach Zusatz von leicht anregbaren Metallen. MCLENNAN und THOMSON<sup>2)</sup> sowie MCLENNAN und IRETON<sup>3)</sup> haben gezeigt, daß in einer normalen Bunsenflamme von verschiedenen untersuchten Metallen jeweils die dem Termschema nach am leichtesten anregbaren Linien auftreten. Die bei Alkalien und Erdalkalien in der Flamme bei Variation der Temperatur auftretenden Linien hat systematisch F. H. MÜLLER<sup>4)</sup> untersucht. Er erhielt, um ein Beispiel zu geben, in der Bunsenflamme an einer Stelle, die etwa 1550° C besaß, bei Einführung von Alkalien oder ihren Salzen von Li nur die Resonanzlinie, bei K die

<sup>1)</sup> G. CARIO u. J. FRANCK, ZS. f. Phys.

<sup>2)</sup> J. C. MCLENNAN u. A. THOMSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 12, S. 584. 1916.

<sup>3)</sup> J. C. MCLENNAN u. H. J. IRETON, Phil. Mag. Bd. 36, S. 461. 1918.

<sup>4)</sup> F. H. MÜLLER, Diss. Göttingen 1921.

zwei am leichtesten anregbaren Linien, bei Rb vier, bei Cs sechs Linien. Ein Blick auf die Serienschemata der Alkalien zeigt, daß dies Ergebnis nach der Lage der Anregungsstufen der Alkalien zu erwarten ist. Geht man vom Bunsenbrenner zum Leuchtgasluftgebläse mit einer Temperatur von etwa  $1900^{\circ}\text{C}$  bzw. zum Leuchtgasluftgebläse mit einer Temperatur  $2100^{\circ}\text{C}$  über, so kommen entsprechend der Lage im Serienschema immer weitere Spektrallinien hinzu. Besonders ausführlich hat KING<sup>1)</sup> das Temperaturleuchten einer großen Reihe von Metallen im elektrischen Ofen untersucht. Das allmähliche Auftreten der verschiedenen Spektrallinien mit wachsender Temperatur hat sich auch als wertvolles Hilfsmittel zur Termanalyse komplizierter Spektren bewährt.

Sehr eindrucksvolle Bestätigungen des von der BOHRschen Theorie behaupteten Zusammenhanges zwischen Ionisierungsenergie und spektroskopischen Seriengrenzen hat endlich die Untersuchung der thermischen Ionisierung geliefert. Die zuerst von EGGERT<sup>2)</sup> durchgeführte Anwendung der thermodynamischen Dissoziationsgleichungen auf den Ionisierungsprozeß erlaubt es, den Ionisierungsgrad bei Kenntnis von Temperatur, Druck und Ionisierungsarbeit zu berechnen. Eine experimentelle Bestimmung des Ionisierungsgrades durch Messung des elektrischen Leitvermögens von Flammen läßt nach NOYES und WILSON<sup>3)</sup> Ionisierungsenergien der Alkaliatome berechnen in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den nach BOHR spektroskopisch bestimmten. Endlich hat SAHA durch Anwendung der EGGERTschen Theorie auf die leuchtenden Sternatmosphären eine ergebnisreiche Entwicklung der astrophysikalischen Forschung eingeleitet<sup>4)</sup>, deren vielfältige Erfolge zugleich immer neue Bestätigungen der BOHRschen Theorie bedeuten.

**2. Elektronenstoßmethoden.** a) Allgemeines; Elektronenquellen. Die Methoden des Elektronenstoßes sind im Anschluß an ältere Untersuchungen — vor allem von LENARD und STARK — durch J. FRANCK und G. HERTZ begründet und seither durch Arbeiten vieler verschiedener Forscher in mannigfachen Richtungen ausgebaut und angewandt worden. Der vorliegende Bericht begnügt sich damit, eine kurze Übersicht über die Grundgedanken der Methoden und die wichtigsten Ergebnisse zu geben. Auf eine Erörterung der zahlreichen Abwandlungen, welche den Methoden von verschiedenen Verfassern gegeben worden sind, auf eine Besprechung der möglichen Fehlerquellen und der notwendigen Vorsichtsmaßregeln zu ihrer Vermeidung sowie auf den Versuch irgendeiner Vollständigkeit in der Besprechung der Ergebnisse muß hier verzichtet werden. Eine ausführlichere Darstellung von Methoden und Ergebnissen findet sich in dem Beitrage von J. FRANCK und dem Verfasser in Bd. 23 dies. Handb.

Eine allen Methoden gemeinsame Aufgabe ist die Herstellung eines Stromes negativer Elektronen von möglichst einheitlicher und möglichst scharf bestimmter, nach Belieben zu verändernder Geschwindigkeit. Diese Aufgabe ist im Prinzip am saubersten so zu lösen, daß aus einem Elektronenstrahl durch ein Magnetfeld und ein geeignetes Blendensystem Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit ausgesondert werden. Dies Verfahren kommt jedoch wegen seiner Kompliziertheit nur für besonders feine Untersuchungen in Betracht<sup>5)</sup>. Statt dessen geht

<sup>1)</sup> A. S. KING, Zahlreiche Arbeiten, insbesondere im Astrophys. Journ.

<sup>2)</sup> J. EGGERT, Phys. ZS. Bd. 20, S. 570. 1919.

<sup>3)</sup> A. W. NOYES u. H. A. WILSON, Astrophys. Journ. Bd. 57, S. 20. 1923.

<sup>4)</sup> Vgl. dazu diesen Band, Teil 2 II, S. 10.

<sup>5)</sup> E. O. LAWRENCE, Phys. Rev. Bd. 27, S. 515, 809. 1926, hat nach diesem Prinzip mit einer Apparatur ähnlich derjenigen, die C. RAMSAUER zur Messung der freien Weglänge von Elektronen in Edelgasen benutzte (Monochromatisierung des Elektronenstrahles durch magnetische Ablenkung), eine Präzisionsbestimmung von  $e/h$  durchzuführen gesucht. Im Zusammenhang der diesbezüglichen Untersuchung sind jedoch Ergebnisse erhalten worden, die sich einer theoretischen Deutung vorläufig noch entziehen.

man in fast allen Fällen derart vor, daß man als Elektronenquelle eine solche benutzt, die von vornherein nur Elektronen einer möglichst einheitlichen Geschwindigkeit liefert — nämlich Elektronen, die alle oder fast alle eine nur wenig von Null verschiedene Geschwindigkeit besitzen. Diesen Elektronen erteilt man die gewünschte Geschwindigkeit, indem man sie eine gewisse Potentialdifferenz durchfallen läßt. Beträgt diese  $V$  Volt, so erhält jedes Elektron eine kinetische Energie  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{300}eV$  und eine Geschwindigkeit  $v = 5,95 \cdot 10^7 \sqrt{V}$ . Zur Erzeugung langsamer Elektronen kommt einerseits der lichtelektrische, andererseits der glühelektrische Effekt in Betracht.

Beim lichtelektrischen Effekt besitzen die schnellsten Elektronen eine Geschwindigkeit, die sich aus der EINSTEINSCHEN Beziehung

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - P$$

berechnet, wobei  $P$  die Abtrennungsarbeit eines in der Oberfläche gebundenen Elektrons vom Metall bedeutet. Die Maximalgeschwindigkeit hängt also von der Frequenz  $\nu$  des eingestrahltten Lichtes und dem Material der Elektrode ab. Die große Mehrzahl aller Metalle hat eine Abtrennungsarbeit, die größer als 3 Volt ist. Man erhält also bei ihnen einen lichtelektrischen Effekt erst bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Diese ist aber nur so zu ermöglichen, daß man entweder ein Fenster aus Quarz anbringt oder das ganze Entladungsrohr aus Quarz herstellt. Der letztere Ausweg kommt verständlicherweise nur in seltenen Fällen bei sehr einfacher Elektrodenanordnung in Betracht; der erstere bedingt jedoch gleichfalls allerlei technische Schwierigkeiten. Eine Verwendung von Alkalimetallen, die auch bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine stärkere Elektronenemission ergeben, verbietet sich aus anderen technischen Gründen. Es ist deshalb bei Elektronenstoßuntersuchungen eine lichtelektrische Elektronenquelle nur ziemlich selten angewandt worden, obwohl sie andererseits gegenüber den meistens angewandten Glühelektroden gewichtige Vorteile besitzt.

In den meisten Fällen verwendet man bei den Elektronenstoßversuchen die Elektronenemission glühender Körper. Bei ihrer Verwendung kann man Gefäß und Elektroden sauber entgasen, kann der Elektronenquelle jede gewünschte Gestalt geben und sie an jeder Stelle des Entladungsrohres anbringen und verfügt vor allem über eine so reiche Quelle langsamer Elektronen, daß man mit unempfindlicheren und störungsfreieren Meßinstrumenten arbeiten kann. Die Sättigungsstromstärke der Glühelektronen ist um so größer, je höher die Temperatur des glühenden Körpers und je kleiner die Austrittsarbeit  $\varphi$  aus dem glühenden Körper (Verdampfungsarbeit des Elektrons) ist. In vielen Fällen ist die Benutzung hoher Temperatur nicht angebracht, da ungewollte Temperaturanregung von Quantensprüngen und bei mehratomigen Gasen Dissoziation hierdurch hervorgerufen werden kann. Außerdem bedingt die Wahl hoher Temperatur, abgesehen von dem Einfluß des Potentialgradienten des Heizstromes, eine störende Erhöhung der mittleren Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen. Meistens wird man daher versuchen, mit möglichst niedriger Temperatur auszukommen und diese Forderung wird sogar zur Notwendigkeit, wenn, wie beim optischen Nachweis der Anregung von Quantensprüngen, die Lichtemission stark glühender fester Körper vermieden werden muß. Die Möglichkeit hierzu ist gegeben durch Verwendung von Materialien, die möglichst kleine Werte von  $\varphi$  besitzen. Während Platin einen Wert von  $\varphi = 5,2 \pm 0,3$  Volt, Wolfram 4,5 Volt und Molybdän 4,3 Volt hat, ermöglicht es die von LANGMUIR angegebene Verwendung von thorierten Wolframdrähten, ein Material mit einer Abtrennungsarbeit von nur 2,94 Volt zu benutzen. Noch kleinere Werte von  $\varphi$  bis zu 1,7 Volt



herunter besitzen die Oxyde von Erdalkalien<sup>1)</sup>, die in der Form eines dünnen Überzuges nach dem Vorgang von WEHNELT<sup>2)</sup> auf einer Unterlage von Platin angebracht werden.

Die kleinste Abtrennungsarbeit besitzen die Alkalimetalle und unter ihnen die kleinste das Zäsium mit  $\varphi = 1,34$  Volt. KINGDON und LANGMUIR<sup>3)</sup> haben nachgewiesen, daß durch Hineinbringen von metallischem Zäsium in die Entladungsröhre die Elektroden sich mit einer einatomigen Schicht von Zäsium überziehen. Das Zäsium haftet z. B. am oxydierten Wolfram so fest, daß eine so behandelte Elektrode bis zu  $900^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden kann, ohne daß die Zäsiumhaut verdampft. WILLIAMSON<sup>4)</sup> hat gezeigt, daß schon von  $150^{\circ}\text{C}$  an die Elektronenemission mit Kalium bedeckter Elektroden merklich wird; KINGDON und LANGMUIR haben von einem mit Zäsium bedeckten Wolframdraht bei  $800$  bis  $900^{\circ}\text{C}$  abs  $0,3$  Amp. pro Quadratzentimeter erhalten. Man sieht, daß es Mittel genug gibt, mit Temperaturen von  $1000^{\circ}\text{C}$  oder weniger auszukommen, bei denen nur ein sehr kleiner Teil der Glühelektronen eine Anfangsgeschwindigkeit von  $0,5$  Volt übersteigt.

Neben diesem Ziel ist anzustreben, auch den Einfluß des Potentialgefälles des Heizstromes längs der Oberfläche der Glühelektrode zu vermeiden bzw. möglichst klein zu halten. In der Literatur finden sich eine Reihe von Verfahren, die dies Ziel erreichen, z. B. periodisches An- und Ausschalten des Heizstromes (O. v. BAEYER); ferner sog. Äquipotentialelektroden<sup>5)</sup>, die nur indirekt geheizt werden, während sie vom Heizstrom elektrisch isoliert sind. Einfacher ist es, etwa einen dünnen, nur einige Millimeter langen Glühdraht zwischen zwei dicken Zuleitungen auszuspannen. Dann glüht nur ein kurzes, fast punktförmiges Drahtstück in der Mitte zwischen den Zuleitungen. Stärkere Elektronenemission kann man nach HERTZ<sup>6)</sup> mit demselben Prinzip unter Verwendung einer in der Mitte verjüngten Metallfolie erhalten; Anbringung eines Oxydflecks gestattet Verstärkung und noch bessere Lokalisierung der Emission.

Eine sehr leistungsfähige Glühelektrode ist in letzter Zeit von HERTZ und KLOPPERS<sup>7)</sup> konstruiert worden (Abb. 1). Die eigentliche Glühkathode besteht aus einem pilzförmigen Nickelkörper, dessen dicker Stiel von einem  $200\ \mu$  dicken kurzen Wolframdraht getragen wird, der seinerseits zwischen zwei starken Nickeldrähten (Zuleitungsdrähte) gespannt ist. Der Hut des Pilzes besteht aus einer flach abgedrehten Scheibe, die mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt ist.

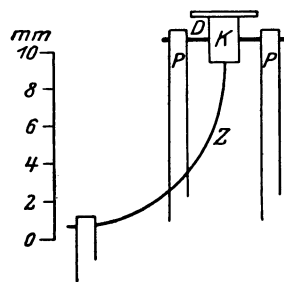


Abb. 1. Äquipotentialelektrode nach HERTZ und KLOPPERS.

Von außerordentlicher Wichtigkeit für alle Elektronenstoßuntersuchungen sind die Raumladungseffekte. Ihre sorgfältige Berücksichtigung ist unumgänglich nötig nicht allein für die Ausführung neuer Experimente, sondern auch für die kritische Beurteilung der bereits vorliegenden und ihrer Ergebnisse. Ungenügende Beachtung von Raumladungseffekten ist in sehr vielen Untersuchungen die Ursache von Fehlschlüssen geworden. Gerade diese Fehlerquelle ist (neben anderen) in besonderem Maße verantwortlich für die zahlreichen scheinbaren

<sup>1)</sup> H. J. SPANNER, Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 609. 1924.

<sup>2)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung: A. WEHNELT, Ergebn. d. ex. Naturwiss. Bd. 4, S. 86. 1925.

<sup>3)</sup> K. H. KINGDON u. J. LANGMUIR, Phys. Rev. Bd. 21, S. 380, 381. 1923.

<sup>4)</sup> R. C. WILLIAMSON, Phys. Rev. Bd. 24, S. 134. 1924.

<sup>5)</sup> F. S. GOUCHER, Phys. Rev. Bd. 8, S. 561. 1916.

<sup>6)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 18. 1924.

<sup>7)</sup> G. HERTZ u. R. K. KLOPPERS, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 463. 1925.

Widersprüche zwischen den Ergebnissen verschiedener Verfasser. Hervorgehoben sei jedoch, daß bei sachgemäßer und sorgfältiger Durchführung der Versuche und Beseitigung der Fehlerquellen bisher in allen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse untereinander und mit den Behauptungen der Theorie erzielt werden konnte.

Endlich sei erwähnt, daß die genaue Feststellung der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen oft Schwierigkeiten bereitet, da der gemessene Wert in Rücksicht auf die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen, auf Kontaktpotentialdifferenzen und andere Störungen korrigiert werden muß. Glücklicherweise bewirken diese Störungen offenbar lediglich eine Verschiebung der Voltskala um einen konstanten Betrag; wir werden später sehen, wie man je nach der Art der Versuche durch verschiedene Verfahren (z. B. Eichung der Apparatur mit schon untersuchten Gase; periodische Wiederholung bei Messung von Resonanzspannungen) diese Korrektur sauber bestimmen bzw. eliminieren kann, ohne daß wir uns dabei auf eine ausführlichere Besprechung dieser rein technischen Angelegenheit einlassen wollen.

b) Elastische Stöße. Als erste fundamentale Behauptung der BOHR'schen Theorie über die Effekte, die bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen zu erwarten sind, ergibt sich nach dem Energiesatz, daß diese Zusammenstöße, solange die kinetische Relativenergie der Stoßpartner eine gewisse endliche Größe nicht erreicht, elastisch, d. h. ohne Verlust an kinetischer Energie, verlaufen müssen. Die fragliche untere Grenze der Energie, die überschritten werden muß, um andere als elastische Stöße möglich zu machen, ist gegeben durch die kleinste Anregungsstufe des Atoms: erst oberhalb dieser Mindestgrenze wird ein Verlust von kinetischer Energie durch Verwandlung in innere Energie des Atoms möglich. Um eine Vorstellung von den Größenordnungen zu geben, sei gleich hier erwähnt, daß der größte bei einem Elemente vorkommende Wert dieser kleinsten Anregungsenergie vom Helium mit 19,8 Volt erreicht wird; bei den Alkalien finden sich Werte zwischen 1,45 (Cs) und 1,84 Volt (Li); wesentlich kleinere Anregungsenergien finden sich bei solchen Atomen, deren Grundzustand nicht ein Einfachterm ist, sondern zu einem Multipletterm gehört.

Die Anwendung des Impulssatzes neben dem Energiesatz auf die Elementarprozesse des Elektronenstoßes läßt leicht erkennen, daß bei den elastischen Stößen nicht nur die gesamte kinetische Energie von Elektron und Atom erhalten bleibt, sondern daß auch das Elektron für sich allein seine kinetische Energie fast unverändert beibehält. Vorauszusetzen ist dabei lediglich, daß die ursprüngliche Geschwindigkeit des Atoms klein gegen die des Elektrons ist, was gewiß stets der Fall sein wird, da die mittlere thermische Energie der Atome bei Zimmertemperatur nur etwa 0,03 Volt entspricht. Die relative Energieänderung des stoßenden Elektrons ergibt sich unter dieser Voraussetzung im Mittel über verschiedene Ablenkungswinkel als proportional mit dem Massenverhältnis von Elektron und gestoßenem Atom. Insbesondere für elastische Zusammenstöße mit He-Atomen errechnet man einen Verlustfaktor  $k = 2,9 \cdot 10^{-4}$ .

Der Nachweis der Reflexion langsamer Elektronen an Gasmolekülen wurde von FRANCK und HERTZ<sup>1)</sup> mit folgender Versuchsanordnung erbracht (Abb. 2). Die vom Glühdraht  $D$  ausgehenden Elektronen werden durch ein elektrisches Feld zwischen  $D$  und dem Netz  $N_1$  beschleunigt und treten durch die Maschen in den allseitig metallisch geschützten Raum  $S$  ein. Die Metallwände von  $S$  befinden sich dabei auf dem gleichen Potential mit dem Netz  $N_1$ . Der Gasdruck wird so einreguliert, daß die freie Weglänge größer als der Abstand  $D-P$ , aber

<sup>1)</sup> J. FRANCK u. G. HERTZ, Ber. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 373. 1913.

mehrmals kleiner als die nächste Entfernung von  $N_1$  zu den Seitenwänden und dem Deckel von  $S$  ist. Elektronen, die aus dem Raume  $S$  zurückgeworfen werden, können daher nicht an den Metallteilen, sondern nur an den Gasmolekülen reflektiert sein, wenn die Hilfselektrode  $P$  durch einen Schliff zur Seite gedreht ist. Zur größeren Sicherheit waren alle Metallteile berußt, was nach den Erfahrungen von O. v. BAEYER die Reflexion an den Metallwänden verhindert. Zur Untersuchung der aus dem Raum  $S$  zurückgeworfenen Elektronen diente der durch das Platindrahtnetz  $N_2$  und die ringförmige Auffangplatte  $R$  gebildete Kondensator; in ihm wird nach der Methode des elektrischen Gegenfeldes die Energieverteilung der reflektierten Elektronen gemessen. Die Energieverteilung der Primärelektronen wurde wieder nach der Methode des elektrischen Gegenfeldes zwischen der Hilfselektrode  $P$  und dem Netz  $N_1$  gemessen, wobei nunmehr natürlich  $P_1$  in einem möglichst kleinen Abstand unmittelbar vor dem Netz  $N_1$  stand.

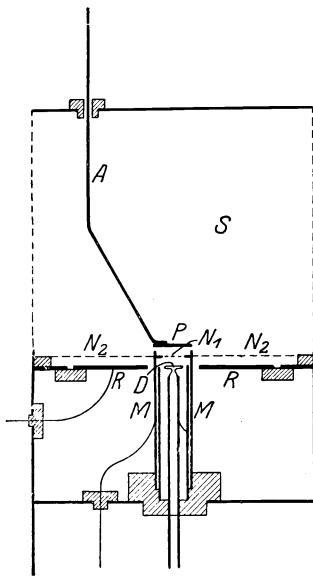


Abb. 2. Anordnung von FRANCK und HERTZ zum Nachweis der Reflexion langsamer Elektronen an Gasmolekülen.

um nachzuweisen, daß die Größenordnung des tatsächlichen Energieverlustes die berechnete nicht übersteigt. Sie beruhen darauf, daß man untersucht, ob der Energieverlust merklich wird, wenn man eine große Häufung der Zusammenstöße zuläßt. FRANCK und HERTZ<sup>1)</sup> benutzten dazu die durch Abb. 3 dargestellte Anordnung.

Die Elektronenquelle ist ein Glühdraht, der im Zentrum einer Metallplatte  $a$  sitzt. Diese läßt sich mittels einer durch einen Schliff bedienten Aufhängung parallel zu sich selbst und zu dem Auffangkäfig  $bc$  verschieben. Der Druck ist so gewählt, daß die durch das Netz in den Auffänger tretenden Elektronen zwischen Netz und Auffangeplatte möglichst keine Zusammenstöße machen. Die Messung besteht in der Aufnahme der Energieverteilung der Elektronen in Abhängigkeit vom Abstand  $a$  bis  $b$ , wobei zwischen  $a$  und  $b$  eine konstante, die Elektronen beschleunigende Spannung gelegt wird.

Auf die Umrechnung der so gemessenen Energieverteilung zwecks Abschätzung der wirklichen Energieverluste gehen wir nicht näher ein. Hier genügt

Eine rechnerische Entzerrung der gemessenen Energieverteilung ergab, daß die Kurve der Energieverteilung derjenigen der Primärelektronen sehr ähnlich ist. Man hat daraus zu schließen, daß der Energieverlust der Elektronen klein ist, verglichen mit der Energie, welche die Elektronen besitzen. Die Genauigkeit reicht jedoch nicht aus, um sicherzustellen, daß der Energieverlust nicht größer sein kann als einige Prozent. Wie nach der Besprechung der in anderen Gasen gewonnenen Resultate ausgeführt wird, genügt dies Resultat nicht zur Entscheidung der Frage, ob hier die Gesetze des elastischen Stoßes gelten.

Es war daher notwendig, genauere Methoden zu benutzen,

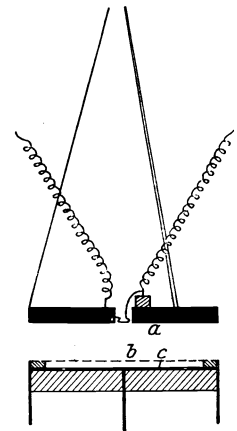


Abb. 3. Anordnung von FRANCK und HERTZ zur Messung des Energieverlustes von Elektronen beim Stoß.

<sup>1)</sup> J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 613. 1913.

das Resultat, daß in unserem Falle im elektrischen Feld viele tausend Stöße stattgefunden haben, ohne daß der Energieverlust merklich wurde.

Erwähnt sei endlich noch, daß J. M. BENADE und K. T. COMPTON<sup>1)</sup> ein Experiment durchgeführt haben, das unter Heranziehung der später zu besprechenden nichtelastischen Stöße die kleinen Energieverluste der Elektronen bei zahlreichen elastischen Zusammenstößen mit He-Atomen direkt sichtbar macht. Eine Berechnung der im Mittel bei jedem Stoß verlorenen Energie setzt naturgemäß die Kenntnis der Anzahl der Zusammenstöße voraus, die ein Elektron im Mittel bei Durchführung des Experiments erleidet, und diese nur auf theoretischem Wege zu bestimmende Anzahl kann nur ziemlich roh berechnet werden. Das Ergebnis der Rechnung liefert jedoch ein Ergebnis, das mit dem oben angegebenen theoretischen Werte  $h$  in befriedigender Übereinstimmung ist.

Betrachten wir ein Molekül statt eines Atoms, so sind die Energien, die nötig sind, um einen Quantensprung in seinem Elektronensystem anzuregen, von gleicher Größenordnung wie bei einem Atom von ähnlichem Bau. Wesentlich kleinere Energien machen jedoch bereits einen Quantensprung der Kernbewegung (Rotation und Schwingung) möglich. Es schien aus theoretischen Gründen besonders lehrreich, festzustellen, ob eine Änderung der Kernschwingung ohne Quantensprung des Elektronensystems auch bei homöopolaren Molekülen durch Elektronenstöße zu erzwingen seien; durch Licht wird ein solcher Quantensprung bekanntlich nicht verursacht.

Experimente, die gleichfalls von FRANCK und HERTZ mit der oben beschriebenen Anordnung ausgeführt und später von BAERWALD<sup>2)</sup> in etwas abgeänderter Form wiederholt sind, schienen zu zeigen, daß z. B. in  $H_2$  die Stöße langsamer Elektronen unelastisch erfolgen. In Rücksicht auf eine damals nicht beachtete Fehlerquelle scheinen diese Versuche aber nicht beweisend<sup>3)</sup>. Die Frage ist hernach von HARRIES<sup>4)</sup> entschieden worden. Da es sich wesentlich um sehr langsame Elektronen und sehr kleine Energieverluste bei den unelastischen Stößen handelt, so besitzt die angewandte Anordnung keine Ähnlichkeit mit denjenigen, die für die Untersuchung größerer, mit Quantensprüngen der Elektronen im Innern eines Moleküls bzw. Atoms verbundener Energieverluste der stoßenden Elektronen benutzt werden und späterhin von uns zu erörtern sind. Aus diesem Grunde mag diese Untersuchung schon hier im Anschluß an die zum Nachweis elastischer Reflexionen ausgeführten Experimente besprochen werden.

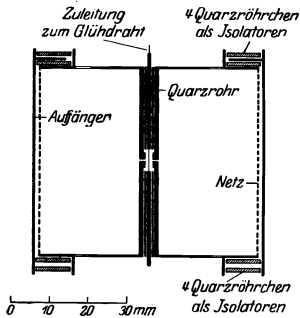


Abb. 4. Untersuchung der Anregung von Schwingungsquanten durch Elektronenstöße.

Es war vor allem zu vermeiden, daß in dem primären Elektronenbündel, solange es noch beschleunigt wird, durch Anlagerung von Elektronen an die elektroaffinen  $H_2$ -Moleküle negative Ionen gebildet wurden. Dieses Ziel wurde zugleich mit einer möglichst einheitlichen Elektronengeschwindigkeit dadurch erreicht, daß die Glühelektrode, ein Wolframdraht, isoliert in der axialen Bohrung eines Kupferrohres brannte; ein enger Schlitz in diesem Rohre ließ nur die Elektronen von einem kurzen Stück des Glühdrahts in den Untersuchungsraum eintreten (Abb. 4). In diesem diffundierten die Elektronen unter zahlreichen Zusammenstößen gegen einen Auffänger, vor dem sich ein Netz zur Messung ihrer Energieverteilung befand. Eine genauere

<sup>1)</sup> J. M. BENADE u. K. T. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 11, S. 184. 1918.

<sup>2)</sup> H. BAERWALD, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 829. 1925.

<sup>3)</sup> Vgl. die Kritik bei J. FRANCK u. P. JORDAN, ds. Handb. Bd. 23, Kap. 7, Ziff. 4.

<sup>4)</sup> W. HARRIES, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 26. 1927.

theoretische Diskussion der Ergebnisse führte auch zu einer Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, daß ein Zusammenstoß unelastisch verläuft; nach HARRIES regen Elektronen von 5,2 Volt Energie im Mittel in  $N_2$  bei 110 Stößen, in CO bei 31 ein Schwingungsquantum an.

c) Energieverluste stoßender Elektronen. Noch wesentlich eindrucksvoller sind die Bestätigungen, welche die BOHRsche Theorie durch die Untersuchung unelastischer, mit Energieverlusten der Elektronen verbundener Zusammenstöße erfahren hat. Diese Energieverluste müssen nach der Theorie stets genau den Energiestufen der getroffenen Atome entsprechen, sofern die Geschwindigkeit der getroffenen Atome klein gegen die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen ist; denn eine Anwendung des Impulssatzes neben dem Energiesatz läßt erkennen, daß auch in diesem Falle nur ein unmerkbar kleiner Bruchteil der Elektronenenergie in kinetische Energie des Atoms umgewandelt wird. Die Schärfe und Bestimmtheit, mit der solche quantenhafte Energieverluste der Elektronen durch die zu besprechenden Methoden in vielen Gasen nachgewiesen sind, gibt einen zwar mittelbaren, aber sehr zuverlässigen neuen Beweis dafür, daß in diesen Gasen die sonstigen Zusammenstöße elastisch erfolgen.

1. Messung von Anregungsspannungen nach FRANCK und HERTZ. Zur Bestimmung der kleinsten Anregungsspannungen von Atomen ohne Elektronenaffinität ist oft die Methode des unelastischen Elektronenstoßes nach FRANCK und HERTZ<sup>1)</sup> benutzt. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Elektronen, die von einer Glühkathode ausgehen (die in der Abbildung mit dem Buchstaben  $D$  bezeichnet wird), werden in einem mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Raum ( $R$ ) beschleunigt und es wird der Bruchteil dieser Elektronen als Funktion der beschleunigenden Spannung gemessen, der nach zahlreichen Zusammenstößen mit den Atomen eine merklich von Null verschiedene kinetische Energie besitzt. Dieser Bruchteil wird bestimmt, indem durch ein kleines Gegenfeld (meist etwa 0,5 Volt), das zwischen dem Netz  $n$  und der mit dem Galvanometer verbundenen Auffangelektrode  $A$  liegt, alle Elektronen mit Geschwindigkeiten zwischen Null und der Gegenspannung am Erreichen der Meßelektrode verhindert werden. Man erhält dann Kurven, die bis zum Einsetzen der unelastischen Stöße einer gewöhnlichen glüh-elektrischen Stromspannungskurve gleichen. Sobald jedoch die kritische Geschwindigkeit der Elektronen erreicht ist, sinkt der Strom jäh ab, um mit weiterwachsender Feldstärke wieder anzusteigen, bis die Elektronen das zweitemal die zur Resonanzlinienanregung nötige Energie gewonnen haben. Da dieses Spiel sich periodisch wiederholt, so bekommt man scharfe Strommaxima im Abstände der Resonanzspannung, ohne durch die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen oder durch Kontaktpotentiale gestört zu werden, denn durch diese Einflüsse wird die Voltscala als Ganzes verschoben, der Abstand der Maxima voneinander jedoch nicht beeinflußt. Als Beispiel sei hier eine von FRANCK und HERTZ in Quecksilberdampf aufgenommene Kurve abgedruckt (Abb. 6).

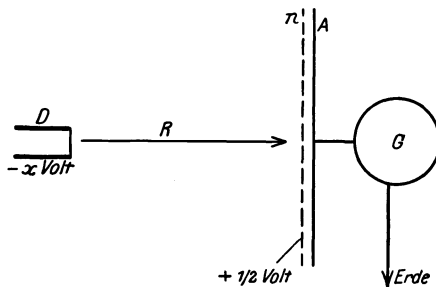


Abb. 5. Messung von Anregungsspannungen nach der Methode des unelastischen Elektronenstoßes.

<sup>1)</sup> J. FRANCK u. G. HERTZ, Ber. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 457. 1914.

Wird bei der Durchführung einer solchen Messung ein kleineres Verhältnis von Druck und Feldstärke gewählt, so können in den Stromspannungskurven auch höhere Anregungen erkannt werden<sup>1)</sup>. Es werden dann nämlich weniger Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen stattfinden, als nötig wäre, um dafür zu sorgen, daß jedes Elektron mit einer Energie größer als die erste Anregungsstufe einen unelastischen Stoß erleidet, bevor es eine zu einer höheren Anregung hinreichende Energie gewinnt.

Durch eine Verfeinerung der FRANCK-HERTZSchen Methode können eng benachbarte Anregungsstufen aufgelöst und auch seltenere Übergänge sowie die höheren Anregungsstufen nachgewiesen werden. Man erteilt dazu den vom Glühdraht emittierten Elektronen ihre Beschleunigung auf einem Wege, der so kurz ist, daß ein Teil der Elektronen keine oder wenige Zusammenstöße auf ihm erfährt. Erst nachdem die Elektronen angenähert die gewünschte Geschwindigkeit haben, läßt man sie durch

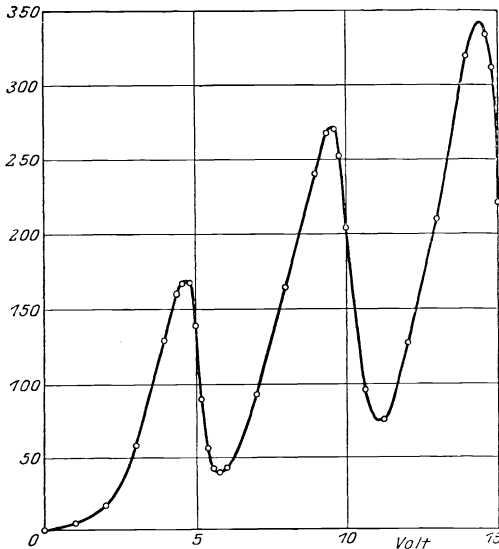


Abb. 6. Anregungsspannungen in Quecksilberdampf.

ein Netz in einen Raum eintreten, indem sie unter schwacher Weiterbeschleunigung sehr viele Zusammenstöße mit den Atomen oder Molekülen erleiden. Nachdem die Elektronen den Stoßraum durch ein zweites Netz verlassen haben, bestimmt man wieder den Bruchteil, der eine von Null verschiedene kinetische Energie besitzt. Man verbindet auf diese Weise den Vorteil eines großen Wertes von Druck dividiert durch Feldstärke für das letzte Stück des Beschleunigungsweges der Elektronen mit der Möglichkeit, höhere Voltgeschwindigkeiten zu erreichen, da beim Weiteranstieg der Spannung die kritischen Voltwerte für die niedrigen Quantensprünge in ein Gebiet rücken, in dem der Wert Druck durch Feld-

stärke klein ist. In der Tat zeigen Messungen, die auf diese Weise ausgeführt sind, neben den starken Maximis, die der Anregung der Resonanzlinien entsprechen, noch weitere schwache Maxima, die den Übergang der Atome in einen höheren Anregungszustand anzeigen. Im Falle des Quecksilbers sind dabei unter anderen die Übergänge  $1^1S-2^3P_2$  und  $1^1S-2^3P_0$  gefunden worden<sup>2)</sup>, die optisch unter normalen Bedingungen nicht beobachtbar sein können („Verbotene“ Übergänge).

2. LENARDSches Verfahren. Eine andere Methode zur Bestimmung von Anregungsspannungen schließt sich an das Verfahren an, mit welchem LENARD<sup>3)</sup> die erste direkte Messung einer Ionisierungsspannung durchgeführt hat. Das allgemeine Prinzip der LENARDSchen Methode ist, daß man Elektronen bestimmter Geschwindigkeit durch ein Netz in einen Raum eintreten läßt, in welchem sie mit den zu untersuchenden Atomen oder Molekülen zusammenstoßen. Durch Anbringung eines starken elektrischen Gegenfeldes werden die Elektronen in diesem Raume gehindert, die dem Netz gegenüberstehende Auffangelektrode zu

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. E. EINSPORN, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 208. 1921.

<sup>2)</sup> J. FRANCK u. E. EINSPORN, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 18. 1920.

<sup>3)</sup> P. LENARD, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 149. 1902.

erreichen. Das Galvanometer, das mit dieser Elektrode verbunden ist, bleibt also stromlos, bis die Energie der stoßenden Elektronen in der Nähe des Netzes so groß geworden ist, daß die getroffenen Atome ionisiert werden. Das die Elektronen abbremsende Feld (Abb. 7) beschleunigt die gebildeten positiven Ionen und zieht sie auf die Sammelelektrode. Von diesem Voltwerte an wird also ein positiver Strom vom Galvanometer angezeigt.

Die Möglichkeit, mit dieser Anordnung auch Anregungsspannungen zu messen, beruht darauf, daß man einen solchen Sekundärstrom nicht nur erst beim Einsetzen der Ionisierung erhält, sondern auch schon dann, wenn eine Anregung der Atome stattfindet, die zu einer ultravioletten Lichtemission führt. Dieses bewirkt einen lichtelektrischen Effekt an der Sammelelektrode, der einen Sekundärstrom von gleichem Vorzeichen veranlaßt.

In der LENARDSchen Anordnung machen sich also Ionisierungen einerseits und zu ultravioletter Emission führende Anregungen andererseits in derselben Weise bemerkbar.

Die Leistungsfähigkeit der Methode kann durch verschiedene Abänderungen erhöht werden. Eine oft benutzte Änderung<sup>1)</sup> besteht in der Einfügung eines zweiten Netzes dicht vor der Sammelelektrode mit folgender Schaltung: Zwischen dem Glühdraht und dem ersten Netz wird den Elektronen ihre Geschwindigkeit gegeben. Zwischen den beiden Netzen stoßen sie mit den Atomen zusammen, während ihre Geschwindigkeit meist durch ein schwaches elektrisches Feld wenig weitergesteigert wird. Zwischen dem zweiten Netz und dem Auffänger liegt die starke Spannung, welche die Primärelektronen wieder zurückwirft. Beobachtet wird, wie in der alten Schaltung, das Auftreten eines positiven Stromes von dem Voltwert an, bei dem zuerst Lichtanregung stattfindet. Beim Eintreten der Ionisation wird der gemessene Sekundärstrom sehr verstärkt. Den Teil der Stromkurve, der unterhalb dieses Voltwertes liegt, nennt man die lichtelektrische Kurve. Man erreicht durch Einführung des getrennten Stoßraumes eine viel bessere Ausnutzung der Elektronenstöße, so daß man auch schwache Effekte gut nachweisen kann. So erhält man bei Untersuchung der lichtelektrischen Kurve Ströme als Funktion der Geschwindigkeit der Primärelektronen, die von der ersten Anregungsspannung an jedesmal dann einen verstärkten Anstieg, also einen Knick zeigen, wenn ein neuer Quantensprung angeregt wird.

Abb. 8 zeigt eine lichtelektrische Kurve, die im Quecksilberdampf von FRANCK und EINSPORN<sup>2)</sup> erhalten wurde. Um das plötzliche Einsetzen des Stromes bei 4,68 Volt deutlicher sichtbar zu machen, ist in der mit *I* bezeichneten Kurve die Nulllinie ein Stück über der Abzissenachse gezeichnet. Die Kurven *II* sind die Anschlußkurven am Ende von *I*. Man sieht, daß mit wachsender Spannung immer weitere Knicke auftauchen. Sie entsprechen den Folgerungen, die aus dem bekannten Termschema des Hg durch Anwendung der  $h\nu$ -Bedingung

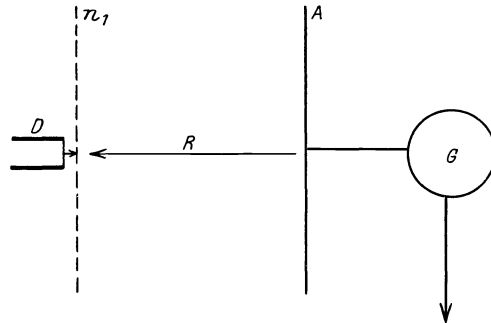


Abb. 7. LENARDS Methode zur Messung von Ionisierungsspannungen.

<sup>1)</sup> F. HORTON u. A. DAVIES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 95, S. 408. 1919; J. FRANCK u. P. KNIPPING, Phys. ZS. Bd. 20, S. 481. 1919; P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, Phys. Rev. Bd. 15, S. 321. 1920.

<sup>2)</sup> J. FRANCK u. E. EINSPORN, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 18. 1920.

zu ziehen sind; auf ihre genauere Erörterung soll jedoch hier verzichtet werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß der 4,7-Volt-Knick, da die mit 4,7 Volt Energieaufwand in den  $2^3P_0$ -Zustand gehobenen Atome nicht strahlen können, nur

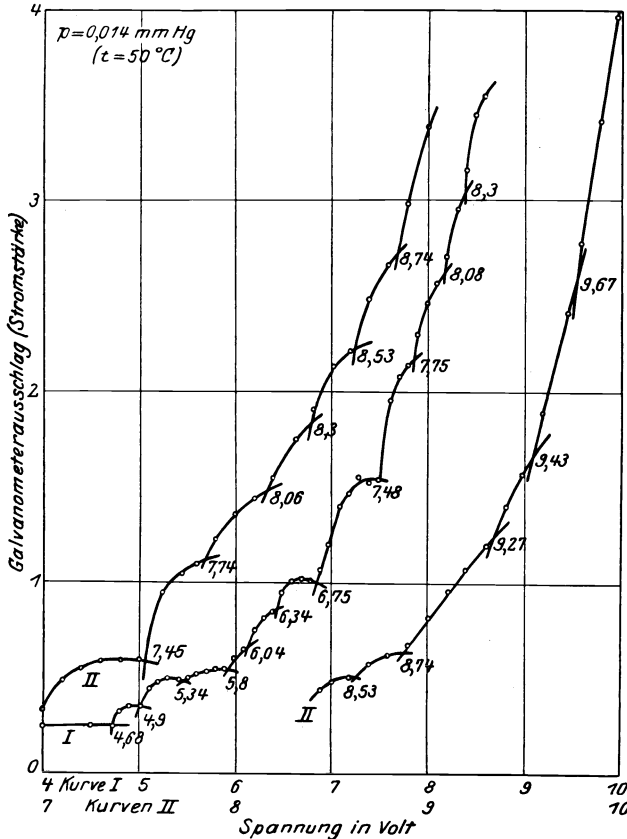


Abb. 8. Lichtelektrische Kurve in Quecksilberdampf nach FRANCK und EINSORN.

Elektronen jetzt den Auffänger und laden ihn negativ auf. Bei der Spannung, bei der Ionisation eintritt, kehrt der Strom seine Richtung um und geht zu positiven

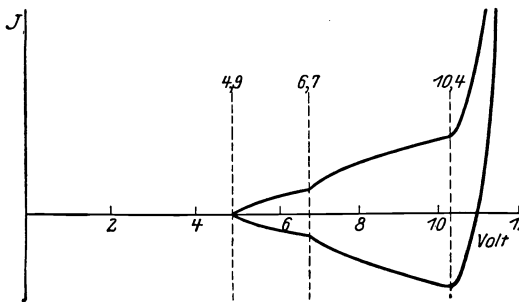


Abb. 9. Anregungen und Ionisierung im Quecksilberdampf.

durch sekundäre Wirkungen bemerkbar wird. Dasselbe gilt für den  $2^3P_2$ -Zustand bei 5,43 Volt.

3. Unterscheidung von Anregung und Ionisierung in der LENARDSCHEN Anordnung. DAVIS und GOUCHER<sup>1)</sup> haben als erste eine sichere Unterscheidung zwischen Anregung und Ionisierung in der LENARDSCHEN Anordnung durchgeführt, indem sie gleichfalls ein zweites Netz dicht vor der Sammelelektrode einführten, aber so schalteten, daß das starke, die Primärelektronen zurückwerfende Feld zwischen den beiden Netzen lag; zwischen das zweite Netz und die Sammelelektrode legten sie ein schwaches Feld derart, daß die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen zum Auffänger zurückgezogen werden; dagegen erreichen die am Netz ausgelösten Elek-

tronen jetzt den Auffänger und laden ihn negativ auf. Bei der Spannung, bei der Ionisation eintritt, kehrt der Strom seine Richtung um und geht zu positiven Werten über. Die Kurve Abb. 9 zeigt die Ergebnisse von DAVIS und GOUCHER in Hg-Dampf, welche damals den Beweis erbrachten, daß — wie es die damals noch junge BOHRsche Theorie verlangte, und im Gegensatz zu früheren Ansichten — im Hg wirklich bei 4,9 Volt nur Strahlung und erst bei 10,4 Volt Ionisation eintritt.

Von anderen Verfahren zur Unterscheidung von Anregung und Ionisierung in der LENARDSCHEN

<sup>1)</sup> B. DAVIS u. F. S. GOUCHER, Phys. Rev. Bd. 10, S. 101. 1917.



Anordnung sei hier nur noch ein besonders einfaches, von OLMSTEAD<sup>1)</sup> und MACKAY<sup>2)</sup> beschriebenes erwähnt. Als Auffangelektrode wird, je nach Bedarf, entweder eine Platte oder ein Draht gewählt; lichtelektrisch ist nur die erstere merklich empfindlich, während für den Strom der positiven Ionen die Größe der Oberfläche keine Rolle spielt.

4. Methoden von G. HERTZ<sup>3)</sup>. Unter Übergangung mannigfacher Methoden, die zur Bestimmung kritischer Potentiale angewandt worden sind und die teils Abwandlungen der schon besprochenen älteren Methoden darstellen, teils auch etwas andere Tatsachen benutzen, wenden wir uns sogleich zur Besprechung der modernen HERTZschen Methoden.

α) Anregungsspannungen. Statt wie bisher die Zahl der Elektronen zu messen, deren Geschwindigkeit einen von Null wesentlich verschiedenen Wert hat, mißt HERTZ gerade die Zahl derjenigen Elektronen in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung, deren Geschwindigkeit fast gleich Null ist. Solche Elektronen sind offenbar nur dann vorhanden, wenn die Primärgeschwindigkeit gerade einem der kritischen Voltwerte entspricht. Abb. 10 zeigt ein Schema der verwendeten Anordnung. Die Elektronen werden zwischen dem Glühdraht  $G$  und dem Netz  $N_1$  beschleunigt und erleiden Zusammenstöße mit den Gasatomen im feldfreien Innenraum des Käfigs  $R$ . Sie diffundieren dann durch das zylindrische Netz  $N_2$  in den Raum zwischen  $N_2$  und der zylindrischen Auffangplatte  $P$ . Für jede Beschleunigungsspannung werden zwei Stromwerte gemessen. Bei dem einen liegt zwischen  $P$  und  $N_2$  kein Feld; beim zweiten eine Gegenspannung von 0,2 Volt. Differenz beider Stromwerte, dividiert durch den Gesamtstrom, ergibt den Prozentsatz der Elektronen, die bei der betreffenden Beschleunigungsspannung mit sehr kleiner Geschwindigkeit durch  $N_2$  hindurchtreten; er muß jedesmal ein Maximum zeigen, sobald unter dem Einfluß der Beschleunigungsspannung die Geschwindigkeit der Elektronen einen kritischen Wert überschreitet.

Abb. 11 zeigt eine von HERTZ in einem Ne-He-Gemisch erhaltene Kurve. Die beiden ersten Maxima bedeuten Anregungen des Ne (16,65 und 18,45 Volt). Die beiden letzten gehören zum Helium und dienen als Eichmarken.

β) Ionisierungsspannungen. Das Verfahren beruht auf Raumladungseffekten. Es besteht darin, daß Elektronen, denen in üblicher Weise eine definierte Geschwindigkeit gegeben ist, durch ein Netz in einen Raum hineinschießen, in dem wiederum ein Glühdraht sich befindet. Zwischen diesem Glühdraht und dem Netz findet sich ein konstantes schwaches Feld, das die hineingeschossenen Elektronen verzögert. Die Zahl der Elektronen, die nach dem Eintritt durch das

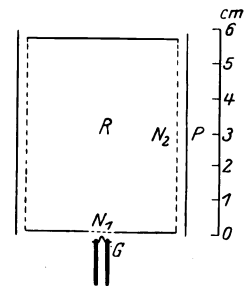


Abb. 10. Anordnung von HERTZ zur genauen Festlegung von Anregungsspannungen.

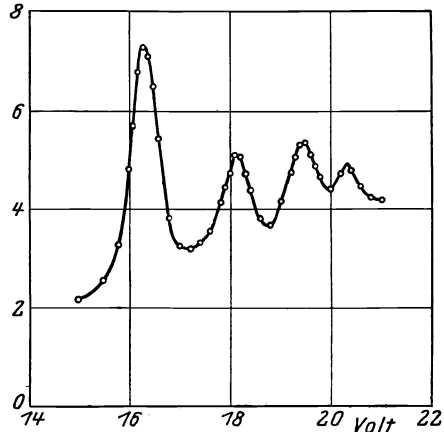


Abb. 11. Anregungsspannungen in einem Neon-Heliumgemisch nach HERTZ.

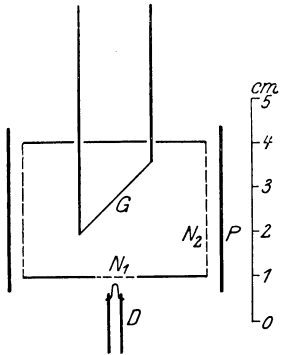
<sup>1)</sup> P. S. OLMSTEAD, Phys. Rev. Bd. 20, S. 613. 1922.

<sup>2)</sup> C. A. MACKAY, Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923.

<sup>3)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 307. 1923.

Netz auf den dünnen Glühdraht kommt, ist klein gegenüber dem eigenen konstanten Elektronenverlust des Drahtes. Sobald aber die Geschwindigkeit der hineingeschossenen Elektronen genügt, um die Gasatome zu ionisieren, so bricht wieder die Raumladung zusammen und der Elektronenverlust steigt sehr stark an. Die Voltkala wird von HERTZ durch Bezug auf die erste Anregungsstufe als Eichpunkt korrigiert; es kann nämlich bei geeigneter Anordnung die hier geschilderte Messung der Ionisierungsspannung und die oben erläuterte HERTZsche Bestimmung von Anregungsspannungen im gleichen Apparat ausgeführt werden. Abb. 12 zeigt das Schema der Apparatur von HERTZ, mit der hintereinander Anregung und Ionisation untersucht werden können. Im ersten Falle wird der Glühdraht  $G$  nicht benutzt und mit dem Netzkasten verbunden. Im zweiten Falle wird  $P$  mit dem Netzkasten verbunden und der Elektronenverlust von  $G$  gemessen. Abb. 13 gibt ein Beispiel des scharfen Einsetzens der Ionisation in Neon. Das Kurvenstück bei 16,65 Volt zeigt den Quantensprung, der als Eichwert benutzt wurde.

Abb. 12. Anordnung von HERTZ zur Bestimmung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen.



H. BARTELS<sup>1)</sup> hat neuerdings eine Anordnung angegeben, welche auch für die Bestimmung der Ionisierungsspannung die Tatsache ausnutzt, daß unmittelbar über der Ionisierungsspannung Elektronen von fast verschwindender Energie gebildet werden, was bei weiterer Spannungssteigerung höchstens noch in

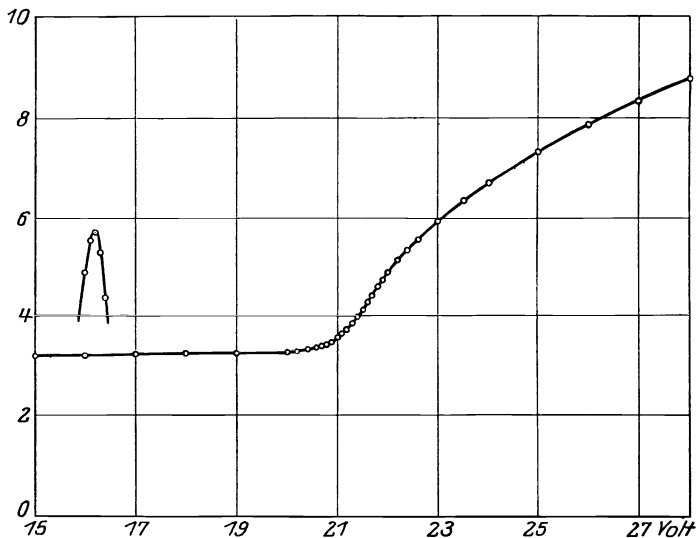


Abb. 13. Beispiel für das Einsetzen der Ionisation in Neon.

sehr geringem Maße der Fall sein wird. Bei Anwendung dieser Methode auf Argon erhielten BARTELS und GLIWITZKY<sup>2)</sup> sehr befriedigende Ergebnisse.

d) Spektroskopische Beobachtung bei Elektronenstoßanregung. Bei den in der vorigen Ziffer besprochenen Methoden wurde das Auftreten von

<sup>1)</sup> H. BARTELS, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 61. 1927.

<sup>2)</sup> H. BARTELS u. W. GLIWITZKY, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 68. 1927.

Strahlung, wenn überhaupt, nur mittelbar an dem dadurch bewirkten Photoeffekt erkannt. Befriedigender ist es natürlich, wenn es gelingt, die durch die Elektronenstöße angeregte Strahlung unmittelbar spektroskopisch zu beobachten. Notwendig ist die Durchführung solcher Beobachtungen, wenn man nicht nur die allgemeine Aussage der BOHRschen Theorie bestätigen will, daß die atomaren Strahlungsprozesse mit Quantensprüngen verknüpft sind, sondern auch die weitergehenden Behauptungen zu prüfen wünscht, daß mit jedem einzelnen Quantensprung nur ein monochromatischer, der  $h\nu$ -Bedingung genügender Strahlungsprozeß einhergehen kann. Die Messungen der Energiedifferenzen verschiedener Zustände, wie sie in c) geschildert wurden, ermöglichten zwar dadurch eine Prüfung der  $h\nu$ -Bedingung, daß die gemessenen Energiedifferenzen mit den anderweitig optisch bekannten Frequenzen des Spektrums verglichen wurden; aber erst die nunmehr zu besprechenden Beobachtungen liefern den Nachweis, daß wirklich die Emission einer Spektrallinie der Frequenz  $\nu$  abhängig ist von dem Vorhandensein von Atomen im oberen Zustande einer Energiestufe  $h\nu$ .

Die erste optische Beobachtung einer Spektrallinie bei genau definierter Anregungsspannung ergab die Untersuchungsmethode von FRANCK und HERTZ<sup>1)</sup>, die in c) besprochen ist. Sie bestand darin, daß spektroskopisch das Auftreten der Linie 2537 Å des Quecksilbers festgestellt wurde, sobald unter den dort geschilderten Bedingungen der unelastische Zusammenstoß von 4,9-Volt-Elektronen mit Hg-Atomen einsetzt. Dieses Verfahren ist zur Beobachtung von Resonanzlinien einer großen Zahl von einatomigen Gasen mit niedriger Anregungsspannung benutzt worden. Abb. 14 bringt als Beispiel im

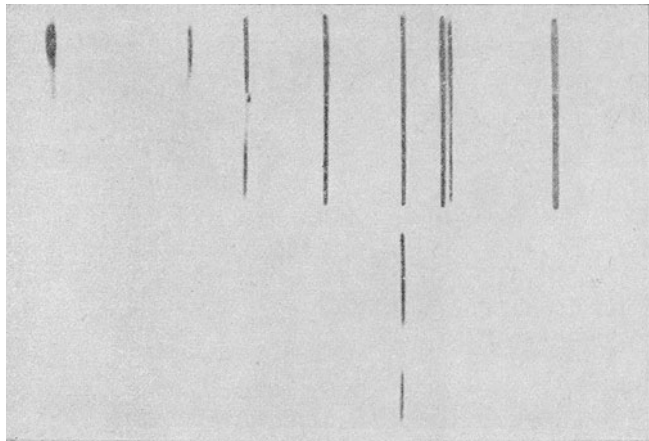


Abb. 14. Resonanzlinie und Bogenspektrum des Ca.

Spektrogramm eine Aufnahme der Resonanzlinie des Ca, die bei 1,88 Volt angeregt wird (nach MOHLER). Darunter gedruckt ist das Bogenspektrum des Ca.

Offenbar wäre es für viele experimentelle Zwecke von großem Wert, wenn man derartige, nur eine Linie enthaltende Spektren in größerer Intensität herstellen könnte, statt, wenn man mit monochromatischem Licht zu arbeiten wünscht, dieses erst mühsam durch allerlei umständliche Hilfsmittel aus der Strahlung einer nichtmonochromatischen Lichtquelle aussondern zu müssen. Die Herstellung einer monochromatischen Lampe nach dem Schema der soeben besprochenen Versuche wird jedoch behindert durch Raumladungseffekte: Bei den kleinen in Betracht kommenden Spannungen ist auch die Stärke des Sättigungsstromes so gering, daß eine größere Intensität des Lichtes nicht zu erzielen ist.

<sup>1)</sup> J. FRANCK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 512. 1914.

Bei der Untersuchung der Anregungsspannungen höherer Serienglieder sind verschiedene Hilfsmittel verwandt, um die Intensität zu vergrößern. Z. B. haben FOOTE, MEGGERS und MOHLER<sup>1)</sup> die Glühkathode sehr nahe an das positiv geladene Netz (bzw. eine statt dessen benutzte Drahtspirale) herangebracht, um trotz der geringen anzuwendenden Spannungsdifferenz eine hohe Feldstärke und hinreichende Intensität des Elektronenstroms zu erreichen. Jenseits des Netzes finden die Anregungen oder Ionisierungen wieder in einem Raume zwischen Elektroden gleichen Potentials statt.

Auch diese Beobachtungen werden sehr behindert durch die Raumladungseffekte. Diese bewirken, daß in dem „feldfreien“ Raume zwischen dem positiven Netz und der Anodenplatte durchaus nicht gleichmäßig das gemeinsame Potential dieser beiden Elektroden herrscht. Vielmehr ist der größte Teil dieses Raumes wegen der negativen Raumladung auf einem tieferen Potential, welches erst dicht vor der Anodenplatte bis zu deren Potential anwächst<sup>2)</sup>. Es werden sich deshalb ähnliche Verhältnisse ergeben, wie sie ohne Störung durch Raumladungen entstehen würden, wenn das angelegte beschleunigende Feld nicht auf den engen Raum zwischen Kathode und positivem Netz zusammengedrängt, sondern auf einen weiteren Bereich auseinandergezogen wäre. Es ist daher verständlich, daß im größten Teile des Raumes zwischen dem positiven Netz und der Anodenplatte z. B. bei Alkali- und Erdalkalidämpfen nur die Resonanzlinien ( $1^2S - 2^2P_1$ , bzw.  $1^1S - 2^1P$ ,  $1^1S - 2^3P_1$ ) unterhalb der Ionisierungsspannung erscheinen („Einlinienspektrum“ bzw. „Zweilinienspektrum“ nach der Bezeichnungswaise amerikanischer Verfasser), und daß die höheren Serienglieder noch nicht bei denjenigen angelegten Spannungen auftreten, bei denen man sie theoretisch erwarten würde. Erst bei der Ionisierungsspannung, wenn die Raumladung neutralisiert wird, tritt plötzlich das ganze Spektrum in Erscheinung. Diese Verhältnisse haben zu der eine Zeitlang von vielen Seiten vertretenen Meinung geführt, daß — im Gegensatz zu den Forderungen der BOHRschen Theorie und den Resultaten der Untersuchung des Sekundärstroms — nur die Resonanzlinien durch Elektronen einer Geschwindigkeit unterhalb der Ionisierungsenergie angeregt werden können, während das gesamte Bogenspektrum nur durch Wiedervereinigung zustande kommen sollte.

Der Einfluß der Raumladungen wurde erkannt von HERTZ<sup>3)</sup>, ELDRIDGE<sup>4)</sup> und HUGHES und HAGENOW<sup>5)</sup>, welche höhere Serienglieder von den zugehörigen Spannungen an feststellen konnten. ELDRIDGE beobachtete das nahe an der Anodenplatte erzeugte Spektrum. Dort erreichen diejenigen Elektronen, welche vorher keinen unelastischen Zusammenstoß erlitten haben, nach dem oben Ausgeführten wirklich die der angelegten Spannung (mit Korrekturen) entsprechende Geschwindigkeit, so daß auch die höheren Serienglieder schrittweise angeregt werden. HERTZ sowie HUGHES und HAGENOW vermieden die störenden Raumladungen durch Benutzung sehr geringer Stromdichten. Bei HERTZ wurde die Stromstärke niemals höher als 0,1 mA gewählt und durch lange Exposition der photographischen Platten die Kleinheit der erzeugten Lichtintensität ausgeglichen. HUGHES und HAGENOW erreichten durch Wahl einer sehr großen Kathode (10 cm langer Zylinder) Stromstärken bis 1 mA bei geringer Stromdichte.

<sup>1)</sup> P. D. FOOTE, W. F. MEGGERS u. F. L. MOHLER, Phil. Mag. Bd. 42, S. 1002. 1921; Bd. 43, S. 659. 1922; Astrophys. Journ. Bd. 55, S. 145. 1922.

<sup>2)</sup> Natürlich muß das gleiche auch unmittelbar an den Drähten des positiven Netzes stattfinden.

<sup>3)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 18. 1924; vgl. auch G. HERTZ u. J. C. SCHARP DE VISSER, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 470. 1925.

<sup>4)</sup> J. A. ELDRIDGE, Phys. Rev. Bd. 23, S. 685. 1924.

<sup>5)</sup> A. L. HUGHES u. C. F. HAGENOW, Phys. Rev. Bd. 24, S. 229. 1924.

HERTZ hat einen besonderen Kunstgriff angewandt, durch den die Ergebnisse noch wesentlich verbessert werden. Er setzte dem untersuchten Gase in geringer Menge ein Gas hinzu, dessen Ionisierungsspannung unterhalb des untersuchten Spannungsbereichs liegt; man erhält dann einige positive Ionen im Gase, welche die Raumladung weitgehend kompensieren.

Von den schönen und sauberen Ergebnissen, die HERTZ auf diese Weise erzielte, gibt Abb. 15 ein Beispiel. Bei der kleineren angelegten Spannung treten nur solche Linien auf, deren theoretische Anregungsspannungen (vgl. die eingeklammerten Zahlen an den Linien) kleiner als 8 Volt sind. Die bei der größeren Spannung hinzugekommenen Linien besitzen sämtlich eine Anregungsspannung im Intervall von 8,8 bis 9,8 Volt. Man wird, nachdem die Methode der spektroskopischen Beobachtung bei Elektronenstoßanregung zu dieser Vollkommenheit entwickelt ist, bei künftigen Untersuchungen (wofür besonders Molekülspektren in Betracht kommen werden; vgl. Ziff. 3) dieser Methode in den meisten Fällen den Vorzug geben; naturgemäß sind bei der Untersuchung noch nicht analysierter Spektren die so zu gewinnenden Ergebnisse durch ihre größere Vollständigkeit und Bestimmtheit wesentlich wertvoller, als rein energetische Messungen.

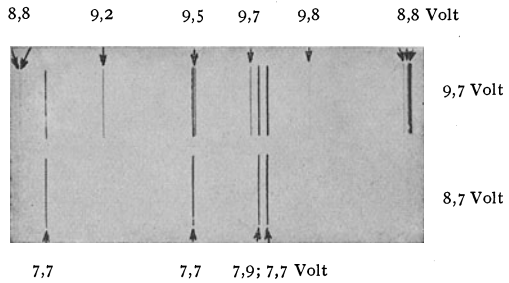


Abb. 15. Stufenweise Anregung des Hg-Spektrums.

e) Untersuchung der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen. Die unter c besprochenen Verfahren zur Messung von Ionisierungsspannungen geben keine Auskunft über die Natur der bei den gefundenen Potentialen eintretenden Ionisierungen; über diese können in manchen Fällen in der Tat Zweifel bestehen. Bei einzelnen Atomen wird das häufig der Fall sein, sobald man von der Untersuchung der kleinsten Ionisierungsspannung zu höheren Ionisierungsprozessen übergeht; es kann dann zweifelhaft werden, ob es sich um gleichzeitige Ablösung zweier äußerer Elektronen des Atoms in einem Elementarakt handelt, oder um die Losreißung eines einzigen Elektrons aus einer fester gebundenen Elektronenschale des Atoms; oder endlich um die nochmalige Ionisierung eines schon vorher ionisierten Atoms. Allerdings sind bislang nur wenige solcher höherer Ionisierungen [schwere Edelgase<sup>1)</sup>; Alkalien<sup>2)</sup>] untersucht. Noch wesentlich mannigfaltiger werden die verschiedenen Möglichkeiten von Ionisierungen, wenn wir uns den Molekülen zuwenden, bei denen Dissoziationsprozesse sich mit den Ionisierungen verbinden können; und für eine eindeutige Zuordnung verschiedener gemessener Potentiale zu den in Betracht kommenden Ionisierungs- und Dissoziationsprozessen werden die nach den bisher geschilderten Methoden zu erhaltenden Ergebnisse oft nicht ausreichend sein. Doch ist eine solche eindeutige Zuordnung natürlich unentbehrlich, wenn man aus den gefundenen Potentialen Schlüsse für die Deutung der Spektren ziehen will.

Man hat für die Beurteilung der Natur einer gefundenen Ionisierungsstufe offenbar eine wichtige Unterlage gewonnen, wenn es gelingt, das Verhältnis  $e/m$  für die gebildeten Ionen zu bestimmen. Die Grundidee einer hierzu geeigneten Anordnung ist von verschiedenen Autoren unabhängig gefaßt und in die

<sup>1)</sup> Vgl. die Angaben S. 485, Fußnote 8 und 9.

<sup>2)</sup> P. D. FOOTE u. F. L. MOHLER, Bur. of Stand. Nr. 425, Dezember 1921; F. L. MOHLER, Bur. of Stand. Bd. 20, S. 121. 1925.

Wirklichkeit übersetzt worden. Die erste Veröffentlichung der Methode und wichtige Resultate verdankt man SMYTH<sup>1)</sup>. Da die verschiedenen benutzten Apparaturen sich kaum unterscheiden, so genügt es, die neueste SMYTH'sche Apparatur abzubilden und zu erläutern (Abb. 16). Die vom Glühdraht  $F$  kommenden Elektronen werden im Raum  $R_1$  beschleunigt, treten durch ein Netz in den Stoßraum  $R_2$ , wo sie Ionen bilden und zum Teil abgebremst werden, während ein Teil der gebildeten Ionen durch Spalte in die Räume  $R_3$ ,  $R_4$  und schließlich in  $R_5$  eintreten. Diese erhalten ihre Beschleunigung in  $R_2$  und  $R_3$ , wobei die Potentialsumme  $V_2 + V_3 > V_1$  ist. Der Ionenstrahl, der aus  $S_3$  austritt, wird durch ein homogenes magnetisches Feld zu einem Kreis gebogen und es wird der Anteil gemessen, der als Funktion der Beschleunigungsspannung durch den Schlitz  $S_4$  in den Faradaykäfig  $P$  eintritt. Die erhaltenen Kurven ergeben dann ohne weiteres den Wert von  $e/m$  für die durch den Elektronenstoß gebildeten Ionen. Die zu überwindenden Schwierigkeiten bestehen darin, daß im Raum  $R_2$  ein genügend hoher Druck herrschen muß, um genügend positive Ionen zu erzeugen, daß dagegen in  $R_3$  und gewiß in  $R_4$  und  $R_5$  keine Zusammenstöße mehr stattfinden dürfen. Mindestens ein großer Teil der durch die Schlitze  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  hindurchgehenden Ionen muß eine freie Weglänge haben, die größer ist, als der Abstand  $S_2$ ,  $S_3$  plus dem Halbkreis, der durch  $S_3$  und  $S_4$  geht. Durch

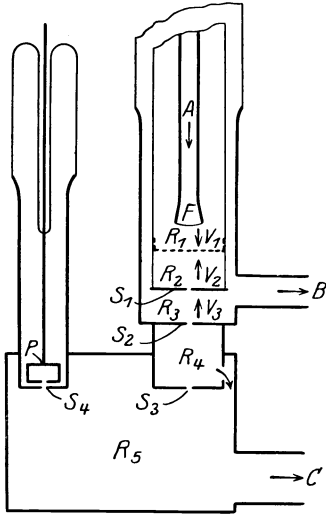


Abb. 16. Anordnung von SMYTH zur Messung von  $e/m$  an den durch Elektronenstoß gebildeten Ionen.

die in der Abbildung angedeuteten weiten Pumpenrohre  $B$  und  $C$  und Verwendung enger Spalte wird das unter Benutzung der modernen Pumptechnik erreicht. Das zu untersuchende Gas strömt bei  $A$  ein. Bei Verwendung von Dämpfen (z. B. Hg-Dampf oder Salzdämpfen) tritt an der Stelle der durch geeignete Pumptechnik erreichten Druckverteilung die Anwendung verschiedener Temperaturen in den verschiedenen Räumen.

Es muß aber betont werden, daß auch bei diesen Experimenten sehr große Vorsicht in der Beurteilung der Ergebnisse anzuwenden ist, und daß verschiedene zum Teil sehr merkwürdige sekundäre Effekte eine wesentliche und oft unerwartete Rolle spielen können. Zur Erläuterung dieser Verhältnisse mögen z. B. die in Abb. 17 beschriebenen Ergebnisse von SMYTH in  $H_2$  besprochen werden. Man sieht, daß bei niedrigen Drucken durch Primärelektronen von 25 Volt nur Wasserstoffmolekülionen erzeugt werden (Kurve  $A$ ). Bei höherem Druck erleiden die einmal gebildeten Ionen in  $R_2$  und evtl. auch noch in  $R_3$  Zusammenstöße, was die Maxima verwischt erscheinen und Ionen von anderem  $e/m$  auftreten läßt (Kurve  $B$ ). Auf diese Weise hat sich ergeben, daß  $H^+$  und  $H_3^+$  erst sekundär bei Zusammenstößen gebildet wird. Durch Aufnahme der Kurvenzüge bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen läßt sich auch der Voltwert für die betreffende Ionisierungsspannung angenähert festlegen. In der abgebildeten Kurve treten aber bei höherem Druck auch solche Maxima auf, die einem  $e/m$  für scheinbar doppelt und dreifach positiv geladene Wasserstoffatome entsprechen. Offensichtlich liegen hier sekundäre Effekte vor. SMYTH hat gezeigt, daß die Resultate durch die Annahme erklärt werden können, daß die betreffenden Maxima durch

<sup>1)</sup> H. D. SMYTH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 283. 1922; Bd. 104, S. 121. 1923.

einfach geladene Ionen hervorgerufen werden, die als  $H_2^+$  oder  $H_3^+$ -Ionen beschleunigt sind und durch einen Zusammenstoß, bei dem aber ihre Geschwindigkeit sich nicht ändern darf, dissoziiert worden sind<sup>1)</sup>.

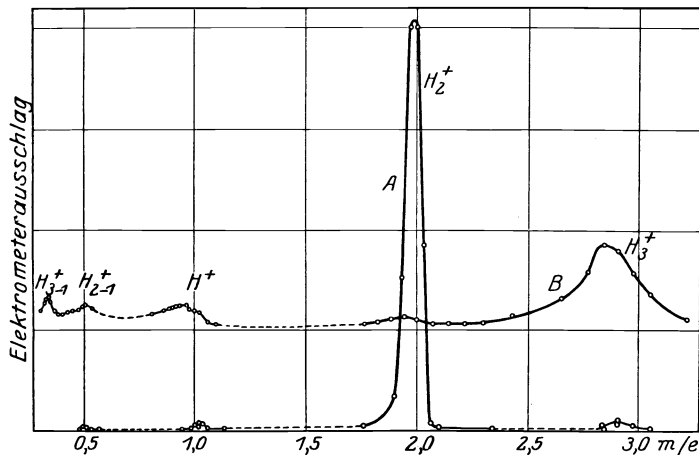


Abb. 17. Nachweis der Bildung von Wasserstoffmolekülionen durch Elektronenstoß.

**3. Ergebnisse der Elektronenstoßmethoden.** Wir wollen endlich den nach den geschilderten Methoden gewonnenen Ergebnissen einige Worte widmen. Wie früher ausgeführt, verfolgen diese Experimente ein zweifaches Ziel, nämlich einerseits die Prüfung und Rechtfertigung der allgemeinen Annahmen der BOHRschen Theorie über die Verknüpfung von Energiestufen und Strahlungsprozessen, und andererseits die Gewinnung von Unterlagen zur Aufklärung spezieller, noch unanalysierter Spektren. Für das erste Ziel kommen naturgemäß in erster Linie Untersuchungen an spektroskopisch gut bekannten Atomen in Betracht. Zur Kennzeichnung der so gewonnenen Ergebnisse mag es genügen, zu sagen, daß bei zahlreichen speziellen Atomen und an noch zahlreicheren speziellen kritischen Potentialen die BOHRschen Hypothesen bestätigt worden sind, und daß niemals die Ergebnisse mit hinreichender Vermeidung aller Fehlerquellen durchgeführter Untersuchungen Widersprüche gegen die Theorie geliefert haben. Nähere Einzelheiten sollen hier nur bezüglich derjenigen Arbeiten gebracht werden, die sich auf das zweite Ziel richteten, die also der spektroskopischen Untersuchung vorangingen bzw. sie unterstützten; auch dafür sollen jedoch lediglich einige Beispiele vorgeführt werden.

1. Helium. Hier ist vor allem das Helium zu nennen, dessen Spektralstruktur durch FRANCK und KNIPPING an Hand der Elektronenstoßversuche aufgeklärt worden ist<sup>2)</sup>. Wie seit langem bekannt ist, zeigt das He im optischen Spektralgebiet zwei verschiedene, nicht miteinander kombinierende Spektren, die als Ortho-

<sup>1)</sup> Vgl. ferner H. KALLMANN u. M. A. BREDIG, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 736. 1925; Bd. 43, S. 16. 1927, wo diese Annahme weiter gestützt wird.

<sup>2)</sup> J. FRANCK u. P. KNIPPING, Phys. ZS. Bd. 20, S. 484. 1919; ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 320. 1920; vgl. ferner J. FRANCK u. F. REICHE, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 154. 1920. J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 155. 1922. Elektronenstoßmessungen an He auch von F. HORTON u. A. C. DAVIES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 95, S. 408. 1919 und K. T. COMPTON, Phil. Mag. Bd. 40, S. 553. 1920. Diese Verfasser haben jedoch damals ihre mit den FRANCK-KNIPPINGSchen im wesentlichen übereinstimmenden Ergebnisse in abweichender Weise zu deuten versucht. Insbesondere HORTON u. DAVIES haben auch weiterhin aus anderen, nach der FRANCKschen Theorie leicht zu deutenden experimentellen Ergebnissen Gründe zur Ablehnung dieser FRANCKschen Theorie geschöpft.

und Parheliumspektrum bezeichnet werden. Daß wirklich beide Spektren dem gleichen Elemente He angehören und nicht etwa, wie gelegentlich geglaubt wurde, zwei verschiedenen Elementen, ist durch die Elektronenstoßuntersuchungen sichergestellt worden, welche gezeigt haben, daß das Orthohelium aus Parhelium durch den Stoß eines Elektrons erzeugt werden kann. Man bezeichnet heute die Terme des Parheliums mit  $1S, 1P, \dots$ , die des Orthoheliums mit  $3S, 3P, \dots$ ; die ältere Schreibweise ist  $S, P, \dots$  für Parhelium  $s, p, \dots$  für Orthoheliumterme. Der Grundzustand des Heliums liegt nach Ausweis der Elektronenstoßversuche energetisch so tief unter den niedrigsten Anregungszuständen, daß die zu Kombinationen des Grundterms mit den höheren Termen gehörigen Linien weit außerhalb des normalen optischen Gebietes (im Vakuumultraviolett) liegen. Für das optische Spektrum kommen als tiefste Kombinationsterme nur die beiden Terme  $2^1S, 2^3S$  mit der Hauptquantenzahl 2 in Frage; die „Hauptserien“  $2^1S - m^1P, 2^3S - m^3P$  mit den ultraroten, von PASCHEN aufgefundenen Anfangsgliedern  $2^1S - 2^1P$  ( $\lambda$  20582) und  $2^3S - 2^3P$  ( $\lambda$  10830) werden deshalb vom unangeregten He nicht absorbiert. Man kann aber nach PASCHEN<sup>1)</sup> eine starke Absorption dieser Anfangsglieder erreichen, wenn man eine schwache elektrische Entladung durch das Heliumgas hindurchgehen läßt; durch diese werden angeregte Atome in den Zuständen  $2^1S, 2^3S$  gebildet, welche die fraglichen Linien absorbieren können.

Dabei fand PASCHEN, daß das Anfangsglied der Orthohelium-Hauptserie eine Resonanzlinie ist: Das absorbierte Licht wird von den He-Atomen mit unveränderter Wellenlänge praktisch vollständig wieder ausgestrahlt. Dagegen tritt beim Anfangsglied der Parhelium-Hauptserie nur ein Bruchteil der eingestrahnten Energie als Streustrahlung unveränderter Frequenz wieder in Erscheinung. FRANCK und KNIPPING zogen hieraus den ausführlicher von FRANCK und REICHE begründeten Schluß, daß  $2^3S$  der tiefste Term des Orthoheliums sei, daß es also im Termsystem des Orthohelium keinen  $1^1S$ -Term einer Hauptquantenzahl  $n = 1$  gebe, während der tiefliegende Grundterm des Heliums als  $1^1S$  anzusehen sei; dadurch werden die Befunde von PASCHEN sofort verständlich gemacht. Es war also zu erwarten, daß im Ultraviolett die eigentliche Hauptserie  $1^1S - m^1P$  des Parheliums liege, während das Orthohelium dort keine Linien besitzen sollte.

FRANCK und KNIPPING konnten ferner experimentell nachweisen, daß der energetisch tiefste Zustand  $2^3S$  des Orthoheliums, der aus dem Grundzustand  $1^1S$  durch Elektronenstoß zu erzeugen ist, sich nicht durch Lichtemission in  $1^1S$  zurückverwandeln kann; nur bei starken Störungen — wie Stößen — kann seine energetische Instabilität in Erscheinung treten. Er ist deshalb von FRANCK und KNIPPING als metastabil bezeichnet worden. Außer  $2^3S$  ist auch  $2^1S$  metastabil; die Metastabilität beider Terme ermöglicht die erwähnte, von PASCHEN beobachtete Absorption der Hauptserien im angeregten Heliumgas (vgl. hierzu auch Ziff. 3).

LYMAN<sup>2)</sup> hat später das von FRANCK und KNIPPING vorausgesagte ultraviolette Heliumspektrum der spektroskopischen Untersuchung zugänglich gemacht. Seine Ergebnisse haben zu einer Korrektur der Absolutwerte der kritischen Potentiale um den Betrag von 0,7 Volt geführt, die wegen einer Verwechslung zweier Kurvenknicken bei FRANCK und KNIPPING nötig war, und haben die Größe des Grundterms mit spektroskopischer Genauigkeit festgelegt. Im übrigen bestätigten sie die aus den Elektronenstoßuntersuchungen gewonnenen Voraussagen.

<sup>1)</sup> F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 625. 1914; W. McCURDY (Nature Bd. 117, S. 122. 1926) hat neuerdings weitere Absorptionen im angeregten He erhalten.

<sup>2)</sup> T. LYMAN, Nature. Bd. 110, S. 278. 1922; Astrophys. Journ. Bd. 60, S. 1. 1924.



2. Kritische Potentiale der schweren Edelgase. Auch bei den anderen Edelgasen entsprechen die untersten Anregungsstufen stark ultravioletten, nur mit Vakuumspektrographen zu beobachtenden Frequenzen, und die energetischen Messungen sind den optischen vorangegangen. Die Übereinstimmung der gemessenen Potentiale mit den später optisch berechneten Werten ist überall befriedigend (vgl. die Tabelle 1).

Tabelle 1. Kritische Potentiale der schweren Edelgase.

	Resonanzlinien [optisch <sup>1)</sup> ]	Seriengrenzen [optisch <sup>2)</sup> ]	Anregung (elektrisch)	Ionisierung (elektrisch)
Ne	$\lambda$ 743,8 Å	21,47	16,6 <sup>3)</sup>	21,5 <sup>3)</sup>
	736,0 Volt: 16,58 16,77	21,57	18,5 <sup>3)</sup>	
A	$\lambda$ 1066,1	15,66	11,5 <sup>3)</sup> ; 11,5 <sup>4)</sup> ; 11,5 <sup>5)</sup> ; 11,5 <sup>6)</sup>	15,4 <sup>3)</sup> ; 15,1 <sup>4)</sup> 15,2 <sup>5)</sup> ; 15,6 <sup>7)</sup> 15,85 <sup>6)</sup>
	1048,6 Volt: 11,57 11,77	15,84	13,0 <sup>3)</sup> ; 12,8 <sup>6)</sup> 13,9 <sup>3)</sup> ; 14,0 <sup>6)</sup>	
Kr	$\lambda$ 1235,9	13,9	9,9 <sup>3)</sup> ; 9,8 <sup>5)</sup>	13,3 <sup>3)</sup> ; 12,7 <sup>5)</sup>
	1164,8 Volt: 9,985 10,60		10,5 <sup>3)</sup> 11,5 <sup>3)</sup> 12,1 <sup>3)</sup>	
Xe	$\lambda$ 1469,9	12,0	8,3 <sup>3)</sup>	11,5 <sup>3)</sup>
	1295,8 Volt: 8,394 9,525		9,9 <sup>3)</sup> 11,0 <sup>3)</sup>	

Auch höhere, mit den „blauen“ Spektren zusammenhängende Ionisierungsspannungen sind bei A, Kr und Xe von verschiedenen Verfassern bestimmt worden, doch ist die Bedeutung dieser Spannungen z. T. noch nicht ganz geklärt<sup>8)</sup>. Es soll deshalb hier lediglich mitgeteilt werden, daß BARTON<sup>9)</sup> nach der Methode von SMYTH durch  $e/m$ -Bestimmung der Ionen für das Auftreten doppelt positiv geladener  $A^{++}$  ein kleinstes Potential von  $45,3 \pm 1,5$  Volt erhalten hat; man muß wohl überzeugt sein, daß bei dieser Spannung die  $A^{++}$  durch einen einzigen Elementarakt aus den A-Atomen gebildet werden.

3. Molekularer Wasserstoff. Untersuchungen über Anregungs- und Ionisierungsspannungen molekularen Wasserstoffs sind in der Literatur äußerst zahlreich vertreten. Da sich aber erst im Laufe der Zeit ergeben hat, wie groß die Zahl der sekundären Prozesse ist, auf die man gerade in diesem Falle zu achten hat, so darf es kein Wunder nehmen, daß die bisher als gesichert

<sup>1)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 933. 1925. (Ne); G. HERTZ u. J. H. ABBINK, Naturw. Bd. 14, S. 648. 1926. (Ne, A, Kr, Xe); T. LYMAN u. F. A. SAUNDERS, Phys. Rev. Bd. 25, S. 886. 1925; Nature Bd. 116, S. 358. 1925. (Ne, A).

<sup>2)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 933. 1925. (Ne); K. W. MEISSNER, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 172. 1926; Bd. 40, S. 839. 1926. (A); J. H. ABBINK u. H. B. DORGEL, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 667. 1926; Bd. 41, S. 753. 1927; Bd. 47, S. 221. 1927. (Kr, Xe).

<sup>3)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 307. 1923; G. HERTZ u. R. K. KLOPPERS, ebenda Bd. 31, S. 463. 1925; G. HERTZ, Naturwissensch. Bd. 12, S. 1211. 1924.

<sup>4)</sup> F. HORTON u. A. C. DAVIES, Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 97, S. 1. 1920.

<sup>5)</sup> G. DÉJARDIN, C. R. Bd. 176, S. 894. 1923.

<sup>6)</sup> H. BARTELS u. W. GLIWITZKY, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 68. 1927.

<sup>7)</sup> C. G. FOUND, Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920.

<sup>8)</sup> G. DÉJARDIN, C. R. Bd. 172, S. 1347. 1921; Bd. 176, S. 894. 1923; F. HORTON u. C. DAVIES, Proc. Roy. Soc. London (A). Bd. 102, S. 131. 1922; P. LOWE u. D. C. ROSE, Phys. Rev. Bd. 23, S. 770. 1924; vgl. ferner die Erörterungen bei H. B. DORGEL u. J. H. ABBINK, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 753. 1927.

<sup>9)</sup> H. A. BARTON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 469. 1925.

anzusehenden quantitativen Ergebnisse wenig umfangreich sind. Wir begnügen uns mit der Angabe zweier Daten, die man nach Durchsicht der gesamten Literatur innerhalb der angegebenen Genauigkeitsgrenzen als zuverlässig ansehen und mit Sicherheit als Anregung von Quantensprüngen des Wasserstoffmoleküls bezeichnen kann:

1.  $11,5 \pm 0,4$  Volt erste Anregungsstufe des Moleküls (entspricht dem Beginn des Absorptionsspektrums des molekularen Wasserstoffs bei etwa  $1050 \text{ \AA}$ ).

2.  $16,1 \pm 0,2$  Volt Ionisierungsspannung des Moleküls (Bildung von  $\text{H}_2^+$ ).

Die erste Zahl ist ein Mittelwert aus Bestimmungen, die mehreren Arbeiten entnommen sind. Die Ionisierungsspannung ist ihrem Betrage nach genauer bekannt als die erste Anregungsstufe. Der angegebene Wert ist ein Mittelwert aus 15 verschiedenen Bestimmungen; die maximal vorkommende Abweichung vom Mittel beträgt  $0,5$  Volt. Daß diese Ionisierungsstufe den Übergang zum Molekülion darstellt, ist erst neuerdings nach der Methode der  $e/m$ -Bestimmung von SMYTH<sup>1)</sup> festgestellt und von KALLMANN, KNIPPING und BREDIG<sup>2)</sup> sowie von HOGNESS und LUNN<sup>3)</sup> bestätigt worden<sup>4)</sup>, während in den älteren Arbeiten meist sich die Anschauung vertreten findet, daß dieser Ionisationsprozeß mit einer Dissoziation des Moleküls verbunden wäre.

Zwischen Anregung und Ionisierungsspannung sowie oberhalb der Ionisierungsspannung sind offenbar noch eine Zahl weiterer kritischer Potentiale vorhanden, wie sich aus vielen Messungen ergibt. Ihre genaue Lage und ihre Deutung ist jedoch noch ganz unsicher. Erschwert wird diese Deutung oft durch die Einflüsse von atomarem Wasserstoff<sup>5)</sup>. Die Entstehung des atomaren Wasserstoffs durch Elektronenstoß kann auf verschiedene Weise vor sich gehen. Rein energetisch könnte schon ein Elektron mit  $4,3$  Volt Energie Dissoziation des Moleküls in zwei normale Atome bewirken; doch müßte dabei dem Molekül in einem einzigen Elementarakt eine größere Anzahl von Schwingungsquanten zugeführt werden. Das ist jedoch unwahrscheinlich, sowohl theoretisch, als auch im Hinblick darauf, daß nach den obigen Ergebnissen von HARRIES bei  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  schon die Aufnahme eines einzigen Schwingungsquants nur selten geschieht. In der Tat tritt eine unmittelbare Stoßdissoziation durch Kernschwingungsanregung bei  $\text{H}_2$ , wenn überhaupt, nur mit nahezu verschwindender Häufigkeit ein<sup>6)</sup>. Oberhalb der ersten Anregungsstufe des Elektronensystems des Moleküls können einerseits angeregte Moleküle (oder Molekülionen, insbesondere, wenn sie durch elektrische Felder beschleunigt sind) mit anderen Molekülen, Atomen oder den Gefäßwänden zusammenstoßen und reagieren. Solche Prozesse sind bei weitem die häufigsten, wenn höhere Gasdrucke verwandt werden<sup>7)</sup>, so daß oft Zusammenstöße während der natürlichen Lebensdauer der Anregungszustände vorkommen. Andererseits kann auch ohne Einwirkung

<sup>1)</sup> H. D. SMYTH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 283. 1922; Bd. 105, S. 116. 1924; Nature Bd. 111, S. 810. 1923; Bd. 114, S. 124. 1924; Phys. Rev. Bd. 23, S. 297. 1924; Bd. 25, S. 452. 1925.

<sup>2)</sup> H. KALLMANN u. P. KNIPPING, Naturwissensch. Bd. 10, S. 1014. 1922; H. KALLMANN u. M. BREDIG, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 736. 1925.

<sup>3)</sup> T. R. HOGNESS u. E. G. LUNN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 44. 1925.

<sup>4)</sup> Für schnelle Elektronen hat schon A. J. DEMPSTER (Phil. Mag. Bd. 31, S. 438. 1916) das Resultat erhalten, daß primär durch den Stoß Molekülionen gebildet und als Kanalstrahlen beschleunigt werden.

<sup>5)</sup> Vgl. den zusammenfassenden Bericht von K. F. BONHOEFFER, Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. Bd. 6, S. 201. 1927.

<sup>6)</sup> Vgl. K. E. DORSCH u. H. KALLMANN, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 80. 1929.

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu die spektroskopischen Beobachtungen von T. R. MERTON u. J. W. NICHOLSON, Proc. Roy. Soc. London Bd. 96, S. 112. 1919 sowie von V. v. KEUSSLER, ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 19. 1923.

weiterer Zusammenstöße eine Zerlegung des Moleküls geschehen, indem Anregung und Dissoziation in einem einzigen Elementarakt eintreten oder aber die angeregten Moleküle sich spontan (etwa unter Lichtemission) dissoziieren. Die Gesamtheit dieser Prozesse kann selbst bei niedriger Temperatur zu einer merklichen Anreicherung von Atomen führen, da, wie WOOD<sup>1)</sup> und BONHOEFFER<sup>2)</sup> gezeigt haben, einmal gebildete Wasserstoffatome bei den in Frage kommenden Drucken sehr lange existieren können. Da die Anregungsspannungen für die H-Atome zwischen 10,2 und 13,6 Volt gelegen sind, also gerade in das Gebiet zwischen erster Anregungsstufe und Ionisierungsspannung des Moleküls hineinfallen, so kann es nicht wundernehmen, daß je nach den Versuchsbedingungen bei einigen Autoren Knicke in den Kurven im fraglichen Voltbereich auftreten, während sie bei anderen fehlen, und daß eine sichere Unterscheidung zwischen Atom- und Molekülpotentialen meist unmöglich wird. Nachdem jedoch die neueren Untersuchungen über das Verhalten des atomaren Wasserstoffs die Mittel an die Hand gegeben haben, den Prozentsatz an freien Atomen beliebig herabzudrücken, darf man hoffen, daß in zukünftigen Untersuchungen die auf diese Weise entstandenen Störungen gänzlich behoben werden können.

Eine sekundäre Bildung von H-Atomen scheint sich insbesondere durch eine Reaktion  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$  zu vollziehen<sup>3)</sup>. Ergebnisse von HUGHES und SKELLETT<sup>4)</sup> machen es wahrscheinlich, daß die bei  $11,4 \pm 0,5$  Volt gebildeten angeregten Moleküle spontan (wahrscheinlich unter Lichtemission) in zwei, aus energetischen Gründen notwendig unangeregte, H-Atome zerfallen können. Daß eine unmittelbare Zerlegung eines Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom durch einen einzigen Elektronenstoß vorkommt, wenn auch mit geringer Häufigkeit, ist von BLACKETT und FRANCK<sup>5)</sup> sichergestellt worden. Diese beobachteten das Leuchten von Wasserstoff in der Bahn eines Bündels langsamer Kathodenstrahlen. Zusammenstöße angeregter Moleküle während der Lebensdauer des Anregungszustandes sowie eine Anreicherung des Gases an freien Atomen wurden dabei mit besonderer Sorgfalt vermieden. Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen wurde von 50 bis 100 Volt variiert. Der Druck konnte so niedrig gewählt werden, daß die freie Weglänge der Moleküle groß war gegenüber dem Durchmesser des Elektronenstrahls. Lichtemission trat dabei nur in dem Bündel selbst auf, es handelt sich also um Anregungsleuchten von Molekülen, die nach dem Anregungsprozeß ungestört bleiben. Beobachtet wurde dabei außer dem Viellinienspektrum das Auftreten der Balmerlinien, wobei diese etwa dieselbe Stärke hatten, wie einige einzelne Linien des Viellinienspektrums. Somit tritt Zerfall des Moleküls und Anregung eines Atoms durch Elektronenstoß in einem Elementarakte auf, mit einer Häufigkeit, die klein ist gegenüber der einfachen Anregung des Moleküls. Dopplereffektmessungen der Linienbreiten von  $H_\alpha$  zeigten, daß die Atome je nach der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen mit 0,3 bis 0,6 Volt Relativenergie auseinanderfahren. In den beschriebenen Versuchen tritt neben Viellinienspektrum und Balmerreihe ein kontinuierliches Spektrum auf, das schon lange bekannt, aber nicht gedeutet war.

<sup>1)</sup> R. W. WOOD, Phil. Mag. Bd. 42, S. 729. 1921; Bd. 44, S. 538. 1922; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 97, S. 455. 1921; Bd. 102, S. 1. 1922.

<sup>2)</sup> K. F. BONHOEFFER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 113, S. 199. 1924; Bd. 116, S. 391. 1925; ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 521. 1925. Vgl. ferner den auf voriger Seite, Fußnote 5 genannten Bericht.

<sup>3)</sup> K. E. DORSCH u. H. KALLMANN, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 80. 1929. Vgl. auch T. R. HOGNESS u. E. G. LUNN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 44. 1925.

<sup>4)</sup> A. L. HUGHES u. A. M. SKELLETT, Phys. Rev. Bd. 30, S. 19. 1927.

<sup>5)</sup> P. M. S. BLACKETT u. J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 389. 1925.

Es erstreckt sich nach Versuchen von SCHUMANN sowie von HOPFIELD und LEIFSON<sup>1)</sup> an seinem kurzwelligen Ende bis weit ins Ultraviolett und am langwelligen bis ins rote Spektralgebiet; auf seine Deutung kommen wir noch zurück.

E. WITMER<sup>2)</sup> hat später aus der Untersuchung einer von LYMAN gefundenen ultravioletten Bandengruppe des  $H_2$  wichtige Ergebnisse bezüglich der Termstruktur gewonnen; diese sind durch DIEKE und HOPFIELD<sup>3)</sup> weitergeführt worden. Die Ergebnisse sind aus Abb. 18 zu ersehen. Die unteren, insgesamt mit *A* bezeichneten, einzeln  $A_0, A_1, A_2, \dots$  genannten Terme entsprechen der Elektronenanordnung

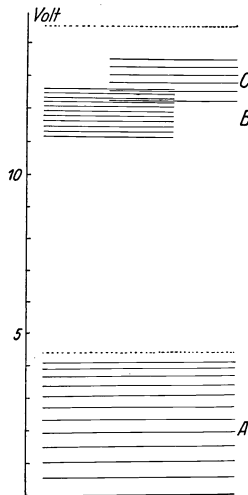


Abb. 18. Energiestufen beim  $H_2$ -Molekül.

des Grundzustandes mit  $0, 1, 2, \dots$  Kernschwingungsquanten. Die Konvergenzgrenze der *A*-Terme bestimmt eine Dissoziationsarbeit von 4,3 bis 4,4 Volt in befriedigender Übereinstimmung mit thermodynamisch gemessenen Werten. Die kleinste mit einem Elektronensprung vom Grundzustand  $A_0$  aus verknüpfte Energiestufe  $A_0 - B_0$  beträgt 11,1 Volt. Der Sprung  $A_0 - C_0$  erfordert 12,2 Volt. Die *B*- und *C*-Zustände besitzen nach DIEKE und HOPFIELD wahrscheinlich eine gemeinsame Konvergenzgrenze, die der Zerlegung des Moleküls in ein normales und ein angeregtes, entweder im Zustand  $2S$  oder im energetisch gleichen<sup>4)</sup> Zustand  $2P$  entspricht. Das LYMANsche, von WITMER analysierte Spektrum entsteht durch Übergänge von  $B_3$  in die *A*-Zustände. Von *B* oder *C* aus werden aber die Moleküle, statt in die höheren *A*-Zustände, auch in das über der Grenze der *A*-Zustände liegende kontinuierliche Termgebiet springen, d. h. in zwei normale Atome übergehen können, die mit kinetischer Energie auseinanderfahren. Dies ist im wesentlichen die BLACKETT-FRANCKsche Deutung des obenerwähnten kontinuierlichen Spektrums. In der Tat konnte

FRANCK aus einer Aufnahme von LEIFSON<sup>5)</sup> erkennen, daß dieses Spektrum sich an die von WITMER extrapolierte Grenze der *A*-Terme anschließt.

Die obenerwähnte Anregungsspannung von  $11,5 \pm 0,4$  Volt ist also spektroskopisch befriedigend verständlich gemacht. Für eine spektroskopische Berechnung der Ionisierungsspannung des Moleküls ( $16,1 \pm 0,2$  Volt) fehlen noch die Unterlagen. Verschiedene weitere Feststellungen über sonstige Ionisierungsstufen, die sich in der Literatur finden (insbesondere eine mit der  $H_2^+$ -Bildung anscheinend zusammenhängende Bildung von  $H^+$ ), bedürfen noch weiterer Untersuchung und Aufklärung.

4. Stickstoff. Bezüglich anderer Untersuchungen über die Spektren von Atomen und Molekülen mit Hilfe von Elektronenstoßmethoden usw. begnügen wir uns mit einem Hinweis auf die wichtigen Ergebnisse, die von einigen Verfassern z. B. bezüglich der Anregungsstufen des N-Atoms und des  $N_2$ -Moleküls gewonnen wurden<sup>6)</sup>; eine genauere Besprechung dieser und ähnlicher, auf andere

<sup>1)</sup> V. SCHUMANN, Smithsonian Inst. Bd. 29, S. 13. 1903; J. J. HOPFIELD u. S. W. LEIFSON, Phys. Rev. Bd. 25, S. 716. 1925.

<sup>2)</sup> E. E. WITMER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 238. 1926; Phys. Rev. Bd. 28, S. 1223. 1926.

<sup>3)</sup> G. H. DIEKE u. F. F. HOPFIELD, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 299. 1928. Vgl. ferner die neueste Arbeit von G. H. DIEKE, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 447. 1929, und die dort genannte Literatur.

<sup>4)</sup> Bis auf Korrekturen von der Größenordnung der Feinstruktur.

<sup>5)</sup> S. W. LEIFSON, Astrophys. Journ. Bd. 63, S. 73. 1926.

<sup>6)</sup> Vgl. außer den bei J. FRANCK u. P. JORDAN, Bd. 23, Kap. 7 Ziff. 31 genannten Arbeiten insbesondere H. KNESER, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 597. 1926; H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 611. 1927 und die dort genannte Literatur. Ferner K. T. COMPTON u. J. C. BOYCE, Phys. Rev. Bd. 33, S. 155. 1929; sowie R. T. BIRGE u. R. S. MULLIKEN,

Atome und Moleküle sich beziehender Untersuchungen erlaubt der hier zur Verfügung stehende Raum nicht. Erwähnt sei lediglich das seit kurzem sicher gestellte Vorhandensein metastabiler Terme des N-Atoms 2,37 Volt und 3,56 Volt über dem Grundzustand.

5. Übergang zu weichen Röntgenstrahlen. Endlich ist zu berichten, daß in zahlreichen Arbeiten versucht worden ist, mit den Elektronenstoßmethoden das unzugängliche Zwischengebiet zwischen dem Ultraviolett und den langwelligen Röntgenstrahlen zu überbrücken; die fehlenden optischen Feststellungen in diesem Gebiet sollten durch Messungen kritischer Potentiale ersetzt werden. Die Erfolge dieser Bemühungen stehen jedoch in keinem Verhältnis zu den dabei angewandten Anstrengungen. Obgleich die diesbezüglichen Untersuchungen eine eigene, umfangreiche Literatur bilden, sind diejenigen gemessenen Potentiale, von denen man hoffen kann, daß sie sich als reell erweisen werden, noch so spärlich, daß bis jetzt nicht einmal ein ausführlicherer Vergleich der Ergebnisse verschiedener Verfasser möglich ist. Die Gründe dieser auffälligen Mißerfolge liegen teils in der Natur der Sache, teils auch daran, daß bei den meisten dieser Untersuchungen nicht mit der gerade hier besonders nötigen Kritik und Vorsicht vorgegangen ist. Die sachlichen Schwierigkeiten liegen vor allem in der schon ziemlich großen Mannigfaltigkeit der bei den fraglichen Elektronengeschwindigkeiten möglichen Anregungs- und Ionisierungsprozesse. Fast niemals ist ferner der Umstand hinreichend gewürdigt worden, daß im fraglichen Gebiet die kritischen Potentiale freier Atome durchaus verschieden sein müssen von denjenigen der in festen Körpern verschiedener chemischer Natur gebundenen Atome und keinen unmittelbaren Vergleich mit den letzteren gestatten; man weiß ja schon seit längeren Jahren, daß selbst bei den eigentlichen Röntgenstrahlen die chemische Bindung der Atome in vielen Fällen noch meßbare Frequenzänderungen bedingt.

Man darf aber wohl überzeugt sein, daß die Ausdehnung der Elektronenstoßmessungen auf größere Geschwindigkeiten, also auf Quantensprünge, bei denen tiefer liegende Elektronen der Atome angeregt werden, neben ihrer Anwendung auf Moleküle zu den aussichtsreichsten Gebieten zukünftiger Untersuchungen gehört. Wir denken z. B. an die Anregung tiefer liegender Elektronen in Edelgasen oder in Alkalien, für deren Untersuchung verschiedene Ansätze vorliegen<sup>1)</sup>. Die in letzter Zeit besonders von MILLIKAN und BOWEN erzielten Erfolge in der Ausdehnung des optisch zugänglichen Ultraviolett gegen das Röntgengebiet erweckt die Hoffnung, energetische und optische Messungen auch hier bald miteinander verbinden zu können. Gleichzeitig wird man  $e/m$ -Bestimmungen gebildeter Ionen zur Unterstützung der Untersuchungen heranziehen können.

**4. Metastabile Zustände.** Es ist erläutert worden, wie FRANCK und KNIPPING bei der Untersuchung des He zum ersten Male einen trotz energetischer Instabilität nicht strahlenden und nicht spontan in den Grundzustand übergehenden, metastabilen Zustand entdeckt und seiner Natur nach erkannt haben. Die weitere Entwicklung hat ergeben, daß das Vorkommen solcher metastabiler Zustände eine sehr verbreitete Erscheinung ist: man kann sagen, daß die Atome fast aller Elemente metastabile Terme besitzen; nur bei den Alkalien kommen unter den für die Struktur ihrer charakteristischen Bogenspektren maßgebenden Termen keine metastabilen vor. Es muß aber vor einem Mißverständnis ge-

Nature. Bd. 122, S. 842. 1928; B. LEWIS, Nature Bd. 122, S. 241. 1928; E. GAVIOLA, Nature Bd. 122, S. 313. 1928; G. HERZBERG, Nature Bd. 122, S. 505. 1928; und die in diesen Mitteilungen erwähnten anderen Untersuchungen.

<sup>1)</sup> Vgl. die diesbezüglichen Hinweise S. 484, Fußnote 2, und S. 485, Fußnote 8 und 9.

warnen werden: auch die metastabilen Zustände haben in Wahrheit nicht eine bei Abwesenheit von Störungen unbegrenzte Lebensdauer, sondern nur eine wesentlich größere, als normale Terme. Die gewöhnlichen „Auswahlregeln“ für die Bestimmung der optisch möglichen Übergänge beziehen sich nämlich nur auf die durch das schwingende elektrische Dipolmoment des Atoms erzeugte Strahlung. Daneben wird aber auch das schwingende elektrische Quadrupolmoment des Atoms eine allerdings schwächere Strahlung entsenden, und entsprechend die noch höheren Momente. Die als metastabil bezeichneten Terme liefern keine Dipolstrahlung, wohl aber fast sämtlich eine schwache Quadrupolstrahlung. Die Lebensdauer völlig ungestörter metastabiler Atome wird danach in den meisten Fällen von der Größenordnung  $10^{-2}$  sec sein; noch größere Werte sind z. B. bei den Termen  $2^3P_0$ ,  $2^3P_2$  der leichtesten Erdalkalien, insbesondere des Berylliums, und endlich der größte vorkommende Wert für den ersten überhaupt gefundenen metastabilen Zustand, den Term  $2^3S$  des Heliums zu erwarten. Naturgemäß werden praktisch unter diesen Umständen stets die unvermeidlichen Störungen (Zusammenstöße usw.) die Lebensdauer der metastabilen Zustände begrenzen<sup>1)</sup>, wobei jedoch immer noch Verweilzeiten bleiben können, die sehr groß gegenüber denjenigen der normalen Zustände sind. Infolgedessen sind die metastabilen Energiestufen von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf vieler spektroskopischer Experimente, für deren Beurteilung daher eine genauere Kenntnis der Eigenschaften metastabiler Zustände wichtig ist; und diese Einflüsse können auch mit Erfolg dazu benutzt werden, in noch unanalysierten Spektren metastabile Terme aufzufinden, deren Feststellung naturgemäß wertvolle Anhaltspunkte für die Analyse der fraglichen Spektren gibt.

Ein Beispiel haben wir bereits beim Helium kennengelernt: die von PASCHEN beobachtete Absorption der Hauptserien kam zustande durch eine Anreicherung von Atomen in den Zuständen  $2^1S$ ,  $2^3S$  bei der elektrischen Erregung. Diese Anreicherung ist eben infolge der großen Lebensdauer dieser beiden Zustände möglich.

Ein anderes Beispiel bildet das Neon. Bei diesem waren aus der Analyse des sichtbaren Spektrums vier, von PASCHEN als  $1s_5$ ,  $1s_4$ ,  $1s_3$ ,  $1s_2$  bezeichnete Terme als tiefste bekannt. Noch wesentlich tiefer liegt der von HERTZ durch Elektronenstoß gefundene Grundzustand. MEISSNER<sup>2)</sup> untersuchte die Absorption der von den genannten vier Zuständen aus zu absorbierenden Linien bei elektrischer Erregung des Neons und fand schwache Absorption von  $1s_2$  und  $1s_4$ , starke von  $1s_3$  und  $1s_5$  aus. Die letzteren sind demnach (was dann auch theoretisch begründet werden konnte) metastabil<sup>3)</sup>. Die ultravioletten Resonanzlinien, die bei Übergängen von  $1s_2$  und  $1s_4$  zum Grundzustand ausgestrahlt werden, sind später auch optisch beobachtet worden<sup>4)</sup>.

MEISSNER hat weiterhin analoge Untersuchungen in Argon durchgeführt, dessen Spektrum noch nicht analysiert war; die Termstruktur muß natürlich qualitativ der des Neons entsprechen. Auch hier gelang es, die metastabilen Terme und die zu ihnen gehörigen Linien festzustellen; im Anschluß daran konnte MEISSNER eine weitgehende Analyse des „roten“ Argonspektrums durchführen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Astrophysik liefert jedoch nach BOWEN wichtige Beispiele dafür, daß bei äußerst geringen Gasdichten auch metastabile Atome ihre Energie praktisch nur durch Strahlungsemission verausgaben.

<sup>2)</sup> K. W. MEISSNER, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 124. 1925.

<sup>3)</sup> P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 877. 1925; S. GOUDSMITH, ebenda Bd. 32, S. 111. 1925.

<sup>4)</sup> G. HERTZ, Naturwissensch. Bd. 13, S. 489. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 933. 1925; T. LYMAN u. F. A. SAUNDERS, Phys. Rev. Bd. 25, S. 886. 1925.

<sup>5)</sup> K. W. MEISSNER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 687. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 238, 1926; Bd. 39, S. 172. 1926; Bd. 40, S. 839. 1926. Vgl. ferner H. B. DORGELO, Physica, Bd. 5, S. 90. 1925; W. DE GROOT, Naturwissensch. Bd. 14, S. 104. 1926; Physica. Bd. 6, S. 53. 1926.

MEISSNER<sup>1)</sup> und DORGEOLO<sup>2)</sup> haben endlich auch durch Absorptionsversuche die Lebensdauer metastabiler Zustände quantitativ bestimmen können<sup>3)</sup>. In der Anordnung von DORGEOLO, mit der die ausführlichsten Untersuchungen gemacht sind, diente als Lichtquelle für das Primärlicht ein Entladungsrohr, das mit dem betreffenden Gas gefüllt war und mit konstantem Strom betrieben wurde. Das ausgesandte Licht fällt durch den Schlitz in einer rotierenden Kommutatorscheibe durch das mit dem zu untersuchenden Gas gefüllte Absorptionsrohr auf den Spektrographenspalt. Die Kommutatorscheibe dient ferner als rotierender Stromschlüssel. In einer bestimmten Stellung der Scheibe wird eine Spannung an das Absorptionsrohr gelegt und sofort wieder der Stromkreis unterbrochen. Das Rohr wird also durch Stromstöße angeregt, die eine kurze Zeit, bevor der Lichtblitz vom Primärrohr hindurchgeht, beendet sind. Man stellt fest, wie groß der zeitliche Abstand zwischen Anregung und Lichtblitz sein muß, damit die Schwächung des vom Primärrohr emittierten Lichtes im Absorptionsrohr gerade verschwindet. Naturgemäß werden nur die Linien geschwächt, die von den metastabilen Atomen absorbiert werden. Die so gemessene Zeit ist dann gleich der Lebensdauer der metastabilen Zustände. In sehr reinem Neon erhält DORGEOLO für den höheren  $s_3$ -Zustand eine Lebensdauer von  $1/2000$ , für den  $s_5$ -Zustand  $1/240$  sec. Letzterer Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von MEISSNER erhaltenen Werte 0,0038 sec. Für den  $2^3P_0$ - und  $2^3P_2$ -Zustand des Quecksilbers ergeben sich ähnliche Zeiten. Sehr kleine Verunreinigungen (insbesondere durch  $H_2$ ) lassen die Lebensdauer auf mit dieser Anordnung unmeßbar kleine Beträge herabsinken. Eine Temperaturerhöhung im reinen Gas setzt die Lebensdauer ebenfalls stark herab; sie geht z. B. bei einer Temperatursteigerung von Zimmertemperatur auf  $80^\circ C$  etwa auf die Hälfte.

Der Unterschied der Lebensdauer des  $s_3$ - und  $s_5$ -Zustandes wird verständlich durch die Lage der Energiestufen. Durch Stöße zweiter Art ist von  $s_3$  ein Übergang in den eng benachbarten, tieferen instabilen  $s_4$ -Zustand möglich oder in den noch tieferen  $s_5$ -Zustand, der dadurch angereichert wird. Ein Übergang in den weit entfernten Grundzustand erfolgt durch Zusammenstöße mit Neon nicht oder nur mit verschwindender Wahrscheinlichkeit. Der  $s_5$ -Zustand, für den durch einen Stoß zweiter Art nur der Übergang zum Grundzustand möglich wäre, ist daher langlebiger. Die Begrenzung seiner Lebensdauer auf  $1/240$  sec ist nicht durch Stöße zweiter Art zu erklären, sondern durch Stöße erster Art, die das Atom in den instabilen  $s_4$ -Zustand hinaufheben; ein solcher Prozeß ist übrigens direkt zu erkennen aus einer Beobachtung von LYMAN und SAUNDERS<sup>4)</sup>, welche eine relative Verstärkung der von  $1s_4$  emittierten Resonanzlinie beobachteten, wenn dem Neon große Mengen von Helium hinzugesetzt werden. Da die Energiedifferenz zwischen  $s_5$  und  $s_4$  0,05 Volt beträgt und danach etwa zweimal größer ist, als die mittlere Energie bei Zimmertemperatur, so sind diese Stöße erster Art naturgemäß seltener als die Stöße zweiter Art. Ihre Häufigkeit muß aber mit wachsender Temperatur schnell zunehmen. Dadurch erhalten wir zugleich ein Verständnis für die schnelle Abnahme der Lebensdauer mit wachsender Temperatur.

Beim Quecksilber, das gleichfalls von DORGEOLO untersucht worden ist, liegen die Verhältnisse ähnlich; auch gewisse Beobachtungen von WEBB und

<sup>1)</sup> K. W. MEISSNER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 687. 1925. Ferner K. W. MEISSNER u. W. GRAFFUNDER, Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 1009. 1927.

<sup>2)</sup> H. B. DORGEOLO, Physica Bd. 5, S. 429. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 766. 1925.

<sup>3)</sup> Bestimmungen von KANNENSTINE und MARSHALL können nach ECKART nicht aufrecht erhalten werden.

<sup>4)</sup> T. LYMAN u. F. A. SAUNDERS, Nature Bd. 116, S. 358. 1925.

HAYNER über eine scheinbar lange Lebensdauer des instabilen Zustands  $2^3P_1$  beim Hg scheinen so zu erklären, daß metastabile  $2^3P_0$ -Atome allmählich über  $2^3P_1$  in den Grundzustand zurückgeführt werden.

Naturgemäß zeigen sich die starken Wirkungen metastabiler Atomzustände, zu denen sie durch ihre langen Lebensdauern befähigt werden, nicht nur bei Absorption, sondern auch in anderen Effekten. Da metastabile Atome ihre Energie im allgemeinen nur in Stößen zweiter Art abgeben, so werden sie alle durch Stöße zweiter Art veranlaßten Effekte mit besonderer Stärke erzeugen. Vor allem kommt hier die Anregung anderer Atome oder Moleküle in Betracht, die ihrerseits ihre Energie durch Strahlung verausgaben können. Wir müssen es uns jedoch versagen, auf die diesbezüglichen Experimente hier ausführlicher einzugehen. Erwähnt sei lediglich, daß das von LYMAN beobachtete Spektrum des Wasserstoffmoleküls, über das wir oben berichteten, anscheinend auf solche Weise zustande kommt. Es entsteht nämlich in einem Gemisch von wenig Wasserstoff mit sehr viel Argon bei elektrischer Anregung; und man muß wohl glauben, daß die  $H_2$ -Moleküle ihre Anregungsenergie praktisch nur mittelbar, nämlich durch Vermittlung metastabiler A-Atome erhalten. Jedenfalls scheint es kaum auf andere Weise zu deuten, daß praktisch nur ein einziger B-Zustand, und zwar  $B_3$ , angeregt wird<sup>1)</sup>.

Über metastabile Zustände bei Molekülen ist noch wenig bekannt. Der einigermaßen berühmte „aktive“ Stickstoff, der ein viel untersuchtes Nachleuchten erzeugt<sup>2)</sup>, (unter Umständen kann sich seine Dauer bis zu mehreren Minuten ausdehnen) stellt ein einigermaßen verwickeltes Zusammenwirken von atomarem und molekularem Stickstoff dar, wobei die oben erwähnten metastabilen Atomzustände (vielleicht auch außerdem metastabile Molekülzustände) eine wesentliche Rolle spielen. Die Aufklärung dieser Verhältnisse ist kürzlich durch CARIO und KAPLAN<sup>3)</sup> wesentlich gefördert.

<sup>1)</sup> Ein abweichender Deutungsversuch, der bei FRANCK und JORDAN (Bd. 23, Kap. 7) mitgeteilt wurde, scheint kaum mehr aufrecht zu erhalten, seitdem man weiß, daß nicht  $B_0$ , sondern  $B_3$  der Anfangszustand der Emission ist.

<sup>2)</sup> Vgl. insbesondere H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 622. 1925 und die dort angeführten älteren Untersuchungen.

<sup>3)</sup> G. CARIO u. J. KAPLAN, Nature, Bd. 121, S. 906, 1928. Vgl. auch J. KAPLAN u. C. N. HINSHEBROOD, Nature. Bd. 122, S. 771. 1928, sowie J. KAPLAN, Phys. Rev. Bd. 33, S. 189. 1929 und die dort genannte weitere Literatur.

(Manuskript abgeschlossen April 1927. Überarbeitet in der Korrektur zur Berücksichtigung der wichtigsten neuen Ergebnisse Juni 1929).



Kapitel 11.

## Bandenspektren.

Von

REINHARD MECKE, Bonn.

Mit 31 Abbildungen.

### A. Allgemeines.

**1. Einleitung.** Der Grund zu einer Einteilung der Spektren in zwei Klassen war zunächst ein rein äußerlicher: Man fand bei den Linienspektren eine große Anzahl von Linien scheinbar regellos über einen weiten Spektralbereich zerstreut, die sich zuerst nur in Ausnahmefällen (Wasserstoff, Alkalien), später allerdings schon allgemeiner zu Liniengruppen (Multipletts) und Linienserien (Rydbergserien) zusammenfassen ließen. Auf der anderen Seite stellte man bei den Bandenspektren derartig starke Linienhäufungen in relativ eng begrenzten Spektralbereichen fest, daß sie bei Spektralapparaten kleinerer Dispersion zu Bändern mit mehr oder weniger scharf begrenzten Kanten zusammenflossen, die aber bei großer Dispersion stets sehr regelmäßig angeordnete Linienfolgen erkennen ließen. Schon bald sah man den tieferen Grund dieser charakteristischen Unterschiede zwischen beiden Spektren und heute definiert man ganz allgemein — auch in den Fällen, wo die typischen Banden fehlen (Viellinienspektren) — stets diejenigen Spektren als Bandenspektren, die von einem Molekül erzeugt werden, die Atomspektren jedoch als Linienspektren. Das Aussehen eines Bandenspektrums kann dabei noch einer großen Mannigfaltigkeit unterworfen sein. Es gibt hier Spektren mit nur einigen vereinzelt Banden, andererseits aber auch wieder solche, wo die Anzahl der Banden bis weit über hundert steigen kann und die durchschnittliche Liniendichte auf hundert und mehr Linien pro Angström-Einheit geschätzt wird. Bei einigen Spektren treten Banden mit scharf ausgeprägten Kanten zu charakteristischen Bandengruppen zusammen, auf der anderen Seite wieder können die Gruppen sich ineinander schieben und Spektren mit langen Bandenzügen auftreten.

Auch das Hauptcharakteristikum eines Bandenspektrums, die scharfe Begrenzung der Linienfolgen auf der lang- oder kurzwelligen Seite der Bande, braucht nicht immer vorhanden zu sein. Man kennt Spektren — Pseudokantenspektren nannte man sie früher<sup>1)</sup> —, in denen bei zunehmender Dispersion die Kanten scheinbar immer unschärfer werden und schließlich in der Menge der Linien vollkommen untertauchen. Unter geeigneten Erzeugungsbedingungen kann sogar dieses Verschwinden so weit gesteigert werden, daß sich die Struktur nur noch recht unklar durch einen regelmäßigen Wechsel von

---

<sup>1)</sup> H. KONEN, Leuchten der Gase und Dämpfe, Braunschweig 1913, dort versuchsweise eingeführter Ausdruck. Hier auch die ältere Literatur, die in diesem Kapitel nur zum Teil berücksichtigt wird.

Stellen geringer Liniendichte mit Stellen großer Liniendichte zu erkennen gibt. Aber all diesen Spektren kommt doch trotz der großen Mannigfaltigkeit ihres Aussehens ein gemeinsamer, ganz typischer Aufbau zu, so daß hier von einer Klassifizierung der Spektren ihrem Aussehen nach, die hauptsächlich noch aus den Zeiten vor BOHR stammt<sup>1)</sup>, abgesehen werden kann. Auch über die Erzeugungsbedingungen der Bandenspektren ist wenig zu sagen. Sie werden in Absorption und in Emission beobachtet, finden sich in der Flamme, in der Geißleröhre, im Bogen und im Funken, ferner können sie durch Lichtabsorption in Fluoreszenz erzeugt werden. Welche von all diesen Erzeugungsmöglichkeiten die günstigste ist, hängt dabei lediglich von dem in Betracht kommenden Molekül ab. Die einen Moleküle sind leicht zersetzlich und dürfen nur durch geringe Energiezufuhr zur Emission des Spektrums veranlaßt werden (Absorption, Fluoreszenz, Flamme, evtl. Geißleröhre mit Glimmentladung), andere hingegen sind recht stabil und vertragen schon stärkere Anregung (Bogen, kondensierte Entladung in Geißleröhren, Funke). Im einzelnen sei deshalb wegen dieser verschiedenen Erzeugungsmöglichkeiten und ihrer Technik auf die entsprechenden Kapitel des Handbuches verwiesen.

**2. Ältere Seriengesetze.** Obgleich bei den Bandenspektren die Regelmäßigkeit der Linienanordnung sofort in die Augen fällt, gelang es doch lange nicht, geeignete Gesetze hierfür zu finden. Der Grund lag in dem Fehlen einer Formel, die ebenso einfach gebaut war wie die BALMERSche Formel des Wasserstoffs und wenigstens bei einem Spektrum eine befriedigende Darstellung der Serien zuließ. Die Balmerformel mußte bei ihrem durchschlagenden Erfolg in der absolut richtigen Darstellung der Wasserstofflinien unbedingt die Richtschnur für die ganze Serienforschung werden, bei den Bandenspektren fehlte aber dieser Fingerzeig, und so konnte man sich nie ganz des Eindruckes erwehren, daß es sich bei den aufgestellten Gesetzen lediglich um Interpolationsformeln handelte, die bei einer genügenden Anzahl von Konstanten selbstverständlich jede Linienfolge darzustellen vermögen. Die Häufung von Konstanten hat aber nur dann ihre Berechtigung, wenn ihnen ein ganz bestimmter physikalischer Sinn beigelegt werden kann. Dies war aber in den Zeiten vor BOHR unmöglich. So sind denn von den vielen Versuchen, die hier unternommen wurden, eigentlich nur zwei Serienformeln übriggeblieben, die heute noch als DESLANDRESSche Gesetze allgemein bekannt sind und die deshalb hier kurz erwähnt seien. DESLANDRES<sup>2)</sup> rechnete bereits, wie das heute ganz allgemein üblich ist, nach Frequenzen und fand dann das folgende:

1. Die Kanten eines Bandenspektrums lassen sich so einordnen, daß die Abstände aufeinanderfolgender Kanten eine arithmetische Reihe bilden. Die mathematische Formulierung dieses Gesetzes war verschieden. DESLANDRES schrieb es als Funktion von zwei ganzzahligen Parametern  $n$  und  $p$  meistens in der Gestalt

$$\nu(n, p) = B(n + c)^2 + \varphi(p^2). \quad (1)$$

Heute, wo man die physikalische Bedeutung dieses Gesetzes kennt, ist man gewohnt, die Gleichung etwas umzuschreiben, und zwar in der Form

$$\nu(n', n'') = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2). \quad (2)$$

Hier bedeuten — das darf wohl schon vorweggenommen werden —  $n'$  und  $n''$  die Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes im BOHRschen Ansatz  $h\nu = W' - W''$ .

<sup>1)</sup> Siehe z. B. H. KONEN, Leuchten der Gase und Dämpfe. Vieweg 1913.

<sup>2)</sup> H. DESLANDRES, C. R. Bd. 104, S. 972. 1887; Bd. 138, S. 322. 1904; u. a. s. auch H. KAYSER, Handb. der Spektroskopie II, 1902.

2. Ebenso wie die Kanten des Spektrums bilden auch die Abstände der Linien einer Bande eine arithmetische Reihe. Zählt man, wie es DESLANDRES und vor HEURLINGER jeder getan hat, die Linien von der Kante ab, so lautet die Formel dieses Gesetzes

$$\nu = \nu_k + Cm^2. \quad (3)$$

Bei der richtigen Zählweise vom Beginn der Serie — der sog. Nullinie — an nimmt die Formel die folgende, jetzt allgemein übliche Gestalt an:

$$\nu = A + 2Bm + Cm^2. \quad (4)$$

Beide Formeln sind selbstverständlich nur Näherungsgesetze, wodurch ihre allgemeine Anwendung oft stark erschwert wurde. Abänderungsvorschläge wurden zwar vielfach gemacht [z. B. durch THIELE<sup>1)</sup>], sie konnten sich aber nicht einbürgern und haben jetzt auch ihre Berechtigung vollständig verloren. Über die quantentheoretische Begründung der DESLANDRESSchen Formeln s. Ziff. 6 bis 9.

**3. Aufbau der Banden.** Um den Charakter einer Bande zu zeigen, seien in Abb. 1<sup>2)</sup> einige typische Banden (a: NO, b: O<sub>2</sub>, c: CuH, d: N<sub>2</sub><sup>+</sup>, s. auch Bd. I, S. 391) gebracht. Man sieht, wie von einer Lücke in der Bande — der sog. Nullinie — aus nach rechts und links regelmäßige Linienfolgen ausgehen, bei CuH sind es z. B. einfache Serien, bei O<sub>2</sub> aber Dubletts. In der einen Serie nehmen die Abstände der Linien dauernd zu, in der anderen jedoch so lange ab, bis die Linien zusammenfallen und dort die für die Bandenspektren so charakteristischen Bandenkanten bilden. Hier klappt die Serie um und läuft mit zunehmenden Abständen wieder zurück. Je nachdem nun die Linien auf der langwelligen oder kurzwelligen Seite der Kante liegen, nennt man die Bande nach Rot oder nach Violett abschattiert. Für beide Serien gilt das DESLANDRESSche Gesetz, jedoch mit verschiedenen Vorzeichen von *B*

$$\nu = \nu_0 \pm 2Bm + Cm^2. \quad (5)$$

Deshalb heißt auch diejenige Linienfolge, die von dieser Lücke aus nach größeren Frequenzen (also nach kürzeren Wellenlängen) läuft „positiver“ Zweig (+*B*), die andere Linienfolge, nach kleineren Frequenzen (größeren Wellenlängen), negativer Zweig (−*B*). Welcher von diesen beiden Zweigen dann gerade die Kante bildet, hängt lediglich von dem Vorzeichen von *C* ab. Der Scheitelpunkt der Parabel, also die Umkehrstelle der Serie  $A + 2Bm + Cm^2$  ist ja gegeben durch  $m = -B/C$ . Ist also *C* positiv, so bildet der negative Zweig (−*B*) die Kante, es liegt dann Violettabeschattung vor, bei negativem *C* kehrt der positive Zweig (+*B*) zurück, und Rotabschattung ist die Folge. Über die Bedeutung von *C* als  $B' - B''$  s. Ziff. 16.

Unter den Bandenspektren halten sich in bezug auf Häufigkeit die Spektren mit Rotabschattung und die mit Violettabeschattung ungefähr die Wage, vielleicht ist eine kleine Bevorzugung von Banden mit Rotabschattung festzustellen. Neben diesen beiden Zweigen erscheint in einer Normalbande manchmal noch ein dritter Zweig, dessen Scheitelpunkt direkt bei der Nullinie liegt, für den also die quadratische Formel  $A + Cm^2$  angewendet werden muß. Er wird deshalb auch der Nullzweig genannt. An Stelle dieser Bezeichnungen haben sich seit HEURLINGER<sup>3)</sup> auch die folgenden eingebürgert, die jetzt meistens — so auch hier — gebraucht werden: der *P*-Zweig = negativer, der *R*-Zweig = positiver und der *Q*-Zweig = Nullzweig.

<sup>1)</sup> T. N. THIELE, *Astrophys. Journ.* Bd. 6, S. 65. 1897; Bd. 8, S. 1. 1898.

<sup>2)</sup> Die Abb. für NO ist entnommen aus F. A. JENKINS, H. A. BARTON, R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.* Bd. 30, S. 156. 1927.

<sup>3)</sup> T. HEURLINGER, *Diss. Lund* 1918; *Phys. ZS.* Bd. 20, S. 188. 1919; *ZS. f. Phys.* Bd. 1, S. 82. 1920.

Bisher wurde nur der einfache Fall angenommen, daß in jeder Bande nur ein *P*-, ein *Q*- und ein *R*-Zweig auftritt. In der Regel besitzen die Banden aber nicht diese einfache Normalstruktur (sie findet sich z. B. beim CuH, CO usw.), sondern zeigen durch das Auftreten mehrerer derartiger Serien einen oft recht

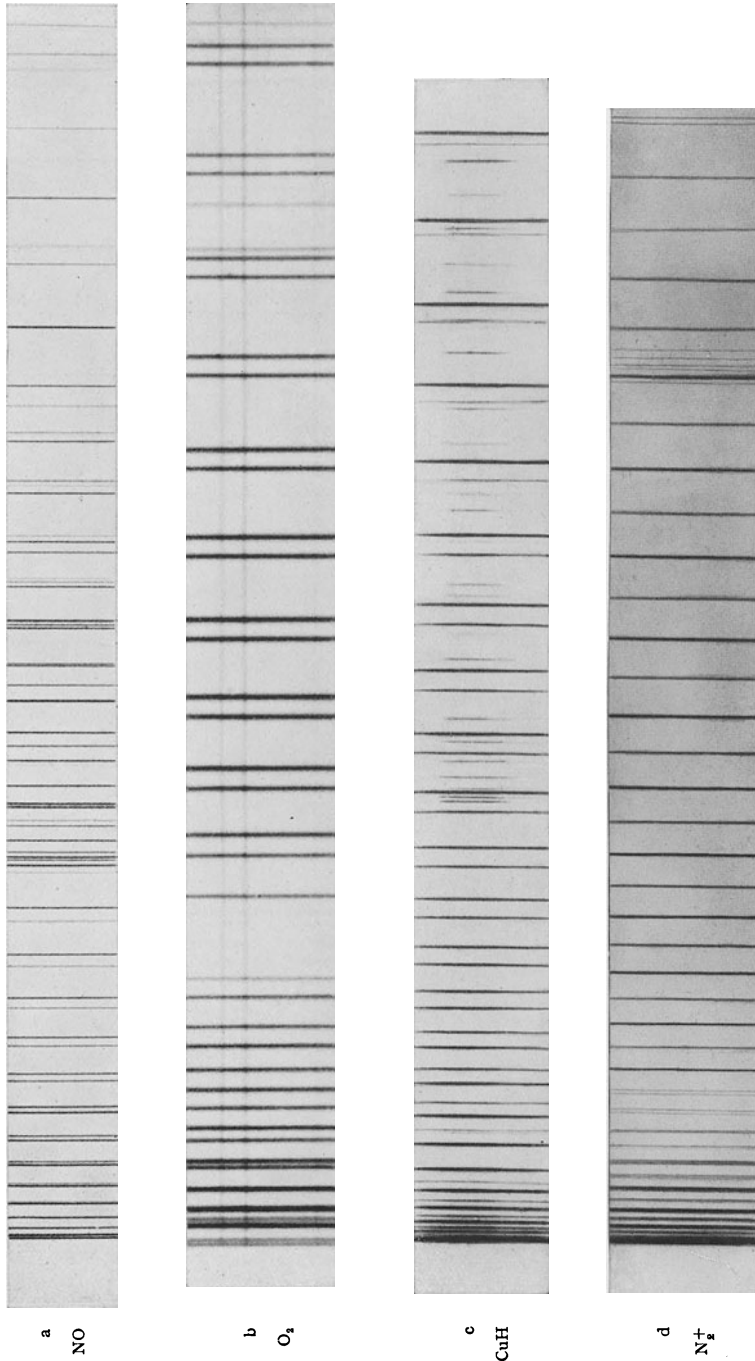


Abb. 1. Bandentypen.

komplizierten Aufbau, sog. Feinstruktur. Sie lassen sich aber, wie die bisherigen Ergebnisse gezeigt haben, stets in einen der drei folgenden Grundtypen einordnen<sup>1)</sup>. Beim ersten Typus (Beispiel das bekannte Cyanspektrum) besitzt jede Linie zwei Komponenten, deren Aufspaltung proportional der „Laufzahl“  $m$  wächst (Abb. 2). Nach HEURLINGER heißen sie Banden mit Einfachserien oder Singulettbanden. Bei der zweiten Gruppe von Banden findet sich gerade das Umgekehrte (Abb. 3). Hier sind die Aufspaltungen in der Nähe der Nulllinie am

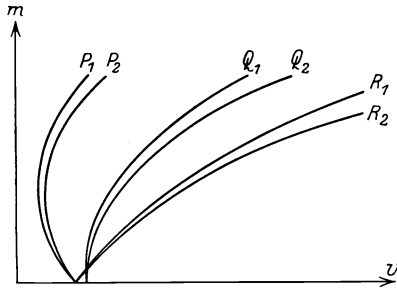


Abb. 2. Typus I.

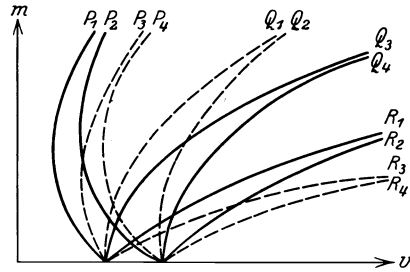


Abb. 3. Typus II.

größten und nehmen mit wachsender Laufzahl ständig ab. Es sind dies die sog. Dublettbanden (Beispiel: die OH- und CH-Banden). Durch das Hinzukommen von drei weiteren Dublettserien ist auch eine Kombination vom Typus I mit Typus II möglich, so daß jetzt eine derartige recht kompliziert gebaute Bande im ganzen aus 12 Einzelserien mit der Unterteilung in 3 mal 4 Serien in der in Abb. 3 angegebenen charakteristischen Anordnung besteht (Beispiel: CH-Banden). Oft kann allerdings die Aufspaltung in der Nähe der Nulllinien so groß sein, daß das Zusammenrücken der entsprechenden  $P$ -,  $Q$ - und  $R$ -Zweige bei höheren  $m$  nicht

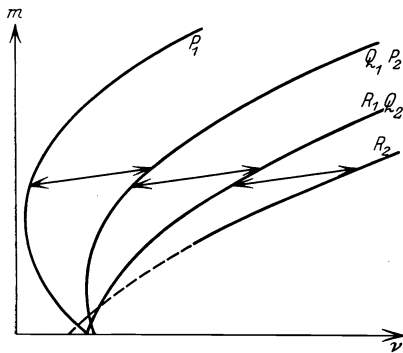


Abb. 4. Typus der NO-Banden.

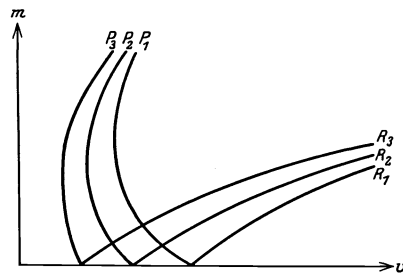


Abb. 5. Typus III.

mehr beobachtbar und dadurch leicht eine Doppelbande vom Typus I vorgetäuscht wird. Durch genauere Untersuchung läßt sich aber leicht die wahre Natur der Bande feststellen (Beispiel: HgH, NO-Banden). In einigen Fällen von Dublettbanden (NO, BO) findet man an Stelle der zu erwartenden 2mal 6 Zweige deren nur 8 (2mal 4); dies rührt von einer besonderen Form der Serienformel her, die bewirkt, daß ein  $P$ -Zweig mit dem einen  $Q$ -Zweig und ein anderer  $Q$ -Zweig mit einem  $R$ -Zweig genau zusammenfällt<sup>2)</sup>, diese Zweige haben dann auch die doppelte Intensität (Abb. 4). Der dritte Typus, Triplettserien (Abb. 5, jedoch ohne

<sup>1)</sup> R. MECKE, Phys. ZS. Bd. 26, S. 127. 1925.

<sup>2)</sup> M. GUILLERY, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 121. 1927.

Q-Zweige gezeichnet), zeigt einen ähnlichen Aufbau wie Typus II, nur mit dem Unterschied, daß jetzt je drei Serien von verschiedenen Punkten ausgehen und allmählich einander nähern (Beispiel:  $N_2$ -,  $C_2$ - und NH-Banden). Auch hier können die drei Serien nochmals Feinstruktur besitzen, so sind z. B. bei den positiven Stickstoffbanden 2 *P*- bzw. *R*-Serien, nämlich die mittlere und die nach Violett zu gelegene, noch in enge Dubletts mit anscheinend konstantem Abstand aufgespalten, ähnlich auch die Serien der Kohlebanden.

**4. Aufbau der Bandensysteme.** Die Banden, die ein und dasselbe Bandenspektrum in mehr oder minder großer Anzahl besitzt, haben stets gleichen Bau. Man erkennt auch sofort, daß all diese Banden demselben Schwingungsmechanismus angehören, denn sie werden bei Änderung der Erzeugungsbedingungen in gleicher Weise beeinflußt, besitzen dieselbe Struktur, sind nach derselben Seite abgeschattiert, liegen in einem relativ engen Spektralbereich beisammen und verschwinden gemeinsam, wenn man annehmen kann, daß der Träger zerstört worden ist. Die Gesamtheit derartiger Banden bildet daher ein einheitliches

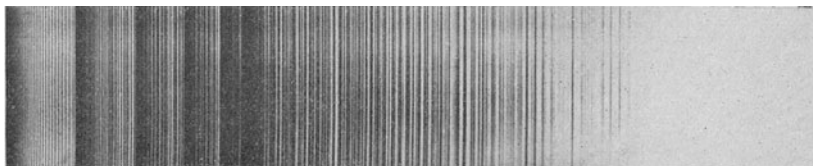
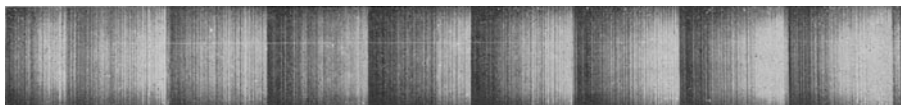


Abb. 6. CN (Cyan).

Ganzes, das man ein Bandensystem nennt. Diese Banden lassen auch gesetzmäßige Anordnungen erkennen, sie treten häufig zu mehreren Bandengruppen (Abb. 6) zusammen oder bilden Bandenzüge (Abb. 7), die dem DESLANDRESSCHEN Gesetze der Gleichung (2) gehorchen. Über die weitere Einordnung der Banden

Abb. 7.  $J_2$  (Jod).

s. Ziff. 14. Hiermit wäre in großen Zügen das charakteristische Bild eines Bandenspektrums gegeben, selbstverständlich treten — wie bereits erwähnt — hiervon auch Ausnahmen auf. So gibt es z. B. recht diffuse Banden, die kaum eine Auflösung in Feinstruktur erkennen lassen, auch solche, bei denen die Kanten vollkommen verwischt sind, so daß man nur breite Bänder und außerordentlich starke Linienanhäufungen findet. Auf der anderen Seite wieder existieren Bandenspektren, bei denen die Linien der einzelnen Banden so weit auseinanderliegen, daß man letztere als solche nicht mehr erkennen kann und das Spektrum ganz den Eindruck eines Linienspektrums macht. (Viellinienspektren.) Bei all diesen Spektren zeigt aber trotzdem die genauere Untersuchung, daß sie sich stets aus einer dreifachen Mannigfaltigkeit aufbauen: Eine Mehrheit von Linien tritt zu einer Bande zusammen, eine Anzahl von diesen bildet wiederum ein einheitliches Ganzes, ein Bandensystem, und schließlich findet man, daß in einem Spektrum auch gleichzeitig mehrere derartige Bandensysteme vorhanden sein können, die alle demselben Molekül angehören. Es liegt daher nur zu nahe, diese dreifache Mannigfaltigkeit mit einer Dreiteilung der Molekülenergie in Zusammenhang zu bringen. Für die ganze Spektraltheorie ist ja der bekannte BOHRsche

Ansatz  $h\nu = W' - W''$  immer maßgebend geblieben, der die Frequenz einer Linie als Differenz zweier Energien oder in der Terminologie der Spektroskopie gesprochen als Differenz zweier Terme auffaßt. Infolge dieser innigen Verknüpfung von Wellenlänge einer Linie und Energie muß also auch die Theorie der Bandenspektren auf derartige Energieberechnungen herauslaufen. Bei den Linienspektren interessierten aber nur die Bewegungen der Elektronen, beim Molekül, das aus Elektronen und mehreren Kernen aufgebaut ist, kommen noch die relativen Bewegungen der letzteren hinzu, und zwar können sie 1. um ihren gemeinsamen Schwerpunkt rotieren und 2. gegeneinander Schwingungen ausführen — sog. Kernschwingungen. Es ist also in der Tat eine Dreiteilung der Molekülenergie zu erwarten, und Theorie und Erfahrung haben gelehrt, daß die einzelnen Linien einer Bande die verschiedenen Rotationszustände des Moleküls darstellen, die einzelnen Banden durch Anregung der Kernschwingungen hervorgerufen werden und daß endlich die Änderung der Elektronenenergie, deren Anteil bei weitem der größte der drei Energien ist, den Wellenlängenbezirk festlegt, in dem das Bandensystem zu finden ist. Die Theorie der „Rotationsterme“ und „Kernschwingungsterme“ wird nun in den folgenden Ziff. 5 bis 8 gebracht werden, die der „Elektronenterme“ jedoch erst in Ziff. 20.

**5. Theorie des Rotators.** Gesicherte Anschauungen über den Schwingungsmechanismus im Molekül bestanden in den Zeiten vor BOHR nicht, hauptsächlich wohl aus Mangel an klaren Gesetzmäßigkeiten. So setzt denn die eigentliche Theorie der Bandenspektren erst ein mit der Quantelung des Rotators [SCHWARZSCHILD<sup>1)</sup>] und ihrer Bestätigung in den Ultraroten Rotationsbanden [BJERRUM<sup>2)</sup>, EUCKEN<sup>3)</sup>]. Das erste Molekülmodell, das diesen Betrachtungen zugrunde lag, war das einfache Hantelmodell eines zweiatomigen Moleküls: Zwei Atomkerne sollten starr miteinander verbunden sein und um ihren gemeinsamen Schwerpunkt rotieren. Die Quantentheorie, wie sie auf BOHR zurückgeht, sagt dann bekanntlich aus, daß das Impulsmoment, d. h. die Größe Trägheitsmoment  $\times$  Winkelgeschwindigkeit  $J \cdot \omega$  — gemittelt über einen ganzen Umlauf der periodischen Bewegung —, stets ein ganzes vielfaches  $m$  der Größe  $h/2\pi$  (PLANCKSches Wirkungsquantum) ist. Da hier aber die Winkelgeschwindigkeit der Rotation konstant ist, so folgt also  $J \cdot \omega = \frac{m \cdot h}{2\pi}$ , andererseits ist die Energie einer solchen Rotationsbewegung gegeben durch  $W_r = \frac{1}{2} J \omega^2$ , so daß nach Elimination der hier nicht interessierenden Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  für die Energie der Ausdruck

$$W_r = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J} \quad (6)$$

folgt. Bei Berechnung des Trägheitsmomentes  $\mu \cdot r^2$  ist aber zu beachten, daß außerdem noch der Schwerpunktsatz  $\mu_1 r_1 = \mu_2 r_2$  ( $r_1$  und  $r_2$  Abstände der Kernmassen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  vom Schwerpunkt,  $r = r_1 + r_2 =$  Kernabstand) gilt. Es ist also, wie eine leichte Umrechnung zeigt, im Trägheitsmoment

$$J = \mu r^2 = \mu_1 r_1^2 + \mu_2 r_2^2$$

für  $\mu$  die sog. reduzierte Masse  $\mu = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}$  (oder  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}$ ) einzusetzen. Mißt man ferner die Energie nicht in Erg, sondern spektroskopisch auf Grund

<sup>1)</sup> K. SCHWARZSCHILD, Berl. Ber. April 1916.

<sup>2)</sup> N. BJERRUM, Nernst Festschrift, S. 90. 1912.

<sup>3)</sup> A. EUCKEN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 1159. 1913.

des BOHRschen Ansatzes in Frequenzeinheiten, so ist Gleichung (1) noch durch  $hc$  zu dividieren<sup>1)</sup>, und man erhält dann für die Rotationsenergie die Größe

$$W_r = Bm^2 = \frac{h}{8\pi^2 c J} m^2, \quad (7)$$

in der  $h/8\pi^2 c$  den Wert  $27,7 \cdot 10^{-40}$  hat. Die neue Quantentheorie, die auf HEISENBERG und SCHRÖDINGER zurückzuführen ist, hat allerdings diesen Ausdruck noch etwas umgeformt, nämlich in

$$W_r = Bm(m+1), \quad (8)$$

hat aber an der Bedeutung von  $B$  nichts geändert. Addiert man nun zum letzten Ausdruck noch die spektroskopisch kaum nachweisbare Größe  $B/4$  hinzu, so läßt er sich auch  $B(m + \frac{1}{2})^2$  schreiben, d. h. die neue Quantentheorie führt sofort auf die so oft beobachteten „halben“ Quantenzahlen  $m^* = m + \frac{1}{2}$ , die die alte Theorie in keiner Weise zu erklären vermochte<sup>2)</sup>.

**6. Rotationsenergie mehratomiger Moleküle.** Ein mehratomiges Molekül besitzt im allgemeinsten Falle drei verschiedene Hauptträgheitsmomente  $J_1 \neq J_2 \neq J_3$ , so daß ein derartiges Molekül um drei aufeinander senkrechtstehende Trägheitsachsen Rotationen ausführen kann. Dies bedingt dann selbstverständlich auch die Einführung von drei Quantenzahlen. Während aber das Quantisierungsproblem des unsymmetrischen Kreisels,  $J_1 \neq J_2 \neq J_3$  — ein solcher ist ja das mehratomige Molekül —, auf mathematische Schwierigkeiten stößt, gelingt die Lösung ziemlich einfach beim symmetrischen Kiesel:  $J_1 = J_2 \neq J_3$ . Ist der gesamte Rotationsimpuls  $j$  — gemessen in Einheiten von  $h/2\pi$  —, der um die  $J_3$ -Achse allein aber  $m$ , so sind die beiden Rotationsenergien um  $J_1$  und  $J_3$  als Rotationsachsen

$$\frac{h^2}{8\pi^2 J_1} (j^2 - m^2) \quad \text{und} \quad \frac{h^2}{8\pi^2 J_3} \cdot m^2. \quad (9)$$

Die Gesamtenergie ist also

$$W_r = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[ \frac{1}{J_1} j^2 + \left( \frac{1}{J_3} - \frac{1}{J_1} \right) m^2 \right]. \quad (10)$$

Für  $m$  gilt dabei die einschränkende Bedingung  $m \leq j$ . Auch hier hat die neue Quantentheorie nach SCHRÖDINGER und HEISENBERG eine kleine Änderung gebracht. Sie führt auf den Ausdruck

$$W_r = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[ \frac{1}{J_1} j(j+1) + \left( \frac{1}{J_3} - \frac{1}{J_1} \right) m^2 \right], \quad (10a)$$

deren Ableitung an dieser Stelle aber ein zu weitführendes Eingehen auf diese Quantentheorie bedingt. Derartige Rechnungen sind durchgeführt worden von DENNISON<sup>3)</sup>, FUES<sup>4)</sup>, HALPERN<sup>5)</sup>, HEISENBERG<sup>6)</sup>, LANDAU<sup>7)</sup>, MENSING<sup>8)</sup>, SCHRÖDINGER<sup>9)</sup> und REICHE<sup>10)</sup>.

<sup>1)</sup> Spektroskopisch mißt man die Frequenzen stets in Einheiten reziproker Wellenlängen ( $\text{cm}^{-1}$ ), deshalb ist die Energie in Erg gemessen durch  $h \cdot c$  ( $c$  = Lichtgeschwindigkeit) zu dividieren.

<sup>2)</sup> A. KRATZER, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 72. 1923, versuchte die Halbzahligkeit durch einen Elektronenimpuls  $\pm \frac{1}{2}$  zu erklären, eine Deutung, die sich in dieser Form als nicht stichhaltig erwies (s. Ziff. 20).

<sup>3)</sup> D. DENNISON, Phys. Rev. Bd. 28, S. 318. 1926.

<sup>4)</sup> E. FUES, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 367. 1926.

<sup>5)</sup> O. HALPERN, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 8. 1926.

<sup>6)</sup> W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 879. 1925.

<sup>7)</sup> L. LANDAU, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 621. 1927.

<sup>8)</sup> L. MENSING, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 814. 1926.

<sup>9)</sup> E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 489. 1926.

<sup>10)</sup> F. REICHE, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 444. 1927.



In beiden Fällen, sowohl beim zweiatomigen als auch beim mehratomigen Molekül, gilt dann noch das Auswahlprinzip. Dieses sagt aus, daß die Rotationsquantenzahl — oder allgemeiner jedes in Einheiten von  $h/2\pi$  meßbare Impulsmoment — bei einer Energieänderung höchstens um eine Einheit springen darf. Es ist also stets  $m'' = m' - 1$ ,  $m'' = m'$  oder  $m'' = m' + 1$ , wenn — wie es allgemein üblich geworden ist — alle einfach gestrichenen Größen sich auf den energiereicheren Zustand, die doppeltgestrichenen Größen aber auf den energieärmeren Zustand beziehen sollen.

**7. Theorie der Kernschwingung.** Den einfachsten Fall einer derartigen Schwingung, nämlich den des harmonischen Oszillators, der nur durch die elastische Federkraft —  $k \cdot x$  aus seiner Ruhelage entfernt werden kann, hat PLANCK bereits bei der Ableitung der Wärmestrahlungsformel benutzt. Man erhält bekanntlich den Energieausdruck  $W_s = n \cdot h\nu$  ( $\nu$  = Eigenfrequenz des Oszillators). Es sei hier aber besonders an die etwas in Vergessenheit geratene zweite Fassung der PLANCKSchen Hypothese erinnert, die auf den Ausdruck  $h \cdot \nu \cdot (n + \frac{1}{2})$  führte, und zwar deshalb, weil gerade diese Energiequantelung unter anderm Gesichtspunkte auch von der neuen Quantentheorie gefordert wird. Rein elastische Kräfte, die dem einfachen Kraftansatz  $K = -k \cdot x$  genügen, dürften im Molekül selbstverständlich nicht vorliegen, man kann aber nach BORN und HÜCKEL<sup>1)</sup> das Quantisierungsproblem ganz allgemein behandeln, wenn man rein radiale Kräfte voraussetzt. Nimmt man wieder den Fall des zweiatomigen Moleküls, so soll also zwischen den beiden Kernen eine Kraft existieren, deren Potential lediglich von der jeweiligen Entfernung der beiden Kerne abhängt:  $P = F(r)$ . Berücksichtigt man ferner bei diesem Potentialausdruck, den man sich z. B. durch eine Reihenentwicklung (s. unten) dargestellt denken kann, nur die vier ersten Konstanten der Funktion oder — was bei einer TAYLORSchen Reihenentwicklung der Funktion auf dasselbe herausläuft — die vier ersten Differentialquotienten der Funktion nach  $r$ , so läßt sich die Gesamtenergie  $h\nu_s + h\nu_r$  dieses Modells, das jetzt auch noch um den Schwerpunkt rotieren soll, durch die folgenden drei Ausdrücke darstellen:

Schwingungsenergie:

$$\nu_s = an - bn^2, \quad (11)$$

Rotationsenergie:

$$\nu_r = B_n m^2 [1 - u^2 m^2], \quad (12)$$

Wechselwirkungsenergie zwischen Schwingung und Rotation:

$$B_n = B_0(1 - \alpha n). \quad (13)$$

Letztere bewirkt also, daß infolge der Schwingung das Trägheitsmoment größer wird. Die neue Quantentheorie ersetzt nur  $n$  durch  $n + \frac{1}{2}$  und  $m^2$  durch  $m(m + 1)$  und führt im übrigen auf den gleichen Ausdruck. Von den fünf Schwingungskonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $B$ ,  $\alpha$  und  $u$  ist die letzte jedoch nicht unabhängig, denn es ist stets

$$u = \frac{2B}{a}. \quad (14)$$

Die vier anderen Konstanten sind aber eindeutig durch die vier ersten Ableitungen der Potentialfunktion bestimmt: Zunächst wird die Größe  $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$ , d. h. das Trägheitsmoment, durch das Verschwinden des ersten Differentialquotienten festgelegt, denn dieses Nullwerden bedeutet, daß das Potential ein Minimum besitzt (s. Abb. 8), in dem sich die anziehenden und abstoßenden Kräfte, welche den

<sup>1)</sup> M. BORN und E. HÜCKEL, Phys. ZS. Bd. 24, S. 1. 1923.

Molekülverband aufrechterhalten, gerade kompensieren. Aus  $P'(r) = 0$  berechnet sich also der Kernabstand  $r_0$ . Die anderen Größen folgen dann aus den drei anderen Ableitungen  $P''(r_0)$ ,  $P'''(r_0)$  und  $P''''(r_0)$ , wobei der Wert für  $r = r_0$  einzusetzen ist:

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{P''(r_0)}{\mu}}, \\ b &= B r_0^3 \left[ \frac{5}{12} \left( \frac{P'''(r_0)}{P''(r_0)} \right)^2 - \frac{1}{4} \frac{P''''(r_0)}{P''(r_0)} \right], \\ \alpha &= \frac{2B}{a} \left[ 3 + r_0 \frac{P'''(r_0)}{P''(r_0)} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Es erhebt sich nun aber die Frage, welche Funktion man für  $P(r)$  am zweckmäßigsten einzusetzen hat. Betrachtet man zunächst den Verlauf der Potentialkurve rein qualitativ (Abb. 8), so findet man, daß mit abnehmendem Kern-

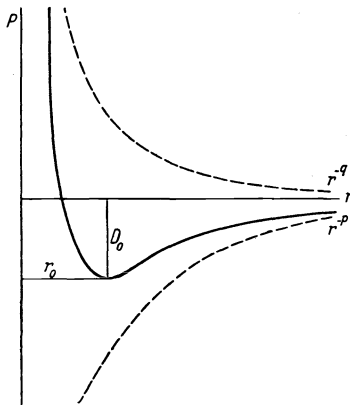


Abb. 8. Potentialkurve.

abstand auch das Potential so lange abnehmen muß, als die anziehenden Kräfte im Molekül noch überwiegen. Das Potential erreicht das Minimum, d. h. die Gleichgewichtslage, dann, wenn gerade Kompensation der anziehenden und abstoßenden Kräfte eintritt [ $P'(r_0) = 0$ ] und wächst darauf sehr steil an, weil sich bei weiterer Annäherung der Kerne die Elektronenhüllen der Atome stark beeinflussen und erhebliche abstoßende Kräfte aufeinander ausüben. Von Interesse ist nun hauptsächlich der Potentialverlauf in der Nähe des Minimums, dessen beide Ordinaten  $D_0$  und  $r_0$  ja als Bindungs- bzw. Trennungsenergie und Kernabstand wichtige Molekülgrößen sind. Man könnte deshalb daran denken, den Verlauf durch eine Reihenentwicklung als Funktion der Entfernung  $x = r - r_0$  von diesem Minimum darzustellen, wobei man nach Gleichung (15) nach  $x^4$  abbrechen kann, da höhere Potenzen dort nicht mehr berücksichtigt werden.

$$P(x) = c_0 + c_2 x^2 + c_3 x^3 + c_4 x^4 \dots \quad (16)$$

Dies bedeutet aber gleichzeitig einen Verzicht auf eine physikalische Deutung dieser rein formal angesetzten Reihenentwicklung. Aus dieser Erwägung heraus hat KRATZER<sup>1)</sup> die Annahme gemacht, daß in erster Näherung das COULOMBSche Anziehungsgesetz gelten soll, in weiterer Näherung jedoch eine Reihenentwicklung nach reziproken Werten des Kernabstandes angebracht ist,

$$P(r) = -\frac{c^2}{r} + \frac{c_1}{r^2} + \frac{c_2}{r^3} \dots \quad (17)$$

Dieser Ausdruck kann leicht umgeformt werden in den folgenden

$$P(r) = -\frac{c^2}{r_0} \left[ \alpha + \frac{r_0}{r} - \frac{1}{2} \left( \frac{r_0}{r} \right)^2 \right] + b x^3 + c x^4 \dots, \quad (17a)$$

der aber gegenüber Gleichung (16) auch nichts wesentlich neues bringt, ganz abgesehen von der Tatsache, daß er nur für rein polare Bindung gerechtfertigt ist, bei der ein positives und ein negatives Ion vorhanden sind. Da meistens aber unpolare Bindung vorliegt, so muß man sich nach einem allgemeiner gültigen Ansatz umsehen. Man kann nun den in Abb. 8 gezeichneten Potentialverlauf

<sup>1)</sup> A. KRATZER, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 289. 1920.

quantitativ recht gut darstellen<sup>1)</sup>, wenn man das Potential in zwei Teile zerlegt, von denen der eine (positive) das Potential der abstoßenden Kräfte darstellt (obere gestrichelte Kurve der Abb. 8), der andere (negative) das der anziehenden (untere Kurve). Die Differenz beider ergibt dann das wirkliche Potential. Wie MECKE hat zeigen können, genügt hier bereits der Ansatz

$$P(r) = -c^2 \left[ \frac{c_1}{r^p} - \frac{c_2}{r^q} \right]. \quad (18)$$

Neben  $D_0$  und  $r_0$  kommen also an physikalisch interessierenden Größen noch die Exponenten  $p$  und  $q$  des Kräfteverlaufes im Molekül hinzu. Die Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $\alpha$  nehmen, da  $c_1$  und  $c_2$  durch die Gleichgewichtsbedingung

$$P'(r_0) = c^2 \left[ \frac{p \cdot c_1}{r_0^{p+1}} - \frac{q \cdot c_2}{r_0^{q+1}} \right] = 0 \quad (19)$$

eliminiert werden können, die Werte

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D_0 \cdot p \cdot q}{J}} \\ 2b &= B \left[ \frac{11}{12} p \cdot q + \frac{1}{6} (p - q)^2 + p + q + 1 \right] \\ \alpha &= \frac{2B}{a} (p + q) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

an. Der Ansatz hat sich gut bewährt und hat bei den meisten homöopolaren Verbindungen für  $p$  und  $q$  Werte von etwa 3 bis 4 bzw. 6 bis 9 (s. Ziff. 38 bis 40) ergeben. Nur bei der Bestimmung der Ordinate  $D_0$  — der Dissoziationsenergie — versagt er allerdings, da hier eine zu weitgehende Extrapolation (nämlich bis  $r = \infty$ ) erforderlich ist, die der obige Ansatz nicht mehr zuläßt. Hier gibt es aber andere Methoden, die im Abschnitt G besprochen werden sollen.

**8. Kernschwingungen mehratomiger Moleküle.** BORN und HÜCKEL<sup>2)</sup> haben die Berechnung der Kernschwingungen auch auf den Fall mehratomiger Moleküle ausgedehnt, doch dürfte die praktische Anwendbarkeit der Formeln vorläufig daran scheitern, daß die gegenseitige Beeinflussung der Kernschwingungen sich heute noch nicht abschätzen läßt<sup>3)</sup>. Diese scheint sich allerdings als relativ klein herauszustellen, so daß von den Wechselwirkungsgliedern abgesehen werden kann und in vielen Fällen die verschiedenen Kernschwingungsenergien einfach so zu addieren sind, als ob jede für sich allein vorhanden wäre.

## B. Ultrarote Banden.

**9. Allgemeines.** Theoretisch ist das Erscheinen ultraroter Bandenspektren entweder an die alleinige Änderung der Rotationsenergie geknüpft:  $\nu = \frac{\Delta W_r}{h}$  — es sind dies die sog. Rotationsspektren — oder aber an die gleichzeitige Änderung der Kernschwingungen und der Rotation:  $\nu = \frac{\Delta W_s}{h} + \frac{\Delta W_r}{h}$  — sog. Rotationsschwingungsspektren —. Eine Änderung der Elektronenenergie kommt nie in Betracht, denn dieselbe würde bei ihrer Größe das Spektrum sofort in das kurzwellige Gebiet verlegen. Dieser Fall — Elektronenschwingungsspektren — soll erst in Abschnitt C behandelt werden.

<sup>1)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 390. 1927.

<sup>2)</sup> BORN u. HÜCKEL, zitiert auf S. 501.

<sup>3)</sup> Siehe auch F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 805. 1927.

Rein klassisch betrachtet können aber ultrarote Banden, also Banden, bei denen keine Veränderungen der Elektronenanordnung vorliegen, nur dann auftreten, wenn der Schwingungsmechanismus einen Dipol darstellt, also im einfachsten Fall aus zwei verschieden geladenen Teilen besteht. Auch quantentheoretisch dürfte das Erscheinen dieser Banden an eine ähnliche Bedingung geknüpft sein, womit aber nicht gesagt ist, daß das Molekül unbedingt ein experimentell nachweisbares, d. h. resultierendes, Dipolmoment besitzen muß, im Gegenteil, es sind viele Moleküle mit ganz charakteristischen Absorptionsspektren im Ultraroten bekannt, die sicherlich kein resultierendes Dipolmoment haben, wie z. B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  u. a. Wesentlich ist nur, daß der Schwingungsmechanismus selbst eine gegenseitige Verlagerung der Ladungen hervorruft. Es werden deshalb dort keine Ultrarotspektren zu erwarten sein, wo die Schwingung absolut symmetrisch erfolgt, so bei den meisten Gasen der Elemente (z. B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Halogene usw.). Unsymmetrische Schwingungen, wie sie z. B. im  $\text{HCl}$ -Molekül (das zudem ein starkes Dipolmoment bereits besitzt) oder in der C-H-Bindung beim Benzol vorhanden sind, dürften dagegen stets Ultrarotspektren hervorrufen. Allgemein läßt sich also sagen, daß reine Rotationsbanden ohne Zusatz einer Kernschwingung wohl an die Existenz eines resultierenden Dipolmomentes ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) geknüpft sind, nicht aber die Rotationschwingungsspektren. Bei diesen kommen in einem Molekül sog. „aktive“ (unsymmetrische) Schwingungen (z. B. in dem Kohlensäuremolekül die beiden Schwingungen des Kohlenstoffs in Richtung der beiden Sauerstoffatome und senkrecht dazu s. Ziff. 43) und „inaktive“ (symmetrische) Schwingungen vor (beim  $\text{CO}_2$  die symmetrische Schwingung der beiden Sauerstoffatome). Letztere treten dann im Spektrum nicht selbständig auf, sondern nur im Zusammenhang mit den aktiven Schwingungen, als sog. Kombinationsschwingungen.

Im folgenden sollen nur einige charakteristische Beispiele für beide Arten von Spektren — Rotationspektren und Rotationschwingungsspektren — gebracht werden.

**10. Rotationspektren.** Es ist hier also  $\Delta W_s = 0$  und  $\Delta W_e = 0$ .  $h\nu = \Delta W_r$ , berechnet sich dann aus Gleichung (8) unter Zuhilfenahme des Auswahlprinzips. In Betracht kommt allerdings nur der Quantensprung  $m'' = m' - 1$ , denn die beiden anderen Übergänge  $m'' = m'$  und  $m'' = m' + 1$  würden  $\nu = 0$  oder negative  $\nu$ -Werte ergeben. Das zu erwartende Spektrum muß beim zweiatomigen Molekül also der Formel genügen

$$\nu = 2Bm. \quad (21)$$

Es besteht demnach aus äquidistanten Linien, die in Abständen von  $2B$  aufeinanderfolgen. Wegen der Kleinheit der Rotationsenergie liegt das Spektrum dabei stets im äußersten Ultrarot und somit in einem Gebiet, das der spektroskopischen Untersuchung nicht gerade leicht zugänglich ist. Trotzdem sind derartig einfach gebaute Spektren bei  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  gefunden worden. CZERNY<sup>1)</sup> fand z. B. bei  $\text{HCl}$  die folgenden Linien:

$m =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\lambda =$	480 $\mu$	240 $\mu$	160 $\mu$	120 $\mu$	96,0 $\mu$	80,45 $\mu$	68,95 $\mu$	60,40 $\mu$	53,83 $\mu$	48,49 $\mu$	44,15 $\mu$

(die ersten vier Linien konnten nicht mehr beobachtet werden, sondern sind nur berechnet worden), die wohl den direkten Beweis für die Richtigkeit der neuen Quantentheorie geben. Denn nach dieser muß die erste Linie bei  $\nu = 2B$  liegen, während die alte Theorie [s. Gleichung (7)] die erste Linie bei  $\nu = B$  und die folgenden bei  $B(2m + 1)$  festsetzte. Aus dem Abstand der Linienfolge läßt

<sup>1)</sup> M. CZERNY, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 227. 1925.

sich das Trägheitsmoment zu  $2,64 \cdot 10^{-40}$  berechnen. Die gleiche Linienfolge wird in den ultraroten Rotationsschwingungsbanden wieder auftreten.

**11. Rotationsspektren mehratomiger Moleküle.** Quantentheoretisch war nur die Rotationsenergie des symmetrischen Moleküls  $J_1 = J_2$  berechenbar und lieferte den in Gleichung (10a) gebrachten Energieausdruck, also nur für ein solches Molekül lassen sich die zu erwartenden Serien bestimmen. Unter der Annahme, daß sich dabei lediglich die eine der beiden Quantenzahlen  $j$  oder  $m$  ändert, erhält man die beiden „Hauptserien“:

$$\nu_1 = 2B_1 j, \quad B_1 = \frac{h}{8\pi^2 J_1}, \quad \Delta j = +1, \quad \Delta m = 0; \quad (22)$$

$$\nu_2 = 2(B_3 - B_1) \left( m - \frac{1}{2} \right), \quad B_3 = \frac{h}{8\pi^2 J_3}, \quad \Delta j = 0, \quad \Delta m = +1. \quad (22a)$$

In der einen schreiten die Linien mit „ganzzahligen“ Quantenwerten fort, in der anderen mit „halbzahligen“, unterscheiden sich also durch dieses charakteristische Merkmal. Ändern sich aber beide Quantenzahlen gleichzeitig, so erhält man in dem Fall, daß die Änderung in beiden Zahlen in der gleichen Richtung erfolgt, die verschiedenen Summationsschwingungen:

$$\nu_1 + \nu_2 = 2B_1 \left( j - m + \frac{1}{2} \right) + 2B_3 \left( m - \frac{1}{2} \right), \quad \Delta j = +1, \quad \Delta m = +1; \quad (23)$$

bei ungleich gerichteter Änderung aber die Differenzschwingungen:

$$\nu_1 - \nu_2 = 2B_1 \left( j + m + \frac{1}{2} \right) - 2B_3 \left( m + \frac{1}{2} \right), \quad \Delta j = +1, \quad \Delta m = -1. \quad (24)$$

Letztere Serien dürften jedoch gegenüber den beiden ersten an Intensität zurücktreten. Nun ist leider das Rotationsspektrum bisher nur in einem Falle bei einem symmetrischen Molekül untersucht worden, nämlich beim Ammoniak, und gerade dieser Fall konnte die Theorie nicht vollständig bestätigen. BADGER<sup>1)</sup> findet nämlich hier lediglich eine einzige „Hauptserie“, die der Formel

$$\nu = 19,96 m - 0,00508 m^2$$

gehört, also nach ganzzahligen Werten fortschreitet wie beim HCl. Das Ammoniakmodell ist dabei als Tetraeder zu denken, dessen Basisfläche ein gleichseitiges Dreieck der drei Wasserstoffatome bildet, dessen Spitze aber vom N-Atom eingenommen wird, so daß vielleicht das Auftreten einer einzigen Serie durch die Lage des Dipolmomentes begründet werden kann, die lediglich eine Rotationsbewegung mit dem Trägheitsmoment  $J_1$  „aktiv“ macht. Auf jeden Fall ist auch im Rotationsschwingungsspektrum bisher nur diese eine Serie festgestellt worden.

Als Beispiel eines unsymmetrischen Moleküls mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten, bei denen allerdings die Nebenbedingung  $J_1 = J_2 + J_3$  gilt, kann das Wassermolekül angeführt werden, dessen Rotationsspektrum eingehend<sup>2)</sup> untersucht worden ist. Hier lassen sich in der Tat die drei zu erwartenden „Hauptserien“ nachweisen: Serie I —  $\nu_1 = 24,5 j$  — läßt sich bis zu hohen Quantenwerten ( $j = 43$ ) gut verfolgen, so daß sie in das der Untersuchung besser zugängliche Gebiet unterhalb  $30 \mu$  hineinreicht. Die Ausgleichung der Messungen läßt jedoch nicht ganz klar erkennen, ob die Werte  $j + \frac{1}{2}$  oder  $j$  anzuwenden sind. Immerhin ist die Wiedergabe der Messungen mit  $j$  etwas besser als mit

<sup>1)</sup> R. M. BADGER, Nature Bd. 121, S. 942. 1928.

<sup>2)</sup> Z. B. H. RUBENS u. G. HETTNER, Berl. Ber. VII, 1916, S. 167; G. HETTNER, Ann. d. Phys. Bd. 55, S. 476. 1918.

$j + \frac{1}{2}$ . Serie II —  $\nu_2 = 16,8 (m - \frac{1}{2})$  —, die hauptsächlich durch die Messungen von WITT<sup>1)</sup> gesichert wird, ebenso die Serie III —  $\nu_3 = 55,5 (p - \frac{1}{2})$  — die

Tabelle 1. Ultrarote Wasserdampfserien.

Serie I.											
$j$	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
$\lambda$	30,8	28,8	26,8	24,7	23,1	21,6	20,5	19,7	19,22	18,37	17,33
$j$	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
$\lambda$	16,80	16,00	15,62	14,98	14,32	13,62	13,34	12,42	12,42	11,89	11,66
Serie II.											
$m$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\lambda$	(396)	(248)	170	132	109	91	79,3	69,6	63,7	56,5	52,6
Serie III.											
$p$	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
$\lambda$	117 $\mu$	74,5	52,5	(40)	33,3	28,8	24,7	21,6	19,22		
$p$	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
$\lambda$	17,33 $\mu$	15,62	14,32	13,34	12,42	11,66	10,94	10,30	9,74		

mit ihren großen Abständen ziemlich vollständig im Gebiet  $< 30 \mu$  liegt, lassen sich unzweideutig nur durch halbzahlige Werte darstellen. Alle drei Serien finden sich auch im Rotationsschwingungsspektrum des Wassers wieder, was selbstverständlich eine große Stütze für ihre Richtigkeit bedeutet. Nicht ganz so sicher ist aber ihre Deutung, da, wie gesagt, die Theorie des unsymmetrischen Kreisels noch fehlt. Man kann Serie I mit Gleichung (22) identifizieren, Serie II mit Gleichung (22a) und muß dann für Serie III eine neue Formel einführen, die das dritte Trägheitsmoment berücksichtigt, etwa

$$\nu_3 = 2B_3 \left( p - \frac{1}{2} \right), \quad B_3 = \frac{h}{8\pi^2 J_3}, \quad \Delta p = +1. \quad (25)$$

Auf diese Weise erhält man die drei Trägheitsmomente

$$J_1 = 2,32 \cdot 10^{-40}, \quad J_2 = 1,35 \cdot 10^{-40}, \quad J_3 = 0,98 \cdot 10^{-40},$$

die in der Tat der erforderlichen Nebenbedingung  $J_1 = J_2 + J_3$  genügen. EUCKEN<sup>2)</sup> gab den drei Serien insofern eine andere Deutung, als er die drei Serienkonstanten direkt mit den drei Trägheitsmomenten identifizierte (also 16,8 als  $B_2$  und nicht — wie oben geschehen — als  $B_2 - B_1$ ). Man erhält dann die drei Trägheitsmomente

$$J_1 = 3,30 \cdot 10^{-40}, \quad J_2 = 2,32 \cdot 10^{-40}, \quad J_3 = 0,98 \cdot 10^{-40},$$

die ebenfalls  $J_1 = J_2 + J_3$  liefern, so daß die Deutung der Serien nicht ganz eindeutig ist.

Die drei ersten Trägheitsmomente ergeben ein etwas stumpfwinkligeres Dreieck für das Wassermolekül als die EUCKENSche Auswertung, nämlich  $H - H : r = 1,28 \cdot 10^{-8}$ ,  $O - H : r = 0,86 \cdot 10^{-8}$ , gegenüber  $H - H : 1,09 \cdot 10^{-8}$  und  $O - H : 1,03 \cdot 10^{-8}$  cm bei EUCKEN.

**12. Rotationsschwingungsspektren.** Der Fall eines schwingenden und rotierenden zweiatomigen Moleküls ist ziemlich schnell erledigt, da die Seriengleichungen unmittelbar aus den in Ziff. 7 abgeleiteten Energieausdrücken folgen. Demnach baut sich also ein derartiges Rotationsschwingungsspektrum auf wie

<sup>1)</sup> H. WITT, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 236. 1924.

<sup>2)</sup> A. EUCKEN, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 361. 1920.

folgt: Es tritt eine Folge nahezu äquidistanter Banden auf, die den einzelnen Kernschwingungszuständen entsprechen und nach Gleichung (11) dem DESLANDRESSCHEN Gesetze

$$\nu = a(n' - n'') - b(n'^2 - n''^2) \quad (26)$$

gehörchen müssen. In Betracht kommen mit abnehmender Intensität vorwiegend die Übergänge  $n' - n'' = 1 - 0$  (sog. Grundfrequenz),  $2 - 0$  (erste Oberbande),  $3 - 0$  (zweite Oberbande) usw. (bzw. die halbzahligen Übergänge der neuen Quantentheorie  $\frac{3}{2} - \frac{1}{2}$ ;  $\frac{5}{2} - \frac{1}{2}$ ;  $\frac{7}{2} - \frac{1}{2}$ ). Die anderen möglichen Übergänge wie z. B.  $2 - 1$ ,  $3 - 1$ ,  $4 - 1$  usw. fallen zwar wegen des quadratischen Gliedes  $b(n'^2 - n''^2)$  mit den obigen Banden nicht genau zusammen, treten aber in der Intensität so stark zurück, daß sie schwer nachweisbar werden und sich zudem wegen der Kleinheit des quadratischen Gliedes kaum von den ersteren trennen lassen.

Nach den bisherigen Ergebnissen besteht nun bei zweiatomigen Molekeln jede solche Schwingungsbande aus einer Doppelbande mit zwei Zweigen von Rotationslinien, von denen der eine kurzwellige auf Grund der Festsetzung in Ziff. 3 als *P*-Zweig gedeutet wird und hier mit dem Quantensprung  $m'' = m' + 1$  zu identifizieren ist, der andere aber als *R*-Zweig mit dem Quantensprung  $m'' = m' - 1$ . Die genauen Formeln lauten dann nach Gleichung (8) und (13)<sup>1)</sup>

$$\left. \begin{aligned} R(m): \nu &= \nu_s + B_0 [2 - \alpha(n' + n'')] m - \alpha B_0 (n' - n'') m^2, \\ P(m): \nu &= \nu_s - B_0 [2 - \alpha(n' + n'')] (m + 1) - \alpha B_0 (n' - n'') (m + 1)^2; \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

doch ist das quadratische Glied  $\alpha B_0 (n' - n'') m^2$  stets so klein, da es hier nie zu einer Kantenbildung der Zweige kommt. Demzufolge fallen auch bei den *Q*-Zweigen, die der dritten Übergangsmöglichkeit von  $m - \Delta m = 0$  — entsprechen und der Formel

$$Q(m): \nu = \nu_s - \alpha B_0 (n' - n'') m(m + 1)$$

gehörchen müssen, die Rotationslinien in praxi alle zusammen und bilden dann einen starken unauflösbaren Absorptionsstreifen, der die bei den Doppelbanden vorhandene Lücke der „Nulllinie“ gerade ausfüllt. Derartige *Q*-Zweige wurden im Ultraroten bisher allerdings nur bei mehratomigen Molekeln beobachtet, wobei aber zu betonen ist, daß bei zweiatomigen Molekeln eigentlich nur die Halogenwasserstoffbanden auf Feinstrukturgenauer untersucht worden sind. Es liegen hier die Messungen von IMES<sup>2)</sup> u. a. vor (Abb. 9), die KRATZER<sup>3)</sup> seinerzeit zur Analyse eines Rotations-schwingungsspektrums und Prüfung der in Ziff. 7 abgeleiteten Energieformeln benutzte. Im übrigen ist die Auswahl zweiatomiger Gase mit ultraroten Schwingungsbanden gering, in Betracht kommen wohl zunächst nur noch CO ( $\lambda \lambda$  4,66  $\mu$ , 2,37  $\mu$ , 1,573  $\mu$ ) und NO ( $\lambda$  5,3  $\mu$ ). Ob hier wegen des größeren Trägheitsmomentes eine Auflösung der Doppelbanden gelingen wird, muß die Zukunft lehren.

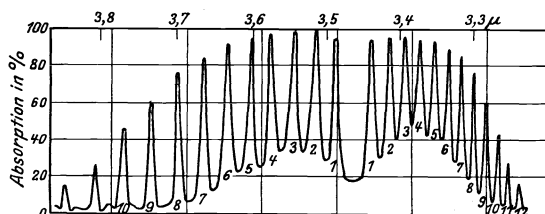


Abb. 9. HCl-Bande bei 3,5  $\mu$  (nach IMES).

<sup>1)</sup> Vom biquadratischen Gliede  $Bu^2m^4$  der Gleichung (12) wurde hier abgesehen, um die Formeln nicht zu unübersichtlich zu gestalten. Sein Einfluß ist gering.

<sup>2)</sup> E. S. IMES, Astrophys. Journ. Bd. 50, S. 251. 1919.

<sup>3)</sup> A. KRATZER, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 289. 1920.

Bei den mehratomigen Molekülen sind nach Ziff. 8 mehrere Kernschwingungen möglich, deren Energien sich in erster Näherung addieren, so daß hier eine Bande

$$\nu = \sum a_i(n'_i - n''_i) + \sum b_i(n_i'^2 - n_i''^2) \quad (29)$$

je nach dem Wert der einzelnen  $n'_i - n''_i$  als Oberschwingung, Differenz- oder Summationsschwingung der einzelnen Grundfrequenzen  $a_i$  gedeutet werden kann. Bei vielen Verbindungen, besonders bei hochmolekularen, lassen sich unter Umständen diese Grundfrequenzen ganz bestimmten Valenzbindungen bzw. Atomgruppen zuschreiben in dem Sinne, daß diese Frequenz mit nur geringen Änderungen immer dann auftritt, wenn die betr. Konfiguration im Molekül vertreten ist. So findet sich bei organischen Molekülen eine Bandenfolge, die einzig und allein der C-H-Bindung zukommt, ihre Formel lautet mit nur kleinen Schwankungen bei den einzelnen Derivaten

$$\nu = 3090n - 58n^2.$$

Sie ist u. a. vorhanden in den Derivaten von  $\text{CH}_4$ :  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , sie verschwindet aber in dem Moment, in dem alle Wasserstoffatome substituiert sind, also beim Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$ . Andere Frequenzen ultraroter Banden können der C-C-Bindung (360), der C-O-Bindung usw. zugeschrieben werden, allerdings sind diese Deutungen noch nicht sehr gesichert<sup>1)</sup>. Wegen  $\text{CO}_2$  s. Ziff. 43.

Die Auflösung der Banden mehratomiger Moleküle in Feinstruktur gelingt wegen der vielen Überlagerungen der einzelnen Rotationsserien nur teilweise. Schon im Rotationsspektrum des Wassers traten ja drei Serien auf, die hier im Rotationsschwingungsspektrum wiederkehren müssen, und zwar waren es dort nur die drei verschiedenen *R*-Zweige, hier kommen aber außerdem noch die entsprechenden *Q*- und *P*-Zweige mit hinzu. Man ist also letzten Endes, solange eine restlose Auflösung der Banden nicht gelingt, auf das Heraussuchen von Serienstücken angewiesen, um aus der sich wenig ändernden Abstandsfolge dieser Teilserien dann gewisse Rückschlüsse auf das Trägheitsmoment ziehen zu können. In der Tat sind nun in den teilweise aufgelösten Banden des Wasserspektrums Serienstücke vorhanden, deren Abstandsfolgen mit der des Rotationsspektrums identisch sind<sup>2)</sup> (s. Tabelle 2). Über die Kernfrequenzen des Wassermoleküls können aber sichere Aussagen noch nicht gemacht werden. Die einzige bisher sicher gestellte Grundfrequenz sei in Tabelle 2 mitgeteilt.

Tabelle 2.

		HCl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		
Rotation	$\Delta\nu = 2B$	20,79	19,96	24,5	16,8	55,5
Rotationsschwingung	$\Delta\nu = 2B$	20,90	19,9	24,2	17,9	56,9

Ein interessantes Rotationsschwingungsspektrum müßte wegen seiner kugelsymmetrischen Tetraedergestalt das Methan haben, dessen drei Trägheitsmomente einander gleich sein sollten. Teilsereien in den Banden bei  $7,7 \mu$  und  $3,3 \mu$  liefern aber verschiedene Formeln,

$$\nu = 1320,4 \pm 5,41 m - 0,0377 m^2,$$

$$\nu = 3019,3 \pm 9,77 m - 0,0351 m^2,$$

die somit kein einheitliches Resultat ergeben, zudem wird in der Bande bei  $3,5 \mu$  noch eine Abstandsfolge von  $\Delta\nu = 15,3 \cdot \text{cm}^{-1}$  gefunden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. J. W. ELLIS, Phys. Rev. Bd. 27, S. 298. 1926; Bd. 28, S. 25. 1926.

<sup>2)</sup> H. WITT, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 249. 1924. W. W. SLEATOR u. E. R. PHELPS, Astrophys. Journ. Bd. 62, S. 28. 1925.

<sup>3)</sup> J. P. COOLEY, Astrophys. Journ. Bd. 62, S. 73. 1925.



Am wahrscheinlichsten ist noch die Deutung eines Trägheitsmomentes aus  $\Delta\nu = 9,77$  zu  $J = 5,66 \cdot 10^{-40}$ , welches einen Abstand der vier Wasserstoffatome vom Kohlenstoff von  $r = 1,13 \cdot 10^{-8}$  liefern würde, während das einfache CH-Molekül den gleichen Kernabstand von  $1,13 \cdot 10^{-8}$  hat (s. Ziff. 38). Als Kernfrequenzen sind die folgenden vier von DENNISON<sup>1)</sup> wahrscheinlich gemacht worden:  $\nu_1 = 3014$ ,  $\nu_2 = 1304$ ,  $\nu_3 = 1520$ ,  $\nu_4 = 4317$ . Von diesen entspricht 3014 der schon erwähnten C-H-Bindung. Bei 1304 und 1520 dürfte es sich um innere Schwingungen des Kohlenstoffatoms handeln, bei 4217 aber um irgendeine Wasserstoffschwingung der vier Atome gegeneinander.

Eine weitere interessante Gruppe ultraroter Absorptionsbanden ist kürzlich von ROBERTSON, FOX und HINCOCKS<sup>2)</sup> auf Feinstruktur untersucht worden. Es handelt sich um die drei homologen Verbindungen  $\text{NH}_3$  (Ammoniak),  $\text{PH}_3$  und  $\text{AsH}_3$ . Die Feinstrukturen sind hier unerwarteterweise sehr einfach, es treten neben dem nicht auflösbaren *Q*-Zweig nur einfache *P*- und *R*-Zweige auf, die — wie es beim Rotationsspektrum des Ammoniaks bereits gefunden wurde — nur ein Trägheitsmoment an Stelle der zu erwartenden zwei ergeben.

Die Linienabstände betragen in sämtlichen untersuchten Banden des Ammoniaks  $2B = 19,3$  (Rotationsspektrum lieferte 19,9),  $\text{PH}_3$ :  $2B = 11,5$  und  $\text{AsH}_3$ :  $2B = 8,5 - 10,0$ . Die entsprechenden Trägheitsmomente wären also

$$\text{NH}_3 \quad \text{PH}_3 \quad \text{AsH}_3 \\ 2,78 \cdot 10^{-40} \quad 4,78 \cdot 10^{-40} \quad 6,5 - 5,53 \cdot 10^{-40}$$

Eine einwandfreie Deutung dieser Zahlen kann aber auch hier nicht gegeben werden. Als Kernschwingungen wurden die nebenstehenden drei Grundfrequenzen beobachtet.

Tabelle 3.

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
$\text{NH}_3$	3336	1630	966
$\text{PH}_3$	2324	1125	993
$\text{AsH}_3$	2122	906	1005

Die erste Spalte dürfte wohl der jeweiligen NH-, PH- und AsH-Bindung zuzuschreiben sein, in der zweiten Spalte fällt die starke Abhängigkeit von dem Atomgewicht der drei Elemente auf, so daß es sich hier evtl. um Schwingungen der N-, P- bzw. As-Atome handelt, die letzte Spalte wiederum zeigt eine bemerkenswerte Konstanz (H-Schwingung?).

Zusammenfassend geht also aus diesen wenigen Beispielen hervor, daß hier noch manche Frage der einwandfreien Lösung harrt.

**13. RAMAN-Effekt<sup>3)</sup>.** Ein Grund für diese Unvollkommenheit der Deutung ultraroter Spektren liegt selbstverständlich in den experimentellen Beobachtungsschwierigkeiten. Solange man in diesem Spektralgebiete eben noch auf wärmeempfindliche Meßinstrumente angewiesen ist, besteht auch nicht allzuviel Hoffnung, durch stärkere Steigerung der Dispersion hier weiterzukommen. Neuerdings hat aber RAMAN einen Kunstgriff angegeben, der es ermöglicht, die Spektren dieses so schwer zugänglichen Gebietes in das der Photographie offenstehende kurzwelligere Gebiet herüberzuziehen. Es läßt nämlich das Licht einer starken monochromatischen Lichtquelle (Quecksilberbogenlampe) an der betreffenden Flüssigkeit bzw. an dem Gas sich zerstreuen. Das gestreute Licht wird selbstverständlich dieselben Quecksilberlinien zeigen wie das einfallende Licht. Es tritt aber außerdem noch eine quantenhafte Energieabsorption  $h\nu$  auf: die streuenden Moleküle entziehen zwecks Anreicherung ihrer Schwingungsenergie dem Licht gerade soviel Energie, wie dieser Schwingung entspricht. Es tritt also auf der langwelligen Seite der gestreuten Linien noch eine zweite auf, deren Frequenz-

<sup>1)</sup> D. H. DENNISON, *Astrophys. Journ.* Bd. 62, S. 84. 1925.

<sup>2)</sup> R. ROBERTSON, J. FOX u. E. S. HINCOCKS, *Proc. Roy. Soc.* Bd. 120, S. 148. 1928.

<sup>3)</sup> C. V. RAMAN, *Ind. Journ. Phys.* Bd. 2 III, S. 1. 1928; Bd. 2 IV, S. 399. 1928; s. auch P. PRINGSHEIM, *Naturwiss.* Bd. 16, S. 597. 1928, vorausgesagt durch A. SMEKAL, *Naturwissensch.* Bd. 16, S. 612. 1928; P. PRINGSHEIM u. B. ROSEN, *ZS. f. Phys.* Bd. 50, S. 741. 1928.

abstand gerade der betr. Kernschwingung entspricht. Unter Umständen, nur viel seltener, wird das streuende Molekül dem gestreuten Licht auch den gleichen Energiebetrag auf Kosten seiner Eigenenergie mitteilen. Eine kurzwellige Linie ist dann das Resultat dieser Streuung. Unter günstigen Umständen ist also rechts und links von der Originallinie das ganze ultrarote Schwingungsspektrum des streuenden Moleküls zu erwarten. Diese Methode ist allerdings noch im Ausbau begriffen, und es liegen vorläufig nur wenige Resultate vor (s. Kap. 13), sie verspricht aber doch sehr erfolgreich zu werden, wenn auch lange Expositionszeiten des Streulichtes nicht zu vermeiden sein werden.

## C. Elektronenschwingungsbanden.

(Bau, Kombinationsbeziehungen, Systematik, Feinstruktur.)

**14. Einordnung der Banden.** Nach früher Gesagtem entstand bei der alleinigen Änderung der Rotationsenergie ein Spektrum im äußersten Ultrarot, änderte sich dazu die Kernschwingungsenergie, so rückte das Spektrum schon in das nahe Ultrarot, kommt aber schließlich noch eine Änderung der Elektronenanordnung hinzu, so entstehen die kurzwelligen Bandenspektren des photographischen Wellenlängenbezirkes von rund 10000 A.-E. abwärts bis in das äußerste Ultraviolett (die kürzesten bisher beobachteten Banden dürften bei rund 700 A.-E. liegen). Über die Natur dieses Elektronensprunges soll hier noch nichts ausgesagt werden, seine Größe sei zunächst einfach festgesetzt zu  $\Delta W_e = h\nu_0$ . Der allgemeine Aufbau derartiger Elektronenbandenspektren wurde in Ziff. 3 und 4 bereits beschrieben. Es wurde schon dort darauf aufmerksam gemacht, daß stets mehrere Banden zu einem sog. Bandensystem zusammen-treten, die ein und demselben Elektronensprung entsprechen. Sie ließen sich ferner durch das modifizierte DESLANDRESSCHE Gesetz

$$\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2) \quad (30)$$

darstellen, daß durch die Gleichung (11) erst einen Sinn bekommen hat, indem jetzt jede Bande als ein bestimmter Kernschwingungszustand durch ein Quanten-paar  $n'$ ,  $n''$  eindeutig festgelegt ist. Man kann also jedes Bandensystem stets als eine zweifache Folge von Banden auffassen und dadurch in ein zweidimensionales Kantenschema einordnen (s. Beispiel Tabelle 4). Dieses Kantenschema ist dann

Tabelle 4. Kantenschema des Cyanspektrums.

$n'' \backslash n'$	0	1	2	3	
0	$\lambda$	3884	4216	4606	
	$\nu_0$	25797,8 (2042,3) (2123,5)	23755,4 (2015,9) (2123,9)	21739,5 (2123,5)	
1	$\lambda$	3590	3872	4197	4578
	$\nu_0$	27921,3 (2042,3)	25879,0 (2016,0) (2083,7)	23863,0 (1989,6) (2082,5)	21873,4 (2083,1)
2	$\lambda$		3586	3862	4181
	$\nu_0$		27962,7 (2017,2)	25945,5 (1989,0) (2044,2)	23956,5 (2043,7)
3	$\lambda$			3584	3855
	$\nu_0$			27989,7 (1989,4)	26000,3

so angeordnet, daß alle Banden einer Horizontalreihe denselben Anfangszustand —  $n'$  — besitzen, alle Banden einer Vertikalreihe denselben Endzustand —  $n''$  —. Längs- und Querserien nennt man diese Bandenfolgen

deshalb auch. Als Regel beachte man dabei, daß bei einem Gruppencharakter des Bandensystems (z. B. CN) diese einzelnen Gruppen die Diagonalen  $\Delta n = 0$ ,  $\Delta n = \pm 1$ ,  $\Delta n = \pm 2$  usw. des Schemas sind (s. Abb. 10), und zwar  $\Delta n = 0$  die Mitteldiagonale, beginnend mit  $\lambda 3883$ ,  $\Delta n = +1$  die rechte Seitendiagonale ( $\lambda 4216$ )  $\Delta n = -1$  die linke ( $\lambda 3590$ ). Zeichnet sich jedoch das Bandensystem durch Bandenzüge aus, so sind diese bei Absorptionsspektren als Vertikalreihen, bei Emissionsspektren als Horizontalreihen einzuordnen (Begründung s. unten Ziff. 15). Bei Befolgung dieser Regel ist es wohl in den meisten Fällen nicht schwer, die Einordnung der Banden vorzunehmen. Es gibt aber auch eine ganze Reihe anderer Kriterien, die sicher entscheiden, ob das gewählte Kantenschema das richtige ist. So müssen z. B. die Differenzen zwischen Frequenzen zweier Längsserien oder zweier Querserien stets gleich sein. Als Beispiel siehe das obige Schema

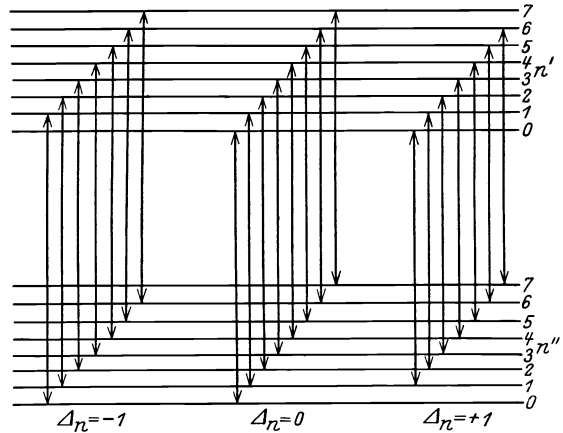


Abb. 10. Gruppenanordnung eines Bandensystems.

der Cyanbanden. Es folgt dies sofort aus der Tatsache, daß bei dieser Differenzbildung in dem einen Falle der Endterm, in dem anderen der Anfangsterm in der Gleichung (30) herausfällt. Zwar gilt diese Beziehung der konstanten Differenzen für die Wellenlängen der Kanten nur angenähert, da diese ja nur die Umkehrstellen von Linienserien sind und diese Umkehrstellen für verschiedene Banden an verschiedenen Stellen der Linienserien liegen können. Sie gilt aber streng für die Nulllinie<sup>1)</sup>  $m = 0$  oder für alle anderen in den einzelnen Banden sich entsprechenden Linien mit derselben Laufzahl  $m$ . Weitere Kriterien für die Richtigkeit der Einordnung werden bei der Besprechung der Bandenstruktur angegeben. Eine andere Frage, die bei der Aufstellung des Bandenschemas aber oft Schwierigkeiten macht, ist die nach den Absolutwerten der Quantenzahlen  $n$ . Bei einer ganzen Reihe von Bandensystemen, und zwar sind es stets diejenigen, bei denen die Banden schon rein äußerlich zu charakteristischen Bandengruppen (z. B. CN) zusammentreten (Abb. 6), läßt sich allerdings stets eine erste Bande angeben, die gleichzeitig auch die intensivste ist, und man schreibt dieser Bande dann immer die beiden Quantenzahlen  $n'$ ,  $n'' = 0,0$  zu. Bei den sog. Vielkantenspektren (z. B. Jod) liegt das Intensitätsmaximum aber bei mittleren Quantenzahlen, während Banden mit kleinen Quantenzahlen nicht mehr erscheinen, so daß hier die Festlegung der Zählung oft zweifelhaft bleibt.

**15. STOKESSche Regel.** Manchmal hilft dann jedoch die gleichzeitige Betrachtung des Emissions- und Absorptionsspektrums, denn beim ersteren ist der Bandenzug  $n' = 0$  in der Intensität bevorzugt (Horizontalreihe), beim letzteren aber stets der Bandenzug  $n'' = 0$  (Vertikalreihe). Diese Tatsache möge das Energiediagramm der Kernschwingungen erklären (Abb. 11): Pfeile, die nach oben weisen, deuten in einem solchen Diagramm stets Absorptionslinien an, Pfeile nach unten aber Emissionslinien. Für gewöhnlich befinden sich nun die meisten Moleküle im tiefsten unangeregten Zustand  $n'' = 0$ . Wird aber durch Lichtab-

<sup>1)</sup> Diese sind in der Tabelle 4 in Frequenzeinheiten angegeben. Die auf ganze Einheiten abgerundeten Wellenlängen sind die der Kanten.

sorption Energie zugeführt, so werden die Moleküle je nach der absorbierten Wellenlänge in die verschiedenen Stufen des angeregten Zustandes emporgehoben. Es resultiert also ein Bandenzug  $n'' = 0$ ,  $\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n''^2)$ ; die anderen

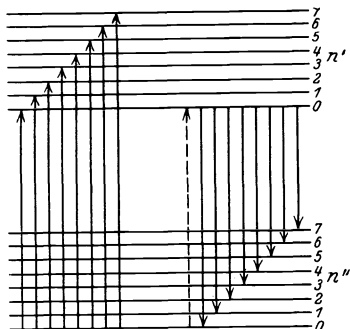


Abb. 11. STOKESSche Regel.

Bandenzüge  $n'' = 1, 2 \dots$  treten daneben ganz zurück. Anders ist es bei der Emission. Hier ist das Molekül durch vorherige Energiezufuhr — etwa auch durch Lichtabsorption — bereits in einen ganz bestimmten Anregungszustand emporgehoben worden, bevorzugt wird auch hier meistens  $n' = 0$ , und kann dann bei der Emission der Banden in die einzelnen Endzustände zurückfallen. Es resultiert also hier ein Bandenzug  $n' = 0$  ( $1, 2 \dots$ ),  $\nu = \nu_0 - (a''n'' - b''n''^2)$ . Diese Tatsache ist nun nichts weiter als die bekannte STOKESSche Regel, in etwas anderer, allgemein gehaltener Ausdrucksweise: Absorptionsbanden liegen vorwiegend auf der kurz-

welligeren Seite der Nullstelle  $n', n'' = 0, 0$ , Emissionsbanden (Fluoreszenzbanden) aber auf der langwelligeren.

**16. Die Struktur der Banden.** Bereits bei Besprechung der ultraroten Banden wurde das Auftreten von drei Zweigen in einer Normalbande (s. Ziff. 3) mit dem Auswahlprinzip in Zusammenhang gebracht, indem dort der Quantensprung  $m'' = m' - 1$  mit dem *R*-Zweig (positiver Zweig), der Sprung  $m'' = m' + 1$  mit dem *P*-Zweig (negativer) und  $m'' = m'$  mit dem *Q*-Zweig identifiziert wurde. Man kann also bei den Elektronenspektren, die ja die gleichen Zweige enthalten, die in Ziff. 12 bereits verwandten Formeln für die Änderung der Rotationsenergie benutzen, muß aber berücksichtigen, daß bei einer Änderung der Elektronenanzahl eine neue Gleichgewichtslage  $r_0$  der Kerne sich einstellt, wodurch das Trägheitsmoment in erheblich stärkerem Maße geändert wird, als es durch die relativ kleine Wechselwirkung zwischen Rotation und Kernschwingung [Gleichung (13)] möglich war. Im Gegensatz zum Rotations- und Rotationschwingungsspektrum ist also  $B'$  von  $B''$  sehr verschieden zu erwarten. Demzufolge lauten die drei Serienformeln jetzt

$$\left. \begin{aligned} R\text{-Zweig } m'' = m' - 1 \quad \nu &= \nu_e + \nu_s + (B'_n + B''_n)m + (B'_n - B''_n)m^2, \\ Q\text{-Zweig } m'' = m' \quad \nu &= \nu_e + \nu_s + (B'_n - B''_n)m + (B'_n - B''_n)m^2, \\ P\text{-Zweig } m'' = m' + 1 \quad \nu &= \nu_e + \nu_s - (B'_n + B''_n)(m + 1) + (B'_n - B''_n)(m + 1)^2, \end{aligned} \right\} (31)$$

so daß diese in erster Näherung (von den biquadratischen Gliedern der Gleichung (12) wurde hier abgesehen, s. auch Ziff. 22) Parabeln der allgemeinen Form  $\nu = A \pm 2Bm + Cm^2$  (DESLANDRESSches Gesetz) darstellen, die bei dem Werte  $m = -B/C$  Umkehrstellen besitzen. Auf Grund der Festsetzung in Ziff. 3 liegt also Violettschattierung vor, wenn das Trägheitsmoment des tieferen Energieniveaus größer ist als das des höheren ( $B' > B''$ ), Rotabschattierung jedoch, wenn es kleiner ist ( $B' < B''$ ).

Erwähnt sei an dieser Stelle eine von MECKE<sup>1)</sup> aufgestellte empirische Regel, die sich aber teilweise aus Gleichung (15) auch begründen läßt, daß Abschattierung ( $B' - B'' \leq 0$ ) und Größe der Kernschwingungsänderung ( $a' - a'' \leq 0$ ) parallel miteinander laufen, in dem Sinne, daß der größeren Kernschwingung immer das kleinere Trägheitsmoment entspricht, und umgekehrt, eine Regel, die bei der Einordnung der Banden oft wertvolle Dienste leistet.

<sup>1)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 823. 1925.

Sie kann manchmal auch präziser dahin formuliert werden, daß bei den einzelnen Anregungsstufen der Elektronenenergie eines Moleküls und selbst noch bei homologen Verbindungen das Produkt  $(a^2 \cdot r_0^2)$  nahezu eine Konstante ist. Als einzige Ausnahme wurden bisher nur einige Fluoride (z. B. CuF) festgestellt, die eine zu  $a' - a''$  entgegengesetzte Abschattierung haben, so daß bei Fluorverbindungen Vorsicht geboten scheint.

**17. Kombinationsbeziehungen.** Die Darstellung der Bandenserien durch quadratische Formeln kann immer nur ein Näherungsgesetz bleiben, so daß man sich in vielen Fällen, besonders bei den komplizierteren Bandentypen II und III nach einem strengeren und vor allen Dingen allgemeiner gültigen Ansatz umsehen muß. Diesen findet man in der Tat auch in den sog. Kombinationsbeziehungen<sup>1)</sup>. Man legt nämlich hier die Rotationsenergien des Moleküls nicht durch einen bestimmten Ausdruck fest, sondern man bezeichnet die beiden Terme, um nur den funktionalen Zusammenhang mit der Quantenzahl anzudeuten, einfach mit  $F'(m)$  und  $F''(m)$ . Dann gilt aber in aller Strenge der Ansatz

$$\left. \begin{aligned} P(m) &= \nu_0 + F'(m) - F''(m + 1), \\ Q(m) &= \nu_0 + F'(m) - F''(m), \\ R(m) &= \nu_0 + F'(m) - F''(m - 1), \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

und daraus lassen sich dann ohne weiteres die beiden „Interkombinationsbeziehungen“ ableiten

$$Q(m) - P(m) = R(m + 1) - Q(m + 1) = F''(m + 1) - F''(m) \approx 2B''(m + 1), \quad (33)$$

$$Q(m + 1) - P(m) = R(m + 1) - Q(m) = F'(m + 1) - F'(m) \approx 2B'(m + 1). \quad (33a)$$

Die Beziehungen sind insofern von Wichtigkeit, als sie gestatten, aus den Zweigen, die gleichzeitig beide Terme enthalten, den Endterm, der nur in Gleichung (33) auftritt, von dem Anfangsterm [Gleichung (33a)] zu isolieren. In der graphischen Darstellung der Bande (Abb. 12) kommt das so zum Ausdruck, daß man stets vier Linien zu einem Parallelogramm vereinigen kann, dessen beide Horizontalseiten die Differenz zweier aufeinanderfolgender Rotationsterme des Endzustandes darstellen, die beiden Geraden rechts und links jedoch die des Anfangszustandes.

Eine Erweiterung dieser einfachen Kombinationsbeziehungen, die sich als notwendig erweist, wenn mehrere  $P$ -,  $Q$ - und  $R$ -Zweige in einer Bande vorhanden sind, siehe unten.

Fehlt aber der  $Q$ -Zweig in der Bande, so geht man so vor, daß man aus dem Kantenschema mehrere Banden ein und derselben Längsserie oder ein und derselben Querserie herausgreift und miteinander vergleicht. Durch die Differenzbildung

$$R(m) - P(m) = F''(m + 1) - F''(m - 1) \approx 4B''(m + \frac{1}{2}), \quad (34)$$

$$R(m + 1) - P(m - 1) = F'(m + 1) - F'(m - 1) \approx 4B'(m + \frac{1}{2}) \quad (34a)$$

isoliert man nämlich auch hier im ersten Fall den Endterm, im zweiten den Anfangsterm. Bildet man also die Differenz  $R(m) - P(m)$  für die verschiedenen

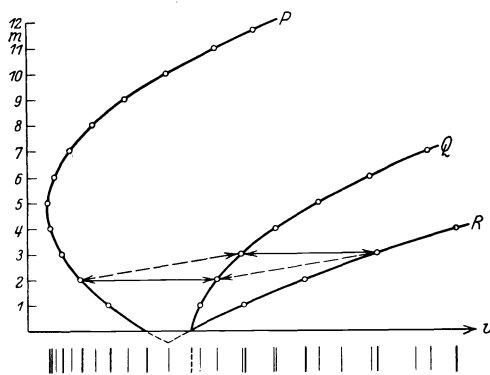


Abb. 12. Normalbande.

<sup>1)</sup> E. HULTHÉN, Über Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektren. Lund 1923.

Serienlinien, so muß diese Reihe von Differenzen für alle Banden, die derselben Querserie entnommen sind, übereinstimmen, denn bei all diesen Banden ist ja der Endzustand stets derselbe. Geht man aber jetzt in der Reihenfolge des  $P$ -Zweiges um zwei Linien zurück, d. h. kombiniert man  $R(m+1)$  mit  $P(m-1)$

Tabelle 5.

 $R(m+1) - P(m-1)$  [Cyan].

$m$	$\lambda_{3883}$	$\lambda_{4216}$	$\Delta$
	$n'' = 0$ $n' = 0$	$n'' = 1$ $n' = 0$	
1	11,77	11,79	-0,02
2	19,60	19,55	+0,05
3	27,34	27,41	-0,07
4	35,25	35,25	$\pm 0,00$
5	—	43,07	—
6	50,89	50,85	+0,04
7	58,84	58,68	+0,16
8	66,62	66,65	-0,03
9	74,42	74,36	+0,06

(s. Beispiel Tabelle 5), so müssen jetzt aus demselben Grunde die Differenzen bei den Banden einer Längsserie (gleicher Anfangszustand) übereinstimmen, und zwar ganz exakt bis zur Meßgenauigkeit, da die Gleichung (32) ja nur die Gültigkeit des BOHRschen Ansatzes  $h\nu = W' - W''$  zur Voraussetzung hat. Diese strenge Übereinstimmung der Kombinationsbeziehungen ist demnach das untrüglichste Kriterium dafür, daß das Bandensystem richtig eingeordnet und die Serien einer Bande richtig gedeutet sind. Ihre eminente Wichtigkeit bei der Untersuchung von Bandenspektren liegt also auf der Hand, und ist es erst mal gelungen, derartige Kombinationsbeziehungen für möglichst viele Banden eines Spektrums aufzufinden, so ist damit die Hauptarbeit der Serienanalyse bereits geleistet. Es ist dann nach erfolgter Isolierung der Terme ein Leichtes, durch eine einfache Summenbildung — abgesehen von einer Integrationskonstanten — auf die Energierme selbst zu kommen und sie durch eine zweckmäßige Formel darzustellen.

**18. Störungen.** Die Aufstellung der Kombinationsbeziehungen setzt allerdings voraus, daß man den Anfang der Serien — die sog. Nulllinie — kennt. Wenn man diesen auch in einigen günstigen Fällen (s. Abb. 1) an der „Lücke“ im Serienverlauf sofort feststellen kann, so gelingt es häufig nicht, besonders bei den schon erwähnten Typen II und III von Banden, diesen Ausgangspunkt direkt zu finden. Er liegt nämlich in der Regel in dem schwer zugänglichen Kantengebiet, ist demzufolge überlagert und nicht feststellbar. Will man sich dann nicht lediglich auf das Ausprobieren der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten verlassen, was besonders für den Fall, daß das Kantenschema noch nicht sicher festliegt, äußerst langwierig ist, so führt häufig ein anderes Kriterium<sup>1)</sup> zur Aufstellung der richtigen Kombinationsbeziehungen, welches ebenso eindeutig ist, wie das Auffinden der Nulllinie: das Auftreten von Störungen. Betrachtet man nämlich sorgfältig den Serienverlauf einer Bande, so findet man manchmal, daß plötzlich Linien aus dem regelmäßigen Verlauf herausfallen, sei es, daß die Feinstrukturkomponenten anomal weit voneinander getrennt sind, sei es, daß Linien ausfallen oder neu auftreten, verschoben sind, oder daß sie anomale Intensität aufweisen. Es ist dann einer der beiden Terme für diese betreffenden Linien gestört, und da derselbe Term  $F'(m)$  [bzw.  $F''(m)$ ] je einmal bei  $R(m)$ ,  $P(m)$  und  $Q(m)$  [bzw.  $R(m+1)$ ,  $P(m-1)$  und  $Q(m)$ ] auftritt, so muß dieselbe Störung in jeder Bande in jedem Zweig einmal auftreten, ferner müssen alle Banden, die derselben Längsserie bzw. Querserie entnommen sind, dieselben Störungen aufweisen. Also auch die Störungen legen das Kantenschema, die relative Numerierung der Serienlinien und die Deutung des Zweiges fest. Das Zustandekommen von derartigen Störungen kann man dabei als eine Art Resonanzerscheinung erklären. Bei einer bestimmten Drehgeschwindigkeit

<sup>1)</sup> T. HEURLINGER, Diss. Lund 1918. Diese Störungen sind übrigens schon früher bemerkt, jedoch nicht in ihrer Bedeutung erkannt worden.

der Molekülkerne kommt irgendeine Elektronen- oder Oszillationsfrequenz mit dieser in Takt und erzeugt dadurch die Abweichung.

Auf Grund dieser Überlegung versucht auch neuerdings KRONIG<sup>1)</sup>, die Störungen quantentheoretisch zu deuten. Bemerkte sei, daß derartige Störungen keineswegs auf die Rotationslinien beschränkt zu sein brauchen. Es scheint so, als ob auch die Kernschwingungen solche aufweisen können, indem dann ganze Bandenzüge verschoben sind (z. B. bei CS der Bandenzug  $n' = 1$ )<sup>2)</sup>.

**19. Kombinationsbeziehungen bei Banden mit Feinstruktur.** Die in Gleichung (33) gebrachten Interkombinationsbeziehungen genügen nun nicht mehr, sobald die Banden Feinstruktur besitzen, d. i. die gleich bei den Elektronentermen zu besprechende sog. *i*- und *s*-Verdopplung. Man muß hier zwei eng benachbarte Rotationsterme  $F_1(m)$  und  $F_2(m)$  einführen (die sich nicht in allen bisher beobachteten Fällen voneinander trennen ließen), zwischen denen dann bei den *Q*-Zweigen charakteristische „Überkreuzkombinationen“ auftreten<sup>3)</sup>, d. h. es gilt der Ansatz

$$\left. \begin{aligned} P_1(m) &= \nu_0 + F'_1(m) - F''_1(m+1), & P_2(m) &= \nu_0 + F'_2(m) - F''_2(m+1), \\ Q_1(m) &= \nu_0 + F'_1(m) - F''_2(m), & Q_2(m) &= \nu_0 + F'_2(m) - F''_1(m), \\ R_1(m) &= \nu_0 + F'_1(m) - F''_1(m-1), & R_2(m) &= \nu_0 + F'_2(m) - F''_2(m-1). \end{aligned} \right\} (35)$$

Um also hier Kombinationen der Art von Gleichung (33) aufstellen zu können, muß man z. B.  $Q_1$  mit  $P_2$  und  $R_1$  mit  $Q_2$  usw. kombinieren. Es seien hier die wichtigsten Beziehungen mitgeteilt:

$$\left. \begin{aligned} Q_1(m+1) - P_2(m) &= R_1(m+1) - Q_2(m) &= F'_1(m+1) - F'_2(m), \\ Q_2(m+1) - P_1(m) &= R_2(m+1) - Q_1(m) &= F'_2(m+1) - F'_1(m), \\ Q_1(m) - P_1(m) &= R_2(m+1) - Q_2(m+1) &= F''_1(m+1) - F''_2(m), \\ Q_2(m) - P_2(m) &= R_1(m+1) - Q_1(m+1) &= F''_2(m+1) - F''_1(m). \end{aligned} \right\} (36)$$

In diesem Falle ist wohl auch eine Trennung der Terme des Anfangs- und Endzustandes möglich, nicht aber eine solche der beiden Terme  $F_1(m)$  und  $F_2(m)$ . Man muß dann noch die Kombinationen der Gleichung (34) hinzunehmen.

**20. Systematik der Elektronenterme.** Die Theorie der Bandenspektren beschränkte sich nach Aufstellung der BOHRschen Quantentheorie zunächst nur auf die Deutung der Banden und Bandenlinien mit Hilfe des bekannten Hantelmodells der Oszillation und Rotation, sagte aber nichts aus über die Elektronenbewegung und ihre Energiegröße. Sollten auch diese erfaßt werden, so mußte man auf die Elektronenbewegungen der Atome zurückgreifen, denn hier lag schon seit langem eine wohl ausgearbeitete Theorie ihrer Terme vor. Es galt nur, dieselbe durch zweckentsprechende Erweiterung auch auf das Molekül anzuwenden. Gewisse fundamentale Gesetze der Linienspektren gaben hierbei die notwendigen Fingerzeige. Wenn die Systematik der Linienspektren auch für die Bandenspektren anwendbar bleiben sollte, so mußten zunächst zwei wichtige Sätze derselben nachgeprüft werden: der sog. Wechselsatz und der Verschiebungssatz, die sich beide auf die Termmultiplizität beziehen. Die Gültigkeit dieser Sätze bei Bandenspektren konnte denn auch tatsächlich von MECKE<sup>4)</sup> durchweg nachgewiesen werden und auf Grund dieser Sätze war die Aufstellung einer Systeme-

<sup>1)</sup> R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 347. 1928.

<sup>2)</sup> W. JEVONS, Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 117, S. 351. 1928.

<sup>3)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 261. 1924; R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 28, S. 1202. 1926.

<sup>4)</sup> R. MECKE, Naturwissensch. Bd. 13, S. 698, 755. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 795. 1926; Bd. 42, S. 390. 1927.

matik möglich, die dem damaligen Stand der Forschung vollkommen entsprach<sup>1)</sup>. In die gleiche Zeit fällt aber bei den Linienspektren die umwälzende Entdeckung von GOUDSMIT und UHLENBECK, daß das Elektron eine Eigenrotation vom Betrag  $1/2 \cdot h/2\pi$  besitzen müsse. Dieser „Spin“ des Elektrons stellte dann die ganze Theorie der Spektralserien mit einem Schlage auf eine breitere und vor allen Dingen einheitlichere Basis. Es galt also jetzt auch die Termsystematik der Bandenspektren dieser Neuregelung der Quantenzahlen (die dem Eigendrehmoment des Elektrons entsprechende Quantenzahl wurde damals dem Atom- bzw. Molekülumpf zugeschrieben und nach LANDÉ als „Rumpfquantenzahl“ mit  $r$  bezeichnet) anzupassen. Dieses wurde fast gleichzeitig ausgeführt durch MULLIKEN<sup>2)</sup>, der die SAUNDER-RUSSELLschen Termbezeichnungen bei Linienspektren übernahm, im übrigen aber die (heute verlassene) KRAMERS-PAULISCHE Formel (s. Ziff. 22) verwandte, und durch HUND<sup>3)</sup>, der die Terme modellmäßig in Weiterbildung der von MECKE gebrachten Systematik deutete. Soviel über die geschichtliche Entwicklung. Da sich die RUSSEL-SAUNDERSchen Bezeichnungen immer mehr einbürgern, seien diese, um ein Nachschlagen zu früheren Kapiteln der Linienspektroskopie zu vermeiden, schnell rekapituliert: Abgesehen von der Hauptquantenzahl, die die Schale angibt ( $K, L, M, N \dots$  Schale), in der sich das Elektron bewegt, wird ein Elektronenterm eindeutig durch die Angabe von vier Impulsquantenzahlen  $l, s, j$  und  $m$  (bzw. im folgenden  $i$  genannt) charakterisiert, die sämtlich dem Auswahlprinzip unterliegen. Es ist dies zunächst der Bahnimпульs, der bei BOHR als azimutale Quantenzahl  $k$  die Werte  $1, 2, 3 \dots$  annehmen konnte mit der Nebenbedingung  $k \leq n$ , der aber auf Grund der neuen Systematik in seinem Wert um eine Einheit erniedrigt werden muß, so daß also gilt  $l = k - 1 \leq n - 1$ . Sind aber mehrere ( $\tau$ ) Elektronen am Term beteiligt, so muß der resultierende Impuls  $l = \sum l_\tau$  genommen werden, für dessen Kennzeichnung im Term Ausdruck die alten Bezeichnungen der  $S-, P-, D-, F \dots$ -Terme für  $\sum l_\tau = 0, 1, 2, 3$  übernommen worden sind. Die Hauptquantenzahl wird dabei als Ziffer vor diese Buchstaben gesetzt.

Auch beim neuen Eigenimpuls des Elektrons, der im Einzelfalle nur den Wert  $1/2$  — gemessen in Einheiten von  $h/2\pi$  — haben kann, wird bei mehreren Elektronen zunächst die Vektorsumme  $s = \sum (\frac{1}{2})$  gebildet und diese dann mit dem resultierenden Bahnimпульs  $l = \sum l_\tau$  zum Totalimpuls  $j_e$  des Elektronensystems vektoriell zusammengesetzt, jedoch nach den Gesetzen der Richtungsquantelung, wonach  $j_e$  nur in ganzzahligen Schritten Werte annehmen kann, die zwischen den beiden Extremwerten  $l + s$  und  $l - s$  liegen. Wenn z. B.  $s$  den Wert  $\frac{1}{2}$  hat, so beschränkt sich der Gesamtimpuls  $j_e$  auf die beiden Werte  $l + \frac{1}{2}$  und  $l - \frac{1}{2}$  (Dublett), bei  $s = 1$  aber auf die drei Werte  $l + 1, l, l - 1$  (Triplet). Im ersten Fall (gerade Multiplizität) ist  $j$  also halbzahlig, im zweiten (ungerade Multiplizität) aber ganzzahlig. Die Gesamtanzahl der Einstellmöglichkeiten beträgt dabei stets  $2s + 1$ , und diese Zahl, die damit die Multiplizität des Elektronentermes festlegt, wird als Index links oben an das Termsymbol (z. B.  $^1S, ^2S, ^3S \dots$ ) geschrieben, so daß auch der Eigenimpuls im Term seine Aufnahme gefunden hat. Der innige Zusammenhang zwischen Multiplizität des Terms und Eigenimpuls der Elektronen beweist dann sofort auch den eingangs schon erwähnten Wechsel- und Verschiebungssatz, der aussagt, daß Atome und Moleküle mit einer geraden Anzahl von Elektronen ( $s = 0, 1, 2 \dots$ ) stets eine ungerade Multiplizität ihrer Elektronen-

<sup>1)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 261. 1924; Bd. 36, S. 795. 1926.

<sup>2)</sup> R. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 28, S. 481, 1202. 1926; Bd. 29, S. 391, 637. 1927; Bd. 30, S. 138, 785. 1927.

<sup>3)</sup> F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 657. 1926; Bd. 42, S. 93. 1927.



terme besitzen, die mit ungerader Anzahl ( $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ ) jedoch eine gerade Multiplizität. Im periodischen System wechseln daher Elemente mit gerader und ungerader Multiplizität miteinander ab. Bei den Molekülen haben demzufolge die (neutralen) Moleküle der Elemente  $A_2$  stets eine ungerade Multiplizität. Bei den Hydriden (AH) ist die Multiplizität immer entgegengesetzt der des betr. Elementes, bei den Oxyden (AO) aber die gleiche. Tabelle 6 bringt als Beispiel nur die bisher festgestellten Multiplizitäten bei den Elementen der ersten Periode nebst ihren Elektronenzahlen, im übrigen sei auf Ziff. 38ff. verwiesen.

Tabelle 6. Elektronenzahl und Multiplizität einiger Moleküle.

Hydrid $Z + 1$ $2s + 1$	BeH 5 Dublett	BH 6 —	CH 7 Dublett	NH 8 Triplett	OH 9 Dublett	HF 10 Singulett
Oxyd $Z + 8$ $2s + 1$	BeO 12 Singulett	BO 13 Dublett	CO 14 Singulett	NO 15 Dublett	O <sub>2</sub> 16 Triplett	— — —
Element $2Z$ $2s + 1$	Be <sub>2</sub> 8 —	B <sub>2</sub> 10 —	C <sub>2</sub> 12 Triplett	N <sub>2</sub> 14 Triplett	O <sub>2</sub> 16 Triplett	F <sub>2</sub> 18 Singulett

Wird das Atom oder das Molekül aber ionisiert, so wechselt bei jeder Ionisierungsstufe die Multiplizität und das Molekül nimmt alle Eigenschaften eines solchen an, das die gleiche Elektronenzahl besitzt (sog. Verschiebungssatz). Bei den Molekülen ist z. B. festgestellt worden:

N<sub>2</sub> Triplett; N<sub>2</sub><sup>+</sup> Dublett ähnelt CN  
 O<sub>2</sub> Triplett; O<sub>2</sub><sup>+</sup> Dublett „ NO  
 CO Singulett; C<sup>+</sup>O Dublett „ BO

Diese Sätze sind besonders bei den Molekülspektren von Wichtigkeit, weil sie hier oft mithelfen, die richtige Entscheidung über den Träger des Bandenspektrums zu treffen.

Um nun in der Termbezeichnung auch die einzelnen Komponenten eines derartigen Multipletts zu kennzeichnen, d. h. um die Einzelwerte des resultierenden Elektronenimpulses zum Ausdruck zu bringen, setzt man diesen als Index rechts unten an das Termsymbol (um Brüche in den Indizes zu vermeiden, vermehrt man bei den geraden Multiplizitäten den Wert noch um  $\frac{1}{2}$  und setzt z. B. 1 für  $\frac{1}{2}$ , 2 für  $\frac{3}{2}$  usw.). Ein Ausdruck wie  $2^3P_2$  sagt also aus, daß an diesem Spektralterm Elektronen der  $L$ -Schale beteiligt sind, deren Bahnpulse sich zum Werte  $l = 1$ , ihre Eigenimpulse zu  $s = 1$  zusammensetzen und daß der Gesamtimpuls aus  $l$  und  $s$   $j = 2$  beträgt. Zu diesen vier Quantenzahlen kommt nun noch eine fünfte und letzte hinzu, wenn das Elektronensystem durch äußere Kräfte beeinflußt wird, wie das etwa bei Vorhandensein eines Magnetfeldes der Fall ist (deshalb auch Magnetquantenzahl genannt), oder aber beim Molekül unter Umständen durch die Rotation der Kerne bzw. durch die Kernverbindungsachse. Dann stellt sich nämlich auch  $j$  zu dieser ausgezeichneten Richtung in bestimmter Weise ein, nämlich so, daß die Projektion von  $j$  auf diese Richtung sich wieder nur in ganzzahligen Schritten ändern kann. Es sind also auch hier  $2j + 1$  verschiedene Einstellmöglichkeiten vorhanden. Bei den Linienspektren wird diese sog. Magnetquantenzahl im allgemeinen mit  $m$  bezeichnet. Hier soll sie bei der Besprechung des Zeemaneffektes in Anschluß an HUND mit  $q$  bei der gleich zu besprechenden Einstellung zur Kernachse eines Moleküls aber mit  $i$  bezeichnet werden, um einer Verwechslung mit der Laufzahl  $m$  der Zweige vorzubeugen.

Abb. 13 zeigt ein solches Vektorbild der vier Impulsquantenzahlen  $l$ ,  $s$ ,  $j$  und  $q (= i)$ , durch deren Angabe zusammen mit der Hauptquantenzahl das Elektronensystem in allen seinen spektroskopischen Eigenschaften eindeutig charakterisiert ist.

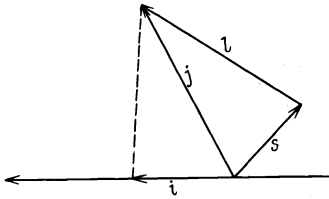


Abb. 13. Vektorbild der Elektronenimpulse.

Allerdings sagt eine derartige Termbezeichnung noch nichts über die absolute Größe der Elektronenenergie aus. Bei den Linienspektren stellt man diese ja durch Rydbergformeln  $R/n^{*2}$  dar, in der die sog. effektive Quantenzahl  $n^*$  an Stelle der Hauptquantenzahl eingeführt wird. Bei Bandenspektren konnte diese Elektronen-größe bisher nur in einigen Ausnahmefällen angegeben werden, und zwar hat dies seinen Grund lediglich in der mangelnden Kenntnis mehrerer Termwerte ein und derselben Termfolge  $R/n^{*2}$ . Bei den Linienspektren entspricht ja jeder Änderung der Elektronenenergie nur eine einzige Linie im Spektrum, bei den Bandenspektren kommen aber noch die zahlreichen Übergänge zwischen den einzelnen Schwingungs- und Rotationszuständen hinzu, so daß einer bestimmten Elektronenumlagerung nicht eine einzige Linie, sondern Tausende von Linien entsprechen. Infolge dieses starken Energieverbrauches, der sich außerdem noch hauptsächlich auf die kleinen Energiestufen konzentriert, also auf die Rotations- und Schwingungszustände (die Anregung verläuft proportional  $e^{-\frac{E}{kT}}$  s. Ziff. 25) treten nur wenig Elektronenübergänge in Erscheinung und eine Berechnung der absoluten Elektronenterme ist deshalb schwer durchführbar, wenn keine Bestimmungen von Ionisationsspannungen vorliegen. Eine vermehrte Energiezufuhr hilft hier auch nicht viel, da das Molekül diese meistens nicht aushält, ohne vorher zu dissoziieren. In den Fällen aber, wo wenig Rotations- und Schwingungszustände vorhanden sind und ihre Größe zudem noch mit der Elektronenenergie ungefähr vergleichbar wird, nämlich beim Wasserstoff- und Heliummolekül, sind relativ die meisten Elektronenterme ihrem absoluten Werte nach bekannt (Näheres hierüber s. jedoch Ziff. 35 ff.).

Um nun diese bisher ohne Änderung von den Linienspektren übernommene Systematik zweckentsprechend ausbauen zu können, ist zu beachten, daß beim Molekül sowohl die Kernverbindungsachse als auch die darauf senkrecht stehende Rotationsachse eine ausgezeichnete Richtung für die Elektronenimpulse darstellt, deren Einfluß auf die einzelnen Komponenten erst abgeschätzt werden muß. Auf den ersten Blick scheinen also die Verhältnisse hier nicht so einfach zu liegen. Eine Abschätzung dieser Einflüsse, die von HUND vorgenommen wurde, zeigte jedoch, daß zunächst die Wechselwirkungen der einzelnen Bahn- und Eigenimpulse unter sich überwiegen, so daß diese genau wie beim Atom sich zu den resultierenden Impulsen  $l$  und  $s$  zusammensetzen. Es macht sich außerdem aber ein relativ starker Einfluß der Kernverbindungsachse auf den resultierenden Bahnimpuls bemerkbar, so daß dieser infolge der elektrischen Feldwirkung der Kerne (Starkeffekt) sich nach den Gesetzen der Richtungsquantelung mit der Komponente  $i_l$  in Richtung dieser Verbindungsachse einstellt, während ein ähnlicher Einfluß auf den Eigendrehimpuls der Elektronen vollständig fehlt. Dies ist wichtig, denn, wenn ein Bahnimpuls überhaupt vorhanden ist, aber auch nur dann, stellt sich  $s$  infolge seiner magnetischen Koppelung mit  $l$  nach den Gesetzen der Richtungsquantelung zu  $l$ , also auch zur Kernverbindungsachse mit der Komponente  $i_s$  ein. Es sind dabei wieder  $2s + 1$  Einstellmöglichkeiten vorhanden, und der Gesamtimpuls der Elektronen in Richtung der Kernverbindungsachse — er soll  $i$  genannt werden — kann die Werte  $i_l + s$ ,

$i_l + s - 1 \dots i_l - s$  einnehmen, d. h., auch bei den Bandenspektren wird die Multiplizität des Elektronentermes durch den Ausdruck  $2s + 1$  bestimmt, dann kann man auch die Terme wie bei den Atomspektren durch  $S P D \dots$  bezeichnen und mit  $i_l = 0, 1, 2 \dots$  identifizieren<sup>1)</sup>. Es ist also stets zu beachten, daß durch diese Bezeichnungen hier nicht wie bei den Atomen die Größe des Bahnimpulses  $l$  zum Ausdruck gebracht wird, sondern nur seine Komponente parallel zur Kernachse.

Gegenüber diesem starken Einfluß der Kernverbindungsachse auf den Bahnimpuls ist der Einfluß der Rotation gering zu veranschlagen, er bewirkt lediglich bei sehr starker Rotation eine Entkoppelung der durch magnetische Kräfte zusammengehaltenen Impulse  $l$  und  $s$  (als Maß hierfür kann die relative Größe der Elektronentermaufspaltung  $\Delta\nu$  zur Rotationskonstanten  $B$  gelten, je kleiner  $\Delta\nu/B$  ist, um so leichter tritt diese Entkoppelung ein). In diesem Falle wird aber nur der Vektor  $s$  des Eigenspins allmählich in die Rotationsrichtung herübergezogen (s. Ziff. 22), ein analoges Herüberziehen des Bahnimpulses  $l$  ist — soweit Material bisher vorliegt — noch nicht beobachtet worden. Nur insofern ist ein Einfluß der Rotation hier zu konstatieren, als das Vorzeichen der Einstellung von  $l$  zur Kernverbindungsachse ( $+l$  oder  $-l$ ) eine kleine Energiespaltung eben jenes  $F_1(m)$  und  $F_2(m)$  des Ansatzes 35 bewirkt (s. Ziff. 19, nach MULLIKEN die „ $\sigma$ -doubling“,  $\sigma = i$ , genannt), mit anderen Worten: Es ist für die Größe der Terme und der Einstellung von  $l$  nicht ganz gleichgültig, ob das Molekül rechts-herum oder links-herum rotiert.

Ist aber der Bahnimpuls  $i_l$  gleich Null ( $S$ -Term), so verschwindet damit gleichzeitig die durch die Koppelung mit diesem bewirkte Zwangseinstellung von  $s$  zur Kernachse und der Eigendreh der Elektronen stellt sich sofort in die Rotationsrichtung ein, aber auch hier nach den Gesetzen der Richtungsquantelung. Man hat also bei Bandentermen durchweg zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

1.  $s$  stellt sich auf  $2s + 1$  verschiedene Weisen zur Kernverbindungsachse ein ( $i_l \neq 0$ ).

2.  $s$  stellt sich auf ebenfalls  $2s + 1$  Weisen zur Rotationsachse ein [ $i_l = 0$  oder  $Bm(m + 1)$  sehr groß].

Der erste Fall bewirkt eine von der Rotation unabhängige „Grobauerspaltung“ der Elektronenterme von etwa dem gleichen Betrage wie bei Linienspektren (Elektronentermmultiplizität), der zweite Fall aber eine durch die Rotation erst hervorgerufene „Feinstruktur“ der Rotationsterme.

**21. Bandenterme.** Die Quantelung des Rotators (Hantelmodell), die auf die Formel [Gleichung (8)]:  $\nu_r = Bm(m + 1)$  führte, hatte zur Voraussetzung, daß kein Elektronenimpuls vorhanden war. Diese Formel bedarf daher jetzt unter der Annahme, daß Elektronenimpulse der obenbeschriebenen Art vorliegen, einer Nachprüfung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß beim bloßen Hantelmodell die Kernrotation gequantelt war, die „Numerierung“ der Bandlinien (sog. Laufzahl) erfolgte somit nach dieser Quantenzahl  $m$ , hier hingegen sind die gequantelten Impulse der Totalimpuls des Moleküls  $j$  und die obigen Elektronenimpulse  $l$  und  $s$ , bzw.  $i = i_s + i_l$ , die Kernrotation selbst ist aber nicht gequantelt. Dies bedingt aber unter Umständen eine andere Zählweise (s. unten) der Linien. Nimmt man nun zuerst den einfachen Fall I, daß der Bahnimpuls  $l$  der Elektronen resp.  $i_l$  Null ist ( $S$ -Terme), so stellt sich also der Eigenimpuls  $s$  der Elektronen zur Rotationsachse ein und der Totalimpuls des Moleküls wird  $j = m^* + s$ ,  $m^* + s - 1 \dots m^* - s^2$ ) je nach der Einstellung von  $s$ , im Falle

<sup>1)</sup> Neuerdings werden zwecks Unterscheidung hierfür große griechische Buchstaben gewählt:  $\Sigma, \Pi, \Delta$ .

<sup>2)</sup>  $m^*$  = nicht gequantelter, d. h. nicht unbedingt ganz- oder halbzahliger Rotationsimpuls.  $m$  = Laufzahl (Numerierung) der Linien.

eines Dubletts stellt sich  $s$  entweder parallel ( $+\frac{1}{2}$ ) oder antiparallel ( $-\frac{1}{2}$ ) ein, die Rotationsenergie ist hier somit in erster Näherung nach wie vor gegeben durch

$$\nu_r = Bm^*(m^* + 1) \begin{cases} m^* = j \mp \frac{1}{2} \\ j = \frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2} \dots \end{cases} \quad (37)$$

Die Bandenlinien werden hier also nach wie vor nach der Laufzahl  $m = m^* = j \mp \frac{1}{2}$  gezählt, nur daß dieselbe jetzt als Differenz bzw. Summe zweier Impulse eine andere Bedeutung erhalten hat: Zu jedem ganzzahligen  $m^*$ -Werte gehört ein Wertepaar von  $j = m^* \pm \frac{1}{2}$  (Dublett, bzw. Triplet:  $j = m^*, m^* \pm 1$ ). Die Verschiedenheit der Einstellung hat aber in zweiter Näherung doch einen kleinen Energieunterschied zur Folge, der mit wachsender Kernrotation  $m$  zunimmt. Es gilt in zweiter Näherung

$$\nu_r = Bm^*(m^* + 1) \pm \delta m^*. \quad (38)$$

Dies ist aber gerade die im Typus I (Abb. 2) zum Ausdruck kommende Feinstruktur, die für Singuletterme ( $s = 0$ ) selbstverständlich verschwindet. Auch über die Größe von  $\delta$  lassen sich einige Aussagen machen. Wie HULTHÉN<sup>1)</sup> hat zeigen können, ist  $\delta$  in erster Näherung dem Quadrat der Ordnungszahl  $Z$  proportional, so wird z. B. bei den Hydriden der homologen Verbindungen MgH, CaH, ZnH, CdH, HgH die Aufspaltung gut wiedergegeben durch die Gleichung  $\delta = c (\frac{7}{8}Z - 8)^2$ , bei der sich der Faktor  $c$  aus Atomkonstanten berechnen läßt. Ferner zeigt sich, daß in allerdings nur roher Annäherung, die aber immerhin eine Abschätzung von  $\delta$  zuläßt, die „Grobauaufspaltung“ des  ${}^2P$ -Termes  ${}^2P_1 - {}^2P_2$  zu dieser Feinaufspaltung des  ${}^2S$ -Termes sich verhält wie die reduzierte Kernmasse  $\mu$  zur Elektronenmasse  $m$ . Ist aber ein Elektronenimpuls  $l$  vorhanden (Fall II), etwa ein  ${}^2P$ -Term mit  $i_l = 1$  und  $s = \frac{1}{2}$ , so stellt sich der gesamte Elektronenimpuls zunächst zur Kernverbindungsline ein und  $i$  kann die beiden Werte  $i = \frac{3}{2}$  und  $\frac{1}{2}$  annehmen, die sich um die gleichen Energiebeträge

wie bei den analogen Linienspektren voneinander unterscheiden. Der Totalimpuls des Moleküls ist hier aber  $j = \sqrt{m^{*2} + i^2}$  (s. Abb. 14) und die Rotationsenergie demnach in erster Näherung gegeben durch

$$\nu_r = B[j(j + 1) - i^2]. \quad (39)$$

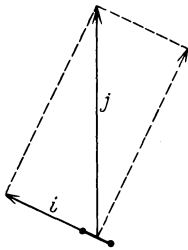


Abb. 14.

In diesem Falle werden also die Bandenlinien nach  $j$ -Werten gezählt ( $i$  bleibt ja konstant). Diese Zählung nach  $j$  und nicht wie im obigen Falle nach  $m^*$  hat nun zweierlei zur Folge. Zunächst ist bei Dublettermen (Quartett usw.) durch das Hinzukommen des Elektronenimpulses  $i$  die Laufzahl  $m = j$  der

Linien halbzahliger geworden ( $j = \frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2} \dots$ ) die Kombinationsbeziehungen etwa die der Gleichung (34) nehmen deshalb die Form an

$$\Delta^2 F(m) = F(m + 1) - F(m - 1) = 4Bm \quad (40)$$

anstatt  $4B \cdot (m + \frac{1}{2})$  des Falles I, die Dublettstruktur macht sich also sofort in diesen Differenzen bemerkbar, bei Triplets usw. bleibt allerdings die Ganzzahligkeit von  $m = j$  erhalten. Ferner ist aber der Minimalwert, den  $j$  überhaupt annehmen kann, der des Elektronenimpulses, bei Dublettbanden in dem einen Falle also  $j = \frac{1}{2}$ , im anderen  $\frac{3}{2}$ , dann fallen aber auch zwischen den  $R$  und  $P$ -Zweigen der Bande mehrere Linien aus, und die Lücke bei der „Nulllinie“ verbreitert sich

<sup>1)</sup> E. HULTHÉN, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 331. 1927.

dadurch beträchtlich. Im allgemeinen ist die Anzahl dieser ausfallenden Linien gegeben durch  $i' + i'' + 1$  ( $i'$  und  $i''$  die Elektronenimpulse des Anfangs- und Endzustandes). Die Anzahl dieser fehlenden Linien ist somit zu einem sicheren Kriterium für die Bestimmung des vorliegenden Termübergangs geworden.

**22. Erweiterte Serienformeln.** Bisher hat sich also an der alten Serienformel der Rotationsenergie, von der verschiedenen Bedeutung der Laufzahl in Fall I und II abgesehen, formal nichts geändert. Die Anwendbarkeit der Formel beschränkt sich aber nur auf den Fall I der S-Terme und den Fall der weit aufgespaltenen Elektronenterme, bei denen der Einfluß der Rotationsenergie zu vernachlässigen ist, also keine Entkoppelung von  $s$  und  $l$  eintritt. Nicht wieder gegeben wird aber das charakteristische Zusammenrücken der Zweige bei den Dubletts und Triplets des Bandentypus II und III. Zuerst glaubte man, dieses durch eine von KRAMERS und PAULI<sup>1)</sup> aufgestellte Formel  $\nu = B(\sqrt{j^2 - \sigma^2} \pm \varrho)^2$  darstellen zu können, in der  $\sigma (= i)$  und  $\varrho$  die Komponenten des Elektronenimpulses in Richtung der Kernverbindungsline und der Rotationsachse bedeuteten, der im übrigen im Molekülverbande in der durch  $\sigma$  und  $\varrho$  festgelegten Richtung fest verankert sein sollte. Eine Reihenentwicklung von  $j$  führt auf einen Ausdruck  $\nu = B(j^2 \pm \varrho)^2 \pm \frac{2B \cdot \sigma^2 \cdot \varrho}{j} \dots$ , der zwar für große  $j$  das Zusammenrücken der Serien durch das zweite Glied zum Ausdruck bringt, der aber nur in Einzelfällen (CH-Bande) den Serienverlauf befriedigend darstellte<sup>2)</sup>, in den meisten Fällen jedoch vollständig versagte. Auf dieses Versagen machte besonders MECKE<sup>3)</sup> aufmerksam, der das Zusammenrücken vielmehr auf einen Störungseinfluß der Rotation auf die Elektronenenergie, also auf eine Entkoppelung des im Molekül festverankerten Elektronenimpulses zurückführen wollte (der Eigenimpuls des Elektrons war damals noch nicht bekannt). Die von ihm eingeführte Formel  $B(\sqrt{j^2 + A} \pm \varrho)^2$ , welche — vom Vorzeichen von  $A$  abgesehen — formal mit der KRAMERS-PAULISCHEN Formel übereinstimmte, wurde den Tatsachen denn auch besser gerecht.  $A$  ist dabei eine Größe, die von dem Verhältnis der Elektronenenergieaufspaltung zur Rotationskonstanten  $B$  also von  $\Delta\nu/B$  abhängt. Bei Erweiterung der Systematik griff HUND<sup>4)</sup> diesen Entkoppelungsgedanken wieder auf und konnte zeigen, daß diese Entkoppelung in dem bereits obenerwähnten Herüberziehen des Eigenimpulses der Elektronen zur Rotationsachse besteht (s. Abb. 15). Da dadurch aber der Grund für die „Grobstruktur“ der Term aufspaltung, nämlich die Einstellung von  $s$  zur Kernachse wegfällt, so müssen die Linien selbstverständlich zusammenrücken, so daß im Grenzfall der vollständigen Entkoppelung nur noch die  $2s + 1$  Feinstrukturen der Einstellung von  $s$  zur Rotationsachse übrigbleiben. Selbstverständlich vollzieht sich der Übergang von Fall II zu Fall I stetig.

Den Versuch, diesen ganzen Linienverlauf bei Banden vom Typus II und III wiederum durch eine Serienformel zum Ausdruck zu bringen, nur diesmal modellmäßig unter dem Gesichtspunkte der neuen Quantentheorie abgeleitet, haben VAN VLECK und HILL<sup>5)</sup> unternommen, die im wesentlichen aber die von MECKE

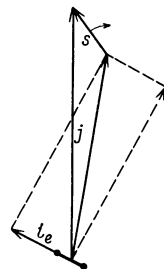


Abb. 15. Entkoppelung von  $s$  durch die Rotation.

<sup>1)</sup> H. A. KRAMERS u. W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 343, 351. 1923.

<sup>2)</sup> A. KRATZER, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 298. 1924.

<sup>3)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 261. 1924.

<sup>4)</sup> F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 657. 1927.

<sup>5)</sup> E. HILL u. T. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 32, S. 250. 1928 s. auch E. C. KEMBLE, Phys. Rev. Bd. 30, S. 387. 1927.

aufgestellten Formel erhalten. Auch MULLIKEN<sup>1)</sup> weist wieder auf den engen Zusammenhang hin, der zwischen der Ausbildung des Typus II und der Größe  $\Delta\nu/B$  bei Dublettermen besteht, besonders im Hinblick auf das gegenseitige Intensitätsverhältnis der beiden Dublett Komponenten.

**23. Symmetrische und antisymmetrische Terme.** Bei der Behandlung des ganzen Fragenkomplexes der Elektronenterme durch die Quantenmechanik von SCHRÖDINGER und HEISENBERG haben einige Punkte, die bisher bei den Bandenspektren schwer zu erklären waren (Fehlen einiger  $Q$ -Zweige, Überkreuzkombinationen, Kombinationsdefekte, wechselnde Intensitäten) eine eigenartige Deutung erfahren. Es zeigte sich nämlich, daß man die Eigenfunktionen der SCHRÖDINGERSCHEN Differentialgleichung in zwei getrennte Klassen einteilen muß, nämlich in solche Eigenfunktionen, die in bezug auf die Koordinaten des Molekülmodells symmetrisch sind, und in antisymmetrische. Bei der Verteilung nun dieser beiden Klassen auf die verschiedenen Rotationszustände des Moleküls stellte sich ferner heraus, daß diese beiden Termklassen miteinander abwechseln, daß also in der Reihenfolge der wachsenden  $m$  stets auf einen symmetrischen Term ein antisymmetrischer folgte usw. An und für sich besteht jedoch keine Möglichkeit, die beiden Termklassen voneinander zu unterscheiden, da sie dieselben statistischen Gewichte, die Linien also gleiche Intensität haben und auch keine Verschiebungen der beiden Systeme gegeneinander auftreten. Nur in ihrem Kombinationsvermögen mit anderen, analogen Termen liegt, wie

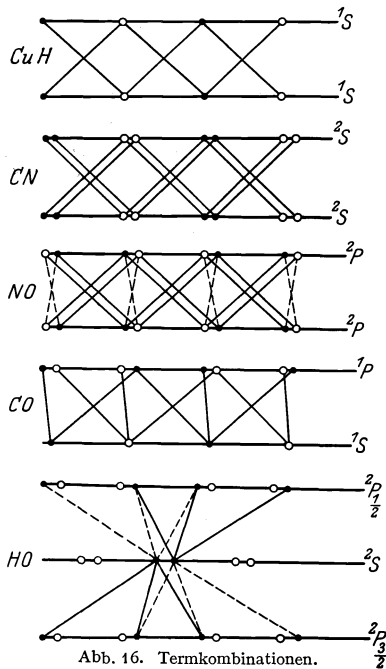


Abb. 16. Termkombinationen.

HULTHÉN<sup>2)</sup> und KRONIGS<sup>3)</sup> haben zeigen können, eine Möglichkeit vor, ihre Existenz nachzuweisen. Es gelten nämlich hier gewisse Übergangsverbote: Von den Übergängen zwischen den verschiedenen Rotationszuständen zweier Elektronenniveaus, die sich in ihren  $l$ -Werten um eine Einheit unterscheiden (d. h. bei  $S$ - $P$ ,  $P$ - $D$ ...-Kombinationen), sind stets solche von symmetrischen zu antisymmetrischen Termen verboten, aber auch nur diese, bei den Übergängen mit gleichem  $l$  ( $S$ - $S$ ,  $P$ - $P$ ) sind gerade diese erlaubt, die Übergänge zwischen symmetrischen zu symmetrischen (bzw. antisymmetrischen zu antisymmetrischen) aber verboten. In Abb. 16 sind derartig erlaubte Übergänge schematisch dargestellt worden für verschiedene Termkombinationen mit gleichzeitiger Angabe eines typischen Beispiels dafür. Punkte sollen dabei symmetrische Terme andeuten, Kreise hingegen die antisymmetrischen, die Striche aber die möglichen Übergänge darstellen und zwar Striche nach rechts und links  $P$ - und  $R$ -Zweige, Striche nach unten aber  $Q$ -Zweige. Liegt Feinstruktur vor, so fällt bei der in Ziff. 20 erwähnten  $i$ -Verdoppelung der  $P$ -,  $D$ ...-Terme ( $i_l \neq 0$ ) stets ein

<sup>1)</sup> R. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 32, S. 388. 1928.

<sup>2)</sup> E. HULTHÉN, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 344. 1928.

<sup>3)</sup> R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 815. 1928; s. auch F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 111. 1927.

symmetrischer und ein antisymmetrischer Term nahe zusammen, bei der *s*-Feinstruktur der *S*-Terme hingegen liegen immer zwei symmetrische oder zwei antisymmetrische Terme eng beieinander. Diese Feststellung der Kombinationsmöglichkeiten erklärt dann sofort die empirische Regel, daß bei Kombinationen zwischen gleichen Termen die *Q*-Zweige fehlen, oder wenigstens dort, wo sie auftreten können ( ${}^2P - {}^2P$ ) so kurz und schwach sind, daß sie sich meistens der Beobachtung entziehen (siehe Ziff. 26). Man erkennt weiter das notwendige Vorhandensein von den in Ziff. 19 bereits erwähnten Überkreuzkombinationen, die dort, wo die *i*-Verdoppelung fehlt ( ${}^1S - {}^1P$ ), zu sog. Kombinationsdefekten Veranlassung gibt<sup>1)</sup>, alles Erscheinungen, die ohne die Annahme dieser beiden Termklassen sich kaum erklären ließen.

Besteht nun ein Molekül aus zwei gleichen Kernen, so tritt eine besondere Symmetrie auf, die zu einer Resonanzerscheinung Veranlassung gibt. Diese hat dann weiter zur Folge, daß wiederum zwei verschiedene Termsysteme entstehen, ein symmetrisches und ein antisymmetrisches, die ebenfalls in den Rotationszuständen abwechselnd aufeinanderfolgen, die aber jetzt verschiedene statistische Gewichte haben. Die Linien unterscheiden sich daher schon äußerlich durch ihre Intensitäten, d. h. es entsteht bei solchen Molekülen eine wechselnde Intensitätsfolge der Bandenserien<sup>2)</sup>. Sie hat sich bisher tatsächlich auch nur bei symmetrisch gebauten Molekülen gezeigt ( $H_2$ ,  $He_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  und  $J_2$ ). Man war allerdings eine Zeitlang geneigt [s. DIEKE<sup>3)</sup>], die Serien deshalb in zwei getrennte Teilserien zu zerlegen, eine Ansicht, die sich jedoch nicht hat durchsetzen können, so daß die schon lange vertretene Auffassung<sup>4)</sup> einer einzigen Serie jetzt allgemein angenommen sein dürfte und ihre Erklärung in dem oben geschilderten Auftreten von symmetrischen und antisymmetrischen Termen gefunden hat. Kombinationen zwischen diesen beiden Termsystemen können nie auftreten, die Rotationszustände zerfallen daher scheinbar in zwei absolut voneinander getrennte Klassen. Diese Erkenntnis war z. B. für die Erklärung der spez. Wärme des Wasserstoffes von Wichtigkeit.

**24. Zusammenfassung.** In den vorhergehenden Abschnitten ist gezeigt worden, wie sich aus der Struktur der Bande, nämlich aus dem Bandentypus, der vorliegenden Feinstruktur (*i*-Verdoppelung und *s*-Feinaufspaltung), der Anzahl der zwischen *P* und *R*-Zweigen ausfallenden Linien und aus dem Vorhandensein von *Q*-Zweigen sichere Rückschlüsse auf den vorliegenden Elektronensprung gezogen werden können. Diese Kriterien seien in der folgenden Tabelle für die wichtigsten Übergänge gleichzeitig mit einigen Beispielen noch einmal kurz zusammengestellt. Damit ist aber dasselbe erreicht worden, was sich die Serienforschung bei den Linienspektren zunächst als Ziel gesetzt hat. Nur in einem Punkte ist man bei den Bandenspektren gegenüber den Linienspektren noch etwas zurückgeblieben. Man kann heute noch nicht sichere Angaben über die Verteilung der einzelnen Elektronen im Molekülverbände machen. Man kann allerdings vermuten, daß die im Atom bereits vorliegenden abgeschlossenen Schalen auch im Molekülverbände erhalten bleiben, und daß nur diejenigen Elektronen, die im Atom noch keine derartigen Schalen gebildet haben, sich zu einer gemeinsamen Molekülschale zusammenschließen und daß ihre

<sup>1)</sup> Man denke sich in dem Ansatz 35 die  $P_2$ ,  $R_2$  und  $Q_2$ -Zweige fort, dann ist es nicht möglich, innerhalb der Bande, d. h. mit den drei anderen Zweigen  $P_1$ ,  $R_1$  und  $Q_1$  streng gültige Interkombinationen aufzustellen, was unmittelbar aus Gleichung (36) folgt, jedoch gelten wenigstens die einfacheren Beziehungen (33) angenähert, daher Kombinationsdefekt.

<sup>2)</sup> Zuerst hervorgehoben durch R. MECKE, Phys. ZS. Bd. 25, S. 597. 1924.

<sup>3)</sup> G. H. DIEKE, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 326. 1925.

<sup>4)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 709. 1925; Bd. 32, S. 823. 1925; Phys. ZS. Bd. 25, S. 597. 1924.

Impulse Veranlassung zu den  $l$ - und  $s$ -Werten geben. Genauere Angaben lassen sich aber — wie gesagt — nicht machen<sup>1)</sup>.

Tabelle 7.

Term	Typus	Anzahl der Zweige	Feinstruktur	Fehlende Linien <sup>4)</sup> zwischen $R$ und $P$	$A^2 F(m)$	Beispiele
$^1S - ^1S$	I	$PR$	nein	1	$4B(m + \frac{1}{2})$	CuH, HCl
$^1S - ^1P$	I	$PQR$	nein <sup>3)</sup>	2	$4B(m + \frac{1}{2})$	CO, AlH, He <sub>2</sub>
$^1P - ^1D$	I	$PQR$	ja	4	$4B(m + \frac{1}{2})$	He <sub>2</sub>
$^2S - ^2S$	I	$PR$	ja	1	$4B(m + \frac{1}{2})$	CN, N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
$^2S - ^2P_i$	II	$2P2Q2R$	ja	1 u. 2	$\begin{cases} 4B'(m + \frac{1}{2}) \\ 4B''m \end{cases}$	NO $\gamma$ , HgH
$^2P_i - ^2P_i$	II	$2P2R^2)$	ja	2 u. 4	$4Bm$	NO $\beta$
$^2P_i - ^2D_i$	II	$2P2Q2R$	ja	3 u. 5	$4Bm$	CH $\lambda$ 4300
$^3S - ^3S$	I	$PR$	ja	1	$4B(m + \frac{1}{2})$	O <sub>2</sub>
$^3S - ^3P_i$	III	$3P3Q3R$	ja	1 u. 2 u. 3	$4B(m + \frac{1}{2})$	NH
$^3P_i - ^3P_i$	III	$3P3R$	ja	1 u. 3 u. 5	$4B(m + \frac{1}{2})$	N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub>

## D. Intensitäten.

### a) Intensitätsverteilung der Bandenlinien.

**25. Summenregel, Boltzmanfaktor.** Die in Abb. 17 schematisch eingezeichneten Intensitäten lassen den typischen Intensitätsverlauf der Serien einer Bande gut erkennen: zunächst von der Nulllinie an ein steiles Ansteigen der

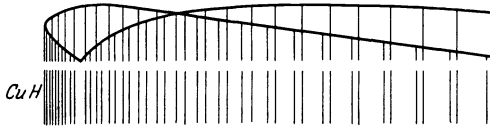


Abb. 17. Intensitätsverlauf der Bande.

Intensitäten bis zu einem Maximum, dann ein langsames Abklingen. Dieses Verhalten der Serien (Ausnahmen hiervon s. Ziff. 26) regelt sich nun nach zwei ganz einfachen Gesetzen: 1. nach der sog. Summenregel und 2. nach dem BOLTZMANSchen Verteilungsgesetz.

Die Summenregel<sup>5)</sup> sagt aus, daß die Summe der Intensitäten aller derjenigen Linien, die einen und denselben Totalimpuls  $j$  besitzen (diesen bezogen entweder auf den Anfangs- oder auf den Endzustand) proportional dem statistischen Gewichte dieses Totalimpulses ist. Dieses Gewicht ist aber nichts anderes als die Anzahl der Einstellmöglichkeiten (s. Ziff. 20) des Totalimpulses in einem äußeren Felde, also stets gleich  $2j + 1$ .

Um nun die wirklich beobachtete Intensität zu erhalten, muß man ferner noch die Anzahl derjenigen Moleküle kennen, die diesen Totalimpuls  $j$  gerade besitzen. Wenn — wie man in der Regel wohl annehmen kann — thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, ist diese Anzahl durch den temperaturabhängigen Faktor des BOLTZMANSchen Verteilungsgesetzes gegeben, so daß das statistische Gewicht  $2j + 1$  noch mit  $N_0 e^{-\frac{Bj(j+1)}{kT}}$  zu multiplizieren ist, wobei der Wert

<sup>1)</sup> Anm. bei der Korr. Derartige vielversprechende Versuche sind jetzt von R. S. MULLIKEN (Phys. Rev. Bd. 32, S. 186. 1928) und F. HUND (ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 759. 1929) gemacht worden. Leider kann auf diese Arbeiten nicht mehr eingegangen werden.

<sup>2)</sup> Sehr schwache und schnell abklingende  $Q$ -Zweige.

<sup>3)</sup> Ein  $^1P$ -Term hat wegen der Einstellung von  $\pm i$  Feinstruktur. Sie tritt infolge einer Auswahlregel für  $i$  (s. Ziff. 23) hier direkt nicht in Erscheinung, sondern nur durch sog. Kombinationsdefekte bei Anwendung der Gleichung (18) s. R. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 28, S. 1202. 1926.

<sup>4)</sup> Es ist die Anzahl =  $i' + i'' + 1$ .

<sup>5)</sup> Anwendung auf Bandenspektren erfolgte zuerst durch G. H. DIEKE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 161. 1925; R. H. FOWLER, Phil. Mag. Bd. 49, S. 1272. 1925 s. auch E. C. KEMBLE, Phys. Rev. Bd. 25, S. 1. 1925.



für den jeweiligen Anfangszustand einzusetzen ist. Außer diesen beiden Größen kommt im Ausdruck für die Intensität nur noch ein Proportionalitätsfaktor vor, der für die Linien ein und derselben Bande konstant<sup>1)</sup> angenommen werden kann und der deshalb hier nicht weiter interessiert, da es sich bei all diesen Betrachtungen lediglich um relative Intensitätsmessungen handelt. Der Intensitätsausdruck lautet dann

$$\sum I = C \cdot (2j + 1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{kT}}. \quad (41)$$

Um ihn zu prüfen, müßte man also im Spektrum nur diejenigen Linien herausuchen, die alle das gleiche  $j$  besitzen und ihre Intensitäten dann addieren. Da sich nun aber diese Linien gleichen  $j$  auf die *R*-, *P*- und *Q*-Zweige und innerhalb dieser Zweige noch auf ihre einzelnen Feinstrukturkomponenten verteilen (s. Ziff. 20), so wäre das Intensitätsproblem zunächst nicht leicht lösbar und würde vor allem eine genaue Analyse der Banden und gute Intensitätsmessungen voraussetzen. Wir werden aber sehen, daß allerdings obige Formel streng nur für die Intensitätssumme  $R(j) + Q(j) + P(j)$  gilt, daß aber angenähert, d. h. von geringfügigen Abweichungen abgesehen, die nur bei kleinen  $j$ -Werten merkbar werden, bei großen jedoch verschwinden, die gleiche Formel schon für die einzelnen  $P(j)$ -,  $R(j)$ - und  $Q(j)$ -Zweige getrennt (für letztere allerdings mit starker Einschränkung) brauchbar ist. Ihr Verlauf ist in Abb. 17 gezeichnet worden, und unter dieser Voraussetzung der ersten Näherung liegt das Intensitätsmaximum nach Gleichung (41) bei dem  $j$ -Werte

$$j + \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{k}{h \cdot c} \cdot \frac{T}{2B}}. \quad (42)$$

Die Lage dieses Intensitätsmaximums läßt also bei bekannter Temperatur eine allerdings nur rohe Abschätzung des Trägheitsmomentes zu, ein Verfahren, das besonders bei ultraroten Banden beliebt ist, wo die Auflösung der Banden schwer gelingt. Bezeichnen wir nämlich mit  $\Delta\nu_{\max}$  den Abstand der beiden Intensitätsmaxima des *P*- und *R*-Zweiges einer Doppelbande (s. Abb. 9, S. 507), so ist nach Gleichung (42) und Gleichung (4):

$$\Delta\nu_{\max} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k \cdot T}{J}}, \quad J = 154 \cdot \frac{T}{(\Delta\nu_{\max})^2} \cdot 10^{-40} \text{ gr} \cdot \text{cm}^2. \quad (43)$$

**26. Linienintensitäten der *P*-, *D*- ... Terme.** Wesentlich schwieriger gestaltet sich das Intensitätsproblem, sobald es sich darum handelt, die Intensitäten der Einzellinien obiger Summe zu bestimmen. Für Linienspektren sind die betr. Formeln an anderer Stelle dieses Bandes mitgeteilt worden. Bei Bandenlinien wurden sie unter Weiterentwicklung der bei den Linienspektren erhaltenen Resultate zuerst von HÖNL und LONDON<sup>2)</sup> gebracht. Da aber die Systematik der Elektronenterme bei Molekülen neuerdings noch vervollständigt wurde, so hat MULLIKEN<sup>3)</sup> die HÖNL-LONDONSchen Formeln unter Zugrundelegung dieser Systematik entsprechend erweitert. Allerdings stimmen auch seine Bezeichnungen mit den hier gebrauchten und inzwischen allgemein üblich gewordenen nicht ganz überein, so daß diese Formeln hier noch etwas umgeschrieben werden mußten. Zunächst sei der Fall der Abb. 14 erörtert, in dem sich also der resultierende Elektronenimpuls vorwiegend zur Richtung der Kernverbindungsachse mit einem Werte  $i$  einstellt. Die  $j$ -Numerierung soll dabei dem Ansatz (32) entsprechen.

<sup>1)</sup> Es enthält allerdings noch einen Faktor  $\nu^3$ , der aber bei dem engen Spektralbereich einer Bande nicht ins Gewicht fällt.

<sup>2)</sup> H. HÖNL u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 803. 1925.

<sup>3)</sup> R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 29, S. 391. 1927.

Da  $i$  einem ähnlichen Auswahlprinzip unterliegt wie  $j$ , so sind dabei drei Fälle zu unterscheiden, nämlich  $\Delta i = 0$ ,  $\Delta i = +1$  und  $\Delta i = -1$ .

Die Formeln für diese drei Fälle lauten dann<sup>1)</sup>

$$\left. \begin{aligned}
 1. \quad i' - i'' = 0, \\
 I \text{ von } R(j) = P(j-1) = j - \frac{i^2}{j}, \\
 I \text{ von } Q(j) = \frac{i^2(2j+1)}{j(j+1)}, \\
 2. \quad i' - i'' = +1, \\
 I \text{ von } R(j) = \frac{1}{2j}(j+i')(j+i-1); P(j-1) = \frac{1}{2j}(j-i)(j-i+1), \\
 I \text{ von } Q(j) = \frac{2j+1}{2j(j+1)}(j+i')(j-i'+1). \\
 3. \quad i' - i'' = -1, \\
 I \text{ von } R(j) = \frac{1}{2j}(j-i)(j-i'-1); P(j-1) = \frac{1}{2j}(j+i')(j+i'+1), \\
 I \text{ von } Q(j) = \frac{2j+1}{2j(j+1)}(j-i')(j+i'+1).
 \end{aligned} \right\} (44)$$

Fall 1 entspricht Termkombinationen wie  ${}^1S - {}^1S$ ,  ${}^iP - {}^iP$  usw., Fall 2  ${}^1S - {}^1P$ ,  ${}^iP - {}^iD$ -Kombinationen und Fall 3 den hierzu inversen Kombinationen  ${}^1P - {}^1S$ ,  ${}^iD - {}^iP$  usw., die  ${}^2S$ - und  ${}^3S$ -Terme sind vorläufig bei diesen Formeln noch auszuschalten. Wie man leicht sieht, liefert die Summenbildung  $P(j) + Q(j) + R(j)$  jedesmal die richtigen statistischen Gewichte  $2j+1$ , wie es der Summensatz verlangen muß. Es ist jedoch dabei noch zu berücksichtigen, daß wegen der verschiedenen Einstellmöglichkeiten von  $i$  zur Kernverbindungsachse (nach MULLIKEN die sog.  $\sigma$ -doubling) häufig noch Feinstruktur vorliegt, da diese Feinstruktur aber zu dem gleichen Impuls  $j$  gehört, so ist sie stets als eine Linie zu betrachten, d. h. es ist die Intensitätssumme der Feinstrukturlinien zu nehmen.

Die Formeln seien nun noch auf einige Spezialfälle angewendet, nämlich auf die Kombinationen  ${}^1S - {}^1S$ ,  ${}^1S - {}^1P$  und  ${}^1P - {}^1S$ . Hier ist

$$\left. \begin{aligned}
 {}^1S - {}^1S: R(j) = j, \quad P(j) = j+1, \quad Q(j) = 0 \quad [i' = 0], \\
 {}^1S - {}^1P: R(j) = \frac{1}{2}(j-1), \quad P(j) = \frac{1}{2}(j+2), \quad Q(j) = j + \frac{1}{2} \quad [i' = 0], \\
 {}^1P - {}^1S: R(j) = \frac{1}{2}(j+1), \quad P(j) = \frac{1}{2}j, \quad Q(j) = j + \frac{1}{2} \quad [i' = 1].
 \end{aligned} \right\} (45)$$

In all diesen Fällen nehmen also die  $P$ - und  $R$ -Zweige — vom Temperaturfaktor abgesehen — proportional der Laufzahl  $m = j$  der Zweige zu. Bei  ${}^1S - {}^1S$  fehlen die  $Q$ -Zweige, bei  ${}^1S - {}^1P$  und  ${}^1P - {}^1S$  müssen sie aber die doppelte Intensität haben wie die  $P$ - und  $R$ -Zweige.

Im Gegensatz hierzu treten bei den Kombinationen  ${}^iP - {}^iP$  nach Formel (44, 1)  $Q$ -Zweige auf, die mit wachsendem  $j$  sehr schnell an Intensität abnehmen müssen, ein Abklingen, das durch den Temperaturfaktor  $e^{-\frac{Bj(j+1)}{k \cdot T}}$  noch beschleunigt wird. In der Tat sind derartig schwache und kurze  $Q$ -Zweige von MULLIKEN, BARTON und JENKINS<sup>2)</sup> bei den  $j$ -Banden des  $NO$  ( ${}^2P - {}^2P$ ) beobachtet worden. Auch für die obigen Spezialfälle lassen sich eine Reihe von Beispielen angeben, die

<sup>1)</sup> Von dem Temperaturfaktor wird hier und im folgenden abgesehen, er ist bei der Berechnung der wirklichen Intensität selbstverständlich zu berücksichtigen.

<sup>2)</sup> H. A. BARTON, F. A. JENKINS, R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 30, S. 175. 1927.

— soweit es die Intensitätsschätzung aus der Schwärzung der photographischen Platte zuläßt — qualitativ die Formeln gut bestätigen. ( $^1S - ^1S$ : HCl, CuH,  $^1S - ^1P$ : CO,  $^1P - ^1S$ : einige He-Banden).

**27. Linienintensitäten der S-Terme.** Wird nun aber der Eigenimpuls  $s$  der Elektronen durch die Kernrotation von der Kernachse zur Rotationsachse herübergezogen (s. Abb. 5), so treten ganz andere Intensitätsregeln in Kraft, die allerdings auch dem Summensatz genügen müssen. Hier sei nur ein Beispiel angeführt, nämlich das der  $^2S - ^2S$ -Kombination, dessen typischer Vertreter das bekannte Cyanspektrum ist. Bekanntlich stellt sich ja bei S-Termen, wo die Komponente des Bahnimpulses  $i_l = 0$  ist, der Eigenimpuls der Elektronen sofort in Richtung der Rotationsachse ein, und zwar entweder parallel ( $+\frac{1}{2}$ ) oder antiparallel ( $-\frac{1}{2}$ ). Zu jedem Werte der Laufzahl  $m$  gehören also zwei Werte des Totalimpulses:  $j = m + \frac{1}{2}$  ( $R_1$  und  $P_1$ ) und  $j = m - \frac{1}{2}$  ( $R_2$  und  $P_2$ ). Die Auswahlregeln sind hier so, daß sich  $m$  stets um eine Einheit ändert ( $m' = m \pm 1$ ). Hieraus resultieren dann die bekannten  $R$ - und  $P$ -Zweige des Cyanspektrums. Für  $j$  gilt aber die Auswahlregel  $j'' = j' + 1, j'$  und  $j' - 1$ . Wird diese Änderung mit MULLIKEN<sup>1)</sup> durch den Index  $P, Q$  und  $R$  an die alte Bezeichnung  $P$  und  $R$  angedeutet, so lauten die Intensitätsregeln

$$\left. \begin{aligned} I \text{ von } ^R R_1(j) = ^R R_2(j) = ^P P_1(j-1) = ^P P_2(j-1) &= j - \frac{1}{j}, \\ I \text{ von } ^Q R_2(j) = ^Q P_2(j) &= \frac{(2j+1)}{j(j+1)}. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Die übrigen Komponenten ( $^Q R_1, ^P R_1, ^Q P_1, ^R P_1, ^P R_2, ^R P_2$ ) treten nicht auf. Selbstverständlich ist die Summenregel wieder erfüllt. Es ist

$$^R R_1(j) + ^R R_2(j) + ^Q R_2(j) + ^P P_1(j) + ^P P_2(j) + ^Q P_2(j) = 2(2j + 1).$$

Aus der Abb. 18 sieht man nun, daß von diesen sechs Komponenten immer je drei eng zusammenfallen müssen, nämlich  $R_1(j+1), R_2(j), ^Q R_2(j)$  und  $P_1(j), P_2(j-1), ^Q P_2(j)$ . Auch für diese gilt der Summensatz, d. h. es ist

$$R_2(j) + ^Q R_2(j) + R_1(j+1) = P_2(j-1) + ^Q P_2(j) + P_1(j) = 2j + 1 = 2m.$$

Mit anderen Worten: die Intensitätssumme der drei Komponenten ein und derselben Laufzahl  $m$  ist dieser Laufzahl proportional. Von diesen drei Komponenten klingt aber der  $Q$ -Zweig sehr schnell ab, so daß dort, wo die Aufspaltung

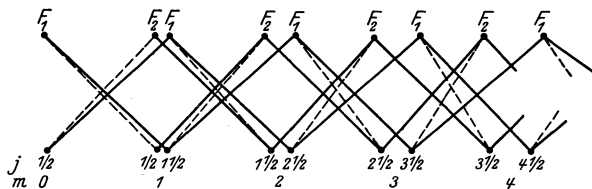


Abb. 18. Kombinationen bei  $^2S - ^2S$  (Cyan).

der Linien in diese Komponenten meßbar wird, nur die beiden anderen übriggeblieben sind: wir haben dann die bekannte Dublettaufspaltung der Cyanbanden. Wegen anderer Fälle ( $^2S - ^2P, ^2P - ^2D$ ) siehe R. S. MULLIKEN<sup>1)</sup>.

**28. Experimentelle Bestätigungen.** Den denkbar einfachsten Verlauf der Intensitäten muß man nach Gleichung (45) bei einer  $^1S - ^1S$ -Kombination suchen, bei der kein resultierender Elektronenimpuls vorhanden ist. Der Fall ist in der Tat realisierbar bei den ultraroten Banden der Halogenwasserstoffverbindungen, die derartigen Übergängen entsprechen. BOURGIN<sup>2)</sup> wählte deshalb die HCl-Banden bei  $3,5 \mu$  und fand die in Gleichung (45) bzw. Gleichung (41)

<sup>1)</sup> R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 30, S. 785. 1927.

<sup>2)</sup> D. G. BOURGIN, Phys. Rev. Bd. 29, S. 794. 1927.

gegebene Formel gut bestätigt. Ultrarote Absorptionsmessungen sind auch insofern günstig — gutes Auflösungsvermögen der benutzten Spektralapparatur dabei vorausgesetzt — als sie mit Hilfe des Thermoelements direkte Energiemessungen zulassen und die Temperaturbestimmung keine Schwierigkeiten macht.

Bei den Banden mit Elektronenimpuls haben nun sowohl an den Cyanbanden ( $^2S - ^2S$ ) als auch an den analogen Banden des negativen Stickstoffs SEWIG<sup>1)</sup> und später ORNSTEIN und VAN WIJK<sup>2)</sup> quantitative Intensitätsmessungen vorgenommen. Besonders die letzte Arbeit hat bei den negativen Stickstoffbanden die obigen Formeln gut bestätigt und außerdem noch zwei interessante Nebenresultate gezeigt. Als symmetrisches Molekül weist nämlich  $N_2^+$  die bekannten wechselnden Intensitäten (s. Abb. 1 und Ziff. 23) in den beiden Zweigen auf. Die Untersuchung hat nun gezeigt, daß jede zweite Linie genau doppelt so stark ist, also auch das doppelte statistische Gewicht haben muß, wie die dazwischenliegenden, im übrigen zeigen die Linien den durch die Intensitätsformel bedingten Verlauf. Die ganzzahligen Beziehungen der statistischen Gewichte sind somit auf die wechselnden Intensitäten zu übertragen und nach HUND bedeutet das, daß den Kernen ebenfalls ein Drehimpuls  $s \cdot \frac{h}{2\pi}$  zukommt. KRONIG<sup>3)</sup> schließt aus diesem Verhältnis 2:1 auf den Wert  $s = 1$ .

Ähnliches tritt auch beim Wasserstoff auf, wo das (an Bandenspektren durch exakte Intensitätsmessungen allerdings noch nicht bestätigte) Verhältnis 1:3 zur Festlegung des richtigen Verlaufes der spezifischen Wärme geführt hat.

Das zweite interessante Nebenresultat aus der Arbeit von ORNSTEIN und WIJK ist eine Art von Temperaturmessung der Hohlkathode einer Geissleröhre (in dieser wurde das Spektrum erzeugt) aus dem Temperaturfaktor der Boltzmannverteilung. Bei einer Strombelastung von 17 mA erhielten die Verf. eine Temperatur von 1900°, bei 19 mA jedoch eine solche von 1700°. Wurde aber die Kathode auf 300° erhitzt, so stieg die Temperatur des Gases auf 2700°. Es dürfte sich hier freilich nicht um die wahre Temperatur handeln, sondern um eine Art Mittelwert von Elektronen- und Gastemperatur.

## b) Intensitätsverteilung der Banden im Bandensystem.

**29. Gruppen- und Reihenordnung der Banden.** Während sich in der Intensitätsverteilung der Linien einer Bande eine gewisse Regelmäßigkeit zeigt, zeigt sich bei der Intensitätsverteilung der Banden in einem Bandensystem eine große, zunächst regellos erscheinende Mannigfaltigkeit. Das große Material an untersuchten Bandensystemen hat jedoch gezeigt, daß sich bei der Intensitätsverteilung der Banden zwei in Ziff. 4 und 14 bereits erwähnte Grenzfälle unterscheiden lassen, zwischen denen alle möglichen Übergänge vorkommen, 1. der Bandengruppencharakter, 2. der Bandenreihencharakter<sup>4)</sup>.

1. Im ersten Falle ordnen sich die Banden zu typischen Gruppen an, die im Kantenschema die Diagonalen  $n' - n'' = \text{konst.}$  einnehmen. Die Mitteldiagonale  $n' - n'' = 0$  ist dabei stets die intensivste, wenn auch nicht die längste; zu ihren beiden Seiten ist dann die Intensität wesentlich geringer, der Intensitätsabfall ist oft derart steil, daß nur wenige dieser Seitendiagonalen beobachtet werden, manchmal sogar nur die Mitteldiagonale (Beispiel Erdalkalifluoride).

<sup>1)</sup> R. SEWIG, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 511. 1926.

<sup>2)</sup> C. S. ORNSTEIN u. W. R. VAN WIJK, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 315. 1928.

<sup>3)</sup> R. DE L. KRONIG, Naturwissensch. Bd. 16, S. 335. 1928.

<sup>4)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 709. 1925.

Innerhalb einer solchen Bandengruppe nimmt die Intensität mit wachsendem  $n'$  bzw.  $n''$  stetig ab, doch sind einige Fälle bekannt, wo in den Nebendiagonalen das Intensitätsmaximum nicht bei der ersten, sondern erst bei einer der folgenden Kanten liegt. Die Bande  $n', n'' = 0,0$  hat aber immer die stärkste Intensität. Der typischste Vertreter dieser Gruppenanordnung dürfte wohl das schon häufiger in diesem Zusammenhang erwähnte Cyanspektrum sein.

2. Im zweiten Fall ist das Bandenspektrum im Kantenschema nicht nach Diagonalen, sondern nach Horizontal- ( $n' = \text{konst.}$ ) oder nach Vertikalreihen ( $n'' = \text{konst.}$ ) angeordnet. Welche von diesen beiden Anordnungsmöglichkeiten vorliegt, hängt wesentlich von den Erzeugungsbedingungen des Spektrums ab. So sind z. B. bei Absorptionsmessungen mehr die Vertikalreihen ausgeprägt, bei Emissionsspektren aber die Horizontalreihen (STOKESSche Regel s. Ziff. 15). Hier treten also die einzelnen Bandenzüge  $n'$  bzw.  $n'' = \text{konst.}$  schon äußerlich in Erscheinung, während sie bei der Gruppenanordnung erst durch die Einordnung in das Kantenschema herausgesucht werden mußten. In der Regel ist der erste Bandenzug  $n' = 0$  (Emission) oder  $n'' = 0$  (Absorption) der intensivste, wenn auch durch besondere Anregungsbedingungen dieser unterdrückt werden und ein anderer dafür besonders intensiv auftreten kann. Es liegen dann aber immer Sonderfälle vor. So kann z. B. bei der ersten Stickstoffgruppe der Bandenzug  $n' = 11$  stark bevorzugt werden<sup>1)</sup>, wenn die Emission dieses Spektrums durch „aktiven“ Stickstoff bewirkt wird, oder beim ultravioletten Wasserstoffspektrum der Bandenzug  $n' = 3$  in einem Wasserstoff-Argongemisch<sup>2)</sup>. Im Falle des Stickstoffs liefert aber die bei der Bildung der Moleküle aus den Atomen freiwerdende Bildungsenergie gerade die zu dieser bevorzugten Anregung notwendige Energie, im Falle des Wasserstoffs sind es die Argonatome, die den fraglichen Energiebetrag für  $n' = 3$  zur Verfügung stellen.

Innerhalb eines Bandenzuges  $n = \text{konst.}$  nimmt die Intensität der Banden zunächst mit wachsendem  $n$  wohl immer zu und nach Passieren eines Maximums erst wieder ab, häufig erscheinen sogar die ersten Banden des betr. Bandenzuges überhaupt nicht, so daß eine Einordnung nach absoluten Quantenzahlen nicht immer möglich ist, wenn nicht etwa gleichzeitig Emissions- und Absorptionsbeobachtungen zur Verfügung stehen, eine Schwierigkeit, die bei der Gruppenanordnung nicht vorlag, da hier ja die Bande  $n', n'' = 0,0$  stets die intensivste war. Typischer Vertreter des zweiten Grenzfalles der Intensitätsverteilung ist das Jodabsorptionsspektrum.

Der bei den Bandenlinien so maßgebende Temperaturfaktor der BOLTZMANSchen Verteilung vermag hier nur einen Teil dieser Erscheinungen zu erklären, so die unsymmetrische Verteilung der Banden zur Symmetrielinie  $n' - n'' = 0$ . Dieser Temperaturfaktor gibt ja stets die Anzahl der Moleküle an, die sich in dem jeweiligen Anfangszustand befinden, dies ist aber in Absorption der Zustand mit den Schwingungsquanten  $n''$ , in Emission der energiereichere mit den Quanten  $n'$ . Bei der Größe der in Betracht kommenden Schwingungsenergien dürften sich aber die meisten Moleküle im Zustand  $n'' = 0$  (Absorption) oder  $n' = 0$  (Emission) befinden, so daß sehr wohl die bereits oben erwähnte Bevorzugung der Serien  $n'' = 0$  und  $n' = 0$  zu erwarten ist, eine Bevorzugung, die sich bei der Gruppenanordnung auch durch eine Unsymmetrie zur Mitteldiagonalen deutlich bemerkbar macht und die stets auf Kosten der Temperaturabhängigkeit geht.

<sup>1)</sup> R. T. BIRGE, Nature Bd. 114, S. 642. 1924.

<sup>2)</sup> E. WITMER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 238. 1926; Phys. Rev. Bd. 28, S. 1223. 1926; G. H. DIEKE u. T. T. HOPFIELD, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 294. 1924; H. BEUTLER, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 581. 1928.

**30. Theorien der Intensitätsverteilung der Banden.** Um das Problem der Intensitätsverteilung aber vollständig zu lösen, müssen doch noch andere Deutungsmöglichkeiten herangezogen werden, was auch mehrfach versucht wurde. Wendet man z. B. das Korrespondenzprinzip an, das in derartigen Fragen immer gute Dienste geleistet hat, so müßten sich ja die Intensitäten wenigstens angenähert aus den Amplituden der Fourierentwicklung der Schwingung bestimmen lassen. Dies trifft auch bis auf geringfügige Abweichungen zu für die ultraroten Kernschwingungsbanden, bei denen die Elektronenenergien nicht angeregt sind<sup>1)</sup>. Es trifft aber nicht mehr zu<sup>2)</sup>, sobald noch Elektronensprünge hinzukommen. LENZ<sup>3)</sup> hat hier auf einen Einfluß der Wechselwirkung zwischen Kernschwingung und Elektronenbewegung hingewiesen. Je nach der Größe einer Störung der Elektronenbewegung durch die Kernschwingung im Verhältnis zur Kernschwingung selbst lassen sich die verschiedenen Intensitätsverteilungen — besonders die manchmal beobachteten Intensitätsminima in den Bandenzügen — qualitativ erklären. Mehr quantitativ kann aber CONDON<sup>4)</sup> nach einem — allerdings wenig quantentheoretischen — Verfahren die Intensitätsverteilung der Banden aus ihren Serienkonstanten erfassen. Er geht dabei von einer Überlegung FRANCK'S<sup>5)</sup> aus, die sich auf eine häufig zu machende Beobachtung stützt. Es zeigt sich nämlich, daß die Gruppenverteilung stets dann vorliegt, wenn sich die Kernschwingung beim Elektronensprung nur wenig ändert. Die Reihenbevorzugung ist aber immer mit starker Änderung der Kernschwingung verknüpft. Eine Veranschaulichung der FRANCK'Schen Annahme bringt die bekannte Potentialkurve, die diesmal nicht nach Energieeinheiten, sondern nach Quantenwerten  $n$  aufgetragen sein soll, was letzten Endes aber auf dasselbe hinausläuft. In Abb. 19 sind die beiden Kurven — die des Anfangs- und die des Endzustandes — übereinander gezeichnet, und es hat sich bereits gezeigt, daß ein weitgehender

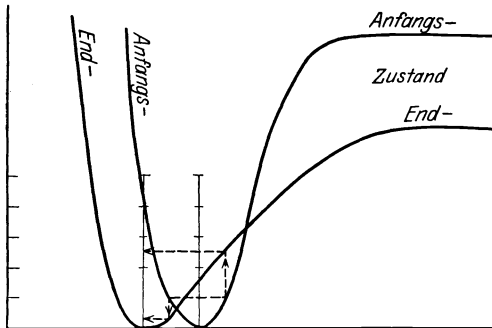


Abb. 19. Potentialkurven zur Bestimmung der Intensitätsverteilung.

Parallelismus vorliegt zwischen der Größe der Kernschwingung und dem Kernabstand, d. h. der Lage des Potentialminimums. Ändert sich beim Übergang von  $n'$  nach  $n''$  die Kernschwingung nur wenig, so verhält sich der Kernabstand geradeso und die beiden Kurven werden deshalb nahezu zusammenfallen. Die Wahrscheinlichkeit ist dann aber groß, daß bei dem Elektronensprung das Schwingungsquant  $n$  seinen Wert fast unverändert beibehält. Es liegt nach dem vorhergehenden also eine Diagonalanordnung der Banden im Kantenschema vor mit besonderer Bevorzugung von  $n' - n'' = 0$ , d. h. der typische Gruppencharakter des Spektrums. Liegen aber die beiden Kurven, wie in der Abb. 19 schematisch angedeutet, stark gegeneinander verschoben — also gleichbedeutend mit starker Änderung der Kernschwingungen —, so wird man in den beiden Umkehrpunkten der Schwingung, in denen sich die Moleküle stets am längsten aufhalten und wo sie deshalb auch am stärksten emittieren bzw. absorbieren, nach der Ausführung des Elek-

<sup>1)</sup> D. M. DENNISON, Phil. Mag. Bd. 1, S. 195. 1926.

<sup>2)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 823. 1925.

<sup>3)</sup> W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 299. 1924.

<sup>4)</sup> E. CONDON, Phys. Rev. Bd. 28, S. 1182. 1926.

<sup>5)</sup> J. FRANCK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 120, S. 144. 1926.

tronensprunges plötzlich auf stark geänderte Schwingungsquanten stoßen. Man hätte dann den Fall der Reihenbevorzugung. CONDON macht nun die Annahme, daß der Elektronensprung momentan erfolgt, und zwar hauptsächlich an den Umkehrstellen der Schwingung. Man hat also nur die Schwingungsamplituden der beiden Zustände als Funktion ihrer Quantenzahlen zu berechnen und dann einfach die Koordinaten der Umkehrpunkte miteinander gleich zusetzen. Hierdurch erhält man eine Beziehung zwischen den beiden Oszillationsquantenzahlen  $n'$  und  $n''$ , die unter anderem die Kernfrequenzen und die Unterschiede ihrer Kernabstände enthalten. Diese Gleichung  $f(n'n'') = 0$  in das Kantenschema als Kurve eingetragen, stellt also gewissermaßen die Kurve größter Bandenintensität dar (vom Temperaturfaktor ist dabei abgesehen). CONDON hat diese Rechnung für verschiedene Spektren durchgeführt ( $\text{SiN}$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}^+\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2^+$ ) und es ist bemerkenswert, wie gut diese Verquickung von Elektronensprüngen mit klassisch ausgerechneten Schwingungsamplituden die Intensitätsverteilung wiederzugeben vermag, allerdings auch hier nur in großen Zügen.

## E. Einfluß des Magnetfeldes.

**31. Ältere Untersuchungen.** Die ersten Untersuchungen über den Zeeman-effekt an Bandenspektren gaben hier kein einheitliches Bild. ZEEMAN<sup>1)</sup> selbst und nach ihm BECQUEREL und DESLANDRES<sup>2)</sup>, dann MICHELSON<sup>3)</sup>, PURVIS<sup>4)</sup> u. a. bemühten sich zunächst vergeblich, einen Einfluß des Magnetfeldes auf Bandenspektren nachzuweisen, so daß lange Zeit die Meinung herrschte, Bandenspektren besäßen keinen Zeemaneffekt, dessen Ausbleiben man dann mit den großen trägen Massen, um deren Bewegung es sich beim Molekül stets handelt, in Zusammenhang bringen wollte. Der erste, der Aufspaltungen von der Art des Zeemaneffektes an Bandenspektren nachweisen konnte, dürfte wohl DUFOUR<sup>5)</sup> gewesen sein. Merkwürdigerweise gelang dieser Nachweis nicht an einzelnen Bandenlinien, sondern an den mit damaligen und auch heutigen Mitteln kaum auflösbaren Banden der Erdalkalihalogenide. Er fand bei transversaler Beobachtung die Banden in Doppelbanden aufgespalten, die teilweise zirkular polarisiert waren. In longitudinaler Richtung wurden vier Banden beobachtet mit ebenfalls anomalen Polarisierungseffekten. Die Aufspaltung selbst wuchs hierbei proportional der Feldstärke und hatte den ungefähren Betrag des normalen Zeemaneffektes. Diese Untersuchungen sind aber in neuerer Zeit nie wiederholt worden. Ähnliche Effekte fand auch BECQUEREL<sup>6)</sup> an Banden des Yttriums (wahrscheinlich die des Oxydes YO). Es folgt dann eine Reihe von Untersuchungen von FORTRAT<sup>7)</sup> und DESLANDRES und Mitarbeitern<sup>8)</sup>, die hauptsächlich an Banden des Kohlebogens — der wegen seiner Helligkeit hier gerne verwendet wurde — gemacht wurden, d. h. also an Banden von  $\text{C}_2$  und  $\text{CH}$ , sowie an den Wasserdampfbanden OH. Auch hier wurden Aufspaltungen, und zwar diesmal der Linien, beobachtet, die in der Regel aber unsymmetrisch waren

<sup>1)</sup> P. ZEEMAN, *Astrophys. Journ.* Bd. 5, S. 332. 1897; *Phil. Mag.* Bd. 43, S. 226. 1897.

<sup>2)</sup> H. BECQUEREL u. H. DESLANDRES, *C. R.* Bd. 126, S. 997; Bd. 127, S. 18. 1898.

<sup>3)</sup> A. A. MICHELSON, *Nature* Bd. 57, S. 440. 1899.

<sup>4)</sup> G. E. PURVIS, *Cambr. Phil. Soc.* Bd. 8, S. 354. 1904.

<sup>5)</sup> A. DUFOUR, *C. R.* Bd. 149, S. 917. 1909.

<sup>6)</sup> T. BECQUEREL, *C. R.* Bd. 146, S. 683. 1908.

<sup>7)</sup> R. FORTRAT, *C. R.* Bd. 156, S. 1959. 1913; Bd. 157, S. 991. 1913; *Ann. de Phys.* Bd. 3, S. 345. 1915.

<sup>8)</sup> H. DESLANDRES, *C. R.* Bd. 157, S. 814. 1913; Bd. 158, S. 1106. 1914; Bd. 157, S. 1105. 1913; Bd. 158, S. 153. 1914.

und keineswegs die Aufspaltungen des normalen Zeemaneffektes erreichten. Auch anomale Polarisationserscheinungen traten wieder auf.

Der Haupteinfluß scheint hier in dem Bestreben einer Vereinfachung des Spektrums zu bestehen, wodurch äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Paschen-Backeffekt hervorgerufen wird, denn mit wachsendem Magnetfeld rücken die Dubletts eines Zweiges (etwa die des Typus I) enger zusammen und scheinen schließlich zu einer einzigen Linie zu verschmelzen. FORTRAT<sup>1)</sup> und nach ihm BACHEM<sup>2)</sup> fanden denn so auch in den bisher als magnetisch vollkommen unempfindlich betrachteten Banden des Stickstoffs und besonders in denen des Cyans einen Effekt, der in erster Näherung quantitativ durch die Formel

$$\frac{\delta\nu \cdot \Delta\nu}{H^2} = \varepsilon \quad (47)$$

darstellbar war, wo  $\Delta\nu$  die normale Aufspaltung der Liniendubletts bedeutet,  $\delta\nu$  die durch das Magnetfeld verursachte Annäherung ist, die Konstante  $\varepsilon$  nannte FORTRAT die magnetische Empfindlichkeit. Wir haben es also hier mit einem quadratischen Effekt zu tun, nicht aber mit dem gewöhnlichen linearen Zeemaneffekt.

Weitere Forschungen, die mehr auf Grund der neueren Erkenntnisse über den Aufbau der Bandenspektren unternommen wurden, zeigten dann, daß alle Linien eines Zweiges sich dem Magnetfeld gegenüber gleichartig verhielten, wenn auch Unterschiede in den einzelnen Zweigen bestehen, daß ferner das Hauptbestreben wohl in einer Vereinfachung der Zweige durch Verschwinden der Feinstruktur bestehen dürfte, daß aber mit abnehmender Quantenzahl, d. h. mit abnehmender Rotation, die Linienaufspaltungen des Zeemaneffektes zunehmen, um bei Annäherung an die Nulllinie die des normalen Effektes fast zu erreichen. Hier scheint auch die Aufspaltung mit der Feldstärke linear zu verlaufen. Als Fazit aus diesen älteren Untersuchungen können wir also auf jeden Fall den Schluß ziehen, daß, im Lichte der neuen Bandentheorie gesehen, die Rotation der Kerne eine wesentliche Ausbildung des Zeemaneffektes verhindert.

**32. Theorie des Zeemaneffektes bei Bandenspektren<sup>3)</sup>.** An folgende Tatsachen sei kurz erinnert:

1. Der Elektronenterm des Moleküls läßt sich genau wie der des Atoms durch die Angabe von vier Impulsen eindeutig charakterisieren, nämlich durch den resultierenden Bahnimpuls  $l$  der Elektronen, durch ihren gesamten Eigendrehimpuls  $s$ , durch die vektorielle Resultante  $j_e$  dieser beiden Impulse und schließlich durch den um den Rotationsimpuls vermehrten Gesamtimpuls  $j$  des Moleküls. Die Projektion des Elektronenimpulses  $j_e$  auf die Kernverbindungsachse wurde mit  $i$  bezeichnet, wobei die Verhältnisse aber so lagen, daß sich bei nicht zu starker Rotation der Elektronenimpuls  $l$  und der Eigenspin  $s$  stets in Richtung der Kernverbindungsachse, nach dem Gesetze der Richtungsquantelung einstellten:  $i = i_s + i_l$ . Nur wenn der Bahnimpuls verschwand oder bei sehr starker Rotation des Moleküls wurde der Eigenimpuls  $s$  der Elektronen in die Richtung der Rotationsachse gezogen.

2. Das Magnetfeld kann nun auf den Bahnimpuls  $l$ , auf den Eigenimpuls  $s$  und auf die Kernrotation wirken. Die Wechselwirkung der Energie zwischen Kernrotation und Magnetfeld dürfte jedoch als sehr gering zu vernachlässigen sein. Bezeichnet nun  $\Delta\nu_n$  die Aufspaltung des normalen Zeemaneffektes,

<sup>1)</sup> A. FORTRAT, C. R. Bd. 158, S. 334. 1914.

<sup>2)</sup> A. BACHEM, ZS.f. Phys. Bd. 3, S. 372. 1920.

<sup>3)</sup> E. C. KEMBLE, R. S. MULLIKEN u. F. H. CRAWFORD, Phys. Rev. Bd. 30, S. 438. 1927; R. DE L. KRONIG, Phys. Rev. Bd. 31, S. 195. 1928; F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 657. 1928.



also die Größe  $\frac{e}{m} \cdot \frac{H}{4\pi c}$  (Lamorfrequenz), so war bei den Linienspektren die Wechselwirkungsenergie des Bahnimpulses mit dem Felde gegeben durch

$$\Delta W_l = h \cdot \Delta \nu_n \cdot \sum l. \quad (48)$$

Der Eigendrall der Elektronen zeigte hingegen den doppelten Magnetismus, so daß hier seine Wechselwirkung

$$\Delta W_s = 2 \cdot h \cdot \Delta \nu_n \sum \bar{s} \quad (49)$$

wird, wo die überstrichenen Buchstaben die zeitlichen Mittelwerte bedeuten sollen, die  $l$  und  $s$  während eines Umlaufes besitzen. Berücksichtigt man diese, so erhält man für die gesamte Wechselwirkung des Feldes auf das Molekül den Ausdruck

$$\Delta W = h \cdot \Delta \nu_n [i + i_s] \cos(i, j) \cos(H, j). \quad (50)$$

Nach Abb. 14 ist aber der  $\cos(ij)$  zwischen Totalimpuls  $j$  und  $i$  (Kernverbindungsachse) gleich  $i/j$ , für den  $\cos(Hj)$  zwischen Totalimpuls und Richtung des Magnetfeldes gilt wieder das Gesetz der Richtungsquantelung:  $q = j \cos(Hj)$ . [Die Magnetquantenzahl, d. h. die Projektion von  $j$  auf die Feldrichtung, sei hier nach HUND<sup>1)</sup> und im Gegensatz zu der bei Linienspektren gebräuchlichen Bezeichnung  $m$  mit  $q$  bezeichnet, um eine Verwechslung mit der Laufzahl  $m$  der Bandenlinien zu vermeiden.] Die Zusatzfrequenz des Moleküls, hervorgerufen durch das Magnetfeld, wird demnach

$$\Delta \nu = (i + i_s) \frac{i \cdot q}{j^2} \Delta \nu_n. \quad (51)$$

Wahrscheinlich muß aber nach der neuen Quantentheorie dieser Ausdruck noch eine kleine Änderung erfahren und an Stelle von  $j^2$  wieder der Quantenausdruck  $j(j+1)$  eintreten. Damit ist aber das Verhalten des Moleküls im Magnetfelde in seinen Grundzügen gegeben. Nimmt man zunächst den einfachen Fall des S-Termes, und zwar den eines Singulett<sup>1</sup>S, in dem sowohl  $i$  als auch  $i_s$  verschwinden, so wäre nach Gleichung (51) gar kein Anzeichen irgendeiner Magnetbeeinflussung zu erwarten. Auch für andere S-Terme dürfte der Effekt in erster Ordnung verschwinden, denn es hat sich ja gezeigt, daß hier der Eigendrall des Elektrons zur Rotationsachse herübergezogen wird, d. h. auch hier bleibt  $i = 0$ , wenigstens solange die Kernrotationsfrequenz gegenüber der Lamorfrequenz in ihrer Wirkung auf  $s$  überwiegt. Erst wenn  $\Delta \nu_n$  mit  $Bm$  vergleichbar wird, könnte ein Effekt zweiter Ordnung eintreten, eben jene in Ziff. 31 erwähnte magnetische Empfindlichkeit Gleichung (47). Es ergibt sich somit das interessante Resultat, daß S-Terme keinen Zeemaneffekt erster Ordnung zu zeigen vermögen. Ein Blick auf Tabelle 14 zeigt dann sofort, daß es auch nicht weiter verwunderlich ist, wenn nach einem derartigen Effekt bei den Cyanbanden oder den negativen Stickstoffbanden vergeblich gesucht wurde, denn diese Banden stellen ja Übergänge zwischen solchen <sup>2</sup>S-Termen dar. Aus dieser Erwägung heraus haben nun KEMBLE, MULLIKEN und CRAWFORD<sup>2)</sup> zur Prüfung der obigen Formel zunächst den einfachen Fall einer <sup>1</sup>S – <sup>1</sup>P-Kombination betrachtet, und zwar bei den bekannten Ängströmbanden des Kohlenoxyds. Wie liegen die Verhältnisse hier? Es ist für <sup>1</sup>P  $i = 1$ ,  $i_s = 0$ , der S-Term kommt aber für den Effekt überhaupt nicht in Betracht, also  $\Delta \nu = \frac{q}{j(j+1)} \Delta \nu_n$ . Die Formel läßt dann sofort zwei charakteristische Eigenschaften der Linienaufspaltung in Bandenspektren erkennen: Die Anzahl der Komponenten eines Zeemaneffektes

<sup>1)</sup> F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 657, 1928.

<sup>2)</sup> E. C. KEMBLE, R. S. MULLIKEN u. P. H. CRAWFORD, Phys. Rev. Bd. 30, S. 438, 1927.

ist ja stets gegeben durch die Anzahl der Einstellmöglichkeiten des Totalimpulses  $j$  zur Feldrichtung, und diese Anzahl ist bekanntlich  $2j + 1$ , wie in all den Fällen, wo Richtungsquantelung vorliegt.  $j$  ist aber auch die Laufzahl der Bandenlinien (s. Ziff. 21). Die Linienzahl der Aufspaltung muß demnach mit dieser Laufzahl wachsen und man erhält deshalb für die erste Linie  $j = 1$  ein Triplett, für  $j = 10$  (bekanntlich noch eine niedrige Gliednummer in den recht langen Bandenzweigen) aber schon 21 Komponenten, so daß an dieser Stelle die bisher an Linienspektren maximal beobachtete Zahl von sicher aufgelösten Komponenten bereits überschritten wird. Zu diesem die Beobachtung sehr erschwerenden Umstand kommt noch ein zweiter hinzu. Es sei nämlich jetzt die Gesamtbreite des Aufspaltungsbildes berechnet, die bekanntlich durch die Maximalwerte von  $q = +j$  und  $-j$  gegeben ist. Diese ist  $\frac{2\Delta\nu_n}{j+1}$ . Demnach liegt der normale Aufspaltungsbetrag von  $2\Delta\nu_n$  schon nicht mehr vor bei der ersten Linie eines jeden Zweiges  $j = 1$ , er beträgt aber für die zehnte Linie nur  $\frac{2}{11}\Delta\nu_n$ , so daß hier eine Aufspaltung in 21 Komponenten auf einen Raum beschränkt bleibt, der nur  $\frac{1}{11}$  des normalen Triplets bei Linienspektren beträgt! Es kann daher nicht mehr verwundern, wenn so viele Versuche zur Auffindung der Zeemaneffekte an Bandenlinien gescheitert sind, besonders wenn man gleichzeitig berücksichtigt, wie schwer es im allgemeinen ist, in dem Gebiet um die Nulllinie herum eine einigermaßen gute Auflösung zu erhalten.

**33. Experimentelle Prüfung der Theorie.** KEMBLE, MULLIKEN und CRAWFORD<sup>1)</sup> haben, wie bereits erwähnt, zur Prüfung obiger Formeln die CO-Banden gewählt, bei denen es gerade noch gelingt, in das hier lediglich interessie-

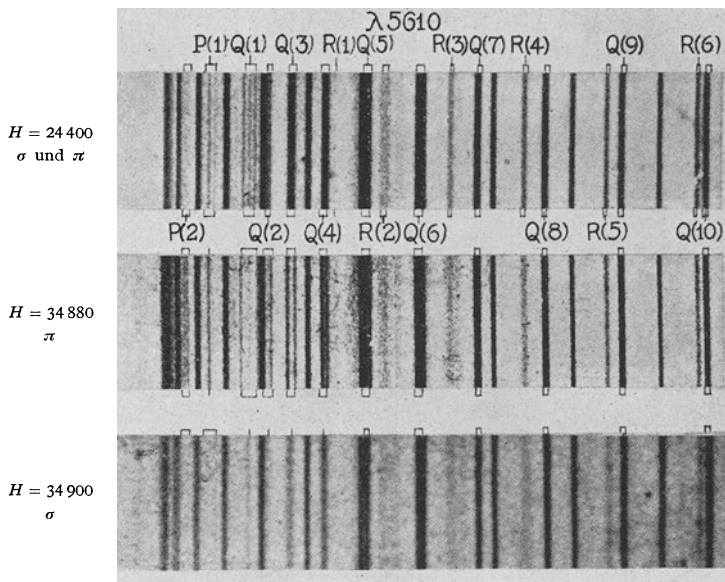


Abb. 20. Zeemaneffekt bei CO.

rende Gebiet von  $j = 1$  vorzudringen (Abb. 20). Berechnung der zu erwartenden Aufspaltungen der  $1S - 1P$ -Kombination macht nach Formel (51)

<sup>1)</sup> E. C. KEMBLE, R. S. MULLIKEN u. P. H. CRAWFORD, Phys. Rev. Bd. 30, S. 438. 1927. Abb. 20 und 21 sind dieser Arbeit entnommen worden.

keine Schwierigkeiten mehr, ebensowenig die Intensitäten. Abb. 21 gibt das so berechnete Aufspaltungsbild der vier ersten Linien eines jeden Zweiges wieder, die Länge der Striche soll die Intensität andeuten,  $\pi$  Komponenten sind nach oben gezeichnet,  $\sigma$  nach unten. Nimmt man keine Zerlegung des  $\pi$  und  $\sigma$

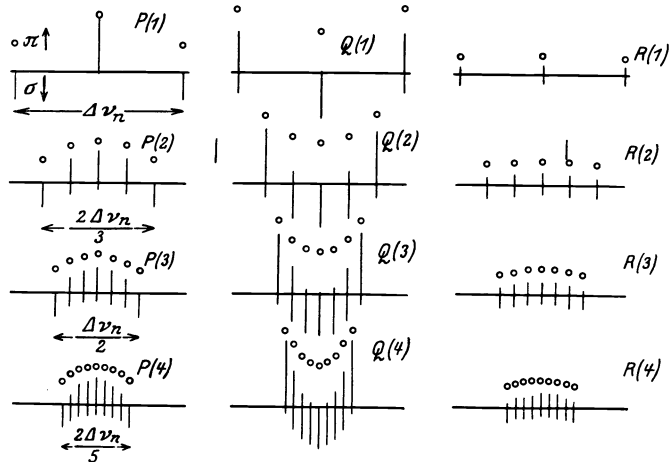


Abb. 21. Zeemankomponenten der ersten vier Linien einer CO-Bande ( $^1S - ^1P$ ).

polarisierten Lichtes vor, so stellen die Kreise die dann zu erwartenden Intensitäten dar. Die Meßresultate (Mittelwerte) der Gesamtbreite in Prozenten von  $\Delta\nu_n$  ausgedrückt (an eine Auflösung der Komponenten ist bei den höheren Gliedern ja nicht mehr zu denken) sind die folgenden:

	$P(1)$	$P(2)$	$P(6)$	$Q(1)$	$Q(2)$	$Q(3)$	$Q(4)$	$Q(5)$	$Q(6)$	$Q(7)$	$Q(8)$	$Q(9)$	$Q(10)$
beob.:	94,5	62	21	94,5	62,5	44,5	29,5	26,8	23,5	18,4	16,5	15,3	14,8
ber.:	100	66,7	28,6	100	66,7	50,0	40,0	33,3	28,6	25,0	22,2	20,0	18,2

Im großen und ganzen also Übereinstimmung, wenn auch die gemessenen Breiten durchweg etwas niedriger liegen als die theoretischen. Einen Grund hierfür können die Verf. aber nicht angeben. Auch beim Heliumspektrum, wo ähnliche Kombinationen vorliegen, ist der Zeemaneffekt von CURTIS und JEVONS<sup>1)</sup> untersucht worden. Die Banden haben die gleichen Aufspaltungsbilder ergeben, ebenso die Banden von  $AlH^2$ ). Mag das Resultat bei den  $S$  und  $^1P$ -Termen auch befriedigend sein, so ist es doch schwierig, die Formeln nun auf andere Terme zu erweitern, z. B. auf die  $^2S - ^2P$ -Kombinationen. Zu den früheren, in Ziff. 31 bereits erwähnten Untersuchungen (die Spektren der Erdalkalihalogenide sind derartige  $^2S - ^2P$ -Kombinationen) sind noch einige Untersuchungen von HULTHÉN<sup>3)</sup>, WATSON und PERKINS<sup>2)</sup>, POGANY und SCHMID<sup>4)</sup> hinzugekommen, die allerdings die Verhältnisse nicht zu klären vermögen. Die  $P_i$ -Zweige zeigten keinen Effekt, die ersten Linien des  $Q_2$ -,  $R_1$ - und  $R_2$ -Zweiges spalteten in weite Dubletts auf, während die  $Q_1$ -Zweige selbst bei hohen Laufzahlen [d. h. bis  $Q(13)$ ] noch Aufspaltungen von etwa  $2\Delta\nu_n$  hatten. Man könnte dies durch eine sehr lose Kopplung des Eigendalles des Elektrons mit dem Molekül erklären, der schon bei ganz schwachem Feld zerstört wird und sich deshalb sofort parallel oder antiparallel zur Feldrichtung einstellt, also ein Zeemaneffekt im starken Feld.

1) W. E. CURTIS u. W. JEVONS, Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 120, S. 110. 1928.

2) W. W. WATSON u. P. PERKINS, Phys. Rev. Bd. 30, S. 592. 1922.

3) E. HULTHÉN, Diss. Lund 1923.

4) B. POGANY u. R. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 162. 1928.

Da wir heute aber noch nicht die verschiedenen Koppelungsverhältnisse der Bahnimpulse, Eigenimpulse und Kernrotationen mit dem Magnetfeld kennen, ist — solange weiteres experimentelles Material noch nicht vorliegt — eine theoretische Deutung des Zeemaneffektes von Dublett- und Triplett-Termen nicht möglich. Die experimentellen Untersuchungen hätten dann also zunächst bei den  ${}^2S - {}^2P$ -Kombinationen einzusetzen, bei denen wir heute eine ganze Reihe analytisch gut untersuchter Fälle kennen (s. Tabelle 11 ff.).

**34. Magnetrotationspektren.** R. W. WOOD<sup>1)</sup> fand bei den Absorptionsspektren des Natriums und der Halogene einen Einfluß des Magnetfeldes, den er als Magnetrotationsspektrum bezeichnete. Brachte er den absorbierenden Dampf zwischen zwei gekreuzte Nicols in das Magnetfeld, so beobachtete er in der Nähe der Absorptionslinien infolge Drehung der Polarisationssebene eine Aufhellung. Es erschien also ein Spektrum von hellen Linien, das aber einfacher gebaut erschien als das Absorptionsspektrum, mit anderen Worten, nicht alle Absorptionslinien zeigten diesen Effekt oder wenigstens nicht in dieser Stärke. Der Effekt an und für sich ist nichts Neues und als sog. Faradayeffekt bei Linienpektren bereits bekannt. Er läßt sich hier aus dem Zeemaneffekt und einer nichtauflösbaren Aufspaltung der Linien leicht erklären. Es zeigt sich dabei, daß die Drehung der Polarisationssebene bei Linienpektren auf beiden Seiten der Linien positiv (rechtsdrehend) sein muß, und zwar deshalb, weil beim longitudinalen Zeemaneffekt die rechtsdrehenden Komponenten, die den Übergang der Magnetquantenzahl von  $q$  nach  $q + 1$  bedeuten, größeren Frequenzabstand von der unaufgespaltenen Linie besitzen als die linksdrehenden. WOOD beobachtete aber an diesen „Rotationslinien“ zwar wohl diesen normalen, positiven Effekt, aber auch einen negativen (linksdrehenden). Auf Grund von allgemeinen Intensitätsbetrachtungen über den zu erwartenden Zeemaneffekt läßt sich nun zeigen<sup>2)</sup>, daß die  $P$ - und  $R$ -Zweige entgegengesetzte Effekte in bezug auf die Drehung der Polarisationssebene haben müssen. Bei den  $Q$ -Zweigen hingegen dürfte der Effekt bedeutend geringer und in der Regel positiv sein. In der Tat sind beim Jodspektrum die den normalen Effekt zeigenden Linien als zu  $P$ -Zweigen gehörig erkannt worden, die Linien mit negativer Rotation als  $R$ -Linien.  $Q$ -Zweige sind im Jodspektrum nicht vorhanden. Eine Tatsache, die aber hier dringend der Aufklärung noch bedarf, ist das Vorhandensein eines derartigen Effektes gerade beim Jodabsorptionsspektrum, denn alle Tatsachen der Bandenanalyse sprechen dafür, daß hier ein  ${}^1S - {}^1S$ -Übergang vorliegt, und nach dem Vorhergehenden sollten für solche  ${}^1S$ -Terme Zeemaneffekte vollständig fehlen. Wahrscheinlich handelt es sich auch hier um sekundäre (quadratische) Effekte, bei deren Deutung die Kernrotation eine Rolle spielen wird. Die Drehung der Polarisationssebene ist eben eine empfindlichere Methode, kleine magnetische Effekte zu beobachten und stellt auch an das Auflösungsvermögen der Spektroapparate nicht die Anforderungen wie der Zeemaneffekt.

## F. Bandenspektren und chemische Konstitution.

**35. Einleitung.** Der Gang einer Bandenanalyse ist in den vorhergehenden Abschnitten kurz skizziert worden: 1. Einordnung der Banden in ein Kantenschema und Aufstellung der Bandenformeln; 2. Feststellung der Struktur der

<sup>1)</sup> R. W. WOOD, Phil. Mag. Bd. 10, S. 408. 1905; Bd. 12, S. 329. 1905; Bd. 15, S. 274. 1905. R. W. WOOD u. P. E. HACKETT, Astrophys. Journ. Bd. 30, S. 339. 1907; R. W. WOOD u. A. RIBAUD, Phil. Mag. Bd. 27, S. 1009. 1914; Journ. de Phys. Bd. 4, S. 584. 1914; H. A. SMITH, Phil. Mag. Bd. 15, S. 274. 1908.

<sup>2)</sup> E. C. KEMBLE, Reports on Bandspectra 1926, S. 345.

Banden (Singulets, Dubletts, Triplets), um daraus Rückschlüsse auf den Elektronenterm zu ziehen; 3. Aufstellung der Kombinationsbeziehungen, um die Rotationsterme zu isolieren und ein sicheres Kriterium für die ganze Serienanordnung zu gewinnen. Aus diesem Zahlenmaterial kann man dann sofort die Kernschwingungskonstanten sowie Trägheitsmomente des Anfangs- und Endterms, und daraus wieder, wenn der Träger des Spektrums bekannt ist, den Kernabstand berechnen. Aber gerade die Frage nach dem Träger des Bandenspektrums war längere Zeit Gegenstand lebhafter Diskussionen, denn die Bandenspektroskopie arbeitet mit Verbindungen, die der Chemiker bisher nicht kannte und denen man solange skeptisch gegenüberstand, bis sichere Kriterien für die Feststellung des Trägers gefunden waren. Solange man dabei noch einzig und allein auf die Anregungsbedingungen angewiesen war, konnte die Frage nie eindeutig entschieden werden. Heute aber, nachdem ein großes gesichertes Zahlenmaterial von physikalisch deutbaren Serienkonstanten bereits vorliegt, läßt sich der Träger des Spektrums leicht bestimmen, und zwar — selbstverständlich auch weiterhin unter Mitberücksichtigung der Anregungsbedingungen — aus der Größe der Kernschwingung, aus der Größe des Trägheitsmomentes, aus der Art der Feinstruktur und schließlich, falls Isotopen vorliegen, aus dem Isotopieeffekt, der noch gesondert behandelt werden soll.

**36. Bandenträger.** Bei der Beantwortung der Frage nach dem Bandenträger sind vor allem zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen; erstens gestattet die große Empfindlichkeit der Spektralanalyse noch mit Sicherheit die geringsten Mengen nachzuweisen, die mit rein chemischen Methoden nicht mehr erfaßt werden können, so daß selbst unstabile Moleküle, die im Reaktionsprozeß schnell wieder zerfallen, der spektroskopischen Analyse nicht entgehen, zweitens stößt der Spektroskopiker bei seinen Untersuchungen selten auf normale Atome und Moleküle, wie sie dem Chemiker als Ausgangs- und Endprodukte seiner Reaktionen zur Verfügung stehen, sondern für ihn handelt es sich fast ausschließlich um solche, die vorher durch Zuführung von elektrischer, Wärme- oder auch Lichtenergie in einen angeregten Zustand gebracht wurden, in dem sie ganz anderen Reaktionsmöglichkeiten ausgesetzt sind als im normalen Grundzustand. Diese neue Chemie angeregter Moleküle und Atome muß aber aus der Spektralanalyse erst erschlossen werden. Ein Beispiel hierfür ist das Helium, welches trotz seiner altbekannten Reaktionslosigkeit in der Geißleröhre, aber auch nur dort, Moleküle bilden kann. Um eine gewisse Übersicht über das in den folgenden Tabellen zusammengestellte und im einzelnen besprochene Zahlenmaterial zu gewinnen, werden die Spektren nach den folgenden Verbindungstypen geordnet: 1. Hydridverbindungen AH, Tabelle 11, 2. Oxyde und Nitride AO, AN, Tabelle 13, 3. Elementmoleküle der Form A<sub>2</sub>, Tabelle 14, 4. Halogenide AX, Tabelle 15, 5. Mehratomige Moleküle, Tabelle 18. Ausgangspunkt war dabei die Erwägung, daß die Spektren ja in der Regel in der Flamme, im Kohlebogen, in der Geißleröhre und im Funken beobachtet werden. Trifft man dabei nicht ganz besondere Reinigungsvorkehrungen, so sind bei all diesen Erzeugungsbedingungen stets die Elemente Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff vorhanden, sei es in elementarer Form, sei es als Verunreinigung. Von den selteneren Fällen der Absorptionsspektroskopie abgesehen, dürfte man also Hydride, Oxyde und Nitride unter den Bandenspektren am häufigsten antreffen. Die Halogenverbindungen andererseits werden wegen ihrer leichten Handhabung und ihrer in der Regel intensiven Spektren gerne für derartige Untersuchungen angewandt, so daß bei diesen zahlreiche Beobachtungen vorliegen. In den Tabellen bringt die erste Spalte die Verbindung, die das Spektrum erzeugt, also den wirklichen Bandenträger, die zweite die Abschattierung der Banden nach Rot (R) oder Violett (V), die

dritte die Deutung des Elektronensprunges, dann folgen die fünf Konstanten der Bandenformel

$$\nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2),$$

wobei aus praktischen Gründen die alten, ganzzahligen  $n$  gewählt wurden, schließlich die Trägheitsmomente und Kernabstände, zum Schluß dann die übliche Bezeichnung des Spektrums und sonstige Bemerkungen, von einer ausführlichen Literaturangabe ist dabei abgesehen worden<sup>1)</sup>.

**37. Wasserstoff und Helium.** Als leichteste Elemente mit nur wenigen Bausteinen nehmen diese Atome und Moleküle eine Sonderstellung in der Spektroskopie ein, die sich bei den Bandenspektren schon äußerlich durch den ganzen Spektralcharakter bemerkbar macht. Dieser Unterschied ist jedoch nur ein scheinbarer. Wegen der kleinen Massen bei gleichzeitig relativ kleinem Kernabstand müssen die Moleküle selbstverständlich ein kleines Trägheitsmoment besitzen. Letzteres bedingt aber nicht nur einen großen Linienabstand in den Banden, es bewirkt auch bei der großen, daraus resultierenden Rotationsenergie (Gleichung 6), daß wegen des BOLTZMANNschen Verteilungsgesetzes eine Bande nur aus wenigen Linien bestehen kann. Der Bandencharakter des Spektrums muß also mehr in den Hintergrund treten, auch die Kernschwingungszustände werden hier, wo nur wenige Elektronen den Zusammenhalt der Atome bedingen, nicht leicht angeregt. Dafür sind aber die verschiedenen Elektronenterme um so leichter anregbar, leichter als in irgendeinem anderen Molekül. So kommt es, daß eine mehr oder weniger große Zahl dicht beieinanderliegender Linien den verschiedensten Schwingungszuständen und besonders verschiedenen Bandensystemen angehören, Bandensysteme im Sinne der obigen Definition, bestehend aus Banden ein und desselben Elektronensprunges. Daß bei einem derartigen Spektralcharakter die Einordnung der Linien nicht gerade leicht ist, wird nicht verwundern, und nur so ist es zu verstehen, daß beim typischen Vertreter dieser „Viellinienspektren“, beim Wasserstoff, überhaupt die Streitfrage auftauchen konnte, ob dieses Spektrum dem Molekül oder nicht etwa doch dem Atom zukommt. Diese Streitfrage, die sogar dazu führte, eine Bestimmung des Trägers aus der Dopplerbreite der Linien zu versuchen (ein Versuch, der zugunsten des Moleküls ausfiel<sup>2)</sup>), war in dem Moment erledigt, als es gelang, sichere Gesetzmäßigkeiten im Spektrum zu entdecken, die die Bandenstruktur des Spektrums sicherstellten. Wenn beim Wasserstoff nur wegen des äußeren Aussehens seines Viellinienspektrums Bedenken über seine Zugehörigkeit zum Molekül entstehen konnten, so wären sie bei dem von GOLDSTEIN<sup>3)</sup> 1913 entdeckten Heliumspektrum (das allerdings die Bandenstruktur besser erkennen läßt) vielleicht noch angebracht gewesen. Es mußte ja sehr verwunderlich erscheinen, daß ein von jeher als reaktionslos bekanntes Edelgas ein Molekül zu bilden imstande ist. Hierbei ist aber — wie bereits ausgeführt — zu berücksichtigen, daß die Reaktionslosigkeit der Edelgase lediglich auf der Stabilität ihrer Elektronenschale beruht, die Reaktionen im allgemeinen allerdings verhindert, die aber in der Geißleröhre durch Anregung zerstört werden kann. Beim Helium liegen dann zwei sehr reaktionsfähige Elektronen vor, die anscheinend die Bildung einer Molekülschale von vier Elektronen der Rückbildung zum normalen Heliumatom vorziehen. Auf jeden Fall ist die Erzeugung von Heliummolekülen in der

<sup>1)</sup> Zusammengestellt in R. MECKE, Phys. ZS. Bd. 26, S. 217. 1925; R. MECKE u. M. GUILLERY, Phys. ZS. Bd. 28, S. 479, 514. 1927. Literatur s. auch KAYSER, Handb. d. Spektroskopie Bd. V u. VI. H. KAYSER u. H. KONEN, Bd. VII.

<sup>2)</sup> DUFFIEUX, C. R. Bd. 176, S. 1876. 1923, für He<sub>2</sub> s. LEO, Ann. d. Phys. (4) Bd. 81. 1926.

<sup>3)</sup> E. GOLDSTEIN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 402. 1913.

Geißlerröhre nicht allzu schwierig, andererseits scheint es aber nicht eine allgemeine Eigenschaft der Edelgase zu sein, wenigstens ist bis heute kein anderer Fall derartiger reiner Edelgasmoleküle bekannt, wohl aber ist die Existenz von Molekülen, wie HgA und HgKr, durch Arbeiten von OLDENBERG<sup>1)</sup> wahrscheinlich gemacht worden.

Für das Verständnis des Wasserstoffmoleküls war es nun zunächst wesentlich, daß es WERNER<sup>2)</sup> und LYMAN<sup>3)</sup> gelang, im ultravioletten Absorptionsspektrum den Grundzustand des Moleküls festzustellen, der natürlich nicht im Viellinienspektrum gesucht werden konnte. Das ultraviolette Spektrum ist seitdem von verschiedenen Forschern eingehend untersucht worden, besonders von DIEKE und HOPFIELD<sup>4)</sup>, wobei zwei Bandensysteme festgestellt wurden, die nach ihren Entdeckern Wernerbanden ( $2^1P - 1^1S$ ) und Lymanbanden ( $2^3S - 1^1S$ , s. u.) genannt werden. Auch Trägheitsmomentbestimmungen<sup>5) 6)</sup> liegen in ausreichender Genauigkeit vor. Der nächste Schritt, der getan werden mußte, war dann, den Zusammenhang dieses Spektrums mit dem Viellinienspektrum zu finden. Wohl war schon lange die Vermutung geäußert und wohlbegründet worden, daß es sich zum Viellinienspektrum etwa so verhält wie die ultraviolette Lymanserie des Atoms zur Balmerserie, ein direkter Nachweis durch Auffinden gemeinsamer Terme fehlte aber. Das Viellinienspektrum hatte sich ja — wie schon bemerkt — lange Zeit einer Serieneinordnung widersetzt, und es lagen nur in den sog. Fulcherbanden einige Andeutungen von Linienzusammenhängen vor. Schuld an diesem Scheitern einer vollständigen Analyse des Spektrums trug zum größten Teil auch das Fehlen hinreichend genauer und umfassender Messungen<sup>7)</sup>. Nachdem diese vorlagen, gelang es FINKELNBURG und MECKE<sup>8)</sup>, RICHARDSON mit DAS und DAVIDSON<sup>9)</sup> und SANDEMANN<sup>10)</sup>, die Struktur des Spektrums so weit zu klären, daß die dominierenden Systeme als ein Singulett- und Triplettssystem sichergestellt sind. Das Singulettssystem (von RICHARDSON, DAS und SANDEMANN allerdings als Triplett angesehen) besteht dabei aus einer Anzahl von Bandensystemen, sog.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -Banden, deren Elektronensprünge sich eng an die der vom Atom emittierten Balmerlinien anlehnen und die deshalb auch Balmerbanden genannt werden sollen. Alle diese Banden zeigen die typische Singulettstruktur und haben den  $2^1S$ -Term als Endterm gemeinsam. Ein direkter Zusammenhang dieser Banden ( $m^1P - 2^1S$ ) mit den Wernerbanden, die das erste Glied dieser Folge darstellen ( $2^1P - 1^1S$ ), konnte allerdings bis jetzt noch nicht aufgefunden werden, da die 2. Nebenserie ( $m^1S - 2^1P$ ) noch fehlt. Wohl aber baut sich das recht intensive Triplettssystem auf den Endzustand der Lymanbanden auf, und zwar in dem Sinne, daß alle bisher gefundenen Banden diesen als Anfangsterm besitzen. Hier ist also der Anschluß gelungen, und die Triplettnatur dieser Banden dürfte nach der Analyse von FINKELNBURG und MECKE sicher sein. Das schließt aber auch die Deutung der Lymanbanden

<sup>1)</sup> O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 184. 1928.

<sup>2)</sup> S. WERNER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 113, S. 107. 1926.

<sup>3)</sup> TH. LYMAN, Astrophys. Journ. Bd. 60, S. 1. 1924.

<sup>4)</sup> G. H. DIEKE u. J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. Bd. 30, S. 400. 1927; ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 299. 1928.

<sup>5)</sup> T. HORI, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 834. 1927.

<sup>6)</sup> E. C. KEMBLE u. V. GUILLEMIN, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 14, S. 782. 1928.

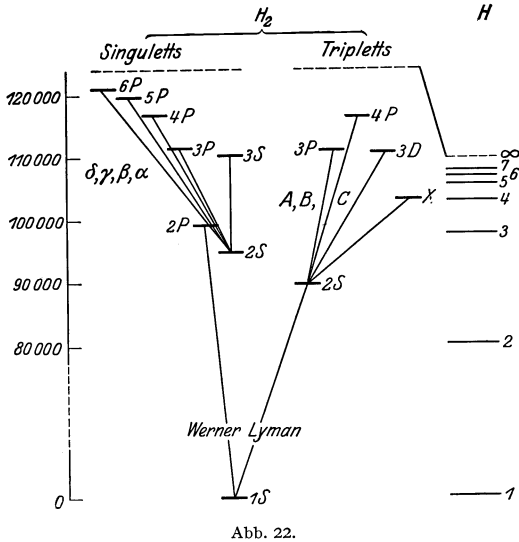
<sup>7)</sup> Die neuesten Messungen liegen vor von H. GALE, MONK u. LEE, Astrophys. Journ. Bd. 57, S. 89. 1928; W. FINKELNBURG, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 27. 1928; A. H. POETKER, Phys. Rev. Bd. 30, S. 418. 1927.

<sup>8)</sup> W. FINKELNBURG u. R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 198, 597. 1929.

<sup>9)</sup> O. W. RICHARDSON u. K. DAS, Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 122, S. 688. 1929; DAVIDSON, Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 123, S. 54, 466, Bd. 124, S. 50, 69. 1929.

<sup>10)</sup> J. SANDEMANN, Proc. Roy. Soc. Edinb. Bd. 49, S. 48. 1929.

als eine Interkombination ( $2^3S - 1^1S$ ) in sich ein. Das Termdiagramm aller bisher sichergestellten Terme zeigt (Abb. 22), während die Tabelle 9 eine Übersicht über die zur Zeit bekannten Molekülkonstanten gibt, in der allerdings die relative Lage von  $2^1S$ ,  $3^1S$ ,  $3^1P$ ,  $4^1P \dots$  zu den übrigen Termen noch nicht ganz sicher ist und nur unter Benutzung eines vorläufigen Wertes von  $2^1S - 1^1S = 96\,000$  bestimmt wurde.



Dadurch, daß der größte Teil der intensiveren Linien (etwa 1400) des Spektrums jetzt fest eingeordnet ist, kann auch als wahrscheinlich gelten, daß, wenn überhaupt neben dem  $H_2$ -Molekül auch noch  $H_2^+$  und  $H_3$  an der Emission des Viellinienspektrums beteiligt sind, diese nur eine untergeordnete Rolle spielen können. Eine derartige Beteiligung ist häufig vermutet worden.

Genau wie das Wasserstoffspektrum muß auch das Heliummolekül Singulett-Triplettssysteme besitzen, die in Reminiszenz an frühere Zeiten mit Orthohelium (Triplet) und Parahelium (Singulett) bezeichnet werden und mit dem Atomspektrum weitgehende Ähnlichkeit haben. Die Analyse dieses Spektrums dürfte

Tabelle 9. Wasserstoffterme.

Bezeichnung	Term	$\nu_0$	$a$	$b$	$J_0$	$r_0$
Grundterm	$1^1S$	0	4267	113,5	$0,467 \cdot 10^{-40}$	$0,75 \cdot 10^{-8}$
	$2^1S$	96 000	2593,86	70,47	0,826	1,00
	$3^1S$	111 598	1861,5	72,4	1,118	1,19
WERNER	$2^1P$	99 039	2377	67,0	0,940	1,06
	$\alpha$ $3^1P$	112 611	2304,4	65,02	0,935	1,06
	$\beta$ $4^1P$	118 263	2273,8	65,06	0,940	1,06
	$\gamma$ $5^1P$	120 839	2250,7	60,8	—	—
	$\delta$ $6^1P$	122 224	2226,3	54,0	—	—
LYMAN	$2^3S$	90 083	1337,62	19,67	1,424	1,31
	$A$ $3^3P$	111 813	2177,8	78,53	0,96	1,08
	$B$ $4^3P$	117 413	(2350)	—	0,95	1,08
	$C$ $3^3D$	111 530	1784,3	19,53	1,7	1,43
	Rot	$X$	103 485	(1809)	—	1,5

in der Anzahl der Terme sogar etwas weiter fortgeschritten sein als die des Wasserstoffes, wenn auch über den Grundzustand des Moleküls, dem wieder ein Spektrum im Ultravioletten entsprechen muß, nichts ausgesagt werden kann. Ferner konnte ein Teil der gefundenen Elektronenterme noch nicht gedeutet werden, so daß in Tabelle 10 nur die sicher erkannten Terme Aufnahme gefunden haben<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach R. S. MULLIKEN, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 158. 1926; W. WEIZEL u. CHR. FÜCHTBAUER, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 431. 1927; G. H. DIEKE, T. TAKAMINE u. T. SUGU, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 637. 1928; W. WEIZEL, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 328. 1928.



Über die Frage der wechselnden Intensitäten, bekanntlich eine allgemeine Eigenschaft symmetrisch gebauter Moleküle, sei an dieser Stelle nur erwähnt, daß dieselbe beim Wasserstoff beobachtet worden ist mit einem wahrscheinlichen Intensitätsverhältnis von 1:3 (s. Ziff. 23), daß aber beim Helium jede zweite

Tabelle 10. Heliumterme.

Term	$r_e$	$n^*$	$a$	$b$	$J \times 10^{40}$	$r \times 10^8$
1 $^1S$	?					
2 $^3S$	-34301,8	1,788	1772,0	39,2	3,64	1,05
2 $^1S$	31958,4	1,853	1790,1		3,62	1,05
2 $^3P$	29517,2	1,928	1744		3,79	1,07
2 $^1P$	28496,7	1,962	—		3,79	1,07
3 $^3S$	13893,3	2,810	1692		3,84	1,08
3 $^1S$	13336,1	2,868	—		3,81	1,07
3 $^3P$	12794,5	2,928	1688,5	36,0	3,86	1,09
3 $^3P$	12530,5	2,959	—		4,21	1,13
3 $^1P$	12481,5	2,964	—		3,86	1,08
3 $^3D$	12080,6	3,013	(1652)		3,67	1,05
4 $^3S$	7524,4	3,818	1580		3,84	1,08
4 $^1S$	7333,5	3,868	—		3,90	1,08
4 $^3P$	7108,8	3,928	1634		3,88	1,08
4 $^1P$	6979,8	3,965	—		3,90	1,09
4 $^3D$	6814,0	4,013	—		3,41	1,02
5 $^3S$	4712,5	4,835	—		—	
5 $^3P$	4516,3	4,928	1632		3,88	1,08
5 $^1P$	4448,5	4,966	—		3,86	1,08
6 $^3P$	3121,8	5,928	1624		3,89	1,08
6 $^1P$	3083,4	5,964	—		3,85	1,08
7 $^3P$	2284,9	6,927	1622		3,89	1,09
8 $^3P$	1745,0	7,927	—		3,90	1,09
9 $^3P$	1375,4	8,927	—		3,88	1,08
10 $^3P$	1112,8	9,927	—		3,86	1,08

Linie vollständig ausfällt, was KRATZER<sup>1)</sup> zuerst zu einer falschen Auffassung der Serien geführt hat und später von MECKE<sup>2)</sup> und MULLIKEN<sup>3)</sup> richtig gedeutet wurde.

**38. Hydridspektren.** Bis zur Ordnungszahl 20 herauf sind von allen Elementen — von den Edelgasen abgesehen — Hydridverbindungen bekannt geworden. Auch liegen von den meisten eingehende Analysen ihrer Spektren mit Trägheitsmomentbestimmungen usw. vor. Letztere fehlen nur noch bei LiH, BH, SiH, PH, SH und KH. Oberhalb 20 werden die spektroskopischen Beobachtungen von Hydriden schon seltener, doch hat es ganz den Anschein, als ob jedes Element imstande ist, mit Wasserstoff mehr oder weniger stabile Verbindungen einzugehen, deren spektroskopischer Beobachtung nichts im Wege stände. Genauer untersucht und analysiert sind bis jetzt die Spektren von 17 Elementen. Die Daten sind in Tabelle 11 mitgeteilt. Hydridspektren bilden unter den Bandenspektren eine Klasse für sich und lassen sich stets leicht als solche identifizieren. Wegen des kleinen Trägheitsmomentes — neben dem Isotopieeffekt eins der sichersten Kriterien für den Träger des Spektrums — haben sie alle großen Linienabstand in den Banden, woraus sich wohl die große Zahl von Resultaten erklärt. Zudem gehören sie keineswegs zu den kantenreichen Spektren, im Gegenteil, meistens werden noch nicht einmal genug Banden beobachtet, um die Kernschwingungskonstanten ermitteln zu können. Die Anordnung der Kanten

1) A. KRATZER, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 353. 1925.

2) R. MECKE, Phys. ZS. Bd. 26, S. 227. 1925.

3) R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 28, S. 1202. 1926.

Tabelle 11. Hydride.

Molekül	Term	$\nu_0$	$a'$	$b'$	$a''$	$b''$	$J'$	$J''$	$r'$	$r''$	Bemerkungen
BeH	V $^2P_i - ^2S$	20 032	(2050)	—	—	—	2,68	2,72	1,34	1,35	—
	R $^2S - ^2S$	39 059	1460,5	14,5	2182,0	41,0	3,85	2,50	—	1,29	—
CH	V $^2D - ^2P$	23 163,3	2851	—	2797 u.	2815	1,90	1,95	1,11	1,13	C + H $\lambda$ 4300
	R $^2S - ^2P$	25 715	—	—	—	—	2,21	1,95	1,20	1,13	C + H $\lambda$ 3900
NH	— $^3P_i - ^3S$	29 750	—	—	—	3085	—	1,71	—	1,07	Ammoniakbande
OH	R $^2S - ^2P$	32 422,7	3085,4	97,4	—	3569,8	1,633	1,498	1,02	0,97	Wasserdampfbanden
NaH	V ?	21 543	—	—	—	—	3,20	4,06	1,42	1,60	Viellinienspektrum
MgH	V $^2P_i - ^2S$	19 280	1568,7	34,75	1462,2	31,25	4,62	4,87	1,71	1,76	—
	V $^2P_i - ^2S$	41 237	(1624)	—	1493,5	31,2	{ 4,62	4,87	1,71	1,76	}
AlH	R $^1P - ^1S$	23 477,0	1082	—	—	1625	4,58	4,38	1,69	1,66	
	R $^1S - ^1S$	44 597	1326	—	—	1625	4,33	4,38	1,65	1,66	—
CaH	V $^2S - ^2S$	28 353,4	—	—	—	—	{ 5,733	6,546	1,886	2,009	—
	R $^2P_i - ^2S$	{ 14 392,3	—	—	—	—	6,78	6,55	2,03	2,01	—
	V $^2S - ^2S$	{ 14 472,2	—	—	—	—	6,18	6,55	1,94	2,01	—
ZnH	V $^2P_i - ^2S$	{ 15 753,8	—	—	—	—	6,30	—	1,96	—	—
	V $^2P_i - ^2S$	{ 23 263,6	—	—	1552	—	3,80	4,23	1,53	1,61	—
	V $^2P_i - ^2S$	{ 23 594,0	—	—	—	—	{ 3,708	4,234	1,505	1,608	—
CdH	V $^2P_i - ^2S$	{ 22 277,6	—	—	1374	—	4,647	5,201	1,679	1,776	—
	V $^2P_i - ^2S$	{ 23 279,0	—	—	—	—	4,594	5,201	1,669	1,776	—
	V $^2P_i - ^2S$	24 933,9	1938,7	—	1308	104	4,24	5,14	1,597	1,763	—
HgH	V $^2P_{3/2} - ^2S$	28 617,1	1938,1	43,8	1308	104	4,18	5,14	1,589	1,763	—
	R $^2S - ^2S$	33 876,5	—	—	1308	104	6,77	5,14	2,02	1,763	—
CuH	R $^1S - ^1S$	23 311,1	1658,8	44,71	1903,5	37,18	4,10	3,54	1,59	1,47	—
AgH	R $^1S - ^1S$	29 900	1489	—	—	1693	4,57	4,37	1,67	1,63	—
AuH	R $^1S - ^1S$	27 342,1	1631	80	2249,4	34,0	4,74	4,00	1,70	1,56	—
	R $? - ^1S$	38 230	(1600)	—	2249,4	34,0	4,85	4,00	1,74	1,56	—
HF	$^1S$	0	3962	—	dass.	—	1,35	dass.	0,924	dass.	} Infrarot-Absorption
HCl	$^1S$	0	2940,8	53,6	dass.	—	2,645	dass.	1,279	dass.	
HBr	$^1S$	0	2559	—	dass.	—	3,303	dass.	1,418	dass.	

ist dabei die des Gruppentypus mit nur wenig Banden, Bandenzüge gelangen nicht zur Ausbildung. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der starken Unsymmetrie des Moleküls zu suchen, die das leichte Wasserstoffatom hervorruft. Die Größe der Kernschwingung liegt dabei selbst bei schweren Atomen noch über 1000, meistens aber über 2000 und kann bis 4000 ansteigen. Das aus diesen Daten ermittelte Potential der Bindung verläuft für die anziehenden Kräfte etwa mit der Potenz  $\phi = 1$ , für die abstoßenden mit  $q = 3 - 4$ . Es liegt aber deswegen noch kein Grund vor, diese Verbindungen als polar zu betrachten in dem Sinne, daß bei der Trennung der Atome Ionen entstehen, vielmehr ist der Wasserstoff mit seinen beiden Bindungselektronen ziemlich weit vom anderen Atomkern entfernt. Dies äußert sich auch im Kernabstand, der bei den Hydriden einen besonders regelmäßigen Verlauf aufweist und besonders deutlich den Schalenbau der Atome erkennen läßt<sup>1)</sup> (Abb. 23). Innerhalb jeder Periode des periodischen Systems sinkt nämlich infolge der verstärkten Kernladung und des dadurch bedingten Zusammenschrumpfens der Elektronenschalen der Kernabstand fast linear mit der Ordnungszahl, um nach Passieren eines Edelgases, also bei Beginn einer neuen Schale, sofort sprunghaft in die Höhe zu gehen. Der Verlauf ist so regelmäßig, daß man auch bei noch unbekanntem

<sup>1)</sup> R. МЕСКЕ, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 390. 1927.

Hydriden die spektroskopischen Daten gut abschätzen kann. So läßt sich z. B. für das bisher noch nicht untersuchte Spektrum des SiH ein Kernabstand von rund  $1,53 \cdot 10^{-8}$  voraussagen, sowie etwa die folgenden Schwingungsdaten:  $B_n \approx 7,5 (1 - 0,03 n)$ ,  $\nu \approx 1900 n - 37 n^2$ . Da die Analyse der Feinstruktur relativ leicht gelingt, so ist bei allen Hydriden auch der Elektronenterm feststellbar. Die Multiplizität des Termes ist dabei stets entgegengesetzt derjenigen des entsprechenden Atoms, da der Wasserstoff ein Elektron für sich bei der Bindung beansprucht und dadurch genau wie bei der Ionisierung ein Elektron für das Atom ausscheidet. Aus diesem Grunde läßt sich auch hier der Verschiebungssatz der Multiplizität durch Vergleich mit dem im periodischen System vorhergehenden Element besonders gut durchführen. Reduziert man die Termintervale noch auf gleiche effektive Ordnungszahl<sup>1)</sup> (die Aufspaltungen sind den Quadraten dieser Zahlen proportional), so ist die Übereinstimmung auch der Größe nach fast vollkommen (Tabelle 12). Es dürfte daher im obigen Beispiel des SiH wahrschein-

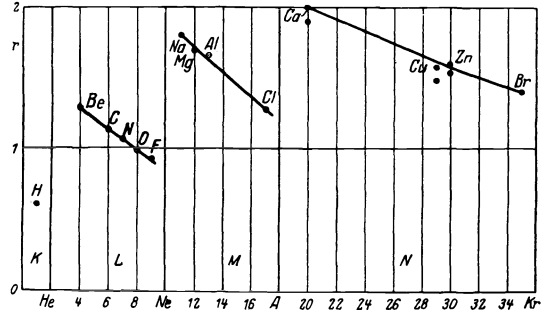


Abb. 23. Kernabstände der Hydride.

Tabelle 12. Dubletts der Hydride.

$\Delta\nu$	CH	NH		OH	MgH	CaH	ZnH	CdH	HgH
	19	25	36	126,6	(22)	79,9	330,4	1001,0	3683,2
	B	C		N	Na	K	Cu	Ag	Au
$\Delta\nu$	15,5	16	29	85,3	17,2	57,7	248,4	919,9	3815,5
$\Delta\nu_{red}$	25	22	39	138	27	82	357	1040	3910

lich eine  $^2S - ^2P$ -Kombination zu erwarten sein mit einer Aufspaltung der  $^2P$ -Terme von  $\Delta\nu = 138$  (Bandentypus II). Ionisierte Moleküle sind bei den Hydriden spektroskopisch nicht bekannt geworden.

**39. Oxyde und Nitride.** Bekannt geworden und zum mindesten in ein Kantenschema eingeordnet sind hier die Spektren von 20 verschiedenen Elementen. Edelgase, Alkalien und Halogene scheiden dabei aus, sonst dürfte aber so ziemlich jedes Element irgendein Oxyd- oder Nitridspektrum liefern können. Besonders zahlreich sind wieder die ersten 25 Elemente vertreten, wo mit Ausnahme der oben schon erwähnten Elemente (He, Ne, A, Li, Na, K, F, Cl) alle Oxyde und ein großer Teil der Nitride spektroskopisch bekannt geworden sind. Im ganzen liegen von 23 Verbindungen dieser Art Einordnungen der Bandenspektren vor, von den leichteren Atomen der ersten Reihe auch noch die Trägheitsmomente und die Elektronenterme. Zum Teil sind die Spektren dabei typische Vertreter des Gruppencharakters, so z. B. BeO, CN, AlO u. a., andere hingegen weisen auch schon deutliche Anordnungen der Banden zu Bandenzügen auf, so beim CO, NO, SO usw. Die Anzahl der beobachteten Banden kann aber im Gegensatz zu den Hydriden ziemlich beträchtlich werden, so sind beim AlO 71 Banden gemessen und eingeordnet worden, beim ultravioletten CO-Spektrum sogar 150 Banden. Auch vom Cyanspektrum sind immerhin rund 50 Banden jetzt

<sup>1)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 795. 1926.

Tabelle 13. Oxyde und Nitride.

Molekül	Term	$\nu_0$	$a'$	$b'$	$a''$	$b''$	$J'$	$J''$	$r'$	$r''$	Bemerkungen
BeO	$1S-1S$	21 230,6	1354	8,9	1465	12,7	17,56	16,85	1,37	1,33	—
	$2P-2S$	{ 23 960,4 23 834,1 }	1258,1	10,6	1885,4	11,71	19,62	15,68	1,35	1,21	BO- $\alpha$ -Gruppe B 11
	$2S-2S$	43 167,4	1280,3	10,07	1885,4	11,71	—	15,68	1,31	1,21	BO- $\beta$ -Gruppe B 11
C+O	$2S-2P_i$	{ 19 333,2 19 207,0 }	1280,3	10,07	1259,1	10,6	—	19,62	1,31	1,35	Kombinationsbanden
	$2S-2S$	45 637,3	1697,8	24,33	2198,6	15,00	16,2	13,5	1,20	1,09	1. negative C-Gruppe
	$2P-2S$	{ 20 471,6 20 346,1 }	1550,5	14,07	2198,6	15,00	17,7	14,05	1,25	1,11	Kometenspektrum
CO	$2S-2P$	{ 25 285 25 158 }	1697,8	24,33	1550,5	14,07	16,2	17,7	1,20	1,25	BALDET - JOHNSON - Kombinationsbanden
	$2^1P-1^1S$	64 737	1499,3	17,24	2149,7	12,70	{ — — }	{ — — }	—	1,15	4. positive Gruppe
	$2^3P-1^1S$	48 530	1724,8	14,47	1724,8	14,47	—	—	—	—	CAMERON-Banden
	$2^3S-2^3P$	35 390	2214	—	—	—	—	—	—	—	3. positive Gruppe
	$3^3D-2^3P$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ÄNGSTRÖM-Banden
CN	$2^1S-2^1P$	22 156	2158	76	1499,3	17,24	{ 14,2 14,2 }	17,3	1,42	1,23	—
	$1^1S$	27 160,6	—	—	—	—	14,9	class.	1,42	1,23	—
	$2^1S-2^1P$	0	2148	9,7	class.	class.	14,1	14,6	1,45	1,17	Infrarote CO-Banden
	$2^1S-2^1P$	25 799,8	2143,8	20,25	2055,6	13,75	14,1	14,6	1,45	1,17	Violette CN-Banden
	$2^1P_i-2^1S$	{ 14 430 14 374 }	1728,5	13,5	2055,6	13,75	—	14,6	—	1,17	Rote CN-Banden
CS	$1P-1S$	38 796,3	1062,2	10,11	1276,5	6,00	—	—	—	—	—
	$2S-2P_i$	52 209	(2340)	—	1891,97	14,45	—	—	—	—	—
NO	$2S-2P_i$	44 076	2345,1	14,4	1891,97	14,45	14,06	16,55	1,07	1,16	3. positive N-Gruppe
	$2P_i-2P_i$	{ 45 394,6 45 486,1 }	1030,88	7,45	1891,97	14,45	24,80	16,55	1,42	1,16	$\beta$ -Banden des akt. Stickstoffs
AlO	$2S-2S$	20 646,0	866,1	4,0	971,0	7,2	46,02	43,38	1,67	1,62	—
	Singulett	42 643	844,5	5,8	1236,0	6,04	—	—	—	—	Si 28
SiO	$2S-2S$	24 236,5	1016,3	16,74	1145,11	6,57	38,3	37,9	1,58	1,56	Si 28
	$2P-2S$	{ 40 384 40 609 }	1385,5	7,5	1228	7	—	—	—	—	—
SO	$2P-2S$	36 890	623	6	1094,6	6,3	—	—	—	—	—
	Singulett	23 057	740	3,3	848	4	—	—	—	—	—
CaO	$2P-2S$	16 561	867	8,7	967	3,8	—	—	—	—	—
	Dublett	{ 16 521 19 350 }	833,1	4,5	1003,5	4,5	56,76	51,87	1,69	1,62	—
TiO	$2P-2S$	17 424	852	4,5	1008	6	—	—	—	—	—
	Singulett	{ 16 520 16 500 }	742	9,5	891	6	—	—	—	—	—



die homöopolare Bindung der Moleküle erkennen mit Werten von  $p = 2 - 3$  und  $q = 4 - 6$ .

Von den Elektronentermen ist zu sagen, daß wohl vom CO bisher die meisten Terme festgestellt werden konnten, zusammen mit dem Funkenspektrum nämlich nicht weniger als zehn Terme, die sich beim neutralen Molekül auf die Singulett- und Triplett-Terme verteilen, wobei sich in bezug auf die energetische Reihenfolge dieser Terme eine große Ähnlichkeit mit dem Magnesium bzw. dem C II-Spektrum ergibt<sup>1)</sup>. Im allgemeinen lehrt der Wechselsatz, daß die Oxyde die gleiche Multiplizität wie die betreffenden Elemente haben müssen, die Nitride aber die entgegengesetzte. Liegen also keine Funkenspektren vor, so lassen sich auf diese Weise Oxyde und Nitride spektroskopisch leicht voneinander unterscheiden. Funkenspektren sind jedoch nur beim CO bisher bekannt geworden.

**40. Moleküle der Elemente.** Die Alkalien, Halogene und Edelgase ( $\text{He}_2$ ), die bei den Oxyden und Nitriden vollständig fehlten, liefern hier das meiste Material. Dazu kommen noch die stabilen Gasmoleküle  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und die Sauerstoffgruppe  $\text{O}_2$ , außerdem  $\text{C}_2$ , im ganzen etwa 19 Moleküle (hierzu sollen auch „gemischte“ Moleküle, wie NaK und JCl gerechnet werden). All diese Spektren haben ein gemeinsames Kriterium, das sie von all den anderen Spektren typisch unterscheidet: die Linien einer Banden zeigen wechselnde Intensitäten, d. h. in den Zweigen der Bande wechseln starke und schwache Linien miteinander ab (s. Ziff. 23), beim  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$  und  $\text{J}_2$  sind diese Intensitätsschwankungen einwandfrei festgestellt worden (bei  $\text{H}_2$  beträgt das Intensitätsverhältnis ca. 1:3, bei  $\text{N}_2^+$  genau 1:2), bei  $\text{He}_2$  und  $\text{O}_2$  fehlt jede zweite Linie sogar vollständig. Die übrigen Spektren konnten bisher noch nicht daraufhin untersucht werden. Von fast allen Spektren liegen Untersuchungen in Absorption vor, fast alle Spektren gehören auch zu dem sog. Vielkanten- bzw. Pseudokantentypus mit deutlicher Bevorzugung der Reihenanzahl der Banden, nur  $\text{C}_2$  und  $\text{N}_2^+$  machen hiervon eine Ausnahme, teilweise auch  $\text{N}_2$ .  $\text{H}_2$  und  $\text{He}_2$  sind bereits als Sonderfälle ausführlich besprochen worden. Sonst bieten aber die Spektren gegenüber den andern nicht wesentlich Neues. Der Kraftverlauf ist mit den Werten  $p = 3 - 4$  und  $q = 6 - 9$  fast der nämliche wie bei den Oxyden und Nitriden, demzufolge besteht auch derselbe Zusammenhang zwischen Kernschwingungsgröße und periodischem System, nur daß hier wegen des schnell ansteigenden Molekulargewichtes der Abfall der Kernschwingungsfrequenzen innerhalb der einzelnen Gruppen des periodischen Systems bedeutend rascher erfolgt. So ist z. B. in der Sauerstoffgruppe eine Abnahme von 1565 bei Sauerstoff bis auf 250 bei Tellur festzustellen, ähnlich bei den Halogenen, wo eine Abnahme von 1070 (Fluor) auf 213 (Jod) vorliegt. Die kleinsten Werte findet man aber stets bei den Alkalien, und zwar dürfte dies mit ihrem großen Atomvolumen zusammenhängen, denn Atomvolumen, Kernabstand und reziproke Schwingungsfrequenz [nach Gleichung (20) auch ein Maß für den Kernabstand homologer Moleküle] laufen weitgehend parallel miteinander. Trägheitsmomentbestimmungen liegen hier naturgemäß nicht so zahlreich vor, denn das schnelle Anwachsen der reduzierten Masse  $\mu$  verbietet schon von selbst eine Auflösung der Banden in Feinstruktur und damit eine Analyse. Von einem Falle abgesehen beschränken sie sich deshalb auch auf die erste Reihe des periodischen Systems. Die Werte liegen hier durchweg zwischen 1,3 und  $1,1 \cdot 10^{-8}$  cm, haben also dieselbe Größe wie bei den Oxyden. Funkenspektren sind bei Stickstoff und Sauerstoff bekannt, aber nur bei Stickstoff näher analysiert worden. Von diesen beiden Fällen abgesehen, muß die Multiplizität der Elektronenterme wegen der stets geraden Elektronen-

<sup>1)</sup> R. T. BIRGE, Phys. Rev. Bd. 28, S. 1157. 1926; R. MECKE, Naturwissensch. Bd. 13, S. 698. 1925; G. HERZBERG, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 815. 1929.

Tabelle 14. Moleküle der Elemente.

le- ii	Term	$\nu_0$	$a'$	$b'$	$a''$	$b''$	$J'$	$J''$	$r'$	$r''$	Bemerkungen
2	$R \ 2^1P-1^1S$	99 039	2374	66,5	4247	114,4	0,94	0,467	1,06	0,75	{U. V. Absorption s. a. Tabelle 9
	$R \ 2^3S-1^1S$	90 083	1337,4	19,35							
	$R \ 3^1P-2^1S$	21 507,3	1688,5	36,0	1772,0	39,2	3,86	3,64	1,08	1,05	$\lambda$ 4650 } s. a.
	$V \ 3^1D-2^1P$	17 436,6	1760		1530		3,66	3,78	1,05	1,07	$\lambda$ 5730 } Tab. 10
	$V \ -$	25 951	1773,4	19,3	1590	-	15,84	17,03	1,26	1,31	DESANDRES
	$V \ 3P_i-3P_i$	19 374									
	$R \ \text{Triplett}$	15 540	1105	9,8	1714	-	-	-	-	-	Swan-Banden
		15 623									
	$R \ ?-1^1S$	68 956	1681,4	15,2	2345,1	14,4	-	-	-	-	Absorpt. im U. V.
	$V \ -$	44 214	-	-	-	-	-	-	-	-	{4. pos. N-Gruppe
	$V \ 3P_i-3P_i$	29 663	2018,7	26,05	1718,45	14,5	15,7	17,0	1,17	1,22	{2. pos. N-Gruppe
	$V \ -$	9 529	1718,4	14,5	1474,4	13,93	-	-	-	-	{1. pos. N-Gruppe
	$V \ 2^1S-2^1S$	25 546,6	2397,7	26,2	2187,1	16,1	13,4	14,5	1,08	1,12	{1. neg. N-Gruppe VÉGARD
	$R \ ?-2^1S$	26 142	1459,5	15,2							
	$R \ 3^1S-3^1S$	49 359,3	708	13	1565,4	11,37	34,2	19,20	1,609	1,20	U. V. Absorpt. O <sub>2</sub>
	$R \ 1^1S-3^1S$	13 122,9	1418,7	13,96							
	$R \ 2^1P_i-2^1P_i$	38 308	885,2	13,7	1859,9	16,53	-	-	-	-	1. neg. O-Gruppe
	$V \ -$	38 108									
		16 592,2	1180,3	17,8	1026,1	11,1	-	-	-	-	negative rote O-Gruppe
	$R \ -$	32 140	424,4	2,7	724,5	2,94	-	-	-	(1,81)	Fluoreszenz- u. Absorpt.-Banden
	$R \ -$	27 307	247,2	2,3	397,5	1,32	-	-	-	(2,20)	
	$R \ -$	22 671	163	1	250,4	0,53	-	-	-	(2,63)	
	$R \ 1^1S-1^1P$	17 439	(847)	-	1132,5	9,9	32,9	25,3	1,45	1,27	Emissionsbanden
	$R \ -$	18 976	201,3	5,4	555,0	2,6	-	114	-	1,98	
	$R \ -$	16 463	152	1,9	326,1	1,2	-	-	-	(2,26)	
	$R \ 1^1S-1^1S$	15 598,1	126,5	0,85	213,9	0,57	1200	742	3,4	2,66	
	$R \ -$	41 900	70	-	90	-	-	-	-	-	Absorptions- banden
	$R \ -$	14 825,4	182,7	3,1	381,9	0,7	(995)	(575)	(4,6)	(3,5)	
	$R \ -$	20 398,4	267,5	3,2	347,5	2,2	-	-	-	-	
	$R \ 1^1P-1^1S$	20 301,7	123,8	0,79	157,7	0,55	220,9	179,5	3,41	3,08	
	$R \ -$	15 006,7	115,7	0,43	157,7	0,55	-	-	-	-	
	$R \ -$	15 368,0	74,6	0,30	91,5	0,32	212	184	2,56	2,39	
	$R \ -$	11 574,9	71,0	0,40	91,5	0,32	-	-	-	-	
	$R \ -$	16 967,9	69,44	1,03	122,9	0,40	78	66	1,81	1,66	
K	$R \ -$										

zahl immer eine ungerade sein, festgestellt sind bis jetzt Singulett- und Triplett-S-, P- und D-Terme.

**41. Resonanzspektra.** Der obenerwähnte Ausnahmefall einer Trägheitsmomentbestimmung bei einem hochatomigen Molekül bezieht sich auf das besonders viel untersuchte Jodmolekül. Hier hatte WOOD<sup>1)</sup> zuerst den glücklichen Gedanken, das Fluoreszenzspektrum des Moleküls nicht wie bisher üblich mit dem weißen Licht eines Kohlebogens anzuregen, sondern mit dem Spektrum einer Quecksilberlampe, das aus diskreten Linien besteht, von denen einige in das Absorptionsgebiet des Jodmoleküls fallen, selbstverständlich eine wesentliche Voraussetzung für die Erzeugung derartiger Fluoreszenzspektren. Es sind dies die beiden gelben Linien  $\lambda\lambda$  5771/90 und die grüne Linie  $\lambda$  5462. Die Erscheinung selbst ist bereits an anderer Stelle dieses Bandes<sup>2)</sup> beschrieben worden,

<sup>1)</sup> R. W. WOOD, Phys. ZS. Bd. 12, S. 1204. 1911; Bd. 14, S. 177. 1189. 1913; Phil. Mag. Bd. 22, S. 467. 1911; Bd. 24, S. 673. 1912; Bd. 26, S. 673. 1913 siehe auch H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie Bd. V. Kap. Fluoreszenz.

<sup>2)</sup> Siehe auch Bd. XXIII, S. 498.

hier soll deshalb nur das für die Methode der Trägheitsmomentbestimmungen Wesentliche gebracht werden. Das Spektrum besteht aus Doppellinien, die in Abständen der Schwingungsfrequenzen  $213 n'' - 0,58 n''^2$  aufeinanderfolgen.

Die Deutung dieser Doppellinien ist nun nach LENZ<sup>1)</sup> einfach. Die Verhältnisse liegen hier ja so, daß das Molekül durch Absorption der monochromatischen Linie in einen ganz bestimmten Rotationszustand versetzt worden ist, den es nur durch Änderung der Quantenzahl  $m$  um eine Einheit wieder verlassen kann, es müssen deshalb zwei Linien bei der Emission erscheinen, die dem Ansatz Gleichung (32)  $\nu = F'(m) - F''(m \pm 1)$  gehorchen und einem  $P$  bzw.  $R$ -Zweige angehören. Untersucht man also gleichzeitig das Absorptionsspektrum und stellt diejenigen Absorptionslinien fest, die das Fluoreszenzspektrum erzeugt haben, so kann man Serienstruktur und Serienkonstanten aus dem Abstand dieser Doppellinien ermitteln. Dieser Frequenzabstand ist ja nichts weiter als die bekannte Kombinationsbeziehung  $\Delta\nu = F''(m+1) - F''(m-1) \approx 4B(m + \frac{1}{2})$  bezogen auf gleichen Anfangszustand. Man braucht nur die Größe der Laufzahl zu kennen und hat dann sofort auch das Trägheitsmoment. Beim Jod z. B. zeigte der Vergleich des Resonanzspektrums mit dem Absorptionsspektrum, daß die Nulllinie, von wo aus  $m$  selbstverständlich zu rechnen ist, sehr nahe an der Kante liegen und in einem speziellen Fall sogar bereits die zweite Linie vor der Kante sein mußte. Zur Bestimmung von  $m$  war dann nur noch das quadratische Glied  $C = B' - B''$  und der Abstand der Resonanzlinien von der Kante notwendig, und beides konnte aus dem Absorptionsspektrum mit Leichtigkeit ermittelt werden. Beim Jod lagen aber die Verhältnisse insofern etwas komplizierter, als die recht breite grüne Quecksilberlinie im ganzen sieben feine Jodabsorptionslinien zu überdecken vermochte, von denen jede für sich ein Resonanzspektrum ergab, die sich nun alle überlagerten. Die Einordnung dieser Resonanzserien und Identifizierung mit Absorptionslinien konnte jedoch von MECKE<sup>2)</sup> durchgeführt werden und daraus dann die Trägheitsmomente und sogar auch die anderen Schwingungskonstanten von LOOMIS<sup>3)</sup> und KRATZER und SUDHOLT<sup>4)</sup> berechnet werden. Da das Absorptionsspektrum einen  $1S - 1S$ -Übergang darstellt, so war die Feinstruktur der Banden einfach und bestand nur aus einzelnen  $P$ - und  $R$ -Zweigen. Ähnliche Resonanzspektren sind auch bei anderen Dämpfen erhalten worden, so z. B. beim Natriumdampf, doch ist die Auswertung der Messungen zwecks Trägheitsmomentbestimmungen hier noch nicht erfolgt.

**42. Halogenverbindungen.** Von diesen liegen eine ganze Anzahl von Untersuchungen vor, da sie sich besonders zum Studium der Gesetzmäßigkeiten in bezug auf das periodische System und zur Lösung einer Reihe anderer Fragen (z. B. Isotopie, Wechsel- und Verschiebungssatz, Aufspaltung der Elektronenterme usw.) eignen. Sie ähneln sich alle in ihrer Struktur sehr und sind auch nicht allzu schwierig zu erzeugen. So sind denn spektroskopisch genauer untersucht und in Kantenschemata eingeordnet worden die Spektren der Kupferhalogenide  $\text{CuF}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  und  $\text{CuJ}$ , mit denen wir uns beim Isotopeneffekt noch näher beschäftigen werden, alle Halogenide des Typus  $\text{AX}$  der Erdalkalien  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ , obwohl hier das Beobachtungsmaterial noch nicht restlos erschöpft werden konnte, ferner Spektren von  $\text{BeF}$ ,  $\text{SnCl}$ ,  $\text{AgJ}$ ,  $\text{AuCl}$ , teilweise auch wieder dazu benutzt, die Isotopie der Halogene nachzuweisen, im ganzen also rund 25 Verbindungen. Der Charakter der Spektren ist der des Gruppentypus, bei

<sup>1)</sup> W. LENZ, Phys. ZS. Bd. 21, S. 691. 1920.

<sup>2)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 33. 1921; Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 104. 1923.

<sup>3)</sup> F. W. LOOMIS, Phys. Rev. Bd. 29, S. 112. 1922.

<sup>4)</sup> A. KRATZER u. SUDHOLT, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 144. 1925; W. WARFIELD, Phys. Rev. Bd. 31, S. 39. 1928.



dem sich die Kernfrequenzen nur wenig bei der Anregung ändern (s. Ziff. 21, 28). Besonders augenfällig ist dieses Verhalten bei den Fluoriden der Erdalkalien, die sich durch sehr lange Diagonalen von ca. 30 bis 40 gemessenen Kanten auszeichnen, bei denen aber gleichzeitig der Intensitätsabfall zu den Seitendiagonalen so stark ist, daß sich diese in einigen Fällen der Beobachtung ganz entzogen haben.

Tabelle 15. Halogenverbindungen.

Molekül		$\nu_0$	$a'$	$b'$	$a''$	$b''$	Bemerkungen
BeF	R	33217,5	1156,1	8,4	1252,6	10,2	
	R	33180					
MgF	V	27814,5	714,91	3,97	686,80	3,95	
	V	27833,1					
CaF	V	37172,4	752,4	6,24	711,6	3,32	
	V	16560,2	590,28	3,10	583,63	2,55	
SrF	R	16485,1	588,53	3,33			496,09
	R	18888,1	563,38	1,72			
BaF	R	29252,4	488,70	2,56	464,64	2,03	
	V	15022,7	503,90	2,20			
CuF	R	15351,9	503,68	2,25	617,8	3,78	Cu 63
	R	17297,9	487,05	1,87			
CuCl	R	26955,1	445,64	0,27	612,4	3,58	
	R	14042,0	423,13	2,11			
CuBr	R	19992,0	452,46	1,88	415,6	1,60	
	R	20193,2	457,19	1,87			
CuJ	R	20270,0	641,0	4,15	313,6	0,90	Cu 63 Br 79
	R	19752,9	647,1	3,70			
SnCl	R	17556,7	638,7	3,62	264,3	0,76?	
	R	25281,4	(371)	—			
AgJ	R	23071,2	401,6	1,05	381,5	1,30	Cl 35
	R	22961,7	393,4	1,87			
AgBr	R	20626,0	397,5	1,68	353,5	1,0	Cl 35 <sup>2D</sup> - <sup>2P</sup>
	R	20479,7	398,5	1,5			
AuCl	R	18997,7	408	2	351,4	1,2	Cl 35 <sup>2S</sup> - <sup>2P</sup>
	R	23452,4	294,3	1,25			
AuCl	R	23029,3	282,7	1,18	349,5	1,1	
	R	20489,3	294,4	0,94			
AuCl	R	23982,7	228,9	1,00	350,7	1,0	
	R	22929,7	211,4	0,93			
AuCl	R	21851,4	230,2	0,78	206,7	0,7	
	R	21748,3	243,4	2,18			
AuCl	R	19707,7	211,8	2,26	247,2	0,81	
	R	31262,5	431,3	1,2			
AuCl	R	33622,6	297,5	4,1	381,5	1,30	
	R	26579,1	296,2	4,2			
AuCl	R	28665,1	296,2	4,2	314,9	1,45	
	R	31148	—	—			
AuCl	R	31387	—	—	311,3	0,70	
	R	19205,4	314,9	1,45			
AuCl	R	19078,5	311,3	0,70			

Trägheitsmomentbestimmungen liegen hier, wo die Molekularmasse stets recht groß ist, naturgemäß nicht vor, Aussicht auf Erfolg besteht wohl nur bei den leichten Fluoriden, wie BeF und MgF. Einer besonderen Regelmäßigkeit erfreuen sich aber die Kernschwingungen homologer Verbindungen, für die sich die empirische Formel  $\nu \cdot \sqrt{Z_1 \cdot Z_2} = \text{konst.}$  oder  $\nu \sqrt{\mu} \sqrt{Z_1 + Z_2} = \text{konst.}$  als recht brauchbar erwiesen hat<sup>1)</sup>. Sie gestattet in der Regel eine gute Abschätzung der zu erwartenden Kernschwingungsfrequenz. Es seien, um diese Abhängigkeit von der

<sup>1)</sup> R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 390. 1927.

Ordnungszahl zu zeigen, in einer besonderen Tabelle (16) die Frequenzen der Erdalkalihalogenide mitgeteilt, die das vollständigste Material zu dieser Regel liefern.

Über die Multiplizität der Elektronenterme ist zu sagen, daß diese wegen der ungeraden Elektronenzahl der Halogene stets die entgegengesetzte sein muß, wie sie das betr. Element aufweist. Dies ist auch durchweg als zutreffend gefunden worden: Die Erdalkalihalogenide haben Dublettstruktur, die ein klassisches Beispiel dafür sind, wie diese Term aufspaltung proportional dem Quadrate der effektiven Ordnungszahl wächst, eine Regel, die von LANDÉ bereits bei den Linienspektren aufgestellt worden war (s. Ziff. 38).

Tabelle 16. Kernfrequenzen homologer Halogenverbindungen.

	Mg	Ca	Sr	Ba	Cu	H
F	684	582	498	465	618	3942
Cl	402	360	301	289	415	2925
Br	350	281	215	192	314	2630
J	316	241	171	—	264	—

Tabelle 17. Dubletts der Erdalkalihalogenide.

$\Delta\nu$	Mg	Ca	Sr	Ba
F	18,6	74,9	279,2	(664)
Cl	24	76,3	156	389
Br	108	219	321	545
J	(204)	426	554	756

**43. Mehratomige Moleküle.** Ein schwieriges Kapitel der Bandenspektroskopie bilden die Spektren der mehratomigen Moleküle, bei denen sich die Schwingungs- und Rotationsmöglichkeiten derart stark vermehrt haben, daß dadurch das Spektrum fast unentwirrbar geworden ist. So müssen wir denn leider feststellen, daß bis heute noch kein mehratomiges Molekülspektrum mit derjenigen Vollständigkeit analysiert worden ist, wie man es bei den zweiatomigen Molekülen gewöhnt ist, wenn auch schon vielversprechende Anfänge besonders durch die Arbeiten von HENRI und Mitarbeitern vorliegen.

Als erstes Beispiel sei das einfache Kohlendioxidmolekül gebracht. Bei diesem spitzte sich hauptsächlich die Streitfrage zu, ob das Molekül eine gewinkelte Gestalt besitzt oder ein gestrecktes, stabförmiges Molekül ist. SCHAEFER und Mitarbeiter<sup>1)</sup> stellten sich vorwiegend auf den ersteren Standpunkt. Sie betrachteten die ultraroten Schwingungsbanden bei  $14,9 \mu$ ,  $4,28 \mu$  und  $2,72 \mu$  als die Grundschwingungen des Moleküls und schlossen ferner aus dem Abstand der Absorptionsmaxima dieser ultraroten Doppelbanden (s. Ziff. 25) auf die beiden Trägheitsmomente  $J_1 = 50 \cdot 10^{-40}$  und  $J_2 = 1,01 \cdot 10^{-40}$ . Die Berechnung ergibt dann ein stumpfwinkliges, gleichseitiges Dreieck mit einem Winkel an der Spitze von rund  $150^\circ$  und einem Abstand C — O =  $1,02 \cdot 10^{-8}$  cm.

Nach einer kritischen Zusammenstellung aller Gründe pro und kontra dieser Annahme durch WOLF<sup>2)</sup> scheint aber doch die Annahme von EUCKEN<sup>3)</sup>, nach der das Molekül eine gestreckte Form mit dem Kohlenstoff in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen besitzt, wahrscheinlicher zu sein. Die drei Grundschwingungen des Moleküls sind dann 1. die Schwingung des Kohlenstoffatoms in Richtung der beiden Sauerstoffatome  $\nu_1 = 2350$ , 2. eine Schwingung senkrecht dazu  $\nu_2 = 680$  und 3. eine symmetrische (daher inaktive) Schwingung der beiden Sauerstoffatome gegeneinander  $\nu_3 = 1330$  (zum Vergleich sei auf die Schwingungen von CO = 2150 und O<sub>2</sub> = 1550 hingewiesen). Besonders das jetzt nachgewiesene Fehlen eines elektrischen Momentes<sup>4)</sup> dürfte für diese Auffassung sprechen, da das gewinkelte Modell ein solches besitzen muß. Wie hier die von SCHAEFER und PHILIPPS berechneten Trägheitsmomente zu deuten sind, muß

<sup>1)</sup> CL. SCHAEFER u. PHILIPPS, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 641. 1926 u. a. Arbeiten, s. DENNISON, Phil. Mag. Bd. 1, S. 191. 1926.

<sup>2)</sup> K. W. WOLF, ZS. f. Phys. Chem. Bd. 131, S. 90. 1927.

<sup>3)</sup> A. EUCKEN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 714. 1926.

<sup>4)</sup> Siehe z. B. H. A. STUART, Naturwissensch. Bd. 16, S. 27. 1928.

noch abgewartet werden. Der Wert  $50 \cdot 10^{-40}$  dürfte wohl dem Trägheitsmoment der beiden Sauerstoffatome entsprechen.

Beim Wassermolekül ist wegen des großen Dipolmomentes die gewinkelte Gestalt des Moleküls gesichert. Über die Deutung der ultraroten Serien und die Berechnung der Trägheitsmomente ist bereits bei den ultraroten Spektren in Ziff. 11 Ausführliches gebracht worden.

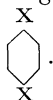
Tabelle 18. Mehratomige Moleküle.

Molekül	$\nu_0$	$a'_i$	$b'$	$a''_i$	$J$	$r$
Wasser H <sub>2</sub> O . . . . .	0	3830	95	dass.	$0,98 \cdot 10^{-40}$	H—H = $1,28 \cdot 10^{-8}$ O—H = 0,86
		3950	100	„	1,35	
		1600	—	„	2,32	
Kohlensäure CO <sub>2</sub> . . . . .	0	2350	—	„	50	O—O = 1,95 C—O = 0,96
		1330	—	„		
		680	—	„		
Methan CH <sub>4</sub> . . . . .	0	3014	—	„	5,66	C—H = 1,13
		1520	—	„	(10,2)	
		1304	—	„		
		4217	—	„		
Ammoniak NH <sub>3</sub> . . . . .	0	3396	60	„	2,78	H—H = 1,43 N—H = 0,98
		1630	—	„	3,40	
		966	—	„		
Phosphorwasserstoff PH <sub>3</sub>	0	2371	47	„	4,78	
		1125	—	„		
		993	—	„		
Arsenwasserstoff AsH <sub>2</sub> .	0	2162	40	„	6,51	
		906	—	„		
		1005	—	„		
Toluol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> . . . . .	37493	964	0	—	—	
		932	0	(890)	—	
		570,5	1,6	63,9?	—	
Äthylbenzol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	37595	960	—	—	—	
		930	0	(890)	—	
		564,5	1,6	64,3?	—	
Chlorbenzol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl. . .	37066	963,7	0	(900)	—	
		932	0	443	—	
		530	0	60?	—	
		3090	58	—	—	
C-H-Bindung . . . . .	—	3090	58	—	—	$\infty$ 1,1 · 10 <sup>-8</sup>

Man findet also bereits bei diesen einfachen Molekülen stets mehrere Kernschwingungen und mehrere Trägheitsmomente, deren Energien sich in erster Näherung addieren, und zwar sowohl für den Anfangs- als auch für den Endzustand. Dadurch hat sich aber unser Kantenschema in Ziff. 14 jetzt auf ebensoviel Dimensionen vervielfacht. Das daraus zu erwartende Spektrum läßt also nichts an Kompliziertheit zu wünschen übrig, und gerade diese tatsächlich oft beobachtete Struktur ist ein sicheres Kennzeichen dafür, daß ein mehratomiges Molekül vorliegt. Aber nicht nur die Anzahl der Banden hat sich erheblich vermehrt, sondern auch die Linien innerhalb einer Bande sind bedeutend zahlreicher geworden, nämlich dadurch, daß jetzt ja mehrere Rotationen um verschiedene Achsen möglich sind. Nehmen wir nur den Ziff. 6 u 11 gebrachten Fall eines symmetrischen Kreisel mit zwei verschiedenen Trägheitsmomenten und zwei verschiedenen Rotationsquantenzahlen, für die jedesmal das Auswahlprinzip gelten muß, so folgt aus dieser Formel, daß in einer Bande mit den bekannten *P*-, *Q*- und *R*-Zweigen eines zweiatomigen Moleküls jetzt hier jede dieser Linien Ausgangspunkt neuer *P*-, *Q*- und *R*-Zweige sein muß. Die Bande besitzt also eine doppelte Struktur: jede unserer früheren *P*-, *Q*- und *R*-Linien stellt

wieder eine kleine Bande für sich dar. Es ist zu begrüßen, daß ein solcher Fall von Doppelstruktur von HENRI und SCHOU<sup>1)</sup> beim Formaldehyd  $O=C\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ , also bei einem relativ einfachen Molekül, ausführlich analysiert worden ist.

Von den mehratomigen Molekülen dürften wohl Benzol<sup>2)</sup> und seine zahllosen Derivate die charakteristischsten und auch am meisten untersuchten Spektren haben. Sie liegen sämtlich im Bereich  $\lambda$  3000 bis  $\lambda$  2300, ändern sich mit dem Substituenten nur wenig und bestehen durchweg aus 6–8 stark hervortretenden Gruppen, die in einem Frequenzabstand von rund 930 aufeinanderfolgen. Es ist dies eine der Hauptschwingungen des Moleküls im angeregten Zustande. Daneben macht sich dann noch eine zweite stärker bemerkbar, die allerdings vom Substituenten mehr abzuhängen scheint als die erste. Sie liegt bei den einzelnen Derivaten zwischen 300 und 600. Ob noch andere Schwingungen vorhanden sind, läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen, doch ist es sehr wahrscheinlich. Auch über die Schwingungen des Grundzustandes läßt sich noch wenig aussagen, denn diese treten bei Absorptionsspektren — und um solche handelt es sich hier vorwiegend — nie sehr deutlich hervor, auch nicht bei den zweiatomigen Molekülen (s. Ziff. 15). Man muß dann schon die allerdings lichtschwachen Fluoreszenzspektren zu Hilfe nehmen, da diese die Endzustände bevorzugen (STOCKES Regel). Hier zeigt sich denn, daß die der Schwingung 920 des angeregten Zustandes entsprechende Schwingung des Endzustandes einen von dieser nur wenig abweichenden Wert besitzen kann. Außerdem tritt in den Absorptionsspektren — bei allen Derivaten fast unverändert — noch eine solche von  $63\text{ cm}^{-1}$  auf, über deren Natur vorläufig noch nichts ausgesagt werden kann. Interessant ist es aber, den Einfluß eines Substituenten im Benzolring auf die Hauptschwingung 920 im einzelnen zu verfolgen. Tritt nämlich irgendein Element oder eine Atomgruppe in den Benzolring ein, so wird dadurch in den an und für sich symmetrischen Aufbau des Ringes eine Unsymmetrie hereingebracht, die nun bewirkt, daß die Schwingung 920 des Benzols, die auf eine innere Schwingung der Kohlenstoffatome gegeneinander zurückzuführen ist, sich in zwei Grundsschwingungen aufspaltet. Bei den einfachen Monoderivaten von F, Cl, Br,  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$  ist der Einfluß dieser Unsymmetrien allerdings noch gering (930 und 965), er wird aber schon größer durch die Substituenten des Phenols, Anisols, Anilins, Nitrils und Aldehyds ( $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CN}$  und  $\text{COH}_3$ ). Hier sind die Schwingungen 950 und 790 beobachtet worden. Beiden Biderivaten [z. B.  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2$ ] ist die Unsymmetrie noch größer geworden, es tritt hier eine Vergrößerung der Kernschwingung ein: 1100 und 960. Interessant ist besonders die Parastellung, wo die beiden Sub-

stituenten im Benzolring diametral gegenüberstehen . Hierdurch entsteht

nämlich im Ring eine stark ausgeprägte Symmetrieachse, die optisch auch durch eine starke Verschiedenheit der Schwingungen in Richtung dieser Achse und senkrecht dazu zum Ausdruck kommt: 1050 und 780. Ausführlicheres siehe Tabelle 19. In dieser sieht man auch, wie durch die Substituenten das Spektrum immer mehr nach längeren Wellen rückt. So liegt die Nullstelle des Spektrums (zugleich auch die der intensivsten Bande) beim Benzol bei 38625 und rückt bis 34040 bei Anilin vor. In Tabelle 18 sind nur die Serienformeln vom Toluol und vom Äthylbenzol und Chlorbenzol aufgenommen, da mir diese als die sichersten erschienen.

<sup>1)</sup> V. HENRI u. S. A. SCHOU, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 761. 1928.

<sup>2)</sup> Ältere Literatur H. KAYSER, Handbuch der Spektroskopie Bd. III. H. KONEN, Leuchten der Gase und Dämpfe. Braunschweig 1913; siehe auch V. HENRI, Structure des molécules. Paris 1925.

Tabelle 19. Kernschwingungen der Benzolderivate.

Derivate		$\nu_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
Benzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	38 624	922	922	465
Toluol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>3</sub>	37 493	932	964	570
Äthylbenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	37 595	930	960	564
Fluorbenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )F	37 827	920	970	600
Chlorbenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Cl	37 065	932	965	530
Brombenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Br	37 008	930	958	512
Phenol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OH	36 365	782	935	475
Anisol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OCH <sub>3</sub>	35 210	800	953	408
Anilin . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )NH <sub>2</sub>	34 044	797	954	492
Benzonitril . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )CN	36 535	706	940	508
Benzaldehyd . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )COH	35 210	800	953	408
m-di-Chlorbenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub>	36 199	1102	958	366
m-di-Brombenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Br <sub>2</sub>	36 061	1051	957	—
m-Chlortoluol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>3</sub> Cl	36 646	1220	960	—
m-Bromtoluol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>3</sub> Br	36 581	—	960	—
o-di-Chlorbenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub>	36 240	1089	958	440
o-di-Brombenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Br <sub>2</sub>	36 123	1029	955	365
o-Chlortoluol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )ClCH <sub>3</sub>	36 882	1190	970	—
o-Bromtoluol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BrCH <sub>3</sub>	36 853	—	960	—
p-Xylol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	35 907	1190	780	—
p-di-Chlorbenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub>	35 735	1063	735	—
p-di-Brombenzol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Br <sub>2</sub>	35 629	1020	—	—
p-Chlortoluol . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )ClCH <sub>3</sub>	36 307	1057	763	430

Im ultraroten Rotationsschwingungsspektrum tritt noch die Schwingung  $3090 n - 58 n^2$  hinzu, die der C—H-Bindung im Molekül entspricht. Sie ist in allen organischen Verbindungen vorhanden, die die C—H-Gruppe enthalten und dürfte wohl die am häufigsten beobachtete Schwingung sein. Auch durch den Ramaneffekt (s. Ziff. 13), der ja das ultrarote Spektrum in das kurzwelligere, photographisch zugängliche Gebiet herüberholt, ist diese Schwingung sichergestellt worden, daneben allerdings noch eine ganze Reihe anderer ultraroter Schwingungen, die ihrer Deutung harren. Einige von diesen können vielleicht mit den oben angegebenen Schwingungen des ultravioletten Spektrums identifiziert werden.

Ein günstiger Umstand, der für die Konstitutionschemie noch wertvolle Hilfe verspricht, macht sich bei allen diesen Spektren mehratomiger Moleküle bemerkbar. Es stellt sich nämlich immer mehr heraus, daß Schwingungen zwischen 2 Atomen bzw. Atomgruppen auch in komplizierteren Molekülen noch erhalten bleiben, durch andere Gruppen also wenig beeinflusst werden, wie wir es später auch bei ihren Abspaltungsenergien feststellen können. Hat man also diese Schwingungen — z. B. die der C—H-Bindung im obigen Beispiel — erst einmal bei einfacheren Molekülen sichergestellt, so lassen sie sich auch bei komplizierter zusammengesetzten stets herausfinden, neuauftretende Schwingungen können dann bestimmten Bindungen zugeordnet werden, was zu einer Synthese der Kernschwingungen führt, die dann wieder ihrerseits Rückschlüsse auf die Konstitution des Moleküls zuläßt.

## G. Spektroskopische Bestimmung von Trennungsarbeiten.

**44. Einleitung.** Unter der Trennungsarbeit oder Dissoziationsenergie eines Moleküles soll im folgenden stets diejenige Energiemenge verstanden sein, die erforderlich ist, um das Molekül in seine Einzelbestandteile, also in normale Atome oder bei komplizierteren Molekülen auch in Atome und Atomgruppen zu zerlegen. Im letzteren Falle interessiert dann häufig die Abspaltungsarbeit

eines einzelnen Atomes vom Molekülrest, wovon in Ziff. 57 noch die Rede sein soll. Bei der spektroskopischen Bestimmung derartiger Energien ging man von der Überlegung aus, daß der Zerfall eines Moleküls sich optisch nicht nur durch das Verschwinden des ihm charakteristischen Bandenspektrums bemerkbar machen könne, sondern daß im Spektrum selbst gewisse Anzeichen auftreten müßten, die den beginnenden Zerfall schon vorher anzeigen. Einen Anhaltspunkt hierfür gaben die Atomspektren, bei denen die Seriegrenze einer Termfolge die Stelle der beginnenden Ionisation des Atoms bezeichnet, die ja auch einen Zerfall des Atoms (Ion + Elektron) bedeutet. Ähnliche Grenzwerte müßten also auch in den Bandenspektren den Zerfall des Moleküls anzeigen, und zwar sind sie hier – von der Ionisation abgesehen – zu erwarten bei der Kernschwingung, wenn durch dieselbe die Molekülbindung bis zu ihrer Zerreißgrenze beansprucht wird, und analog bei der Rotation, wenn die steigende Zentrifugalkraft die Atome auseinandertreibt. Außerdem könnte man noch an eine direkte Beeinflussung der Bindungselektronen denken, etwa derart, daß man dieselben durch ein Elektronenbombardement einfach wegschösse. In der Tat sind auch alle drei Trennungsmöglichkeiten spektroskopisch beobachtet worden.

**45. Dissoziation durch Kernschwingung.** Von den drei angegebenen Methoden ein Molekül spektroskopisch nachweisbar in seine Bestandteile zu zerlegen, dürfte die durch Steigerung der Kernschwingung wohl die interessanteste und bis heute wohl auch die genaueste sein. Als erster hat FRANCK<sup>1)</sup> auf dieses Unstabilwerden des Moleküls mit aller Ausführlichkeit hingewiesen und diese Erscheinung durch eine Anzahl typischer Beispiele von Absorptionsspektren belegt ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ), in denen die Banden einer Kantenserie (d. h. die Banden  $n'' = \text{konst.}$ ,  $n' = 0, 1, 2, 3$ ) zu einer Stelle hinkonvergieren (Abb. 24), an die sich wie an die Seriegrenze eines Linienspektrums eine kontinuierliche Absorption anschließt, also ein Grenzwert „gequantelter“ mit nachfolgender „ungequantelter“ Energie. Beim Atom wird diese Erscheinung bekanntlich stets durch seine Ionisation erklärt, beim Molekül sieht FRANCK aber darin den erwähnten Zerfall des Moleküls in seine Atome, und zwar sollen hier die beiden Atome des Moleküls mit einem Überschuß an kinetischer Energie auseinanderfliegen und dadurch die Veranlassung zu der beobachteten kontinuierlichen Absorption geben.

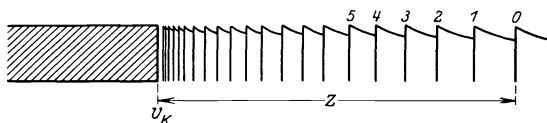


Abb. 24. Konvergenzstelle eines Bandenzuges.

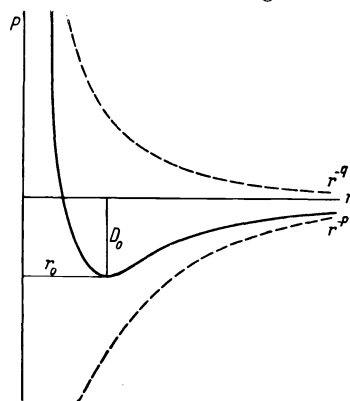


Abb. 25. Potentialkurve.

Man wird deshalb diese kontinuierlichen Spektren in der Regel nur in Absorption beobachten, denn der umgekehrte Vorgang, der der Emission des Spektrums entspräche, würde bedeuten, daß zwei Atome, bevor sie sich treffen und zu einem Molekül vereinigen, diese Energie als Überschuß schon besitzen müssen, ein Prozeß, der relativ selten und dann nur bei hohen Temperaturen eintreten dürfte.

Zum besseren Verständnis dieses Auftretens einer Konvergenzstelle diene wieder Abb. 25, in der der Verlauf der potentiellen Bindungsenergie eines Moleküls in Abhängigkeit von der gegenseitigen Entfernung der Atome dargestellt

<sup>1)</sup> J. FRANCK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 120, S. 144. 1926.

ist. Es zeigt sich dort, daß die potentielle Energie mit abnehmendem Abstand der Atome bis zu einem Minimum, der Gleichgewichtslage, abnimmt, um dann sehr schnell anzusteigen. Die Ordinate dieses Potentialminimums ist nun nichts anderes als die Dissoziationsenergie, d. h. die potentielle Energie, die aufgewendet werden muß, um die beiden Atome vollkommen voneinander zu trennen.

Bei Anregung des Moleküls führen die Atome um diese Gleichgewichtslage ihre Schwingungen aus, und zwar mit um so größerer Amplitude, je mehr Schwingungsenergie zugeführt wird, je größer also die betreffende Quantenzahl der Bande ist. Allein schon aus der Tatsache, daß die Potentialkurve sich der  $r$ -Achse asymptotisch nähert, folgt ohne weiteres, daß dem Molekül auch keine beliebig große Schwingungsenergie zugeführt werden kann, daß also der Bandenzug, dessen Länge ja nichts anderes als diese in Frequenzeinheiten gemessene Schwingungsenergie ist, sich asymptotisch einer Grenze nähern muß (Abb. 26). Die Konvergenzstelle der Bandenserie, die sich bei zu kurzen Bandenzügen auch durch Extrapolation leicht ermitteln läßt, zeigt somit den beginnenden Molekülzerfall an und ihr Abstand von der ersten Bande des Bandenzuges, umgerechnet in Energieeinheiten, die hierzu erforderliche Energie (Abb. 24).

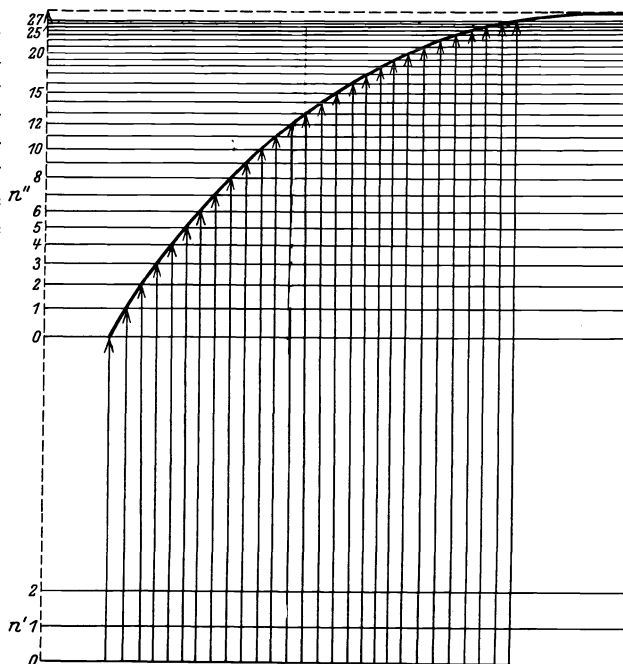


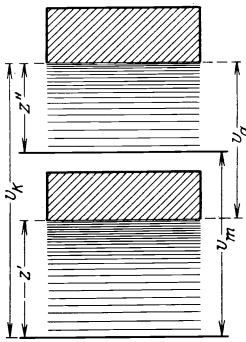
Abb. 26 Bandenkonvergenz.

Wenn nun auch auf diese elegante Weise die Dissoziationsenergie spektroskopisch leicht bestimmt werden kann, so sind dabei doch eine Reihe von Gesichtspunkten zu berücksichtigen. Zunächst lassen sich ja die Banden eines Bandensystems auf zweierlei Art zu Bandenzügen zusammenfassen, je nachdem man die Banden gleichen Anfangszustandes (Längsserien) oder die gleichen Endzustandes (Querserien) wählt. Bei einem voll angeregten Molekül, bei dem also alle drei Energien — Elektronenenergie, Schwingungsenergie und Rotationsenergie — angeregt sind, können demnach stets zwei Zerfallsenergien aus einem Spektrum abgelesen werden, mit anderen Worten: Jeder Anregungszustand des Elektronensystems eines Moleküls besitzt eine spektroskopisch bestimmbare Zerfallsenergie. Nun ist aber zu berücksichtigen, daß der Zerfall eines Moleküls in der Regel keine normalen, sondern angeregte Atome liefert. Da sich aber die Dissoziationsenergien stets auf den Zerfall in normale Atome beziehen, so ist von der primär aufzuwendenden Zerfallsenergie des Moleküls  $Z_m$  diese Anregungsenergie der Atome vorher abzuziehen, um die Dissoziationsenergie  $D_m$  des betr. Molekülzustandes zu erhalten, d. h. es gilt

$$D_m = Z_m - A_a. \quad (52)$$

Hieraus ergeben sich einige wichtige Folgerungen, die das Energiediagramm der Abb. 27 klarmachen soll. Hier bedeutet  $\nu_m$  die Anregungsenergie des Elektronensystems des Moleküls, die gleichbedeutend ist mit der Frequenz der Nullstelle  $n'$ ,  $n'' = 0,0$  des Bandensystems,  $Z'$  und  $Z''$  sind die Längen der Bandenzüge im Anfangs- und Endzustand, also die entsprechenden Zerfallsenergien des Moleküls.  $\nu_k$  ist, wie leicht ersichtlich, die Frequenz der Konvergenzstelle im angeregten Zustand. Um zu diesem Punkte vom untersten Niveau des Moleküls zu gelangen, gibt es nun zwei verschiedene Wege. Wir können zunächst das Elektronensystem des Moleküls anregen und dann das angeregte Molekül in Atome zerlegen, dann also ist  $\nu_k = \nu_m + Z''$ , oder aber wir zerlegen zunächst das unangeregte Molekül in zwei Atome (der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß das eine Atom sich stets im Normalzustand befindet, das andere hingegen eine Anregungsenergie  $A_a$  besitzt) und bringen nach dieser Zerlegung das eine Atom von dem Zustand  $A'_a$ , in dem es sich unmittelbar nach dem Zerfall des Moleküls befindet, in den beim Zerfall des angeregten Moleküls entstehenden Atomzustand  $A''_a$ , hierzu ist eine Energie  $\nu_a = A'_a - A''_a$  erforderlich, und wir haben dann denselben Zustand erreicht wie im ersten Falle, es ist also ganz allgemein

Abb. 27. Energiediagramm der Zerfallsenergien eines Moleküls.



$$\nu_k = \nu_m + Z' = \nu_a + Z'' . \quad (53)$$

Hieraus folgt zunächst, daß der Frequenzabstand der beiden Konvergenzstellen gleich der Energiedifferenz zweier Atomzustände ist und somit der Frequenz einer Atomlinie entspricht, die im Atomspektrum allerdings nicht aufzutreten braucht, nämlich dann nicht, wenn sie durch ein Auswahlverbot des einen Termes verboten ist. Fallen im Sonderfall beide Konvergenzstellen zusammen, so sind auch die Zerfallsprodukte im End- und Anfangszustand des Moleküls dieselben.

Kann man also die Längen der Bandenzüge bestimmen (in der Regel durch Extrapolation der Serienformel), und kennt man die Anregungszustände der Zerfallsprodukte, so ist damit nach Gleichung (52) sofort auch die Dissoziationsenergie des betr. Molekülzustandes gegeben. Von Interesse ist jedoch hauptsächlich die Dissoziationsenergie  $D_n$  des tiefsten Elektronenniveaus des Moleküls, die des Normalzustandes. Hierzu verhilft uns nun Gleichung (52) durch Einsetzen in Gleichung (53) unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Bedeutung von  $\nu_a = A'_a - A''_a$  und der Anregungsenergie  $\nu_m = A_m$  des betr. Molekülzustandes (für den Grundzustand ist ja  $A_m = 0$ ). Es ist

$$D_n = D_m + A_m . \quad (54)$$

Wir haben also zu der nach Gleichung (52) ermittelten Dissoziationsenergie  $D_m$  (die unter Umständen negativ sein kann, nämlich wenn  $A_a > Z$  ist) die meistens bekannte Anregungsenergie des betr. Molekülzustandes  $A_m$  zu addieren, um sofort die Dissoziationsenergie  $D_n$  des Grundzustandes zu erhalten. Noch einfacher gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir das Molekül direkt durch Lichtabsorption, d. h. photochemisch, zerlegen können, denn dann ist im Absorptionsspektrum die Konvergenzstelle des angeregten Zustandes  $\nu_k$  am Beginn der kontinuierlichen Absorption direkt beobachtbar. Es gilt dann die einfache Beziehung

$$D_n = \nu_k - A'_a . \quad (55)$$



Noch ein anderer Weg kann unter Umständen zum Ziel führen. Wir zerlegen zuerst das Molekül in neutrale, normale Atome und benötigen dazu die Dissoziationsenergie  $D_n$ , dann ionisieren wir aber das eine Atom, was eine Ionisierungsarbeit von  $J_a$  erfordert. Andererseits können wir auch das Molekül zuerst ionisieren (Arbeit  $J_m$ ) und dann das ionisierte Molekül in ein neutrales und ein ionisiertes Atom — beide im Grundzustand — dissoziieren (Arbeit  $D_i$ ). Der Endzustand ist in beiden Fällen derselbe, und es ist daher stets

$$D_n + J_a = D_i + J_m. \quad (56)$$

Man sieht also, daß durch diese Gleichungen Daten, die aus den Linienspektren der Atome gewonnen werden ( $J_a, A_a$ ), eng verknüpft sind mit gewissen Grenzwerten der entsprechenden Bandenspektren.

**46. Dissoziation des Wasserstoffs<sup>1)</sup>.** Diese Gleichungen sollen nun zunächst am Beispiel des Wasserstoffmoleküls erläutert werden. Wasserstoff besitzt im Ultravioletten (Schumangebiet) ein jetzt sehr gut untersuchtes Absorptionsspektrum (s. Ziff. 37), das sich aus zwei Bandensystemen mit gemeinsamem Grundzustand zusammensetzt. Die Nullstelle  $n', n'' = 0,0$  des einen Systems liegt

Tabelle 20. Dissoziationsenergien.

	Molekül	Obere Konvergenzstelle	$\nu_K$ in Volt	Anregungszustand des Atoms	Dissoziationsenergie	D (chemisch)
1	H <sub>2</sub>	849,4 Å	14,51 V	$^2P_i = 10,15$ V	$4,36 \pm 0,01$ V = 100,5 kcal	70–100 kcal
2	O <sub>2</sub>	1751	7,05	$^3P_i = 0,01, 0,02$	$7,04 \pm 0,02 = 162,5$	—
3	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	6,5	$\infty 0,01$	$6,5 \pm 0,3 = 150$	—
4	S <sub>2</sub>	2500	4,95	$^3P_i = 0,02, 0,07$	$4,9 \pm 0,2 = 113$	90
5	Se <sub>2</sub>	3240	3,8	$^3P_i = 0,2, 0,5$	$3,6 \pm 0,6 = 83$	—
6	Te <sub>2</sub>	3840	3,2	$^3P_i = 0,4, 1,2$	$2,8 \pm 0,6 = 65$	—
7	Cl <sub>2</sub>	4785	2,58	$^2P_1 = 0,11$	$2,47 \pm 0,02 = 57,0$	57
8	Br <sub>2</sub>	5107	2,41	$^2P_1 = 0,45$	$1,96 \pm 0,02 = 45,2$	46
9	J <sub>2</sub>	4995	2,47	$^2P_1 = 0,94$	$1,53 \pm 0,01 = 35,2$	34,5
10	Na <sub>2</sub>	(4000)	3,1	$^2P_i = 2,10$	$1,0 \pm 0,1 = 23$	—
11	N <sub>2</sub>	—	—	—	$11,6 \pm 0,2 = 268$	—
12	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	$9,1 \pm 1 = 210$	—
13	NO	—	—	—	$7,9 \pm 0,5 = 182$	191 aus N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
14	CO	—	—	—	$11,0 \pm 0,5 = 254$	250 aus O <sub>2</sub>
15	CO <sup>+</sup>	—	—	—	$9,6 \pm 0,3 = 222$	—
16	TlCl *	<1850	6,7	Tl $\lambda$ 3776 3,28 V	$3,4 = >78$	87
17	TlBr *	1915	6,5		$3,2 \pm 0,1 = 74$	73
18	TlJ *	2085	5,9		$2,6 \pm 0,3 = 61$	58
19	NaJ *	2460	5,0	Na $\lambda$ 5890/96	$2,9 \pm 0,1 = 69$	69
20	CsJ *	2085	5,9	Cs $\lambda$ 4555/93	$3,2 \pm 0,2 = 74$	75
21	CsBr	3300	3,8	—	$3,8 \pm 1 = 88$	104
22	KJ	3800	3,2	—	$3,2 \pm 1 = 75$	84
23	KBr	3100	3,9	—	$3,9 \pm 1 = 90$	100
24	KCl	2800	4,5	—	$4,5 \pm 1 = 105$	103
25	NaBr	3100	3,9	—	$3,9 \pm 1 = 90$	84
26	AgCl	—	(3,1)	Cl 0,11 V	$3,0 \pm 0,5 = 70$	—
27	AgBr	—	(3,1)	Br 0,45	$2,7 \pm 0,5 = 62$	—
28	AgJ	—	(3,2)	J 0,95	$2,3 \pm 0,5 = 53$	47
29	Cd <sub>2</sub>	2561	4,82	$^3P_i = 3,78$	$1,03 \pm 0,03 = 23,8$	—

\* Nach der Methode von TERENIN bestimmt (Fluoreszenzmethode).

<sup>1)</sup> E. E. WITMER, Phys.Rev. Bd. 28, S. 1223. 1926 G. H. DIEKE, u. J. J. HOPFIELD, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 299. 1926.

bei  $99040\text{ cm}^{-1}$ , die des andern bei  $90080$ , die hier durch Extrapolation gut bestimmbare Konvergenzstelle des normalen Molekülzustandes um rund  $Z' = 35250$  ( $= 4,34\text{ V}$ ) unterhalb dieser Nullstellen. Die Extrapolation in den beiden Anregungszuständen ist wegen der Kürze der beobachteten Bandenzüge ziemlich unsicher, doch zeigt sich, daß die beiden Konvergenzstellen innerhalb der Meßgenauigkeit zusammenfallen. Es ergibt sich ein Mittelwert von  $\nu_K = 118000$  ( $= 14,6\text{ V}$ ). Der Abstand der Konvergenzstellen des Anfang- und Endzustandes beträgt somit in beiden Fällen rund  $118000 - 35250 = 82750\text{ cm}^{-1}$  ( $= 10,2\text{ V}$ ), dies ist aber gerade die Anregungsenergie der ersten Linie der Lymanserie, welche bei  $\lambda 1215$  ( $82250 = 10,15\text{ V}$ ) liegt. Man kann also daraus schließen, daß der Anfangszustand des Moleküls (Grundzustand) jedenfalls zwei normale Atome liefert, das angeregte Molekül hingegen ein normales und ein angeregtes Atom, dessen Elektron sich in einer zweiquantigen BOHRschen Bahn befindet. Aus der Theorie des Wasserstoffatoms weiß man ferner, daß dieser zweiquantige Zustand zweifach sein muß, mit einer hier selbstverständlichen, nicht nachweisbaren Energiedifferenz ( $\Delta\nu = 0,306$ ). Man kann demnach weiter schließen, daß das eine Bandensystem beim Zerfall ein  $2_1$ -Atom, das andere hingegen ein  $2_2$ -Atom liefert. Die beiden Bandensysteme entsprechen also dem engen Dublett der Lymanlinie  $\lambda 1215$ . Aus der Länge des Bandenzuges im Grundzustande folgt nun eine Dissoziationsenergie von  $4,34\text{ V} = 100\text{ kcal}$ , aus der durch Extrapolation festgelegten gemeinsamen Konvergenzstelle der Endzustände ( $118000 = 14,6\text{ V}$ ) nach Abzug der Anregungsenergie des Atoms ( $10,15\text{ V}$ ) ebenfalls eine solche von  $4,4\text{ V}$ , allerdings mit geringerer Genauigkeit. Andererseits läßt sich das Wasserstoffmolekül auch photochemisch durch Lichtabsorption direkt zerlegen: bei  $\lambda 849,4$  ( $14,53\text{ V}$ ) setzt nämlich recht scharf die diesen Zerfall anzeigende kontinuierliche Absorption ein. Zieht man also wieder die Anregungsenergie  $10,15\text{ V}$  ab [Gleichung (55)], so erhält man in guter Übereinstimmung den Wert  $D_n = 4,38\text{ V} = 101\text{ kcal}$ . Ebenso erhält man aus dem Balmerbandenspektrum (Ziff. 37) wo der Zerfall ein 2-, 3-, 4-, 5- und 6-quantiges Atom liefert, aus den entsprechenden fünf Konvergenzstellen einen Durchschnittswert von  $4,4\text{ V}^1$ ). Da man ferner die Ionisierungsspannungen des Atoms ( $13,54\text{ V}$ ) und angenähert die des Moleküls ( $15,9 \pm 0,2\text{ V}$ ) kennt, so folgt nach Gleichung (56) für die Dissoziationsenergie des theoretisch besonders interessierenden  $\text{H}_2$ -Ions der Wert  $2,0\text{ V} = 46\text{ kcal}$ . Ein Bandenspektrum des Ions  $\text{H}_2^+$  ist bisher noch nicht festgestellt worden, doch wird vermutet, daß Teile des bekannten Viellinienspektrums vom  $\text{H}_2^+$  emittiert werden (s. Ziff. 37).

Wir haben in diesem allerdings ganz besonders günstig liegenden Fall somit neun sich gegenseitig kontrollierende Bestimmungen der Dissoziationsenergie, die diese nun mit einer Genauigkeit von rund  $1/2\%$  festlegen.

**47. Dissoziation der Halogene.** Ähnlich günstige Verhältnisse wie beim Wasserstoff findet man stets aber in all den Fällen, wo man die Zerlegung des Moleküls photochemisch durch Lichtabsorption direkt vornehmen kann, d. h. in praxi bei vielen Absorptionsspektren, z. B. bei den Elementen der ersten ( $\text{Na}_2$ ,  $\text{K}_2$  und  $\text{NaK}$ ), sechsten ( $\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{Se}_2$ ,  $\text{Te}_2$ ) und siebenten Gruppe ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ) des periodischen Systems. Besonders die Gruppe der Halogene zeichnet sich durch charakteristische Bandenspektren aus, in denen die Bandenzüge des angeregten Zustandes durch ihre Länge auffallen, so daß sie fast bis unmittelbar an die Konvergenzstelle heran verfolgt werden können und diese selbst auch noch aus dem Beginn der kontinuierlichen Absorption festgestellt werden kann<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> W. FINKELNBURG u. R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 198. 1929.

<sup>2)</sup> R. MECKE, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 104. 1923; besonders H. KUHN, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 77. 1927.

Bei Chlor liegt sie bei  $\lambda$  4785, beim Brom bei  $\lambda$  5107 und beim Jod bei  $\lambda$  4995. Die Konvergenzstellen des Grundzustandes lassen sich hier wegen der Kürze der beobachteten Bandenzüge schwer festlegen, nur beim Jod, wo mit Hilfe des Resonanzspektrums (Fluoreszenz) etwa 27 Glieder des Bandenzuges erzeugt werden konnten, ist eine halbwegs gesicherte, allerdings auch hier noch ziemlich weitgehende Extrapolation (von  $n'' = 27$  auf  $n'' = 112$ ) möglich. Die Konvergenzstelle dürfte etwa  $13500 \text{ cm}^{-1}$  ( $1,67 \text{ V}$ ) unterhalb der Nullstelle  $n', n'' = 0,0 = 15600$  zu suchen sein, ist also von der des Endzustandes ca.  $20050 - 13500 = 6550 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,8 \pm 0,2 \text{ V}$ ) entfernt. Dies entspricht aber innerhalb der Fehlergrenzen der Anregungsenergie des Jodatoms vom tiefsten  ${}^2P_2$ -Zustande zum nächsthöheren (metastabilen)  ${}^2P_1$ -Term. (Andere Anregungsenergien von dieser Größenordnung liegen beim Jod überhaupt nicht vor.) Man kann also beim Jod und auch bei anderen Halogenen wieder annehmen, daß das Molekül im Normalzustand in zwei normale Atome zerfällt, im angeregten jedoch in ein normales  ${}^2P_2$ -Atom und ein angeregtes  ${}^2P_1$ -Atom. Damit sind die Dissoziationsenergien festgelegt (s. Tabelle 20).

**48. Dissoziation der Sauerstoffgruppe.** Weniger günstig liegen die Verhältnisse in der sechsten Gruppe des periodischen Systems, am besten wohl noch beim Sauerstoff, dem auch das größte Interesse zukommt. Zwei Absorptionsspektren sind bekannt: die atmosphärischen Sauerstoffbanden im Roten und ein Absorptionsspektrum im Ultravioletten. Beim letzteren läßt sich wieder der Bandenzug des angeregten Zustandes fast unmittelbar bis zur Konvergenzstelle verfolgen, so daß die Extrapolation<sup>1)</sup> gering ist (von  $n' = 18$  als letzte, bei  $\lambda$  1756 gemessene Kante, bis  $n' = 21$ ), die kontinuierliche Absorption beginnt bei  $\lambda$  1751 ( $Z = 7,05 \pm 0,03 \text{ V} = 162 \text{ kcal}$ ). Ähnliche Werte liefert der Endzustand der atmosphärischen Banden ( $7,0 \text{ V}$ ) und der gemeinsame Grundzustand ( $6,7 \text{ V}$ ), obwohl in beiden Fällen die Extrapolation beträchtlich wird (von  $n'' = 4$  auf  $n'' = 51$  bzw. von  $n' = 17$  auf  $n' = 69$ ). Der tiefste Term des Sauerstoffatoms ist nun ein Triplett  ${}^3P_2$ -Term, bei dem die Niveauunterschiede jedoch nur einige Hundertstel Volt betragen ( $0,01$  bzw.  $0,02 \text{ V}$ ), so daß sie sich hier dem Nachweis entziehen. Wir haben also wahrscheinlich wieder einen Zerfall in normale Atome beim Grundzustand des Moleküls und in (metastabile)  ${}^3P_2$ -Atome bei den Anregungszuständen, eine andere Möglichkeit besteht hier nicht, da der nächsthöhere Term des Sauerstoffatoms bereits  $9,1 \text{ V}$  Anregungsenergie erfordern würde. Bei den anderen Elementen<sup>2)</sup>  $\text{S}_2$ ,  $\text{Se}_2$  und  $\text{Te}_2$  liegen die Verhältnisse analog, jedoch weniger günstig, da sich die Konvergenzstellen nicht so genau festlegen lassen. Es kommt ferner die Schwierigkeit hinzu, daß man bei Se und Te noch nicht die untersten Anregungsstufen der Atome kennt, dieselben müssen vielmehr mit Hilfe der entsprechenden Daten von O und S abgeschätzt werden. Die Werte sind in der Tabelle 20 mitgeteilt.

**49. Dissoziation der Alkalien.** Bei den Alkalimetallen, die in Dampfform teilweise auch zweiatomig auftreten, sind Absorptionsspektren von  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{K}_2$  und sogar von NaK festgestellt und näher untersucht worden. Für die Dissoziationsenergien konnten allerdings bisher<sup>3)</sup> nur beim  $\text{Na}_2$  sichere Zahlenangaben gewonnen werden. Das Diagramm (Abb. 28) erläutert die hier vorliegenden Verhältnisse, die denen des Wasserstoffs vollkommen analog sind. Es sind auch hier zwei Absorptionsspektren vorhanden, ein „grünes“ und ein „rotes“. Die Konvergenzstelle des Grundzustandes liegt  $1,0 \text{ V}$  über dem Nullniveau, die Konvergenzstellen der beiden Anregungsstufen fallen wieder

<sup>1)</sup> S. W. LEIFSON, *Astrophys. Journ.* Bd. 63, S. 73. 1926.

<sup>2)</sup> B. ROSEN, *ZS. f. Phys.* Bd. 43, S. 69. 1927.

<sup>3)</sup> P. W. LOOMIS, *Phys. Rev.* Bd. 31, S. 323. 1928.

innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen, dabei ist der Bandenzug des grünen Systems  $4850 \text{ cm}^{-1}$  (0,6 V) lang, der des roten hingegen  $101\,000 \text{ cm}^{-1}$  (1,25 V).

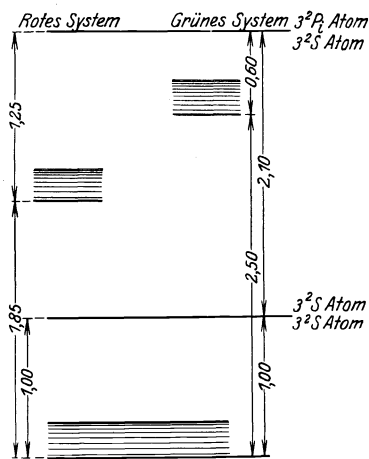


Abb. 28. Zerfall von  $\text{Na}_2$ .

1  $^2\text{S}$ - und 2  $^2\text{P}_i$ -Termen bei H und Na, den  $^2\text{P}_i$ -Termen bei den Halogenen, und dem  $^3\text{P}_i$ -Triplet des Sauerstoffatoms.

**50. Bestimmung der Dissoziation nach der Methode von BIRGE und SPONER<sup>1)</sup> durch Extrapolation.** In vielen Fällen, insbesondere bei den Emissionsspektren, lassen sich nun die Bandenzüge nicht soweit verfolgen, daß die Konvergenzstelle schon im Spektrum selbst in Erscheinung tritt. Man ist dann auf die mehr oder weniger starke, in den obigen Beispielen bereits wiederholt angewandte Extrapolation der Serienformel  $an - bn^2$  angewiesen. Wie BIRGE und SPONER aber gezeigt haben, führt in vielen Fällen diese vielleicht etwas unsicher anmutende Extrapolation einer zweikonstantigen Formel schon auf Werte, die oft innerhalb einiger 0,1 Volt genau sind. Es rührt dies daher, daß in erster Näherung bei der Extrapolation die Einflüsse der höheren Glieder der Serienformel sich gegenseitig aufheben. Man kann also in der Tat mit der Formel  $\nu_K = \nu_m \pm \frac{a^2}{4b}$  gut rechnen<sup>2)</sup>, wenn man auch bemüht sein wird, durch bessere Ausgleichung der gemessenen Werte die höheren Serienglieder mit zu berücksichtigen. Manchmal ist es auch vorteilhaft, das ganze Problem graphisch zu lösen. Man trägt dann die gemessenen Frequenzdifferenzen als Funktion der Quantenzahl  $n$  auf und verlängert die Kurve bis zum Schnittpunkt mit der  $n$ -Achse. Der Inhalt der Fläche, die von den beiden Ordinatenachsen und der Kurve begrenzt wird, ergibt dann direkt die Zerfallsenergie, d. h. die Länge des entsprechenden Bandenzuges. Nur einige Beispiele seien hierfür gebracht, wegen der Serien sei auf Tabelle 11 bis 15 verwiesen. Beim Stickstoff liefert die Extrapolation des ultravioletten Spektrums, das den Grundzustand des Moleküls enthält, für diesen den Wert 11,7 V, die der ersten positiven Gruppe den Wert 11,9 V, andererseits hatte H. SPONER<sup>3)</sup> aus dem Spektrum des nachleuchtenden Stickstoffs (s. unten) und seiner gemessenen Anregungsspannung auf 11,4 V geschlossen. Ferner kann man auch das ionisierte Molekül hier zu Hilfe nehmen. Man erhält für dieses den

<sup>1)</sup> R. P. BIRGE u. H. SPONER, Phys. Rev. Bd. 28, S. 259. 1926.

<sup>2)</sup> Das Maximum von  $n$  ist gegeben durch  $\frac{d\nu}{dn} = a - 2bn = 0$ . Dies in  $\nu = \nu_m \pm (an - bn^2)$  eingesetzt, liefert den angegebenen Wert.

<sup>3)</sup> H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 622. 1925.

Der Abstand der Konvergenzstellen des End- und Anfangszustandes entspricht aber genau der Frequenz der  $D$ -Linien des Na-Atoms  $\lambda 5890/96$ , wir schließen also wie früher auf einen Zerfall des Grundzustandes in zwei normale Atome, des angeregten aber in ein normales und in  $^2\text{P}_i$ -Atome, wahrscheinlich liegt bei dem einen System ein  $^2\text{P}_1$ , beim anderen ein  $^2\text{P}_2$ -Atom vor, da diese Energiedifferenz bei der Extrapolation nicht festgestellt werden kann. Die Dissoziationsenergie des Na-Moleküls ist also  $1,0 \text{ V} = 23 \text{ kcal}$ .

Bei den obigen Beispielen ist besonders bemerkenswert, daß erwartungsgemäß gerade nur diejenigen Absorptionsspektren beobachtet werden, die mit den tiefsten Termen des betr. Atoms verknüpft sind, nämlich mit den

allerdings etwas unsicheren Wert 9,5 V als Dissoziationsspannung. Mit Hilfe der gemessenen Ionisierungsspannungen des Moleküls (16,5 V) und des Atoms (14,5 V) berechnet sich dann nach Gleichung (56) für das neutrale Molekül der Wert 11,5 V. Im Mittel kann man also auf eine Energie von 11,6 V = 268 kcal schließen, die erforderlich ist, um das Stickstoffmolekül in seine Atome zu zerlegen<sup>1)</sup>. Eine gewisse Kontrolle hat man für diesen Wert noch durch das Spektrum des Stickoxyds. Dieses liefert durch eine allerdings etwas unsichere Extrapolation für den Grundzustand des NO-Moleküls eine Dissoziationsenergie von 7,9 V = 182 kcal. Aus der Wärmetönung der Reaktion  $N_2 + O_2 = 2 NO - 43,1$  kcal kann man dann die Dissoziationsenergie des Stickstoffs ausrechnen, da die des Sauerstoffs bereits bekannt ist. Man erhält so  $2 \times 182 + 43 - 162 = 246$  kcal, einen Wert, der nur durch die Unsicherheit der Extrapolation bei NO etwas zu niedrig ausfällt.

Beim Kohlenoxyd, als letztes Beispiel dieser Gattung, erhält man für den Grundzustand den Wert 11,2 V = 255 kcal. Auch hier ist eine Nachprüfung mit Hilfe der Reaktion  $C_{\text{fest}} + \frac{1}{2} O_2 = CO + O$  möglich, wenn man für die Sublimationswärme S des Kohlenstoffs den von KOHN und GUCKEL<sup>2)</sup> mitgeteilten Wert 141 Kcal verwendet. Man kann dann das folgende Gleichungstripel aufstellen

1. Sublimation des Kohlenstoffs:  $C_{\text{fest}} + S_C = C_{\text{gas}}$ ,
2. Dissoziation des Sauerstoffs:  $\frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} D_O = O$ ,
3. Dissoziation des Kohlenoxydes:  $CO + D_{CO} = C_{\text{gas}} + O$ ,

Bildung von CO aus  $C_{\text{fest}}$  und  $O_2$ :  $C_{\text{fest}} + \frac{1}{2} O_2 = CO + \text{Wärmetönung}$ .

Es ist also  $D_{CO} = \frac{1}{2} D_O + S_C + \text{Wärmetönung} = 81 + 141 + 27 = 249$  kcal.

**51. Dissoziationsenergien von polaren Molekülen.** Die obige Methode der Bestimmung von Dissoziationsenergien aus Bandenkonvergenzstellen, die durch Extrapolation ermittelt worden sind, ist aber nur anwendbar auf homöopolare Verbindungen, d. h. auf Verbindungen, die beim Zerfall im Normalzustand (siehe unten) keine Ionen liefern. Bei den Versuchen, auch bei polarer Bindung Dissoziationsenergien optisch zu ermitteln, hat sich nun zunächst herausgestellt, daß die Anzahl wirklich echt polar gebundener Moleküle in Gasform (Spektra werden ja in diesen Fällen nur an gasförmigen Molekülen beobachtet) anscheinend doch kleiner ist als man früher annahm, daß man vielleicht gar nicht einmal so scharf zwischen polarer und unpolarer Bindung unterscheiden kann. So dürfen wir z. B. bei den Halogenwasserstoffen in Gasform auch auf Grund anderer Kriterien (z. B. Molrefraktion) auf unpolare Bindung schließen<sup>3)</sup>, obwohl sie bei der Lösung sofort in Ionen zerfallen. Es ergibt sich denn auch bei der Berechnung der Dissoziationsenergie aus der langwelligen Grenze des kontinuierlichen Absorptionsspektrums von HJ [ $\lambda$  3200<sup>4)</sup>] nach Abzug der Anregungsenergie des entstehenden Jodatoms (0,91 V) ein Wert  $D = 67$  kcal, der mit dem aus  $D$  für  $H_2$  und  $J_2$  und der Wärmetönung ermittelten gut übereinstimmt. Auch die sehr rohe Extrapolation der ultraroten Absorptionsbanden von HCl liefert einen noch brauchbaren Wert, nämlich 111 kcal gegenüber dem berechneten von

<sup>1)</sup> Neuere Arbeiten (R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 32, S. 761. 1928) scheinen jedoch auf einen Wert von 9,5 V hinzuweisen, da die Anregungsenergien nicht richtig gedeutet waren.

<sup>2)</sup> H. KOHN u. M. GUCKEL, Naturw. Bd. 12, S. 139. 1924.

<sup>3)</sup> V. KONDRATJEN, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 583. 1928; R. SAMUEL, ebenda, Bd. 49, S. 95. 1928.

<sup>4)</sup> A. COEHN u. K. STUCKARDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 91, S. 722. 1916; K. F. BONHOEFFER u. W. STEINER, ebenda Bd. 122, S. 287. 1926.

101 kcal. Ebenso haben KUHN und FRANCK<sup>1)</sup> die unpolare Bindung von den Silberhalogeniden wahrscheinlich gemacht und wieder nach der Konvergenzstellenmethode die Dissoziationsenergien bestimmt. Bei den polar gebundenen Alkalihalogeniden hingegen scheinen die Verhältnisse nach FRANCK, KUHN und ROLLEFSON<sup>2)</sup> so zu liegen, daß zwar die Zerlegung im Grundzustande Ionen liefert, daß aber auch die photochemische Zerlegung durch Lichtabsorption möglich ist, und zwar soll dann bei Anregung des Moleküls der Zerfall im Gegensatz zu den unpolaren Molekülen zwei neutrale, aber normale Atome liefern, da eben die Anregung der Übergang des Elektrons von dem einen Partner zum anderen bewirken soll. Es sind hier nämlich kontinuierliche Absorptionsspektren bekannt geworden, bei höheren Temperaturen außerdem noch diffuse Bandenzüge auf der langwelligen Seite, dabei treten in der Regel zwei Absorptionsgebiete auf, die langwellige Grenze des einen soll dem Zerfall in zwei normale Atome entsprechen, die des anderen in ein normales Alkaliatom und ein angeregtes ( $^2P_1$ ) Halogenatom. Bei den Chlorverbindungen lassen sich wegen der kleinen Energiedifferenz diese beiden Absorptionsgebiete nicht mehr trennen, bei den anderen Halogenen stimmen die Frequenzdifferenzen, wie zu erwarten, annähernd mit der Anregungsenergie des betr. Halogens überein. Die Grenzen lassen sich aber nur sehr roh festlegen. Zahlenwerte, die deshalb auch nur ungefähre Abschätzungen darstellen, s. Tabelle 20.

**52. Fluoreszenzmethode.** Bei der Fluoreszenzmethode nach TEREIN<sup>3)</sup> wird das betreffende Molekül mit Licht bestimmter Wellenlänge, d. h. bestimmter Energie, bestrahlt und es wird dann beobachtet, ob die dabei durch photochemische Zerlegung entstandenen Atome sich optisch durch Emission einer Spektrallinie kenntlich machen. Der Energiebetrag des langwelligsten Absorptionslichtes, das gerade noch einen derartigen Effekt hervorzurufen vermag, vermindert um die Energie der nach Zerfall des Moleküls emittierten Atomlinie, gibt dann offenbar die Dissoziationsenergie des Moleküls an. Die Konvergenzstelle wird hier also experimentell mit Hilfe eines empfindlichen Reagens (Fluoreszenzemission einer Spektrallinie) bestimmt. TEREIN untersuchte auf die Weise die Moleküle NaJ, CsJ, CuJ, TIJ, TlBr, TICl. Bei TIJ wurde z. B. festgestellt, daß die Thalliumlinie  $\lambda$  2776 (und  $\lambda$  5351, die mit  $\lambda$  2776 das gleiche Ausgangsniveau hat) gerade noch bei Absorption der Wellenlänge  $\lambda$  2080  $\pm$  20 emittiert wurde. Letztere entspricht aber einer Energie von 136 kcal/Mol, die Thalliumlinie einer solchen von 75 kcal, so daß die Dissoziationsenergie 136 — 75 = 61  $\pm$  1 kcal sein dürfte.

**53. Chemiluminiszenzmethode (HABER und ZISCH<sup>4)</sup>).** Hier verwendet man den umgekehrten Vorgang: die optische Ausnützung der freiwerdenden Verbindungswärme. Man läßt Atome sich zu Molekülen vereinigen und verwendet die dabei entstehende Energie zur optischen Anregung von Atomen oder Molekülen der Reaktionsteilnehmer oder eines zugesetzten Fremdgases. Die höchste dabei auftretende Anregungsstufe, kenntlich gemacht durch die Emission der entsprechenden Linien, ergibt dann die obere Grenze der Bindungs-, gleich Dissoziationsenergie. Die Methode sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt und auch nur an einem Beispiel erläutert, in dem die Emission eines Bandenspektrums eine Rolle spielt. Im Nachleuchten des aktiven Stickstoffs beobachtet man nämlich die erste

<sup>1)</sup> J. FRANCK u. H. KUHN, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 164. 1927; Bd. 44, S. 607. 1928.

<sup>2)</sup> J. FRANCK, H. KUHN u. G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 155. 1927; K. SOMMERMEYER, Naturwissensch. Bd. 16, S. 653. 1928.

<sup>3)</sup> A. TEREIN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 98. 1928; Bd. 44, S. 715. 1927; Bd. 49, S. 864. 1928; K. BULKOW u. A. TEREIN, ebenda, Bd. 49, S. 865. 1928.

<sup>4)</sup> F. HABER u. H. ZISCH, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 302. 1922. Weitere Literaturangabe bis 1927 s. H. SPONER, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften, Bd. VII, S. 75. 1927.

positive Stickstoffgruppe in einer ganz anormalen Intensitätsverteilung. Es tritt nämlich vorwiegend nur der Bandenzug auf, der der Anregungsstufe  $n' = 11$  entspricht. Nach Messungen von SPONER<sup>1)</sup> ist dies aber 11,4 Volt und sie schließt daraus, daß die bei der Vereinigung zweier Stickstoffatome freiwerdende Bildungsenergie gerade ausreicht, um diesen Bandenzug anzuregen und daß somit die Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls 11,4 Volt beträgt. Dieses Bestreben der Atome und Moleküle, ihre latente Energie restlos, d. h. ohne Überschuß an kinetischer Energie, auszunutzen, evtl. sie durch Stöße zweiter Art auf andere Atome und Moleküle zu übertragen und so bestimmte Atomlinien bzw. Bandenzüge bevorzugt anzuregen, findet man häufig. So wird z. B. auch aus demselben Grunde durch Argonzusatz der Bandenzug  $n' = 3$  des ultravioletten Wasserstoffspektrums bevorzugt angeregt. Die Schwierigkeit, diese Methode auf die Bestimmung von Dissoziationsenergien praktisch anzuwenden, besteht nur darin, daß die Primärreaktion häufig durch sekundäre Folgereaktionen, die die Verhältnisse unübersichtlich machen, verdeckt wird.

**54. Dissoziation durch Rotation.** Eine andere Möglichkeit, ein Molekül zu zerlegen, besteht darin, die Rotationsenergie so stark zu steigern, bis die Zentrifugalkräfte überwiegen und das Molekül auseinandersprennen. Mehrere Beispiele können nun mitgeteilt werden, daß schon bei relativ kleiner Rotationsenergie das Molekül instabil werden kann. Dies zeigt sich spektroskopisch darin, daß innerhalb einer Bande, deren einzelne Linien ja die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten des Moleküls repräsentieren, von einer bestimmten Linie an die Intensität der Serie plötzlich stark abnimmt, die Linien selbst sehr unscharf werden und schließlich ganz verschwinden. So hört z. B. beim HgH-Molekül die Serie schon mit  $m = 31$  auf (was einer Rotationsenergie von rund  $5000 \text{ cm}^{-1}$  entspricht), bei AlH mit etwa  $m = 23$  (Energie  $3400 \text{ cm}^{-1}$ ), und beim anscheinend sehr instabilen CaH-Molekül bricht die Serie sogar schon bei  $m = 11$  (Energie  $540 \text{ cm}^{-1}$ ) ab. Wie LUDLOFF<sup>2)</sup> gezeigt hat, ist die Bedingung für diese Unstabilität der Rotation das Verschwinden des zweiten Differenzenquotienten der Rotationsenergie, d. h.  $\frac{\Delta^2 F(m)}{\Delta m^2} = 0$ .

Es dürfte aber nun nicht ohne weiteres zugänglich sein, diese Grenzenergie der Rotation direkt mit der Dissoziationsenergie zu identifizieren, da wir heute über den dabei stattfindenden Trennungsmechanismus noch nichts aussagen können, ja sogar annehmen müssen, daß die Atome des Moleküls infolge der Zentrifugalkraft mit einem Überschuß an kinetischer Energie auseinanderfliegen. Nach dieser Annahme wäre dann die wirkliche Dissoziationsenergie kleiner. Der einzige Fall, bei dem dies bis heute nachgeprüft werden kann, ist der des HgH-Moleküls. Es zeigt sich hier, daß die nach der obigen Konvergenzstellenmethode bestimmte Dissoziationsenergie ziemlich genau  $2990 \text{ cm}^{-1} = 0,37 \text{ Volt}$  beträgt, also in der Tat erheblich kleiner ist als die maximale Rotationsenergie ( $5000 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei den beiden anderen obenerwähnten Molekülen fehlen leider noch die Daten für die Bestimmung der Dissoziation aus der Kernschwingung.

**55. Prädissoziation.** Obige Erscheinung des Unscharfwerdens von Rotationslinien dürfte nahe verwandt sein mit einer ganz ähnlichen, die von HENRI<sup>3)</sup> an einer großen Anzahl von Spektren — in der Mehrzahl solcher mehratomiger Moleküle — beobachtet und für den von ihm der Ausdruck „Prädissoziation“ der Molekel geprägt worden ist. Untersucht er nämlich die

1) H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 622. 1925.

2) H. LUDLOFF, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 528. 1926.

3) V. HENRI, Structure des molécules, Paris 1925, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 774. 1928, vgl. auch K. F. BONHOEFFER u. L. FARKERS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 134, S. 337. 1927.

Struktur einer Reihe von Banden desselben Elektronensprunges aber mit steigendem Schwingungszustande, so findet er, daß von einer gewissen Grenze ab die Banden verschwommen und kontinuierlich werden, die Feinstruktur der Rotation verschwindet und schließlich nur noch die Kernschwingung gequantelt ist. In gewissen Fällen, wie z. B.  $S_2$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ , soll der Übergang vom Spektrum mit Rotationsquantelung zum Spektrum mit kontinuierlichen Banden ganz plötzlich sein, so daß die Grenze sich bis auf einige Zehntel Ångström bestimmen läßt. Die Zahl der sukzessiven Schwingungszustände mit gequantelter Rotation,

Tabelle 21. Prädissoziation von Molekülen.

Molekül	Schwingungsfrequenz $\alpha$	Schwingungsstufen		Prädissoziationsgrenze
		stabil $n$	unstabil $n'$	
Schwefel $S_2$	924	14	8	$\lambda$ 2794 Å.-E.
Schwefeldioxyd $SO_2$	220	22	9	2800
Formaldehyd $H_2CO$	1190	8	6	2700
Phosgen $Cl_2CO$	457	9	7	2700
Methylamin $CH_3NH_2$	280	3	14	2450
Benzol $C_6H_6$	920	10	1	2200
<i>p</i> -Chinon $O_2C_6H_4$	1110	4	3	4420
Pyridin $NC_5H_5$	480	4	2	2750

welche ein Molekül besitzt, bevor dieser Prädissoziationszustand eintritt, ist dabei je nach dem Körper sehr verschieden. Die Untersuchungen der Eigenschaften der Moleküle in diesem Prädissoziationszustand hat ferner gezeigt, daß sie chemisch reaktionsfähig werden, daß die Fluoreszenz sehr schwach bleibt, wenn sie mit den betr. Strahlen angeregt werden soll, und daß schließlich die Schwingungsfrequenz der Atome kleiner, der Kernabstand also größer wird, alles Anzeichen, die wohl für einen Übergang zu einem unstabileren Molekül sprechen. Was aber hinter dieser ganzen Erscheinung steckt, dürfte noch nicht recht klar sein. Ich lasse im Auszug eine von HENRI mitgeteilte Tabelle folgen. Mit der Theorie dieser Erscheinung beschäftigt sich ganz neuerdings auch DE L. KRONIG<sup>1)</sup> und kommt zu dem Resultat, daß unter günstigen Umständen das Molekül mit erheblicher Wahrscheinlichkeit innerhalb einer Zeit von der Größenordnung der Rotationsperiode zerfallen kann. Dann wird die Rotation aber nicht mehr quantisiert sein, wohl aber noch die 10 bis 100mal schnellere Kernschwingung, so daß diese wohl noch als Bande zu erkennen ist, die Rotationslinien der Banden aber zu einem kontinuierlichen Spektrum zusammengefließen sind.

**56. Dissoziationsenergien homologer Verbindungen.** Bei homologen Verbindungen kann man ferner noch annehmen, daß die Dissoziationsenergien sich angenähert wie die quasielastischen Bindungskräfte verhalten. Man kann sie demzufolge aus der Größe der beobachteten Kernschwingung nach der Formel  $\nu^2 \cdot \mu = \text{konst.}$  ( $\mu$  reduzierte Masse s. Ziff. 5) abschätzen, eine Formel, die sich bei vielen Verbindungen (Halogene und Halogenverbindungen) als recht brauchbar erwiesen hat.

**57. Zusammenfassung, Abspaltungsenergien von Atomgruppen.** Aus dem hier vorliegenden Material an optisch bestimmten Dissoziationsenergien ist man jetzt in der Lage, die Dissoziations- und Abspaltungsenergien einer Reihe anderer Verbindungen aus ihren kalorimetrisch bestimmten Wärmetönungen zu berechnen, so z. B. die Zersetzungsenergien einiger einfacher Wasserstoffverbindungen (Tabelle 22) oder die Sauerstoffabspaltungsenergien verschiedener Oxydationsstufen (Tabelle 23). Auch für sehr viele organische Verbindungen lassen

<sup>1)</sup> R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 347. 1928.



sich leicht die Dissoziationsenergien aus den kalorimetrisch gemessenen Verbrennungswärmen  $Q$  berechnen. Es ist ja bekannt, daß die Verbrennung des festen Kohlenstoffs (Diamant) zu Kohlensäure runo 94 kcal erfordert, die des Wasserstoffs zu Wasser 34,5, auf die atomaren Größen C und H bezogen also  $141 + 94 = 235$  kcal bzw.  $50 + 34,5 = 84,5$  kcal. Be-

steht z. B. eine Kohlenwasserstoffverbindung aus  $x$  Atomen Kohlenstoff und aus  $y$  Atomen Wasserstoff, so ist die Dissoziationsenergie des Mole-

Tabelle 22. Dissoziationsenergien.

2 Atome		3 Atome		4—6 Atome	
HF	185 kcal	H <sub>2</sub> O	240 kcal	NH <sub>3</sub>	294 kcal
HCl	101	H <sub>2</sub> S	175	CH <sub>4</sub>	362
HBr	86	H <sub>2</sub> Se	145	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	464
HJ	68	H <sub>2</sub> Te	(130)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	329

küls  $D = 235x + 84,5y - Q$ . Nun sind aber bei vielen derartigen Verbindungen die Dissoziationsenergien komplizierterer Moleküle rein additiv aus den Abspaltungsarbeiten der einzelnen Atome zusammengesetzt, die Trennungsarbeit jeder Bindung ist also weitgehend unabhängig von der ihrer Nachbarbindungen. So steigt z. B. in den aliphatischen Kohlenstoffreihen die Bindungsenergie durch Anlagerung einer

CH<sub>2</sub>-Gruppe jedesmal um 247 kcal an. Bei je einer derartigen Anlagerung kommen aber eine C—C- und

zwei C—H-Bindungen neu hinzu, so daß man in Verbindung mit den Werten von  $D$  für CH<sub>4</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> usw. die Bindungsenergien von C—H und C—C berechnen kann. Analog kann auch aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> die Trennungsenergien der doppelten (C=C), dreifachen (C≡C) und zyklischen C-Bindung berechnet werden (Tabelle 24). Ferner findet man, daß die Bindungsenergie des

Tabelle 23. Trennungsenergien des Sauerstoffs.

O + O = O <sub>2</sub> + 162 kcal	O <sub>2</sub> + O = O <sub>3</sub> + 47 kcal
N + O = NO + 194	NO + O = NO <sub>2</sub> + 98
C + O = CO + 248	CO + O = CO <sub>2</sub> + 148

Tabelle 24. Bindungsenergien.

C—H	90,5 kcal	C > O (Äther)	171 kcal
C—C (aliphatisch)	66	=C=O (Aldehyde)	171
C—C (aromatisch)	98	C=O (Kohlenoxyd)	248
C=C	102	—C≡N (Cyan)	206
C≡C	148		

Sauerstoffs an zwei als auch an ein Kohlenstoffatom (doppelte Bindung) jedesmal rund 171 kcal beträgt, während das Kohlenoxydmolekül (zweiwertiger Kohlenstoff) hierzu ja 248 kcal erforderte. Diese wenigen Beispiele müssen hier genügen.

## H. Spektroskopischer Isotopennachweis<sup>1)</sup>.

**58. Allgemeines.** Bald nach der Entdeckung der allgemeinen Isotopie der Elemente durch ASTON lag der Gedanke nur zu nahe, diese auch spektroskopisch nachzuweisen. Man suchte nun nach diesem Effekt zuerst bei den Linienspektren, also bei Spektren, die auf leuchtende Atome zurückzuführen sind, jedoch mit keinerlei sicherem Erfolg. Es waren dies Versuche beim isotope Blei, das aus radioaktiven Zerfallsprodukten isoliert worden war, später dann auch beim

<sup>1)</sup> Kurze Berichte s. G. JOOS, Phys. ZS. Bd. 26, S. 358. 1925. R. MECKE u. M. GUILLERY, ebenda, Bd. 28, S. 471. 1927; R. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 25, S. 119. 1925.

Hg und Cl. Erst neuerdings scheint beim leichtesten Isotop, das wir kennen, beim Li nach SCHÜLER und WURM<sup>1)</sup> ein bisher noch nicht beobachteter schwacher Begleiter der roten Linie  $\lambda$  6708 als Isotopenlinie deutbar zu sein. In der Tat ist nun für den Isotopennachweis ein Atomspektrum denkbar ungeeignet. Seine Entstehung ja nur der Bewegung von Elektronen im Atome verdankend vermag es wohl leicht Auskunft über die chemischen Eigenschaften der Atome zu geben, aber nicht über die Größe der Atommasse selbst. Allerdings verlangt auch die BOHRsche Theorie des Wasserstoffatoms infolge der „Mibewegung des Kernes“ eine Abhängigkeit der Rydbergkonstanten von der Masse, und zwar im Verhältnis der Elektronenmasse zur Atommasse  $m/M$ . Die Anwendbarkeit dieser Theorie auch auf Mehrelektronensysteme vorausgesetzt müßte sich beim obenerwähnten Lithiumatom für die rote Linie  $\lambda$  6708 ein Wellenlängenunterschied von nur 0,086 Å.-E. ergeben, der damit schon bei diesem leichten Isotop an die Grenze der Meßbarkeit rückt. Weit größere Aussicht auf Erfolg hatten jedoch die Bandenspektren, bei denen in der Tat in einer ganzen Reihe von Fällen der Nachweis der Isotopie jetzt sicher gebracht werden konnte. Beim Molekül kommt ja zu der Elektronenbewegung noch eine Rotation der Atome um ihren gemeinsamen Schwerpunkt und eine Schwingung der Kerne um ihre Ruhelage hinzu. In beiden Fällen bewegen sich also die schweren Massen der Kerne und so sind denn auch zwei derartige „Isotopieeffekte“ zu erwarten: ein Rotationseffekt, beobachtbar an den einzelnen Linien einer Bande, und ein Kernschwingungseffekt, beobachtbar an den einzelnen Banden eines Bandensystems. Diese Tatsache erkannten fast gleichzeitig HAAS<sup>2)</sup>, LOOMIS<sup>3)</sup> und KRATZER<sup>4)</sup>. Wenn auch gegenüber dem Massenspektrographen von ASTON bei den Bandenspektren der „Analyseingang“ etwas langwieriger sein dürfte, so erfüllt die spektroskopische Methode doch zwei ganz wesentliche Forderungen des Isotopennachweises, nämlich die einer Trennung von Gemischen verschieden schwerer, chemisch jedoch identischer Elemente und die der Atomgewichtsbestimmung mit einer Genauigkeit, die in einigen Fällen 1 pro mille mit Sicherheit erreicht. Die Hoffnung, nach der spektroskopischen Methode Isotopen nachzuweisen, die der Massenspektrograph bisher nicht hat erfassen können, hat sich allerdings vorläufig noch nicht erfüllt.

**59. Rotationseffekt.** Betrachtet man zuerst nur den ersten Effekt, der durch Rotation der Kerne hervorgerufen wird, und beschränkt sich dabei auf zweiatomige Moleküle (was aber keineswegs die Allgemeingültigkeit der folgenden Formeln beeinträchtigt), so war ja die Rotationsenergie eines derartigen, nur aus zwei Massenkernen bestehenden Moleküls bestimmt durch sein Trägheitsmoment

$$J \text{ zu } v_r = \frac{h}{8\pi^2 J} m(m+1) \text{ und seine Umlaufgeschwindigkeit entsprechend zu } \omega = \frac{hm}{2\pi J}.$$

Da nun der Kernabstand lediglich durch die Elektronenanordnung bedingt, somit also von der Kernmasse unabhängig ist, so muß bei Isotopen mit gleicher Elektronenanordnung das schwerere stets langsamer rotieren als das leichtere. Um die dadurch bedingte Linienaufspaltung berechnen zu können, soll von der vereinfachten Annahme ausgegangen werden, daß das eine Atom nur zwei Isotope besitzt mit den beiden Massen  $\mu_1$  und  $\mu_1 + \Delta$ , das andere aber einfach ist; bedeutet dann ferner  $M = \mu_1 + \Delta + \mu_2$  das größere Molekulargewicht der

<sup>1)</sup> H. SCHÜLER u. K. WURM, Naturwissensch. Bd. 15, S. 971. 1927.

<sup>2)</sup> A. HAAS, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 68. 1921.

<sup>3)</sup> F. W. LOOMIS, Astrophys. Journ. Bd. 52, S. 248. 1920.

<sup>4)</sup> A. KRATZER, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 460. 1920.

Verbindung, so ist der Energieunterschied der beiden Molekülarten hervorgerufen durch verschieden schnelle Rotation, gegeben durch<sup>1)</sup>

$$\Delta W = \frac{m^2 \hbar^2}{8\pi^2 \nu^2} \left( \frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_1 + \Delta} \right) = \frac{\Delta}{M} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot W_{\text{rot}}. \quad (57)$$

Dem BOHRschen Ansatz zufolge, wonach jede Spektrallinie durch die Differenz zweier solcher Energien dargestellt wird, muß also bei vorhandener Isotopie, die Linie eine Aufspaltung aufweisen vom Betrage

$$\Delta \nu = \left( \frac{\Delta}{M} \frac{\mu_2}{\mu_1} \right) \left( \frac{W'_{\text{rot}} - W''_{\text{rot}}}{h} \right) = \delta \cdot \nu_{\text{rot}} \quad \left[ \delta = \frac{\Delta}{M} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \right], \quad (58)$$

wo  $\nu_{\text{rot}}$  obiger Gleichung eine sehr anschauliche Bedeutung hat, es stellt nämlich die Entfernung der betreffenden Spektrallinie von der Nullstelle  $m = 0$  dar (Abb. 29). Die Aufspaltung wächst also direkt proportional dieser Entfernung, und daraus folgt, daß in dem zur Kante hinlaufenden und dann wieder umkeh-

renden Zweig die Aufspaltung noch einmal verschwindet, sobald dieser Zweig die Nullstelle zum zweiten Male passiert, mit andern Worten, die Linienaufspaltung, hervorgerufen durch Isotopie, ist symmetrisch zur Nullstelle und unterscheidet sich dadurch sehr wesentlich von der ganz ähnlichen Linienaufspaltung, die proportional der Laufzahl  $m$  ist und hervorgerufen wird durch eine Wechselwirkung der Rotation mit der Elektronenbewegung (s. Ziff. 21). Da sich nun die Linien einer Bande oft bis zu 100 Å.-E. von der Nullstelle entfernt verfolgen lassen,  $\delta$  etwa von der Größenordnung

0,01 ist (s. Tabelle 27), so können die Aufspaltungen bis zu einigen Ångströmeinheiten anwachsen. Man merke sich dabei, daß, von der Nullstelle aus gerechnet, auf der Seite der langen Wellen das schwerere Isotop stets die kurzwelligere Komponente des Dubletts hervorruft, auf der Seite der kurzen Wellen hingegen die langwelligere Komponente. Die Linie des schwereren Isotops liegt also stets zur Nullstelle hin.

**60. Kernschwingungseffekt.** Weit günstiger noch in bezug auf Größe der Aufspaltung gestaltet sich nun der Nachweis des zweiten Effektes, desjenigen der Kernschwingung. Die Schwingungsenergie war bekanntlich gegeben durch

$$\frac{W_s}{h} = an - bn^2$$

oder, wenn  $f_a$  und  $f_b$  die von der Kernmasse unabhängigen Bestandteile der Schwingungskonstanten  $a$  und  $b$  bedeuten, durch

$$W_s = \frac{f_a}{\sqrt{\mu}} n - \frac{f_b}{\mu} n^2,$$

der Energieunterschied der beiden Isotopenverbindungen ist also hier<sup>1)</sup>

$$\Delta W_s = f_a \cdot n \left[ \frac{1}{\sqrt{\mu}} - \frac{1}{\sqrt{\mu'}} \right] - f_b n^2 \left[ \frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_1 + \Delta} \right]. \quad (60)$$

<sup>1)</sup> Es sei  $\frac{1}{\mu'} = \frac{1}{\mu_1 + \Delta} + \frac{1}{\mu_2}$ .

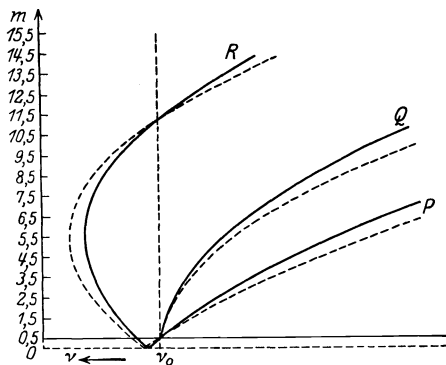


Abb. 29. Rotationseffekt der Isotopie.

Berücksichtigt man aber, daß der Massenunterschied  $\Delta$  der Isotopen gegenüber dem Atomgewicht  $\mu_1$  meistens sehr klein ist, so kann man den Wurzelausdruck  $\sqrt{\frac{1}{\mu'}}$  in eine Reihe entwickeln  $\left[ \sqrt{\frac{1}{\mu'}} = \sqrt{\frac{1}{\mu}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta \right) \right]$  und erhält dann ganz analog zu der Gleichung (58) die Aufspaltung

$$\Delta \nu_s = \frac{1}{2} \frac{\Delta}{M} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} [(a' n' - 2 b' n'^2) - (a'' n'' - 2 b'' n''^2)] \tag{61}$$

oder einfacher mit den gleichen Abkürzungen wie in Gleichung (58)

$$\Delta \nu_s = \frac{1}{2} \delta \nu_s. \tag{61a}$$

Sieht man nun von dem weniger ins Gewicht fallenden Faktor 2 vor  $b n^2$  ab, so hat  $\nu_s$  wieder die Bedeutung des Abstandes von der Nullstelle der Schwingung  $n', n'' = 0,0$ , d. h. jede Bande  $n', n''$  spaltet in eine Doppelbande auf, deren Abstand in erster Näherung proportional dieser Entfernung ist. Diese Aufspaltung wäre allerdings an und für sich nur halb so groß wie der Rotations-effekt in den Bandenlinien. Da sich aber die Banden eines Bandensystems über einen weit größeren Wellenlängenbereich erstrecken können (ca. 1000 Å.-E.), so kann diese Aufspaltung doch namhaftere Beträge annehmen als die erstere und dadurch selbst mit kleinen Spektralapparaten leicht nachweisbar werden.

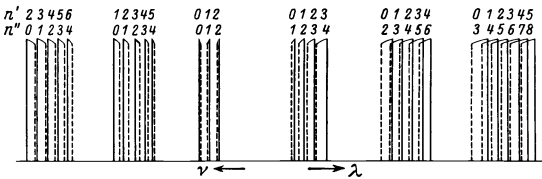


Abb. 30. Schwingungseffekt der Isotopie.

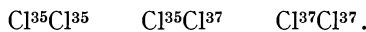
Auch hier liegt die Bande des schwereren Isotops immer zur Nullstelle hin, ist also wieder kurzwelliger auf der langwelligen Seite und langwelliger auf der kurzwelligigen Seite (Abb. 30).

Vor der Besprechung der Einzelergebnisse seien noch einige Punkte hervorgehoben.

In der Regel überlagern sich selbstverständlich beide Effekte, dann ist aber die Gesamtaufspaltung gleich der Summe der Einzeleffekte<sup>1)</sup>, also

$$\Delta \nu = \delta \left( \frac{1}{2} \nu_s \pm \nu_{\text{rot}} \right). \tag{62}$$

Ferner ist leicht einzusehen, daß der Nachweis einer Isotopie um so leichter gelingen wird, je leichter die Isotopen sind und je größer ihre Massendifferenz ist. Das Begleitelement hingegen ist möglichst schwer zu wählen, um die Aufspaltung groß zu machen<sup>2)</sup>. Demzufolge sind Hydridverbindungen mit H als Begleitelement sehr wenig für eine Isotopenbestimmung geeignet. In den Fällen, wo derartige Bestimmungen versucht worden sind (CuH, MgH, HCl), lagen denn auch die beobachteten Aufspaltungen hart an der Auflösungsgrenze des Spektralapparates. Günstiger stellen sich schon die Oxyde und Nitride, am geeignetsten dürften aber wohl doch die Halogenverbindungen sein, insbesondere die Jodverbindungen, da Jod selbst ja isotopenfrei ist. Es sei schließlich noch erwähnt, daß bei Molekülen mit zwei gleichen Atomen schon in dem Falle von nur zwei Isotopen (z. B. beim Cl<sub>2</sub>) die Aufspaltung dreifach sein muß entsprechend den drei Molekülarten



<sup>1)</sup> Vorzeichen beachten!

<sup>2)</sup> Eine kleine Umformung von  $\delta$  läßt dies sofort erkennen:  $\delta = \frac{\Delta}{\mu_1} \left( \frac{1}{1 + \frac{\mu_1 + \Delta}{\mu_2}} \right)$ , für  $\mu_2$  sehr groß, ist  $\delta \approx \frac{\Delta}{\mu_1}$ .

**61. Spektroskopische Isotopenbestimmungen.**

1. H, He: Wasserstoff und Helium haben sich auch spektroskopisch als durchaus isotopenfrei erwiesen. Bei der Größe des hier zu erwartenden Effektes [Hydridverbindung:  $\delta \approx 1(!)$  He<sub>2</sub>:  $\delta = 0,12$ ] wäre er bei den zahlreichen genau untersuchten Hydridverbindungen und beim Heliumbandenspektrum kaum zu übersehen gewesen. Es hat sich aber nirgends eine Aufspaltung gezeigt, die als Isotopieeffekt hätte gedeutet werden können.

2. Li: Lithium ist das erste Element, das nach ASTON u. a. sicher Isotopen besitzt. Von ihm sind zwar zwei Bandenspektren bekannt, Li<sub>2</sub> und LiH, sie sind aber noch nicht soweit untersucht worden, daß ein Nachweis erbracht werden konnte, der somit späteren Zeiten vorbehalten bleiben muß.

3. Be, B: Das folgende Element Be dürfte einfach sein, bekannt geworden ist hier nur das Spektrum des Oxydes BeO und das des Hydrids. Die Analysen sprechen dafür, daß Be in Übereinstimmung mit ASTON einfach ist. Bor hingegen besitzt zwei Isotopen B<sup>10</sup> und B<sup>11</sup>, und es ist dieses das erste Element, bei dem der Nachweis sicher geglückt ist, und zwar bei der Oxydverbindung BO. Von dieser sind im ganzen drei Bandensysteme bekannt geworden, von denen sich aber nur die beiden intensivsten für den Nachweis eignen. Einordnung der Banden und genaue numerische Ausgleichung der Messungen führten MULLIKEN<sup>1)</sup> hier zu den folgenden Schwingungsformeln:

$$\left. \begin{array}{l} \text{B}^{11}\text{O}: \nu = 23\,960,2 \\ \nu = 23\,834,0 \end{array} \right\} + (1258,5 n' - 10,6 n'^2) - (1884,9 n'' - 11,68 n''^2),$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{B}^{10}\text{O}: \nu = 23\,959,6 \\ \nu = 23\,833,4 \end{array} \right\} + (1297,3 n' - 11,7 n'^2) - (1939,0 n'' - 12,21 n''^2),$$

$$\text{B}^{11}\text{O}: \nu = 43\,166,2 + (1280,3 n' - 10,07 n'^2) - (1885,7 n'' - 11,77 n''^2),$$

$$\text{B}^{10}\text{O}: \nu = 43\,168,6 + (1316,7 n' - 19,53 n'^2) - (1941,5 n'' - 12,58 n''^2).$$

Aus diesen vier Frequenzwertepaaren erhält man dann sofort die folgenden Aufspaltungsfaktoren, deren Mittelwert mit dem theoretischen vorzüglich übereinstimmt. (Tabelle 25). Auch der Rotationseffekt ist von JENKINS<sup>2)</sup> untersucht und mit der Theorie durchaus in Übereinstimmung gefunden worden. Er fand  $\delta = 0,0595$  gegenüber  $\delta_{\text{theor}} = 0,0593$ , so daß also an diesem Beispiel die Bedingungen in Ziff. 58 für den Nachweis der Isotopie gut erfüllt sind. Umgekehrt könnte man ja aus diesen Werten auch den Massenunterschied der beiden Isotopen berechnen und würde dann  $A = 1,004 \pm 0,01$  finden mit einer Genauigkeit, die der ASTONSchen Massenbestimmung kaum nachstehen dürfte. Das Spektrum ist weiter ein Schulbeispiel dafür, wie man aus dem Isotopieeffekt auf den Träger des Spektrums mit Sicherheit schließen kann. Hier lag der Fall nämlich so, daß auch das Nitrid BN in Betracht kam und lange auch als Träger des Spektrums angesehen wurde, für dessen Anregung aktiver Stickstoff benutzt worden war. Tabelle 25 zeigt aber, daß der für BN berechnete Aufspaltungsfaktor mit der Beobachtung nicht in Einklang zu bringen ist<sup>3)</sup>.

Tabelle 25. Isotopie des Bors.

	$\frac{1}{2}\delta$	$\delta$
$n'(\alpha)$ . . . . .	0,0308	0,104
$n''(\alpha)$ . . . . .	0,0287	0,045
$n'(\beta)$ . . . . .	0,0284	0,046
$n''(\beta)$ . . . . .	0,0296	0,069
Mittel . . . . .	0,0293	0,062
	$\pm 0,0005$	$\pm 0,009$
BO theor. . . . .	0,0292	0,059
BN theor. . . . .	0,0276	0,056

<sup>1)</sup> R. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 25, S. 259. 1925.

<sup>2)</sup> F. A. JENKINS, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 496. 1927.

<sup>3)</sup> Rechnet man z. B. aus dem gefundenen  $\delta$ -Wert das Atomgewicht  $\mu_2$  aus, so findet man 16,2, also das des Sauerstoffs.

Das Spektrum brachte dann noch weiter eine bereits erwähnte wichtige Entscheidung: MULLIKEN konnte nämlich zeigen, daß der Isotopieeffekt nicht, wie erwartet werden sollte, für  $n'$  und  $n'' = 0$  verschwindet, sondern erst bei  $n'$  und  $n'' = \frac{1}{2}$ . Er führte deshalb schon vor SCHRÖDINGER für die Oszillationsquantenzahl halbzahlige Werte ein. Diese Halbzahligkeit wird heute durch die neue Quantentheorie ja ganz allgemein gefordert und ist den obigen Berechnungen bereits zugrunde gelegt worden.

4. C, N, O, F: Von den drei ersten dieser Elemente sind so viele Bandenspektren bekannt geworden, und dieselben sind so eingehend und ausführlich untersucht worden (z. B. bei  $C_2$ , CH, CO,  $CH$ ,  $N_2$ ,  $N_2^+$ , NO, CO,  $O_2$ ,  $O_2^+$ ), daß ein Isotopieeffekt nicht hätte übersehen werden können. Wir schließen also mit ASTON, daß diese Elemente tatsächlich isotopefrei sind, dasselbe gilt auch mit einiger Einschränkung für das Fluor, allerdings ist hier nur CuF daraufhin untersucht worden.

5. Mg: Bei diesem Element ist mit Erfolg die Hydridverbindung MgH auf Isotopie untersucht worden, und zwar der Rotationseffekt an der Bande  $\lambda$  5211<sup>1)</sup>. Obwohl hier wegen der Hydridverbindung die Aufspaltungen sehr klein sind ( $\delta = 0,0016$ ), konnten an dieser Bande doch die drei Isotopen des Magnesiums 24, 25, 26 mit Sicherheit festgestellt werden. Ein deutlich feststellbarer Restbetrag von  $0,073 \text{ cm}^{-1}$  bzw. 0,029, der auf Kosten der Schwingungsenergie zu setzen ist, zeigt wieder an, daß der Bande mit verschwindender Aufspaltung die Quantenzahlen  $n'$ ,  $n'' = \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  zukommt und nicht, wie die alte Quantentheorie es forderte, die Werte 0,0. Am ebenfalls bekannten Oxydspektrum MgO ist Isotopie noch nicht festgestellt worden, ebensowenig bisher bei den zahlreichen Verbindungsspektren der anderen Erdalkalien, vorwiegend der Halogenverbindungen von Ca, Sr und Ba, die alle einen Isotopieeffekt von leicht feststellbarer Größe zeigen müßten [z. B. CaJ (40,44):  $\delta = 0,0744$ , SrJ (86,88):  $\delta = 0,0137$ , BaJ (136,138):  $\delta = 0,0071$ ].

6. Al: Das Oxydspektrum des Aluminiums dürfte bekannt genug sein, um daraus einen etwaigen Isotopieeffekt feststellen zu können. Dem Ergebnis von ASTON entsprechend hat sich aber hier keine derartige Aufspaltung gezeigt. Al ist also einfach. Von den Spektren der übrigen Elemente dieser Gruppe ist wenig bekannt.

7. Si: Beim Silizium sind am Nitrid (SiN) die drei Isotopen 28, 29 und 30 durch den Schwingungseffekt mit Sicherheit nachgewiesen worden<sup>2)</sup>.  $\delta = 0,0116$  und  $0,0227$ .

8. K: Mit der Absicht, den Träger des K-Bandenspektrums sicherzustellen, findet RITSCHL und VILLARS<sup>3)</sup> dort einen Schwingungseffekt, der dem Molekül  $K_2$  entspricht. Nach ASTON besitzt  $K_2$  nämlich die beiden Isotopen 39 und 41.

9. Cu und die Halogene F, Cl, Br und J: An den Kupferhalogenidverbindungen dürften wohl die ausführlichsten und ergiebigsten Untersuchungen des Isotopieeffektes überhaupt angestellt worden sein. Diese fünf Elemente seien deshalb gemeinsam besprochen. Das Kupferhydrid läßt zwar auch die bei Kupfer zu erwartende Isotopie erkennen (untersucht ist hier der Rotationseffekt<sup>4)</sup>). Die äußerst geringe Aufspaltung ( $\delta = 0,0005$ ) würde aber zur Feststellung der Kupferisotopen noch nicht ausreichen. Die besonders gut untersuchten Halogenverbindungen geben hingegen absolute Gewißheit und gestatten dann gleichzeitig

<sup>1)</sup> W. W. WATSON u. PH. RUDNICK, *Astrophys. Journ.* Bd. 63, S. 20. 1926.

<sup>2)</sup> R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.* Bd. 26, S. 319. 1925.

<sup>3)</sup> R. RITSCHL u. D. VILLARS, *Naturwissensch.* Bd. 16, S. 219. 1928.

<sup>4)</sup> R. MULLIKEN, *Nature* Bd. 113, S. 489. 1924; R. FRERICHs u. R. MECKE, *Naturwissensch.* Bd. 12, S. 812. 1924.

auch die Nachprüfung der Halogenisotopie. Es kommt allerdings nur der Schwingungseffekt in Betracht, da das Auflösungsvermögen des Spektralapparates für eine Untersuchung des Rotationseffektes nicht ausreicht. Es treten hier die folgenden Molekülarten auf:

	Cu <sup>63</sup> F	Cu <sup>65</sup> F	
Cu <sup>63</sup> Cl <sup>35</sup>	Cu <sup>63</sup> Cl <sup>37</sup>	Cu <sup>65</sup> Cl <sup>35</sup>	Cu <sup>65</sup> Cl <sup>37</sup>
Cu <sup>63</sup> Br <sup>79</sup>	Cu <sup>63</sup> Br <sup>81</sup>	Cu <sup>65</sup> Br <sup>79</sup>	Cu <sup>65</sup> Br <sup>81</sup>
	Cu <sup>63</sup> J <sup>127</sup>	Cu <sup>65</sup> J <sup>127</sup>	

Ein Bild von der gegenseitigen Größe der zu erwartenden Aufspaltungen gibt am besten die Abb. 31, in der die  $\delta$ -Werte aufgetragen sind. Die Kuperaufspaltung wächst zwar mit wachsendem Atomgewicht des Halogens, die größte Aufspaltungsbreite hat aber doch das Quartett des Kupferchlorids. Sämtliche untersuchten Spektre<sup>1)</sup> sind äußerlich kantenreich. So konnte der Effekt bei CuF an drei verschiedenen Bandensystemen festgestellt werden, bei CuCl an vier, bei CuBr an drei und schließlich beim CuJ sogar an fünf Systemen<sup>2)</sup>. Es lagen also im ganzen fast 1000 Kantennmessungen von insgesamt 44 Bandensystemen vor, die dadurch einen sicheren Nachweis der Isotopie darstellen. Es dürfte sich aber wohl erübrigen, die Kantenformeln dieser 44 Systeme hier mitzuteilen. Die Isotopie des Chlors konnte JEVONS<sup>3)</sup> auch noch am Spektrum des Zinnchlorids nachweisen. Für den entsprechenden Nachweis der Isotopie des Zinns [nach ASTON hat Sn 8 Isotopen: 116, 117, 118, 119, 120, (121), 122, 124] reichte jedoch die Dispersion seines Spektralapparates nicht aus, durch die Unschärfe der Banden wurden aber die zahlreichen Isotopen des Sn angedeutet. Ebenso ist beim Goldchlorid<sup>4)</sup> der Nachweis der Chlorisotopen geglückt, ferner beim Jodmonochlorid<sup>5)</sup>.

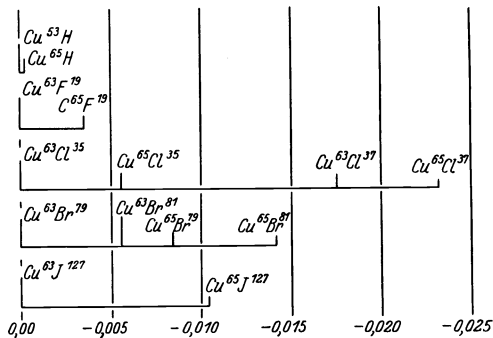


Abb. 31. Isotopie der Kupferverbindungen.

Pb: Beim Blei liegen die Verhältnisse insofern besonders günstig, als durch den radioaktiven Zerfall eine nahezu quantitative Trennung von zwei Isotopen, nämlich Pb 206 (Uranblei) und Pb 208 (Thorblei), möglich ist. Das Bandenspektrum dieser beiden getrennten Isotopen untersuchten bereits 1921 GREBE und KONEN<sup>6)</sup> und fanden in der Bande  $\lambda$  4229 in der Gegend von  $\lambda$  4270 einen Wellenlängenunterschied von Pb (208) — Pb (206)  $\Delta\lambda = 0,065$ , in der Bande  $\lambda$  4317 bei  $\lambda$  4335 einen solchen von  $\Delta\lambda = 0,047$  Å.-E. Auch stellte sich heraus, daß im gewöhnlichen Blei (207,1) Pb 208 im erheblichen Überschuß vorhanden sein mußte in Übereinstimmung mit den neueren Untersuchungen von ASTON, der bei Blei noch ein drittes Isotop (207) feststellte. Der Schwerpunkt der Linien des gewöhnlichen Bleies lag nämlich stark nach Pb 208 verschoben: Pb (206) — Pb (gew.) = 0,055, Pb (gew.) — Pb (208) = 0,010 Å.-E. Diese ohne Kenntnis

1) R. RITSCHL, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 172. 1927.  
 2) Siehe auch R. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 1. 1925.  
 3) W. JEVONS, Proc. Roy. Soc. London Bd. 110, S. 365. 1926.  
 4) W. FERGERSON, Phys. Rev. Bd. 31, S. 969. 1927.  
 5) G. E. GIBSON, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 692. 1928.  
 6) L. GREBE u. H. KONEN, Phys. Zs. Bd. 22, S. 546. 1921, teilweise unveröffentlicht.

der Serienanalyse vorgenommenen Messungen konnten jetzt von MECKE<sup>1)</sup> durch die Einordnung des Bleibandenspektrums vollauf bestätigt werden. Es zeigte sich zunächst, daß für das betr. Spektrum einzig und allein das Oxyd PbO in Betracht kam, denn Pb<sub>2</sub> würde einen 14mal so starken Effekt liefern, PbH jedoch einen 16mal kleineren, auch PbN oder eine ähnliche Verbindung kommen nicht in Frage. Ferner zeigte sich auch hier wieder die Notwendigkeit halber Schwingungsquantenzahlen. Die Kleinheit des Effektes erklärt sich einerseits durch den geringen Abstand der betr. Banden von der 0,0 Bande  $\lambda$  4509, andererseits durch die Lage der rot abgeschattierten Banden auf der kurzwelligen Seite der 0,0 Bande, so daß sich der Schwingungseffekt und Rotationseffekt teilweise kompensieren [s. Gleichung (62)]. Tabelle 26 erhält beide Effekte nach Gleichung

Tabelle 26. Isotopieeffekt Pb (208) — Pb (206).

Bande . . . . .	$\lambda$ 4317 (2,0)	$\lambda$ 4229 (3,0)	$\lambda$ 5678 (0,3)
Meßbereich . . . .	$\lambda\lambda$ 4330—4340	$\lambda\lambda$ 4260—4280	$\lambda\lambda$ 5678—5800
Schwingungseffekt	$\Delta\lambda = 0,085$	0,056	0,248 — 0,248
Rotationseffekt . .	$\Delta\lambda = -0,029$	- 0,012	+ 0,000 — + 0,102
Gesamteffekt . . .	0,056	0,044	0,248 — 0,350
Beobachtung . . . .	0,065	0,047	0,26 — 0,35

(58) und (61) getrennt berechnet und zeigt im Gesamteffekt die gute Übereinstimmung mit der Beobachtung. Ob der kleine Restbetrag auf Kosten der Meßgenauigkeit zu setzen ist oder einen Effekt der Elektronenenergie darstellt, soll hier nicht erörtert werden. Aus der Einordnung folgte weiter, daß der Effekt in der Bande  $\lambda$  5678 so groß sein mußte, daß Aussicht bestand, ihn beim gewöhnlichem Blei auch festzustellen. In der Tat ergaben eine Nachprüfung der älteren Messungen von LAMPRECHT<sup>2)</sup> und neue Aufnahmen von GREBE und KONEN eine Dublettaufspaltung von der angegebenen Größe (Tabelle 26) für Pb 208 — Pb 206. Die Untersuchung dürfte infolge der fast quantitativen Trennung der Isotopen wohl die zuverlässigste Stütze sein für die Richtigkeit der oben entwickelten Theorie des Isotopieeffektes.

**62. Übersicht.** Aus diesen Untersuchungen ersieht man also, daß bei mindestens 17 Elementen die Isotopie spektroskopisch geprüft werden konnte. Von diesen haben sich 9 als sicher einfach (H, He, Be, C, N, O, F, Al, J) und 8 mit 18 Isotopen (B, Mg, Si, Cl, Br, K, Cu und Pb) als komplex erwiesen. Gegenüber den Untersuchungen von ASTON sind neue Ergebnisse allerdings nicht erzielt worden, doch konnte immerhin die Existenz von solchen Isotopen sichergestellt werden, die bei ASTON infolge von Überlagerungen durch isobare Verbindungen vielleicht noch etwas zweifelhaft waren. Auf die wirksame Hilfe, die der spektroskopische Isotopennachweis bei der Feststellung der halben Oszillationsquantenzahlen und der Bestimmung des Trägers eines Bandenspektrums geleistet hat, wurde bereits eingehend hingewiesen. Gerade was diesen letzteren Punkt angeht, bestanden vor nicht allzu langer Zeit noch Zweifel über die richtige spektroskopische Zuordnung, so z. B. über Existenzmöglichkeit von zweiatomigen Metallhydridverbindungen. Die Größe der Isotopenaufspaltung bei einer Reihe von Beispielen (CuH, MgH, CdH, ZnH, HgH usw.) dürfte diese Zweifel wohl endgültig behoben haben. Wenn sich nun auch nicht die Hoffnung erfüllt hat, gegenüber den Untersuchungen mit dem Massenspektrographen durch Auffindung neuer Isotopen weiterzukommen, so könnte die spektroskopische Methode diese doch

<sup>1)</sup> R. MECKE, Naturwissensch. Bd. 17, S. 122. 1929, teilweise unveröffentlicht.

<sup>2)</sup> H. LAMPRECHT, ZS. f. wiss. Phot. Bd. 10, S. 16, 33. 1912; s. a. S. BLOOMENDAHL, Science Bd. 69, S. 229. 1929, der auch Pb 207 feststellen konnte.



in einem Punkt wesentlich unterstützen, was allerdings bis jetzt noch nicht versucht worden ist. Es ist dies die Festlegung des Mischungsverhältnisses der Isotopen eines Elementes durch Intensitätsmessungen. Spektroskopische Intensitätsmessungen sind an und für sich nicht allzu schwierig ausführbar, so daß durch derartige Messungen die Frage zu beantworten wäre, ob das chemisch

Tabelle 27. Spektroskopisch festgestellte Isotopen.

El.	Isotope	Nachweis
H	1	Hydride
He	4	He <sub>2</sub>
Be	9	BeO, BeH
B	10, 11	BO: $\delta = 0,0593$
C	12	C <sub>2</sub> , CN, CO, CH
N	14	CN, N <sub>2</sub> , NO
O	16	CO, O <sub>2</sub> , NO usw.
F	19	CuF
Mg	24, 25, 26	MgH: $\delta = 0,0016$ u. $0,0031$
Al	27	AlO
Si	28, 29, 30	SiN: $\delta = 0,0116$ u. $0,0227$
Cl	35, 37	HCl: $\delta = 0,0015$ , Cu <sup>63</sup> Cl: $\delta = 0,0360$ , SnCl: $\delta = 0,0436$
K	39, 41	K <sub>2</sub> : $\delta = 0,025$ u. $0,050$
Cu	63, 65	CuH: $\delta = 0,0005$ CuHal. s. Abb. 31
Br	79, 81	Cu <sup>63</sup> Br: $\delta = 0,0111$
J	127	CuJ
Pb	206, 207, 208	PbO $\delta = 0,00035$ u. $0,00069$

festgestellte Atomgewicht tatsächlich dem Prozentgehalt der Isotopengewichte entspricht. Bekanntlich hat schon ASTON festgestellt, daß die Ganzzahligkeit der Atomgewichte nicht streng erfüllt ist, sondern sich um kleine Beträge von dieser unterscheidet, die energetisch als sog. Massendefekt gedeutet werden können, und es wäre hier ein Weg gegeben, diese interessante Feststellung weiter zu verfolgen.

Anmerkung b. d. Korr. Ganz neuerdings wird auch die Isotopie des Sauerstoffs (O 16, 17, 18) und des Kohlenstoffs (C 12, 13) auf Grund spektroskopischer Untersuchungen behauptet. Ferner scheint sich herauszustellen, daß bei symmetrischen Molekülen mit verschiedenen Isotopen (z. B. Cl<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup> oder O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>) die wechselnden Intensitäten (s. Ziff. 23) verschwinden.

(Manuskript abgeschlossen November 1928, 1. Korrektur April 1929.)

# Lumineszenzspektra<sup>1)</sup>.

Von

PETER PRINGSHEIM, Berlin.

Mit 32 Abbildungen.

**1. Definition.** Lumineszenzspektra als solche — d. h. als ein besonders ausgezeichneter Spektraltypus in der Art etwa von Bogen- neben Funkenspektren oder von Linien- neben Bandenspektren — können nicht definiert werden; die Bezeichnung Lumineszenz charakterisiert lediglich den Erregungsmechanismus und nicht den Emissionsprozeß: jede Art spektraler Emission (mit einziger Ausnahme der kontinuierlichen Spektra glühender fester Körper) läßt sich als Lumineszenz nicht nur hervorrufen, sondern tatsächlich ist beinahe unsere ganze Kenntnis der Emissionsspektren — wieder mit der erwähnten Ausnahme — durch Beobachtung von Lumineszenzphänomenen gewonnen, sei es nun, daß es sich um Elektrolumineszenz (elektrische Lichtbogen, Funken, Geislerentladung) handelt, um Chemilumineszenz, wohin auch zum großen Teil das Flammenleuchten zu rechnen ist, oder — freilich schon in selteneren Fällen — um Photolumineszenz. Die Fälle, in denen Emissionsspektren als Temperaturleuchten beobachtet wurden, in sehr heißen Flammen z. B. oder im KINGSCHEN Ofen, liefern vergleichsweise ein sehr spärliches Material. Im Prinzip könnte umgekehrt jedes durch Lumineszenzprozesse anregbare Spektrum auch als Temperaturleuchten auftreten, wie z. B. die Bogen- und Funkenlinien vieler Elemente im KINGSCHEN Ofen oder bei der elektrischen „Explosion“ dünner Drähte; oder auch die meist nur als Fluoreszenz untersuchte Bandenemission von  $J_2$ ,  $S_2$  usw. in auf Rotglut erhitzten hochevakuierten Quarzröhren. Voraussetzung ist dabei jedoch, daß nicht durch die hierzu erforderliche hohe Temperatur die betreffende Substanz selbst oder doch die Modifikation, der allein das fragliche Emissionsspektrum zukommt, zerstört wird: Dämpfe von mehratomigen Molekülen und in noch höherem Grade flüssige oder feste Verbindungen lassen sich in der Regel nicht soweit erhitzen, daß die Emission sichtbaren bzw. ultravioletten Lichtes im Temperaturleuchten eine merkliche Intensität gewinnt. Die charakteristischen Emissionsspektren solcher Stoffe können daher nur als Lumineszenzstrahlung erregt werden und mögen so doch mit Recht als „Lumineszenzspektren“ im engeren Sinne bezeichnet werden. Diese Spektren sind im übrigen — was wieder

<sup>1)</sup> Da Photolumineszenzspektra in Kap. 5 von Bd. 23 ausführlich behandelt werden, wird hier vor allem auf solche Spektren, die nicht durch Lichteinstrahlung erregt werden können, näher eingegangen, im übrigen durchweg nur das Aussehen der Spektren selbst ohne Rücksicht auf den Entstehungsmechanismus beschrieben. Bezüglich des letzteren vgl. dieses Handbuch Bd. 19, Kap. 9. Vollständiges Literaturverzeichnis über Photolumineszenzspektra bei P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1928.

für die prinzipielle Richtigkeit des oben Gesagten kennzeichnend ist — wesentlich von dem für die Erregung gewählten Prozeß unabhängig und es wird daher im folgenden in der Regel nicht nötig sein, darauf weiter einzugehen — am häufigsten handelt es sich um Erregung durch Licht oder durch Kathodenstrahlen. Bloß scheinbar abweichend ist das Verhalten, wenn durch den betreffenden Primärprozeß eine Substanz nicht nur zu ihrer charakteristischen Lumineszenz-emission angeregt, sondern teilweise auch chemisch verändert, etwa zersetzt wird, und dann auch die Zersetzungsprodukte ihrerseits einen Anteil zum Lumineszenzspektrum beitragen.

**2. Lumineszenzspektren einatomiger Dämpfe.** Während die Gesamtheit der Emissionslinien eines einatomigen Gases stets als Temperaturstrahlung auftreten kann, wobei die relative Intensität der einzelnen Linien noch durch Höhe der Temperatur modifiziert wird, sind auch hier Beispiele typischer Lumineszenzspektren anzugeben, nämlich solche, in denen infolge der besonderen Erregungsbedingungen nur eine

einzig oder eine beschränkte scharf definierte Anzahl von Linien vorkommt. <sup>a</sup> Für den ersten Fall findet sich in der Literatur gelegentlich der Name „Einlinienspektrum“ des betreffenden Elements (Hg, Cd usw.); er tritt ein entweder bei <sup>b</sup> optischer Erregung, wenn man die Resonanzlinie — das ist die erste Linie einer Hauptserie, wenn überhaupt eine solche

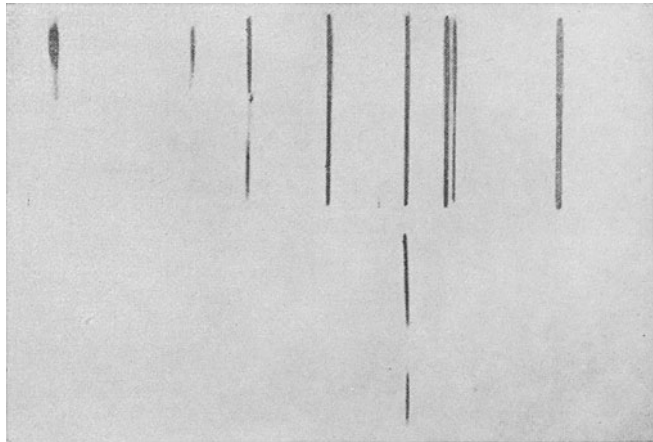


Abb. 1. <sup>a</sup> Einlinienspektrum des Cd; <sup>b</sup> vollständiges Bogenspektrum nach MOHLER.

im normalen Absorptionsspektrum existiert — in dem Gas bzw. Dampf zur Absorption bringt, oder indem man einen Strom langsamer Elektronen, deren Geschwindigkeit nicht wesentlich größer ist als der „Resonanzspannung“ entspricht durch das Gas hindurchschickt. Steigert man die Elektronengeschwindigkeit allmählich, so treten sukzessive weitere Serienlinien hinzu, bis schließlich das gesamte charakteristische Spektrum des Elements, wie es in Kap. 5 beschrieben wurde, in die Erscheinung tritt. Als charakteristische Beispiele für Resonanzlinien („Einlinienspektren“) seien die Hg-Linie 2536,7 Å, die Cd-Linie 3261 Å (Abb. 1) oder die D-Linien des Na genannt, von denen die letzteren unter geeigneten Versuchsbedingungen auch jede einzeln angeregt werden können<sup>1)</sup>. Ein Beispiel für das schrittweise Herauskommen der verschiedenen Linien eines Bogenspektrums bei wachsender Elektronengeschwindigkeit bietet die in Abb. 2 wiedergegebene Beobachtung am Hg-Dampf nach HERTZ, der die vorher vielfach angezweifelte Existenz dieses nach der BOHRschen Theorie zu erwartenden Phänomens als erster einwandfrei nachwies<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Bei Anregung durch Elektronenstoß gilt das allerdings nur für die langwelligere  $D_1$  — wenn dagegen  $D_2$  auf diese Weise angeregt wird, ist immer  $D_1$  in der Emission auch vorhanden.

<sup>2)</sup> G. HERTZ, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 18. 1924.

Ganz analog wird bei Chemilumineszenzprozessen je nach dem bei der Reaktion freierwerdenden Energiebetrag nur eine bestimmte Zahl der Linien eines Metalldampfspektrums beobachtet, so beim Zusatz von Hg-Dampf zu aktivem Wasserstoff außer einigen Hg-Banden nur die Resonanzlinie des Hg 2537 Å, in aktivem Stickstoff dagegen noch eine ganze Reihe weiterer Quecksilberbogenlinien: die Reaktionswärme bei der Wiedervereinigung des atomaren Wasserstoffs ist nur von der Größenordnung 100 Cal/Mol, die bei der Wiedervereinigung des atomaren Stickstoffes<sup>1)</sup> mindestens doppelt so groß. Ähnlich wird bei der Reaktion von Jod- mit Natriumdampf neben den *D*-Linien auch eine Anzahl von Linien höherer Anregungsenergie, in Gegenwart von Hg-Dampf auch die Hg-Resonanzlinie emittiert, während diese bei der unter identischen Versuchsbedingungen zwischen Brom- und Na-Dampf verlaufenden Reaktion fehlt usf.<sup>2)</sup>

Sehr anomale Intensitätsverteilung kann vor allem bei dem von FRANCK und CARIO als „sensibilisierte Fluoreszenz“ bezeichneten Prozeß in einem Serienspektrum auftreten. Hier wird in einem Gemisch zweier Dämpfe zunächst von der

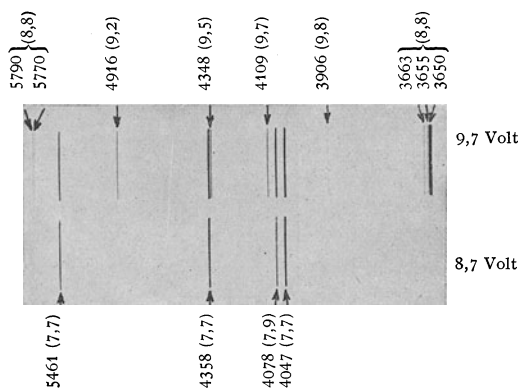


Abb. 2. Schrittweise Anregung der Hg-Linien mit wachsender Elektronenenergie.

einen Atomsorte (etwa Hg) deren von außen eingestrahlte Resonanzlinie absorbiert, die so aufgenommene Energie aber nicht direkt als Strahlung wieder ausgesandt, sondern durch einen „Stoß 2. Art“ auf ein Atom des anderen Gases übertragen. In der Emission treten also Linien der zweiten Atomsorte auf, und zwar können prinzipiell unter diesen alle beobachtet werden, deren Erregungsenergie kleiner ist als die der primär eingestrahlten Linie. In Wahrheit ist aber die Energieübertragung durch einen Stoß 2. Art desto wahrscheinlicher, je

näher die Anregungsenergie des zweiten Atoms mit dem des ersten übereinstimmt, und so werden in der sensibilisierten Fluoreszenz unter Umständen Linien, die unter anderen Anregungsbedingungen nur kleine Intensität besitzen, als die hellsten erscheinen. Besonders deutlich zeigt sich das bei einer Untersuchung, die BEUTLER und JOSEPHY<sup>3)</sup> in einem Gemisch von Hg- und Na-Dampf bei Einstrahlung der Hg-Resonanzlinie durchführten: das sonst immer nur sehr schwache Nebenseriendublett 4424 – 4420 Å ( $7^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}$ ) übertrifft hier alle anderen in der Emission zu erkennenden Natriumlinien mit Ausnahme der *D*-Linien um ein Vielfaches, während das in einer Geislerentladung etwa 20mal so kräftige Linienpaar bei 5688/83 Å kaum zur Beobachtung gelangt; tatsächlich ist die für das genannte Dublett charakteristische Anregungsenergie von 112,45 Cal beinahe identisch mit derjenigen der Hg-Resonanzlinie (112,04 Cal). Es steht zu vermuten, daß derartige, an eine Resonanz erinnernde Effekte auch sonst in Lumineszenz-

<sup>1)</sup> Es ist allerdings nicht sicher, ob dies wirklich der im aktiven Stickstoff sich abspielende Prozeß ist.

<sup>2)</sup> K. F. BONHOEFFER, ZS. phys. Chem. Bd. 116, S. 391. 1925; F. L. MOHLER, Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 419. 1927; E. RUARK, P. D. FOOTE and R. L. CHENAULT, Journ. opt. Soc. Amer. Bd. 14, S. 17. 1927; H. FRÄNZ und H. KALLMANN, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 924. 1925; H. BEUTLER und M. POLANY, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 379. 1928.

<sup>3)</sup> H. BEUTLER und B. JOSEPHY, Naturwissensch. Bd. 15, S. 540. 1927; ZS. f. phys. Chem. A. HABER-Band S. 482. 1928; Phys. ZS. Bd. 29, S. 893. 1928; Z. f. Phys. Bd. 53, S. 747. 1929.

spektren mit von der Norm stark abweichender Intensitätsverteilung eine Rolle spielen, so im Leuchten elektrischer Entladungen in Gemischen von verschiedenen Gasen, vielleicht auch im Nordlichtspektrum usw. Es läßt sich noch eine ganze Reihe weiterer Anregungsbedingungen anführen, unter denen gleichfalls einzelne Emissionslinien in einem Lumineszenzspektrum unverhältnismäßig begünstigt werden; erwähnt sei hier nur noch die „stufenweise“ Erregung, bei der ein Gas zunächst durch Einstrahlung seiner Resonanzlinie oder durch Elektronenstoß in einen erregten Zustand überführt wird und dann aus diesem heraus durch weitere Einstrahlung für diesen Zustand charakteristischer Absorptionslinien nach höheren Erregungszuständen gelangt. Hier ist die Intensität derjenigen Linien, die nur eines Anregungsprozesses bedürfen, der 1. Potenz, die der erst in zwei oder drei Stufen angeregten Linien der 2. oder 3. Potenz des primär eingestrahnten Lichtes proportional usw.<sup>1)</sup>

Abgesehen von der Möglichkeit, nur einzelne Linien eines vollständigen Linienspektrums durch Lumineszenzerregung hervorzurufen, besitzen die so erzeugten Linien im Vergleich zu den bei rein thermischer Erregung auftretenden den Vorzug großer Schärfe; vor allem bei Erregung durch Lichteinstrahlung ist die Linienbreite nur durch die der Beobachtungstemperatur entsprechende Dopplergeschwindigkeit der Atome bestimmt, sie beträgt für die *D*-Linien bei 100° nur etwa 0,01 Å, für die einzelnen Komponenten der Hg-Resonanzlinie 2537 Å bei Zimmertemperatur nur ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  Å. Erregt man die Resonanz in einem DUNOYERSchen Molekülstrahl und beobachtet man in einer Richtung senkrecht zum Molekülstrahl, so verschwindet auch noch der Einfluß der thermischen Dopplerverschiebung und es bleibt allein die „natürliche Linienbreite“, wie sie durch die Strahlungsdämpfung verursacht wird, übrig. Unter solchen Bedingungen kann man die Hyperfeinstruktur der *D*-Linien, die jede wieder aus einem Dublett bestehen, leicht nachweisen<sup>2)</sup>.

**3. Lumineszenzspektre mehratomiger Dämpfe.** Dem „Einlinienspektrum“ eines einatomigen Gases entspricht das Auftreten von Resonanzspektren oder Resonanzserien in einem zweiatomigen Dampf, wenn ein solcher mit monochromatischem Licht bestrahlt wird, dessen Wellenlänge in den Spektralbereich seiner Absorptionsbanden fällt. Resonanzspektre bestehen aus Folgen annähernd äquidistanter Linien, deren Frequenzen sich durch Gleichungen der Form

$$\nu = \nu_0 - a p + b p^2 + c p^3$$

darstellen lassen, wobei die Konstanten *b* und noch mehr *c* sehr klein gegen *a* sind. Die Serien enthalten stets die erregende Linie und erstrecken sich von dieser aus meist wesentlich nach größeren Wellen zu, doch sind häufig auch Glieder mit kleinerer Wellenlänge („ANTISTOKESSche<sup>3)</sup> Glieder“) vorhanden. Jedes Glied der Serie ist entweder einfach oder es besteht seinerseits aus einem relativ engen Dublett, der Abstand zwischen den dieses Dublett bildenden Komponenten ändert sich nur wenig mit der Ordnungsnummer *p*. Die Helligkeit innerhalb des Spektrums nimmt in der Hauptsache mit wachsender Wellenlänge (steigendem *p*-Wert) ab, doch ist die Intensitätsverteilung fast immer sehr unregelmäßig, starke und schwache Linien folgen aufeinander ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit, einige Glieder, darunter häufig auch solche mit niedriger Ordnungsnummer, fallen meist ganz aus<sup>4)</sup>.

Entdeckt wurden die Resonanzspektre von R. W. WOOD am Na-Dampf,

<sup>1)</sup> R. W. WOOD and E. GAVIOLA, Phil. Mag. (7) Bd. 6, S. 352. 1928; E. GAVIOLA, Phil. Mag. (7) Bd. 6, S. 1154. 1928.

<sup>2)</sup> L. DOLREZOW und A. TEREININ, Naturwissensch. B. 16, S. 656. 1928.

<sup>3)</sup> Über diese Bezeichnung vgl. dieses Handbuch Bd. 23, S. 481 u. 499.

<sup>4)</sup> Vgl. Bd. 23, Kap. 5, S. 497 ff.

am ausführlichsten untersucht ist die durch die Hg-Linie 5461 im Joddampf aufgelöste Serie; doch sind gerade an  $J_2$  auch noch durch viele andere Linien hervorgerufene Spektre beobachtet worden (vgl. Abb. 3), und zwar nicht nur in seinem langwelligen Absorptionsbandensystem zwischen 5000 und 6000 Å, sondern auch in den kurzwelligen Banden unterhalb 2000 Å, ebenso an den Dämpfen von  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$ ,  $K_2$ ,  $KNa$ ,  $AgJ$ ,  $AgBr$ ,  $AgCl$ ,  $7Br^1$ ) die teils im Ultraviolett, teils im Sichtbaren bis an die Grenze des Ultrarot liegend, im wesentlichen alle die gleichen Charakteristika aufweisen.

Verwendet man zur Erregung nicht eine einzelne monochromatische Linie, sondern weißes Licht, so superponieren sich alle so entstehenden Resonanzspektre zu einem vollständigen Bandenspektrum, das wie eine Umkehrung des Bandenabsorptionsspektrums aussieht, jedoch bedeutend linienreicher als dieses ist. Ebenso sind auch die entsprechenden Banden im Temperaturleuchten — wenn

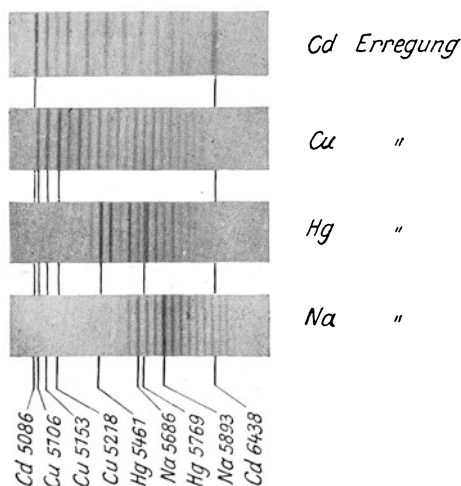


Abb. 3. Resonanzspektrum des  $J_2$ , erregt durch verschiedene Linien.

sie sich überhaupt, wie das tatsächlich für die Dämpfe von  $J_2$  oder  $S_2$  bei Erhitzung auf  $800-1000^\circ$  der Fall ist, auf diese Weise hervorrufen lassen — viel unvollständiger ausgebildet: wollte man hier dieselbe Intensitätsverteilung erreichen, wie sie für die Photolumineszenz charakteristisch ist, so müßte man die Dämpfe soweit erwärmen, daß sie vollständig dissoziiert wären.<sup>2)</sup>

In noch viel höherem Grade gilt das zuletzt Gesagte für mehratomige Moleküle von extrem kleiner Bindungsenergie, deren Vorkommen in den früher als ausschließlich einatomig geltenden Dämpfen überhaupt erst aus dem Auftreten von Lumineszenzbandenspektren bei relativ niedrigen Temperaturen erschlossen worden ist. Neben den bereits erwähnten Alkalimetallen ist hier

vor allem das Quecksilber zu nennen, dessen bei subjektiver Beobachtung weißlich grün erscheinende Lumineszenz auf die verschiedensten Weisen erregt werden kann: außer durch Lichteinstrahlung oder elektrische Entladung etwa noch durch Schütteln im Vakuum, Kondensation im Vakuum usw.; das Emissionsspektrum besteht aus einer Reihe kontinuierlicher Banden, die sich vom Rot bis ins äußerste Ultraviolett erstrecken, mit ausgesprochenen Maximis bei 5500, 4850, 3300, 2650, 2540, 2300 und 1890 Å. Ähnliche Molekülbanden weisen in Lumineszenz neben ihren typischen Atomlinien die Dämpfe von vielen anderen Metallen und Metallgemischen auf. — Daß auch in Bandenspektren infolge von „Energie-resonanz“ bei Stößen 2. Art ganz anormale Intensitätsverteilung auftreten kann, zeigt sich besonders deutlich in Versuchen von HERZBERG über das Nachleuchten von Stickstoff bei elektrodenloser Ringentladung: hier treten in den sogenannten Zyanbanden aus der Gesamtheit der Linien einzelne mit weit überwiegender Intensität so deutlich hervor, daß der Eindruck durchaus an ein Resonanzspektrum erinnert<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> A. FILIPPOR, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 861. 1928; F. W. LOOWIG and A. J. ALLEN Phys. Rev. (2) Bd. 33, 639. 1929. Im übrigen vgl. Bd. 23, Kap. 5, S. 497 ff.

<sup>2)</sup> Nämlich auf die Temperatur der für die Erregung verwandten Lichtquelle.

<sup>3)</sup> G. HERZBERG, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 512 u. 741. 1928.

**4. Dampfspektren aromatischer Verbindungen.** Auch die Emissionsbanden der Dämpfe von komplizierten organischen Verbindungen, insbesondere des Benzols und seiner Derivate, sind nur als Lumineszenz zu beobachten; am häufigsten sind sie bei elektrischer Erregung (Teslaentladung), seltener als Folge von Lichteinstrahlung untersucht worden — ein wesentlicher Einfluß der Erregungsart auf das Aussehen der Spektren ist nicht vorhanden. In den einfacheren Fällen, so beim Benzol selbst (vgl. Abb. 4), dem Toluol, den Xylolen usw. bestehen sie aus Bandensystemen, deren Bandengruppen sich aus zahlreichen Teilbanden zusammensetzen; daß diese wohl ihrerseits bei hinreichender Auflösung in Linien zerfallen dürften, folgt aus der Analogie zu den Absorptionsbanden der Dämpfe, als deren Fortsetzung nach größeren Wellenlängen zu sie stets erscheinen, ist jedoch wegen der zu geringen Lichtstärke bis jetzt noch nicht sichergestellt worden<sup>1)</sup>.

Je komplizierter die Verbindungen sind, desto weiter rückt im allgemeinen das ganze Bandensystem, das beim Benzol zwischen 2500 und 3000 Å verläuft, nach größeren Wellenlängen, desto mehr fließt es aber auch in einen kontinuierlichen Untergrund zusammen, auf dem nur noch einzelne Maxima mit größerer oder geringerer Deutlichkeit hervortreten. Dabei sind die Wirkungen von

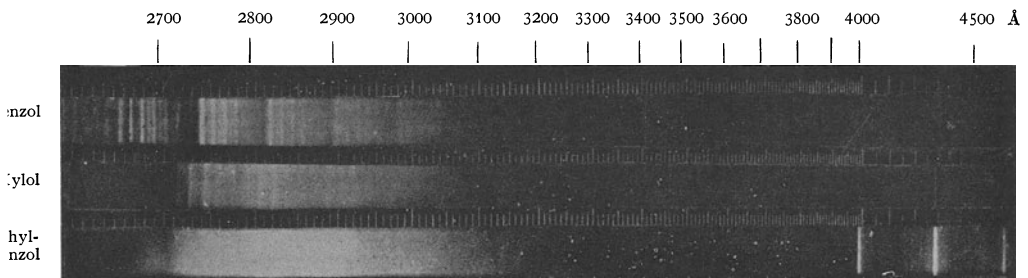


Abb. 4. Bandenfluoreszenz des Benzols, *p*-Xylols und Äthylbenzols nach MARSH.

blaugrüne Banden

Substitutionen im Benzolkern, die Anellierung mehrerer Kerne usw. nicht ganz von derselben Art, beim dreikernigen Anthrazen z. B. ist zwar jede Spur von Struktur in den Banden verschwunden, dafür ist aber eine Reihe von Einzelbanden (den Bandengruppen des Benzolspektrums entsprechend) durch sehr deutliche Minima voneinander getrennt (Abb. 5). Für die ungefähre Lage der Bandensysteme bringt Tabelle 1 und die schematische Zeichnung Abb. 5 einige Beispiele.

Neben diesen in der Hauptsache im Ultraviolett verlaufenden Bandensystemen, die wohl in allen Fällen den nur durch Nachbarwirkungen gestörten Benzolkernen selbst angehören, zeigen viele Benzolderivate — nicht aber das Benzol selbst — noch weitere Bandengruppen im sichtbaren, die nun vermutlich den substituierenden Gruppen in Wechselwirkung mit den Benzolringen zuzuschreiben sind. Besonders charakteristisch ist unter diesen eine reichgegliederte Bandenfolge im Blau, die sich bei zahlreichen Verbindungen in fast identischer Weise wiederholt, wobei sie manchmal (Toluol) im Vergleich zu den kurzwelligen „Benzolbanden“ nur geringe Intensität besitzt, in anderen Fällen aber (Benzaldehyd, Benzylalkohol) den weitaus kräftigsten Teil des Emissionsspektrums

<sup>1)</sup> I. K. MARSH, Journ. Chem. Soc. Bd. 123, S. 3315. 1923; Bd. 125, S. 418 u. 1743. 1924; Trans. Chem. Soc. Bd. 123, S. 3315. 1923; Bd. 124, S. 418. 1924; Phil. Mag. (6) Bd. 49, S. 971 u. 1206. 1925; G. H. McVICKER und I. K. MARSH, Journ. Chem. Soc. Bd. 123, S. 642 u. 817. 1923; Trans. Chem. Soc. Bd. 123, S. 820. 1923; G. H. McVICKER, I. K. MARSH and A. STEWART, Phil. Mag. Bd. 48, S. 268. 1924; Journ. Chem. Soc. Bd. 127, S. 999. 1925; Trans. Chem. Soc. Bd. 123, S. 642. 1923; Bd. 125, S. 1743. 1924.

bildet (vgl. hierzu auch Abb. 4). Eine kleinere Anzahl von aliphatisch substituierten aromatischen Stoffen (Indol, *p*-Cymol, sehr viel schwächer Toluol) zeigt außer diesen blauen Banden zwei diffuse Banden im grünen Teil des Spektrums.

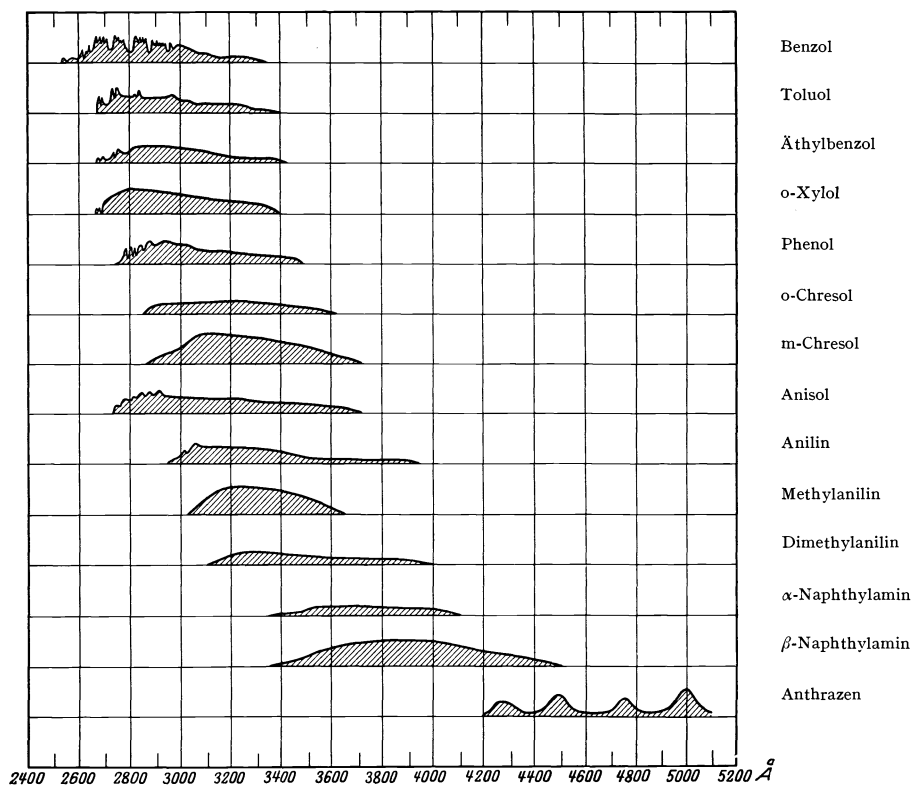


Abb. 5. Schematische Darstellung der Dampfspektren von Benzolderivaten.

Tabelle 1. Lage der Lumineszenzbanden von aromatischen Verbindungen im Dampfzustand.

Substanz	Formel	Ungefähre Grenzen des Emissionsspektrums
Benzol . . . . .	$C_6H_6$	2544—3200
Toluol . . . . .	$C_6H_5 \cdot CH_3$	2602—3700
Äthylbenzol . . . . .	$C_6H_5C_2H_5$	2680—3300
<i>P</i> -Xylol . . . . .	$C_6H_4(CH_3)_2$	2675—3850
Mesitylen . . . . .	$C_6H_3(CH_3)_3$	2703—3800
Indol . . . . .	$C_9H_7$	2780—3800
Hydrindol . . . . .	$C_9H_8O$	2702—3700
Phenol . . . . .	$C_6H_5OH$	2813—3720
Anilin . . . . .	$C_6H_5NH$	2970—4050
Diphenyl . . . . .	$C_6H_5C_6H_5$	2890—3900
Dephenylmethan . . . . .	$C_6H_5 \cdot C_6H_5CH_2$	2673—3900
Dibenzyl . . . . .	$C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_5CH_2$	2700—4300
Diphenylamin . . . . .	$C_6H_5C_6H_5NH$	3070—3875
Naphthalin . . . . .	$C_{10}H_{10}$	2300—5000
Fluoran . . . . .	$C_{20}H_{12}O_3$	2900—4900
Methylnaphthalin . . . . .	$C_{11}H_{10}$	3000—4500
Anthrazen . . . . .	$C_{14}H_{14}$	3240—5050
Phenathren . . . . .	$C_{14}H_{14}$	2960—4800



**5. Molekülbanden kondensierter Systeme.** Die für mehratomige Moleküle im Dampfzustand charakteristischen Bandenlumineszenzspektren bleiben im allgemeinen nicht erhalten, wenn man die gleichen Stoffe im festen oder flüssigen Zustand zur Lumineszenz erregt. Ist schon die Existenz von Lumineszenzfähigkeit an sich für kondensierte Systeme an ganz besondere Bedingungen geknüpft, so vertreten ihre Emissionsspektren — falls sie überhaupt beobachtet werden können — in der Regel einen ganz anderen Typus als diejenigen der Gase und Dämpfe. Eine Reihe von Beispielen ist immerhin doch schon bekannt, wo zwischen den beiden Arten von Spektren eine so deutliche Analogie vorhanden ist, daß man die einen aus den anderen herleiten oder doch wenigstens Teile des ihre Emission bedingenden Mechanismus als beiden gemeinsam erkennen kann. Vorbedingung hierfür ist, daß einerseits die Moleküle des Dampfes wesentlich unverändert bleiben, d. h. also, daß die Bindungsfestigkeit der Atome im Molekül groß ist gegenüber der Verdampfungswärme, und daß andererseits die ungeordneten Störungen, die durch die Temperaturbewegung und die Einwirkung benachbarter Moleküle auf ein Minimum herabgesetzt werden, was vorzüglich bei kristalliner Struktur und bei sehr tiefer Temperatur erfüllt sein kann: unter solchen Umständen mag zum mindesten die Periodizität in der Struktur der Dampfbanden, die wir ja wesentlich aus der Eigenfrequenz der Atomschwingungen im Molekül herleiten, in den Lumineszenzbanden des festen Körpers sich mehr oder weniger deutlich wiederfinden. Die Lage der Banden im Spektrum kann dabei beträchtlich verschoben sein, je nachdem die Gleichgewichtslagen der für die Emission maßgebenden Elektronen durch die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen modifiziert werden. Sind dagegen die unregelmäßigen Störungen, die sich den periodischen Atomkernschwingungen überlagern, zu groß, was meist schon in Kristallen bei höheren Temperaturen, noch mehr aber in Flüssigkeiten, insbesondere flüssigen Lösungen der Fall ist, so verfließen die einzelnen Teilbanden ineinander und es erscheinen nur unscharf begrenzte Bereiche des Spektrums als Lumineszenzemission. Der letzte Zusammenhang zwischen dem Dampfpektrum und dem Spektrum derselben Substanz im flüssigen oder festen Zustand muß natürlich verlorengehen, wenn bei der Kondensation die Bindung zwischen den das ursprüngliche Dampf-molekül bildenden Atomen vollständig verändert wird, wie etwa bei Kristallen vom NaCl-Typ, in denen die einzelnen Moleküle gar nicht mehr eindeutig definiert sind. Doch ist das Material über Stoffe, deren Lumineszenzspektren im Dampf und im festen Zustand untersucht sind, noch recht spärlich, so daß man vorläufig auf Grund einzelner Beispiele gewisse Gesetzmäßigkeiten eher vermuten, als sie sicher beweisen kann.

**6. Lumineszenz des festen Stickstoffes.** In erster Linie ist in diesem Zusammenhang die Lumineszenz des festen Stickstoffes zu nennen, die von L. VEGARD<sup>1)</sup> entdeckt, dann auch von McLENNAN und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> untersucht worden ist<sup>3)</sup>. Die Erregung gelingt durch Kathodenstrahlen oder Kanalstrahlen, nicht aber durch Licht von Wellenlängen  $>1800 \text{ \AA}$  — d. h. soweit es durch Quarz hindurchgelassen wird —, was sich wohl dadurch erklärt, daß Licht dieses Spektralgebiets im festen Stickstoff nicht absorbiert wird. Das gesamte Lumineszenzspektrum besteht aus mehreren Banden oder Bandensystemen, von denen einige nur während der Erregung (als Fluoreszenz), andere

<sup>1)</sup> L. VEGARD, C. R. Bd. 179, S. 35, 151. 1924; Phys. ZS. Bd. 25, S. 685. 1924; Proc. Amsterdam Bd. 27, S. 1. 1924; Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 377. 1926; Naturwissensch. Bd. 15, S. 438. 1927.

<sup>2)</sup> T. C. McLENNAN u. G. SHRUM, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 138. 1924.

<sup>3)</sup> Über die im Anschluß an die Entdeckung der Lumineszenz des festen  $\text{N}_2$  von VEGARD aufgestellte, heute wohl sicher als irrig erwiesene Hypothese über die Herkunft der Nordlichtlinien wird an anderer Stelle in diesem Bande berichtet.

im Nachleuchten (als Phosphoreszenz) zu beobachten sind. Je nach den besonderen Versuchsbedingungen treten die einzelnen Teile des Spektrums mehr oder weniger hervor, doch scheinen sie alle demselben Träger anzugehören, nämlich dem festen Stickstoff in seiner sog.  $\alpha$ -Modifikation, die nur unterhalb von  $35^\circ$  abs. beständig ist; der Schmelzpunkt des festen Stickstoffs liegt bei  $62,5^\circ$  abs., doch geht er bei  $35^\circ$  in eine andere, die  $\beta$ -Modifikation über, die schon äußerlich eine andere Struktur aufweist (sie erscheint als ein pulverförmiger Schnee) und nicht mehr dieselben Lumineszenzeigenschaften besitzt.

Im Emissionsspektrum treten am charakteristischsten vier Banden im Rot und Grün hervor, die VEGARD als  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ <sup>1)</sup> und  $N_4$  bezeichnet hat und deren Lage aus Tabelle 2 ersichtlich ist; bei hinreichender Auflösung und unter geeigneten Versuchsbedingungen zerfallen sie in eine Reihe von Teilmaximis.

Tabelle 2. Die N-Lumineszenzbanden des festen Stickstoffes.  
(Wellenlängen in Å.)

Bandenbezeichnung	Bandenschwerpunkt	Wellenlängen der Teilbanden			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$N_3$		6565	6377		
$N_4$	5945	5945	5939	5932	
$N_1$	5578 <sup>2)</sup>	5660	5617	5556	
$N_2$	5230	5240 5220	5235 5214	5229 5210	5224 5204

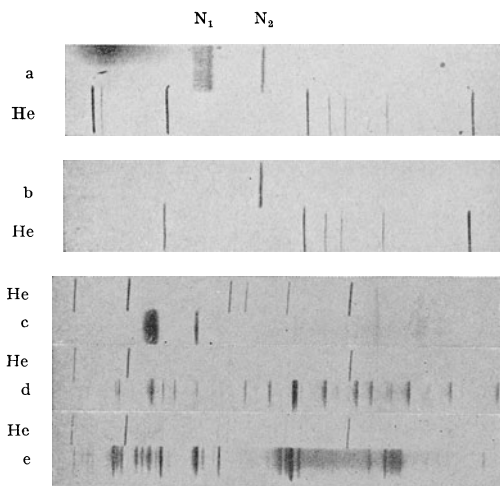


Abb. 6 a—e. Photogramme von Lumineszenzspektren von festem Stickstoff unter verschiedenen Bedingungen.  
a Reiner Stickstoff, Kathodenstrahlen 3200 Volt; b Reiner Stickstoff, Kanalstrahlen; c 86% A + 14%  $N_2$ , schnelle Kathodenstrahlen; d 99% + 1%  $N_2$ , schnelle Kathodenstrahlen; e Argon mit Spur  $N_2$ , schnelle Kathodenstrahlen.  
(a—e Heliumvergleichsspektren.)

Die Teilbanden *a* und *b* von  $N_3$ , voneinander durch ein ziemlich breites dunkles Intervall getrennt, bestehen nochmals aus einer größeren Anzahl von Einzelbanden.

Diese Banden treten anscheinend bei jeder Art der Erregung auf, allerdings je nachdem mit sehr ungleicher relativer Intensität:  $N_1$  und  $N_2$  sind wohl stets bedeutend kräftiger als  $N_3$  und  $N_4$ , unter ihnen aber überwiegt manchmal — etwa bei geringer Stromdichte der erregenden Kathodenstrahlen — bei weitem  $N_2$  (Abb. 6b), unter anderen Bedingungen, z. B. bei großer Kathodenstrahlendichte aber auch wenn der feste Stickstoff in verdünnter Lösung in festem Argon untersucht wird, ist  $N_1$  sehr viel heller als  $N_2$  (Abb. 6a u. c); auch ist dann je nach der Konzentration des Stickstoffs im Argon

<sup>1)</sup> Die Bande  $N_3$  wird von McLENNAN nicht dem festen, sondern dem gasförmigen Stickstoff zugeschrieben.

<sup>2)</sup> Dieser Bandenschwerpunkt wird von VEGARD mit der grünen Nordlichtlinie 5577,35 identifiziert.

eine deutliche Verschiebung in der Lage und der Schärfe von  $N_1$  zu beobachten<sup>1)</sup>.  $N_1$  und  $N_3$  treten im allgemeinen nur als Fluoreszenz,  $N_2$  und  $N_4$  auch im Nachleuchten hervor.

Bei Erregung mit langsamen Kathodenstrahlen findet man nur diese N-Banden; unter der Einwirkung schneller Kathodenstrahlen oder von Kanalstrahlen hinreichender Energie kommen zu ihnen noch verschiedene Bandensysteme, von denen einige im Blau und Ultraviolett liegen, andere sich aber bis Rot erstrecken, so daß die N-Banden teilweise in ihnen aufzugehen scheinen; und zwar sind sie im allgemeinen nicht alle gleichzeitig zu beobachten, d. h. das Spektrum hat ein andres Aussehen, je nachdem es durch Kathoden- oder Kanalstrahlen, je nachdem es in reinem Stickstoff oder in einem Stickstoff-Argongemisch hervorgerufen wird usw. Eine Anzahl derartiger Spektre ist in den Photogrammen der Abb. 6a—e reproduziert. Abb. 7 gibt weiter eine unter den gleichen Bedingungen wie das Spektrum *b* in Abb. 6 erhaltene Bandenfolge (*A*), die sich von 4905 bis 3290 Å erstreckt. In Abb. 8 sind die Spektre von Abb. 6d und e nochmals schematisch dargestellt und in verschiedene regelmäßig gebaute Serien zerlegt, die von VEGARD mit den 7 aus der Abbildung ersichtlichen griechischen Buchstaben benannt werden. Auf Photogrammen, die hier nicht wiedergegeben werden und unter anderen Versuchsbedingungen gewonnen wurden, hat VEGARD noch weitere Bandengruppen analysiert, die er mit *B*, *B'*, *C*, *C'*,  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet.

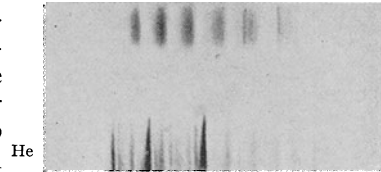


Abb. 7. Violette Kanalstrahl-Lumineszenzbanden des reinen festen Stickstoffs.

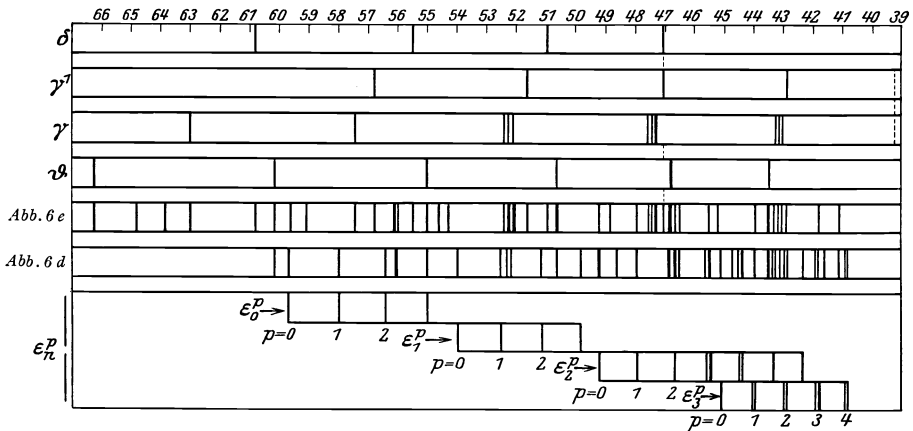


Abb. 8. Schematische Darstellung einiger Bandensysteme im Lumineszenzspektrum des festen Stickstoffes.

Die Bandenfolge *A* (Abb. 7) läßt sich darstellen durch die Gleichung:

$$\nu = 30399 - 1788 m + 20 m^2 \quad (m = 0, 1, 2, \dots)$$

Gleichungen desselben Typs:  $\nu = \nu_0 - am + bm^2$  lassen sich für alle von VEGARD aufgefundenen Bandenfolgen angeben; d. h. im Sinne der im Kap. 11 dieses Bandes entwickelten Theorie: jede von ihnen entspricht Übergängen aus einem bestimmten, durch den Erregungsprozeß erreichten Zustande des Mole-

<sup>1)</sup> Hieraus folgerte eben VEGARD, daß bei hinreichender Verdünnung des festen Stickstoffes, wie er sie in den oberen Atmosphärenschichten annahm,  $N_1$  vollständig mit der grünen Nordlichtlinie zusammenfallen sollte.

küls in eine Reihe von Endzuständen, die sich voneinander nur durch ihre Kernschwingungsenergie bzw. durch die diese charakterisierende Quantenzahl unterscheiden. Die bei der Emission erreichten Endzustände sind dabei nicht mit dem Normalzustand des unerreichten Moleküls identisch, da sonst die Emissionsbanden auch im Absorptionsspektrum hervortreten und sich vermutlich durch Lichteinstrahlung anregen lassen müßten. Lassen sich mehrere Bandenfolgen durch dieselben Konstanten  $a$  und  $b$  darstellen, so müssen die entsprechenden Emissionsprozesse nach durch die gleiche Elektronenkonfiguration gekennzeichneten Endzuständen des Moleküls führen, da ja nur dann die Bindung der Kerne gleich stark sein und also die Kernschwingungsfrequenzen den gleichen Wert besitzen können. Das gilt, worauf GROTRIAN<sup>1)</sup> hingewiesen hat, für die VEGARDSchen Systeme  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $C$  und  $C'$  (möglicherweise auch noch  $A$ ), die alle der Gleichung:

$$\nu = \nu_0 - 1785 m + 13 m^2$$

genügen und ebenso für die verschiedenen  $\varepsilon$ -Serien mit der Gleichung:

$$\nu = \nu_0 - 2159 m + 15,5 m^2$$

Nun sind aber die Konstanten  $a$  und  $b$  dieser beiden Gleichungen fast identisch mit denen, die für zwei Bandensysteme des gasförmigen Stickstoffs charakteristisch sind, nämlich für die sog. „2. positive Bandengruppe“ und die „negativen Banden“: daraus folgert GROTRIAN, daß im festen Stickstoff die Kernschwingungsfrequenzen des gasförmigen Moleküls mit geringer Abweichung erhalten bleiben. Und da die „negativen Banden“ des gasförmigen  $N_2$  von  $N_2^+$ -Ionen emittiert werden, schließt GROTRIAN weiter, daß das  $\varepsilon$ -Bandensystem des festen Stickstoffs seinerseits von positiven  $N_2$ -Ionen herrühre, deren Entstehen im Kristall durch die Einwirkung der Kathodenstrahlen sehr wohl anzunehmen sein mag.

VEGARD und ebenso auch MCLENNAN haben ferner unter allen Erregungsbedingungen neben den bisher beschriebenen Lumineszenzspektren auch die positiven und negativen Banden des gasförmigen Stickstoffs selbst beobachtet, und zwar stets nur als Fluoreszenz. VEGARD glaubt, aus verschiedenen Gründen auch ihre Emission dem festen Stickstoff zuschreiben zu müssen. Eine vollständige Identität der Emissionsspektren in den beiden Aggregatzuständen ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, in den oben erwähnten Fällen besteht nur zwischen den Konstanten der Gleichung eine weitgehende Ähnlichkeit, doch fehlt in den Banden des festen  $N_2$  nicht nur die für die Gasbanden so maßgebende, durch die Molekülrotation verursachte Feinstruktur, sondern auch die durch die Werte von  $\nu_0$  festgelegte Lage der Bandensysteme im Spektrum weist beträchtliche Abweichungen auf. Es ist vielmehr eher anzunehmen, daß durch die auftretenden Korpuskularstrahlen ein Teil des verfestigten Gases verdampft und daß dieses für das Erscheinen der typischen Gasbanden verantwortlich zu machen ist. Ganz ähnliche Fälle finden sich bei der Fluoreszenzerregung an Kristallen oder Gläsern durch Kanalstrahlen (vgl. Ziff. 15).

Oberhalb des Umwandlungspunktes bei  $35^\circ$  abs. ist die Fluoreszenz des festen Stickstoffs nur mehr sehr schwach, ohne jedes Nachleuchten, und besteht aus einigen diffusen Banden in Gelb, Grün und Blau, die mit den charakteristischen Banden  $N_1$ ,  $N_2$  usw. keinerlei Zusammenhang erkennen lassen — dagegen finden sich die negativen Banden des gasförmigen Stickstoffs auch hier wieder. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei allen bisher erreichbaren Temperaturen für festes  $O_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2O$  und A. Die von MCLENNAN am festen Argon unterhalb  $35^\circ$  abs. beobachteten kräftigen selektiven Lumineszenzbanden stammen nach VEGARD stets von letzten Stickstoffspuren, die, wie Abb. 6e zeigt, weit weniger als 1% zu

<sup>1)</sup> W. GROTRIAN, Naturwissensch. Bd. 15, S. 869. 1927.

betragen brauchen, um im Emissionsspektrum sich bemerkbar zu machen; je weiter man die Reinigung des Edelgases treibt, desto mehr verschwinden die Banden. Dagegen treten sie auch in mit wenig Stickstoff versetztem Neon hervor.

**7. Benzol und seine einfachen Derivate.** Sehr viel enger noch als für die in der vorausgehenden Ziffer beschriebenen Spektren des Stickstoffs ist bei den einfacheren aromatischen Verbindungen der Zusammenhang zwischen der Lumineszenz der Dämpfe und der gleichen Stoffe im kristallinen Zustand: hier bleibt nicht nur die Bandenstruktur (d. h. die Konstanten  $a$  und  $b$  in der Gleichung S. 577), sondern auch die Lage der Banden (der Wert von  $\nu_0$ ) mit relativ unbeträchtlichen Verschiebungen erhalten. Am deutlichsten ist das beim Benzol selbst der Fall, das im kristallinen Zustand eine Folge nahezu äquidistanter Banden als Lumineszenz emittiert, die sich nach Lage und gegenseitigem Abstand mit denen des Dampfes fast genau decken; noch größer wird die Ähnlichkeit, wenn man das kristallisierte Benzol auf tiefe Temperaturen ( $-180^\circ$  bzw.  $-250^\circ$ ) abkühlt, indem nun die Banden noch in eine größere Zahl von Teilbanden zerfallen<sup>1)</sup>. In Tabelle 3 sind für die kräftigsten Fluoreszenzbandengruppen des

Tabelle 3. Fluoreszenz des Benzols als Dampf bei Zimmertemperatur und im kristallinen Zustand bei  $-180^\circ$ . (Wellenlänge  $\lambda$  in  $\text{\AA}$ )<sup>2)</sup>.

Bezeichnung der Gruppe									
F		E		D		C		B	
Dampf	fest	Dampf	fest	Dampf	fest	Dampf	fest	Dampf	fest
<u>2688</u>	<u>2668</u>	<u>2740</u>	—	<u>2819</u>	<u>2838</u>	<u>2900</u>	<u>2920</u>	<u>2985</u>	<u>3005</u>
2675	—	2749	—	2825	—	2907	—	2996	—
<u>2680</u>	<u>2698</u>	<u>2753</u>	<u>2771</u>	2831	2851	2913	2934	—	—
2686	—	2759	2777	2838	—	2920	—	3007	3028
2692	—	2766	2787	2845	—	2927	—	—	—
2698	2715	2772	2791	2851	2867	2933	2952	—	—
2704	2720	2779	—	2857	—	2939	—	3033	3050
2710	2728	2785	—	2864	2883	2949	—	3038	—
2717	2735	2791	2812	2870	—	—	—	—	—
2722	2740	—	—	—	—	—	—	—	—
2725	2744	—	—	2881	—	—	2979	—	—
2729	—	—	—	—	—	—	2984	—	—
2733	—	—	—	—	—	2979	—	—	—

Benzols im dampfförmigen Zustand bzw. als Kristall bei  $-180^\circ$  die Wellenlängen der Teilbanden, soweit sie ausgemessen werden konnten, zusammengestellt: die Verschiebung der homologen Bandengruppen in den beiden Spektren beträgt im Mittel etwa 18  $\text{\AA}$ . Noch deutlicher erkennt man das gleiche aus Abb. 9<sup>3)</sup>. In verdünnter Lösung läßt sich Benzol in vielen flüssigen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Hexan, Penthan usw.) durch Lichteinstrahlung zur Fluoreszenz anregen, und auch dann zeigt sein Emissionsspektrum wieder die gleiche typische Bandenstruktur mit relativ geringen Abweichungen, nur daß nun die Auflösung der Banden in Teilbanden stets fehlt; die genaue Lage der Banden, die Schärfe ihrer Begrenzung und die Intensität des Leuchtens ist bis zu einem gewissen Grade von der Natur des Lösungsmittels, in noch höherem Maße von der Konzentration der Lösung abhängig.

Durchaus analog wie beim Benzol selbst ist das Verhältnis zwischen den Lumineszenzspektren der Dämpfe einerseits, der festen oder gelösten Stoffe

<sup>1)</sup> REIMANN, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 43. 1926; A. KRONENBERGER u. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 75. 1926.

<sup>2)</sup> Die stärksten Teilbanden jeder Gruppe sind unterstrichen.

<sup>3)</sup> Nach unveröffentlichten Aufnahmen von A. KRONENBERGER.

andererseits für zahlreiche direkte Abkömmlinge des Benzols, wie Toluol, Xylol, Naphthalin, Anthrazen usf., auch die Aufspaltung der Banden in Teilbanden ist im Fluoreszenzspektrum des Paraxylols und des Naphthalins beobachtet worden, wenn man die reinen kristallinen Substanzen auf  $-180^{\circ}$  abkühlt, nur ist, wie das ja auch für die Lumineszenz der Dämpfe galt, die Struktur der Bandengruppen bei weitem nicht mehr so klar wie beim Benzol, und zwar wieder um so weniger, je komplizierter die Verbindung.

Schließlich weisen auch wieder viele Benzolabkömmlinge, im Gegensatz zum Benzol selbst, im festen Zustand gerade wie als Dämpfe neben den charakteristischen ultravioletten Banden noch sichtbare Lumineszenz auf: ziemlich regelmäßig gebaute Bandenfolgen, die meist im Blauviolett beginnen und häufig bis ins Grün oder sogar Rot reichen. Sie sind zuerst von GOLDSTEIN<sup>1)</sup> bei Erregung mit Kathodenstrahlen beobachtet worden und von ihm, weil sie unter diesen Versuchsbedingungen wohl infolge einer Zersetzung der Oberfläche bald einem anderen Emissionsspektrum weichen, als „Vorspektre“ der betreffenden Substanzen bezeichnet worden<sup>2)</sup>. Die Identität dieser Vorspektren mit den von den gleichen Substanzen in Dampfform emittierten langwelligen Banden im Blau

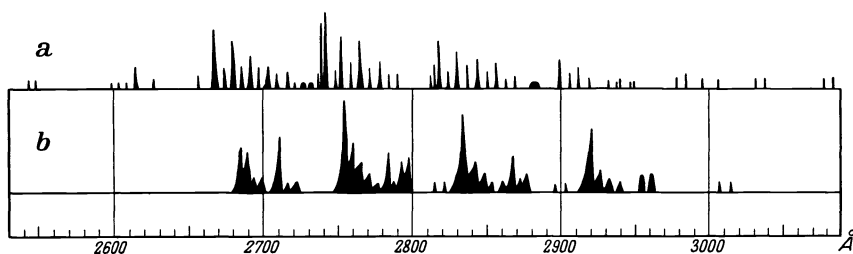


Abb. 9. Schema der Benzolfluoreszenz. a Dampf, b Kristall bei  $-250^{\circ}$ .

oder Grün wird auch von MARSH<sup>3)</sup> vermutet, doch ist er der Ansicht, daß in vielen von anderen Autoren untersuchten Fällen<sup>4)</sup>, in denen immer wieder dieselben drei Bandengruppen zwischen 4100 und 4700 Å in der Emission hervortreten, es sich in Wahrheit überall um das Spektrum des Anthrazens handelt, das als spurenweise Verunreinigung den untersuchten angeblich reinen Stoffen (Naphthalin, Naphthol, Naphthylamin, Phenanthren usw.) beigemischt war.

**8. Lösungsspektre aromatischer Verbindungen.** Noch eine weitere Art von Lumineszenzspektren des Benzols selbst sowohl als aller seiner darauf untersuchten Derivate besitzt nicht nur ausgesprochenen Bandencharakter, sondern sie sind auch durch die gleichen Frequenzintervalle zwischen ihren Bandengruppen charakterisiert, die für die ultravioletten Dampfspektre der selben Stoffe maßgebend sind, liegen jedoch in einem wesentlich nach größeren Wellenlängen zu gelegenen Spektralgebiet. Sie werden in der Literatur als Spektre der progressiven Phosphoreszenz, Spektre von Borsäure-, von Alkoholphosphoren u. dgl. bezeichnet<sup>5)</sup>, am treffendsten wäre wohl für sie der Name Spektre fester

<sup>1)</sup> E. GOLDSTEIN, Phys. ZS. Bd. 11, S. 430. 1910; Bd. 12, S. 614. 1911; Bd. 13, S. 188. 1912; Bd. 13, S. 577. 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 12, S. 576. 1910; Bd. 13, S. 278. 1911; Bd. 14, S. 32. 1912; Bd. 14, S. 493. 1912; Phil. Mag. Bd. 20, S. 619. 1910.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu Tabelle 15 in Bd. 23, S. 532.

<sup>3)</sup> J. K. MARSH, Journ. chem. soc. 1927 S. 126.

<sup>4)</sup> O. FISCHER, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 6, S. 305. 1908.

<sup>5)</sup> G. v. KOWALSKI, Phys. ZS. Bd. 12, S. 956. 1911; E. TREDE, Phys. ZS. Bd. 22, S. 563. 1921; E. TREDE u. F. WULF, Chem. Ber. Bd. 55, S. 588, 1922; R. TOMASCHEK, Ann. d. Phys. Bd. 67, S. 612, 1922.

Lösungen oder kürzer vielleicht Lösungsspektren, da sie im Gegensatz zu den im vorangehenden behandelten ausschließlich in festen Lösungen beobachtet werden; am ausführlichsten untersucht sind sie für zahlreiche Benzolderivate in eingefrorenem Äthylalkohol bei Temperaturen unter  $-150^{\circ}$  sowie in fester Borsäure, in der sie zwischen deren Schmelzpunkt und der Temperatur der flüssigen Luft in der Hauptsache erhalten bleiben. Emissionsspektren der gleichen

Art treten aber mit meist nur unbedeutenden Veränderungen in zahlreichen anderen organischen Lösungsmitteln auf, in Methylalkohol, Amylalkohol, Glycerin, Azeton, Äther usw., sobald dieselben infolge hinreichend tiefer Temperatur — im Äther unterhalb  $-115^{\circ}$ , im Glycerin schon bei  $-70^{\circ}$ , im kristallisierten Glycerin aber bis oberhalb von  $0^{\circ}\text{C}^1$  — in einen glasharten bzw. (vermutlich auch beim Äther) kristallinen Zustand übergegangen sind. Das Benzolspektrum besteht aus einer Folge von sieben Doppelbanden mit Frequenzdifferenzen  $\Delta\nu = 1000\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 4); ähnlich, nur wieder weniger übersichtlich sind die Spektren des Toluols, der Xylole usw., beim Phenanthren und andern mehrkernigen Derivaten schieben sich zwischen die Hauptmaxima noch eine Anzahl schwächerer Teilbanden ein, doch bleibt auch hier, wie aus Abb. 10 ersichtlich, die Frequenzdifferenz zwischen homologen Bandenmaximis ungefähr dieselbe wie im Dampfspektrum: trägt man die Frequenzen der Dampf-

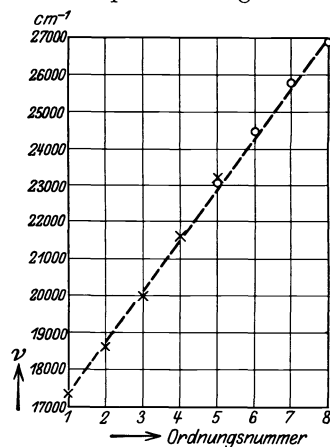


Abb. 10. Frequenzen der Anthracenbanden (Dampf- und Lösungsspektren) als Funktion der Ordnungsnummer nach TOMASCHEK.

trägt man die Frequenzen der Dampfbanden und der Borsäurephosphoreszenz als Funktion der Ordnungsnummern auf, so fallen sie auf eine gerade Linie. Viel weniger deutlich ist die Periodizität bereits beim Spektrum des Naphthalins in Alkohol oder Borsäure, in Monochlorbenzol ist eine bandenartige Regelmäßigkeit fast gar nicht mehr zu erkennen,

Tabelle 4. Lösungsspektren von Benzolderivaten in Alkohol bei  $-180^{\circ}$  nach KOWALSKI. (Wellenlänge  $\lambda$  in  $\text{\AA}$ , Schwingungszahl  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ .)

Benzol . . . . .	$\lambda$ {	3390	3520	3650	3800	3970	4130	4290
		3460	3570	3710	3850	4020	4190	4350
	$\nu$ {	295	284	274	263	252	242	233
		289	280	270	260	249	239	230
Toluol . . . . .	$\lambda$	3460	3580	3650	3800	4060	4120	
		$\nu$	289	280	275 {	263	246	242
O-Xylol . . . . .	$\lambda$ {		3480	3610	3780	3900	4070	
			3560	3670	3870	4000	4103	
	$\nu$ {		287	277	265	257	246	
			287	272	261	250	242	
O-Kresol . . . . .	$\lambda$		3550	3620	3760	3850		
			$\nu$	281	276	266	260	
Benzoessäure . . . . .	$\lambda$		3660	3790	3910	4050	4160	
			$\nu$	273	264	256	247	240
Phenanthren . . . . .	$\lambda$		4200—4500	4580	4960	5330	5650—6000	
				4650	5040	5410		
				4760	5150	5520		
				4850	5260	5610		

<sup>1)</sup> Nach unveröffentlichten Beobachtungen von A. CARRELLI u. P. PRINGSHEIM.

obwohl man doch den Eindruck hat, als ob dieses Lösungsspektrum aus den andern durch nicht sehr große Verschiebungen abzuleiten ist. Es scheint, daß derartige mehr aktive Lösungsmittel einen stärkeren Einfluß auf das Aussehen der Lösungsspektren ausüben als die zuerst angeführten; das geht so weit, daß selbst zwischen den Spektren des Naphthalins in Para- und in Orthoxylol merkliche Unterschiede bestehen. Die einzelnen Teilbanden haben in allen beobachteten Fällen eine Breite von mehreren  $m\mu$ , sind also bei weitem nicht so schmal, wie etwa die normalen Fluoreszenzbanden des reinen kristallinen Benzols bei  $-180^\circ$ , in den Borsäurephosphoren sind sie, wie auch aus Abb. 11 hervorgeht, ersichtlich noch breiter und diffuser als in den Alkoholphosphoren.

Was die Bedeutung von Substitution im lumineszenzfähigen Molekül angeht, so werden im allgemeinen gerade wie für die Dampfspektren auch diese Lösungsspektren gegenüber denen des Benzols nach größeren  $\lambda$  verschoben, wobei die Art und der Ort der Substituenten noch eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Gleichzeitig aber werden, abgesehen von sonstigen Änderungen im Bau und in der Intensitätsverteilung, alle Banden unschärfer und die langwelligsten verschwinden häufig ganz, so daß das totale Spektralgebiet der Emission schmaler wird (vgl. Tabelle 4).

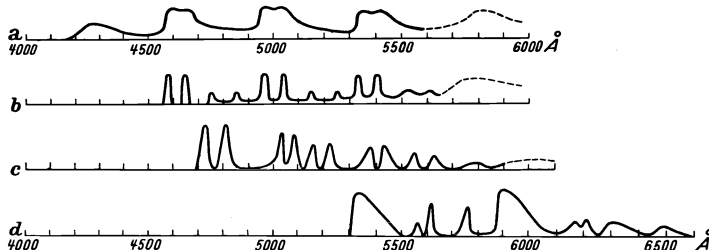


Abb. 11. Lösungsspektren des Naphthalins bei  $-180^\circ$ . *a* in Borsäure, *b* in Alkohol, *c* in Chlorbenzol, *d* „Hauptspektrum“.

Einen besonders charakteristischen Typus von Lösungsspektren hat GOLDSTEIN an aromatischen Aldehyden und Ketonen bei tiefen Temperaturen beobachtet; sie erstrecken sich durchweg für alle untersuchten Verbindungen (Benzaldehyd, Phthalaldehyd, Salizylaldehyd, Paramethylketon, Dibenzylketon) und in den verschiedensten Lösungsmitteln, aliphatischen sowohl wie aromatischen (Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Toluol, Xylol, Pural usw., nicht aber Benzol!) über das ganze sichtbare Gebiet und haben den selben regelmäßigen Bau, wie er in der vorangehenden Ziffer für die sog. „Vorspektren“ beschrieben wurde: eine Folge von sechs bis sieben annähernd äquidistanten Bandengruppen, die jede in die gleiche Anzahl von Teilbanden zerfallen.

Noch eine andere Gattung von diskontinuierlichen Lumineszenzspektren aromatischer Verbindungen hat GOLDSTEIN aufgefunden, die er ihre „Hauptspektren“ nannte, weil sie unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen mit besonderer Intensität auftreten und ganz in dem bequem beobachtbaren Teil des sichtbaren Spektralgebiets verlaufend, ihm für die einzelnen Substanzen besonders charakteristisch erschienen. Sie gehören jedoch nicht den betreffenden reinen Stoffen selbst an, sondern erscheinen erst, wenn diese einige Zeit den Kathodenstrahlen ausgesetzt waren<sup>1)</sup>, sind also irgendeiner hierdurch erzeugten

<sup>1)</sup> Im Anfangsstadium beobachtet GOLDSTEIN nur die in der vorangehenden Ziffer beschriebenen „Vorspektren“, da bei der ausschließlichen Verwendung von Glasspektrographen natürlich die weiter im Ultraviolett verlaufenden charakteristischen Lumineszenzbanden nicht mit aufgenommen werden.



neuen Modifikation der Verbindungen zuzuschreiben. Diese Modifikation kann auch durch länger dauernde sehr intensive Ultraviolettbestrahlung ( $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ ) hervorgerufen werden; und zwar sehr viel schneller, wenn die Substanz in irgendeinem aliphatischen oder aromatischen festen Lösungsmittel gelöst ist, als wenn sie in reinem Zustande untersucht wird. In Tabelle 5 sind die „Hauptspektren“ des Orthoxylois und des Naphthalins zusammengestellt; die Teilbanden der ersteren lassen sich wieder in Gruppen mit der Frequenzdifferenz  $\Delta\nu = 1000$  zusammenfassen, obwohl die in Klammern beigesetzten Intensitätsangaben zeigen, daß diese Zusammenfassung nicht ganz eindeutig ist. Das Hauptspektrum des Naphthalins, das nach einer Zeichnung von GOLDSTEIN auch in Abb. 11 schematisch dargestellt ist, läßt eine solche periodische Ordnung noch weniger erkennen, wie denn überhaupt nach GOLDSTEINS Angaben von einem regelmäßigen

Tabelle 5. Hauptspektren aromatischer Substanzen.  
( $\lambda$  in  $\text{\AA}$ ,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ .)

O-Xylol . .	$\lambda$ {	—	4765 (5)	5005 (1)	5265 (3)	5560 (3)	5876 (0)			
		—	—	5065 (4)	5335 (3)	—				
		4663 (1)	4876 (4)	5130 (4)	5408 (3)	5734 (1)				
		—	4937 (4)	5196 (2)	5488 (3)	5807 (1)				
		—	20981	19974	18988	17981				
		—	—	19738	18739	—				
$\nu$ {	21439	20503	19488	18486	17435					
	—	20250	19240	18217	17216					
	—	—	—	—	—					
	—	—	—	—	17014					
Naphthalin .	$\lambda$	<b>5426<sup>1)</sup></b>	5580	5620	5760	<b>5900</b>	6010	6170	6320	6490
	$\nu$	18428	17916	17789	17365	16930	16648	16211	15818	15416

Bau der Hauptspektren nicht die Rede sein kann: sie bestehen stets aus einer großen Zahl von Teilbanden von sehr ungleicher Intensität und Breite, reichen bis ins Rot, brechen aber stets (wie am Beispiel des Naphthalins gut zu erkennen) im Blaugrün oder Blau ( $\lambda > 4600 \text{ \AA}$ ) scharf ab. Bemerkenswert ist, daß dem Benzol selbst ein Hauptspektrum ebensowenig als ein Vorspektrum zuzukommen scheint, daß vielmehr von ihm neben dem gewöhnlichen kurzwelligen Bandenspektrum nur noch das „Lösungsspektrum“ (z. B. in der „progressiven Phosphoreszenz“) bekannt ist.

Schließlich sind noch die Spektren zu erwähnen, die JAUBERT DE BEAUJEU<sup>2)</sup> bei Bestrahlung verschiedener ein- und mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit weichen<sup>3)</sup> Röntgenstrahlen beobachtete; sie bestehen gleichfalls aus ziemlich unregelmäßigen Reihen von Einzelbanden, die von Violett manchmal bis ins Grün, manchmal auch bis ins Orange reichen. Auffallend ist, daß die für Phenanthren angegebenen Wellenlängen genau mit denen des Lösungsspektrums in eingefrorenem Alkohol übereinstimmen; auch für Naphthalin besteht im gleichen Sinne eine allerdings weniger weitgehende Ähnlichkeit. Bei anderen Substanzen ist dagegen von einer solchen Beziehung nicht zu erkennen, wofür die Benzoesäure durch Vergleich der Zahlen von Tabelle 4 und 6 als Beispiel dienen möge<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Die fettgedruckten Zahlen bezeichnen scharfe kurzwellige Kanten sehr heller Bandengruppen, die übrigen Zahlen die mittlere Wellenlänge schmaler Einzelbanden.

<sup>2)</sup> A. JAUBERT DE BEAUJEU, Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 4, S. 257. 1923.

<sup>3)</sup> Über die Betriebsspannung der Röntgenröhre fehlen Angaben, doch wurden die Lumineszenzspektren bei Verwendung einer Röhre mit Lindemannfenster bedeutend lichtstärker.

<sup>4)</sup> Es ist allerdings fraglich, ob die bei diesen Versuchen verwandten Präparate den für eine eindeutige Zuordnung der Spektren nötigen Reinheitsgrad besaßen.

Tabelle 6.  
Fluoreszenz von Benzoesäure bei Erregung mit Röntgenstrahlen.

$\lambda$	4500	4650	4800	4950	5100	5250	5400	5550	5700	5850	6000
$\nu$	22216	21499	20828	20196	19602	19042	18513	18013	17539	16988	16662

**9. Uransalze.** Während eindeutig beim Benzol, beim Stickstoff wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit, der innere Zusammenhang zwischen den Lumineszenz-Bandenspektren des festen Körpers und des Gases zutage trat, läßt sich das gleiche für eine andere Gruppe von lumineszenzfähigen festen Stoffen, nämlich den Uranylsalzen, schon darum nicht nachweisen, weil sie als Dämpfe überhaupt nicht untersucht werden können.

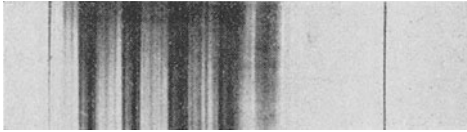


Abb. 12. Fluoreszenzbanden des Uranylammoniumnitrats bei  $-185^\circ$ .

Wenn sie hier gleichwohl in diesem Zusammenhang aufgeführt werden, so hat das darin seinen Grund, daß ihre Lumineszenzspektra (die sowohl durch Einstrahlung kurzwelligen Lichtes als durch Kathodenstrahlen angeregt werden können) zumal bei tiefen Temperaturen durchaus den

Charakter von Bandenspektren tragen, wie sie sonst für Dampfmoleküle als charakteristisch bekannt sind: sehr schön wird dies durch das in Abb. 12 reproduzierte Fluoreszenzspektrum des Uranylammoniumnitrats bei  $-185^\circ$ <sup>1)</sup> illustriert. Der Abstand zwischen den Bandengruppen, von denen in der Abbildung fünf deutlich hervortreten, während im allgemeinen im Gebiet zwischen 4500 und 6500 Å sich sieben bis acht feststellen lassen (die ersten und letzten freilich meist nur mit sehr kleiner Intensität), ist für alle Uranylsalze bei geringen individuellen Abweichungen von der Größenordnung  $t \frac{1}{\lambda} = 860 \text{ cm}^{-1}$ ; für die Struktur

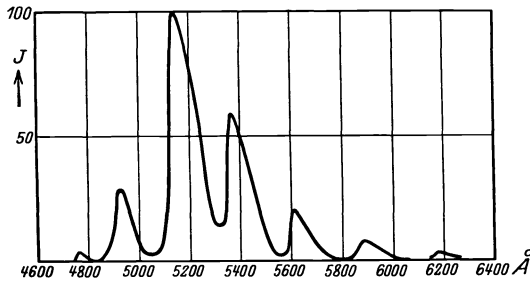


Abb. 13. Fluoreszenzbande des Uranylkaliumsulfats bei  $+25^\circ$

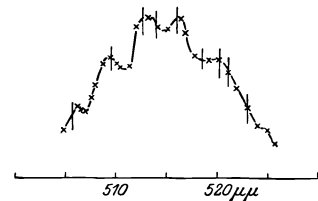


Abb. 14. Photometerkurve einer Teilbande des Uranylsulfats bei  $25^\circ$ .

innerhalb der einzelnen Gruppen, die je nach der genaueren Zusammensetzung der untersuchten Salze bedeutendere Unterschiede aufweisen, konnte bis jetzt noch keine klare Gesetzmäßigkeit gefunden werden. Bei höheren Temperaturen verfließen — abgesehen von nicht sehr großen Verschiebungen der Bandenschwerpunkte — die Einzelbanden immer mehr ineinander, so daß bei Zimmertemperatur meist nur mehr eine Folge von äquidistanten, ziemlich breiten, durch flache Minima getrennten Banden übrigbleibt. Abb. 13 gibt eine Photometerkurve der Fluoreszenz von Uranylkaliumsulfat bei  $+25^\circ$ . Bei genauerer Photometrierung lassen aber auch diese auf den ersten Anschein glatten Kurven stets eine größere Anzahl von Teilmaximis erkennen, wie Abb. 14 das für die kräftigste

<sup>1)</sup> Aus E. NICHOLS und H. L. HOWES: Fluorescence of the Uranyl Salts. Carnegie Inst. Washington 1919; in dieser Monographie findet sich fast alles bekannte Material über Lumineszenz von Uransalzen zusammengestellt.

Bande des Uranylsulfats zeigt; die miteingezeichneten kurzen vertikalen Striche deuten die Lage der Einzelbanden im entsprechenden Spektrum bei  $-185^\circ$  an. In einzelnen Fällen, so bei den Uranylalkalichloriden, ist selbst bei Zimmertemperatur noch die Auflösung der Gruppen in Einzelbanden zum größten Teil erhalten.

Die Intensitätsverteilung zeigt nach NICHOLS und MERRITT sowohl in dem ganzen Bandensystem als auch innerhalb jeder Bandengruppe (gleichviel ob diese in Einzelbanden aufgelöst erscheint oder nicht) den gleichen typischen Verlauf: einen flacheren Anstieg auf der langwelligen Seite bis zu einem ziemlich wohldefinierten Maximum, von dort nach kürzeren Wellen zu einem bedeutend steileren Abfall. In Abb. 15 sind die Abszissenmaßstäbe (Frequenzenabstände) so gewählt, daß die Ähnlichkeit der beiden Kurven deutlich hervortritt; dabei ist Kurve *b* als Einhüllende über die Photometerkurve des ganzen Bandensystems konstruiert, deren einzelne Maxima durch die Lage der vertikalen Geraden angedeutet sind. NICHOLS und MERRITT schreiben dieser Intensitätsverteilung eine ganz allgemeingültige Bedeutung zu und glauben, sie in allen Lumineszenzspektren wiederzufinden, die einem einheitlichen Emissionsprozeß ihren Ursprung verdanken: aus Abweichungen von ihr schließen sie direkt auf das Vorhandensein mehrerer unabhängiger Banden. Die Kurven sollen in ihrem Verlauf vollkommen identisch sein mit dem für die Intensitätsverteilung der schwarzen Strahlung, nur daß die Maxima — wie es bei sehr hohen Temperaturen der Fall sein würde — weit ins Sichtbare oder sogar Ultraviolette verschoben sind. — Auch flüssige Lösungen von Uranylsalzen (in Wasser, Alkohol, Schwefelsäure usw.) können vielfach durch Lichteinstrahlung zur Emission von Fluoreszenzspektren angeregt werden, die das Hauptmerkmal der an den festen Salzen beobachteten Spektren besitzen, indem sie gleichfalls aus Folgen angenäher äquidistanten Banden bestehen; bei diesen Lösungsspektren fehlt aber selbst bei  $-185^\circ$  in der Regel jede Andeutung einer Struktur innerhalb der einzelnen Banden<sup>1)</sup>.

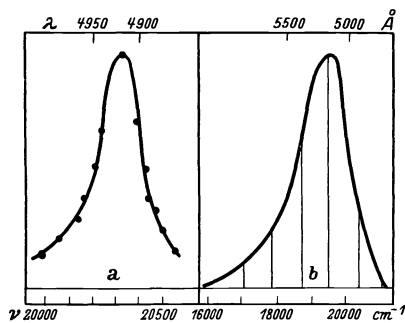


Abb. 15. Intensitätsverlauf *a* in einer Teilbande, *b* in einem ganzen Bandensystem.

10. Die seltenen Erdmetalle und Chrom in festen Verbindungen. In der Entdeckungsgeschichte der seltenen Erdmetalle hat die Untersuchung ihrer Lumineszenzspektren eine nicht unbedeutende Rolle gespielt. Nachdem CROOKS<sup>2)</sup> die Salze der seltenen Erdmetalle als Träger ungemein charakteristischer diskontinuierlicher Lumineszenzspektren — zunächst bei Erregung mit Kathodenstrahlen — erkannt hatte, entwickelte sich eine Art von Lumineszenzspektralanalyse und die Auffindung einzelner unter den hier in Betracht kommenden Elementen, so des Gadoliniums, ist dieser Methode zu verdanken. Gleichwohl besitzen diese älteren Arbeiten heute nur mehr historisches Interesse, da sie noch von der Annahme ausgingen, es seien die betreffenden Emissionsspektren den reinen Verbindungen der untersuchten seltenen Erdmetalle, dem Neodymoxyd,

<sup>1)</sup> Weitere Angaben über Uranylspektren Bd. 23, S. 550ff.

<sup>2)</sup> Die zahlreichen Einzeluntersuchungen von CROOKS aus den Proc. Roy. Soc. London von 1879–1887 sind zusammengefaßt in Journ. chem Soc. Bd. 55, S. 255. 1889 und Chem. News Bd. 60, S. 27, 39, 51, 63. 1889. Die entsprechenden Arbeiten von BOISBAUDRAN in den C. R. der gleichen Epoche. Vollständige Literaturangaben und ausführliche Darstellung der Polemik zwischen den beiden Forschern in Bd. 4 von Kaisers Handb. der Spektroskopie.

Gadoliniumsulfat usw. zuzuschreiben, während man jetzt weiß, daß sie in Wahrheit von spurenweisen Verunreinigungen durch andere ja bekanntlich im Ausgangsmaterial stets vorhandene und nur sehr schwer ganz abzutrennende seltene Erden herrühren; die seltenen Erden sind als feste Verbindungen nur dann lumineszenzfähig, wenn sie in geringer Konzentration in das Kristallgitter fremden Grundmaterials eingebettet sind. Das Grundmaterial kann dabei, wie in den älteren, darum aber zunächst irreführenden Versuchen, seinerseits eine Verbindung eines zweiten seltenen Erdmetalls sein, ebensogut aber auch irgendein anderes Salz, wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usw. Hierin liegt also ein prinzipieller Gegensatz gegenüber den in den drei letzten Ziffern behandelten Lumineszenzspektren, die bei relativ geringfügigen Variationen für eine bestimmte Molekülsorte in jedem Zustand (gasförmig, flüssige oder feste Lösung, reiner Kristall) sich wiederfinden. Ein zweiter Unterschied besteht darin, daß, während es sich vorher um typische Bandenspektren mit der für jene charakteristischen Periodizität handelte, die Lumineszenzspektra der seltenen Erdmetalle, obwohl ja auch sie von Verbindungen dieser Metalle: Sulfaten, Oxyden usw. herrühren, keinen Bandencharakter aufweisen, sondern aus einer allerdings sehr großen Zahl unabhängiger Linien oder Liniengruppen zu bestehen scheinen, ganz ähnlich wie solche aus den Funken- und Bogenspektren derselben Elemente bekannt sind. Die bei tiefen Temperaturen äußerst scharfen Linien fließen bei Erwärmung (meist schon bei Zimmertemperatur) in der Regel in breitere verwaschene Bänder zusammen. Die Spektren liegen zum größten Teil im sichtbaren Gebiet, doch

Tabelle 7. Kathodolumineszenz des Gadoliniums in  $\text{CaO}$  und  $\text{CaF}_2$  nach URBAIN. (Wellenlängen in Å.)

Grundmaterial	
$\text{CaO}$	$\text{CaF}_2$
3190—3175	—
3166	—
<u>3158,5</u>	—
<u>3155,5</u>	—
<u>3150,5</u>	—
<u>3147</u>	<u>3147</u>
3144	—
<u>3140,5</u>	<u>3140</u>
3138	—
3136	<u>3135</u>
<u>3134</u>	<u>3132</u>
3130	<u>3120</u>
3094	<u>3118</u>
3088,5	<u>3115</u>
3085	3113
2828,3	3110
2789,5	3108
—	3064
—	3062

(Als stark bzw. sehr stark bezeichnete Linien sind einfach bzw. doppelt unterstrichen.)

erstrecken sie sich teilweise auch weit ins Ultraviolett; so ist z. B., wie Tabelle 7 zeigt, das Gadolinium durch zwei Liniengruppen zwischen 3200 und 2700 Å gekennzeichnet.

Wenn jedes der Metalle auch durch ein bestimmtes Emissionsspektrum charakterisiert ist, so wird dessen Aussehen im einzelnen doch außer durch die Temperatur noch durch die Natur des Grundmaterials weitgehend beeinflusst. Das fanden bereits BAUER und MARK<sup>1)</sup>, als sie die Lumineszenzspektren von Neodym bzw. Erbium, oder Praseodym, das in Ytterbiumsulfat, Ytterbiumoxyd, den Sulfaten oder Oxyden der Erdalkalien oder des Magnesiums eingebettet war, miteinander verglichen, und sie erkannten darin eine Ursache für manche früher scheinbar vorhandenen Unstimmigkeiten, indem man anfänglich geneigt war, für jedes neu auftretende Spektrum ein neues Element zu postulieren, das dann provisorisch mit Namen, wie Y usw. belegt wurde. Dasselbe Ergebnis ist später von URBAIN<sup>2)</sup> und DE ROHDEN<sup>3)</sup>, die ihre Untersuchungen auf eine weit größere Anzahl von Kombinationen ausdehnten (vgl. Tabelle 8) und auch wohl mit Material von zuverlässigerer Reinheit sowie mit besseren optischen Hilfsmitteln arbeiteten, gesichert und vielfach erweitert worden. Als ein Beispiel hierfür mögen die in Tabelle 7

<sup>1)</sup> E. BAUER u. R. MARK, Ber. Chem. Ges. Bd. 34, S. 2460. 1901.

<sup>2)</sup> G. URBAIN, Ann. de chim. (8) Bd. 18, S. 222. 1909.

<sup>3)</sup> A. DE ROHDEN, Ann. de chim. (9) Bd. 3, S. 365. 1915.

zusammengestellten Spektren des Gadoliniums in CaO und CaF<sub>2</sub> dienen: bei ungefähr gleicher spektraler Lage zeigen sie ganz ungleichen Bau. Weitere Beispiele von noch größerer systematischer Bedeutung sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Tabelle 8. VON URBAIN und A. DE RHODEN auf Kathodolumineszenz untersucht, mit seltenen Erden aktivierte Phosphore.

Grundmaterial	CaO	CaPO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GdSO <sub>4</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Metall	Pr	Pr	Pr	—	Pr	—	—	—
	Nd	—	—	—	Nd	—	—	—
	Sm	Sm	Sm	Sm	Sm	Sm	Sm	—
	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	—	—
	Gd	—	—	—	Gd	—	—	—
	Er	Er	—	—	Er	—	—	—
	Tb	Tb	Tb	Tb	Tb	—	Tb	Tb
	Dy	Dy	—	—	Dy	—	Dy	—

In letzter Zeit ist nämlich von mehreren Autoren<sup>1)</sup> vor allem das Samarium in einer großen Zahl von Grundmaterialien (den Sulfiden von Mg, Ca, Sr, Ba, Zn; den Sulfaten von Na, K, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Ba; den Oxyden von Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ausführlich untersucht worden, und zwar nun auch bei Anregung durch Lichteinstrahlung, was aber, wie sich hier wiederum zeigte, für die Natur der Emissionsspektren gegenüber der früher fast ausschließlich beobachteten Kathodolumineszenz keine prinzipiellen Unterscheidungsmerkmale ergibt.

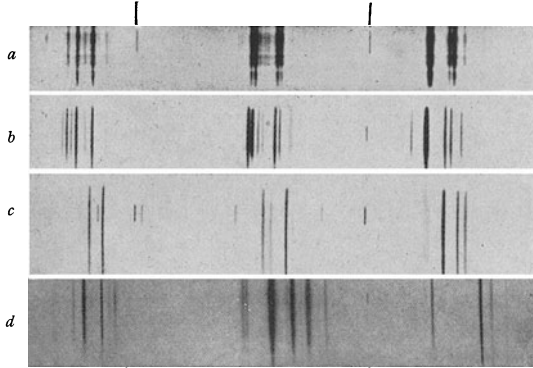


Abb. 16. Lumineszenzspektren des Samariums a in MgS (+25°), b in MgS, c in CaS, d in Lantansulfat bei -150° nach TOMASCHEK.

In Abb. 16 sind Photogramme von Samariumlumineszenzspektren bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln nach TOMASCHEK reproduziert;

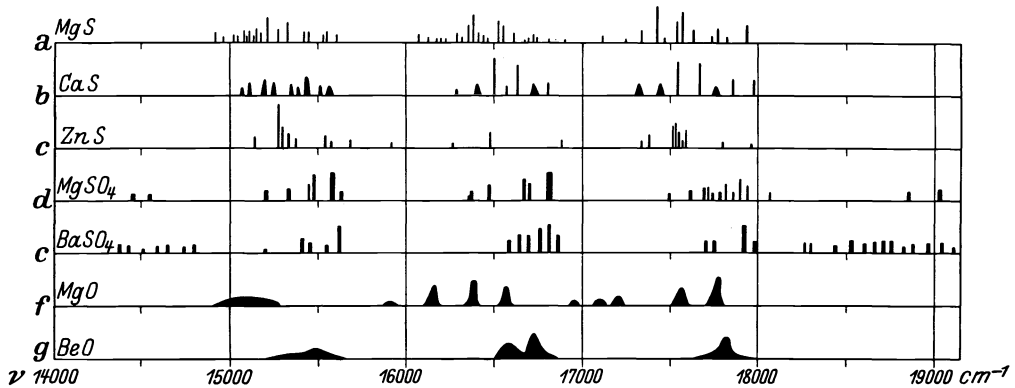


Abb. 17. Schematische Darstellung des Sm-Spektrums in verschiedenen Grundmaterialien.

<sup>1)</sup> E. TIEDE u. A. SCHLEEDER, Ann. d. Phys. Bd. 67, S. 523. 1922; R. TOMASCHEK, Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 109. 1924; Bd. 75, S. 561. 1924; Bd. 84, S. 329. 1927; R. u. H. TOMASCHEK, Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 1017. 1927; M. TRAVNIČEK, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 237. 1926; Bd. 84, S. 823. 1927.

für die Veränderung des Spektrums von Sm in CaS bei Abkühlung von Zimmertemperatur auf  $-150^{\circ}$  gibt Tabelle 9 genauere Daten.

Tabelle 9. Das Photolumineszenzspektrum des Samarium in CaS bei verschiedenen Temperaturen nach TOMASCHEK.

Liniengruppe a		Liniengruppe b	
Zimmertemperatur	$-150^{\circ}$	Zimmertemperatur	$-150^{\circ}$
—	6638	—	6163,0
6636—6630—6627	6628,5	—	6155,0
6611	6615	—	6147—6142,5—6139
—	6607,4	6137	6134
—	6598,5	—	6113
6588—6576—6571	6579,8—6520,8	2099—6055	6098—6092—6086
—	6563,8	—	6067,0
6563—6556—6548	6555	<u>6059—657—6055</u>	<u>6059—6058—6056,5</u>
—	6540,6	—	6042
—	6530	6029	6027
6519—6516—6512	6520	—	6021,7
—	6515,4	—	6015
—	6511	<u>6010—6608—6006</u>	<u>6008—6007,3—6005,8</u>
6500—6497—6492	—	—	5994,8
6485—6477—6471	6433,0	5978—5971	5973
—	4672,8	5946	5945
6450—6445—6429	—	—	—
6430—6427—6417	—	—	—

Liniengruppe c	
Zimmertemperatur	$-150^{\circ}$
—	5818,4
—	5802,7
5775—5767	5761,8
—	5760,4
—	5756,0
—	5751,4
5733—5725	5721,5
—	2724,5
—	5709,0
<u>5699—5697—5695</u>	<u>5697,7</u>
—	5689,2
—	5679
—	5671,8
—	5664,0
<u>5658—5657,4—5654</u>	<u>5656,6</u>
—	5645
5634—5621	5633—5620
5600—5598—5596	5599,5
—	5589
—	5571
5561—5560—858	5559,5

Aus den Photogrammen und noch deutlicher aus der schematischen Darstellung der Abb. 17 erkennt man neben der großen Verwandtschaft auch die sehr beträchtlichen Unterschiede zwischen

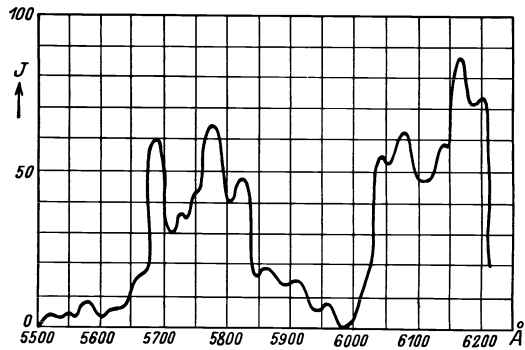


Abb. 18. Photometerkurve des Lumineszenzspektrums von Sm in CaO nach TANAKA.

den einzelnen Spektren. Zum Vergleich ist schließlich auch noch in Abb. 18 eine Photometerkurve der Kathodolumineszenz des Sm in CaO nach TANAKA<sup>1)</sup> wiedergegeben, die in der Hauptsache durchaus mit den Photolumineszenzspektren übereinstimmt.

Verwendet man statt eines einfachen Grundmaterials eine Mischung aus zwei solchen, etwa SrS und CaS („Mischphosphor“), so erhält man noch weitere Spektraltypen, die je nach dem Überwiegen der einen oder der anderen Komponente des Grundmaterials schließlich in den einen oder anderen Grenzfall über-

<sup>1)</sup> T. TANAKA, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, S. 287. 1924.

gehen, bei mittleren Mischungsverhältnissen aber durchaus nicht eine bloße Superposition der beiden letzteren darstellen. Wie gerade aus diesen Beobachtungen hervorgeht, scheint für die Lage der Hauptlinien im Spektrum die Gitterkonstante des als Grundmaterial dienenden Kristalls (Mischkristalls) ausschlaggebend zu sein; neben den Verschiebungen der Hauptlinien sind aber, wie die Abbildungen und ebenso Tabelle 7 zeigen, die Spektren noch durch zahlreiche sonstige Einzelheiten (Auftreten neuer Komponenten, Aufspaltung einer Linie in mehrere usw.) voneinander verschieden, ohne daß hierüber bis jetzt sichere Gesetzmäßigkeiten angegeben werden könnten. Unter diesen Umständen scheint es nicht verwunderlich, daß trotz einer gewissen generellen Verwandtschaft mit den Bogen- und Funkenspektren der seltenen Erdmetalle doch zwischen diesen und den Lumineszenzspektren der in verschiedenen Grundmaterialien eingebetteten Elemente keine eindeutigen Beziehungen sich herstellen lassen.

Daß auch die Linienfluoreszenz mancher in der Natur vorkommenden Flußspatvarietäten (Leukophan, Kleophan u. a. m.) von geringen Beimengungen seltener Erden herrührt, ist von URBAIN sicher nachgewiesen worden; indem er synthetisches  $\text{CaF}_2$  immer nur mit einer einzigen seltenen Erde versetzte, konnte er die am Flußspat beobachteten Linien auf die verschiedenen aktivierenden Elemente (in erster Linie Praseodym, Neodym, Erbium, Terbium und Gadolinium) verteilen<sup>1)</sup>; da in den natürlichen Mineralen all diese Verunreinigungen gleichzeitig und in sehr ungleichen Konzentrationen vorkommen, ergeben sich Emissionsspektren von großer Kompliziertheit und Mannigfaltigkeit, die in ihren Einzelheiten auch noch von den Erregungsbedingungen (Wellenlänge des Primärlichtes, Temperatur usw.) abhängen<sup>2)</sup>.

Salze der seltenen Erdmetalle (Chloride, Sulfate von Didym, Terbium, Yttrium usw.) besitzen auch in wässriger oder alkoholischer Lösung eine gewisse Fluoreszenzfähigkeit, doch haben dann die Emissionsspektren nicht mehr das charakteristische diskontinuierliche Aussehen, sondern bestehen anscheinend aus breiten kontinuierlichen Bändern, die sich vom Sichtbaren bis weit ins Ultraviolett erstrecken<sup>3)</sup>.

Sehr ähnlich den Lumineszenzspektren der seltenen Erden sind diejenigen, die dem Chrom in verschiedenen kristallinen Grundmaterialien zugeschrieben werden und die aus einer Gruppe von gleichfalls bei tiefen Temperaturen äußerst scharfen Linien bestehen; es handelt sich hier um eine Anzahl von Edelsteinen und Halbedelsteinen, unter denen der am eingehendsten untersuchte der Rubin ist; Rubin und Spinell sind auch synthetisch hergestellt worden, so daß bei ihnen mit Sicherheit das im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  eingebettete Chromoxyd als Träger der Lumineszenz nachgewiesen ist, während in den anderen Fällen [Smaragd, Disthen<sup>4)</sup>] man mehr auf Vermutungen angewiesen ist; die Lumineszenzspektren des natürlichen und des künstlichen Rubins sind ganz identisch, sie können in gleicher Weise durch Kathodenstrahlen oder Lichteinstrahlung angeregt werden. Abb. 19 stellt die Spektren des Rubins bei drei verschiedenen Temperaturen dar, in Tabelle 10 sind die Wellenlängen der Spektren des Rubins, Spinells und Smaragds sowie des mit Cr aktivierten Galliumoxyds vereinigt.

<sup>1)</sup> G. URBAIN, Ann. chim. phys. Bd. 18, S. 222. 1909.

<sup>2)</sup> H. W. MORSE, Astrophys. Journ. Bd. 21, S. 83 u. 410. 1905.

<sup>3)</sup> J. STARK, Phys. ZS. Bd. 9, S. 661. 1908.

<sup>4)</sup> Das Grundmaterial ist im Spinell Magnesium-Aluminiumoxyd, im Smaragd Aluminiumberyllsilikat, im Disthen Aluminiumsilikat ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) — also durchweg Aluminiumverbindungen; gleichwohl ist mit Sicherheit das Auftreten der Linienfluoreszenzspektren nicht, wie man zuerst glaubte, dem Aluminium, sondern dem spurenweise anwesenden Cr zuzuschreiben. Vollkommen identisch mit dem Lumineszenzspektrum des Rubins ist das der farblosen Korunde und des Saphirs, die gleichfalls aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Spuren von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestehen.

Die Linien zeigen durchweg im Magnetfeld deutliche Zeeman-Effekte, wie das in der Figur d der Abb. 19 für den Rubin bei  $-180^\circ$  schematisch angedeutet ist; ferner fallen sie genau zusammen mit Absorptionslinien der gleichen Substanzen, sie sind also „umkehrbar“. Durch diese beiden Eigenschaften: Umkehrbarkeit und Zeeman-Effekt sind die hier dem Cr zugeschriebenen Lumineszenzspektren von den vorher beschriebenen der seltenen Erden unterschieden, bei denen keine Andeutung dieser Phänomene beobachtet werden kann.

Tabelle 10. Fluoreszenzspektren von mit Cr aktivierten Kristallen. (Wellenlängen in Å; die stärksten Banden sind unterstrichen, sehr schwache Banden eingeklammert.)

Rubin <sup>1)</sup>	Spinell <sup>2)</sup>	Smaragd <sup>3)</sup>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>4)</sup>
(6590)	6454–6534	—	—
6690	6555–6598	—	—
6760	6608–6683	—	6619 <sup>7)</sup>
6790	6707–6788	—	—
<u>6926</u>	<u>6857</u>	<u>6794</u>	<u>6897</u>
<u>6941</u>	—	6825 <sup>6)</sup>	—
6950–7000 <sup>5)</sup>	6942–7017	—	—
7016	—	—	—
7046	—	—	—
7060	7055–7096	—	—
(7130)	—	—	—

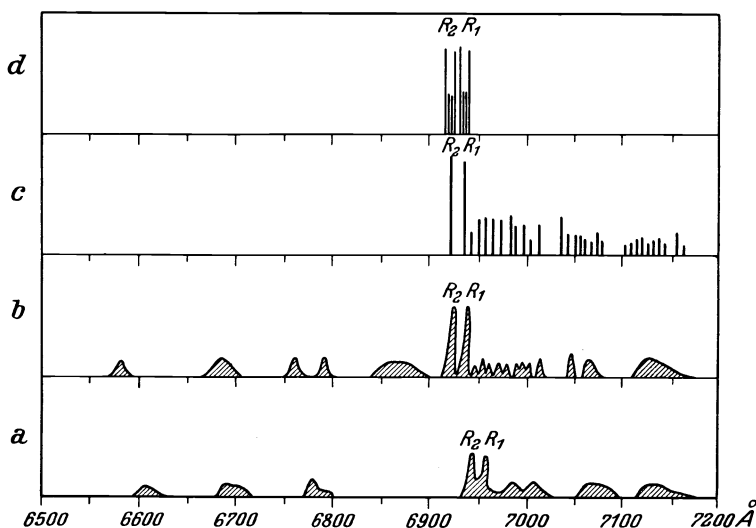


Abb. 19. Schematische Darstellung des Rubinspektrums a bei  $+200^\circ$ , b bei  $+20^\circ$ , c bei  $-180^\circ$ , d bei  $-180^\circ$  im Magnetfeld.

**11. Fluoreszenzbanden von Farbstofflösungen.** In Hinsicht auf ihren Ursprung und viele ihrer physikalischen Eigenschaften schließt sich die Lumineszenz der Farbstofflösungen unmittelbar an die in Ziff. 7 und 8 behandelten

<sup>1)</sup> Nach H. DU BOIS u. G. J. ELIAS, Ann. d. Phys. Bd. 35, S. 629. 1911; R. W. WOOD u. C. E. MENDENHALL, Phil. Mag. Bd. 30, S. 316, 1914 geben teilweise etwas andere Werte für die Wellenlängen an.

<sup>2)</sup> CROOKS, Proc. Roy. Soc. London Bd. 42, S. 27. 1887; LECOQ DE BOISBAUNDRAN, C. R. Bd. 105, S. 61. 1887. Nach letzterem gehört die an natürlichem Spinell oft beobachtete kontinuierliche Bande vom Blau bis 5541 Å mit Maximum bei 5234 Å nicht dem Cr, sondern gleichfalls im Grundmaterial eingebettetem Mangan an.

<sup>3)</sup> LECOQ DE BOISBAUNDRAN, C. R. Bd. 105, S. 261. 1887; J. BECQUEREL, C. R. Bd. 151, S. 1344. 1910.

<sup>4)</sup> LECOQ DE BOISBAUNDRAN, C. R. Bd. 104, S. 333. 1887.

<sup>5)</sup> Bündel verwaschener Streifen.

<sup>6)</sup> Bündel nicht aufgelöster Linien.

<sup>7)</sup> Maximum einer etwa 1000 Å breiten, von 6000 bis 7000 reichenden Bande.



Spektra aromatischer Verbindung an, in manchen Fällen ist eine scharfe Trennung gar nicht durchzuführen: einzelne Stoffe ließen sich ebensogut dort einreihen wie hier. Was aber vom Standpunkt des Spektroskopikers einen charakteristischen Unterschied ausmacht, ist, daß es sich jetzt nicht mehr um ausgesprochen diskontinuierliche, aus schmalen Teilbanden zusammengesetzte Spektra handelt, die zum mindesten in den einfachsten Fällen eine klare Periodizität erkennen lassen, sondern um breite kontinuierliche und unscharf begrenzte Banden, die nur allenfalls bei genauer Durchphotometrierung eine Andeutung von Struktur aufweisen. Charakteristisch ist ferner, daß die Farbstoffe fast ausnahmslos im reinen festen Zustand — auch bei tiefen Temperaturen — nicht zur Lumineszenz angeregt werden, dagegen in flüssigen oder festen verdünnten Lösungen meist sehr intensiv fluoreszieren, wobei das Auftreten der Fluoreszenz an sich sowie das Auftreten bestimmter Banden oder auch die genaue Lage einzelner Banden im Spektrum stark von der Natur des verwandten Lösungsmittels und von der Temperatur abhängen. Diese Fragen werden in einem folgenden Kapitel eingehend behandelt. Beispiele für die Gestalt und Lage der Fluoreszenzbanden flüssiger

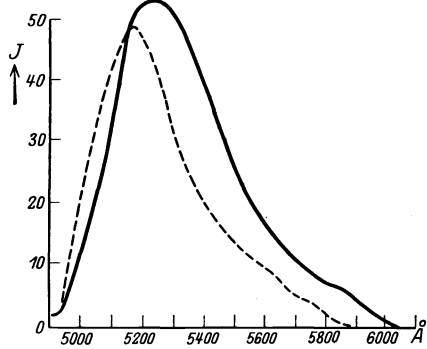


Abb. 20. Fluoreszenzbande des Fluoreszeins in Wasser und Glycerin. - - - - Wasser; — Alkohol.

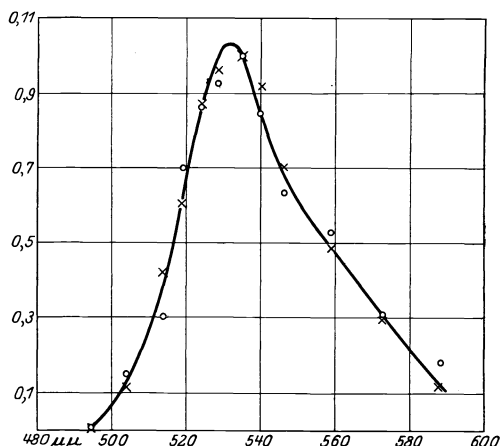


Abb. 21. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbande des Eosins in Gelatine.

Farbstofflösungen bringen die Photometerkurven der Abb. 20 und 21 sowie die Zahlen der Tabelle 11. Die von verschiedenen Forschern mitgeteilten Werte stimmen vielfach sehr schlecht untereinander überein, was zum Teil wenigstens auf die undefiniertheit der untersuchten Stoffe zurückzuführen sein mag; das gilt schon für viele synthetisch hergestellte Farbstoffe, wie etwa Fluoreszein (man vergleiche die Zahlen in Tabelle 11 nach NICHOLS und MERRITT<sup>1)</sup> mit den Kurven von Abb. 20 nach SCZENIOWSKI<sup>2)</sup>, in noch höherem Grade aber für aus Pflanzen-

Tabelle 11. Fluoreszenzbanden von Farbstoffen in flüssiger Lösung. ( $\lambda$  in Å.)

Farbstoff	Lösungsmittel	Bandengrenze	Maximum	Farbstoff	Lösungsmittel	Bandengrenze	Maximum
Chlorophyll	Alkohol	6240—7400	7180	Fluoreszin	Wasser	4950—5600	5250
Resorzinblau	Alkohol	6000—7200	6640	Erythrosin	Wasser	5200—5500	5400
Magdalarot	Alkohol	5500—6600	5940	Äskulin	Alkohol	4300—5200	4600
Resorufin	Alkohol	5400—7000	5820	Chininsulfat	Wasser	4100—5600	4370
Eosin	Alkohol	5400—6400	5800	Cyanin	Alkohol	3650—4900	4000
Phedramin	Alkohol	5200—6200	5540	Fluoran	Wasser	2900—4600	3200
Fluoreszin	Alkohol	5100—5900	5500	Resorzin	Alkohol	2920—4300	3000

<sup>1)</sup> E. L. NICHOLS and E. MERRITT, Phys. Rev. Bd. 30, S. 328. 1910.

<sup>2)</sup> S. SCZENIOWSKI, C. R. Soc. Pol. Phys. Bd. 3, S. 60. 1927.

extrakten usw. gewonnenen Präparaten, wie Äskulin, Chlorophyll oder auch die Blutfarbstoffe. So geben im Gegensatz zu den in Tabelle 11 nach NICHOLS und MERRITT mitgeteilten einfachen Banden des Äskulins oder Chlorophylls im Blau bzw. im Rot andere Autoren eine größere Anzahl deutlich getrennter Maxima an: für Äskulin bei 4470, 4880 und 5190 Å, für Chlorophyll bei 6790, 6500, 5780, 5600 und 5260 Å; ebenso weist das Hämatoporphyrin in alkoholischer Lösung nach DHÉRE, SCHNEIDER und VAN DER BON<sup>1)</sup> fünf Emissionsbanden bei 5970 bis 6120, 6180 bis 6420, 6480 bis 6550, 6660 bis 6770 und 6830 bis 6940 Å auf. Wie weit es sich in diesen Fällen immer um einen einzigen Farbstoff oder um Gemenge von mehreren handelt, bleibe dahingestellt; aber auch die Fluoreszenzspektra besser definierter Substanzen, des Fluoreszeins etwa oder des Eosins, sind nicht so einfach, wie es bei oberflächlicher Betrachtung der Photometerkurven Abb. 20 und 21 erscheint; nicht nur vermochten NICHOLS und MERRITT — wohl mit Hilfe eines Spektralphotometers von größerem Auflösungsvermögen — in den oben aufgeführten Banden eine Anzahl von schwach ausgeprägten Teilmaximis zu analysieren, sondern tatsächlich besitzt fast jeder der Farbstoffe noch weitere, allerdings meist sehr schwache Emissionsbanden, so das Fluoreszein eine solche bei 5700 Å, die in der Kurve Abb. 20 eben noch zu erkennen sein mag.

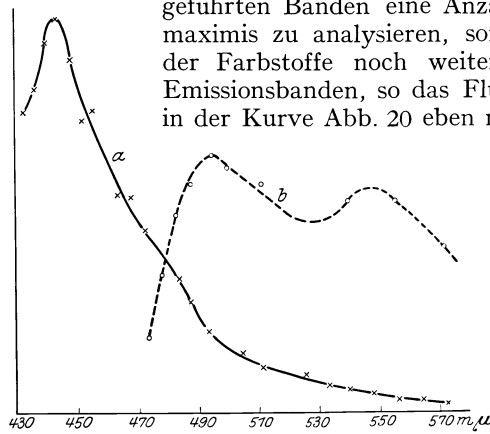


Abb. 22. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbande von Äskulin in Zucker.  
a Fluoreszenzbanden; b Phosphoreszenzbanden.

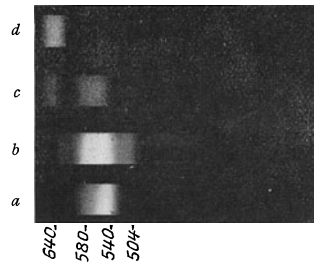


Abb. 23. Lumineszenzbanden des Erythrosins unter verschiedenen Bedingungen.  
a Fluoreszenz in Wasser bei +20°; b Fluoreszenz in Zucker bei +20°; c Phosphoreszenz in Zucker bei +20°; d Phosphoreszenz in Zucker bei -180°.

In festen Lösungsmitteln, wie Gelatine, Zucker usw. bleiben die für die flüssigen Lösungen charakteristischen Banden bis auf kleine spektrale Verschiebungen im wesentlichen erhalten, nur daß sie nun nicht mehr allein als Fluoreszenz, sondern auch als Phosphoreszenz zu beobachten sind (Kreise in Abb. 21); hinzu treten aber jetzt — durchaus entsprechend den in Ziff. 8 beschriebenen Lösungsspektren, und zwar immer im Gebiet größerer Wellenlängen neue Banden, die in der Fluoreszenz meist nur relativ geringe Helligkeit besitzen, im Nachleuchten aber stärker hervortreten und unter Umständen die ursprünglich vorhandenen Fluoreszenzbanden bei weitem überstrahlen. Für Äskulin ist dieses schon bei Zimmertemperatur zu beobachten (Abb. 22), bei tiefen Temperaturen (-180°) ist es für alle Farbstoffe erfüllt, und zwar dann auch, wenn solche Medien als Lösungsmittel dienen, die, wie Glycerin, bei Zimmertemperatur noch flüssig sind (Abb. 23)<sup>2)</sup>. In Tabelle 12 sind die normalen Fluoreszenzbanden schräg gedruckt und dadurch von den neu auftretenden „Lösungsbanden“ unterschieden. Auf die weitgehende Analogie, die zwischen diesen Banden und den in Ziff. 8

<sup>1)</sup> CH. DHÉRE, A. SCHNEIDER et TH. VAN DER BON, C. R. Bd. 179, S. 351. 1924 und Bd. 179, S. 1356. 1924.

<sup>2)</sup> S. J. WAWILOW und W. S. LEWSCHIN, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 920. 1926; PETER PRINGSHEIM und S. J. WAWILOW. ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 705. 1926.

beschriebenen Spektren der „progressiven“ Phosphoreszenz von Benzolderivaten in Alkohol bzw. der Borsäurephosphore in physikalischer Hinsicht besteht (Fehlen von Polarisation, Abhängigkeit von der Starrheit des Mediums, von der Temperatur usw.) kann hier nicht eingegangen werden; erwähnt sei jedoch,

Tabelle 12. Lumineszenzbanden von Farbstoffen in fester Lösung. (Wellenlängen in Å; die normalen Fluoreszenzbanden sind durch Schrägdruck ausgesondert.)

Farbstoff	Fluoreszenz bei +20°	Phosphoreszenz bei +20°	Phosphoreszenz bei -180°
Äskulin . . . . .	4430 sehr stark	— ?	— ?
	4900 stark	4900 schwach	4900 schwach
	5400 schwach	5400 stark	5400 sehr stark
	6000 sehr schwach	6000 stark	6000 sehr stark
Rhodulin . . . . .	5360 sehr stark	5360 stark	— ?
	5800 schwach	5800 stark	5900 stark
	6400 schwach	6400 sehr schwach	6500 stark
	7200 schwach	— ?	— ?
Erythrosin . . . . .	5040 schwach	— ?	— ?
	5400 stark	— ?	— ?
	5800 ziemlich stark	5800 stark	— ?
	6400 sehr schwach	6400 ziemlich stark	6400 sehr stark
Fluoreszein . . . . .	5270 stark	5270 stark	5270 schwach
	5700 schwach	— ?	5700 schwach
	6400 sehr schwach	— ?	6400 stark
Eosin . . . . .	5780 stark	5780 stark	— ?
	— ?	6500 sehr schwach <sup>1)</sup>	6500 stark

daß mit einem Farbstoff, nämlich dem Fluoreszeinnatrium („Uranin“) auch ein Borsäurephosphor hergestellt werden konnte, der einerseits alle charakteristischen Eigenschaften eines solchen besaß, andererseits in seinem Emissionsspektrum und auch in dessen Temperaturabhängigkeit fast vollständig mit den in Tabelle 12 gemachten Angaben übereinstimmt. Nur fand TOMASCHEK an diesem Uraninborsäurephosphor noch eine weitere kurzwellige Bande (4650 bis 4850 Å), die sonst an Uraninlösungen noch nie beobachtet worden ist.

**12. Biolumineszenzspektra<sup>2)</sup>.** Die Leuchtstoffe, die die Lichtemission zahlreicher lebender Organismen, tierischer sowohl als pflanzlicher, verursachen, sind wohl den fluoreszierenden Farbstoffen verhältnismäßig nah verwandt, nur daß es sich bei der Biolumineszenz stets um Anregung durch chemische Vorgänge, meist Oxydationsprozesse handelt und nicht um Photo- oder Kathodolumineszenz<sup>3)</sup>. Die Leuchtstoffe selbst sind hochkomplexe organische Verbindungen, „Luziferin“, „Luzifereszein“ u. dgl., wobei noch die Frage offen ist, ob die Umwandlung dieser Moleküle direkt die Lichtemission hervorruft oder erst die frei werdende chemische Energie auf andere Moleküle übertragen wird, die hierdurch ihrerseits zum Leuchten veranlaßt wurden. Die Lumineszenzbanden sind von derselben Art, wie wir sie für die Farbstoffe kennengelernt haben; Abb. 24 gibt Photometerkurven für die Emissionsspektren einer Feuerfliege<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Bande ist bei +20° so schwach, daß sie in der Photometerkurve der Abb. 21 nicht merklich hervortritt.

<sup>2)</sup> Ausführliche Angaben über Biolumineszenz z. B. bei E. N. HARVEY, The nature of animal light. Philadelphia 1919.

<sup>3)</sup> Daß übrigens auch die Lumineszenz fluoreszierender Farbstoffe sowie anorganischer Phosphore (Silikalhydroxyd) mit genau gleichem Emissionsspektrum durch chemische Prozesse hervorgerufen werden kann wie durch Lichteinstrahlung, haben W. KAUTSKY und A. NEIZKE (ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 60. 1925) gezeigt.

<sup>4)</sup> Das Photolumineszenzspektrum eines aus dem Blut derselben Feuerfliege gewonnenen Farbstoffes liegt viel weiter im Blau und hat anscheinend mit dem Biolumineszenzspektrum keinerlei Zusammenhang.

und des Johanniskäfers, die von COBLENTZ<sup>1)</sup> aufgenommen wurden und zum Vergleich die Energieverteilung im gleichen Spektralbereich für das Licht einer Kohlenfadenlampe. Für die meisten anderen Fälle von Biolumineszenz existieren keine derartigen quantitativen Messungen, sondern nur Angaben über die ungefähre Lage der Banden oder noch häufiger über den subjektiven Farbeindruck des Beobachters. Für viele Bakterien ändert sich die Lumineszenzfarbe je nach dem Medium, auf dem die Kultur gezogen wird. Es scheint, daß die Banden durchweg im Sichtbaren verlaufen, manchmal wie in der Kurve der Abb. 24 auf ein relativ engeres Spektralgebiet begrenzt, manchmal auch (vgl. Tabelle 13) vom Rot bis ins Violett sich erstreckend; das Vorhandensein der von manchen Beobachtern angegebenen Ultraviolettumineszenz einzelner Bakterien und Pilze wird von anderen Autoren bestritten. Andererseits bezieht sich die öfters betonte besonders günstige Ökonomie der Biolumineszenz, die durch ihre Beschränkung auf das Wellenlängenintervall von 4000 bis 7000 Å gewährleistet wird, natürlich nur auf das menschliche Auge, während die Empfindlichkeitsverteilung für das Sehvermögen von Tieren, insbesondere von Insekten oder Fischen, vermutlich ziemlich abweichend sein dürfte.

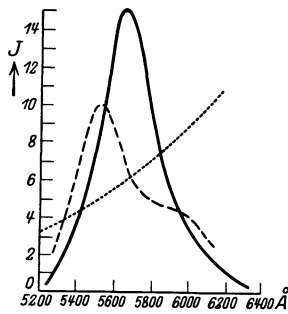


Abb. 24. Lumineszenzbanden  
— a einer Feuerfliege, - - - b des  
Johanniskäfers, ..... c Spektrum  
der Kohlenfadenlampe.

Tabelle 13. Biolumineszenzbanden<sup>2)</sup>. ( $\lambda$  in Å.)

Lichtquelle	Ungefähre Bandengrenzen	Maximum
Cypridina Hilgendorffii	6100—4150	?
Pyrophorus noctilocus	7200—4860	5400
Photinus consanguineus	6500—5200	5780
Photuris Pennsilvanica	5900—5100	5520
Glühwurm	6560—5180	5480
Bacterium phosphoreum	5700—4500	?
Bacillus photogenes	5700—4500	?

**13. Lumineszenzspektra anorganischer Kristallphosphore<sup>3)</sup>.** Von der fast unbegrenzten Zahl der unter dieser Bezeichnung zusammenzufassenden leucht-fähigen Stoffe sind einige wenige bereits in Ziff. 10 vorweggenommen worden, die durch die Emission diskontinuierlicher linienähnlicher Spektren ausgezeichnet sind, deren Ursprung der Anwesenheit seltener Erden oder des Chroms in den verschiedenen Grundmaterialien zugeschrieben wurde. Geradeso wird auch die Lumineszenzfähigkeit der hier zu behandelnden Phosphore — seien es nun natürliche Mineralien oder künstliche Leuchtsteine, durch Aktivierung irgendwelcher kristallinen Salze (Sulfide, Sulfate, Oxyde, Chloride, Silikate usw.) mit geringen Zusätzen „gitterfremder“ Atome (in den meisten Fällen von Metallen) verursacht, nur daß nun wieder die Spektren nicht den Charakter von Linienspektren tragen, sondern aus einer oder auch mehreren ziemlich breiten und verwachsenen Banden bestehen. Besitzt eine Substanz mehrere solche Emissionsbanden, so sind sie im allgemeinen voneinander unabhängig, d. h. je nach den besonderen Erregungsbedingungen (Temperatur, Wellenlänge und Intensität des erregenden Lichtes usw.) und auch noch nach den speziellen Verhältnissen, die bei der Herstellung des Phosphors vorlagen (Glühtemperatur und Dauer, Verwendung von Flußmitteln usw.) tritt die eine oder die andere von ihnen mit besonderer Intensität oder auch allein hervor. Da ferner die Lage der Banden für jedes aktivierende Element

<sup>1)</sup> W. W. COBLENTZ, Phys. ZS. Bd. 12, S. 917. 1911.

<sup>2)</sup> Nach HARVEY.

<sup>3)</sup> Ausführliche Angaben und Literaturnachweise über Krystallphosphor in Bd. 23, S. 557 ff.

in jedem Grundmaterial verschieden ist, so ist die Mannigfaltigkeit der Spektren praktisch unendlich groß, während sie doch in ihrem Typus eine weitgehende Gleichartigkeit aufweisen, und so wird in Tabelle 13 wieder nur eine kleine Zahl von Beispielen zusammengestellt. Die meisten unter ihnen gehören jener Gattung von Phosphoren an, als deren Prototyp etwa die mit Schwermetallen aktivierten Erdalkalisulfide gelten können, und die häufig als Lenardphosphore bezeichnet werden, weil ihre Untersuchung vor allem durch LENARD und seine Schüler gefördert worden ist. Gerade diese Phosphore, die sich durch besondere Helligkeit und Dauer des Nachleuchtens auszeichnen, besitzen meist mehrere unabhängige Emissionsbanden ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  . . .), während an anderen weniger lichtstarken Phosphoren gewöhnlich nur eine Lumineszenzbande beobachtet wird. In die Tabelle 14, die nur ganz wenige Beispiele verschiedener typischer Kristallphosphoren aufzählt, sind auch einige durch vorangegangene Radium- oder Röntgenbestrahlung verfarbte und dadurch lumineszenzfähig gemachte Salze oder Mineralien aufgenommen, die ihren Leuchteigenschaften nach in diese Gruppe von Phosphoren gehören.

Tabelle 14. Ungefähre Lage der Banden von Kristallphosphoren<sup>1)</sup>.  
(Wellenlänge in Å.)

Grundmaterial	Wirksames Metall	Bandenbezeichnung	Ungefähre Bandengrenzen	Bandenschwerpunkt
CaS	Cu	$\alpha$	4700—5700	5720
		$\beta$	3600—4800	4200
		$\gamma$	5600—6600	6200
ZnS	Cu	$\alpha$	4700—5600	5200
		$\beta$	3200—4800	4370
		$\gamma$	5000—6100	5650
		$\delta$	—	6000
MgS	Mn	$\alpha$	6000—7000	6650
CaS	Mn	$\alpha$	5300—6400	6000
CaO	Mn	$\alpha$	5400—6300	5900
BaCO <sub>3</sub>	Bi	$\alpha$ (+100°)	4800—5900	5350
BaSe	Zn	$\alpha$	6000—7000	6620
CdSO <sub>4</sub>	Na	—	4860—6400	5100
BN	C	$\alpha$	5000—6000	5400
Flußspat	?	—	2330—4000	—
NaCl	„verfarbt“	—	—	ca. 4800
Sylvin	„	—	—	5000
Kunzit	„	—	5000—7000	?
Kunzit (natürlich)	?	$\alpha$	5000—6600	5900
		$\beta$	4000—4900	4320
CaWO <sub>4</sub>	„rein“	—	4000—7000	5000

Nach BORISSOW<sup>2)</sup> ist jede der nach der LENARDSchen Nomenklatur mit einem griechischen Buchstaben ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  . . .) bezeichnete Bande ein einheitliches Gebilde, ihre Intensität fällt nach beiden Seiten des wohldefinierten Maximums ziemlich symmetrisch ab, und zwar derart, daß die Energieverteilungskurve innerhalb einer solchen Bande nach einer Wahrscheinlichkeitsgleichung der Form:

$$J_{\lambda} = \text{const } e^{-\alpha(\lambda_m - \lambda)^2}$$

verläuft, wobei  $\lambda_m$  die Wellenlänge des Bandenschwerpunkts darstellt. Unter Zugrundelegung dieser Exponentialfunktionen ist die exakte Lage der einzelnen

<sup>1)</sup> Die in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen besitzen insofern nur qualitativen Wert, als die genaue Lage der Banden ja, wie schon weiter oben im Text erwähnt, durch bloße Mitteilung von Grundmaterial und wirksamem Metall noch gar nicht eindeutig definiert ist; soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Zahlen auf Zimmertemperatur.

<sup>2)</sup> P. BORISSOW, Ann. d. Phys. Bd. 42, S. 1321. 1913. Diese Darstellung steht im Widerspruch zu der auf S. 591 mitgeteilten Auffassung von NICHOLS und MERRITT.

Banden ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) aus den gemessenen Werten, wie sie in den Kurven der Abb. 25 und 26 dargestellt sind, berechnet worden.

Der relativ glatte Kurvenverlauf, der ein solches Verfahren ermöglicht, ist aber vermutlich nur durch die von BORISSOW verwandte Apparatur und Meßmethode (Spektralphotometer mit Kollimatorspaltbreite = 1 mm, Abstand zwischen den Meßpunkten 50 bis 200 Å) verursacht. Denn in von NICHOLS<sup>1)</sup> publizierten Kurven, die an durchaus gleichartigen Präparaten aufgenommen wurden (Abb. 27 und 28), ist eine ziemlich ausgebildete Struktur und eine dadurch hervorgerufene weitgehende Unsymmetrie in den Banden zu erkennen. Aus einem Vergleich zwischen Abb. 25 und 26 ersieht man die relativen Intensitätsunterschiede zwischen zwei unabhängigen Banden (hier  $\alpha$  und  $\beta$ ) bei Veränderung der Temperatur, sowie in geringerem Maße die Verschiebung der Bandenschwerpunkte nach kürzeren Wellen als Folge der Abkühlung. Deutlicher erkennt man diesen zweiten Effekt in Abb. 27, wobei jedoch klar wird, daß

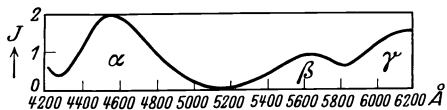


Abb. 25. Phosphoreszenzbanden eines CaBi-Sulfidphosphors bei  $-193^\circ$  nach BORISSOW.

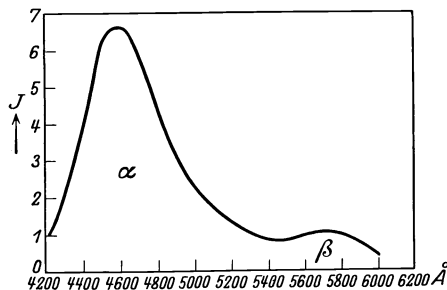


Abb. 26. Phosphoreszenzbanden eines CaBi-Sulfidphosphors bei  $+20^\circ$  nach BORISSOW.

es sich dabei wieder mehr um eine Verlagerung des Intensitätsmaximums innerhalb der Teilbanden, als um eine Verrückung der Bandengrenzen handelt. Neuerdings hat auch im LENARDSCHEN Laboratorium K. STEINEBACH<sup>2)</sup> nach der Methode der subjektiven Spektralphotometrie dieselben Vielfachmaxima in den Emissionsbanden von Lenardphosphoren erhalten; da er sie aber bei photo-

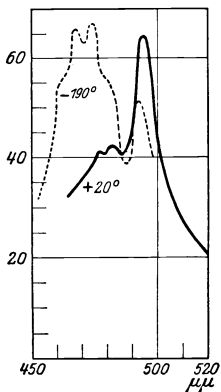


Abb. 27. Phosphoreszenzbanden eines SrBi-Sulfidphosphors bei  $+20^\circ$  und  $-190^\circ$  nach NICHOLS und MERRITT. —  $+20^\circ$ ; - - -  $-190^\circ$ .

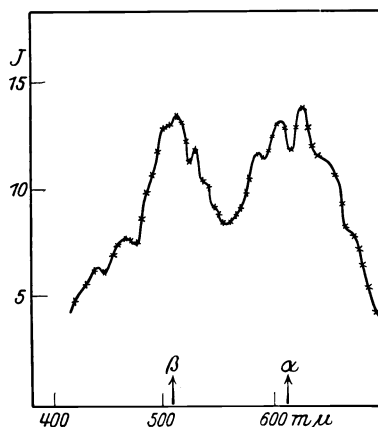


Abb. 28. Phosphoreszenzbanden eines BaCu-Sulfidphosphors bei  $+20^\circ$  nach NICHOLS.

graphischen Aufnahmen niemals wiederzufinden vermochte, ist er geneigt, sie einem Fehler der Beobachtungsmethode zuzuschreiben. Erscheint eine solche Deutung für den Kurvenverlauf der Abb. 28 nicht sehr überzeugend, so ist sie für Abb. 27 sicher ganz unzulässig.

<sup>1)</sup> E. L. NICHOLS, Phys. Rev. Bd. 56, S. 258. 1917.

<sup>2)</sup> K. STEINEBACH, Diss. Heidelberg 1927.

Ähnlich wie für diese Erdalkalisulfidphosphore hat TANAKA<sup>1)</sup> für eine sehr große Zahl anderer synthetischer Präparate und vor allem natürlicher Mineralien die durch Kathodenstrahlen erregten Lumineszenzspektre photometrisch analysiert und hat in ihnen stets, auch wenn sie bei spektroskopischer Beobachtung als vollkommen kontinuierlich erschienen, eine Folge von Teilmaximis festgestellt; als weiteres Beispiel sei das Spektrum des Willemits, eines mit Mangan aktivierten Zinksilikats, angeführt (Abb. 29). Der Versuch TANAKAS, die Teilmaxima all dieser Spektre in äquidistante Serien einzuordnen, deren Lage und Frequenzdifferenz für ein gegebenes aktivierendes Metall in jedem Grundmaterial dieselbe sein soll, so daß also jedes Metall durch eine bzw. mehrere derartige Serien ein für alle Male charakterisiert wäre (nur die relative Intensität der verschiedenen Teilmaxima wäre je nach dem Grundmaterial eine andere, ähnlich etwa wie in Abb. 17) — dieser Versuch erscheint kaum haltbar<sup>2)</sup>. Einerseits reichen bestimmt die Meßresultate zur Begründung einer solchen Behauptung nicht aus, da man die Lage der individuellen Maxima aus derartigen Kurvenzügen mit auf- und absteigenden Zweigen nur mit einiger Annäherung ablesen kann und die so bestehende Willkür für eine erwartete Ordnung allzu große Freiheit läßt; andererseits hat man aber auch theoretisch kaum einen Grund dafür, daß die Teilmaxima äquidistante Folgen bilden sollten, solange man nicht weiß, daß man es mit typischen Bandenspektren zu tun hat. Nun läßt sich über den Entstehungsmechanismus der hier behandelten Spektren im einzelnen noch gar nichts angeben; daß dagegen die Phosphoreszenzspektren der seltenen



Abb. 29. Phosphoreszenzbanden des Willemits nach TANAKA.

Erden (Ziff. 10) nicht als Banden-, sondern als Linienspektre aufzufassen sind, ist zum mindesten sehr wahrscheinlich, daß bei ihnen das Grundmaterial auch die Lage der Einzelbanden (Linien) stark beeinflußt, ist vor allem durch TOMASCHEKS neueste Aufnahmen, die an Genauigkeit die TANAKASCHEN Messungen weit übertreffen, ganz sichergestellt: gleichwohl gelingt es TANAKA, in den Spektren von Samariumphosphoren und ebenso des Rubins mit derselben Genauigkeit wie für die anderen wirksamen Metalle charakteristische äquidistante Serien des Sm bzw. des Cr aufzustellen. Ist nun die von TANAKA aus seinen Beobachtungen gezogene Folgerung vermutlich zurückzuweisen, so dürfte das Beobachtungsergebnis selbst: die Existenz einer vielfältigen Feinstruktur in den Lumineszenzbanden wohl aller Kristallphosphore trotzdem zu Recht bestehen; für die objektive Richtigkeit seiner Messungen spricht gerade wieder die recht gute Übereinstimmung zwischen seinen am Samarium aufgenommenen Photometerkurven mit den Spektrophotogrammen anderer Autoren.

Eine besonders reiche Gliederung, die auch ohne photometrische Messungen in die Augen fällt und fast schon an die in Ziff. 7/8 behandelten Spektre der aromatischen Verbindungen erinnert, weisen die Lumineszenzbanden zweier anorganischer Phosphore auf, die als aktivierendes Element nicht ein Metall,

<sup>1)</sup> T. TANAKA, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, S. 287, 419, 501, 659. 1924.

<sup>2)</sup> Es ist auf diesen Umstand darum mit einiger Betonung hinzuweisen, weil seit den großen Erfolgen der Bandenanalyse der Versuch, in allen möglichen Spektren nach äquidistanten Serien zu suchen, auch von anderer Seite mehrfach gemacht wurde.

sondern den Kohlenstoff enthalten: Bornitrid und Siliziumsulfid; sie sind nach Angaben von E. TIEDE in Abb. 30 reproduziert<sup>1)</sup>.

Weitere Beispiele, die prinzipiell nichts Neues bringen könnten, erübrigen sich; als ein natürliches Mineral mit zwei unabhängigen Emissionsbanden sei etwa noch das Kunzit erwähnt (Abb. 31)<sup>2)</sup>. Sonst fehlen in weitaus den meisten Fällen genauere Angaben, zumal in älteren Arbeiten findet man gewöhnlich nur Mitteilungen über die Lumineszenzfarbe: Weißlich, Grün, Purpur usw.

Nicht streng in die hier behandelte Gruppe lumineszenzfähiger Stoffe gehören die reinen Wolframate und Molybdate der Erdalkalien, die anscheinend an sich, ohne jede Aktivierung durch gitterfremde Atome, durch kurzwelliges

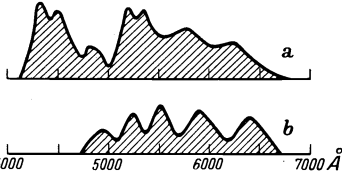


Abb. 30. Schematische Darstellung der Spektren von mit C aktiviertem anorganischen Phosphoren nach TIEDE. a Bornitrid; b Siliziumsulfid.

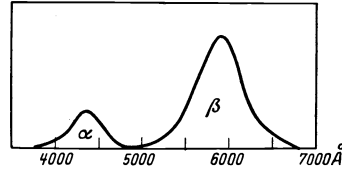


Abb. 31. Phosphoreszenzbanden des natürlichen Kunzits nach NICHOLS und HOWS.

Licht, Kathodenstrahlen oder Röntgenstrahlen zum Leuchten angeregt werden können. Ihre Spektren bestehen aus sehr breiten kontinuierlichen Banden, die sich bei den Wolframatn über das ganze sichtbare Gebiet mit einem Maximum bei 5000 Å erstrecken, während das — auch bedeutend lichtschwächere — Leuchten der Molybdate als mehr gelblich bezeichnet wird<sup>3)</sup>.

Eine weitere Gruppe anorganischer Kristallphosphore, die keiner Fremdaktivierung bedürfen, bilden die Doppelcyanüre des Platins; ihre Emissionsspektren bestehen aus ziemlich breiten und diffusen Banden, die je nach der Natur des zweiten Metalls, aber auch nach dem Wassergehalt und der Kristallstruktur in den verschiedensten Teilen des sichtbaren Spektralgebietes liegen (Tabelle 15).

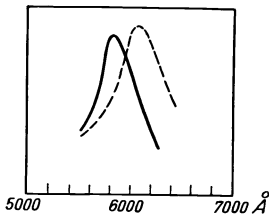


Abb. 32. Fluoreszenzbanden des MgPt-Zyanürs bei Beobachtung  $\perp$  und  $\parallel$  zur optischen Achse.

Tabelle 15. Lumineszenzbanden von Platinzyanüren.

Zweite Komponente	Ungefähre Bandengrenze	Lumineszenzfarbe
Lithium	6150—5200	Rotgelb
Erbium	5950—5100	Gelbrot
Natrium	5900—5100	Gelb
Ammonium	5900—4880	Grün
Thorium	5600—4650	Blaugrün
Kalzium	5470—4590	Blau
Strontium	5550—4220	Violett

Die Kristalle sind überdies dichroitisch und die Lage der Banden ist merklich verschieden, wenn das Fluoreszenzlicht durch einen Polarisator mit dem elektrischen Vektor parallel oder senkrecht zur optischen Achse beobachtet wird (Abb. 32). Nach BEUEL<sup>4)</sup> lassen sich auch die Lumineszenzbanden der Platinzyanüre in eine größere Zahl von Teilmaximis auflösen, und wieder soll deren Lage für alle Salze die gleiche und nur ihre relative Intensität variabel sein,

<sup>1)</sup> E. TIEDE u. H. TOMASCHEK, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 147, S. 111. 1925; E. TIEDE u. M. THIMAN, Chem. Ber. Bd. 59, S. 1706. 1926.

<sup>2)</sup> E. L. NICHOLS and H. L. HOWES, Phys. Rev. (2) Bd. 4, S. 18. 1914.

<sup>3)</sup> E. TIEDE und A. SCHLEEDE, Z. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 305. 1923; F. RIEMER, Diss. Berlin 1920.

<sup>4)</sup> J. BEUEL, ZS. f. wiss. Phyt. Bd. 11, S. 150. 1913.



wodurch die Veränderung der totalen Lumineszenzfarbe verursacht werde; irgendeine Regelmäßigkeit in den Frequenzdifferenzen zwischen den von BEUEL angegebenen Einzelbanden ist nicht zu erkennen.

**14. Lumineszenzspektre von Silikatgläsern.** Fast alle technischen Gläser, auch das sog. reine Quarzglas, zeigen bei geeigneter Erregung intensive Lumineszenz, die in vollkommener Analogie zu den aktivierten Kristallphosphoren wohl stets von irgendwelchen metallischen Verunreinigungen oder Zusätzen herrühren; mehr als bloße Angaben über die Farbe dieser Leuchterscheinungen finden sich in der Literatur nirgends. Zu vermuten ist, daß die Banden von Gläsern noch unschärfer definiert, ihre Struktur noch verwaschener sein dürfte als die von Kristallphosphoren. Es läßt sich das unter anderem aus dem Umstand folgern, daß auch mit Uran oder seltenen Erden (Didym) aktiviertes Glas Emissionsbanden aufweist, die selbst bei tiefen Temperaturen nicht annähernd so stark gegliedert erscheinen wie die entsprechender Kristallphosphore. Nach GIBBS<sup>1)</sup> zeigt die im Blaugrün verlaufende Fluoreszenzbande des Uranglases nur zwei wenig ausgesprochene Maxima bei etwa 5280 und 5180 Å; eine weitere Bande im Violett, die nur bei Erregung mit kurzwelligem Licht ( $\lambda < 2000$  Å) hervortritt, ist nicht dem Uran zuzuschreiben, sondern anderen Bestandteilen des Glases. Frühere Beobachter, so STOKES oder HAGENBACH, fanden allerdings eine größere Anzahl von Teilbanden mit Maximis bei 5980, 5950, 5500, 5360 und 5110 Å. Ebenso zeigen auch die Angaben über die Fluoreszenz von Didymgläsern geringe Übereinstimmung; es hat hier fast den Anschein, als handle es sich in Wahrheit um eine kontinuierliche Fluoreszenzbande, der nur infolge der stark selektiven Reabsorption des aus tieferen Schichten kommenden Fluoreszenzlichtes im Glas eine scheinbare Struktur aufgeprägt wird.

**15. Kanalstrahlenlumineszenz fester Körper.** Die in diesem Kapitel beschriebenen Lumineszenzspektre sind im wesentlichen unabhängig von der Art der Erregung, d. h. ihr typisches Aussehen wird beim Übergang von der Photo- zur Kathodo- oder Kanalstrahlenlumineszenz nicht in anderem Grade beeinflußt wie etwa durch Variation der Temperatur unter sonst konstanten Erregungsbedingungen. Beim Auftreffen von Kanalstrahlen auf feste Salze oder Gläser tritt aber neben den in den beiden letzten Ziffern behandelten Banden ein neues Leuchtphänomen hervor, dessen Ursache offenbar in einer teilweisen Verdampfung des festen Materials unter der Einwirkung der Kanalstrahlen zu suchen ist: man beobachtet eine Anzahl von Linien, die den Atomspektren der in dem Salz bzw. Glas enthaltenen Metalle angehören, und zwar unabhängig von der chemischen Natur der Verbindung, in der das Metall sich befindet. Der Ort dieser Emission liegt nicht im Inneren oder an der Oberfläche des festen Körpers, sondern in der diesem unmittelbar vorgelagerten Schicht des Gasraums. Das wurde für die Emission der *D*-Linien beim Auftreffen der Kanalstrahlen auf die Glaswände des Entladungsrohres zuerst von E. GOLDSTEIN sichergestellt, später dann auch in zahlreichen anderen Fällen bestätigt<sup>2)</sup>.

Einigermaßen auffallend ist die Intensitätsverteilung zwischen den Serienlinien in Tabelle 16, deren Zahlen einer Arbeit von STARK und WENDT entnommen sind<sup>3)</sup>; daß beim NaCl die sonst immer alle anderen überstrahlenden *D*-Linien ganz fehlen, mag ein Zufall sein — von anderen Autoren werden sie bei Beschreibung der Kanalstrahlenlumineszenz von Natriumsalzen mit aufgezählt. Aber auch die anderen Hauptserienlinien der Alkalimetalle (<sup>2</sup>*P* — <sup>1</sup>*S*<sub>1</sub>) treten

<sup>1)</sup> R. C. GIBBS, Phys. Rev. Bd. 28, S. 361. 1909 und Bd. 30, S. 377. 1910.

<sup>2)</sup> E. GOLDSTEIN, Verh. d. D. phys. Ges. Bd. 4, S. 11. 1902; weitere Literatur bei H. BAERWALD, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 65. 1919.

<sup>3)</sup> J. STARK u. G. WENDT, Ann. d. Phys. Bd. 38, S. 669. 1912.

Tabelle 16. Linienemission durch feste Verbindungen beim Auftreffen von Kanalstrahlen.

Substanz	Wellenlängen der Linien in Å nebst Angaben der Intensität und der Serienbezeichnung			
Li (LiCl, Li <sub>2</sub> O, LiOH)	mittelstark			
	6708 $2^2P - 2^2S$	6104 $3^2D - 2^2P$	4972 $3^2S - 2^2P$	4602 $4^2D - 3^2P$
Na (NaCl)	mäßig 6161	sehr stark 5688	schwach 5154	schwach 4983
	6156 $3^2S - 2^2P_i$	5683 $4^2D - 2^2P_i$	5149 $4^2S - 2^2P_i$	4922 $5^2D - 2^2P_i$
K (KCl, K <sub>2</sub> O, KOH)	mäßig 5802	schwach 5360	schwach 5340	
	5783 $4^2S - 2^2P_i$	6 <sup>2</sup> D - 2 <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	5 <sup>2</sup> S - 2 <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	
Rb (Rb <sub>2</sub> O)	mäßig 5724	schwach 5654	schwach 5648	sehr schwach 4215
	6 <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub> - 2 <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	5 <sup>2</sup> S - 2 <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	6 <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> - 2 <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	4202 $3^2P_i - 1^2S$
Cs (CsCl)	schwach 5845	stark 5664	schwach 4593	schwach 4555
	7 <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub> - 2 <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	7 <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> - 2 <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	3 <sup>2</sup> P <sub>i</sub> - 1 <sup>2</sup> S	
Mg (MgCl <sub>2</sub> , MgO)	stark			
	5184	5173	5167	
	$2^3S_1 - 2^3P_{0,1,2}$			
Ca (CaFr, CaO)	ziemlich stark			
	6499	6122	5603	5349
	?	$2^3S_1 - 2^3P_1$	$m^3D'_2 - 3^3D_3$	mäßig 4878
				? $4^1F_3 - 3^1D_2$
	mäßig			
4454	4302	stark 4227	schwach 3967	3933
	$4^3D_1 - 2^3P_2$	$m^3P'_j - 2^3P_i$	$2^1P_1 - 1^1S_0$	$4^3S_1 - 2^3P_{1,3}$ (?)
Sr (SrCl, SrO)	ziemlich stark			
	6408	6387	5504	5486
	?	$3^3D_3 - 3^3P_2$	$m^3D'_3 - 3^3D_2$	$m^3D'_2 - 3^3D_2$
				5238 $3^3D_2 - 3^3P_1$
	stark			
4962	4607	mäßig 4215	mäßig 4078	
$4^3D_3 - 2^3P_2$	$2^1P_1 - 1^1S_0$	?	$6^3F - 3^3D_2$ (?)	
Tl (TlSO <sub>4</sub> )	stark			
	5351			
	$2^2S - 2^2P_{3/2}$			

im Verhältnis zu den Nebenserienlinien stark zurück — nur durch ihre ungünstige spektrale Lage bei subjektiver Beobachtung ist das kaum zu erklären, da z. B. die weit im Violett gelegene Resonanzlinie des Kalziums (4227 Å) als kräftigste im ganzen Spektrum des Ca angegeben wird. Dagegen ist wieder beim Ca von dem Triplet  $2^3P_j - 2^3S_1$  nur die eine Komponente 6122 Å vorhanden, während beim Mg vom analogen Triplet alle drei Komponenten mit großer Intensität, weitere Linien aber überhaupt nicht beobachtet werden. Derartige Anomalien, deren aus der Tabelle noch eine große Zahl abgelesen werden mag, können mit dem in Ziff. 2 angedeuteten Fragenkomplex (Einfluß der Erregungsbedingungen auf die Intensitätsverteilung in Serienspektren) zusammenhängen — ehe man aber in dieser Richtung etwas schließen kann, müßten natürlich speziell im Hinblick hierauf weitere Versuche durchgeführt werden.

Kapitel 13.

## Ramanspektra.

Von

PETER PRINGSHEIM, Berlin.

Mit 15 Abbildungen.

**1. Entstehung und typische Form der Spektra.** Die Ramanstrahlung, für die auch die mehr sachlichen Namen „Kombinationsstreuung“ oder „Inkohärente Streustrahlung“ vorgeschlagen worden sind, im vergangenen Jahre von RAMAN<sup>1)</sup> und fast gleichzeitig unabhängig von LANDSBERG und MANDELSTAM entdeckt, hat äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit der Photolumineszenz, indem gleichfalls bei Durchstrahlung eines Mediums von diesem Licht emittiert wird, dessen Wellenlänge sich von derjenigen der Primärstrahlung unterscheidet, ist aber doch grundsätzlich von ihr verschieden. Denn das in der Ramanstrahlung auftretende Spektrum ist nicht direkt in seinen Wellenlängen durch spektrale Eigenfrequenzen des betreffenden Mediums bedingt, derart, daß das Ramanspektrum einer Substanz immer wieder aus denselben für sie charakteristischen Linien oder Banden besteht, sondern es kann in ihm prinzipiell jede beliebige Wellenlänge vorkommen, und die neben dem mit unveränderter Frequenz gestreuten Primärlicht neu auftretenden Frequenzbereiche sind lediglich dadurch charakterisiert, daß sie durch ganz bestimmte Frequenzdifferenzen von jener getrennt sind: variiert man den Frequenzbereich des Primärlichtes, so verschiebt sich parallel auch die Lage der neuen Emissionsbereiche, wobei allein die Frequenzabstände zwischen beiden erhalten bleiben. Als wesentliches Unterscheidungsmerkmal von der Photolumineszenz erscheinen die beiden Umstände, daß einerseits das erregende Licht seiner Wellenlänge nach nicht in ein Absorptionsgebiet des durchstrahlten Mediums fällt, und daß andererseits das Sekundärlicht trotzdem stets mit bei weitem überwiegender Intensität die Wellenlängen des Primärlichtes enthält, nämlich als die bekannte typische Streustrahlung des molekularen Tyndalleffekts: während die Photolumineszenz als Folge eines Absorptionsprozesses auftritt, ist die Ramanstrahlung die Begleiterscheinung eines Streuprozesses.

Verwendet man eine Primärstrahlung mit kontinuierlichem Spektrum, das nur am langwelligen Ende — etwa durch Einschaltung eines geeigneten Farbfilter oder eines Monochromators mit breitem Spalt — einigermaßen scharf begrenzt ist, so beschränkt sich das Phänomen darauf, daß in der Streustrahlung auch Licht von größerer Wellenlänge enthalten ist, als es durch das verwandte Farbfilter oder den Monochromator durchgelassen worden ist. Besteht das Primärspektrum dagegen aus einer wohldefinierten Linie  $A$ , so findet man diese

<sup>1)</sup> C. V. RAMAN, Ind. Journ. Phys. Bd. 2, S. 387. 1928; C. V. RAMAN u. K. G. KRISHNAN, ebenda Bd. 2, S. 399. 1928; G. LANDSBERG u. G. MANDELSTAM, C. R. Bd. 187, S. 108. 1928; ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 769. 1928.

im Streulicht begleitet von einer Anzahl von Trabanten  $a_1, a_2 \dots a'_1 \dots$ , die teils größere, teils kleinere Wellenlängen haben als sie. Jede neue Primärlinie  $B$  ist von einer neuen Gruppe von Trabanten  $b_1, b_2 \dots b'_1 \dots$  umgeben, die, wenn man das gesamte Spektrum in einer Frequenzskala aufträgt, eine genaue Wiederholung der anderen ist, sowohl was die Abstände zwischen den Trabanten als was die Intensitätsverteilung angeht (vgl. Abb. 1); d. h. die Frequenzdifferenzen  $\delta\nu = A - a_1, A - a_2, A - a_n, A - a'_1, A - a'_2$  usw. sind genau so groß

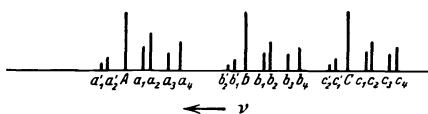


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Ramanspektrums.

wie die Differenzen  $B - b_1, B - b_2 \dots$  oder  $C - c_1, C - c_2 \dots$  usw. Aber auch innerhalb der zu einer Primärlinie (etwa  $A$ ) gehörigen Trabantengruppe sind, was die  $\delta\nu$ -Werte angeht, die einzelnen Linien in bezug auf die erregende Linie einander spiegelbildlich entsprechend: es ist  $A - a_1 = a'_1 - A, A - a_2 = a'_2 - A$  usw.; dagegen ist die Intensitätsverteilung auf beiden Seiten der Primärlinie ganz ungleich: während auf der Seite größerer Wellenlängen die Helligkeit der aufeinanderfolgenden Linien keinerlei Gesetzmäßigkeit erkennen läßt, nimmt sie bei den „antistokeschen Gliedern“ auf der kurzwelligen Seite mit wachsenden Werten von  $\delta\nu$  immer sehr schnell ab. Die Gesamtzahl der eine erregende Linie begleitenden Trabanten mit verschiedenem  $\delta\nu$  beträgt in manchen der bisher beobachteten Fällen bis zu 20, manchmal auch nur 1 oder 2: häufig mag es sich dabei nur um eine Intensitätsfrage handeln, so daß bei Erhöhung der Expositionsdauer die Zahl der Linien steigen dürfte.

**2. Experimentelles.** In der experimentellen Praxis sind bisher zur Erregung von Ramanspektren ausschließlich die stärkeren Linien des Hg-Bogens im ultravioletten und sichtbaren Gebiet verwandt worden<sup>1)</sup>, vor allem also die Wellenlängen 2537, 3130, 3650, 4047, 4358 und 5461 Å, aber auch manche der zwischenliegenden schwächeren Linien, für die man dann meist nur die relativ kräftigsten Trabanten auf den Photogrammen zu erkennen vermag. Nur in einigen wenigen Fällen wurde eine einzelne Spektrallinie aus dem primären Bogenlicht durch geeignete Lichtfilter ausgesondert, in der Regel wurde die integrale Strahlung der Hg-Lampe verwandt; dann ist es natürlich möglich, eine neue Ramanlinie verschiedenen erregenden Linien als Trabanten zuzuschreiben, und nur solche Zuordnungen können als zuverlässig gelten, bei denen nicht nur die durch sie festgelegten  $\delta\nu$ -Werte,

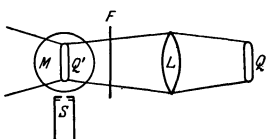


Abb. 2. Versuchsanordnung nach RAMAN.

sondern auch die relativen Intensitätsverteilungen sich im Spektrum mehrfach wiederholen<sup>2)</sup>. Die weitaus am häufigsten verwandte Versuchsanordnung ist in Abb. 2 skizziert; dabei wird die Hg-Lampe  $Q$  meist etwas verkleinert in das Innere des streuenden Mediums  $M$  abgebildet, und dieses Bild  $Q'$  direkt durch den Spektrographen  $S$  in einer Richtung senkrecht zu der des Primärlichtes anvisiert. LANDSBERG und MANDELSTAM haben durch besondere Versuche festgestellt, daß, wenn man die Beobachtungsrichtung ändert (von 60 bis 120° gegen den erregenden Strahl), das Spektrum des Streulichts nicht merklich beeinflußt wird. Infolge der Lichtschwäche des Phänomens sind die Expositionszeiten sehr lang zu wählen,

<sup>1)</sup> Neuerdings hat R. W. WOOD auch eine lichtstarke Anordnung für die Heliumlinie 3888 Å angegeben, doch liegen hierüber noch keine Versuchsergebnisse vor (Phys. Rev. Bd. 33, S. 294. 1928). In einer neuen Arbeit (Phil. Mag. (7) Bd. 7, S. 858. 1929, reproduziert WOOD eine große Anzahl so erhaltener Ramanspektren, die infolge der sehr lichtstarken rein monochromatischen Anregung sehr viel übersichtlicher erscheinen, als alle früher veröffentlichten Spektrogramme.

<sup>2)</sup> Vergl. hierzu Anm. 2 auf S. 613.

wenn man auch die weniger intensiven Trabanten erhalten will: sie schwanken zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen. Mit sehr viel kürzeren Expositionen kommt man zum Ziel, wenn man eine von WOOD angegebene Versuchsanordnung benutzt (Abb. 3). Hier ist nicht nur der zylinderförmige streuende Körper  $M$  in unmittelbarem Kontakt mit dem Brenner der Hg-Lampe  $Q$  gebracht,

sondern beide befinden sich im Innern eines zylindrischen Reflektors  $R_1, R_2$ , so daß die Intensität des Streulichtes um ein Vielfaches erhöht wird. Die Achse des streuenden Systems wird dann „end on“

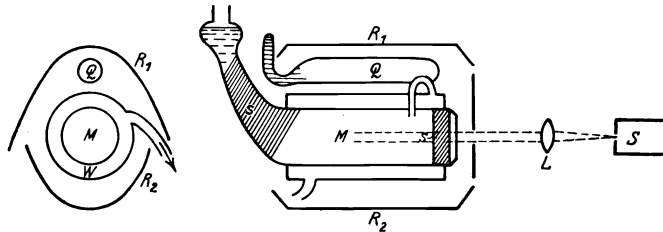


Abb. 3. Lichtstarke Versuchsanordnung nach Wood.

durch eine Linse auf den Spektrographenspalt abgebildet, wobei durch eine Anzahl von Blenden das an den Begrenzungsflächen gestreute Licht ausgeschaltet wird. Der Nachteil dieser Methode liegt in der Schwierigkeit, einzelne erregende Linien auszusondern. Um eine zu starke Erwärmung des streuenden Mediums zu vermeiden, muß dieses durch laufendes Wasser  $W$  gekühlt werden.

**3. Beispiele typischer Ramanspektren.** Tabelle 1 und Abb. 4 zeigt das von der Hg-Linie  $4358,3 \text{ \AA}$  allein angeregte, besonders linienreiche Ramanspektrum des Toluols<sup>1)</sup>; das Hg-Spektrum weist zwar noch zwei ziemlich kräftige Linien bei  $4347,5$  und  $4339,2 \text{ \AA}$  auf, doch ist deren Intensität nur etwa ein Zehntel von der der erstgenannten, so daß sie als erregende Linien nur für die drei allerkräftigsten Trabanten in die Erscheinung treten.

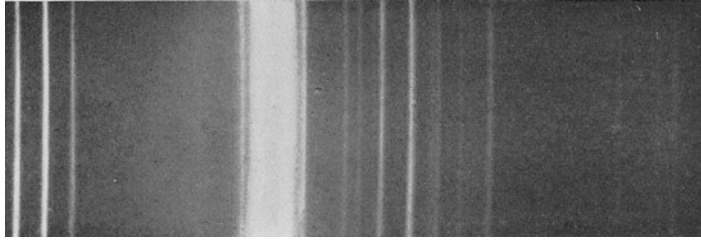
Die Wichtigkeit einer Aussonderung der erregenden Linie durch Farbfilter wird durch Vergleich der Tabelle 1, die einer Arbeit von RAMAN und KRISHNAN entnommen ist, mit der in einer Arbeit von PRINGSHEIM und ROSEN mitgeteilten Tabelle, wo — bei Erregung mit der Gesamtstrahlung des Hg-Bogens — die hier angeführten vier antistokeschen Trabanten der Linie  $4358 \text{ \AA}$  nicht von durch die violette Hg-Linie  $4047 \text{ \AA}$  hervorgerufenen Ramanlinien mit positiven  $\delta\nu$  unterschieden werden konnten.

Tabelle 1. Ramanspektrum des Toluols bei Erregung mit den blauviolettten Hg-Linien:  $4358,3 \text{ \AA}$ ,  $4347,5 \text{ \AA}$  und  $4339,2 \text{ \AA}$ .

$\lambda$ (Ångström)	$J$ (willkürlich)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
4176,1	0	23 939	22 938	— 1004
4213,7	0	23 723	22 938	— 787
4262,3	0	23 455	22 938	— 517
4315,6	1	23 165	22 938	— 227
4339,2	15	23 039	—	—
4347,4	30	22 995	—	—
4358,3	200	22 938	—	—
4399,5	2	22 723	22 938	215
4424,9	1	22 593	22 938	345
4448,4	0	22 474	22 995	521
4459,3	2	22 419	22 938	519
4479,8	1	22 316	22 938	622
4501,7	0	22 208	22 995	787
4512,8	4	22 153	22 938	785
4547,1	0	21 986	22 995	1009
4558,0	7	21 933	22 938	1005
4563,0	1	21 909	22 938	1029
4591,0	1	21 776	22 938	1162
4600,8	2	21 729	22 938	1209
4638,0	1	21 555	22 938	1383
4648,3	0	21 507	22 938	1431
4664,0	0	21 435	22 938	1503
4685,5	2	21 336	22 938	1602
4994,3	0	20 017	22 938	2921
5027,3	1	19 886	22 938	3052

<sup>1)</sup> Nach C. V. RAMAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 122, S. 23. 1928.

Tabelle 2 gibt als weiteres Beispiel das Streuspektrum des Quarzes, wie es von LANDSBERG und MANDELSTAM bei Verwendung der totalen Hg-Bogenstrahlung erhalten wurde.



↑  
Hg 4358

Abb. 4. Ramanspektrum an Toluol erregt durch 4358 Å.

Tabelle 2. Ramanspektrum des Quarzes bei Erregung mit der Gesamtstrahlung des Hg-Bogens nach LANDSBERG und MANDELSTAM.

Erregende Hg-Linien ( $\lambda$ in Å)	Wellenlängendifferenzen $\delta\lambda$ (Å) und Frequenzdifferenzen $\delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) der zugehörigen Ramanlinien									
	$\delta\lambda$	$\delta\nu$	$\delta\lambda$	$\delta\nu$	$\delta\lambda$	$\delta\nu$	$\delta\lambda$	$\delta\nu$	$\delta\lambda$	$\delta\nu$
2482,0	—	—	—	—	+28,5	460	—	—	—	—
2534,8	—	—	—	—	+29,9	460	—	—	+ 73,5	111,3
2536,5	—	—	—	—	+29,7	460	—	—	—	—
2653,7	+ 6,02	100	+14,7	207	+33,4	470	—	—	+ 81,4	112,0
	- 8,87	127	—	—	-32,2	463	—	—	—	—
2742,8	+ 7,96	107	+16,1	213	+35,5	463	—	—	—	—
2803,5	+ 9,86	127	+16,5	210	+37,0	467	—	—	—	—
2893,6	+10,7	127	+17,8	213	+40,0	470	—	—	—	—
2967,3	+11,9	133	+18,5	210	+42,2	473	—	—	—	—
	-10,8	123	-17,5	200	-41,3	477	—	—	—	—
3023,5	+11,7	127	+19,4	210	+42,4	460	—	—	—	—
	-12,6	140	-19,2	213	—	—	—	—	—	—
3125,6	+12,3	123	+ ?	—	+46,3	470	+78,8	787	+118,2	116,3
	—	—	-21,6	223	-45,6	473	—	—	—	—
3131,8	+12,8	130	+20,6	210	+45,8	460	+81,4	807	+117,5	115,0
	-12,5	127	-18,9	193	-45,3	470	—	—	—	—
3341,5	+15,5	140	+23,8	213	+54,1	473	—	—	—	—
	-12,5	113	-21,3	193	—	—	—	—	—	—
3650,2	—	—	+28,9	217	+63,5	470	+95,0	693	—	—
	—	—	-28,8	220	-59,2	450	—	—	—	—
3663,3	—	—	+28,1	207	+62,9	460	+97,3	687	+150,2	109,0
	—	—	-29,3	220	-61,0	463	—	—	—	—
4046,8	+19,9	120	+ ?	—	+78,5	470	—	—	—	—
	-21,4	133	-33,4	200	-73,5	457	—	—	—	—
4358,3	+19,7	103	+40,2	210	+84,5	457	—	—	—	—
	-21,2	113	-36,7	197	—	—	—	—	—	—
Mittelwert der $\delta\nu$		123		210		465		743		112,7
daraus berechnet $\lambda_{\text{Ra}}$		81 $\mu$		48 $\mu$		21,5 $\mu$		13,5 $\mu$		9 $\mu$

**4. Ramanspektren als Molekülphänomen.** Das Auftreten von Ramanspektren ist an keinen bestimmten Aggregatzustand gebunden; man hat sie an Gasen (Ätherdampf, Benzoldampf,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ), Flüssigkeiten (zahlreiche aliphatische und aromatische Verbindungen,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Wasser, Ammoniak, wässrige Salzlösungen usw.), kristallinen und amorphen festen Körpern (Quarz, Kalkspath, Eis, optische Gläser) beobachtet. Für eine gegebene Verbindung bleiben die Spektren beim Übergang von einem Aggregatzustand in den anderen praktisch unverändert, solange dabei die Moleküle als solche erhalten bleiben. So fand man in den Spektren von Äther, Benzol, Ammoniak<sup>1)</sup> die gleichen Trabanten, wenn man die Flüssigkeit in den Dampf überführte; die Ramanspektren von Eis und Wasser sind innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit identisch<sup>2)</sup>; auch in Lösungen bleiben unter Voraussetzung der genannten Bedingung die Spektren unverändert, so von Glycerin in Wasser<sup>3)</sup> oder von  $\text{HNO}_3$  in Wasser. Dabei überlagern sich in dem Streuspektrum die für die gelöste Substanz und das Lösungsmittel charakteristischen Linien bzw. Banden; besonders deutlich ist diese Superposition in Gemischen von zwei Flüssigkeiten zu verfolgen, die jede für sich ein sehr gut ausgebildetes Ramanspektrum liefern, wie etwa Benzol und Tetrachlorkohlenstoff<sup>4)</sup>. Für die an den wässrigen Lösungen von Salzen ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Neodym-Ammoniumnitrat usw.) erhaltenen Spektren fehlt vorläufig noch der Vergleich mit den Spektren derselben Salze im kristallinen Zustand. Weiter unten zu beschreibende Beobachtungen an manchen Chloriden ( $\text{SbCl}_3$  usw.) zeigen gewisse Modifikationen im Spektrum beim Übergang von der reinen Substanz zur verdünnten Lösung. Salze, die in wässriger Lösung in zwei einatomige Ionen dissoziieren, wie etwa  $\text{NaCl}$ , zeigen im Streulicht keine Ramanlinien; aber auch an festen Kristallen von  $\text{NaCl}$  und anderen Salzen, deren Gitter aus einatomigen Ionen aufgebaut sind, konnten bis jetzt keine Ramanspektren aufgefunden werden. Dies alles spricht dafür, daß die Ramanstrahlung als Begleiterscheinung der Lichtzerstreuung an mehratomigen Molekülen gedeutet werden muß.

In einigen wenigen Fällen ist es auch schon gelungen, einzelne  $\delta\nu$ -Werte der Ramanspektren ganz bestimmten Atombindungen in einem komplexen Molekül zuzuschreiben. So findet man für alle aliphatischen und aromatischen Stoffe, die  $\text{CH}$ -Bindungen enthalten, den Wert  $\delta\nu = \text{ca. } 3000 \text{ cm}^{-1}$ , der fehlt, sobald aus dem Molekül alle Wasserstoffatome durch andere Atome substituiert sind (vgl.  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  in Tab. 3); bemerkenswert ist in Tabelle 3, daß Toluol und Xylol an den betreffenden Stellen der Ramanspektren zwei nahe benachbarte Linien zeigen: der größere  $\delta\nu$ -Wert ist innerhalb der Meßgenauigkeit identisch mit dem am Benzol gemessenen, der kleinere entspricht mehr dem an den aliphatischen Verbindungen gefundenen und koinzidiert genau mit dem für Methan charakteristischen<sup>5)</sup>, so daß man ihn wohl den als Substituenten eingeführten  $\text{CH}_3$ -Gruppen zuschreiben muß. Diese zweite  $\text{C-H}$ -Linie fehlt wieder beim Benzotrichlorid ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ ), in dem alle Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Chlor ersetzt sind. Auf Grund sehr genauer Untersuchung von Ramanspektren zahlreicher organischer Verbindungen weisen DADIEU und KOHLRAUSCH<sup>6)</sup> der  $\text{CH}$ -Bindung noch eine weitere Ramanfrequenz ( $\delta\nu \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ )

<sup>1)</sup> L. A. RAMDAS, Journ. Ind. Phys. Bd. 3, S. 131. 1928; R. W. WOOD, Phil. Mag. (7) Bd. 7, S. 744. 1929.

<sup>2)</sup> J. R. RAO, Journ. Ind. Phys. Bd. 3, S. 123. 1928.

<sup>3)</sup> S. VENKATESWARAN, Journ. Ind. Phys. Bd. 3, S. 105. 1928.

<sup>4)</sup> P. PRINGSHEIM, Naturwissensch. Bd. 16, S. 597. 1928.

<sup>5)</sup> P. DAURE, C. R. Bd. 188, S. 61. 1929.

<sup>6)</sup> A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Phys. J. Bd. 30, S. 384. 1929. Ebenso P. DAURE, C. R. Bd. 188, S. 1492. 1929.

der CH-Bindung, ferner die Ramanfrequenz mit  $\delta\nu \approx 600, 1000$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  der C-C-Bindung und ein  $\delta\nu \approx 1770 \text{ cm}^{-1}$  der C-O-Bindung zu.

Ähnlich hat man, allerdings mit weniger Überzeugungskraft, versucht, in den Ramanspektren verschiedenen wässrigen Lösungen, die das  $\text{NO}_3$ -Radikal als Anion enthalten, gemeinsame diesem zuzuweisende  $\delta\nu$ -Werte festzustellen<sup>1)</sup>. Ein im Ramanspektrum von wässriger Kaliumkarbonatlösung beobachteter Frequenzabstand ( $\lambda_{\text{Ra}} = 9,26 \mu$ ) wird von LEONTOWITSCH<sup>2)</sup> mit einem im Spektrum des Kalkspats vor-

Tabelle 3. Die von der C-H-Bindung herrührenden Ramanlinien<sup>3)</sup>.

Streuende Substanz	$\delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{\text{Ra}} \text{ (}\mu\text{)}$	$\lambda_{\text{u.r.}} \text{ (}\mu\text{)}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	3059	3,27	3,25
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	3064	3,26	3,26
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	{ 3052	{ 3,28	3,34
	{ 2915	{ 3,43	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	{ 3050	{ 3,28	3,25
	{ 2915	{ 3,43	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$	3050	3,28	—
$\text{CH}_4$	2908	3,44	3,31
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2982	3,35	?
$\text{CHCl}_3$	3012	3,32	3,32
$\text{CCl}_4$	—	—	—
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	2983	3,35	3,35 <sup>5)</sup>
$\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>6)</sup>	2938	3,4	?

kommenden  $\lambda_{\text{Ra}} = 9,13 \mu$ ) identifiziert und der  $\text{CO}_3$ -Gruppe zugeschrieben.

Eine Analogie zwischen den Ramanspektren von Molekülen, die nicht dieselben Bindungen enthalten, sondern gleichartigen Aufbau besitzen, konnte DAURE<sup>4)</sup> feststellen durch den Vergleich einer Anzahl von Chloriden mit dreiwertigem Kation: beim Übergang von einer Horizontalreihe der Abb. 5 zur anderen ist eine

durchaus regelmäßige Verschiebung in der Anordnung der Linien unverkennbar; auch das Tribromid des Phosphors kann noch einigermaßen in diese

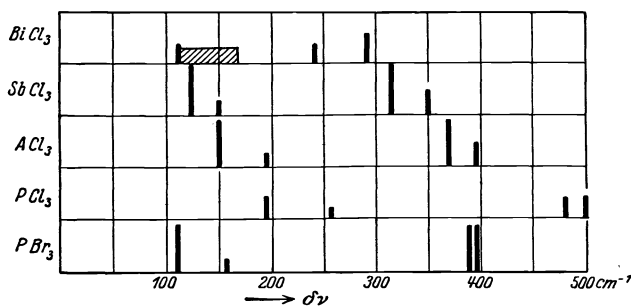


Abb. 5. Frequenzdifferenzen in den Ramanspektren analog gebauten Moleküle.

ersten Linien zu einem breiten verwaschenen Bande, wenn man die reine flüssige Verbindung durch eine salzsaure Lösung ersetzt. Ähnliche Analogien

1) A. CARRELLI, P. PRINGSHEIM u. B. ROSEN, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 515. 1929.

2) M. LEONTOWITSCH, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 155. 1929. Desgl. R. C. DICKINER and R. T. TILLON, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 334. 1929. Vgl. hierzu den letzten Absatz von Ziffer 7!

3) P. PRINGSHEIM u. B. ROSEN, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 741. 1928.

4) P. DAURE, C. R. Bd. 187, S. 940. 1928; Bd. 188, S. 61. 1929.

5) Nach einer brieflichen Mitteilung des Herrn BONINO statt des ursprünglich von ihm angegebenen Wertes  $\lambda_{\text{u.r.}} = 3,51 \mu$ ; G. B. BONINO, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 803. 1929.

6) Ähnlich dem Methylalkohol verhalten sich auch Äthyl-, Amyl- und Allylalkohol; nur treten in den Ramanspektren der Alkohole noch weitere Linien mit nahezu ebenso großen Frequenzdifferenzen (vielleicht von den OH-Bindungen herrührend) auf, so daß die Zuordnung eines bestimmten  $\delta\nu$  zur CH-Gruppe nicht ganz so eindeutig ist wie bei den anderen Substanzen der Tabelle 3. [S. VENKATESWARAN u. A. KARL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 466. 1929.]



fand DAURE zwischen den Ramanspektren von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$ .

Die partielle Übereinstimmung zwischen den Ramanspektren von Benzol und Xylol kann man aus den Zahlen der Tabelle 4 ersehen; dasselbe gilt für andere aromatische Verbindungen wie Toluol, Chlorbenzol usw. Auch zwischen den Ramanspektren verschiedener aliphatischer Alkohole lassen sich einzelne allerdings nicht sehr deutliche Beziehungen erkennen<sup>1)</sup>, desgleichen zwischen den Spektren der Fettsäuren und ihrer Ester<sup>1)</sup>.

**5. Zusammenhang zwischen Ramanspektren und ultraroten Banden.** Das Auftreten von Ramanspektren kann nur dadurch erklärt werden, daß Lichtquanten, wenn sie an Molekülen gestreut werden, einen Teil  $\varepsilon = h\nu_k^i$  ihrer ursprünglichen Energie  $h\nu_0$  verlieren oder auch einen entsprechenden Energiezuwachs erhalten, so daß ihre Frequenz von  $\nu_0$  in  $\nu_0 \pm \nu_k^i$  übergeht. Als Rezeptoren bzw. Quellen für diese Energiebeträge kommen mit Rücksicht auf die wirklich beobachteten  $\delta\nu$ -Werte der verschobenen Linien zunächst die Kernschwingungen in den Molekülen in Betracht, die auch das Auftreten ultraroter Kernschwingungsbanden veranlassen und deren Frequenzen vielfach aus der Ultrarotspektroskopie bekannt sind. Danach wären die Ramanlinien nichts anderes als Kombinationslinien aus den Frequenzen der einfallenden Strahlung und den Eigenschwingungen der streuenden Resonatoren. Das Auftreten solcher Kombinationslinien bei Streuprozessen war bereits auf Grund der älteren Quantentheorie vorausgesagt worden und ist auch nach der neuen Quantenmechanik zu erwarten<sup>2)</sup>. Ist diese Erklärung für die Entstehung der Ramanspektren richtig, dann müssen die Frequenzdifferenzen  $\delta\nu$  nicht nur der Größenordnung nach mit den Frequenzen  $\nu_k$  ultraroter Banden übereinstimmen, sondern es muß sich zwischen den aus ihnen berechneten Wellenlängen  $\lambda_{\text{Ra}}$  und den für die gleichen Substanzen gemessenen Wellenlängen  $\lambda_{\text{u.r.}}$  von Ultrarotbanden eine vollkommene zahlenmäßige Koinzidenz ergeben. Als Beleg hierfür sind bereits in Tabelle 3 neben die  $\delta\nu$ -Werte die entsprechenden  $\lambda_{\text{Ra}}$  und  $\lambda_{\text{u.r.}}$  gesetzt worden. Als weitere Beispiele bringt Tabelle 4 eine Gegenüberstellung von aus den Ramanspektren

Tabelle 4. Vergleich der aus Ramanspektren berechneten und der ultraroten Banden-Wellenlängen in  $\mu$  (Intensitäten  $J$  willkürlich geschätzt).

Benzol				Xylol				Quarz			
$\lambda_{\text{Ra}}$	$J$	$\lambda_{\text{u.r.}}$	$J$	$\lambda_{\text{Ra}}$	$J$	$\lambda_{\text{u.r.}}$	$J$	$\lambda_{\text{Ra}}$	$J$	$\lambda_{\text{u.r.}}$	$J$
16,5	5	12,95	3	18,6	3	—	—	118	0	—	—
11,7	3	11,8	4	13,7	7	13,6	8	94	0	—	—
10,1	10	10,3	4	12,0	3	—	—	80	5	78	0
—	—	9,75	10	9,9	8	9,8	3	48	6	—	—
8,5	2	8,67	8	9,5	0	9,5	1	38,2	2	38	1
7,3	0	—	—	9,1	1	8,9	2	28,5	1	} 26	4
—	—	6,75	10	8,0	3	—	—	24,7	1		
6,28	4	—	—	7,25	4	7,26	3	21,5	10	21	10
6,23	3	6,2	0	6,83	1	6,86	5	14,2	2	14,8	1
—	—	5,5	2	6,47	1	6,73	5	12,5	0	12,5	4
—	—	4,8	2	6,20	4	6,20	1	8,6	1	8,5—9	9
—	—	4,2	3	5,25	3	5,25	1				
3,27	5	3,25	10	3,40	6	3,40	6				
—	—	2,49	6	3,25	8	3,25	1				

<sup>1)</sup> S. VENKATESWARAN, Phil. Mag. (7) Bd. 7, S. 597, 1929; A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Wien. Ber. IIa, Bd. 138, S. 41, 1929. Freilich geben diese beiden Arbeiten für dieselben Substanzen teilweise ganz verschiedene  $\delta\nu$ -Werte, was offenbar auf der ungleichen Zuordnung der beobachteten Ramanlinien zu bestimmten erregenden Hg-Linien beruht.

<sup>2)</sup> A. SMEKAL, Naturwissensch. Bd. 11, S. 873. 1923; H. A. KRAMERS u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 681. 1925; E. SCHRÖDINGER, Abhandlungen zur Geschichte der Wellenmechanik, S. 112. Leipzig 1927. Vgl. hierzu aber weiter Ziff. 12ff.

berechneten  $\lambda_{Ra}$  für Benzol (nach RAMAN, PRINGSHEIM u. ROSEN, DADIEU u. KOHLRAUSCH<sup>1)</sup>, für Xylol [nach BLEEKER<sup>2)</sup>] und für Quarz (aus den Arbeiten verschiedener Autoren von CZERNY<sup>3)</sup> zusammengestellt) und der entsprechenden Ultrarotbanden (für Benzol und Xylol nach COBLENTZ, für Quarz nach RUBENS und CZERNY). An diesem letzten Beispiel ist bemerkenswert, daß zwei ultrarote Banden

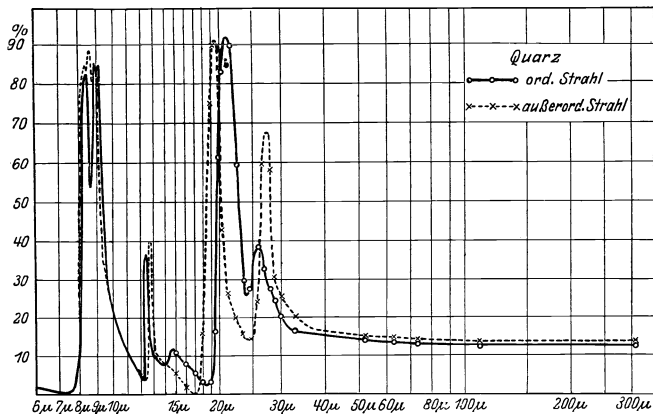


Abb. 6. Reflexionsvermögen des Quarzes im Ultrarot nach RUBENS.

(38 und 78  $\mu$ ) in einem Spektralgebiet liegen, in dem der Quarz bis jetzt als frei von selektiver Absorption galt, und daß sie erst nach Aufnahme des Ramanspektrums nachgewiesen wurden. Weiter zeigt der Quarz besonders deutlich eine Erscheinung, die mehr oder weniger auch an allen anderen Medien zu erkennen ist: während die Lage der ultraroten Banden sich meist mit guter Annäherung aus den im

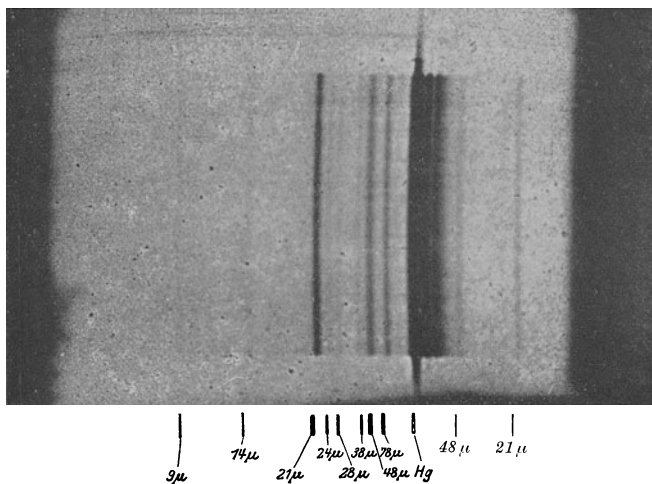


Abb. 7. Ramanspektrum des Quarzes, erregt durch die Hg-Linie 4358 Å, nach PRINGSHEIM.

Ramanspektrum vorkommenden Frequenzdifferenzen berechnen läßt, ist die Intensitätsverteilung in beiden Spektren ganz ungleich, nicht selten in dem Maße,

<sup>1)</sup> A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Phys. ZS. Bd. 30. S. 384, 1929.

<sup>2)</sup> C. E. BLEEKER, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 781, 1928.

<sup>3)</sup> M. CZERNY, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 317, 1929.

daß für einen  $\delta\nu$ -Wert des Ramanspektrums überhaupt keine entsprechende ultrarote Bande angegeben werden kann und umgekehrt. So ist, wie man sehr gut aus den Abb. 6 und 7 erkennt, im Ramanspektrum des Quarzes die dem  $\lambda_{\text{Ra}} = 38 \mu$  entsprechende Linie schwach, die Linien  $\lambda_{\text{Ra}} = 48 \mu$  und  $78 \mu$  ungefähr gleich kräftig; im Ultrarotspektrum dagegen ist die Bande bei  $38 \mu$  recht deutlich (in Abb. 6 noch nicht eingetragen; allerdings nach den neueren Messungen von CZERNY so schwach, daß sie in diesem Maßstab kaum zur Geltung kommen würde), die Bande bei  $78 \mu$  nur eben noch nachweisbar, während bei  $48 \mu$  nicht die leiseste Andeutung selektiver Absorption gefunden wird; umgekehrt kommt von den intensivsten Banden des ultraroten Spektrums diejenige bei  $21 \mu$  auch im Ramanpektrum als stärkste Linie zur Geltung, während die Ramanlinie  $\lambda_{\text{Ra}} = 9 \mu$  nur eben schwach auf den Photogrammen wahrnehmbar ist. Ähnliche Gegensätze in der Intensitätsverteilung findet man auch bei den beiden anderen Beispielen der Tabelle 4; hingewiesen sei etwa auf die zwei letzten Zahlen in der unter Xylol stehenden Kolonne, die den beiden C-H-Bindungen (vgl. Tab. 1) entsprechen: während im Ramanspektrum die Intensitäten der beiden Linien fast gleich stark sind, ist im Ultrarot die Bande kleinerer Wellenlänge (die „Benzolbande“) bei weitem schwächer. Analoge Fälle kehren bei allen untersuchten Spektren wieder; Ramanlinien mit einem  $\lambda_{\text{Ra}} < 3 \mu$  ( $\delta\nu > 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) scheinen bis jetzt noch nie beobachtet worden zu sein, während zahlreiche unter den in Frage stehenden Stoffen ultrarote Absorptionsbanden in diesem Spektralgebiet aufweisen.

Die Koinzidenzen bei diesen komplizierteren Verbindungen mit ihren zahlreichen Ultrarotbanden und Ramanlinien könnten daher vielleicht noch zufällig scheinen. HCl dagegen als einfachstes heteropolares Molekül besitzt nur eine einzige Kernschwingungsfrequenz. An gasförmigen HCl<sup>1)</sup> konnten sowohl in langen Schichten bei Atmosphärendruck als auch in einem kleinen streuenden Volumen bei 40 Atmosphären durch die Hg-Linie 4047 Å eine Ramanlinie bei 4580 Å hervorgerufen werden, deren Frequenzenabstand von der erregenden Linie einer ultraroten Bande bei  $3,466 \mu$  entspricht. Diese sehr genau anzuhebende Wellenlänge stimmt nach WOOD nicht nur mit der ungefähren Lage der ultraroten Rotationsschwingungsbande der Salzsäure überein, sondern sie koinzidiert scharf mit der in diesem Bande fehlenden „Null-Linie“, die bei einer Änderung der Kernschwingung ohne gleichzeitige Änderung der Rotation auftreten müßte. Ein solcher Vorgang ist also im Ramanprozeß nicht „verboten“, ebenso wie sein Vorkommen bei gleichzeitigem Elektronensprung durch die Existenz von „Q-Zweigen“ in den ultravioletten Bandensystemen bewiesen wird<sup>2)</sup>.

Ebenso hat RASETTI<sup>3)</sup> für CO-Gas zu jeder erregenden Hg-Linie nur eine Ramanlinie im Abstand  $\delta\nu = 2155 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, deren  $\lambda_{\text{Ra}} = 4,64 \mu$  sehr gut mit einer ultraroten Absorptionsbandengruppe mit dem Schwerpunkt bei  $4,66 \mu$  zusammenfällt.

**6. Homöopolare Moleküle.** Die Kernschwingungen homöopolarer Moleküle ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{J}_2$  usw.) besitzen kein elektrisches Moment und geben daher auch keinen Anlaß für das Auftreten ultraroter Absorptionsbanden, dagegen kommen sie bekanntlich in den sichtbaren und ultravioletten Banden zur Geltung, in denen sie durch Überlagerung über die Eigenschwingungen der Elektronen bzw. über die durch die Elektronensprünge gegebenen Frequenzen im wesentlichen die

<sup>1)</sup> R. W. WOOD, Nature Bd. 123, S. 166. 1929 Phil. Mag. (7) Bd. 7, S. 744, 1929; M. CZERNY u. P. PRINGSHEIM, nicht publiziert.

<sup>2)</sup> Über weitere von WOOD beobachtete Ramanlinien des HCl, die von der Molekülrotation herrühren, vgl. Ziff. 13.

<sup>3)</sup> F. RASETTI, Nature Bd. 123, S. 205. 1929.

Schwingungszahldifferenzen  $\delta\nu$  zwischen benachbarten Bandengruppen oder — im Spezialfall monochromatisch angeregten Resonanzspektren — die Abstände zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern der Resonanzserie bestimmen. Daß das gleiche auch bei Streuprozessen gilt, wo das Leuchtelektron nicht mit seiner Eigenfrequenz angeregt wird, sondern unter der Wirkung der einfallenden Strahlung erzwungene Schwingungen ausführt, scheint aus Resultaten von McLENNAN und McLEOD<sup>1)</sup> hervorzugehen, nachdem die gleichen Versuche vorher von anderer Seite<sup>2)</sup> ohne positiven Erfolg angestellt worden waren. Diese Forscher haben nämlich an flüssigem O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> sowie am Gemisch aus beiden (flüssiger Luft) Ramanspektren erhalten, deren  $\delta\nu$ -Werte mit den aus den ultravioletten Banden bekannten Kernschwingungsfrequenzen ( $\delta\nu_{u.v.}$ ) übereinstimmen.

Tabelle 5. Ramanspektren von flüssigem O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Substanz	Wellenlänge (in Å)		$J_{Ra}$	Frequenz (cm <sup>-1</sup> )		$\delta\nu_{Ra}$	$\delta\nu_{u.v.}$
	erregend	Raman		erregend	Raman		
O <sub>2</sub>	4047	4317	1	24 705	23 152	1552	1552
	4358	4674	2	22 938	21 387	1551	1552
	4358	5027	0	22 938	19 889	3049	3085
N <sub>2</sub>	4047	4469	1	24 705	22 371	2335	2331
	4358	4849	00	22 938	20 616	2322	2331
	4047	4980	1	24 705	20 073	4632	4633
H <sub>2</sub>	4358	4427	2	22 938	22 584	354	347
	4358	4473	4	22 938	22 350	588	578
	4047	4864	1	24 705	25 556	4149	4159

Von den in der letzten Kolonne von Tabelle 5 aufgeführten Zahlen entsprechen jeweils die kleineren (1554 bzw. 2331) dem Kernschwingungsübergang von der Quantenzahl 0 auf 1 im optisch unerregten Molekül, die größeren (3085 bzw. 4633) aber dem Übergang 0 → 2, im Sinne der klassischen Theorie also dem Grundton und dem 1. Oberton. Es sind dies die ersten bekanntgewordenen Beispiele, bei denen durch einen Streuprozess auch der erste Oberton mit angeregt, d. h. an das streuende Molekül zwei Schwingungsquanten abgegeben werden, ein Vorgang, der nach dem Auswahlprinzip im allgemeinen nur kleine Wahrscheinlichkeit besitzt, solange er nicht mit einem gleichzeitigen Elektronensprung gekoppelt ist, während umgekehrt, wie aus der Bandentheorie (Resonanzspektren) bekannt, im letzteren Fall selbst Kernschwingungssprünge von 30 Quanten und darüber vorkommen. Der Unterschied zwischen einem Resonanzspektrum und einem Ramanspektrum eines zweiatomigen Moleküls besteht also darin, daß im letzteren die erregende Linie nicht dem Absorptionsspektrum angehört, daß sie im Sekundärspektrum die anderen Linien um ein Vielfaches an Intensität übertrifft, und daß die Zahl der Trabanten relativ sehr klein ist. Dagegen sind die Frequenzabstände im Resonanzspektrum und im Ramanspektrum identisch<sup>3)</sup>.

Im Kapitel über Lumineszenzspektren (Ziff. 6) wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Kernschwingungsfrequenzen im festen Stickstoff sich von denen im gasförmigen Stickstoff nicht merklich zu unterscheiden scheinen; durch die Versuche über den Ramaneffekt zeigt es sich, daß dasselbe auch für den flüssigen Stickstoff zutrifft.

<sup>1)</sup> J. C. McLENNAN u. J. H. McLEOD, Nature Bd. 123, S. 160. 1929.

<sup>2)</sup> P. PRINGSHEIM, Naturwissensch. Bd. 16, S. 597. 1928; P. DAURE, C. R. Bd. 188, S. 61. 1929.

<sup>3)</sup> Die von SAHA (Nature, Bd. 122, S. 398. 1928) vorgeschlagene Erklärung, wonach die Resonanzspektren, wie sie z. B. von WOOD im J<sub>2</sub>-Dampf untersucht worden sind, genau dasselbe Phänomen darstellen sollen wie die Ramanspektren, muß daher als verfehlt angesehen werden. Vgl. hierzu auch den ersten Absatz von Ziffer 1.

Das von denselben Autoren aufgefundene Ramanspektrum des verflüssigten  $H_2$  (Tab. 5) unterscheidet sich in seiner Deutung insofern von denen des  $O_2$  und  $N_2$  und überhaupt allen anderen bis dahin bekanntgewordenen Beispielen, als hier die beiden kleineren  $\delta\nu$ -Werte nicht Kernschwingungsfrequenzen, sondern den Rotationsfrequenzen des Moleküls entsprechen sollen [Übergänge  $0 \rightarrow 2$  bzw.  $1 \rightarrow 3$  der Rotationsquantenzahl im schwingungsfreien Molekül<sup>1)</sup>], die ja beim Wasserstoff wegen seines geringen Trägheitsmomentes sehr groß sind — hierin liegt bekanntlich auch die Ursache für die äußere Verschiedenheit zwischen dem Viellinienspektrum des  $H_2$  und den sonstigen Bandenspektren. Überraschend ist in diesem Zusammenhang, daß selbst die Molekülrotationen in der Flüssigkeit so scharf gequantelt sind, daß sie zum Auftreten scharfer Ramanlinien Anlaß geben. Die relative Störungsfreiheit dieser Rotationsbewegung durch benachbarte Moleküle wird zum Teil wohl gerade durch das Fehlen eines elektrischen Momentes zu erklären sein. Die letzte in Tabelle 5 angeführte Frequenz  $4159\text{ cm}^{-2}$  dagegen entspricht dem Übergang  $0 \rightarrow 1$  der Kernschwingungsquantenzahl des  $H_2$ -Moleküls.

Die von McLENNAN und McLEOD am flüssigen  $O_2$ ,  $N_2$  und  $H_2$  gewonnenen Resultate sind von RASETTI in denselben Elementen im gasförmigen Zustand bei Atmosphärendruck durchaus bestätigt worden. Überdies hat RASETTI an  $O_2$  und  $N_2$  bei Erregung mit der Hg-Linie  $2537\text{ \AA}$  in deren unmittelbarer Umgebung nach größeren und kleineren Wellenlängen verschobene Folgen von Ramanlinien mit kleinen Frequenzintervallen beobachtet, die ihrerseits von Molekülrotationen herrühren. Hierauf wird in Ziffer 12 näher eingegangen.

Nachdem es auf diese Weise feststeht, daß auch Kernschwingungen ohne elektrisches Moment im Ramaneffekt zur Geltung kommen können, sei hier noch erwähnt, daß bestimmte Ramanlinien einiger Salze durch optisch inaktive (d. h. im ultraroten Spektrum nicht wahrnehmbaren) Schwingungen in den betreffenden Molekülkomplexen, wie sie von der BORNschen Gittertheorie gefordert werden, erklärt worden sind. Es sind das beim Kalkspat und bei  $K_2CO_3$  die Linien mit dem  $\delta\nu = 1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{Ra} = 9,1\mu$ ), die der  $CO_3$ -Gruppe, beim Natriumnitrat die Linien mit  $\delta\nu = 1044\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{Ra} = 9,6\mu$ ), die der  $NO_3$ -Gruppe als optisch inaktive Grundfrequenz zugeschrieben worden sind<sup>2)</sup>. An Kohlendioxid erhielt RASETTI bei Erregung mit der Hg-Linie  $2537\text{ \AA}$  eine Ramanlinie mit einem  $\delta\nu = 1284\text{ cm}^{-1}$ , die keiner ultraroten Frequenz des  $CO_2$  entspricht, wohl aber mit einer von EUCKEN<sup>3)</sup> angenommenen optisch inaktiven Frequenz des Moleküls übereinstimmt. Durch Kombination dieser Frequenz mit der optisch aktiven Grundfrequenz entsteht nach EUCKEN eine weitere optisch aktive Eigenschwingung; in der Tat konnte RASETTI die von ihm gefundene Ramanfrequenz als Differenz zweier bekannter Ultrarotfrequenzen des  $CO_2$  darstellen.

**7. Die Intensitätsverteilung in den Ramanspektren.** Aus den in der vorangehenden Ziffer aufgeführten Tatsachen ergibt sich schon ein Grund für die Ungleichheit der Intensitätsverteilung in den Ramanlinien und in den ultraroten Banden: für diese ist das Vorhandensein eines elektrischen Moments eine wesentliche Vorbedingung der Existenz, die Größe des Moments ein Maß ihrer Intensität, für jene spielt dasselbe keine oder doch keine ausschlaggebende Rolle. Auch sonst aber hat sich bis jetzt keine Regel aufstellen lassen für die relative Helligkeit

1) Vgl. hierzu Ziffer 12.

2) H. KORNFELD, Naturwissensch. Bd. 16, S. 653, 1928; P. PRINGSHEIM u. B. ROSEN, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 741, 1928; M. LEONTOWITSCH, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 155, 1929.

3) A. EUCKEN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 714, 1927.

der einzelnen durch eine Primärlinie hervorgerufenen Trabanten; wenn vielleicht im Durchschnitt mit wachsendem Abstand  $\delta\nu$  — d. h. also, je größer das an das Molekül von der Strahlung abzugebende Quant  $h\nu_k^i$  ist — die Intensitäten abzunehmen scheinen, so ist dies keinesfalls eine streng gültige Gesetzmäßigkeit (vgl. hierzu Abb. 4 u. 7 und die Intensitätsangaben von Tab. 4), vielmehr wechseln die Helligkeiten im einzelnen sehr unregelmäßig. Maßgebend dafür dürfte die Stärke der Koppelung zwischen der Bewegung des die Streuung verursachenden Leuchtelektrons und der betreffenden Kernschwingung sein, worüber bis jetzt nichts bekannt ist. Das gilt jedoch nur für jene Trabanten, die größere Wellenlängen besitzen als die erregenden Linien; für die „antistokesschen Linien“ dagegen nimmt die Intensität mit wachsendem  $\delta\nu$  immer stark ab, derart, daß die nach violett verschobenen Linien, die den größten auf der langwelligen Seite vorkommenden  $\delta\nu$  entsprechen, meist überhaupt nicht beobachtet werden. Hier ergibt sich die Intensitätsverteilung offenbar durch die Überlagerung von zwei Ursachen: die Übergangswahrscheinlichkeiten einerseits, die für die unter Energie-

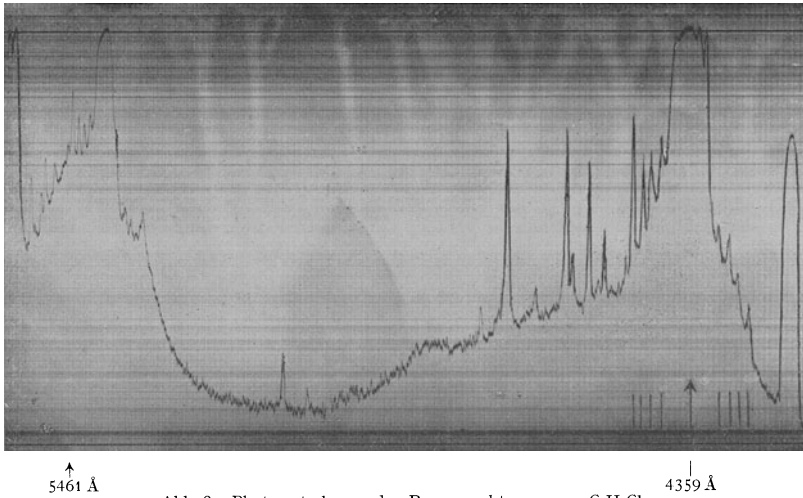


Abb. 8. Photometerkurve des Ramanspektrums von  $C_2H_2Cl_4$ .

abgabe an das Molekül entstehenden Kombinationslinien allein maßgebend sind, und andererseits die Zahl  $N_i$  der Moleküle, die gemäß der MAXWELLSchen Ver-

teilung  $\left(N_i = \text{konst.} \cdot e^{-\frac{h\nu_k^i}{kT}}\right)$  bei der Beobachtungstemperatur sich in dem durch die Kernschwingungsfrequenz  $\nu_k^i$  gekennzeichneten Erregungszustand befinden; denn allein die derartig erregten Moleküle sind imstande, bei einem Streuprozeß an die Strahlung das Energiequant  $h\nu_k^i$  abzugeben. Je größer  $\nu_k^i$ , desto kleiner ist bei gegebenem  $T$  die Zahl  $N_i$ . Bei niedriger Temperatur (Zimmertemperatur entspricht einer mittleren Anregungsenergie  $\nu_k^i = \text{ca. } 162 \text{ cm}^{-1}$ ) werden also nur die nahe bei der erregenden Linie liegenden antistokesschen Linien merkliche Intensität besitzen, weiter entfernte werden, auch wenn die noch rot verschobenen Linien mit gleichem  $\delta\nu_i$  zu den kräftigsten gehören, nur sehr viel schwächer hervortreten, wie das tatsächlich auf allen Aufnahmen von Ramanspektren der Fall ist (Abb. 7 u. 9) und auf der Photometerkurve der Abb. 8 besonders deutlich zu erkennen ist.

Bei Zimmertemperatur muß nach der obigen Gleichung das Intensitätsverhältnis zwischen zwei durch dieselbe Primärlinie angeregten Trabanten mit

gleichem  $\delta\nu$ , von denen der eine nach rot, der andere nach violett verschoben ist, gegeben sein durch

$$\gamma = e^{-\frac{\delta\nu}{21,5}}.$$

DAURE<sup>1)</sup> hat diese Beziehung für mehrere der in Abb. 5 dargestellten Spektren, soweit die Frequenzdifferenzen auch in antistokesschen Linien beobachtbar waren, geprüft und ziemlich gut bestätigt gefunden.

Erhöht man die Temperatur, so wächst gleichzeitig mit  $N_i$  nach der oben angeführten Gleichung auch die Intensität der antistokesschen Linien mit größerem  $\nu_k^i$ ; experimentell wurde das zuerst von LANDSBERG und MANDELSTAMM am Quarz für Temperaturen zwischen 20 und 300° C, dann auch von KRISHNAN<sup>2)</sup> an Tetrachlorkohlenstoff im Intervall von 25–81° C nachgewiesen. BRICKWEDDE<sup>3)</sup> hat dies gleichfalls am Quarz geprüft, mit dem Resultat, daß bei einer Temperaturerhöhung von –180 auf +550° die antistokessche Linie  $\nu_k = 465 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{Ra}} = 21 \mu$ ) sehr viel stärker an Intensität zunimmt als die weniger entfernte Linie  $\nu_k = 125 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{Ra}} = 80 \mu$ )<sup>4)</sup>, da die der zweiten entsprechende Frequenz schon bei Zimmertemperatur in den meisten Molekülen angeregt ist; parallel mit dieser Intensitätszunahme in den antistokesschen Linien wurde eine geringe Helligkeitsabnahme in den homologen nach rot verschobenen Trabanten beobachtet.

Sehr viel weniger klar ist die Intensitätsbeziehung zwischen homologen Ramanlinien (mit gleichen  $\delta\nu$ ) bei Erregung mit Primärlinien verschiedener Wellenlänge, wobei zu betonen ist, daß die hierüber vorliegenden Messungen oder vielmehr Schätzungen nur geringe Genauigkeit beanspruchen können. Bekannt ist, daß die Intensität der durch molekularen Tyndalleffekt gestreuten Primärlinien von kürzeren nach größeren Wellenlängen zu proportional mit  $1/\lambda^4$  abnimmt. Auch die Helligkeit der sie begleitenden Ramanlinien nimmt im gleichen Sinne ab, und zwar scheint sich das Intensitätsverhältnis zwischen der primär gestreuten Linie und den zugehörigen Trabanten mit wachsendem  $\lambda$  zu vergrößern, so daß also diese noch schneller abfallen als jene<sup>5)</sup>.

**8. Inkohärenz der Ramanstrahlung.** Die Intensitätsverhältnisse stehen in einem engen Zusammenhang mit der Frage nach der Kohärenz der Ramanstrahlung. Eine sehr einfache Überlegung zeigt, daß im allgemeinen von einer Kohärenzmöglichkeit hier kaum die Rede sein kann: da die Ramanlinien eine andere Frequenz haben als die sie erregende Primärstrahlung, ist zwischen jenen und dieser keine konstante Phasenbeziehung vorhanden; in der von einem einzelnen Zentrum gestreuten in sich kohärenten Wellenzug wird die Phase jeweils bestimmt durch die Phase der einfallenden Strahlung und die der überlagerten Eigenschwingung. Zwischen den an verschiedenen benachbarten Molekülen gestreuten Wellenzügen kann also nur dann irgendeine Art von konstanter Phasenbeziehung existieren, wenn eine solche zwischen ihren Kernschwingungen besteht. Bei Gasen und Flüssigkeiten dürfte das unter keinen Umständen der Fall sein, eher schon bei Kristallen und hier wieder mit größter Wahrrscheinlich-

<sup>1)</sup> P. DAURE, C. R. Bd. 187, S. 826. 1928; auch G. LANDSBERG u. M. LEONTOWITSCH, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 439. 1929.

<sup>2)</sup> K. J. KRISHNAN, Nature Bd. 122, S. 650. 1928.

<sup>3)</sup> F. G. BRICKWEDDE u. M. F. PETON, Phys. Rev.(2) Bd. 33, S. 116. 1929.

<sup>4)</sup> Diese antistokessche Linie ist auf Abb. 7 nicht zu erkennen, da sie angenähert mit der Hg-Linie 4339 koinzidiert.

<sup>5)</sup> G. LANDSBERG u. G. MANDELSTAMM, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 769. 1928; C. V. RAMAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 122, S. 23. 1928; G. LANDSBERG u. M. LEONTOWITSCH, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 439. 1929; P. DAURE (C. R. Bd. 187, S. 826. 1928), nach dessen älteren Angaben die Ramanlinien mit wachsendem  $\lambda$  langsamer abnehmen als die mit unveränderter Frequenz gestreuten Linien, hat dies neuerdings zurückgenommen. (C. R. Bd. 188, S. 1605. 1929.)

keit dann, wenn es sich nicht um die inneren Schwingungen einzelner Molekülgruppen ( $\text{CO}_2$  usw.) handelt, sondern um Schwingungen des ganzen Ionengitters ( $\text{NaCl}$ ): Vielleicht ist durch die aus solcher Kohärenz resultierende Interferenzfähigkeit das Fehlen der Ramanstrahlung an Kristallen vom Steinsalztyp zu erklären<sup>1)</sup>.

Der einzige von RAMAN in seiner ersten Arbeit erwähnte Versuch, der für eine Kohärenz der Ramanstrahlung an Flüssigkeiten zu sprechen schien: die Zunahme ihrer Intensität parallel mit dem Auftreten von „kritischer Opaleszenz“ bei der Annäherung an den kritischen Punkt in Flüssigkeitsgemischen konnte bei Wiederholung durch andere Autoren<sup>2)</sup> nicht bestätigt werden. Gegen die Kohärenz sprechen die folgenden Ergebnisse: Die Strahlung des molekularen Tyndalleffekt (Streuung mit unveränderter Frequenz) ist kohärent, ihre Intensität ist bei vollkommener Ordnung der streuenden Zentren in allen Richtungen (abgesehen von ganz wenigen durch die LAUEschen Rechnungen bekannten Vorzugsrichtungen für bestimmte Wellenlängen) verschwindend, sie nimmt daher in einem Kristall proportional mit der absoluten Temperatur zu; die Intensität der Ramanstrahlung dagegen ist praktisch von  $T$  unabhängig — das Anwachsen der antistokeschen Glieder bei Erwärmung bedeutet nur eine Intensitätsverschiebung. Der Tyndalleffekt ist bei Zimmertemperatur aus demselben Grunde in einem gut ausgebildeten Kristall sehr viel schwächer als in einer Flüssigkeit, der Ramaneffekt ist in beiden Medien von gleicher Größenordnung oder, was auf dasselbe hinausläuft: in Kristallen (Quarz) macht das Ramanlicht etwa 50% des ganzen Streulichtes aus, in Flüssigkeiten nur etwa 1%. Nach LANDSBERG und LEONTOWITSCH beträgt im ultravioletten Teil des Streuspektrums am Quarz die Intensität des kräftigsten Trabanten ( $\lambda_{\text{Ra}} = 21,5 \mu$ ) allein schon 49% von der Intensität der unverschobenen Streulinie<sup>3)</sup>; bei höherer Temperatur ( $210^\circ$ ) sinkt dies Verhältnis entsprechend dem oben Gesagten auf etwa 31%. Wenn man die Intensitäten der Ramanstrahlung in flüssigem Äther<sup>4)</sup> und bei  $35^\circ$  gesättigtem Ätherdampf vergleicht, so verhalten sie sich wie 300:1, die Dichten wie 250:1, d. h. die Stärke der Ramanstrahlung ist — unabhängig vom Aggregatzustand — ungefähr proportional der Zahl der streuenden Moleküle in der Volumeneinheit; die Helligkeit der Tyndallstrahlung in Flüssigkeit und Dampf dagegen verhält sich nur wie 300:10, ist also im Dampf relativ viel größer, weil in diesem Fall die Abnahme der Molekülzahl zum Teil durch die Zunahme der mit der Kompressibilität parallel wachsenden Dichtigkeitsschwankungen kompensiert wird. Die hier als für die Tyndallstrahlung charakteristisch aufgeführten Erscheinungen haben zur hinreichenden und notwendigen Bedingung die Kohärenz der Strahlung, das Fehlen derselben Eigenschaften bei der Ramanstrahlung beweist deren Inkohärenz.

**9. Polarisation in den Ramanspektren.** Die Tyndallstrahlung ist, soweit sie durch Streuung an kugelsymmetrischen Partikeln hervorgerufen wird, vollkommen linear polarisiert; handelt es sich dagegen um eine Streuung an anisotropen Molekülen, so ist die Polarisation des Streulichtes nur partiell (zwischen 50 und 100%). Desgleichen ist auch das Ramanlicht im allgemeinen partiell polarisiert, und zwar ist der Polarisationsgrad der spektral unzerlegten Strahlung von der-

<sup>1)</sup> Die einfachste Erklärung für das Verhalten der  $\text{NaCl}$  dürfte allerdings in dem Fehlen einer Koppelung zwischen den Elektronenschwingungen und den Schwingungen der Gitter zu suchen sein. Vgl. hierzu auch Cl. SCHAEFER, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 153, 1929.

<sup>2)</sup> R. A. RANDAS, Journ. Ind. Phys. Bd. 3, S. 131. 1928; W. N. MARTIN, Nature, Bd. 122, S. 506. 1928; A. BOGROS u. G. ROCARD C. R. Bd. 186, S. 1712. 1928.

<sup>3)</sup> Im Sichtbaren dagegen besitzt der homologe Trabant nur etwa ein Drittel von der Helligkeit der mit unveränderter Frequenz gestreuten Primärlinie.

<sup>4)</sup> L. A. RAMDAS, Journ. and Phys. Bd. 3, S. 131. 1928.



selben Größenordnung wie beim Tyndalleffekt des betreffenden Mediums. Bei Auflösung des Streuspektrums in Linien jedoch zeigt es sich, daß die einzelnen Trabanten durchaus ungleiche Polarisation aufweisen, wobei nur der Polarisationszustand von Linien mit gleichem  $\delta\nu$  (stokessche und antistokessche Begleiter derselben erregenden, oder homologe Trabanten verschiedener erregender Linien) stets der gleiche ist<sup>1)</sup>. Im übrigen aber gibt es in einem Spektrum Linien, die fast ganz unpolarisiert sind, während andere nahezu vollständige und beträchtlich stärkere Polarisation aufweisen als die ohne Verschiebung gestreuten Primärlinien, die ihrerseits für eine gegebene Substanz alle gleich stark polarisiert sind. Abb. 9 zeigt die Polarisation des Ramanspektrums von  $\text{CCl}_4$  nach RAMAN,

Abb. 9. Polarisation des Ramanspektrums von  $\text{CCl}_4$ .

indem der obere Teil die Schwingung parallel dem elektrischen Vektor des Primärstrahls, der untere diejenige senkrecht dazu darstellt; Tabelle 6 gibt die nach ähnlichen Aufnahmen geschätzten Polarisationsgrade von CARRELLI, PRINGSHEIM und ROSEN.

Tabelle 6. Polarisationsgrad von Ramanspektren.

Substanz	$\Delta\nu_{\text{Ra}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	210	515	620	782	998	1023	1208	1372	1602	2915	3052
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$J$	2	2	2	4	5	3	3	2	3	2	3
	$p\%$	0	18	6	80	70	70	70	18	11	60	20
	$\Delta\nu_{\text{Ra}}$	217	315	458	757							
$\text{CCl}_4$	$J$	4	5	5	5							
	$p\%$	10	5	90	20							

Nach RAMAN sind die kräftigeren Trabanten im allgemeinen stärker polarisiert als die weniger intensiven, eine Regel, die durch die Zahlen der Tabelle 6 allerdings nicht mit allzu großer Schärfe bestätigt wird. Sicher ist die Polarisation analoger Linien im Benzolspektrum wesentlich geringer als in dem des Toluols; und in diesem sei schließlich noch auf den sehr ungleichen Polarisationsgrad der beiden „C-H-Linien“ hingewiesen (der beiden letzten in der Zeile der  $\Delta\nu_{\text{Ra}}$  von Tab. 6), wobei die sehr viel schwächer polarisierte diejenige ist, die oben dem Benzolring zugewiesen wurde (Ziff. 4).

Als natürliche Umkehrung der ungleichen Polarisation der einzelnen Ramanlinien erscheint es — genau wie bei der Streuung mit unveränderter Wellenlänge oder bei der Fluoreszenz —, daß, wenn das Primärlicht linear polarisiert ist, etwa mit dem elektrischen Vektor  $\mathcal{E}_p \parallel Z$ -Achse, die Intensität der Linien in ungleichem Maße von der Beobachtungsrichtung abhängt: wenig polarisierte Komponenten werden nach allen Richtungen mit praktisch gleicher Stärke emittiert, vollständig polarisierte Komponenten besitzen in den Emissionsrichtungen  $\perp Z$  ihr Helligkeitsmaximum, während sie bei Beobachtung  $\parallel Z$  vollständig fehlen; für Linien von mittleren Polarisationsgraden erhält man eine

<sup>1)</sup> C. V. RAMAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 122, S. 23. 1928; A. CARRELLI, P. PRINGSHEIM u. B. ROSEN, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 515. 1928; J. CABANNES, C. R. Bd. 187, S. 654. 1928.

entsprechende zwischen diesen Extremen liegende Richtungsverteilung. Dieser an sich wohl selbstverständliche Zusammenhang ist von LINDEMANN, KEELEY und HALL<sup>1)</sup> auch noch experimentell verifiziert worden.

Einigermaßen überraschend sind dagegen die Beobachtungen von CABANNES über die Polarisation der Ramanstrahlung des Quarzes<sup>2)</sup>. Auch hier ist wieder der Polarisationsgrad für verschiedene Linien ganz ungleich: aber während manche von ihnen, etwa diejenigen mit  $\delta\nu = 465$  und  $208 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{Ra}} = 21,5$  und  $48 \mu$ ) beinahe vollständig mit dem elektrischen Vektor  $\mathfrak{E}_R$  parallel  $\mathfrak{E}_p$  (dem elektrischen Vektor der Primärstrahlung) polarisiert sind, schwingt in anderen, z. B.  $\delta\nu = 262$  und  $\delta\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{Ra}} = 38,2$  bzw.  $= 12,5 \mu$ )  $\mathfrak{E}_R \perp \mathfrak{E}_p$ , d. h. parallel mit der Richtung des Primärstrahls; und diese Verhältnisse scheinen unabhängig davon zu sein, ob die optische Achse des Kristalls parallel mit  $\mathfrak{E}_p$  (in der Z-Richtung) oder parallel mit dem Primärstrahl selbst (in der X-Richtung) liegt — wobei die Beobachtung immer in der Y-Richtung erfolge. Nur für eine Linie ( $\delta\nu = 125 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{Ra}} = 80 \mu$ ) glaubt CABANNES<sup>2)</sup> eine Abhängigkeit der Polarisation von der Orientierung der optischen Achse gefunden zu haben, indem sie bei optischer Achse  $\parallel Z$  vollständig linear polarisiert ( $\mathfrak{E}_R \parallel X!$ ), bei optischer Achse  $\parallel X$  dagegen vollständig depolarisiert sei<sup>3)</sup>. CABANNES glaubt aus diesen ganzen Beziehungen auf eine Kohärenz der Ramanstrahlung des Quarzes schließen zu müssen, ohne hierüber jedoch schon Genaueres aussagen zu können.

Ein Dichroismus des Quarzes läßt sich im Ramaneffekt nicht erkennen: die Ramanspektren sind nach Lage und relativer Intensität der Linien ganz unabhängig von der Orientierung der Kristallachse gegen den Primärstrahl oder die Beobachtungsrichtung.

**10. Linienbreite. Kontinuierliche Banden.** Über die Breite der verschobenen Linien in den Ramanspektren liegen noch wenig quantitative, meist nur auf Schätzungen beruhende Angaben vor; sicher scheint zu sein, daß auch hier wieder selbst die Linien, die im Spektrum ein und derselben Substanz auftreten, sich nicht einheitlich verhalten: manche sind bei Verwendung hinreichend hohen Auflösungsvermögens komplex, manche diffus verwachsen, manche aber erscheinen auch dann noch genau so scharf wie die erregenden Hg-Linien, so z. B. nach LANGER<sup>4)</sup>, der mit einem Gitter von 21 Fuß Brennweite arbeitete, die Benzollinien mit  $\delta\nu = 995 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{Ra}} = 10,02 \mu$ ); genau dieselbe Linie des Benzols soll allerdings nach GERLACH<sup>5)</sup>, der als einziger seine mit einem Glaspektrographen mittlerer Dispersion erhaltenen Aufnahmen mit einem Mikrophotometer durchphotometrierte, eine merkliche unsymmetrische Verbreiterung aufweisen, die nach dem Rot zu größer ist als nach Violett: die von ihm mitgeteilte Photometerkurve ist allerdings nicht ganz überzeugend, da die zum Vergleich herangezogene Hg-Linie nicht die erregende Linie  $4358 \text{ \AA}$ , sondern die Linie  $4916 \text{ \AA}$  ist. Nach den gleichfalls mit großer Dispersion durchgeführten Messungen von WOOD ist die Halbwertbreite der Ramanlinien in der Frequenzskala etwa von derselben Größenordnung wie die der entsprechenden ultraroten Banden.

Manche Flüssigkeiten, so z. B. der Schwefelkohlenstoff und vor allem das Wasser<sup>6)</sup>, zeigen statt mehr oder weniger wohldefinierten Ramanlinien im Streu-

<sup>1)</sup> F. A. LINDEMANN, T. C. KEELEY u. N. R. HALL, Nature Bd. 122, S. 921. 1928.

<sup>2)</sup> J. CABANNES, C. R. Bd. 188, S. 249. 1929.

<sup>3)</sup> Wegen der engen Nachbarschaft der um ein Vielfaches intensiveren Primärlinie sind die Beobachtungen an dieser Ramanlinie nicht ganz zuverlässig.

<sup>4)</sup> R. M. LANGER, Phys. Rev. (2) Bd. 33, S. 115. 1929.

<sup>5)</sup> W. GERLACH, Ann. d. Phys. (5) Bd. 1, S. 301. 1929.

<sup>6)</sup> C. V. RAMAN, Journ. Ind. Phys. Bd. 2, S. 387. 1928; J. R. RAO, ebenda Bd. 3, S. 123. 1928; A. CARRELLI, P. PRINGSHEIM u. B. ROSEN, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 512. 1928; G. J. PROKROWSKI, ebenda Bd. 52, S. 448. 1928.

spektrum ziemlich breite verwaschene Banden, die aber auch wieder durch eine charakteristische Frequenzdifferenz ihres Schwerpunkts von der erregenden Linie in ihrer spektralen Lage bestimmt sind. Zu jeder erregenden Linie wurde am Wasser bis jetzt nur eine einzige<sup>1)</sup> solche Bande beobachtet (Abb. 10), diese allerdings, nachdem RAO<sup>2)</sup> die Aufnahmen über das ganze ultraviolette und sichtbare Hg-Spektrum ausgedehnt hat, in nicht weniger als elf Fällen; die mittlere Frequenzdifferenz beträgt für sie  $3360\text{ cm}^{-1}$  entsprechend einem  $\lambda_{\text{Ra}} = 2,97\ \mu$ . Die Breite der Banden ist im blauen Teil des Spektrums ca.  $60\ \text{\AA}$ , d. h. etwa  $500\text{ cm}^{-1}$ , und ELLIS<sup>3)</sup> weist darauf hin, daß dies in guter Übereinstimmung sei mit der Breite einer ultraroten Absorptionsbande des Wassers bei  $2,9\ \mu$ , die etwa  $800\text{ cm}^{-1}$  betrage. Die Ramanbanden des Eises, die die gleiche Verschiebung gegen die erregenden Linien aufweisen, sollen nach RAO<sup>4)</sup> etwas

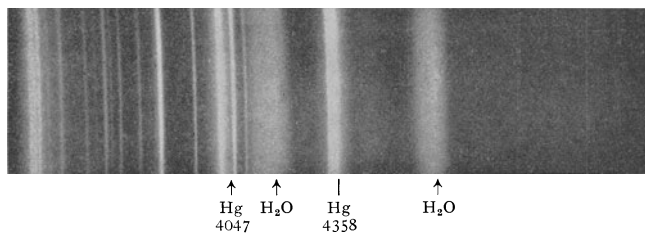


Abb. 10. Ramanspektrum des Wassers.

weniger diffus sein. Auch beim Methyl- und Äthylalkohol haben VENKATESWARAN und KARL im Streuspektrum an ungefähr derselben Stelle wie beim Wasser eine verwaschene Bande nachgewiesen, die also vermutlich der OH-Bindung angehört.

Nach MEYER<sup>5)</sup>, der allerdings nur die beiden auch in Abb. 10 deutlich erkennbaren Banden bei  $4690$  und  $4250\ \text{\AA}$  im Ramaspektrum des Wassers beobachtete, soll deren Einordnung mit gleichem Abstand von zwei verschiedenen primären Hg-Linien ( $4047$  bzw.  $3650\ \text{\AA}$ ) nicht richtig sein. Während nämlich homologe Ramanlinien stets die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen, ist am Wasser bei  $11^\circ$  die Bande bei  $4250\ \text{\AA}$ , bei  $100^\circ$  die Bande bei  $4690\ \text{\AA}$  weit-aus die intensivere. Gleichzeitig werden bei der Erwärmung beide Banden beträchtlich schmaler. Die Erklärung für diese Erscheinungen sucht MEYER in der ja gleichfalls stark von der Temperatur abhängigen Neigung des Wassers zur Bildung von Komplexmolekülen.

Amorphen Quarz zeigt im Streuspektrum an den Stellen der kräftigsten Linien der kristallinen Quarze relativ schwache und verwachsene Banden; die gleichen Banden findet man auch, oft sogar mit weit größerer Intensität an Flint- und Kronglasproben; sie sind also offenbar der  $\text{SiO}_2$ -Gruppe zuzuschreiben<sup>6)</sup>.

BRICKWEDDE und PETERS geben an, daß im kristallinen Quarz die nach Violett verschobenen Trabanten (z. B. der mit  $\delta\nu = 465$ ) unschärfer seien als die nach Rot verschobenen, und daß beide (unter Erhaltung dieses Verhältnisses) mit steigender Temperatur immer breiter und diffuser werden.

<sup>1)</sup> Nur M. KIMURA und Y. UCHIDA (Japan. Journ. Phys. Bd. 5, S. 97. 1928) glauben in einem Fall noch einen zweiten Trabanten ( $\lambda_{\text{Ra}} = 5,8\ \mu$ ) gefunden zu haben.

<sup>2)</sup> J. R. RAO, Nature Bd. 123, S. 87. 1929.

<sup>3)</sup> J. W. ELLIS, Nature Bd. 122, S. 205. 1929.

<sup>4)</sup> J. R. RAO, Journ. Ind. Phys. Bd. 3, S. 123. 1928.

<sup>5)</sup> E. H. L. MEYER, Phys. ZS. Bd. 30, S. 170. 1929.

<sup>6)</sup> E. GROSS u. M. ROMANOVA, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 744. 1929.

Eine Verbreiterung der Ramanlinien bei Temperaturerhöhung von  $10^\circ$  auf  $100^\circ$  beobachtete FUJIOKA<sup>1)</sup> auch an flüssigem Benzol, Toluol und  $\text{CCl}_4$ ; und zwar soll der Temperatureinfluß auf verschiedenen Linien derselben Substanz sehr verschieden sein.

Daß bei der Streuung monochromatischen Lichtes an Flüssigkeiten, die einen Ramaneffekt verursachen, auch die unverschobenen Primärlinien eine beträchtliche Verbreiterung erleiden, ist zuerst von CABANNES und DAURE<sup>2)</sup> beobachtet und dann von verschiedenen Forschern bestätigt worden<sup>3)</sup>. Abb. 11 zeigt die Photometerkurve

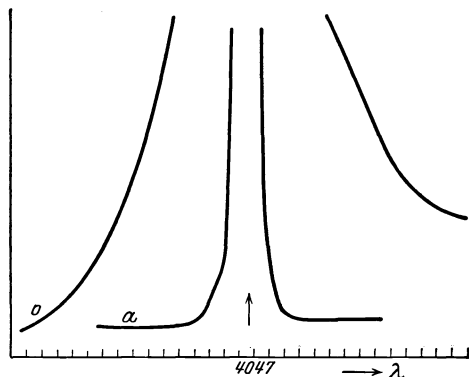


Abb. 11. Intensitätsverteilung in der Hg-Linie 4047 bei Streuung a an Salmiakdampf b an Benzol. (Nach GERLACH.)

der an Benzol gestreuten Hg-Linie 4047 und darunter die derselben Linie im gewöhnlichen Tyndalleffekt an Salmiakdampf nach GERLACH: die Verbreiterung ist stark unsymmetrisch, sie beträgt in diesem Falle nach langen Wellen etwa  $22 \text{ \AA}$  ( $150 \text{ cm}^{-1}$ ), nach kurzen Wellen nur etwa  $16 \text{ \AA}$  ( $138 \text{ cm}^{-1}$ ), während nach den Schätzungen von CABANNES die totale Breite der gestreuten Linien etwa  $50 \text{ \AA}$  betragen sollte. RAMAN und KRISHNAN<sup>4)</sup> geben an, daß die Verbreiterung der unverschobenen Streulinien für streuende Medien mit optisch anisotropen Molekülen wie Benzol, Pyridin oder Schwefelkohlenstoff sehr viel größer ist, während der gleiche Effekt an aliphatischen Verbindungen wie  $\text{CCl}_4$ , Äthylalkohol usw., deren Moleküle sehr geringe optische Anisotropie besitzen, nicht oder doch nur in sehr viel geringerem Maße zu beobachten sei<sup>5)</sup>; sie glauben das damit erklären zu können, daß eine Übertragung von Rotationsenergie auf ein streuendes Molekül nur dann einige Wahrscheinlichkeit besitzen dürfte, wenn das Molekül bis zu einem gewissen Grade anisotrop sei. Daß die Verbreiterung der ohne merkliche Verschiebung gestreuten Linien auf Anregung von höheren Rotationszuständen der Moleküle zurückzuführen ist — also wiederum als ein typischer Ramaneffekt, nun aber nur mit sehr viel kleineren  $\delta\nu$  entsprechend dem quantitativen Unterschied zwischen Kernschwingungs- und Rotationsenergiequanten —, wird wohl allgemein angenommen. Die oben angeführte RAMANSche Hypothese jedoch bedarf zum mindesten noch weiterer Prüfung<sup>6)</sup>, wenn man berücksichtigt, daß nach den von McLENNAN und McLEOD erhaltenen Ergebnissen auch auf die ganz von elektrischem Moment freien  $\text{H}_2$ -Moleküle bei Streuprozessen Rotationsenergie übertragen werden kann.

Natürlich ist eine ganz analoge Verbreiterung der Ramanlinien mit veränderter Frequenz durch Überlagerung einer Änderung in der Rotationsquantenzahl zu erwarten, nur ist dort wegen der so sehr viel kleineren Intensitäten der Nachweis sehr viel schwerer zu führen.

Natürlich ist eine ganz analoge Verbreiterung der Ramanlinien mit veränderter Frequenz durch Überlagerung einer Änderung in der Rotationsquantenzahl zu erwarten, nur ist dort wegen der so sehr viel kleineren Intensitäten der Nachweis sehr viel schwerer zu führen.

<sup>1)</sup> G. FUJIOKA, Nature Bd. 124, S. 11. 1929.

<sup>2)</sup> J. CABANNES u. P. DAURE, C. R. Bd. 186, S. 1523. 1928.

<sup>3)</sup> R. W. WOOD, Phil. Mag. (6) Bd. 7, S. 729. 1928; C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 122, S. 23. 1928; W. GERLACH, Ann. d. Phys. (5) Bd. 1, S. 301. 1929.

<sup>4)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Nature Bd. 122, S. 882. 1928.

<sup>5)</sup> Auch CABANNES und DAURE finden unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Streulinien im Benzol wohl 20mal so stark (bis auf  $50 \text{ \AA}$ ) verbreitert als im Äther.

<sup>6)</sup> RAMAN und KRISHNAN führen im gleichen Zusammenhang noch die ihre Anschauung stützende Beobachtung an, daß die aus der Molekülrotation hervorgehenden verbreiterten Teile der Linie im Gegensatz zur Linienmitte ganz unpolarisiert sind.

Abgesehen von den eigentlichen Ramanlinien, zu denen hier auch die breiteren Banden, wie sie etwa am Wasser beobachtet werden, gerechnet seien, sind an einzelnen Flüssigkeiten, unter denen das Glycerin als typisch gelten kann, im Streulicht über breite Spektralbereiche (bis zu 1000 Å) sich erstreckende diffuse Banden aufgefunden worden<sup>1)</sup>. Diese Banden sind sehr viel schwerer als wirklich zum „Ramanpektrum“ gehörig zu charakterisieren, das Hauptmerkmal der konstanten Frequenzdifferenzen fehlt vollkommen und eine zuverlässige Unterscheidung von gewöhnlichen Fluoreszenzbanden ist nicht ganz einfach<sup>2)</sup>. Immerhin läßt sich auch für sie angeben, daß sie durch Licht, deren Wellenlängen nicht dem Absorptionsspektrum des Glycerins angehören, hervorgerufen werden, und daß je nach der Frequenz einer anregenden Primärlinie (3650, 4046 oder 4358 Å) auch die Bande im Sekundärspektrum eine andere, freilich nie sehr wohldefinierte Lage erhält: je langwelliger jene, desto weiter nach großen Wellenlängen zu verschiebt sich sowohl in ihrem Schwerpunkt als in ihrer Begrenzung diese. VENKATESWARAN glaubt das Auftreten der Banden mit der Viskosität des Glycerins in Zusammenhang bringen zu müssen; denn wenn man diese herabsetzt — sei es durch Erwärmung, sei es durch Zusatz von Wasser —, so werden sie stark — evtl. bis zum vollständigen Verschwinden — geschwächt, während die Intensität der gleichzeitig vorhandenen Ramanlinien des Glycerins praktisch unverändert bleibt. Diese letzteren sind beim Glycerin ähnlich wie bei anderen organischen Flüssigkeiten teils mehr, teils weniger stark polarisiert; dagegen ist der Polarisationsgrad der kontinuierlichen Banden über das ganze Spektrum weg, auch unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes, konstant, nämlich etwa 60% — ungefähr ebenso groß wie der des mit unveränderter Frequenz im Glycerin gestreuten Tyndall-Lichtes. Auch am Amylalkohol haben VENKATESWARAN und KARL neben typischen Ramanlinien im Streulicht derartige breite Banden beobachtet; sie weisen dabei wiederum auf die relativ große Viskosität dieses Alkohols im Gegensatz zum Alkyl- oder Methylalkohol hin.

**11. Analogon zum Ramaneffekt im Gebiet der Röntgenstrahlen.** Das Auftreten von Kombinationslinien durch Zusammenwirkung einer einfallenden monochromatischen Strahlung und einer Absorptionslinie im sichtbaren Spektralgebiet, wie sie nach der BOHRschen Theorie durch Elektronensprünge verursacht werden, ist noch nie beobachtet worden, obwohl es vermutlich gerade dieser Fall war, auf den die SMEKALSche Hypothese zunächst hinzielte. Die Schwierigkeit, ihn im Laboratoriumsversuch zu verifizieren, dürfte von prinzipieller Natur sein: Absorptionslinien besitzen im allgemeinen nur Gase, sollen die Linien nicht gar zu weit im Ultraviolett liegen, so kommen praktisch nur Metaldämpfe in Betracht: und zwar Metaldämpfe von niedrigem Druck, wenn die Linien scharf bleiben sollen; sobald der Druck einigermaßen größere Werte erreicht, treten immer noch zahlreiche Banden hinzu — die Absorption wird fast in allen Spektralgebieten kontinuierlich; andererseits können aber Streuungseffekte — und dazu gehört der Ramaneffekt — erst bei größeren Dichten des streuenden Medium hinreichend kräftig sein, um auch in nicht sehr großen Schichtdicken beobachtbar zu werden<sup>3)</sup>. Diese zweifache Schwierigkeit: bei kleinen Dichten zu geringe Intensität der Streuung, bei großen Dichten Absorption statt Streuung, sind im Gebiet der Röntgenstrahlen nicht mehr vorhanden.

<sup>1)</sup> S. VENKATESWARAN, Ind. Journ. Phys. Bd. 3, S. 105. 1928; Nature Bd. 122, S. 506. 1928. S. VENKATESWARAN u. A. KARL, ZS. f. phys. Chem. Bd. I, S. 466. 1929.

<sup>2)</sup> Nach G. S. WAWILOW u. L. A. TUMMERMANN (ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 270. 1929) handelt es sich hier tatsächlich um eine sehr schwache zahlreichen organischen Flüssigkeiten, aber auch dem „reinen“ Wasser gemeinsame Fluoreszenzemission, die möglicherweise von in ihnen gelöstem Sauerstoff herrührt.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu auch Ziff. 14.

Hier bleiben auch für kondensierte Systeme die Emissionslinien scharf, und gleichzeitig ist die Streuung groß gegenüber der Absorption.

Tatsächlich haben BERGEN DAVIS und MITCHELL<sup>1)</sup> an der am Graphit gestreuten  $K\alpha_1$ -Linie des Molybdäns — abgesehen von der durch Comptoneffekt weiter verschobenen Komponente — eine deutliche Feinstruktur nachweisen können, nachdem schon auf früheren Aufnahmen von COMPTON und von ROSS eine deutliche Verbreiterung der „unverschobenen“ Linie zu erkennen gewesen sei. Abb. 12 zeigt die Photometerkurve der gestreuten Linie nach BERGEN DAVIS

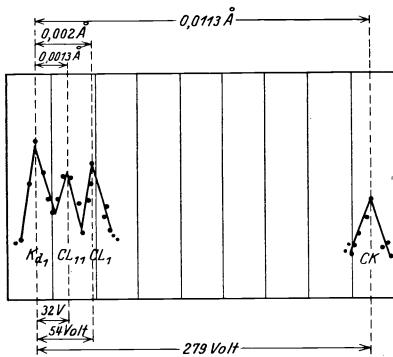


Abb. 12. Feinstruktur der  $MoK\alpha_1$ -Linien nach Streuung an Graphit.

und MITCHELL, Tabelle 7 die Lage der vier Maxima, von denen das erste mit  $K\alpha_1$  be-

Tabelle 7. Die Feinstrukturkomponenten der Molybdän  $K\alpha_1$ -Linie nach Streuung an Graphit.

Bezeichnung der Linie	$2d\theta$	$d\lambda$ (Å)	Volt	Elektronenenergie
$K\alpha_1$	0''	0	0	—
$CL_{11}$	85''	0,0013	32	11,2
$CL_1$	150''	0,0022	54	34
$CK$	780''	0,0113	279	287

zeichnete der unverschobenen Linie entspricht und darum mit der Verschiebung 0 aufgeführt wird; die Verschiebungen gegenüber dieser Linie sind in Bogensekunden ( $2d\theta$ ), in Angström ( $d\lambda$ ) und in Volt angegeben, die letzte Vertikalkolonne gibt die Ablösungsenergien für die Elektronen des Kohlenstoffs in den durch  $L_{11}$ ,  $L_1$  und  $K$  gekennzeichneten Bahnen. Nach Ansicht von BERGEN DAVIS und MITCHELL entstehen die verschobenen Komponenten dadurch, daß dem Strahlungsquant beim Streuprozess ein Energiebetrag entzogen wird, der zur Ablösung eines Elektrons aus der  $K$ - oder einer  $L$ -Schale dient; für den ersteren Fall ist die Übereinstimmung befriedigend, für die beiden anderen aber ist keine Übereinstimmung vorhanden, solange man die in der Tabelle eingeführte Zuordnung beibehält. KRISHNAN, der in einer Zuschrift an die Nature<sup>2)</sup> auf die vollkommene Analogie zwischen dem hier beobachteten Effekt und dem Ramanefekt hinweist — gegenüber der von den amerikanischen Autoren unabhängig gegebenen Erklärung bringt dieser Hinweis nichts prinzipiell Neues —, versucht diesen Widerspruch dadurch zu beheben, daß er die mit  $CL_{11}$  bezeichnete Linie mit dem Ablösungspotential 34 Volt in Verbindung bringt, und für die in der Tabelle unter  $CL_1$  angeführte Linie eine Abtrennung von beiden Elektronen des  $L$ -Niveaus annimmt, wofür dann freilich mehr als das Doppelte der einfachen Abtrennungsarbeit zu erwarten wäre. Eine vorläufige Mitteilung von BERGEN DAVIS und MITCHELL<sup>3)</sup> über analoge Beobachtungen von Streuung am Aluminium bringt noch keine Klärung: sie erhalten wieder zwei gegen die  $MoK\alpha$ -Linie verschobene Komponenten mit einer Verschiebung von 2,3 bzw. 5,6 X-Einheiten (52 bzw. 136 Volt), denen keine bekannten Elektronenablösungsenergien des Al entsprechen. Über diese Fragen werden erst weitere Messungen Aufschluß geben können, um so mehr, als EHRENBERG<sup>4)</sup> bei genauer

<sup>1)</sup> BERGEN DAVIS u. A. P. MITCHELL, Phys. Rev. (2) Bd. 32, S. 321. 1928.

<sup>2)</sup> K. S. KRISHNAN, Nature Bd. 122, S. 961. 1928; desgl. M. PONTE et Y. ROCARD, C. R. Bd. 187, S. 828. 1928.

<sup>3)</sup> D. MITCHELL u. BERGEN DAVIS, Phys. Rev. (2) Bd. 23, S. 292. 1929. Phys. Rev. Bd. 33, S. 871. 1929.

<sup>4)</sup> W. EHRENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 234. 1929.

Wiederholung der Versuche am Graphit keine Andeutung des Effektes auffinden konnte. Auch sind theoretisch in diesem Fall kaum scharfe Ramanlinien, sondern wohl nur an der langwelligen Seite scharf begrenzte Banden zu erwarten, da ja die Absorptionsspektren im Röntgengebiet nicht Linien, sondern die bekannten Bandenkanten aufweisen; geradeso dürfte bei Energieübertragung durch einen Streuprozeß die Elektronen das Atom mit verschiedenen entlichen Geschwindigkeiten zu verlassen vermögen, es sei denn, daß hierbei die den Absorptionsfeinstrukturlinien entsprechenden Elektronenübergänge auf höhere noch scharf quantisierte Bahnen allein möglich wären<sup>1)</sup>.

**12. Die KRAMERS-HEISENBERGSche Dispersionstheorie und die Auswahlregel für den Ramaneffekt<sup>2)</sup>.** Wenn es auch nach Ziff. 5 einwandfrei feststeht, daß die in den Ramanspektren auftretenden Frequenzdifferenzen auf die teilweise aus den ultraroten Spektren bekannten Kernschwingungs- und Rotationsfrequenzen der Moleküle zurückzuführen sind, so ist es nicht minder evident, daß die Intensitätsverteilung in beiden Arten von Spektren ganz ungleich ist und daß darüber hinaus nicht einmal das Vorkommen einer bestimmten Frequenz in dem einen Spektrum zwangsläufig mit dem im anderen Spektrum verbunden ist. Dieser Fragenkomplex wird, wie zuerst wohl A. CARRELLI und dann fast gleichzeitig und unabhängig eine ganze Reihe von Forschern erkannt hat<sup>3)</sup>, durch Anwendung der KRAMERS-HEISENBERGSchen Dispersionstheorie vollkommen geklärt. Danach kann eine Frequenz  $\nu_{kl}$ , die einen Übergang aus einem Molekülzustand mit der Energie  $E_k$  (Abb. 13) nach einem anderen Zustand mit der Energie  $E_l$  gemäß der BOHRSchen Frequenzbedingung:

$$\nu_{kl} = \frac{E_k - E_l}{h}$$

entspricht, nur dann Anlaß zum Auftreten einer um  $\nu_{kl}$  verschobenen Ramanlinie im Streuspektrum einer primären Strahlung der Frequenz  $\nu_0$  geben ( $\nu_{Ra} = \nu_0 \pm \nu_{kl}$ ), wenn mindestens ein Zustand  $E_x$  des Moleküls existiert, mit dem sowohl  $E_k$  wie  $E_l$  kombiniert. Die Amplitude des elektrischen Vektors der Ramanlinie in Richtung senkrecht zu Primärstrahl, berechnet sich nach der im wesentlichen mit der bekannten KRAMERS-HEISENBERGSchen Dispersionsformel identischen Gleichung<sup>4)</sup>:

$$M_{Ra} = \frac{F}{2h} \sum_x (a_{kx})_z \cdot (a_{xl})_z \left\{ \cos 2\pi t \left( \nu_0 - \nu_{kl} \left( \frac{c_k}{\nu_0 - \nu_{kx}} + \frac{c_l}{\nu_0 + \nu_{lx}} \right) \right) \right. \\ \left. + \cos 2\pi t \left( \nu_0 + \nu_{kl} \right) \left( \frac{c_l}{\nu_0 + \nu_{kx}} + \frac{c_l}{\nu_0 - \nu_{lx}} \right) \right\}.$$

In dieser Gleichung ist  $F$  die Amplitude der Primärstrahlung,  $a_{kx}$  bzw.  $a_{xl}$  bestimmen die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Niveaus  $E_k$  bzw.  $E_l$  und  $E_x$ <sup>5)</sup>. Sind mehrere Niveaus  $E_x$  vorhanden, mit denen  $E_k$  und  $E_l$  kombinieren, so ist über alle  $x$  zu summieren; sobald  $a_{kx}$  oder  $a_{xl}$  verschwindet, wird auch die Intensität der entsprechenden Ramanlinie gleich Null. Die  $c_k$

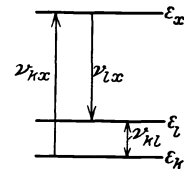


Abb. 13.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Ziff. 14.

<sup>2)</sup> Die folgenden Abschnitte konnten durch das Entgegenkommen des Verlags dem bereits im Satz fertiggestellten Artikel angefügt werden; so kommt es, daß manche im ersten Teil noch ungeklärte Fragen hier beantwortet werden.

<sup>3)</sup> A. CARRELLI, Rend. Lincei (6) Bd. 8, S. 155. 1928 u. Bd. 9, S. 165. 1929; R. M. LANGER, Nature Bd. 123, S. 345. 1929; G. H. DICKE, ebenda Bd. 123, S. 564. 1929; F. RASETTI, ebenda Bd. 123, S. 757. 1929; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 234 u. 515. 1929; E. C. KEMBLE u. E. L. HILL, ebenda Bd. 15, S. 387. 1929; C. MANNEBACK, Naturwissensch. Bd. 17, S. 365. 1929.

<sup>4)</sup> Im folgenden kurz als Dispersionsgleichung zitiert.

<sup>5)</sup> Vergleiche z. B. dieses Handbuch Bd. 23, S. 90.

und  $c_l$  wachsen mit der Zahl der Moleküle in den Zuständen  $E_k$  und  $E_l$ : befinden sich alle Moleküle im unteren Zustande  $E_k$  ( $c_l = 0$ ), so erscheint im Ramanspektrum nur der nach rot verschobene Trabant  $\nu_0 - \nu_{kl}$ , existieren auch Moleküle im Zustande  $E_l$  ( $c_l > 0$ ), so beobachtet man die entsprechende anti-stokesche Linie  $\nu_0 + \nu_{kl}$ .

Die Größe  $a_{kl}$  ist in der Gleichung gar nicht enthalten, d. h. die Frequenz  $\nu_{kl}$  braucht nicht allein im ultraroten Spektrum nicht aufzutreten — wozu ja schon das Fehlen eines elektrischen Moments in der betreffenden Schwingung genügt — sondern der direkte Übergang  $E_k \rightarrow E_l$  kann nach den strengsten Auswahlregeln verboten sein; das einzige, worauf es ankommt, ist, daß die beiden Zustände indirekt, d. h. über einen dritten Zustand ineinander überführt werden können.

**13. Anwendung der Auswahlregel auf Rotationsfrequenzen.** Die aus der Dispersionsgleichung abzuleitenden Intensitätsvorschriften für den Ramaneffekt sind am leichtesten quantitativ an solchen Linienfolgen zu prüfen, die durch Änderung der Rotationsenergie zweiatomige Moleküle bei einem Streuprozeß entstehen, ganz besonders dann, wenn bei allen Übergängen für die Rotationsquantenzahl stets die Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$  gilt<sup>1)</sup>. Der Anfangszustand  $E_k$  sei etwa der normale Elektronenzustand des Moleküls bei beliebiger Kernschwingungsenergie (Quantenzahl  $n$ ); die Rotationsquantenzahl sei  $\bar{m}$ . Jeder Zustand  $E_x$  mit dem dieser Anfangszustand kombiniert, gleichviel wie seine Elektronenkonfiguration und seine Kernschwingungsenergie beschaffen sein mag, muß die Rotationsquantenzahl  $m' = \bar{m} \pm 1$  besitzen; und im Endzustand  $E_l$ , in dem die ursprüngliche Elektronenkonfiguration und Kernschwingungsenergie wieder hergestellt ist (es soll ja nur  $m$  geändert werden), muß wieder  $m = m' \pm 1 = \bar{m}$ , oder  $\bar{m} \pm 2$  sein: der ersten Eventualität entspricht die Streulinie mit unveränderter Frequenz, der zweiten eine Serie von Linien, bei denen  $m$  um zwei Einheiten zu- oder abgenommen hat.

Daß tatsächlich nur solche Linien im Ramanspektrum des flüssigen  $H_2$  beobachtet wurden, ist schon auf S. 617 erwähnt worden. Noch lehrreicher ist der Fall des  $HCl$ , weil hier ein Vergleich zwischen den von WOOD gefundenen Ramanlinien und den aus CZERNYS Messungen bekannten ultraroten Banden möglich ist. Sie sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Ultrarote Absorptionsbanden und Ramanlinien des  $HCl$ .

$\nu_{u.r.}$ . . . . .	103,8	124,3	145,0	165,5	186,0	206,3	226,5
$\bar{m} \rightarrow m$ . . . . .	4 $\rightarrow$ 5	5 $\rightarrow$ 6	6 $\rightarrow$ 7	7 $\rightarrow$ 8	8 $\rightarrow$ 9	9 $\rightarrow$ 10	10 $\rightarrow$ 11
$\Delta \nu_{Ra}$ . . . . .	110?	—	149	—	185,5	—	229,3
$\bar{m} \rightarrow m$ . . . . .	1 $\rightarrow$ 3	—	2 $\rightarrow$ 4	—	3 $\rightarrow$ 5	—	4 $\rightarrow$ 6

Die Übereinstimmung ist befriedigend, überzeugend vor allem das Fehlen jeder zweiten Frequenz im Ramanspektrum, das von der Theorie gefordert ist, vom Beobachter aber nicht vorausgesehen war. Die allein der Rotation entstammende Energie eines zweiatomigen Moleküls ist nämlich gegeben durch

$$E_m = \frac{h^2}{8\pi^2 J_0} (m + \frac{1}{2})^2 = m(m+1) hB + \frac{hB}{4}$$

( $J_0 =$  Trägheitsmoment des unerregten Moleküls,  $m = 0, 1, 2, \dots$ )

Danach erhält man die im ultraroten Spektrum auftretenden Linien aus der Gleichung:

$$\nu_{u.r.}^{(m)} = \frac{E_{m+1} - E_m}{h} = 2B(m+1).$$

<sup>1)</sup> Moleküle, deren Bandenspektren nur  $P$ - und  $R$ -Zweige enthalten; kommt auch  $\Delta m = 0$  vor, d. h. sind auch  $Q$ -Zweige vorhanden, so werden die Verhältnisse etwas weniger einfach.



Dagegen ergibt sich für die Frequenzdifferenzen im Ramanspektrum:

$$\Delta\nu_{\text{Ra}}^{(m)} = \frac{E_{m+2} - E_m}{h} = B(4m + 6).$$

Setzt man in dieser letzten Gleichung  $m = 1$ , so wird:

$$\Delta\nu_{\text{Ra}}^{(1)} = 10B = \nu_{\text{u.r.}}^{(4)};$$

für  $m = 2$  wird:

$$\Delta\nu_{\text{Ra}}^{(2)} = 14B = \nu_{\text{u.r.}}^{(6)}.$$

usw., d. h. es ergibt sich gerade die in der Tabelle angedeutete Zuordnung, die zwischenliegenden ultraroten Frequenzen kommen im Ramanspektrum nicht vor, und die erste mögliche Ramanlinie ( $\bar{m} = 0$ ,  $\Delta\nu = 6B$ ) entspricht der ultraroten Linie beim Übergang  $2 \rightarrow 3$ .

In ganz analoger Weise konnte RASSETTI an durch die Hg-Linie 2537 Å an  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  von Atmosphärendruck erregten Ramanspektren die Übereinstimmung

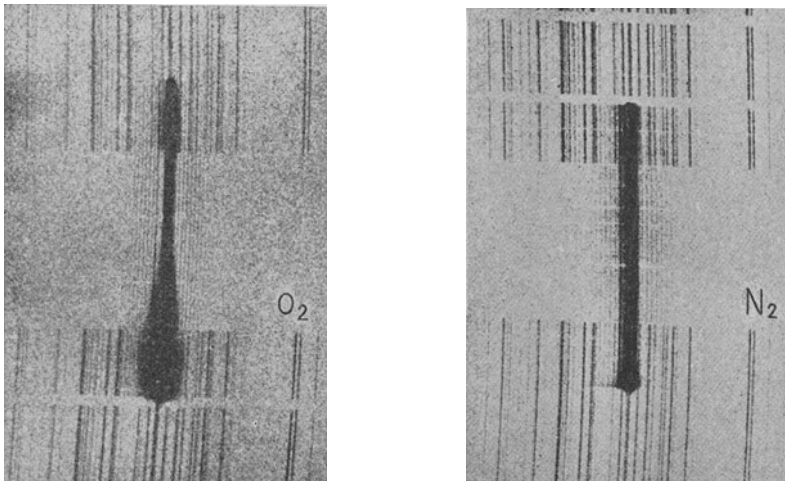


Abb. 14. Rotations-Ramanspektren von  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  bei Erregung mit der Linie 2537 Å (oben und unten Vergleichsspektren).

mit der Theorie prüfen, nur daß es sich hier wieder wie beim  $\text{H}_2$ , um homöopolare Moleküle handelt, bei denen ein Vergleich mit ultraroten Rotationsspektren nicht möglich ist und allein die ultravioletten Banden zur Bestimmung der vorkommenden Quantenübergänge herangezogen werden können. Abb. 14 gibt eine Aufnahme am  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  nach RASSETTI, Tabelle 9 die entsprechenden Zahlen für  $\text{N}_2$ . Die  $\Delta\nu_{\text{ber.}}$  sind berechnet nach der Gleichung:

$$\Delta\nu_{\text{ber.}} = 2 \cdot (4m + 6)^*.$$

Der in der Originalaufnahme deutlich hervortretende Intensitätswechsel — die Übergänge zwischen geraden  $m$ -Werten liefern merklich stärkere Linien als die anderen in Tabelle 9 darum nicht mit aufgeführten — entspricht den theoretisch zu erwartenden größeren Quantengewichten der entsprechenden Zustände. Im übrigen berechnen sich auch hier wieder die relativen Intensitäten der einzelnen Ramanlinien — der stokeschen wie der antistokeschen — aus der MAXWELLSchen

\*) Der hieraus sich ergebende Wert  $B = 2$  (genauer: 1,975) erlaubt es zum erstenmal, das Trägheitsmoment des unerregten  $\text{N}_2$ -Moleküls zu bestimmen; man erhält  $J_0 = 14 \cdot 10^{-40}$  gr cm<sup>2</sup>. Analog ergibt sich für  $\text{O}_2$   $B = 1,430$ .

Energieverteilung bei der Beobachtungstemperatur: bei Zimmertemperatur kommen Stickstoffmoleküle mit 14 Rotationsquanten ( $420 \text{ cm}^{-1}$  oder ca.  $1200 \text{ cal/Mol}$ ) noch hinreichend häufig vor, um sich im Spektrum bemerkbar zu machen.

Tabelle 9. Rotations-Ramaspektrum von  $\text{N}_2$  bei Erregung durch die Hg-Linie  $2537 \text{ \AA}$ .

$\nu$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\Delta m$	$\nu$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\Delta m$
39412,6	Primärl.	$m \rightarrow m$	39412,6	Primärl.	$m \rightarrow m$
39456,6	39456,6	$6 \rightarrow 4$	39352,6	39352,6	$6 \rightarrow 8$
39472,5	39472,6	$8 \rightarrow 10$	39336,6	39336,6	$8 \rightarrow 10$
39489,1	39488,6	$10 \rightarrow 8$	39320,5	39320,6	$10 \rightarrow 12$
39504,4	39504,6	$12 \rightarrow 10$	39304,4	39304,6	$12 \rightarrow 14$
—	—	$14 \rightarrow 12$	39288,4	39288,6	$14 \rightarrow 16$

Die Linie mit unveränderter Frequenz ( $\Delta m = 0$ ) liegt für alle  $m$ -Werte an derselben Stelle des Spektrums und entsteht überdies noch jedesmal auf doppeltem Wege:  $m \rightarrow m + 1 \rightarrow m$  und  $m \rightarrow m - 1 \rightarrow m$ , sie hat daher eine so große Intensität wie alle anderen Linien zusammen. Das ist der Grund, warum man im Ramanspektrum für den Fall, daß sich beim Streuprozeß die Kernschwingungsquantenzahl des streuenden Moleküls ändert, nur die im ultraroten Spektrum gerade fehlende Nulllinie, d. h. die ohne gleichzeitige Änderung der Rotationsquantenzahl ( $\Delta m = 0$ ) entstehende Linie mit merklicher Intensität erhält (vgl. Woods Beobachtung am HCl, S. 615 ferner den letzten Absatz S. 624).

**14. Anwendung der Auswahlregel bei Änderung der Kernschwingungs- oder Elektronenquantenzahl.** Die Anwendung der Dispersionsgleichung auf die Intensität von Ramanlinien, die durch Änderung der Kernschwingungsenergie beim Streuprozeß entstehen, also gerade auf den in den ersten Ziffern fast ausschließlich behandelten Fall, bereitet sehr viel größere Schwierigkeiten, selbst wenn es sich nur um zweiatomige Moleküle handelt. Denn wie aus der Bandentheorie bekannt, kann bei einem gleichzeitigen Elektronensprung die Kernschwingungsquantenzahl  $n$  sich nicht nur um  $\pm 1$  ändern, sondern  $\Delta n$  kann alle möglichen Werte annehmen, und die Wahrscheinlichkeit dieser verschiedenen möglichen  $\Delta n$  ist auch in ein und demselben Molekül je nach der Art des betreffenden Elektronensprungs ganz verschieden. Die Intensität der Ramanlinie aber, die einem bestimmten Übergang  $\bar{n} \rightarrow n$  entspricht, berechnet sich aus der Superposition aller jener möglichen Übergänge  $\bar{n} \rightarrow n' \rightarrow n$ . Immerhin konnte MANNEBACK durch ein Mittelungsverfahren ableiten, daß, wenn  $J_0$  die Intensität der unverschobenen Linie im Streuspektrum ist und  $J_{\text{Ra}}$  die Intensität der um  $\nu_{\text{Ra}}$  verschobenen Ramanlinie, für das Verhältnis zwischen beiden die Gleichung gilt:

$$\frac{J_{\text{Ra}}}{J_0} = \frac{2B}{\nu_{\text{Ra}}}, \quad \text{wo wieder} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 J_0}.$$

Dies Verhältnis ist für zweiatomige Moleküle im allgemeinen von der Größenordnung 0,01; für die Obertöne ( $\Delta n = p > 1$ ) wird das Verhältnis:

$$\frac{J_{\text{Ra}}}{J_0} = \left( \frac{2B}{\nu_{\text{Ra}}} \right)^p,$$

d. h. schon die um  $2 \nu_{\text{Ra}}$  verschobene Linie wird wieder 100mal schwächer als die erste Ramanlinie und sinkt so praktisch unter die Grenze der Beobachtbarkeit, was mit der Erfahrung übereinstimmt. Wie aber die Rechnung für mehratomige Moleküle durchzuführen ist, die eine ganze Anzahl verschiedene Kernschwingungsfrequenzen besitzen und die ja bisher am meisten Gegenstand der Untersuchung waren, dafür fehlt zur Zeit noch jeder Ansatz. Wendet man schließlich ohne Be-

rücksichtigung der in Ziff. 11 erwähnten prinzipiellen technischen Schwierigkeiten die Dispersionsgleichung auf die Kombination einer primären Strahlungsfrequenz  $\nu_0$  mit einer „optischen“ Frequenz an, wie sie etwa in einatomigen Gasen einem Elektronensprung entsprechen, so findet man, daß gerade die charakteristischen Absorptionslinien der Elemente nicht zum Auftreten von Ramanlinien merklicher Intensität Anlaß geben können. Ist der Normalzustand des Atoms etwa ein  $1S$ -Zustand (wie beim Hg oder Na), so sind die Absorptionslinien durch Übergänge  $1S - nP$  gegeben; es existiert aber kein dritter Zustand eines solchen Atoms, der sowohl mit  $S$  als mit  $P$  kombinieren könnte. Will man in unangeregten einatomigen Metalldämpfen nach Ramanlinien suchen, so können nur solche Elemente in Betracht kommen, deren Normalzustand ein Multiplett- $P$ - oder  $D$ -Zustand ist<sup>1)</sup>. Das Thallium z. B. hat den Normalzustand  $2^2P_{1/2}$ , der mit dem nächst benachbarten Zustand  $2^2P_{3/2}$  auf dem Umweg über alle höheren  $S$ - und  $D$ -Niveaus kombinieren kann (Abb. 15). Die verbotene Linie  $2^2P_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$  könnte also theoretisch eine Ramanlinie mit der Frequenzdifferenz  $\nu_{kl} = 7790 \text{ cm}^{-1}$  (0,96 Volt) liefern.

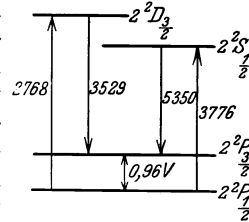


Abb. 15.

Wie sich analoge Überlegungen auf das Gebiet der Röntgenfrequenzen übertragen lassen ist schwer zu übersehen, solange über die Übergänge von Elektronen aus den inneren Schalen auf die äußeren unbesetzten Elektronenniveaus (Feinstruktur an der Absorptionskante) nicht mehr bekannt ist. Daß es sich bei den durch Röntgenstrahlen erregten Ramanlinien (vgl. Ziff. 11) tatsächlich nur um die durch solche Übergänge, nicht aber durch die vollständige Abtrennung eines Elektrons mit überschüssiger Bewegungsenergie charakterisierten Energie- bzw. Frequenzdifferenzen handeln kann, folgt eindeutig aus einer neuen Arbeit von BERGEN DAVIS und PURKS<sup>2)</sup>. Wenn bei einem Streuprozeß ein Elektron sein Atom mit endlich Geschwindigkeit verläßt, so kann diese — im Gegensatz zu den durch Absorption von Strahlung ausgelöstem Prozesse — nicht beliebig sein, sondern sie ist nach dem Impulssatz bei gegebener Beobachtungsrichtung eindeutig festgelegt: der einzig mögliche derartige Prozeß ist die Comptonstreuung. Wenn das Elektron nur soweit Energie aufnimmt, daß es in einen anderen Quantenzustand im Atom versetzt wird, ergibt sich ein Ramaneffekt<sup>3)</sup>. Als dritte Möglichkeit einer Streuung von Strahlung unter Energieabgabe an ein Elektron bleibt noch die Kombination der beiden anderen Fälle: das nun nicht mehr wie sonst im Comptoneffekt als frei anzunehmende, sondern — etwa in der  $K$ -Schale — gebundene Elektron wird bis auf die äußerste (unbesetzte) Bahn des Atoms gehoben und dann mit einer dem Impulssatz entsprechenden Geschwindigkeit fortgeschleudert. Infolge derartiger Prozesse muß die „ver-

<sup>1)</sup> Prinzipiell könnten natürlich auch Atome im  $S$ -Zustand Ramanlinien liefern, entsprechend Differenzen  $1S - nD$ , da ja sowohl  $S$  als  $D$  mit  $P$  kombinieren; nur ergeben solche Kombinationen sehr große Energiedifferenzen, deren Auftreten im Ramanspektrum sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzt. Diese ganzen Überlegungen, die auf den Ramaneffekt erst in neuester Zeit angewandt wurden, finden sich in anderem Zusammenhang schon viel früher; vgl. z. B. J. FRANK u. JORDAN, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 172. Berlin: Julius Springer 1926.

<sup>2)</sup> BERGEN DAVIS and H. PURKS, Phys. Rev. (2) Bd. 34, S. 1. 1929.

<sup>3)</sup> Die verhältnismäßig schlechte Übereinstimmung zwischen Ramanfrequenzen und den entsprechenden Ablösungsarbeiten aus den  $L$ -Niveaus auf S. 626 wird in einer neuen Tabelle von DAVIS u. PURKS erklärt durch eine Zusammenstellung aller bis jetzt publizierten Werke für jene Ablösungsarbeiten, die untereinander z. T. weit größere Abweichungen aufweisen als gegenüber den aus den Ramanfrequenzen berechneten; die Autoren halten daher diese aus den Ramanspektren berechneten Werte für die zur Zeit zuverlässigsten.

schobene“ Comptonlinie bei hinreichender Auflösung genau dieselbe Feinstruktur aufweisen, wie sie in Abb. 12 durch den Ramaneffekt für die „unverschobene“ Linie verursacht wurde, indem manche der Comptonelektronen aus dem  $K$ -, andere aus dem  $L$ -Niveau und wieder andere aus Niveaus mit noch kleinerer praktisch zu vernachlässigender Bindungsenergie („freie Elektronen“) stammen. Das ist tatsächlich das experimentelle Ergebnis der Arbeit von BERGEN DAVIS und PURKS: sie erhalten für die verschobene Comptonstrahlung das gleiche Aufspaltungsbild wie früher für die „unverschobene“ Strahlung; dabei ist z. B. für Kohlenstoff unter den gewählten Versuchsbedingungen die Comptonverschiebung etwa viermal so groß ( $0,042 \text{ \AA}$ ) als die größte im gleichen Spektrum auftretende Ramanverschiebung ( $0,011 \text{ \AA}$ ). Untersucht wurde bei Bestrahlung mit der  $MoK_{\alpha}$ -Linie mit analogem Ergebnis außer Kohlenstoff auch noch Beryllium. Im Spektrum des letzteren ist es bemerkenswert, daß die Ramanlinie, die dem Übergang zwischen dem  $L$ -Niveau und einer äußeren unbesetzten Elektronenbahn entspricht, nach kürzeren Wellen zu verschoben ist („antistokesche Linie“), woraus der Schluß gezogen wird, daß im festen Beryllium zum mindesten eines der beiden  $L$ -Elektronen sich normalerweise in einem höheren „angeregten“ Zustand befindet.

**15. Übergang vom Ramanspektrum zum Resonanzspektrum.** Nähert sich in der Dispersionsgleichung (S. 627) die Primärfrequenz  $\nu_0$  einer der Frequenzen  $\nu_{kz}$  bzw.  $\nu_{lx}$ , so wächst der Intensitätskoeffizient der betreffenden Ramanlinie gegen Unendlich, die Ramanstrahlung (und ebenso die Streustrahlung mit unveränderter Frequenz) geht dann stetig in eine Resonanzstrahlung über. Am einfachsten läßt sich dies an dem oben angeführten Beispiel des  $Tl$  (Abb. 15) erörtern: fällt die Primärlinie  $\nu_0$  mit der Absorptionslinie  $3776 \text{ \AA}$  ( $2^2 P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 2^2 S_{\frac{1}{2}}$ ) zusammen, so erhält man in der Streustrahlung („Resonanzstrahlung“) neben ihr mit großer Intensität die grüne Linie  $5350 \text{ \AA}$  ( $2^2 S_{\frac{1}{2}} \rightarrow 2^2 P_{\frac{3}{2}}$ ), die als Ramanlinie darzustellen wäre durch das Symbol:

$$\nu_{Ra} = \nu_0 - \frac{2^3 P_{\frac{3}{2}} - 2^3 P_{\frac{1}{2}}}{h}.$$

Ganz ebenso würde für ein zweiatomiges Molekül bei Annäherung der Primärfrequenz an die Schwingungszahl einer Bandenabsorptionslinie das Ramanspektrum in das betreffende von dem erreichten Erregungszustand ausgehende Resonanzspektrum mit der für dieses maßgebenden Intensitätsverteilung übergehen. RASETTI<sup>1)</sup> glaubt möglicherweise einen solchen Fall am  $O_2$  beobachtet zu haben: bei Untersuchung der durch eine Hg-Lampe in Sauerstoff von Atmosphärendruck angeregten Ramanstrahlung erhielt er neben den schon im vorangehenden besprochenen Ramanlinien noch eine Serie von angenähert äquidistanten Dubletts im Gebiet zwischen  $4000$  und  $2000 \text{ \AA}$  (Frequenzdifferenz zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern  $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ ), die durchaus den Charakter einer Woodschen Resonanzserie aufwies und auf die anregende Hg-Linie  $1849 \text{ \AA}$  zurückzuführen war. Aus der Tatsache, daß diese Linie nicht genau mit einer der  $O_2$ -Bandenabsorptionslinien koinzidiert und daß überdies die Untersuchung bei Atmosphärendruck durchgeführt wurde, schließt RASETTI, daß es sich hier nicht um eine eigentliche Resonanzstrahlung, sondern um den erwähnten Übergang vom Resonanzspektrum zum Ramanspektrum handle. Diese Überlegung ist insofern nicht ganz überzeugend, als einerseits die Linie im Spektrum der erregenden Hg-Lampe sicher stark verbreitert und sogar selbsumgekehrt war und man andererseits z. B. am  $S_2$ -Dampf bei Drucken von  $250 \text{ mm}$  noch normale Resonanzspektren erhalten hat. Doch ist weder theoretisch noch experimentell zwischen den beiden Eventualitäten, die ja stetig ineinander übergehen, eine scharfe Grenze zu ziehen.

<sup>1)</sup> F. RASETTI, Proc. Nat. de Amer. Bd. 15, S. 411. 1929.

Die bis jetzt in erster Linie auf Ramanspektren untersuchten Substanzen — flüssige organische Verbindungen, Salzlösungen, Kristalle — haben keine scharf definierten Resonanzfrequenzen, und so läßt sich auch diese letzte Überlegung nicht quantitativ auf sie ausdehnen. Immerhin besitzen sie doch durchweg ultraviolette Absorptionsbanden, während die zur Erregung der Ramanpektren verwandte Primärstrahlung langwelligen Gebieten angehört, in denen sie keine merkliche Absorption mehr aufweisen. Es scheint berechtigt, anzunehmen, daß auch hier die Intensität einer Ramanlinie desto geringer werden muß, je weiter sich die Frequenz der Primärstrahlung von derjenigen der Absorptionsbande entfernt. Ob dies die Ursache dafür ist, daß im allgemeinen die Intensität der Ramanlinien schneller als die der unverschobenen Linien, d. h. schneller als proportional  $1/\lambda^4$  im Streuspektrum abnimmt, wenn die Wellenlänge des erregenden Lichtes wächst, bedarf noch der Untersuchung.

**16. Berechnung des Polarisationsgrades.** Die Polarisation der Ramanstrahlung berechnet CARRELLI aus der Dispersionstheorie unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß es nur einen einzigen Zustand  $E_x$  (Abb. 13) — etwa  $E_n$  — gebe, mit dem sowohl  $E_k$  als  $E_l$  kombiniere. Ist  $X$  wieder die Richtung der Primärstrahlung,  $Y$  die der Beobachtung, und sind  $J_x$  bzw.  $J_z$  die Intensitäten der parallel zu  $X$  bzw. zu  $Z$  polarisierten Komponenten im Streulicht, so erhält man für die um  $\nu_{kl}$  verschobene „STOKESSche“ Linie ( $k \rightarrow l$ ):

$$\left(\frac{J_x}{J_z}\right)_{kl} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{(a_{kn})_x}{(a_{kn})_z} + \frac{(a_{nl})_x}{(a_{nl})_z} + \frac{\nu_0}{\nu_{kn}} \left( \frac{(a_{kn})_x}{(a_{kn})_z} - \frac{(a_{nl})_x}{(a_{nl})_z} \right) \right\}^2.$$

Dagegen ist das entsprechende Verhältnis in der unverschobenen „Tyndall-Linie“ bei der gleichen Vereinfachung:

$$\left(\frac{J_x}{J_z}\right)_0 = \left\{ \frac{(a_{kn})_x}{(a_{kn})_z} \right\}^2.$$

Man sieht daraus, daß 1. die Polarisation der Ramanlinien im allgemeinen von derjenigen der unverschobenen Streulinien verschieden ist, daß 2. Ramanlinien mit ungleichen Frequenzabständen  $\delta\nu$ , d. h. mit ungleichen Werten von  $k$  und  $l$  ungleiche Polarisationsgrade aufweisen können, und daß 3. auch der Polarisationsgrad für eine bestimmte Ramanlinie mit gegebenem  $\delta\nu$  (d. h. mit gleichem Werte von  $\nu_{kl}$ ) noch von der Frequenz  $\nu_0$  der Primärstrahlung abhängt.

Für den Spezialfall, daß es sich beim Streuprozeß nur um Änderung der Rotationsquantenzahl  $m$  handelt, sind HILL und KEMBLE auch unter weniger idealisierenden Vereinfachungen generelle Angaben zu machen imstande. Sie kommen zu dem Schluß, daß für  $\Delta m = \pm 2$  (reine Rotations-Ramanspektren) auch bei Summation über alle möglichen Zustände  $n$ , die mit  $k$  und  $l$  kombinieren, die Vektoren  $\parallel X$  und  $\parallel Z$  praktisch gleiche Intensität erhalten, d. h. daß keine merkliche Polarisation in der Ramanlinie auftreten sollte; umgekehrt sollten sich für  $\Delta m = 0$  durch die verschiedenen Übergänge  $m \rightarrow m + 1 \rightarrow m$  und  $m \rightarrow m - 1 \rightarrow m$  die  $Z$ -Komponenten zwar verstärken, die  $X$ -Komponenten aber gegenseitig schwächen, d. h. die unverschobene Tyndall-Linie erscheint merklich polarisiert mit dem elektrischen Vorzugsvektor  $\parallel Z$ . Das nämliche muß dann auch für die durch „Rotations-Schwingungsbanden“ entstehenden Ramanspektren gelten, die bis jetzt allein zur Beobachtung gelangten „Null-Linien“ ( $\Delta m = 0$ ) müssen mehr oder weniger polarisiert sein, wie das den Beobachtungen entspricht, während die sie vermutlich umgebenden lichtschwachen Linienserien mit  $\Delta m = \pm 2$  praktisch unpolarisiert sein sollten<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> A. CARRELLI, Rend. Lincei Bd. 9, S. 165. 1929.

<sup>2)</sup> E. L. HILL and E. L. KEMBLE, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 387. 1929.

<sup>3)</sup> Dies ist vielleicht die Erklärung für die in Anm. 6, S. 624 gemachte Angabe.

## Kapitel 14.

# Kontinuierliche Gasspektren.

Von

REINHARD MECKE, Bonn.

Mit 5 Abbildungen.

**1. Allgemeines.** Echte Kontinuumspektren von Gasen, d. h. solche Spektren, die sich auch mit den stärksten Spektralapparaten nicht in Einzellinien auflösen lassen, wie dies bei einer Reihe von Bandenspektren zuerst der Fall war, sind schon gleich nach der Entdeckung der Spektralanalyse bekanntgeworden. Ich verweise hier, um nur einige wenige Beispiele aus den Anfangsjahren der Spektroskopie zu bringen, auf die Arbeiten von DOVE<sup>1)</sup>, der vielleicht als erster ein echtes kontinuierliches Gasspektrum — vermutlich das des Wasserstoffs — in der Geißleröhre fand, ferner auf die Arbeiten von CIAMICIAN<sup>2)</sup>, FRANKLAND<sup>3)</sup>, HITTORF und PLÜCKER<sup>4)</sup>, SCHENK<sup>5)</sup>, WÜLLNER<sup>6)</sup> über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum bei höheren Drucken, auf die Arbeiten von ATTFIELD<sup>7)</sup>, DIBBITS<sup>8)</sup>, LIVEING und DEWAR<sup>9)</sup> u. a. über kontinuierliche Emissionsspektren in Flammen und auf viele andere, die heute an Interesse verloren haben. Seit dieser Zeit hat sich aber eine umfangreiche Literatur über den Gegenstand angehäuft, die hier nur zum ganz geringen Teil berücksichtigt werden kann<sup>10)</sup>. Die Spektren sind Gegenstand zahlreicher Spezialuntersuchungen und noch mehr Gegenstand zahlreicher Hypothesen über ihren Entstehungsmechanismus geworden, die den Tatsachen aber nur zum Teil gerecht wurden. Wenn auch hier die BOHRsche Theorie in vielen Punkten schließlich fruchtbringend gewirkt hat, so müssen wir doch feststellen, daß für sehr viele Spektren dieser Art eine wirklich befriedigende und abschließende Theorie, in dem Sinne etwa, wie sie heute bei den Linien- und Bandenspektren vorliegt, noch durchaus fehlt. Die folgenden Abschnitte sollen deshalb nur einen kurzen Überblick über das vorliegende Material mit sehr eng gezogenen Grenzen bringen.

Gaskontinua findet man in jeder Spektralgegend bis in das Gebiet der Röntgenstrahlen hinein und in jeglicher Ausdehnung, angefangen mit abnorm starken Linienverbreiterungen (z. B. gelingt es bei geeigneten Entladungs-

<sup>1)</sup> H. W. DOVE, Pogg. Ann. Bd. 104, S. 186. 1858.

<sup>2)</sup> G. CIAMICIAN, Wiener Ber. (2) Bd. 78, S. 873. 1879.

<sup>3)</sup> E. FRANKLAND, Liebigs Ann. (6) Suppl.-Bd., S. 311. 1868.

<sup>4)</sup> J. PLÜCKER u. J. W. HITTORF, Phil. Trans. Bd. 155, S. 22. 1865.

<sup>5)</sup> O. SCHENK, ZS. f. anat. Chem. Bd. 12, S. 387. 1873.

<sup>6)</sup> A. WÜLLNER, Pogg. Ann. Bd. 137, S. 342. 1869; Bd. 135, S. 504. 1868.

<sup>7)</sup> J. ATTFIELD, Phil. Trans. Bd. 152, S. 223. 1862.

<sup>8)</sup> H. C. DIBBITS, Pogg. Ann. Bd. 122, S. 527, 504. 1864.

<sup>9)</sup> G. D. LIVEING u. J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. London Bd. 49, S. 217. 1891; Bd. 52, S. 117. 1892.

<sup>10)</sup> Eine Zusammenfassung der Literatur über Gaskontinua erscheint von W. FINKELNBURG, Physik. Z. 1930.

bedingungen leicht, die Wasserstofflinien bis zu 100 A.E. und mehr zu verbreitern) bis hinauf zu den Spektren, die sich kontinuierlich über einen Bereich von mehreren tausend Ängströmeinheiten erstrecken. Auch hierfür liefert der Wasserstoff wieder den typischsten Vertreter. Sein Kontinuum fängt bei ca. 5000 A. E. an und reicht als einheitliches Ganzes bis in das äußerste Ultraviolett ( $\lambda$  1500). Diese Tatsachen zeigen schon, daß die Spektren mit der kontinuierlichen Wärmestrahlung nichts gemein haben und sich nicht wie diese vorwiegend auf den langwelligen Spektralbereich beschränken. Versucht man nun, die verschiedenen kontinuierlichen Gasspektren zu Klassen zusammenzufassen, so wären zunächst diejenigen Spektren zu erwähnen, die sich eng an bekannte Linien- oder Bandenspektren anschließen, und zwar an die Konvergenzstellen von Linienreihen oder Bandenfolgen. Sie haben somit mit diesen Spektren einen gemeinsamen Träger und einen gemeinsamen Entstehungsmechanismus. Sie heißen deshalb Grenzkontinua und sind als solche bereits in den Kapiteln 5 und 11 mehrmals erwähnt worden. Ihre Deutung als „Dissoziationsspektren“ dürfte heute wohl allgemein anerkannt sein. In Ziff. 2 sollen diese nochmals kurz besprochen werden, vorwiegend sei aber auf die erwähnten Kapitel dieses Bandes verwiesen. Man kann dann ferner all diejenigen Kontinua zu einer weiteren Klasse zusammenfassen, die, sich über einen größeren Spektralbereich erstreckend, einheitliche Spektren für sich darstellen, aber nicht auf abnorme Linienverbreiterungen zurückzuführen sind. Sie haben wohl gewisse Beziehungen zu bestimmten Linien- oder Bandenspektren, sind aber doch nicht wie die Grenzkontinua als Fortsetzung dieser aufzufassen. Als Vertreter dieser Klasse nenne ich wieder das schon erwähnte kontinuierliche Wasserstoffspektrum. Eine einheitliche oder allgemein anerkannte Theorie gerade dieser Klasse von Leuchterscheinungen (es handelt sich vorwiegend um Emissionsspektren) konnte bisher noch nicht aufgestellt werden. Fast jede neue Untersuchung bringt auch eine neue Hypothese, und je nach dem dieser Hypothese zugrunde gelegten Reaktionsvorgang belegt man diese Spektren mit Namen wie „Zerfallsleuchten“, „Rekombinationsleuchten“, „Wiedervereinigungsspektren“, „Elektronenaffinitätsspektren“ oder bezeichnet sie ganz allgemein als „Lumineszenzleuchten“ (Einzelheiten s. unten). Es kämen dann die Grenzgebiete, wo abnorme Verbreiterungen der Spektrallinien durch Druck (Druckeffekt), elektrische Felder (Starkeffekt), Temperatur (Dopplereffekt und verwandte Erscheinungen) Kontinua vortäuschen, d. h. jene Klasse von Spektren, bei denen sicherlich äußere Einflüsse maßgebend sind. Auch hier harrt noch so manches Problem seiner Lösung. Erwähnt sei z. B. an dieser Stelle die von ANDERSON<sup>1)</sup> gefundene Tatsache, daß explodierende Drähte, in engen Röhren eingeschlossen, gleichmäßig kontinuierliche Spektren bis weit in das Ultraviolett hinein ergeben, auf denen sich die Spektrallinien des verdampfenden Materials als Absorptionslinien abheben. Diese Art von „Druckspektren“ steht in engem Zusammenhang mit astrophysikalischen Fragen, wobei unter anderem auf die Erscheinung des Sonnenkontinuums und der Sonnenkorona hingewiesen sei. Letztere zeigt nämlich auch — von einigen Emissionslinien abgesehen — ein rein kontinuierliches Spektrum, das wohl nicht als Streulicht aufzufassen ist, da die FRAUNHOFERSchen Linien lediglich in den äußeren Partien ganz schwach vertreten sind. Hier liegt wohl reine Temperaturstrahlung eines stark verdünnten Gases großer Ausdehnung vor (s. Ziff. 12).

**2. Theorien der kontinuierlichen Spektren.** Bevor auf eine kurze Besprechung der wichtigsten bisher untersuchten kontinuierlichen Spektren ein-

<sup>1)</sup> J. A. ANDERSON, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 8, S. 231. 1922.

gegangen wird, seien einige prinzipielle Bemerkungen über die Deutung derartiger Spektren gebracht. Daß hier in manchen Fällen noch keine Einheitlichkeit erzielt worden ist, wurde bereits erwähnt. Immerhin ist der Weg der Deutung bis zu einem gewissen Grade vorgeschrieben. So muß zunächst selbstverständlich jeder Erklärungsversuch wieder auf dem BOHRschen Ansatz  $h\nu = W' - W''$  basieren, wesentlich ist dann ferner, daß wenigstens eine dieser beiden Energien  $W'$  oder  $W''$ , unter besonderen Umständen auch beide, fähig ist, jeden beliebigen Wert innerhalb gewisser Grenzen anzunehmen, die durch die Ausdehnung des Spektrums gekennzeichnet sind, d. h. die Energie muß, in der Terminologie der Quantentheorie gesprochen, „ungequantelt“ sein. Man ist resp. war nun seit BOHR<sup>1)</sup> gewohnt, diesen ungequantelten Energiezustand stets als reine kinetische Bewegungsenergie  $\frac{1}{2} m v^2$  zu deuten, und alle bisherigen Deutungsversuche führten somit zwangsläufig auf Stoßprozesse, bei denen im Sinne eines „Dreierstoßes“ mit dem Lichtquant als Stoßpartner eine Aufteilung der Energie in „gequantelte Anregungsenergie“, in „kontinuierliche Bewegungsenergie“ und in Lichtstrahlung vorgenommen wird. Dabei kommen vorwiegend die folgenden Stoßkombinationen in Betracht: Lichtquant + Atom + Atom (Molekül), was je nach der Richtung des Prozesses zur Molekülbildung resp. Molekülzerersetzung führt, Lichtquant + Atom + Elektron und Lichtquant + Molekül + Elektron. Letztere beiden Möglichkeiten liefern Ionisierungs- resp. Neutralisationsprozesse. Allerdings scheinen sich in neuerer Zeit die Fälle zu häufen, bei denen wir auch im festen Molekülverbände die Existenz von ungequantelten, also kontinuierlichen Energiezuständen annehmen müssen, Fälle, die sich teilweise auch bereits quantentheoretisch erfassen lassen (s. Ziff. 8 über die Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums). Um einen dieser Fälle herauszugreifen, sei auf das in Ziff. 55, Kap. 12, schon erwähnte Auftreten von sog. diffusen Bandenspektren hingewiesen, bei denen sich zwar die Banden als wohldefinierte Kernschwingungszustände erkennen lassen, nicht aber die Feinstruktur der Rotation, die auch bei großer Dispersion kontinuierlich erscheint (Zustand der Prädissoziation). Hier käme also eine echte Dissoziation im obigen Sinne von Stoßprozessen nicht in Frage. Beschränken wir uns aber zunächst auf solche Stoßprozesse, so wäre wohl der Weg im Prinzip vorgeschrieben, Schwierigkeiten setzen im Einzelfalle aber in dem Moment ein, wo es sich um die Zuordnung des Kontinuums zu bestimmten Reaktionsprozessen handelt, d. h. um Feststellung der Stoßpartner und des Anteiles von „gequantelter“ Energie.

Erleichtert wird die Deutung allerdings manchmal durch die Tatsache, daß dem Leuchtprozeß eine bestimmte Richtung vorgeschrieben wird, die nicht ohne weiteres umkehrbar ist: In der Regel dürfte nämlich der gequantelte Energiezustand der stabilere und damit auch der leichter realisierbare sein. Er dürfte also auch — von extremen Anregungsbedingungen selbstverständlich abgesehen — der Ausgangspunkt des Stoßprozesses sein, und je nachdem er im BOHRschen Ansatz  $h\nu = W' - W''$  das höher ( $W'$ ) oder tiefer ( $W''$ ) liegende Niveau einnimmt, liegen dann Emissions- oder Absorptionsspektren vor. Bei der prinzipiellen Umkehrbarkeit jedes Stoßvorganges kommt dieser Regel aber nur orientierender Charakter zu und Anregungsbedingungen müssen stets die Frage im einzelnen entscheiden. Welche Möglichkeiten dabei in Betracht kommen, soll im folgenden kurz auseinandergesetzt werden.

**3. Grenzkontinua.** Betrachten wir zunächst den durch die Abb. 1 (Pfeil nach oben) skizzierten Absorptionsprozeß (Fall I). Er bedeutet, daß das auf-

<sup>1)</sup> N. BOHR, Phil. Mag. (6) Bd. 26, S. 17. 1913; Kopenhagener Akademie, Bd. II, S. 6. Braunschweig 1922 (deutsche Übersetzung S. 140).



treffende Lichtquant einem Elektron des Atoms (Moleküls) einen Energiebetrag mitteilen kann, der größer ist als der größtmögliche Quantenzustand  $J$  dieses Elektrons. Dann muß sich notwendig das Elektron vom Atom (Molekül) trennen mit einer Bewegungsenergie  $\frac{1}{2}mv^2$ , die dem Überschuß  $h\nu - J$  entspricht. Das Atom (Molekül) wird also ionisiert und die langwellige Grenze des dadurch entstehenden kontinuierlichen Absorptionsspektrums stellt die hierfür erforderliche Minimal-

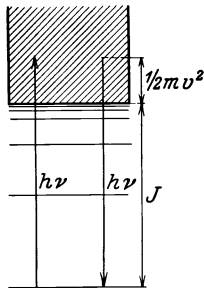


Abb. 1. Grenzkontinuum des Atoms.

energie  $J$  dar. Beim Molekül ist es allerdings bedeutend wahrscheinlicher, daß das Lichtquant seine Energie nicht dem Elektron allein zuführt, sondern vorwiegend der Kernschwingung des Moleküls (Abb. 2, Fall II). Wird auch hier der Maximalbetrag (Zerreißgrenze) überschritten, so dissoziiert diesmal das Molekül in Atome (resp. Atomgruppen), und das diesen Dissoziationsprozeß anzeigende kontinuierliche Spektrum stellt wieder die Relativenergie dar, mit der die beiden Molekülbestandteile auseinanderfliegen. Auch hier gibt die langwellige Grenze des Spektrums die Größe der Dissoziationsenergie an. Diese kontinuierlichen Spektren schließen sich also stetig beim Atom an die kurzwellige Konvergenzstelle einer Linienserie, beim Molekül an die einer Bandenfolge an. Um sie beobachten zu können, müssen diese Linien- resp. Bandenfolgen demnach gut ausgebildet sein. Kontinua, die auf Ionisierung zurückzuführen sind, sind allerdings bisher nur bei Atomen beobachtet worden, so z. B. von WOOD<sup>1)</sup> und HOLTSMARK<sup>2)</sup> in den Hauptserien der Alkalien (Na und K) und von HARTMANN<sup>3)</sup> und CH'ING-JUNG-YÜ<sup>4)</sup> bei der Balmer Serie in Sternen der Klasse A und B. Bei den Molekülen sind hingegen die Beobachtungen von Dissoziationskontinua recht zahlreich, und auf ihre Bedeutung zur Bestimmung von Dissoziationsenergien wurde in Kapitel 11, Abschnitt G, bereits ausführlich eingegangen.

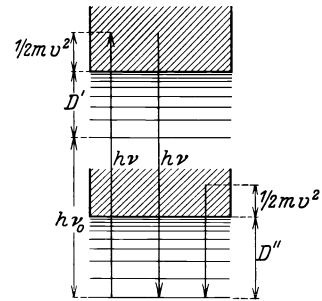


Abb. 2. Grenzkontinuum des Moleküls.

Schwieriger läßt sich der analoge Emissionsprozeß verwirklichen (Abb. 1 u. 2, Pfeil nach unten). Er würde beim Atom bedeuten, daß ein Elektron mit einer der emittierenden Wellenlänge entsprechenden Relativenergie von  $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - J$  ein positives Ion trifft und dieses unter Lichtemission neutralisiert. Der Prozeß setzt also voraus, daß vorher eine hinreichende Konzentration von Elektronen und Ionen relativ hoher Geschwindigkeit vorhanden ist, um derartige Spektren in genügender Intensität erzeugen zu können. Rein thermische Anregung dürfte dafür nur in seltenen Fällen ausreichend sein. Analoges gilt auch für den Vereinigungsprozeß von (angeregten) Atomen zu Molekülen. Einen Sonderfall eines derartigen Wiedervereinigungsleuchtens stellt der in Abb. 2 durch den dritten Pfeil skizzierte Vorgang dar. Hier sollen sich nämlich zwei normale Atome ohne nachfolgenden Elektronensprung zu einem Molekül unter Lichtemission vereinigen, d. h. aber nichts anderes, als daß dann das Grenzkontinuum der ultraroten Rotationsschwingungsbanden vorliegt. In den Fällen, wo also die Dissoziationsenergie  $D$  größer als rund 1,6 V ist (und das dürfte

<sup>1)</sup> R. W. WOOD, Phil. Mag. (6) Bd. 18, S. 530. 1909.

<sup>2)</sup> J. HOLTSMARK, Phys. ZS. Bd. 20, S. 88. 1918.

<sup>3)</sup> J. HARTMANN, Phys. ZS. Bd. 18, S. 429. 1917.

<sup>4)</sup> CH'ING-JUNG-YÜ, Lick. Bull. Bd. 12, S. 104. 1926.

bei den meisten Molekülen der Fall sein), liegt nach der Gleichung  $h\nu = D + \frac{1}{2}mv^2$  die langwellige Grenze eines solchen „ultraroten“ Grenzkontinuums noch im Sichtbaren. Es mag aber befremden, daß in den Fällen, wo dieses Grenzkontinuum tatsächlich zur Deutung eines Spektrums herangezogen wurde [bei  $H_2$  und Halogenen<sup>1)</sup>], ultrarote Rotationsschwingungsbanden nicht nachgewiesen werden können, und zwar wegen Fehlens eines elektrischen Momentes (s. Kap. 11, Ziff. 9). Man ist also zu der Zusatzhypothese gezwungen, daß solche Kontinua nur bei Vorhandensein eines elektrischen Feldes auftreten dürfen. Derartige Deutungsversuche scheinen daher noch nicht gesichert genug, wohl aber konnten einige Neutralisationsspektren nachgewiesen werden. So fanden EVERSHED<sup>2)</sup> und WRIGHT<sup>3)</sup> eine Grenzmission in dem Balmerspektrum der Sonnenprotuberanzen und in einigen planetarischen Nebeln<sup>4)</sup>, LYMAN<sup>5)</sup> und besonders PASCHEN<sup>6)</sup> an den Seriengrenzen einiger Heliumserien und schließlich HERZBERG<sup>7)</sup> am Ende der Balmerreihe in der elektrodenlosen Ringentladung bei besonders reinen Entladungsbedingungen. In allen Fällen war gleichzeitig auch die beobachtete Linienfolge eine große. Sie konnte fast bis zur Seriengrenze herangeführt werden, und man erkennt ferner, daß in all diesen Fällen die Vorbedingung einer genügenden Ionenkonzentration wohl erfüllt sein dürfte.

Ein besonderer Vorzug der neuen Quantentheorie ist es wohl schließlich noch, daß nach ihr diese Grenzkontinua eine Teillösung der SCHRÖDINGERSchen Differentiallösung darstellen. Dieselbe besitzt nämlich nur unterhalb eines bestimmten Wertes  $W - J = 0$  resp.  $W - D = 0$  ein Lösungssystem mit diskreten Eigenwerten, für  $W - J > 0$  hingegen ist die Lösung kontinuierlich, d. h. die Energie kann jeden Wert annehmen.

**4. Elektronenaffinitätsspektren.** Einige kontinuierliche Emissionsspektren (Halogene, s. Ziff. 6) versuchte man durch einen ähnlichen Prozeß (Fall III) wie den oben skizzierten Fall I zu deuten, nur sollten in diesen Fällen die Elektronen nicht mit Ionen, sondern mit neutralen Atomen zusammentreffen, die infolge ihrer chemisch festgestellten Elektronenaffinität diese zu binden imstande sein sollten, auch diesmal unter Lichtemission. Im übrigen sollte der Prozeß genau wie bei den Grenzkontinua verlaufen und die langwellige Grenze des Spektrums deshalb ein Maß für diese Elektronenaffinität darstellen. Bisher ist aber noch kein Fall einer derartigen Vereinigung in Gasen spektroskopisch mit Sicherheit nachgewiesen worden. Bei genauerer Untersuchung der Erzeugungsbedingungen ergab sich stets eine unzureichende Menge von Elektronen und neutralen Atomen, resp. waren dieselben zur Erzeugung des betreffenden Spektrums nicht erforderlich. Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, daß wir über die Spektren negativer Ionen, die ja experimentell aus Ablenkungsversuchen leicht nachzuweisen sind, noch vollkommen unorientiert sind und noch nicht angeben können, wie bei derartigen negativen Ionen die Quantelung der Energiezustände vorzunehmen ist.

**5. Zerfallsleuchten.** Wir betrachten jetzt die Fälle, in denen das höher liegende Energieniveau einen bestimmten Quantenzustand darstellt, das tiefer liegende hingegen „ungequantelt“ ist, d. h. kinetische Bewegungsenergie mitenthält. Derartige Fälle sind im Atom ohne Hinzunahme von Stößen schwer

<sup>1)</sup> H. SCHÜLER u. K. L. WOLF, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 42. 1925; Bd. 35, S. 477. 1926; K. L. WOLF, ebenda Bd. 35, S. 490. 1926; N. SIRACUSANO, Lincei Rend. (6) Bd. 7, S. 835. 1928.

<sup>2)</sup> J. EVERSHED, Phil. Trans. A Bd. 197, S. 389. 1901.

<sup>3)</sup> W. H. WRIGHT, Lick. Bull. 1912, Nr. 291; Nature Bd. 109, S. 810. 1922.

<sup>4)</sup> S. auch M. C. JOHNSON, Month. Not. Bd. 85, S. 813. 1925; Bd. 86, S. 300. 1926.

<sup>5)</sup> TH. LYMAN, Nature Bd. 113, S. 785. 1924.

<sup>6)</sup> F. PASCHEN, Berl. Ber. 1926, S. 135.

<sup>7)</sup> G. HERZBERG, Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 565. 1927; Phys. ZS. Bd. 28, S. 727. 1927.

denkbar. Man muß deshalb annehmen, daß im Augenblick der Lichtemission ein Zusammenstoß mit einem Fremdatom erfolgt und ein Energieaustausch resp. Kompensation erfolgt (Fall IV, Abb. 3). Der Erfolg wäre dann ein mehr oder weniger ausgedehntes Kontinuum auf beiden Seiten einer Spektrallinie. Es würde auf der langwelligen Seite der Linie bedeuten, daß die emittierte Frequenz nicht ausreicht, das Atom in den unteren Quantenzustand zurückzuführen und dazu der Mithilfe eines weiteren Atoms bedarf, dessen kinetische Energie es zur Deckung des Fehlbedarfes hinzunimmt. Auf der kurzwelligen Seite aber wird ein Energieüberschuß an den dritten Stoßpartner abgeführt. Ein derartiges Zusammenwirken von Stoß und Strahlung mit gegenseitiger Aushilfe in der Kompensation der Energiebeträge ist für die Deutung von kontinuierlichen Spektren häufig herangezogen worden, seit BORN und FRANK<sup>1)</sup> derartige Dreierstöße theoretisch untersucht hatten. So deutet z. B. OLDENBERG<sup>2)</sup> ein kontinuierliches Fluoreszenzspektrum in der Nähe der Quecksilberlinie  $\lambda$  2537, das besonders bei Zusatz von Helium erscheint. Es soll in Ziff. 7 noch darauf eingegangen werden, es sei hier nur erwähnt, daß diese Deutung eigentlich in die Klasse der Kontinua hereingehören dürfte, die durch Beeinflussung von Fremdatomen entstehen (Druckeffekte), doch sei betont, daß die Deutung mit den üblichen Theorien der Linienverbreiterung (Dopplereffekt, alte Theorie der LORENZschen Stoßdämpfung) nichts gemein hat. Letztere Deutungen beziehen sich auf Linienverbreiterungen von viel geringerem Ausmaße als die hier in Betracht gezogenen.

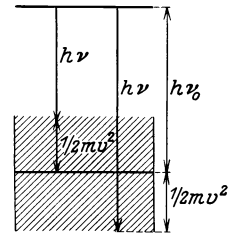


Abb. 3. Zusammenwirken von Stoß und Strahlung.

Bei den Molekülen muß wieder wie bei der Erklärung der Grenzkontinua berücksichtigt werden, daß bei der Überführung der Kernschwingungsenergie vom Anfangs- in den Endzustand die Zerreißgrenze der Bindung — diesmal aber die des tiefer liegenden Niveaus — überschritten wird (Abb. 4). Man hätte also in Emission ein Kontinuum zu erwarten, das sich diesmal an das langwellige Ende desjenigen Bandenzuges anschließt, der den Endzustand des Moleküls repräsentiert (Fall V) und ein „Zerfallsleuchten“ bedeutet. Auch derartige Deutungsversuche sind häufig gemacht worden (Wasserstoff, Halogene), es ist aber meines Erachtens nicht immer genügend die Tatsache berücksichtigt worden, daß bei der Entstehung derartiger Grenzkontinua auch der Bandenzug, der die Molekülzustände vor dem Zerfall charakterisiert, zum mindesten nachweisbar sein muß. Allerdings läßt sich auch das Fehlen dieses Bandenzuges verständlich machen, wenn man eine derartig starke Lockerung der chemischen Bindung im tieferen Niveau annimmt, daß beim Emissionsprozeß in praxi immer ein Zerfall eintritt, d. h. derselbe spielt sich im Sinne der FRANCK-CONDONSchen Theorie der Intensitätsverteilung (s. Kap. 11, Ziff. 30) vorwiegend nur im Gebiet des Kontinuums ab. Die Annahme eines solchen unstabilen und nicht zur Molekülbindung führenden Elektronenzustandes wird z. B. von WINANS und STÜCKELBERG<sup>3)</sup> für die Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums vorgeschlagen (Ziff. 8). Ferner sind bei einigen Quecksilberkontinua derartige Deutungen versucht worden.

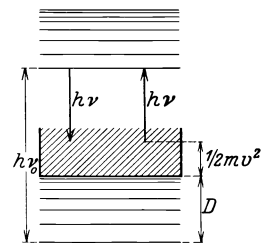


Abb. 4. Zerfallsspektren des Moleküls.

<sup>1)</sup> M. BORN u. J. FRANK, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 411. 1925.

<sup>2)</sup> O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 605. 1925.

<sup>3)</sup> J. G. WINANS u. E. E. G. STÜCKELBERG, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 14, S. 867. 1928.

In den Fällen IV und V sind selbstverständlich auch Absorptionsvorgänge möglich. Es müssen sich dann eben zwei Atome mit kinetischer Überschußenergie treffen und sich unter gleichzeitiger Zuhilfenahme von absorbierter Strahlung zu angeregten Molekülen vereinigen.

Stellt man jetzt zusammenfassend die Reaktionsprozesse, die zur Deutung eines kontinuierlichen Gasspektrums herangezogen werden, in den Vordergrund des Interesses, so kommen also Kontinua in Betracht, die auf Ionisierungs- resp. Neutralisationsprozesse zurückzuführen sind (Grenzkontinua, Elektronenaffinitätsspektren Fall I und III), ferner solche, die eine Zersetzung resp. Bildung von Molekülen zur Folge haben (Fall II und V), und schließlich solche, die als abnorme Linienverbreiterungen durch Zusammenwirken von Stoß und Strahlung entstehen (Fall IV). Auf einige Sonderfälle soll später noch eingegangen werden.

**6. Halogene und Halogenverbindungen.** Sei es, daß die Halogene und ihre Verbindungen besonders leicht Kontinua erzeugen, sei es, daß sie sich wegen ihrer leichten spektroskopischen Handhabung einer besonderen Beliebtheit erfreuen, auf jeden Fall liegen hier neben Wasserstoff und Quecksilber die meisten Beobachtungen vor. Zunächst liefern die Gase der Halogenmoleküle  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und  $J_2$  kontinuierliche Spektren, die sich an die Konvergenzstellen der Bandenfolgen anschließen und als echte Grenzkontinua (Fall II) erkannt worden sind. Hervorzuheben ist hier nur die relative Lage des Absorptionsmaximums zur Konvergenzstelle. Beim Jod liegt dieses Maximum etwa am Anfang des Kontinuums, d. h. in der Konvergenzstelle, beim Brom rückt es aber bereits rund 900 A. E. von der Konvergenzstelle weg, und beim Chlor liegt es sogar 1400 A. E. von dieser entfernt. Im Sinne der CONDON-FRANCK'Schen Theorie<sup>1)</sup> der Intensitätsverteilung der Banden ist dies durch die stärkere Übertragung von Schwingungsenergie in das Gebiet des Kontinuums zu erklären, d. h. es findet in der Reihenfolge J—Br—Cl eine relativ stärkere Auflockerung der Bindung durch den Elektronensprung statt. In der Tat sind die Unterschiede der Kernschwingungsfrequenzen (dieselben kann man ja als Maß für die Bindungsenergie ansehen) beim Jod am kleinsten, beim Chlor am größten, nämlich J: 213—126, Brom 326—152 und Chlor 555—201 (s. Tab. 14, S. 547, in Kap. 11, Ziff. 40).

Bei den kontinuierlichen Emissionsspektren der Halogene ist bisher noch keine einheitliche und befriedigende Deutung erzielt worden. KONDRATJEW und LEIPUNSKY<sup>2)</sup> wollen beim Erhitzen der Halogendämpfe die Grenzkontinua auch in Emission beobachtet haben, d. h. sie deuten die bei etwa 1000° auftretende scheinbar kontinuierliche Leuchterscheinung in den Halogendämpfen, die schon KONEN und WOOD feststellten, als ein derartiges Rekombinationsleuchten, wie es in Ziff. 3 auseinandergesetzt worden ist. Wichtiger wäre aber zunächst die Deutung einiger ganz charakteristischer Emissionsbänder der Halogene, die in der Geißleröhre bei bestimmten Anregungsbedingungen auftreten, und zwar wurden bisher je zwei derartige „Bänder“ bei jedem Halogenmolekül festgestellt, die mit ziemlich scharfer langwelliger Grenze einsetzen und allmählich nach kurzen Wellenlängen abklingen. Die ungefähren Lagen des langwelligen Beginns dieser Bänder sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 1. Kontinuierliche Emissionsbänder der Halogene (langwelliger Beginn).

F . . . .	$\lambda$ 2800	$\lambda$ 2600	Cl . . .	$\lambda$ 3180	$\lambda$ 2610
Br . . . .	$\lambda$ 4200	$\lambda$ 2930	J . . . .	$\lambda$ 4800	$\lambda$ 3460

<sup>1)</sup> E. U. CONDON, Phys. Rev. Bd. 32, S. 858. 1928.

<sup>2)</sup> V. KONDRATJEW u. A. LEIPUNSKY, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 366. 1928.

Sie sind häufig untersucht worden, so von KONEN<sup>1)</sup>, WOOD<sup>2)</sup>, McLENNAN<sup>3)</sup>, STEUBING<sup>4)</sup>, FRANCK<sup>5)</sup>, OLDENBERG<sup>6)</sup> u. a., besonders eingehend beim Jod, dessen „Band“ bei  $\lambda$  3460 sich durch besondere Intensität auszeichnet. Die jeweilig langwelligen Banden (J:  $\lambda$  4800, Br:  $\lambda$  4200, Cl:  $\lambda$  3180) versuchten GERLACH und GROMANN<sup>7)</sup> nun als Elektronenaffinitätsspektren zu deuten (Ziff. 4) und berechneten aus den langwelligen Grenzen die Elektronenaffinitäten, d. h. die Energien, die bei der Anlagerung eines Elektrons an neutrale Halogenatome frei werden. Dieser Deutung widerspricht wohl mit Recht OLDENBERG<sup>8)</sup> auf Grund von eigenen Untersuchungen über ihre Anregung. Inwieweit diese Banden mit den von KONEN, WOOD und KONDRATJEW und LEIPUNSKY gefundenen Leuchterscheinungen identisch sind, mag dahingestellt sein. Auf jeden Fall ist eine befriedigende Deutung noch nicht gefunden worden. Dies gilt auch für das andere Band, welches z. B. beim Jod OLDENBERG<sup>8)</sup> als ein Vereinigungsleuchten von  $J^+$  und  $J^-$  aufgefaßt sehen will. Eigenartig ist, daß bei geeigneten Anregungsbedingungen [z. B. beim Jodband  $\lambda$  3460 bei Zusatz eines Fremdgases ( $N_2$ ) mit steigendem Druck] das Band in seinem allmählich verlaufenden kurzwelligen Teil sich in Einzelbanden aufzulösen beginnt. Es wird also der Eindruck erweckt, als ob es sich hier doch um echte Bandenspektren handelt, die nur auf der langwelligen Seite ihre Konvergenzstellen mit anschließendem Grenzkontinuum haben, so daß die Deutung im Sinne der in Ziff. 5 diskutierten Grenzkontinua (Abb. 4) zu suchen ist. Bestärkt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß beim Jod neuerdings eine Reihe von Bandenspektren, meistens schwache Fluoreszenzspektren, aufgefunden sind, die ihrer Einordnung und Deutung noch harren<sup>9)</sup>, mit denen die obenerwähnten Bänder aber im Zusammenhang stehen, evtl. sogar identisch sein dürften. Ich kann hier bei der ungeklärten Sachlage nur auf die einschlägige Literatur verweisen.

Auch die Halogenwasserstoffe scheinen kontinuierliche Absorptionsspektren im Ultravioletten zu besitzen. Sicher festgestellt ist dasselbe nur beim Jodwasserstoff, wo es nach BONHOEFFER und STEINER<sup>10)</sup> als Grenzkontinuum anzusehen ist. Das mag zutreffen, da aus der Lage der langwelligen Grenze für die Dissoziationsenergie der richtige Wert herausfolgt, auffallend ist nur, daß hier bisher noch keine Banden oder Andeutungen derselben gefunden worden sind. Beim HCl hingegen findet LEIFSON<sup>11)</sup> im Ultravioletten vier breite Streifen bei  $\lambda\lambda$  2150—1850, 1750—1650, 1580—1290, 1220—?, die vielleicht ähnlich gedeutet werden können, aber unter Umständen auch unaufgelöste Bandenspektren darstellen. Ferner zeigen die Halogenide der Alkalien in Gasform mehrere kontinuierliche Absorptionsgebiete, die auf ihrer langwelligen Seite manchmal diffuse Banden erkennen lassen<sup>12)</sup>. Sie werden ebenfalls von FRANCK, KUHN und ROLLEF-

1) H. KONEN, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 257. 1898.

2) R. W. WOOD u. C. F. MEYER, Phil. Mag. Bd. 30, S. 454. 1915.

3) J. C. McLENNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 88, S. 284. 1913; Bd. 91, S. 23. 1916.

4) W. STEUBING, Ann. d. Phys. Bd. 58, S. 55. 1919; Bd. 64, S. 673. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 159. 1925.

5) J. FRANCK u. R. W. WOOD, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 84. 1911.

6) O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 1. 1923; Bd. 25, S. 136. 1924.

7) W. GERLACH u. F. GROMANN, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 239. 1923; Naturwissensch. Bd. 13, S. 608. 1925; s. auch B. LUDLAM u. W. WEST, Proc. Edinburgh Bd. 44, S. 185. 1924.

8) O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 136. 1924; Bd. 27, S. 189. 1924.

9) Siehe besonders P. PRINGSHEIM u. B. ROSEN, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 1. 1928.

10) K. F. BONHOEFFER u. W. STEINER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 287. 1926.

11) S. W. LEIFSON, Astrophys. Journ. Bd. 63, S. 73. 1926.

12) K. SOMMERMEYER, Naturwissensch. Bd. 16, S. 654. 1928.

SON<sup>1)</sup> als Grenzkontinua gedeutet, von v. ANGERER und MÜLLER<sup>2)</sup> aber noch als Elektronenaffinitätsspektren. (Näheres s. Kap. 11, Ziff. 51, wo sie bei der Bestimmung der Zerfallsprodukte und der Dissoziationsenergien bereits erwähnt worden sind.) Eine gewisse Bestätigung dieser Auffassung als Grenzkontinua bringen jetzt HOGNESS und FRANCK<sup>3)</sup> durch den optischen Nachweis der Dissoziationsprodukte und ihrer kinetischen Bewegungsenergie. Sie bestrahlen nämlich NaJ-Dampf mit einer Wellenlänge ( $\lambda$  2450), die bereits im Gebiet desjenigen Kontinuums liegt, welches als Zerfallsprodukt angeregte Natriumatome liefert. Bei der Rückbildung dieser so entstandenen Natriumatome zu normalen Atomen werden dann die *D*-Linien emittiert. Da aber die Atome mit einem größeren Überschuß an kinetischer Energie auseinanderfliegen, so müssen sie infolge des Dopplereffektes eine größere Breite aufweisen, als der thermischen Bewegungsenergie entspricht, und diese Breite muß mit abnehmender Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes größer werden. Beides konnten HOGNESS und FRANCK beobachten. Wegen des Nachweises weiterer Grenzkontinua in Absorption (AgJ, AgBr u. a.) siehe jedoch Abschnitt G in Kapitel 11.

**7. Kontinuierliche Spektren des Quecksilbers.** Die große Beliebtheit, deren die verschiedenen Quecksilberspektren sich in den letzten Jahren in immer steigendem Maße erfreut haben, dürfte wohl lediglich auf die leichte Handhabung des Quecksilberdampfes und auf die starken hier zur Verfügung stehenden Lichtquellen zurückzuführen sein. An und für sich werden Spektren von der Art, wie sie im folgenden beschrieben werden, wohl bei vielen Elementen zu erwarten sein, so daß die Kontinua des Quecksilberdampfes als gutes Schulbeispiel derartiger Spektren und ihrer Deutungsmöglichkeiten gelten können. Aus diesem Grunde sei dieses interessante Element ausführlich besprochen.

Das von HARTLEY<sup>4)</sup> und WARBURG<sup>5)</sup> entdeckte „kontinuierliche“ Spektrum, welches später von EDER und VALENTA<sup>6)</sup>, STARK<sup>7)</sup>, STEUBING<sup>8)</sup>, besonders von WOOD<sup>9)</sup> und vielen anderen genauer untersucht worden ist, aber erst in neuester Zeit Gegenstand sehr zahlreicher Arbeiten wurde, ist sicherlich ein Gemisch mehrerer echter Kontinua mit unaufgelösten resp. diffusen Bandenspektren. Wohl fast alle Arbeiten stimmen darin überein, daß Quecksilbermoleküle Hg<sub>2</sub> für diese Spektren verantwortlich gemacht werden müssen, und darin liegt gleichzeitig auch die Tatsache begründet, daß es hier schwerfallen wird, die echten Kontinua von unaufgelösten Banden zu unterscheiden. Ist doch das Quecksilbermolekül Hg<sub>2</sub> das schwerste zweiatomige Molekül, welches bisher spektroskopisch bekanntgeworden ist, es muß gleichzeitig auch recht instabil sein, denn Quecksilberdampf hat sich vorwiegend als einatomig erwiesen. Unstabile Moleküle mit großem Trägheitsmoment und kleiner Kernschwingungsfrequenz (siehe Ziff. 40, Kap. 11) bedingen aber sehr kurze Bandenzüge von dicht aufeinanderfolgenden unaufgelösten Banden. Wird also das Spektrum mit kleinerer Dispersion untersucht — wie es meistens geschehen ist —, so können leicht Kontinua vorgetäuscht werden. Bisher ließen sich aber die folgenden Teilspektren aus

<sup>1)</sup> J. FRANCK, H. KUHN u. G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 155. 1927.

<sup>2)</sup> E. v. ANGERER u. A. MÜLLER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 643. 1925; s. auch A. MÜLLER, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 39. 1922.

<sup>3)</sup> P. R. HOGNESS u. J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 26. 1927.

<sup>4)</sup> W. N. HARTLEY, Proc. Roy. Soc. London Bd. 49, S. 384. 1891.

<sup>5)</sup> E. WARBURG, Wied. Ann. Bd. 40, S. 1. 1890.

<sup>6)</sup> J. M. EDER u. E. VALENTA, Beiträge zur Photochemie.

<sup>7)</sup> T. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 14, S. 520. 1908.

<sup>8)</sup> W. STEUBING, Phys. ZS. Bd. 10, S. 466. 1909.

<sup>9)</sup> R. W. WOOD, Astrophys. Journ. Bd. 26, S. 41. 1907; Bd. 54, S. 149. 1921; R. W. WOOD u. D. V. GUTHRIE, ebenda Bd. 29, S. 211. 1909.

diesem Gemisch von Banden mit kontinuierlichen Spektren isolieren: Zunächst stellte Lord RAYLEIGH<sup>1)</sup> unzweifelhaft die Existenz von zwei ausgedehnten Bandenspektren fest, das eine im Bereich  $\lambda$  3100—2600 mit einer von  $\Delta\nu = 250\text{ cm}^{-1}$  bis auf  $\Delta\nu = 45\text{ cm}^{-1}$  abnehmenden Abstandsfolge. Die Größe dieser Abstandsfolge läßt allerdings die Vermutung auftauchen, daß hier nicht  $\text{Hg}_2$ -Moleküle, sondern eine Hg-Verbindung in Betracht kommt (s. Kap. 11, Ziff. 40). Das zweite Bandensystem liegt zwischen  $\lambda$  2345 und  $\lambda$  2295 und hat eine Abstandsfolge von rund  $18\text{ cm}^{-1}$ . Außerdem wurden von RAYLEIGH<sup>2)</sup> zwei von STARK und WENDT<sup>3)</sup> als kontinuierlich bezeichnete Bänder bei  $\lambda$  2482 und  $\lambda$  2476 bei größerer Dispersion in kurze Bandenzüge mit rund  $7\text{ cm}^{-1}$  Frequenzabstand aufgelöst. An all diese Spektren scheinen sich aber Grenzkontinua anzuschließen. Neben diesen Bandenspektren mit anschließenden Grenzkontinua wurden dann noch die folgenden, bisher nicht in Bandenzüge auflösbaren und deshalb wohl echten kontinuierlichen Spektren festgestellt. Bei den langen Wellen angefangen trifft man zunächst im Grünblauen auf ein ausgedehnteres, nach beiden Seiten gleichmäßig abfallendes Kontinuum mit einem Maximum bei  $\lambda$  4860. Es ist an der grünlichen Lumineszenz des Quecksilberdampfes mitbeteiligt, z. B. auch an dem leicht zu beobachtenden Reibungsleuchten. Ein ganz ähnliches Spektrum liegt im nahen Ultravioletten mit einem Maximum bei  $\lambda$  3300 und hierauf folgt dann mit langsam ansteigender Intensität das viel untersuchte Band, welches im Intensitätsmaximum bei  $\lambda$  2540, also kurz vor der bekannten Resonanzlinie  $\lambda$  2537 des Quecksilberatoms, ganz plötzlich abbricht. Diesem Kontinuum überlagert erschien aber vorher schon bei  $\lambda$  2650 ein von diesem unabhängiges Kontinuum, welches mit dem schon erwähnten Bandenzug zwischen  $\lambda$  3100 und  $\lambda$  2600 in Zusammenhang zu stehen scheint, vielleicht sogar sein Grenzkontinuum darstellt. Die schmale Bande, welche als „Verbreiterung“ der Resonanzlinie auf beiden Seiten von  $\lambda$  2537 erscheint, wurde in Ziff. 5 schon auf ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung zurückgeführt. Es folgen dann die beiden Bandenzüge bei  $\lambda$  2482 und  $\lambda$  2345, welche häufig — besonders bei Beobachtungen mit kleiner Dispersion — auch als Kontinua bezeichnet worden sind, und schließlich liegen im fernerem Ultraviolet, wahrscheinlich über die Resonanzlinie  $\lambda$  1850 hinausreichend, noch weitere, aber weniger untersuchte Kontinua<sup>4)</sup>. Einen guten Überblick über all diese Spektren gewähren die Photographien, die Lord RAYLEIGH<sup>5)</sup> in seinen Arbeiten über die Quecksilberspektren bringt. All diese Spektren sind sowohl in Absorption als auch in Emission beobachtet worden, so in der elektrischen Entladung<sup>6)</sup> [auch in der elektrodenlosen Ringentladung<sup>7)</sup>], bei Anregung mit Elektronenstoß<sup>8)</sup>, reibungselektrisch im siedenden Quecksilberdampf<sup>9)</sup> und besonders aber in Fluoreszenz<sup>10)</sup>, wobei die Banden und Kontinua durch recht kurzwelliges Licht angeregt wurden, nämlich durch die Resonanzlinien  $\lambda$  1850 und  $\lambda$  2537 sowie durch den Zink- oder Aluminium-

<sup>1)</sup> Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 116, S. 702. 1922.

<sup>2)</sup> Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 119, S. 349. 1928; s. auch ST. PIENKOWSKI, Bull. Acad. Pol. Sc. et Lett. (A) Bd. 42, S. 172. 1928.

<sup>3)</sup> T. STARK u. G. WENDT, Phys. ZS. Bd. 14, S. 567. 1913.

<sup>4)</sup> E. SCHMIDT, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 482. 1925; McLENNAN u. EDWARDS, Phil. Mag. Bd. 30, S. 695. 1915.

<sup>5)</sup> Lord RAYLEIGH, l. c.; ferner Proc. Roy. Soc. London Bd. 108, S. 262. 1925; Bd. 111, S. 436. 1926; Bd. 114, S. 620. 1927.

<sup>6)</sup> T. STARK u. G. WENDT, Phys. ZS. Bd. 14, S. 561. 1913.

<sup>7)</sup> H. VOLKRINGER, C. R. Bd. 183, S. 780. 1926. Ebenda G. BALASSE, C. R. Bd. 184, S. 1320. 1927.

<sup>8)</sup> W. GROTIAN, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 148. 1921.

<sup>9)</sup> Siehe z. B. M. DUFFIEUX, C. R. Bd. 184, S. 1434. 1927.

<sup>10)</sup> Zuerst von W. V. HARTLEY, Proc. Roy. Soc. London Bd. 49, S. 384. 1891.

funken, die ebenfalls ihre wirksamen Strahlen in diesem Bereich besitzen (Zn  $\lambda$  2061,  $\lambda$  2025, Al  $\lambda$  1854 und  $\lambda$  1862). Gerade dieses Lumineszenzleuchten ist Gegenstand zahlreicher Spezialuntersuchungen<sup>1)</sup> geworden, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann. Zur schnellen Orientierung sei aber auf die Arbeiten von FRANCK und GROTIAN<sup>2)</sup>, CHILD<sup>3)</sup>, HOUTERMANS<sup>4)</sup>, MROZOWSKI<sup>5)</sup>, NIEWODNICZANSKI<sup>6)</sup>, NAKAMURA<sup>7)</sup>, PIENKOWSKI<sup>8)</sup>, RAYLEIGH u. a. hingewiesen. Um nur auf einige Besonderheiten aufmerksam zu machen, wäre zunächst die Anregbarkeit fast aller dieser Banden durch kurzwelliges Licht ( $< 1900 \text{ \AA}$ ), das nur im Absorptionsbereich des Kontinuums bei  $\lambda$  1850 zu liegen braucht, zu erwähnen, ferner ist die große Empfindlichkeit der Spektren gegenüber Druck und Fremdgasen auffallend. WOOD<sup>9)</sup> machte z. B. die Beobachtung, daß Hg-Dampf nur im frischen Zustand, d. h. in unmittelbarer Nähe der siedenden Quecksilberoberfläche, gut fluoresziert. Doch dürfte diese Beobachtung nach Untersuchungen von PRINGSHEIM und TERENIN<sup>10)</sup> wohl auf eine Verunreinigung durch Wasserstoff zurückzuführen sein, der bereits in Spuren die Fluoreszenz stark heruntersetzen kann. Andere Gase hingegen verstärken die Fluoreszenz. Da die Beobachtungen in der Regel bei relativ großer Dampfdichte vorgenommen werden, macht MROZOWSKI<sup>5)</sup> darauf aufmerksam, daß bei der Beurteilung der Veränderlichkeit der Banden und Kontinua auch auf Selbstumkehrerscheinungen Rücksicht genommen werden muß. Auffallend ist schließlich die lange Lebensdauer der leuchtenden Quecksilbermoleküle, die zu einem Nachleuchten des Quecksilberdampfes führt. Wenn auch so manches Problem hier trotz der vielen Untersuchungen noch der Deutung harret, so kann immerhin die Tatsache, daß einige Kontinua resp. Banden in der Nachbarschaft von Quecksilberlinien liegen, so z. B. die Bande  $\lambda$  2540, als Fingerzeig für ihre Deutung dienen. Es ist ja bereits erwähnt worden, daß nur Quecksilbermoleküle als Träger in Betracht kommen und daß dieselben sicherlich sehr instabil sind. Ist dies aber der Fall, so sind sowohl die Bandenzüge des End- als auch die des Anfangszustandes sehr kurz. Ein Blick auf die Abb. 27 in Kapitel 11, Ziff. 45, zeigt dann sofort, daß die Anregungsenergie des Moleküls sehr nahe mit denen derjenigen Atome zusammenfällt, in die das Molekül dissoziiert, und zwar muß, je nachdem der Prozeß der Abb. 4 oder der Abb. 2 zugrunde gelegt wird, die langwellige oder kurzwellige Grenze des Kontinuums in der Nähe der betreffenden Atomlinie liegen. Zerfällt also das Quecksilbermolekül im Grundzustand in zwei normale Atome, im ersten Anregungszustand aber in ein normales und in ein zum  $^3P_1$ -Term angeregtes, so entspricht dies der Anregungsenergie der Resonanzlinie  $\lambda$  2537 und die kurzwellige Grenze wird nach Abb. 2 in der Nähe dieser Linie zu suchen sein. Auf diese Weise wird die Bande bei  $\lambda$  2540 gedeutet. Auf ähnliche Weise bringen RAYLEIGH und auch HOUTERMANS die Bande bei  $\lambda$  2650 mit dem metastabilen  $^3P_0$ -Zustand des Quecksilberatoms in Zusammenhang, den Bandenzug bei  $\lambda$  2345 mit der verbotenen Linie  $1^1S - 2^3P_2$  ( $\lambda$  2270) und die ultravioletten Banden bei  $\lambda$  1850 mit der Resonanzlinie bei  $\lambda$  1850 ( $1^1S - 2^1P$ ). Ganz eindeutig ist diese Zuordnung allerdings nicht. Auch über die breiten Kontinua bei  $\lambda$  4800 und  $\lambda$  3300 läßt sich noch nichts

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

<sup>2)</sup> J. FRANCK u. W. GROTIAN, ZS. f. techn. Phys. Bd. 3, S. 194. 1922.

<sup>3)</sup> C. D. CHILD, Astrophys. Journ. Bd. 55, S. 329. 1922.

<sup>4)</sup> F. G. HOUTERMANS, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 140. 1927.

<sup>5)</sup> S. MROZOWSKI, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 657. 1928.

<sup>6)</sup> H. NIEWODNICZANSKI, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 59. 1928.

<sup>7)</sup> G. NAKAMURA, Jap. Journ. Phys. Bd. 1, S. 1. 1922.

<sup>8)</sup> S. PIENKOWSKI, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 787. 1928.

<sup>9)</sup> R. W. WOOD u. J. VAN DER LINGER, Astrophys. Journ. Bd. 54, S. 149. 1921.

<sup>10)</sup> P. PRINGSHEIM u. A. TERENIN, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 330. 1928.



Bestimmtes sagen. HOUTERMANS schließt aus ihrer Lebensdauer im Nachleuchten des Quecksilberdampfes, daß das Leuchten bei  $\lambda$  4800 mit der Bande bei  $\lambda$  2540 zusammen ein einheitliches Ganzes bildet und ebenso das Leuchten bei  $\lambda$  3300 zu  $\lambda$  2650 gehört. Letztere Banden sind die langlebigeren, was ebenfalls mit der Metastabilität des  $P_0$ -Terms erklärt wird. Verschiedentlich wurde auch versucht, die Dissoziationsenergie (als Maß für die Stabilität der Moleküle) abzuschätzen. Man erhält so Werte von rund 1,4 kcal [= 0,06 V, FRANCK und GROTIAN, KOERNICKE<sup>1</sup>), TAKAMINE<sup>2</sup>)] bis 17 kcal [= 0,74 V, MROZOWSKI<sup>3</sup>)], auf jeden Fall also recht kleine Werte.

Auf die Deutung der schmalen Bande zu beiden Seiten von  $\lambda$  2537 als ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung wurde bereits hingewiesen. Hier sei nur noch ergänzend erwähnt, daß OLDENBERG<sup>4</sup>) bei Edelgaszusätzen zu Quecksilberdampf bei  $\lambda$  2537 ähnliche Banden findet, die je nach dem verwandten Edelgas aber doch kleine Unterschiede aufweisen und die er als Banden resp. Kontinua instabiler Edelgas-Quecksilberverbindungen deutet, ähnlich wie es mit der Bande  $\lambda$  2540 für  $Hg_2$  geschehen ist. Bei der Beurteilung dieses ganzen Fragenkomplexes von breiten Kontinua resp. Bändern in der Nähe von Spektrallinien sei nochmals darauf hingewiesen, daß Quecksilber hier keineswegs eine Ausnahmestelle spielt. Ganz ähnliche Banden konnten auch bei anderen Elementen beobachtet werden, so z. B. bei den homologen Elementen Zink<sup>5</sup>) und Kadmium<sup>6</sup>), nur sind sie wegen der schwierigeren Anregungsbedingungen hier nicht so häufig untersucht worden.

**8. Kontinuierliches Wasserstoffspektrum.** Vielleicht noch zahlreichere Untersuchungen als beim Quecksilber liegen bei dem bekannten kontinuierlichen Wasserstoffspektrum vor. Trotz seiner großen Ausdehnung von  $\lambda$  5000 bis weit in das Ultraviolette hinein scheint es doch nur ein einziges Spektrum zu sein, so daß die Untersuchungen sich nicht wie beim Quecksilber auf die Isolierung der einzelnen Bestandteile zu erstrecken brauchten, sondern sich mehr auf die Anregungsbedingungen und den Entstehungsmechanismus konzentrieren konnten. Dies ist auch in sehr ausreichendem Maße geschehen. Es seien deshalb zunächst die Eigenschaften des Spektrums, welches selbstverständlich nicht mit dem in Ziff. 3 schon erwähnten Grenzkontinuum der Balmerreihe zu verwechseln ist, etwas eingehender beschrieben.

Das Kontinuum beginnt bei  $\lambda$  5000, erreicht bei etwa  $\lambda$  3000 sein Maximum, um dann bis weit in das Ultraviolette herein abzuklingen. Ein sicheres Ende läßt sich jedoch nicht angeben, da die Angaben schwanken, immerhin scheint es sich bis  $\lambda$  1500 verfolgen zu lassen, wo es durch die ultravioletten Banden des Wasserstoffs überdeckt wird. Es läßt sich leicht anregen, so erscheint es in der positiven Säule einer Glimmentladung<sup>7</sup>) besonders bei Verwendung von Gleichstrom, und zwar hauptsächlich an deren negativem Ende (vorwiegend in der ersten Schicht bei der geschichteten Entladung), doch darf der Druck nicht zu niedrig ( $> 1$  mm) werden<sup>8</sup>). Um es — zusammen mit dem zweiten Wasser-

<sup>1</sup>) E. KOERNICKE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 219. 1925.

<sup>2</sup>) T. TAKAMINE, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 72. 1926.

<sup>3</sup>) S. MROZOWSKI, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 338. 1929.

<sup>4</sup>) O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 184. 1928; Bd. 51, S. 605. 1928; Bd. 55, S. 1. 1929.

<sup>5</sup>) H. VOLKRINGER, C. R. Bd. 186, S. 1717. 1928; J. G. WINANS, Phys. Rev. (2) Bd. 31, S. 710. 1928.

<sup>6</sup>) A. JABLONSKI, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 878. 1927; J. ST. VAN DER LINGEN, ebenda Bd. 6, S. 403. 1921.

<sup>7</sup>) W. JUNGJOHANN, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 9, S. 84, 105, 141. 1910.

<sup>8</sup>) R. MERTON u. S. BARRATT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 96, S. 382. 1919; Bd. 97, S. 307. 1920; E. LAU, Naturwissensch. Bd. 14, S. 982. 1926.

stoffspektrum — besonders intensiv zu erhalten, empfehlen WOOD<sup>1)</sup>, BONHOEFFER<sup>2)</sup> u. a. noch eine Versilberung der Entladungsröhre. Der Effekt dürfte darauf beruhen, daß Metalloberflächen die Bildung von Molekülen aus atomarem Wasserstoff fördern, ein Hinweis mehr, daß das Spektrum dem Molekül angehört. Damit stimmt auch die Tatsache überein, daß das Kontinuum stets dann vorherrscht, wenn das Viellinienspektrum intensiv vorhanden ist. Tritt dieses hinter dem Balmerpektrum zurück, so verschwindet auch das Kontinuum. Es ist deshalb in sehr reinem Wasserstoff, in dem sich die Atome nur schwer zu Molekülen zurückbilden können, recht schwach. Das Kontinuum tritt auch nach zahlreichen Untersuchungen in Kanalstrahlen<sup>3)</sup> auf, es läßt sich ferner durch Kathodenstrahlen erregen, was LAU u. a. zu der Deutung als „Bremspektrum“ analog zum Bremspektrum der Röntgenstrahlen geführt hat. Auch in der elektrodenlosen Ringentladung<sup>4)</sup> ist es wiederholt untersucht worden, ebenso wurde es durch Elektronenstoß angeregt, wobei sich herausstellte, daß seine Anregungsspannung kleiner als die des Balmerpektrums und auch noch kleiner als die der sog. Fulcherbanden im Viellinienspektrum ist<sup>5)</sup>. Der Anregungswert dürfte nach HORTON und DAVIES unter 12,5 Volt liegen. Mit dem Balmerpektrum hängt es also nicht zusammen, aber ebensowenig mit dem Viellinienspektrum, mit dem es sicherlich große Verwandtschaft hat. Es tritt zwar häufig mit diesem gemeinsam auf, läßt sich aber trotzdem in seiner Intensität relativ zum Viellinienspektrum leicht durch Druckänderungen beeinflussen. Eine vollständige Trennung des Kontinuums von letzterem scheint allerdings noch nicht gelungen zu sein, obwohl HORTON und DAVIES<sup>6)</sup>, FREEMANN<sup>7)</sup> u. a. es behauptet haben. STARK<sup>8)</sup> spricht von zwei verschiedenen Kontinua, von denen das eine vorwiegend in Kanalstrahlen erscheint, das andere in der positiven Säule einer Glimmentladung, aber nach zahlreichen Untersuchungen dürfte es doch in seiner ganzen Ausdehnung von  $\lambda$  5000— $\lambda$  1500 vorwiegend ein einheitliches Ganzes darstellen im Gegensatz zu den zahlreichen Kontinua des Quecksilbers. Besonders OLDENBERG<sup>9)</sup> widmet dieser Frage eine größere Arbeit und findet, daß, wenn es in seiner Intensität gegenüber dem Balmer- und Viellinienspektrum geändert wird, so z. B. bei Druck- und Stromdichteänderungen in der Entladungsröhre, durch Argonzusatz, der das Spektrum fast auslöscht, im Magnetfeld usw., es auf diese Einflüsse stets als Ganzes reagiert und daher wohl einem einzigen Elementarakt der Emission zuzuschreiben ist. Ob für das Erscheinen des Spektrums ein starkes elektrisches Feld notwendig ist, ist noch fraglich. SCHÜLER und WOLF<sup>10)</sup> behaupten es, HERZBERG<sup>11)</sup> bestreitet es und führt die Beobachtungen von SCHÜLER und WOLF auf katalytische Wandeffekte zurück. In Absorption ist das Spektrum noch nicht beobachtet worden. Da das Spektrum schließlich

<sup>1)</sup> R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 1. 1922.

<sup>2)</sup> K. F. BONHOEFFER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 113, S. 199. 1924; ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 521. 1925.

<sup>3)</sup> Siehe J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 52, S. 253. 1912; Bd. 54, S. 89. 1910; A. CARST, Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 665. 1922.

<sup>4)</sup> A. HERZBERG, Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 553, S. 565. 1922.

<sup>5)</sup> R. HOLM u. TH. KRÜGER, Phys. ZS. Bd. 20, S. 3. 1919; F. HORTON u. A. DAVIES, Phil. Mag. Bd. 46, S. 872. 1923; Nature Bd. 113, S. 274. 1924; E. GEHRKE u. E. LAU, Berl. Ber. 1923, Nr. 24, S. 272; E. LAU, Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 183. 1925; R. SEELIGER u. E. POMMERING, ebenda Bd. 59, S. 607. 1919.

<sup>6)</sup> F. HORTON u. A. C. DAVIES, Phil. Mag. Bd. 46, S. 877. 1923.

<sup>7)</sup> J. M. FREEMANN, Astrophys. Journ. Bd. 13, S. 1137. 1912.

<sup>8)</sup> J. STARK, Ann. d. Phys. Bd. 52, S. 253. 1912; Bd. 54, S. 89. 1917.

<sup>9)</sup> O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 1. 1927.

<sup>10)</sup> H. SCHÜLER u. K. L. WOLF, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 42. 1925.

<sup>11)</sup> G. HERZBERG, Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 565. 1929.

zwischen 3300 — dem ungefähren Ende des Viellinienspektrums — und 1950 praktisch frei von Linien ist<sup>1)</sup>, so ist es häufig als bequeme ultraviolette Lichtquelle neben dem Unterwasserfunken und einigen anderen, wesentlich schwächeren Lichtquellen benutzt worden, besonders nachdem BAY und STEINER<sup>2)</sup> eine Entladungsröhre beschrieben haben, die eine Dauerbelastung von 500 mA aushält.

Zahlreich sind nun die Annahmen, die zur Deutung dieses interessanten Spektrums gemacht worden sind, aber weder über den Träger noch über den Reaktionsvorgang, der dem Spektrum zugrunde liegt, hat man sich bis heute einigen können. Daß das Atom nicht der Träger ist, dürfte jetzt wohl allgemein anerkannt sein, es folgt auch aus den oben mitgeteilten Anregungsbedingungen, so daß die Ansicht von CREW und HULBERT<sup>3)</sup>, nach der es sich um abnorme Linienverbreiterungen des Balmerpektrums handelt, hinfällig ist. Vorher hatten die gleichen Forscher<sup>4)</sup>, ferner auch HORTON und DAVIES angenommen, daß das H<sub>3</sub>-Molekül der Träger ist, doch scheinen die Gründe nicht zwingend genug, um derartige Moleküle, über deren spektroskopische Betätigung wir heute noch gar nichts wissen, heranzuziehen. LAU<sup>5)</sup> schrieb es dem Wasserdampf zu, weil das Kontinuum besonders gut in feuchtem Wasserstoff erschien, durch mehrere Untersuchungen, so von OLDENBERG<sup>6)</sup>, dürfte diese Tatsache aber auf einen Sekundäreffekt zurückzuführen sein. Als Träger bleiben somit nur das neutrale Molekül und sein Ion H<sub>3</sub><sup>+</sup> übrig. Letzteres will HERZBERG auf Grund seiner Untersuchungen in der elektrodenlosen Ringentladung annehmen und faßt das Spektrum daher als ein Zerfallsleuchten von H<sub>3</sub> auf. Das neutrale Molekül nehmen die folgenden Forscher an. SCHÜLER und WOLF<sup>7)</sup> wollen das Spektrum als ein Wiedervereinigungsleuchten auffassen, das sich nach dem in der Abb. 4 skizzierten Prozeß abspielt  $h\nu = D + \frac{1}{2}mv^2$ , d. h. neutrale Atome treffen sich und geben die freiwerdende Bildungswärme  $D$  zusammen mit ihrer kinetischen Relativenergie als Strahlung ab. Dieser Deutung widerspricht aber hauptsächlich die Tatsache, daß die Größe von  $D$  (4,35 V) die langwellige Grenze des Spektrums nach  $\lambda$  2900 bringen würde, also in eine Gegend, wo das Kontinuum schon lange, und zwar recht intensiv vorhanden ist. FRANCK<sup>8)</sup> ziff für die Deutung des Spektrums zuerst wieder die Elektronenaffinität (s. Ziff. 4) heran, später aber erklärte er es zusammen mit BLACKETT<sup>9)</sup> als ein Zerfallsleuchten angeregter Moleküle, die im Sinne des ersten Pfeiles in Abb. 4 vom angeregten Zustand das Grenzkontinuum des Grundzustandes erreichen und somit ein Spektrum mit kurzwelliger Grenze liefern sollen, welches sich in der modifizierten Auffassung als Grenzkontinuum direkt an die Konvergenzstelle der Lymanbanden anschließen muß. Diese Konvergenzstelle liegt nach der Untersuchung von WITMER bei etwa 1200. Schwierig mit dieser Deutung in Einklang zu bringen ist die Tatsache, daß die Lymanbanden durch Argonzusatz bedeutend verstärkt, das Wasserstoffkontinuum aber unterdrückt wird, schwierig ist ferner dann nach HERZBERG die Druckabhängigkeit der Intensität relativ zum Viellinienspektrum und die langwellige Grenze des Kontinuums zu deuten, wo das Spektrum plötzlich aufhört. Aussichtsreich erscheint hingegen eine von WINANS und STÜCKEL-

<sup>1)</sup> E. GEHRKE u. E. LAU, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 673. 1925.

<sup>2)</sup> Z. BAY u. W. STEINER, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 337. 1927.

<sup>3)</sup> W. H. CREW u. E. HULBERT, Phys. Rev. Bd. 28, S. 936. 1926.

<sup>4)</sup> W. H. CREW u. E. HULBERT, Phys. Rev. Bd. 27, S. 800. 1926; s. auch J. KAPLAN, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 760. 1927.

<sup>5)</sup> E. LAU, Naturwissensch. Bd. 14, S. 982. 1926.

<sup>6)</sup> O. OLDENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 1. 1922.

<sup>7)</sup> H. SCHÜLER u. K. L. WOLF, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 42. 1925; Bd. 35, S. 477. 1926.

<sup>8)</sup> J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 428. 1921.

<sup>9)</sup> P. M. G. BLACKETT u. J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 389. 1925.

BERG<sup>1)</sup> vorgeschlagene Deutung. Wir wissen nach den Untersuchungen von HEITLER und LONDON<sup>2)</sup>, daß im Termdiagramm des Wasserstoffmoleküls neben dem stabilen  $1^1S$ -Grundterm noch ein zweiter Term  $1^3S$  an und für sich existieren kann, der aber instabil ist und, wenn ein Elektronenübergang zu diesem stattfindet, zur Dissoziation des Moleküls führen muß. Da Prozesse, die zur Dissoziation führen, nach den in Ziff. 2 gemachten Ausführungen Veranlassung zu Kontinua geben können, so deuten die beiden Verfasser das Kontinuum als Übergänge

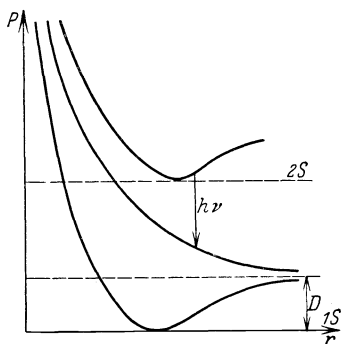


Abb. 5. Deutung des Wasserstoffkontinuums nach WINANS u. STÜCKELBERG.

angeregter Moleküle zu diesem instabilen Term, d. h. ganz trivial an Hand der Abb. 5, die die Potentialkurven (schematisch) in den einzelnen Anregungszuständen darstellt, erklärt: das Molekül geht nicht zum Grundzustand über und „rollt“ in der Mulde des Potentialminimums auf und ab (führt Kernschwingungen aus), sondern es „rutscht“ auf der Kurve des instabilen Termes herunter und dissoziiert schließlich. Auch hier müßte eine kurzweilige Grenze des Kontinuums auftreten an der gleichen Stelle, wie in der von BLACKETT und FRANCK vorgeschlagenen Deutung. WINANS und STÜCKELBERG nehmen aber unter Zugrundelegung der CONDON-FRANCKschen Theorie (Kap. 11, Ziff. 30) eine Ab-

schätzung der Intensitätsverteilung vor und glauben damit die beobachtete Intensitätsverteilung erklären zu können. Wenn diese Deutung wohl von den vorgeschlagenen auch die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, so ist doch immer noch nicht die Möglichkeit ganz ausgeschaltet, daß das Ion  $H_2^+$  der Träger ist und muß auch weiterhin noch in Betracht gezogen werden.

**9. Kontinua anderer Elemente.** Mit diesen typischen Beispielen — Halogene, Quecksilber und Wasserstoff — ist die Reihe der kontinuierlichen Spektren noch keineswegs erschöpft, doch dürften so eingehende Untersuchungen wie in den oben behandelten Fällen bei den anderen Elementen nicht gemacht worden sein, man findet nur gelegentliche Mitteilungen über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren und Mutmaßungen über ihr Entstehen. So ist schon seit alters her bekannt, daß viele Flammen Kontinua enthalten, z. B. sendet die Kohlenoxydflamme ein zwischen  $\lambda$  5800 und etwa  $\lambda$  3000 liegendes kontinuierliches Spektrum aus<sup>3)</sup>, welches nach neueren Versuchen von WESTON<sup>4)</sup> besonders bei Verbrennung von CO in reinem Sauerstoff hervortreten soll. Auch das Verbrennen von Magnesium liefert ein kontinuierliches Spektrum im Ultravioletten. Kontinua sollen ferner liefern Flammen von  $CS_2$  und Schwefel sowie die Chlor-Wasserstoffflamme, schließlich soll sich im Spektrum des Natriumbogens noch ein Kontinuum befinden. Erwähnt sei ferner, daß der „aktive“ Stickstoff im Nachleuchten neben Banden des Stickstoffs und des Stickoxyds im Grünen ein kontinuierliches Leuchten besitzt, welches an das Vorhandensein von Sauerstoff gebunden ist<sup>5)</sup>. Dann haben neuerdings VICKER, MARSH und STEWART<sup>6)</sup> bei einer großen Anzahl hochmolekularer Verbindungen die Teslalumineszenz untersucht und ebenfalls Kontinua zwischen  $\lambda$  3000 und  $\lambda$  5000 festgestellt, ein großer Teil solcher mehr-

1) J. G. WINANS u. E. C. G. STÜCKELBERG, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 14, S. 867. 1925.

2) W. HEITLER u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 455. 1927.

3) W. V. HARTLEY, Phil. Trans. Bd. 185, S. 176. 1894.

4) F. R. WESTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 109, S. 185. 1925.

5) Siehe A. HERZBERG, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 878. 1925.

6) W. H. VICKER, J. K. MARSH u. A. STEWART, Phil. Mag. (6) Bd. 48, S. 635. 1924; Journ. chem.-soc. London Bd. 129, S. 18. 1926; Bd. 128, S. 17. 1926.

atomiger Gase zeigt auch kontinuierliche Absorption, wie z. B.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  und viele andere. Schließlich soll nach BALASSE<sup>1)</sup> in der elektrodenlosen Ringentladung jedes Element ein Kontinuum geben, von denen er eine ganze Anzahl untersucht (K, Rb, Cs, Cd, Hg, P, Bi, S, J). Wir sehen aus diesen kurzen Angaben also, daß die Fähigkeit, ein kontinuierliches Spektrum auszusenden, eine weit verbreitete und wohl allen Elementen zukommende Eigenschaft ist.

**10. Diffuse Spektren.** Bereits in Kapitel 11, Ziff. 55 wurde auf das Auftreten von sog. diffusen Spektren hingewiesen. Es sind dies Bandenspektren, bei denen sich wohl die Banden als solche, d. h. die Kernschwingungszustände, zu erkennen geben, die Banden selbst aber diffus und ohne jegliche Struktur sind, die Rotationszustände somit nicht gequantelt erscheinen. Man könnte geneigt sein, dieses auf ungenügende Auflösung des Spektralapparates zurückzuführen, besonders wenn das Trägheitsmoment groß ist. Dürfte dies auch manchmal zutreffen, so sind doch Fälle bekannt, in denen die Banden sicherlich keine Struktur besitzen. So fanden z. B. HENRI<sup>2)</sup> und LEIFSON<sup>3)</sup> Absorptionsbanden des Ammoniaks, die bei sehr kleinem Trägheitsmoment keine Auflösung der Banden zeigten. Eine große Anzahl von weiteren Beispielen bringt HENRI<sup>4)</sup>, der für diese Klasse von diffusen Banden den Ausdruck der „Prädissoziation“ geprägt hat, da die Spektren gewisse Anzeichen einer Auflockerung der Molekülbindung aufweisen (Näheres s. Kap. 11, Ziff. 55). Eine Erklärungsmöglichkeit für derartige Banden ist bereits dort erwähnt worden. Sie stammt von DE L. KRONIG<sup>5)</sup>, der die Lebensdauer der Rotationszustände im Molekül abschätzt und findet, daß innerhalb dieser Zeit unter Umständen das Molekül sehr wohl zerfallen kann und so zu einer strukturlosen Bande Veranlassung gibt. Die Deutung hat Ähnlichkeit mit den sog. Augerprozessen<sup>6)</sup> der inneren Stöße zweiter Art (strahlungslose Quantensprünge) in dem Sinne, daß, ähnlich wie bei der Theorie der Störungen, nach HEISENBERG eine Art Resonanzeffekt zwischen zwei Quantenzuständen eintritt. Diese Frage untersuchen speziell BONHOEFFER und FARKAS<sup>7)</sup>, eine weitere Bestätigung der Deutung findet ROSEN<sup>8)</sup> durch eine Untersuchung am Schwefelspektrum, wo innerhalb einer Bandenfolge die Banden anfangen diffus zu werden (von  $n' = 16$  an), um später aber wieder Struktur aufzuweisen (von  $n' = 19$  an). Die Stelle der verschwindenden Struktur ( $38570 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht ziemlich genau der Dissoziationsenergie  $D = 39500 \text{ cm}^{-1}$  des Schwefelmoleküls. In der Nähe dieser Stelle sollen dann durch Resonanzeffekt die Augerprozesse besonders häufig auftreten. Die Frage der Prädissoziationsspektren bedarf aber noch weiterer Untersuchungen.

**11. Druckspektren.** Neben den Grenzkontinua und den Zerfallskontinua im allgemeinsten Sinne wurden eingangs als dritte Klasse diejenigen Spektren erwähnt, die durch äußere Einflüsse entstehen oder, präziser ausgedrückt, für deren Auftreten das Vorhandensein von Nachbarmolekülen resp. Atomen erforderlich ist. Meistens sind es Spektren mit abnorm verbreiterten Linien, aber auch einige ausgedehnte Kontinua scheinen an die Wirkung von Nachbaratomen geknüpft zu sein, wobei Stoßprozesse bei der Deutung wieder die Hauptrolle spielen werden. Die Theorie der Linienbreite resp. Verbreiterung wird an anderer Stelle dieses Bandes gebracht, hier interessieren nur einige Fälle abnormer

<sup>1)</sup> G. BALASSE, C. R. Bd. 184, S. 1002, 1320. 1927; Bd. 186, S. 310. 1928.

<sup>2)</sup> V. HENRI, Structure des Molécules. Paris 1925.

<sup>3)</sup> S. W. LEIFSON, Astrophys. Journ. Bd. 63, S. 73. 1926.

<sup>4)</sup> V. HENRI, l. c. S. 99.

<sup>5)</sup> R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 374. 1928.

<sup>6)</sup> P. AUGER, L'effet photoélectrique composé. Thèses. Paris 1926.

<sup>7)</sup> K. F. BONHOEFFER u. L. FARKAS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 235. 1928.

<sup>8)</sup> B. ROSEN, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 16. 1928.

Linienverbreiterungen, bei denen man fast schon von ausgedehnten Kontinua reden kann, entstanden durch Druck und analoge Ursachen. Als besonders druckempfindlich ist der Wasserstoff (Balmerpektrum) schon erwähnt worden. Ähnlich verhalten sich auch die Linien der Alkalien, Erdalkalien (z. B. H und K im Sonnenspektrum), Zink, Kadmium und eine ganze Anzahl anderer Spektren. Untersucht man die Anregungsbedingungen, so findet man, daß derartige Verbreiterungen immer dann auftreten, wenn die Anregung explosionsartig erfolgt, wenn also durch eine momentane lokale Erhitzung starke Drucke auftreten können. In manchen Fällen dürfte auch die Existenz eines starken Feldes notwendig sein. Diese Bedingungen findet man z. B. in jeder kondensierten Funkenentladung, sei es, daß diese in Luft vor sich geht oder noch besser in engen Entladungskapillaren, die die Strombahn stark zusammendrängen. In diesem Zusammenhang sei noch auf das Spektrum des Blitzes hingewiesen, das ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum enthalten soll. Manche dieser Entladungen hat auch praktische Verwendung gefunden. So wird der kondensierte Funke zwischen Kadmiumelektroden als bequeme, wenn auch nicht sehr intensive kontinuierliche Lichtquelle im Ultravioletten benutzt, da das Kadmiumspektrum bei dieser Entladung neben den Linien einen kontinuierlichen Untergrund aufweist. Ähnlich benutzen LEIFSON<sup>1)</sup> und LEWIS<sup>2)</sup> das kontinuierliche Wasserstoffspektrum in Entladungsröhren als kontinuierliche Lichtquelle im kurzwelligen Ultravioletten ( $< \lambda 2000$ ). LYMAN<sup>3)</sup> läßt einen Kondensator von  $\frac{1}{2} \mu\text{F}$  durch Gleichstrom auf und läßt die Entladung durch eine Glaskapillare von etwa 1 mm lichter Weite gehen. Zerstäubungsprodukte der Kapillare sollen dann das bis  $\lambda 900$  reichende Kontinuum liefern. Bekannt ist ferner der von KONEN<sup>4)</sup> und HENRI<sup>5)</sup> für das Ultraviolette vorgeschlagene Unterwasserfunke: Eine kondensierte Funkenentladung zwischen Aluminiumfunken unter Wasser (Al liefert das Spektrum besonders gut, es ist sonst aber vom Elektrodenmaterial unabhängig). HULBERT<sup>6)</sup> führt das Spektrum auf den Extremfall von Linienverbreiterung des Wasserstoffs, Sauerstoffs und des Elektrodenmaterials zurück. Da es aber mit dem soeben beschriebenen kontinuierlichen Wasserstoffspektrum in bezug auf Ausdehnung und Intensitätsverteilung weitgehende Ähnlichkeit besitzt, so kommt auch dieses sehr stark in Frage.

Besonders charakteristisch für die Erzeugung von Gaskontinua unter hohem Druck sind die Versuche von ANDERSON<sup>7)</sup>, der dünne Drähte durch den Kurzschlußstrom eines auf hohe Gleichspannung aufgeladenen Kondensators zerstäuben ließ. Schloß er diese Drähte in enge Rinnen eines Holzklotzes ein (eine wesentliche Vorbedingung), so entstand ein bis weit in das Ultraviolette hereinreichendes Kontinuum, auf dem sich die Metalllinien des Elektrodenmaterials als Absorptionslinien abhoben. Das Kontinuum scheint aber vom Drahtmaterial unabhängig zu sein und dürfte fast ein Spektrum reiner Wärmestrahlung darstellen, erzeugt durch eine gewaltige Temperatursteigerung des stark komprimierten Explosionsgases.

1) S. W. LEIFSON, *Astrophys. Journ.* Bd. 63, S. 73. 1926.

2) E. P. LEWIS, *Science* Bd. 41, S. 947. 1915; *Phys. Rev.* Bd. 16, S. 367. 1920.

3) TH. LYMAN, *Science* Bd. 64, S. 89. 1926; s. auch *The Spectroscopy of the extreme Ultra-Violett.* Longmans, Green u. Co. 1928.

4) H. KONEN, *Ann. d. Phys.* Bd. 9, S. 742. 1902.

5) V. HENRI, *Phys. ZS.* Bd. 14, S. 516. 1913; ferner *Structure des molécules.* Paris 1925.

6) E. O. HULBERT, *Phys. Rev.* Bd. 23, S. 107. 1924.

7) J. ANDERSON, *Proc. Nat. Acad. Amer.* Bd. 8, S. 231. 1922; *Astrophys. Journ.* Bd. 64, S. 295. 1926; s. auch M. FUKUDA, *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* Bd. 6, S. 1. 1927, der ähnliche Versuche bei gleichzeitig hohen Atmosphärendrücken vornimmt und sehr starke Verbreiterungen findet.

**12. Kosmische Kontinua.** Die Versuche von ANDERSON legen die Anwendung auf kosmische Lichtquellen nahe. Es ist hier aber nicht der Platz, auf die Theorie der Sonnenphotosphäre und der Strahlung ausgedehnter Gasmassen einzugehen, zumal sich diese in ihrer Intensitätsverteilung als reine Temperaturstrahlung erwiesen hat. Nur einige Fälle seien kurz gestreift, bei denen wir es sicherlich mit Gasen sehr geringer Dichte zu tun haben, wo Druckeffekte oder reine Temperaturstrahlung nicht in Betracht kommen. So ist häufig beobachtet worden, daß die Spektren von Kometen Kontinua aufweisen<sup>1)</sup>. Es ist aber noch nicht ganz die Frage geklärt, inwieweit reflektiertes Sonnenlicht dort mitspielt. Das Kontinuum, welches neben Emissionslinien in Meteoren beobachtet worden ist, dürfte hingegen ganz das Wärmespektrum glühender Meteoriteile sein. Als besonders interessanter Fall ist das Spektrum der Sonnenkorona eingangs schon erwähnt worden. Neben etwa 45 hellen Emissionslinien weist es ein kontinuierliches Spektrum auf, welches in seiner Intensitätsverteilung nach Untersuchungen von LUDENDORFF<sup>2)</sup> nahezu mit der des direkten Sonnenlichtes übereinstimmt. Man könnte also annehmen, daß es vorwiegend gestreutes Licht ist, dem widerspricht aber, daß die FRAUNHOFERSchen Linien fehlen und nur in den äußeren Teilen der Korona schwach auftreten, ferner daß die Existenzmöglichkeit „kosmischen Staubes“ in der Nähe der Sonne unwahrscheinlich ist. Aus dem gleichen Grunde käme dann auch nicht ein eigenes Wärmespektrum wie das der Sonne in Betracht, da die Gasdichte der Sonnenkorona sehr gering sein muß ( $\approx 10^{-6}$  mm). Wenn also Streulicht im Sinne der RAYLEIGHschen Lichtzerstreuung in Gasen nur zum geringen Teil vorhanden ist, so müssen andere Ursachen für das Auftreten dieses Kontinuums maßgebend sein und es sind eine Reihe von Koronatheorien aufgestellt worden, von denen in der physikalischen Literatur ANDERSON<sup>3)</sup> eine umfassende Darstellung bringt. Es gibt hier die alte Theorie der Lichtstreuung, dann eine andere, die Fluoreszenzstrahlung annimmt, ferner wird die Strahlung zurückgeführt auf das Bombardement der Koronagase durch Korpuskularstrahlen radioaktiven Ursprunges, schließlich auf Photoeffekte und sogar auf elektromagnetische Wirkungen von HERTZschen Wellen. LUDENDORFF und ANDERSON wollen sie infolge der Übereinstimmung der Strahlung mit dem Wärmespektrum der Sonne durch die Strahlung eines Elektronengases erklären. Wegen näherer Einzelheiten sei aber auf die Zusammenfassung all dieser Theorien, die nur beweisen, wie unvollständig wir über die Natur der Sonnenkorona informiert sind, in den zitierten Arbeiten von ANDERSON verwiesen.

<sup>1)</sup> N. T. BOBROWNIKOFF, *Astrophys. Journ.* Bd. 66, S. 145. 1927; *Phys. Rev.* Bd. 29, S. 210. 1927; F. BALDET, *Ann. de l'Obs. Astrophys. de Paris* Bd. 7. 1926.

<sup>2)</sup> H. LUDENDORFF, *Berl. Ber.* Bd. 5, S. 83. 1925.

<sup>3)</sup> W. ANDERSON, *ZS. f. Phys.* Bd. 20, S. 166. 1923; Bd. 28, S. 299. 1924; Bd. 33, S. 273. 1925; Bd. 34, S. 453. 1925; Bd. 35, S. 757. 1925; Bd. 37, S. 342. 1926; Bd. 38, S. 530. 1926; Bd. 41, S. 51. 1926.

# C. Anwendungen besonderer Art.

Kapitel 15.

## Spektralanalyse.

Von

F. LÖWE, Jena.

Mit 13 Abbildungen.

### a) Absorptionsspektroskopie.

Das Studium der Absorptionsbanden im sichtbaren oder ultravioletten Spektrum, zu dem neuerdings gelegentlich auch das des ultraroten Spektrums hinzugefügt wird, bildet den Gegenstand der Absorptionsspektroskopie. Diese ist seltener Selbstzweck als Mittel zum Zweck; die Darstellung der Lage und der Tiefe der Absorptionsbanden oder -felder bildet eigentlich nur bei der Untersuchung von Farbfiltern aller Art, mögen sie nun aus Glas, Gelatine oder farbigen Lösungen bestehen, das Endziel der Messungen, da der Gebrauchswert der Farbfilter eben durch die Verteilung ihrer Absorptionsbanden im Spektrum bedingt ist. Dagegen verwertet der Chemiker und der Mediziner die gewonnene Erkenntnis über die Lage und die Tiefe der Absorptionsbanden einer Lösung zu Schlüssen über deren chemische Konstitution oder über den Gesundheitszustand des Patienten, dessen Blut untersucht worden ist. So liegen also dem Physiker die eigentlichen Aufgaben der Absorptionsspektroskopie zum großen Teile fern; doch kann er an der Methodik dieses Zweiges der messenden Optik nicht vorübergehen, da der Chemiker und Mediziner seine Zuflucht in spektroskopischen Fragen, zumal in neuerer Zeit, oft zum Physiker nimmt, bei dem das Rüstzeug dafür nicht minder als die Fertigkeit in dessen Handhabung vorausgesetzt wird. Es sei außerdem hier darauf hingewiesen, daß einzelne Chemiker an der Entwicklung der spektralanalytischen Methode sehr verdienstvoll beteiligt sind (BALY, FORMÁNEK, HARTLEY, SCHUMM).

#### α) Die Untersuchung und Ausmessung von Absorptionsspektren.

**1. Wahl des Spektroskops und der Lichtquelle.** Wenn man bedenkt, daß die Breite und die Tiefe einer Absorptionsbande etwa einer gefärbten Lösung, von der Helligkeit der Lichtquelle, der Spaltbreite, der Schichtdicke und der Konzentration des Farbstoffs, das Aussehen des ganzen Spektrums außerdem von der Art des Spektroskops — ob Prismen- oder Gitterspektroskop — abhängig ist, erscheint die Lösung der Aufgabe, zahlenmäßigen Aufschluß über die Art und die Verteilung der Absorptionsbanden zu geben, aussichtslos. Man muß, um zu eindeutigen und vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, sich zu einer Normierung der physikalischen Bedingungen entschließen. Betrachtet man die Verteilung der Spektralbezirke im Handspektroskop und im Gitterspektroskop nebeneinander (Abb. 1), so wird man finden, daß sie unvergleichbar



sind; so erscheint auch das Absorptionsspektrum einer und derselben Farbblösung in diesen beiden Spektroskopen grundverschieden. Es ist deshalb erfreulich, daß für die Untersuchung der Blutfarbstoffe O. SCHUMM und für diejenige der künstlichen und der natürlichen Farbstoffe J. FORMÁNEK, nachdem sie jahrelang mit verschiedenen, nicht vergleichbaren Prismenspektroskopen gearbeitet hatten, sich unabhängig voneinander für ein Gitterspektroskop entschieden und darauf alle neueren Forschungen gegründet haben. Die Farbenzerstreuung und die Fernrohrvergrößerung eines Gitterspektroskops lassen sich so bemessen, daß das Auge des Beobachters das ganze sichtbare Spektrum mit einem Blicke übersehen kann, und daß die auflösende Kraft des Spektroskops ausreicht, um die Lage äußerst feiner Banden und von Emissionslinien auf  $0,1 \mu\mu = 1 \text{ \AA.E.}$  genau einzustellen. Diese Beschaffenheit des Spektroskops kann übereinstimmend von mehreren Verfertigern durch Festhalten am Gitter mit Leichtigkeit, viel schwerer aber mit Prismenspektroskopen erzielt werden; der andere Vorzug der Gitterspektroskopie besteht, wie aus Abb. 1 hervorgeht, in der gesetzmäßigen Verteilung der Wellenlängenbezirke, die im Gegensatz zum Prismenspektrum erlaubt, mit einer einfachen Mikrometerschraube Wellenlängen im Spektrum zu messen. — Die Vergleichbarkeit des Aussehens von Gitterspektren in Spektroskopen verschiedenen Auflösungsvermögens wurde z. B. an dem Handgitterspektroskop

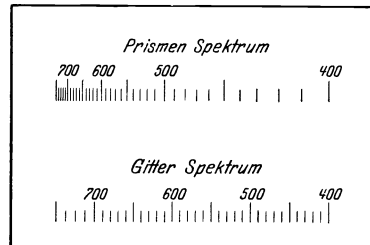


Abb. 1. Prismen- und Gitterspektrum von gleicher Länge.

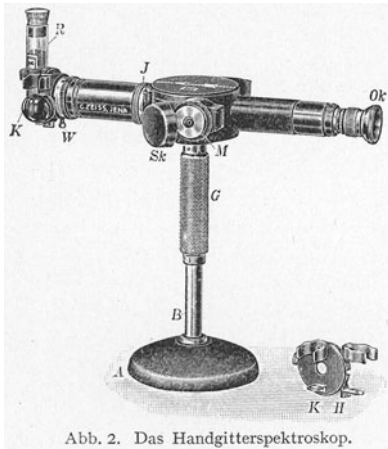


Abb. 2. Das Handgitterspektroskop.

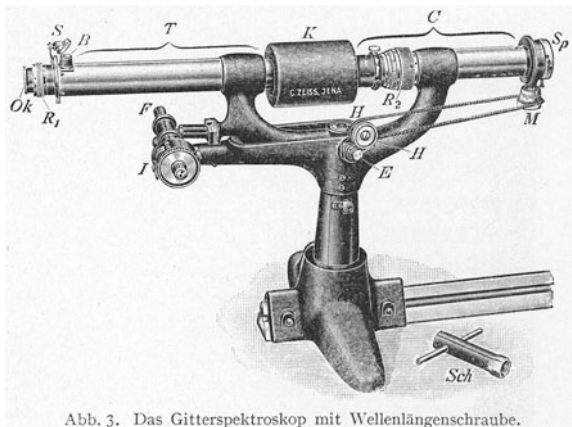


Abb. 3. Das Gitterspektroskop mit Wellenlängenschraube.

(Abb. 2) und dem dreimal genaueren Gitterspektroskop mit Wellenlängenteilung (Abb. 3) festgestellt; es ist nach einer geometrischen Überlegung zweifellos, daß das Gitterspektroskop der Firma A. Beck, London, genau denselben Anblick eines gegebenen Absorptionsspektrums liefert wie die zwei vorgenannten Modelle. Weniger wichtig ist, solange nicht gerade spektrophotometrische Messungen beabsichtigt sind, eine Normierung der Lichtquelle. Sieht man von der Petroleumlampe ab, so kann man mit einer Gasglühlampe, wenn deren Wärmewirkung unschädlich gemacht wird, ebensogut wie mit einer Halbwattlampe mit matter Birne arbeiten; die Zukunft dürfte jedoch der Punktlichtlampe für Gleichstrom gehören, deren kreisförmig erscheinende Leuchtfläche, durch einen Kondensator auf dem Spalte des Spektroskops etwa fünfmal vergrößert ab-

gebildet, eine äußerst angenehme gleichmäßige und helle Beleuchtung des Spektrums liefert; der früher so wertvolle Nernstbrenner ist dadurch ersetzt, die Wechselstrom-Punktlichtlampe liefert leider störende Emissionslinien im Rot und Gelb. Die spiralig gewickelten Leuchtdrähte von Glühlampen geben, wenn sie mit dem Kondensator auf dem Spalte abgebildet werden, dunkle störende Querstreifen im Spektrum. Die Struktur dieser Lichtquellen muß entweder durch eine matte Birne — dann ist, wie beim Gasglühlicht, jede Kondensorlinse entbehrlich — oder durch ein Beleuchtungssystem unwirksam gemacht werden, wie es z. B. in der für das ophthalmologische Laboratorium bestimmten Spaltlichtlampe verwirklicht ist.

**2. Einfluß von Spaltbreite und -höhe.** Bei nicht auffallend dunklen Proben, deren Absorption durchmustert werden soll, geht man mit der Spaltbreite so weit herunter, daß die lichtschwachen Ränder des Spektrums, das letzte Violett (bis  $\lambda = 400 \mu\mu$ ) und das äußerste Rot noch gut sichtbar sind; diese Spaltbreite beträgt z. B. bei guten Lichtquellen in einem Kollimator vom Öffnungsverhältnis  $\frac{1}{8}$  auf je 10 cm Brennweite 0,01 mm; für dunkle Proben wird man höchstens den zehnfachen Wert nehmen. Der Praktiker kommt mit zwei Spaltbreiten aus, von seltenen Ausnahmen abgesehen. Spalte mit symmetrischer Bewegung der Spaltbacken sind für Absorptionsspektren in erster Linie zu empfehlen, während man die Messung von Emissionslinien auf den feststehenden Rand des Spaltbildes beziehen würde, falls man sich mit einem einseitig verstellbaren Spalte begnügen müßte. Die Höhe des Spektrums erscheint dem Physiker belanglos, ist es aber nach den vielfältigen Erfahrungen der Chemiker nicht (FORMÁNEK, SCHUMM, R. E. SCHMIDT). Der Spalt soll so lang sein, daß das Spektrum etwa quadratisch erscheint; dann sind die Absorptionsbanden lang und wirken durch ihre Länge schmal, also schärfer, als wenn sie nur als kurze Schatten erscheinen.

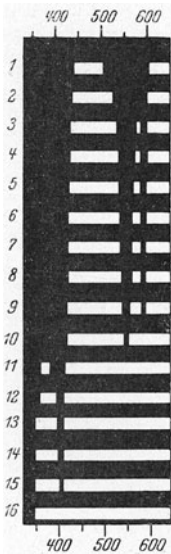


Abb. 4. Die Veränderung des Blutspektrums mit zunehmender Verdünnung.

**3. Der Einfluß von Konzentration und Schichtdicke; der Begriff der Grenzverdünnung.** Bei gleichbleibender Schichtdicke ändert sich das Absorptionsspektrum einer Lösung mit abnehmender Konzentration je nach der Verteilung der Absorption im Spektrum in verschiedener Weise. Liegt die Absorption an einem Ende des Spektrums oder an beiden, so rückt der Beginn des Absorptionsfeldes, der übrigens meist schwer festzulegen ist, mit abnehmender Konzentration mehr und mehr nach dem Rande des Spektrums, und bei schwachen Lösungen ist die Absorption überhaupt nur noch mit Hilfe eines Vergleichsspektrums zu erkennen (vgl. Ziff. 5). Es kommt aber vor, daß im Bereiche des bei starken Lösungen beobachteten Absorptionsfeldes bei zunehmender Verdünnung eine Absorptionsbande auftritt, die vorher nicht zu vermuten war; so war die Bande bei  $\lambda = 414 \mu\mu$  im Blutspektrum jahrzehntelang der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen, bis sie durch L. LEWIN, A. MIETHE und E. STENGER 1907 in sehr verdünnten Lösungen entdeckt wurde.

Die schematische Darstellung der Veränderung eines Absorptionsspektrums mit zunehmender Verdünnung in Abb. 4 ist aus einer außerordentlich lehrreichen Serie von Blutspektren abgeleitet, die O. SCHUMM<sup>1)</sup> mit einem Gitterspektrographen aufgenommen hat. Die Bande im ersten und zweiten Spektrum ist zu breit, als daß man

<sup>1)</sup> O. SCHUMM, Abderhaldens Handb. der biologischen Arbeitsmethoden.

sie messen dürfte; in Bild 3 ist rechts von der ersten eine zweite schmale Bande erstmalig zu sehen, die gegen weitere Verdünnung der Blutlösung recht unempfindlich ist und sich bis zu Bild 9 hindurchzieht; erst in Bild 9 und 10 ist die erste Bande für die Messung schmal genug; sie verschwindet bei fortschreitender Verdünnung. Von Bild 11 an beginnt die obenerwähnte erst so spät entdeckte Bande bei  $\lambda = 414 \mu\mu$ , die auf ihrem violetten Grunde mit dem Auge schwer zu sehen ist, um so leichter aber auf der Platte erscheint, wenn man nur die Verdünnung weit genug getrieben hat. Sie ist selbst in einer 1000mal verdünnten Blutlösung (Bild 15) noch gut nachzuweisen. Wie das Beispiel dieser violetten Blutbande beweist, muß man mit der Verdünnung so weit gehen, daß das ganze Spektrum, auch an seinen Rändern, anscheinend ungeschwächt erscheint, was mit Sicherheit nur durch ein Vergleichsspektrum erkannt werden kann. Auf der Tafel der Blutspektren läßt sich aus dem Verhalten der mittleren der drei Blutbanden noch ein wichtiger Begriff, den J. FORMÁNEK in die Spektroskopie eingeführt hat, ableiten. FORMÁNEK schreibt vor, die Lage einer Absorptionsbande erst dann durch Messung zu bestimmen, wenn man bei noch weitergetriebener Verdünnung Gefahr läuft, die Bande unsichtbar zu machen; man soll also mit der Verdünnung bis an die Grenze der Sichtbarkeit der Bande gehen, ehe man die Bande mißt. Diese Verdünnung nennt FORMÁNEK die Grenzverdünnung. Erst durch Befolgung dieser Regel kann man die Lage einer Bande genau ermitteln und wird vor dem Fehler bewahrt, die Unsymmetrie einer Bande nicht zu erkennen. SCHUMM und FORMÁNEK berichten von Banden, die erst kurz vor ihrem Verschwinden ihren Charakter als Doppelbanden enthüllen und dadurch für die spektroskopische Diagnose besonders wertvoll sind. Als Einstellmarke kann im Spektroskop sowohl das Andreaskreuz wie ein einfacher senkrechter Strich dienen; der letztere hat sogar bei sehr verwaschenen Banden seine Vorzüge.

**4. Einfluß der Schichtdicke. Absorptionsgefäße.** Dieselbe Folge von Spektren einer und derselben Probe, die in Abb. 4 durch wechselnde Verdünnung erzielt worden ist, kann man auch durch den Wechsel der Schichtdicke erreichen. Dieses Verfahren empfiehlt sich sogar, wenn man nicht sicher ist, ob die Lösung das Verdünnen verträgt, ohne chemische Umsetzungen zu erleiden, mit anderen Worten: ob die Lösung das BEERSche Gesetz befolgt (vgl. Abschnitt Kolorimetrie, Bd. XIX). Das bequemste Hilfsmittel, um den Verlauf der Veränderung des Absorptionsspektrums in seiner Abhängigkeit von der Schichtdicke zu überblicken, ist das BALYSche Gefäß (Abb. 5), das aus

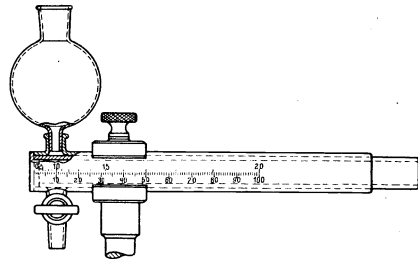


Abb. 5. BALYSches Absorptionsgefäß.

zwei gut ineinanderpassend geschliffenen Glasrohren besteht, die an je einem Ende mit einem angekitteten Fenster verschlossen sind; kittfreie Formen sind im Entstehen. Die Doppelteilung gestattet, die Dicke der jeweils zwischen den Fenstern eingeschlossenen Flüssigkeitsschicht in Millimetern oder den Logarithmus der Schichtdicke abzulesen oder nach Wunsch einzustellen. Zehntelmillimeter lassen sich schätzen; es gibt auch Formen (Verfertiger Carl Zeiss, Jena), bei denen die Schichtdicke auf 0,01 mm genau mikrometrisch ermittelt wird, und andere, die zur Temperierung eingerichtet sind. Sogar heizbare Balygefäße, mit senkrechter Rohrachse sind in Gebrauch gekommen, und zwar zur Untersuchung von Schmelzflüssen (K. SCHAEFER). Da Kitt leicht Anlaß zu Verdruß gibt, haben die kittfreien Küvetten wachsende Be-

deutung, die von G. SCHEIBE zuerst angegeben worden sind (Verfertiger Carl Zeiss, Jena). Eine solche Küvette besteht aus drei Teilen, die in einer mechanischen Fassung durch Federdruck wasser-, alkohol- und ätherdicht zusammengehalten werden, nämlich aus zwei (Quarz-) Fenstern und einem zylindrischen Glasring mit gut polierten Ringflächen. Die Schichtdicke ist gleich der Dicke der Ringe, die auf 0,01 mm genau gemessen und in jedem Ring eingraviert wird; die Dicken eines Satzes von 21 Ringen werden logarithmisch abgestuft. Der SCHEIBESCHE Küvettenatz wird meist in Verbindung mit dem HÜFNERSCHEN Prisma (s. unten) benutzt.

**5. Das Vergleichsspektrum.** Beleuchtet man die eine Hälfte des Spaltes eines Spektroskops mit dem durch eine Lösung *A* gegangenen Lichte, die andere mit dem aus der Lösung *B* kommenden, so sieht man im Spektroskope beide Spektren übereinander, und die gleichfarbigen Bezirke der Spektren berühren sich in einer mehr oder weniger schmalen Trennungslinie. So ist es, auch ohne Messung, leicht, durch den bloßen Anblick zu entscheiden, ob die Absorption der Lösungen *A* und *B* in allen Teilen des Spektrums gleich ist oder nicht. Das Vergleichsspektrum ist so ein bequemes und bei sorgfältiger Wahl der Verdünnungen recht genaues Hilfsmittel zur Identifizierung und Reinheitsprüfung. Dies ist aber nicht der einzige Nutzen des Vergleichsspektrums. Wie oben erwähnt, muß es auch bei der Entscheidung der Frage herangezogen werden, ob mit der Verdünnung diejenige Grenze erreicht worden ist, bei der selbst an den Rändern des Spektrums keine Absorption mehr erkennbar ist. In gleicher Weise dient ein Vergleichsspektrum dazu, vermutete sehr schwache Absorptionsbanden als vorhanden oder als eingebildet zu erklären. Allerdings spielt bei so schwierigen Objekten die Breite des Trennungstreifens im Gesichtsfelde eine wichtige Rolle, ebenso wie bei der Durchmusterung von Spektrumplatten, auf denen an der Grenze zwischen dem Spektrum der Probe und dem Vergleichsspektrum mit der

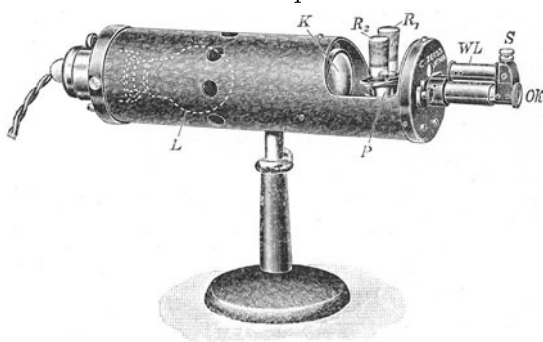


Abb. 6. Handspektroskop mit Reagenzglaskondensor.

Lupe oder dem Meßmikroskop die Schwärzung der beiden Halbspektren verglichen wird. Von den bisher verbreiteten Formen der Vergleichsprismen (90°- oder 60°-Reflexionsprismen) kommt man daher immer mehr ab und wendet sich dem HÜFNERSCHEN Rhombus zu, der von K. BÜRKER zuerst für die Vergleichung von Blutspektren dem Handspektroskop angefügt worden ist. Da der Chemiker sich von dem vom Physiker wegen seiner Zylinderwirkung verpönten

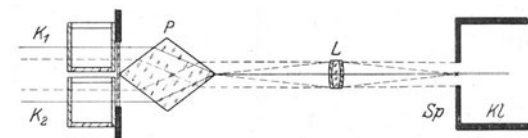


Abb. 7. HÜFNERSCHES Prisma mit Küvettenhalter und Kondensor.

Reagenzglas nicht trennen kann, das ihm wegen seiner Handlichkeit beim Hinzufügen eines Reagens oder beim erforderlichen Umschütteln oder Erhitzen der Probe unentbehrlich ist, hat Verf. zwei Reagenzgläser mit dem HÜFNERSCHEN Prisma sozusagen optisch verbunden durch hohlzylindrische Einschliffe in den Prismenkörper. Der Vorzug des HÜFNERSCHEN Prismas mit seiner unvergleichlich

schmalen Trennungslinie der beiden Spektren ist nun mit der Bequemlichkeit vereinigt, die einmal dem Chemiker das Reagenzglas bietet. Abb. 6 zeigt ein Hand-

spektroskop mit Reagenzglaskondensator mit einer Lampe auf einem Stativ zu einem Ganzen vereinigt. Das Hufnerprisma abnehmbar oder wegklappbar zu gestalten, wäre wegen der leichten Verletzbarkeit der scharfen Kante nicht empfehlenswert. Aus diesem Grunde wurde schon früher das abnehmbare Hufnerprisma mit Küvettenhalter und Kondensator (Abb. 7) so eingerichtet, daß die scharfe Kante geschützt in einem Rohre liegt und durch einen Kondensator auf dem Spalte des Spektroskops oder des Spektrographen abgebildet wird. An die Scheibe können die Halter für zwei SCHEIBESCHE Küvetten angehängt werden. Diese Vereinigung von Küvetten, Hufnerprisma aus Quarz und achromatischen Kondensator hat sich bei spektrophotometrischen Untersuchungen vielfach bewährt.

#### 6. Das spektrophotometrische Verfahren mit Hilfe der Spektrographie.

Denkt man sich die in Abb. 4 gegebene schematische Darstellung der Höhe nach zusammengedrückt, bis sie nur den Raum eines Quadrates einnimmt, was durch Weglassung der Abstände zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Spektren und durch Verringerung der Spaltlänge geschehen kann, so läßt sich, wenn man jeden Rand einer Absorptionsbande als Punkt darstellt, durch die Verbindung aller Punkte eine Kurve ziehen. Deren Verlauf kennzeichnet den Zusammenhang zwischen Konzentration (oder Schichtdicke) und Absorption. Begrenzt man diese Darstellung oben und unten durch die Wellenlängenteilung, die bei neueren Spektrographen auf die Schichtseite jeder Platte aufkopiert werden kann, so erhöht man noch die Anschaulichkeit des Diagramms. Eine solche graphische Darstellung des Absorptionsverlaufs bedeutet gegenüber den älteren günstigstenfalls tabellenmäßigen Beschreibungen der Absorption einen großen Fortschritt und galt lange Zeit als das Endziel von Studien über die Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet. Es haften jedoch diesem Verfahren folgende Mängel an. In der Linienführung solcher Kurven, die ja auf eine große Zahl rein subjektiver Schätzungen der Stellen beginnender Absorption beruhen, liegt eine gewisse Willkür; ferner wird, wenn man nicht vorher mit großer Sorgfalt sich über die spektrale Empfindlichkeit der Platten unterrichtet hat, den Anfänger ein Plattenminimum leicht zur Feststellung einer verschwommenen Absorptionsbande verführen. Schließlich wird vorausgesetzt, daß die Lichtquelle während der Dauer der Aufnahme der Serie von 20 bis 25 Spektren ihre Leuchtkraft gleichmäßig beibehält. Die bisher besprochene Art der Gewinnung von Absorptionskurven kann daher als eine quantitative Methode nicht bezeichnet werden. Dies ist die Absorptionsspektroskopie erst durch die Hinzunahme spektrophotometrischer Hilfsapparate geworden, die man vor dem freigelegten Spalte des Kollimators anbringt, um aus dem Spektrographen ein photographisches Spektrophotometer zu machen. Das Arbeiten nach dem spektrophotometrischen Verfahren ist nicht zeitraubender als das bisher besprochene; es liefert Serien von Spektren, die sich auf den ersten Blick von den bisher besprochenen dadurch unterscheiden, daß jedes Spektrum aus zwei Hälften besteht, die im allgemeinen verschieden stark geschwärzt sind. Die eine Hälfte, in der z. B. deutlich eine Absorptionsbande zu erkennen sei, rührt von dem Strahlenbüschel her, das durch die zu prüfende Lösung gegangen ist, die andere durch das Lösungsmittel hindurch beleuchtete Hälfte von einem von derselben Lichtquelle kommenden Strahlenbüschel, das auf physikalischem Wege auf einen genau bekannten Bruchteil seiner Helligkeit geschwächt ist, z. B. auf ein Zehntel. Durch geeignete Prismen läßt es sich erreichen, daß diese beiden Büschel in der Ebene des Kollimatorspalts in einer scharfen Trennungslinie sich berühren, die bei guter Fokussierung in gleicher Schärfe auf der Platte erscheint und das ganze Spektrum durchzieht. Sie ist überall da leicht mit der Lupe zu sehen, wo die beiden Hälften des Spektrums verschieden stark geschwärzt sind, verschwindet aber vollständig an den

wenigen Stellen, wo die Schwärzung beider Hälften genau gleich ist. So protokolliert sich augenfällig jede Stelle im Spektrum, an der die Schwächung des Lichts durch Absorption in der Lösung gleich der bekannten, durch die Photometereinrichtung erzeugten Schwächung ist. Diese auf eine oder zwei benachbarte Linien des Bogen- oder Funkenspektrums der benutzten Lichtquelle beschränkten, also scharf definierten Stellen werden in jeder Zeile aufgesucht und durch Punkte bezeichnet, sie ergeben verbunden eine Kurve, der keine Willkür mehr anhaftet; man erhält also ein zahlenmäßiges Bild von dem Verlaufe der Absorption im sichtbaren oder ultravioletten Spektrum, das nur in einer Hinsicht eine zufällige Eigenschaft hat, in dem im obigen Beispiele mit 10% angenommenen Schwächungsfaktor, andere gebräuchliche Schwächungsfaktoren sind 5% und 20%.

**7. Die Kurve des molaren BUNSENSCHEN Extinktionskoeffizienten.** Für Lösungen ist der molare Extinktionskoeffizient in folgender Weise definiert. Bezeichnet man mit  $J_0$  die Intensität des in die Lösung eintretenden, mit  $J$  die des aus ihr austretenden Lichts, ferner mit  $d$  die Dicke der durchstrahlten Schicht, gemessen in Zentimetern, und mit  $c$  die Konzentration der Lösung in Mol pro Liter, so ist in der Gleichung

$$A = \left(\frac{J}{J_0}\right) = 10^{\varepsilon cd} \quad (1)$$

$\varepsilon$  der molare Extinktionskoeffizient. Es ergibt sich aus (1)

$$\log\left(\frac{J}{J_0}\right) = \log A = \varepsilon \cdot c d, \quad (2)$$

$$\log(\log A) = \log \varepsilon + \log(c \cdot d)$$

$$-\log \varepsilon = \log(c \cdot d) - \log(\log A). \quad (3)$$

Für den Wert  $J:J_0 = A = 0,1$  schreibt sich Gleichung (3)

$$-\log \varepsilon = \log(c \cdot d). \quad (4)$$

Hält man bei den Serienaufnahmen die Konzentration  $c$  konstant und variiert nur  $d$ , so ergibt sich für jeden Wert von  $d$  ein besonderer Wert von  $\varepsilon$ . Man trägt nun in ein Koordinatennetz als Ordinaten die Werte  $-\log \varepsilon$  und als Abszissen diejenigen Wellenlängen in  $\mu\mu$  ein, für die bei der Durchmusterung eines Doppelspektrums die Gleichheit der Schwärzung festgestellt wurde. In diesem Diagramm liegen also auf einer Horizontalen die zu einer bestimmten Schichtdicke gehörigen Punkte gleicher Schwärzung; jeder neue Wert der Schichtdicke liefert eine weitere horizontale Punktreihe. So ergeben die 20 oder mehr Aufnahmen, die mit ebensoviel Schichtdicken angefertigt werden, ebensoviel Schnitte mit der gesuchten Kurve, die aus den Schnittpunkten mühelos zusammengesetzt wird. Eine algebraische Überlegung lehrt, daß ein neuer Wert des Schwächungsfaktors  $A$ , also eine neue Serie von Doppelspektren, eine der ersten Kurve gleiche liefert, die nur für ein größeres  $A$  nach unten und für ein kleineres nach oben parallel verschoben ist. Die drei Kurven einer Gruppe von drei Serien von Doppelspektren kontrollieren sich also selbst, da sie, wenn sie fehlerfrei sind, durch Verschieben zur Deckung zu bringen sein müssen. Der mit Gleichung (1) gegebenen Definition zufolge entspricht einer starken Absorption ein kleiner Wert von  $A = J:J_0$  und bei gegebener Konzentration  $c$  und Schichtdicke  $d$  ein kleiner Wert des Extinktionskoeffizienten. Liegt also der Spektralbezirk, in dem die Absorption festgestellt wird, in einer Gegend der Kurve, die kleinen Werten von  $\varepsilon$  entspricht, so liegt starke Absorption vor und umgekehrt. So hat die ganze Methode der photographischen Spektrophotometrie, die bisher das sichtbare und das ultraviolette Strahlengebiet umfaßt, ein Maß von innerer Sicherheit aufzuweisen, das ihr die Anerkennung als quantitative Methode verschafft hat.

Eine Übersicht über die fünf Arten der photometrischen Schwächung der Beleuchtungsstärke auf der einen Spaltheilfte, nämlich ein Paar NIKOLScher Prismen, blanke oder mattgeschliffene Platten aus durchsichtigem Material, Verfügung über die Abstände zweier Lichtquellen von den Spaltheilften, Lichtschwächung durch den rotierenden Sektor und schließlich Lichtschwächung durch einen Raster gab Verf. in seinen „Optischen Messungen“<sup>1)</sup> zugleich mit einem Überblick über die Lehrbücher und sonstigen zusammenfassenden Darstellungen der Spektrophotometrie, worauf wegen der Fülle dieses Stoffes hier nur verwiesen werden kann. Die Anwendung der Spektrophotometer für sichtbares Licht findet sich in Kap. 21, Bd. XIX dieses Handbuches.

### β) Anwendungen der Analyse der Absorptionsspektren.

**8. Blutlösungen.** Das Absorptionsspektrum verdünnten Blutes erregte schon frühzeitig das Interesse der Physiker und der Mediziner; dieses wuchs, als man die Veränderlichkeit der Blutspektren auf chemische Reaktionen zurückzuführen vermochte. Der Kliniker benutzt nun umgekehrt die Beobachtung der Blutspektren, um daraus seine Schlüsse über das Alter einer Blutprobe oder deren Herkunft und ihre Schicksale zu ziehen, d. h. er treibt klinische Spektralanalyse. Da die Darstellung und spektroskopische Beurteilung der wichtigsten Blutfarbstoffe auch für den Physiker eine Reihe von Musterbeispielen für spektroskopische Reaktionen bildet, sei hier ein kurzer Lehrgang skizziert.

Im Gegensatz zum Physiker, der seine Orientierung im Spektrum nur auf die Wellenlängenteilung gründet, beziehen die Mediziner noch vielfach ihre Angaben auf die FRAUNHOFERSchen Linien des Sonnenspektrums; auf das Unzweckmäßige dieser Bezeichnungsweise, die z. B. bei allen Beobachtungen mit künstlichem Lichte versagt, sei auch hier hingewiesen. — Unverdünntes Blut liefert ein Spektrum, das wegen seiner breiten Absorptionsfelder nicht zur spektroskopischen Untersuchung geeignet ist. Fügt man Wasser hinzu, so hellt das Spektrum sich bis zu  $\lambda = 590 \mu\mu$  auf, dann erscheint Licht bei  $\lambda = 500 \mu\mu$  und weiterhin bis zum Violett; es bleiben schließlich nur zwei Banden, bei  $\lambda = 587 \mu\mu$  und  $542 \mu\mu$ , die Streifen des Oxyhämoglobins. Setzt man dieser verdünnten Blutlösung jetzt ein Reduktionsmittel zu, etwa gelbes Ammonsulfid, so färbt die Lösung sich dunkler, und an Stelle der beiden erstgenannten Streifen tritt ein einziger neuer bei  $\lambda = 555 \mu\mu$ , der Streifen des Hämoglobins. Diese Spektralreaktion kann man durch Schütteln mit der Luft, also Oxydation, wieder rückgängig machen. Leitet man dagegen in eine verdünnte Blutlösung, die die Oxyhämoglobinstreifen zeigt, Kohlenoxyd-, am bequemsten in Gestalt von Leuchtgas, so rücken beide Streifen nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums, der eine auf  $\lambda = 572$ , der andere auf  $\lambda = 538 \mu\mu$ , die Werte der Absorptionsbanden des Kohlenoxydhämoglobins, deren Beobachtung den bequemsten Nachweis der Leuchtgasvergiftung liefert, also von gerichtlicher Bedeutung ist. Verdünnt man Blut nur so weit, daß die Oxyhämoglobinstreifen eben getrennt erscheinen, und fügt einige Tropfen einer konzentrierten, frisch hergestellten Ferrizyankaliumlösung hinzu, so entsteht eine bräunliche Lösung von Methämoglobin mit einem Streifen bei  $\lambda = 634 \mu\mu$ ; es läßt sich durch Schwefelammonium in Hämoglobin und dann durch Schütteln in Oxyhämoglobin verwandeln. Fügt man zu einer kleinen Blutmenge im Reagenzglas etwa die vierfache Menge Wasser und etwas Natronlauge und erhitzt zum Kochen, so entsteht alkalisches Hämatin (Streifen bei  $\lambda = 582$  und  $547 \mu\mu$ ). Nun gieße man einen Teil der abgekühlten

<sup>1)</sup> Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners S. 23–37. Leipzig: Th. Steinkopff 1925.

Lösung in ein anderes Gefäß und reduziere mit Schwefelammonium, dabei verwandelt das Hämatin sich in Hämochromogen, dessen Streifen bei  $\lambda = 559$  und  $529 \mu\mu$  liegen. Um schließlich das Hämatorporphyrinspektrum darzustellen, bringt man in ein Reagenzglas etwa 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und fügt tropfenweise und unter Umschütteln Blut hinzu, bis eine weinrote Färbung entsteht. Die so gewonnene Hämatorporphyrinlösung hat ihre Streifen bei  $\lambda = 603$  und  $555 \mu\mu$ . Aus der Beschreibung der Darstellung der Blutfarbstoffe geht hervor, daß eine Wellenlängenteilung am Spektroskope unentbehrlich und eine Vorrichtung zum Vergleiche zweier Spektre sehr erwünscht ist; man versteht außerdem die obenerwähnte Vorliebe des Chemikers und des Mediziners für Reagenzgläser.

**9. Farbstoffe.** Die spektroskopische Untersuchung von Farbstoffen in Lösungsmitteln sehr verschiedener Art erfordert die gleichen Behandlungsweisen wie die oben als Beispiel dargestellte der Blutfarbstoffe; es werden durch Zusätze oder durch Erhitzen Reaktionen erzeugt, die eine Vertiefung oder einen Umschlag der Farbe hervorrufen. Die Spektre werden vielfach nur durch den Vergleich mit einem unbehandelten Teile der Ausgangslösung beurteilt; das Verständnis für den Wert der Protokollierung der Wellenlängen wächst in chemischen Kreisen nur langsam.

**10. Spektroskopische Reaktionen mit Alkannatinktur** sind von J. FORMÁNEK zu einem kunstvollen und leistungsfähigen Systeme der Spektralanalyse im Laufe jahrzehntelanger Forschungsarbeit ausgebaut worden<sup>1)</sup>.

**11. Die Spektrophotometrie im Dienste der Erforschung der Konstitution chemischer Verbindungen<sup>2)</sup>.** Die Kurven des molaren Extinktionskoeffizienten oder ähnliche Kurven, bei denen an die Stelle der Wellenlängen deren reziproke Werte, die Schwingungszahlen, als Abszissen dienen, liefern dem Chemiker ein wertvolles Hilfsmittel zur Beurteilung der Konstitution anorganischer und organischer Verbindungen. Haben z. B. die Kurven zweier Stoffe die gleiche Form, sind aber horizontal, d. h. parallel der  $\lambda$ -Achse gegeneinander verschoben, dann darf man annehmen, daß die Struktur beider Stoffe im wesentlichen dieselbe ist. Ferner benutzt man die Methode, um zu ermitteln, ob zwei Stoffe chemisch aufeinander reagieren; man nimmt einmal eine Kurve auf, wenn beide Stoffe in Absorptionsgefäßen hintereinandergeschaltet sind, und dann die Kurve der Mischung beider Stoffe auf; es hat nur dann keine Reaktion zwischen den beiden Stoffen stattgefunden, wenn die Kurven identisch sind. Die Durchmusterung zahlreicher Verbindungen enthüllt dem Chemiker eine Reihe von bemerkenswerten Gesetzmäßigkeiten. So haben z. B. V. HENRI und J. BIELECKI die Absorptionskurven von Alkoholen, Säuren, Estern, Aldehyden, Ketonen usw. konstruiert und miteinander verglichen, um gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen der Atomgruppierung und der Kurvenform zu finden, Arbeiten, die zu überraschenden Erfolgen führten. In derselben Richtung waren, um nur einige Namen zu nennen, A. HANTZSCH, K. SCHAEFER, J. LIFSCHITZ, H. KAUFFMANN, H. LEY u. a. tätig. Die systematischen Darstellungen dieses jungen Zweigs der Konstitutionsforschung durch F. HENRICH<sup>3)</sup> sowie S. SMILES und R. O. HERZOG<sup>4)</sup> erfordern über je 100 Druckseiten; daher kann hier auf die dem Physiker wenig bekannten vom Chemiker geernteten Früchte der Spektralanalyse nur verwiesen werden.

<sup>1)</sup> Vgl. J. FORMÁNEK u. E. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis künstl. org. Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. 3 Bde. Berlin: Julius Springer.

<sup>2)</sup> Über den heutigen Stand der Spektrophotometrie vgl. den zusammenfassenden Bericht des O. S. A. Progress Committee in Journ. Opt. Soc. of Amer. Bd. 10, S. 169—242. 1925.

<sup>3)</sup> F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie. 6. Aufl. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn.

<sup>4)</sup> S. SMILES u. R. O. HERZOG, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Dresden: Th. Steinkopff 1914.



## b) Emissionsspektroskopie.

Die Anwendung der Beobachtung und Durchmusterung von sichtbaren und ultravioletten Emissionsspektren der Elemente, Legierungen und Verbindungen setzt voraus, daß eine große Fülle spektroskopischer Tatsachen als fester Grundstock der Spektralanalyse vorhanden ist. Dieses Fundament ist in der Tat durch den Fleiß zweier Generationen von Physikern, die sich dabei oft durch die Mitarbeit von Chemikern gegen den Vorwurf nicht zuverlässig reiner Präparate gesichert haben, begründet worden. Es liegt einmal in der mannigfaltig ausgestatteten spektroskopischen Methodik und dann in Form von Tabellenwerken der Emissionslinien der Elemente vor, die das reichste Zahlenmaterial umfassen, das in einem einzigen Zweige der Physik gesammelt, gesichtet und zum Teil gedeutet worden ist. Der Spektralanalytiker muß daher sowohl über eine vielgestaltige Technik wie über einen gewissen Schatz bibliographischer Hilfsmittel verfügen, der allerdings gerade für das anziehendste Feld der Spektralanalyse, die „quantitative Spektralanalyse“, sich auf zwei mäßig ausgedehnte Tabellen beschränkt.

### α) Die Lichtquellen und die Verteilung der Proben auf diese.

**12. Flammen.** Die Bunsenflamme ist die älteste Lichtquelle zur Verdampfung von Proben für die Spektralanalyse und wird heute vielfach benutzt. Kleine Proben werden mit einer glühenden Boraxperle an einer Schlinge von Platindraht aufgenommen. Diese wird dann an einem Halter so befestigt, daß die Perle nahe an die heißeste Stelle, den blauen Kern der Flamme kommt. Die Untersuchung so kleiner Mengen unbekannter Proben mißlingt vielfach beim ersten Male, da die flüchtigsten, zuerst erscheinenden Bestandteile oft ihre Linien nicht lange genug zeigen, bis sie gemessen und notiert werden können, und da lichtschwache Linien dem durch besonders helle geblendeten Auge des Beobachters leicht entgehen. Daher empfehlen sich Vorrichtungen zur Flammenfärbung mehr, in die man einen größeren Vorrat der Probe füllen kann, die also dann die Flamme länger leuchten lassen. Solche Vorrichtungen sind Drahtnetze und Schiffchen aus Platinblech mit Haltern an besonderen Stativen. Auch die modernen Brenner wie der Meker- und der Teklubrenner sind im Dienste der Spektroskopie. Dagegen werden die Gebläselampen, wie z. B. die Schweiß- und Schneidbrenner mit Azetylen-Sauerstoffgebläse oder der Knallgasflamme bisher nur von den Forschern, aber nicht von der großen Masse der Spektroskopiker benutzt, wohl weil noch niemand sich bemüht hat, ein zweckmäßiges Gestell zur Lagerung der tausendweise hergestellten und eine außerordentlich heiße Flamme liefernden Brenner bekannt zu machen. Die spitze schmale Form der Gebläseflamme ist, wenn sie mit dem vertikalen Spalte eines größeren Spektroskops oder eines in einem Stativ befestigten Handspektroskops in einer Ebene steht, wie geschaffen dafür, durch eine Kondensorlinse auf dem Spalte als schmaler Lichtstreifen abgebildet zu werden; die Lichtausbeute ist also bei dieser bisher zu selten benutzten Lichtquelle ausgezeichnet. Als Träger für die zu verdampfende Probe empfiehlt sich ein Ring oder Halbring aus feuerfestem Material. Schließlich sei noch auf die vielseitig durchgearbeitete Konstruktion des Beckmannbrenners (Verfertiger Firma Fritz Köhler, Leipzig) hingewiesen, bei dem die gelöste Substanz in einen Wasserstoffentwickler gegeben wird; die Wasserstoffbläschen reißen die Lösung mit in den Gas- und Luftstrom eines Bunsenbrenners.

Zur spektroskopischen Untersuchung in einer der genannten Flammen eignen sich vor allem leicht flüchtige Salze und leicht verdampfende Metalle, die in genügend großen Mengen zur Verfügung stehen.

**13. Vakuumröhren** (nach GEISSLER, HITTORF, PLÜCKER usf.). Hochgespannter Wechselstrom versetzt verdünnte Gase in einen Leuchtzustand, der schon als solcher den Physiker vielfach beschäftigt hat, der uns hier aber nur als Mittel dazu dient, die spektroskopischen Eigenschaften der leuchtenden Gase und Metaldämpfe der Analyse dienstbar zu machen. Ohne auf die Schichtungen an den Elektroden zu achten, benutzt man von passend geformten „Spektralröhren“ nur den hellsten kapillaren Teil, stellt diesen senkrecht und bildet ihn mit einem Kondensator auf dem Spalte ab. Wer sich der Spektroskopie der Gase und Dämpfe zuwendet<sup>1)</sup>, wird sich mit der Kunst des Glasblasens vertraut machen und sich mit einer Luftpumpe ausrüsten; an leistungsfähigen Konstruktionen ist ja jetzt kein Mangel mehr. Gefüllte Geißleröhren sind in zweckmäßigen Formen in großer Auswahl im Handel<sup>2)</sup>; sie dienen zur Erzeugung von Vergleichsspektren. Da die Wellenlängen der Spektrallinien der Gase gut bekannt sind, werden sie zum Eichen von Wellenlängenteilungen und Mikrometerschrauben sowie auf Spektrogrammen als wertvolle Marken für die Interpolation fremder Spektrallinien benutzt. Dem Physiker leisten sie außerdem in der Refraktometrie und bei Interferenzmeßapparaten zu Längen- und Ausdehnungsmessungen gute Dienste.

**14. Der elektrische Lichtbogen.** Die hohe Temperatur im Lichtbogen und die bequeme Bedienung der kleinen Projektionsbogenlampen (4 bis 6 Amp.), die man sich selbst herstellen kann, machen die Bogenlampe zu einer der wichtigsten Lichtquellen der Spektroskopie. Viele schwerverdampfbare Elemente konnte man nur im Bogen verflüchtigen, um sie zu zwingen, dem Forscher ihre spektroskopische Natur zu enthüllen. Metalle werden, soweit sie nicht zu leicht abschmelzen, in Drahtform (2 bis 6 mm) unmittelbar als Elektroden verwendet, natürlich paßt man Spannung und Stromstärke den einzelnen Metallen an. Da der Flammenbogen (nicht der Krater), auf dem Spalte abgebildet werden soll, bemüht man sich, einen richtigen, seine Stelle nicht wechselnden Bogen zu erhalten, was oft viel Geduld erfordert. Kleine Mengen einer Probe, etwa Pulver, Feilspäne, Bröckchen eines Minerals oder Gesteins, werden in eine Vertiefung gebracht, die in das obere Ende der unteren Kohlelektrode eingesenkt ist; die obere Elektrode besteht dann ebenfalls aus Kohle. Leichtflüchtige Proben, wie Salze, werden in eine Bohrung eingedrückt, die die ganze untere Kohle oder beide durchzieht. In ähnlicher Weise hilft man sich mit Lösungen. So kann man durch langandauernde Flammenfärbungen mit Hilfe der Photographie des Spektrums, die ja zur Summierung schwacher Lichteindrücke befähigt ist, auch die lichtschwächsten Linien auf die Platte bannen. Der Bogen eignet sich also für alle Arten von festen und flüssigen Proben, nur nicht für Gase.

**15. Die Funkenstrecke.** Wenn man sich die langen, dünnen Funken vorstellt, die auf immer wechselnden Wegen von einer Elektrode eines Induktoriums zur anderen überspringen, sollte man meinen, der Funke eigne sich als Lichtquelle für spektroskopische Studien ebenso schlecht wie der Blitz, und doch stellt eine passend eingerichtete und zweckmäßig mit Strom und mit der Probe gespeiste Funkenstrecke eine der wichtigsten spektroskopischen Lichtquellen dar, für die Spektralanalyse nach DE GRAMONT und HARTLEY sogar die wichtigste. Zu dem Zwecke wird der Funke verkürzt (auf 2 bis 3 mm), verstärkt und, zur Erzielung gleichmäßiger Lichtstärke normalisiert; so wird die von Natur unbändige Leuchterscheinung zu einer Lichtquelle gestaltet, die zur Herstellung vergleichbarer Spektralaufnahmen geeignet ist. Zur Verstärkung des Funkens

<sup>1)</sup> Man lese die ausführliche Monographie von H. KONEN: „Das Leuchten der Gase und Dämpfe“. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn 1913.

<sup>2)</sup> Verfertigt z. B. Fa. H. Pressler und R. Götzke, beide in Leipzig.

dient die Kapazität von Leidener Flaschen oder von Platz-sparenden haltbaren Minosplattenverdichtern<sup>1)</sup>, zur Beseitigung der oft störenden Luftlinien die Selbstinduktion einer kleinen Spule. Genauere Angaben hierüber finden sich unter Abschnitt  $\gamma$ , 20.

### $\beta$ ) Qualitative Analyse von Emissionsspektren.

**16. Die Aufgabe der qualitativen Spektralanalyse.** Die jahrzehntelang einzige Aufgabe der Analyse von Emissionsspektren war, gesuchte Stoffe als vorhanden oder als abwesend nachzuweisen, also eine reine qualitative Feststellung; zur anfangs allein üblichen Betrachtung der Spektren in einem Spektroskop trat später ergänzend die Photographie der Spektren, wodurch der Meßbereich sich auf das Gebiet der ultravioletten Strahlen mit ausdehnte und zwar bis zur Wellenlänge rund  $210 \mu\mu$ . Seit man, wohl nach J. DUCLAUX und P. JEANTET<sup>2)</sup>, die Empfindlichkeit der photographischen Platte durch Überziehen mit einem Hauch gut fluoreszierender Vaseline bis  $\lambda = 185 \mu\mu$ , also fast bis an die Durchsichtigkeitsgrenze der Luft, ausdehnen kann, erstrecken sich auch die analytischen Untersuchungen bis zu so kurzen Wellenlängen; in dem Bereiche unterhalb  $\lambda = 210 \mu\mu$  werden die Spektren linienarm und ihrer Zahl nach überwiegen die Funkenlinien bei weitem die Bogenlinien. Da die Photographie der Spektren sich immer mehr verbreitet, und da das Arbeiten in linienarmen Spektralbereichen viel angenehmer ist als in linienreichen, werden die kurzwelligen Linien ( $\lambda < 210 \mu\mu$ ) an praktischem Werte noch gewinnen; man darf wohl auch auf eine Bereicherung unserer Kenntnisse in diesem erst seit wenigen Jahren auch dem mit einfacheren Mitteln arbeitenden Spektroskopiker erschlossenen kurzwelligen Bereiche hoffen. Auch die Photographie der ultraroten Strahlen ist durch die Entdeckung neuer Sensibilisatoren erleichtert.

**17. Die Hilfsmittel zur qualitativen Spektralanalyse.** Bei der Suche nach bestimmten Elementen in einer Probe ist, abgesehen von alltäglich wiederkehrenden linienarmen Elementen, wie etwa den Alkalien, ein Vergleichsspektrum das beste Hilfsmittel zur Entscheidung der Frage der Anwesenheit der vermuteten Elemente. Man braucht also, um die beiden Spektren gleichzeitig zu sehen, zwei Lichtquellen, z. B. zwei Bogenlampen, oder zwei Funkenstrecken. Es empfiehlt sich, beide Lichtquellen mit demselben elektrischen Strom zu betreiben, damit beide von allen Stromschwankungen gleichmäßig betroffen werden. Die Ausrichtung derjenigen Lichtquelle, deren Licht durch das Vergleichsprisma in das Spaltrohr gespiegelt wird, erfordert, selbst bei dem Handspektroskop, Überlegung, Sorgfalt und Geduld. Ganz sicher gegen die seitliche Versetzung identischer Linien in den Spektren ist man nur, wenn man vor der eigentlichen Analyse in beiden Lichtquellen das gleiche Element verdampft und sich davon überzeugt, daß die Linien im oberen und unteren Spektrum sich wirklich verlängern. Bei der endgültigen Prüfung des Spektrums der Probe mit dem Auge muß man die Probe in mehrere Portionen teilen, damit man die Beobachtung der Reihe nach auf alle Teile des sichtbaren Spektrums erstrecken kann, insbesondere auf diejenigen, in denen Linien nur kurze Zeit aufflackern. Die Wellenlängenteilung muß vorher parallaxenfrei eingestellt und an Hand der Linien des Vergleichsspektrums berichtigt sein; man kann durch zu grelle Beleuchtung der Teilung sich die Erkennung schwacher Linien erschweren; die Beleuchtung der Teilung muß daher regulierbar sein (durch Abstandsänderung, einen Widerstand oder eine eingefügte Mattscheibe). Erheblich sicherer als die so verbreitete okulare

<sup>1)</sup> Verfertiger Glaswerk Schott & Genossen, Jena.

<sup>2)</sup> J. DUCLAUX u. P. JEANTET, Journ. Phys. et Radium, Bd. 2, S. 156, 1921.

Beobachtung und zur Ausdehnung der Analyse in das ultraviolette Spektralgebiet allein brauchbar ist die Photographie des Spektrums. Der Platte entgeht bei genügend langer Belichtung auch eine schwache Linie nicht; man nimmt daher dieselbe Probe mehrmals mit wachsenden Belichtungszeiten auf und stuft diese geometrisch ab; fängt man bei engem Spalte (0,01 mm auf je 50 cm Brennweite des Kollimators) mit einer Sekunde an, so sind auch die hellsten Linien erträglich schmal. — Die Vergleichsspektren lassen sich auch ohne Vergleichsprisma erzeugen und zwar durch den Gebrauch von Blendschiebern in der Spaltenebene des Kollimators. Stellt man sich vor, der Schieber habe drei Löcher, eines so groß wie die volle Spalthöhe, das zweite für die obere, und das dritte für die untere Spalthälfte, so kann man mit einem so einfachen Schieber dreierlei Spektren erzeugen. Besser noch, als wenn die zu vergleichenden zwei Spektren sich in einer Trennungslinie berühren, oder was wertvoller ist, ein wenig überdecken, ist es, wenn das Probespektrum mitten in zwei Vergleichsspektren eingeschachtelt wird; man gibt zu dem Zwecke dem Schieber ein zentrales Loch, das das mittelste Drittel und zwei weitere, die das obere und das untere Drittel des Spaltes bedecken; dasselbe läßt sich auch durch eine keilförmige Blende erreichen (Abb. 8). Man belichtet so bei ruhender Kassette planmäßig die einzelnen Spaltteile und muß sorgfältig nach dem vorher entworfenen Arbeitsplane die Reihenfolge der Aufnahmen einhalten.



Abb. 8. Keilförmige Spaltblende.

Liegen Proben gänzlich unbekannter Zusammensetzung vor, so braucht man zwei andere Hilfsmittel, nämlich Atlanten von Spektren und Wellenlängentabellen. Außerdem ist dann eine Wellenlängenteilung, die man bei Arbeiten mit Vergleichsspektren allenfalls entbehren kann, sehr erwünscht.

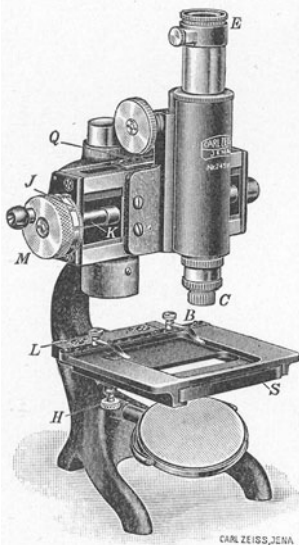


Abb. 9. Das Meßmikroskop für Negative  $9 \times 12$ .

Ein guter Atlas ist nicht nur für den Anfänger eine große Hilfe; er liefert außer dem Ort einer Spektrallinie auch ein Bild von deren Aussehen, Stärke und der Gruppierung von Nachbarlinien, bei längerer spektroskopischer Arbeit prägen sich dem Auge Gruppen zusammengehöriger Linien ein (wie im sichtbaren Spektrum die drei Hg-Linien  $\lambda = 434, 435$  und  $436 \mu\mu$ ), die die Orientierung sehr erleichtern. Die Wellenlängenteilung benutzt man bei genaueren Arbeiten nur als Finderteilung, d. h. zur Identifizierung bekannter Linien, nicht aber zur Ermittlung der Wellenlänge unbekannter Linien. Diese Aufgabe wird durch Interpolation der unbekannteren Linie zwischen drei bekannten gelöst. Zu dem Zwecke mißt man mit der Mikrometerschraube des Fernrohres, oder auf der Platte mit einem Negativ-Meßmikroskop (Abb. 9) die drei Abstände zwischen den vier Linien und kommt, wenn alle Linien nahe genug beieinanderliegen, mit linearer Interpolation aus. Ergibt die Rechnung nicht drei gut übereinstimmende Werte, so greift man zu dem J. HARTMANNschen Dispersionsnetz<sup>1)</sup>. In diesem sind die Abstände der Wellenlängeneinheiten nach dem Gesetze der prismatischen Ablenkung abgestuft, nehmen also mit abnehmender Wellenlänge immer zu (Abb. 10). Trägt man in ein solches Koordinatennetz jedes aus Wellenlänge und Maßzahl (in Hundertstelmillimeter) gebildete

<sup>1)</sup> Verfertiger Fa. Schleicher u. Schüll, Düren (Rhld.); eine Gebrauchsanweisung aus der Feder J. HARTMANNs wird beigegeben.

Wertepaar als Punkt ein, so erhält man in der Regel an Stelle der im gewöhnlichen Millimeterpapier erscheinenden Kurve eine gerade Linie, ungünstigstenfalls aber eine flache Kurve; nach einer empirischen Regel kann man die Kurve durch eine Koordinatenverschiebung in eine fast genaue Gerade umwandeln. Das graphische Interpolieren ist durch das HARTMANNsche Dispersionsnetz sehr bequem gestaltet worden.

Erheblich einfacher als im Prismenspektrum ist die Ermittlung von Wellenlängen im Gitterspektrum erster Ordnung. Da die Abstände der Einheiten der Wellenlängen in diesem nahezu gleichmäßig sind, kann man in allen Teilen des Spektrums linear interpolieren, wenn auch nicht überall mit genau demselben Umrechnungsfaktor.

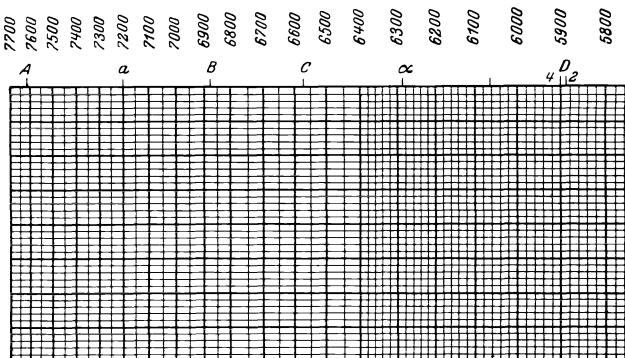


Abb. 10. Das HARTMANNsche Dispersionsnetz.

**18. Die letzten Linien A. DE GRAMONTS zum Nachweise von Spuren oder der Abwesenheit eines Elements.** Durch F. TWYMAN<sup>1)</sup> Wellenlängentabellen zur Spektralanalyse mit ihren sorgfältigen Literaturnachweisen ist auch in Deutschland das Interesse an den „letzten“ oder „empfindlichen“ oder „beständigen“ Linien der Elemente neue geweckt worden. Da diese Linien diejenigen sind, deren Nachweis in der qualitativen Spektralanalyse als Beleg für die Anwesenheit oder das Fehlen eines Elements notwendig und hinreichend ist, sind solche Tabellen für den praktisch tätigen Spektroskopiker wichtiger als alle längeren Tabellen der Spektrallinien der Elemente. Nach den übereinstimmenden tausendfältigen Beobachtungen von A. DE GRAMONT, W. N. HARTLEY, J. H. POLLOK und A. G. G. LEONARD sind die „letzten“ oder „beständigen“ Linien eines Elements diejenigen, die es auch dann noch aussendet, wenn es in der verdampften Probe nur in sehr kleiner Menge (zu 1 % bis 0,001 %) vorhanden ist. Die ganze Lehre der letzten Linien und deren praktische Verwertung beschränkt sich auf die genannten geringen Konzentrationen. Sie trägt aber, da bei der qualitativen Spektralanalyse eines Elements das Suchen nach allen anderen Linien außer den „letzten“ völlig gegenstandslos ist, ungeheuer zur Vereinfachung und hoffentlich zur Verbreitung der Methode bei<sup>2)</sup>.

DE GRAMONT hat seine Untersuchungen über die Abhängigkeit der Linienzahl im Funkenspektrum eines Elements von dessen Konzentration in der Probe im Laufe von 25 Jahren auf 82 Elemente ausgedehnt und seine Ergebnisse schließlich in einer Tabelle zusammengestellt<sup>3)</sup>, die nach den Elementen und seinen drei Spektralapparaten geordnet ist. Für den Spektroskopiker ist eine nach den Wellenlängen der Spektrallinien geordnete Tabelle wertvoller, daher hat F. TWYMAN die DE GRAMONTSchen letzten Linien umgeordnet nach steigenden Wellenlängen,

<sup>1)</sup> F. TWYMAN, Wavelength Tables for Spectrum Analysis. London: Ad. Hilger 1923; die Arbeitsmethoden DE GRAMONTS, N. HARTLEYS usf. sind auf S. 38—67 der Monographie des Verf. „Optische Messungen usf.“ dargestellt.

<sup>2)</sup> Von den letzten Linien machte J. BARDET bereits 1914 in seiner spektrographischen Durchmusterung der Mineralwässer Frankreichs erfolgreichen Gebrauch: Recherches spectrographiques et analytiques des eaux etc. Paris 1914 bei Levé.

<sup>3)</sup> A. DE GRAMONT, C. R. Bd. 171, S. 1106. 1922, Literaturquelle.

F. TWYMANS neubearbeitete Tabelle der letzten Linien A. DE GRAMONTS<sup>1)</sup>.

Wellenlänge	Element	Nächste Linie	Wellenlänge	Element	Nächste Linie
2138,5	Zn	3345,0	2497,7 $u$	B	3451,2
2144,4	Cd	2265,0	2506,9	Si	2516,1
2175,6	Pb	2203,6	2516,1 $u$	Si	2528,5
2203,5	Pb	2614,2	2528,5 $u$	Sb	2598,1
2265,0 $u_1$	Cd	2288,0	2528,5	Si	2881,6
2286,2	Co	2307,9	2530,7	Te	2769,8
2288,0 $u_2$	Cd	2748,6	2534,0	P	2535,6
2288,1	As	2349,8	2535,6 $u$	P	2553,3
2296,8	C	2478,6	2536,5 $u$	Hg	4358,3
2302,9	Ni	2316,1	2553,3 $u$	P	2555,0
2307,9	Co	2311,6	2555,7	P	—
2311,5	Sb	2528,5	2576,1 $u_1$	Mn	2593,7
2311,6	Co	2363,8	2493,7 $u$	Mn	2605,7
2316,0 $u$	Ni	2416,2	2598,1 $u$	Sb	3232,5
2335,3	Ba	3891,8	2605,7	Mn	4030,8
2349,8 $u$	As	2745,0	2614,2	Pb	3639,6
2363,8	Co	2378,6	2651,1	Ge	2651,6
2378,6	Co	2388,9	2651,6	Ge	3039,1
2382,0 $u_1$	Fe	2695,4	2659,4	Pt	2929,8
2383,3 $u_2$	Te	2285,8	2676,0 $u$	Au	2802,2
2385,8 $u_1$	Te	2530,8	2685,4	Cl	—
2388,9 $u_1$	Co	3395,4	2706,5	Sn	2840,0
2395,6 $u_2$	Fe	2739,6	2739,6 $u$	Fe	2749,3
2397,1	W	3215,6	2745,0	As	2780,2
2416,1 $u$	Ni	2437,9	2748,7	Cd	3261,1
2427,9 $u$	Au	2676,0	2749,3 $u$	Fe	2755,7
2437,8	Ag	3280,7	2755,7 $u$	Fe	3565,4
2437,9	Ni	3380,6	2767,9	Tl	3229,8
2478,6 $u$	C	4266,9	2769,7	Te	—
2496,8 $u$	B	2497,7	2780,2 $u$	As	2860,5
2780,5	Bi	2938,3	3289,4	—	3694,2
2795,5 $u_3$	Mg	—	3302,3 $u_2$	Na	3303,0
2802,2	Au	4792,6	3303,0 $u_2$	Na	5890,0
2802,7 $u_2$	Mg	2852,1	3311,1 $u$	Ta	3318,8
2840,0	Sn	2863,3	3318,9	Ta	3406,9
2852,1 $u$	Mg	3832,3	3321,1	Be	3321,4
2852,8	Na	3302,4	3321,4	Be	—
2860,5	As	—	3330,6	Sn	3801,0
2863,3 $u$	Sn	3175,0	3345,0 $u_1$	Zn	4680,1
2881,6 $u$	Si	3905,5	3349,4 $u_1$	Ti	3361,2
2898,0 $u_2$	Bi	—	3358,4	Nb	4059,0
2929,8	Pt	3064,7	3361,2 $u$	Ti	3372,8
2938,3	Bi	2989,0	3372,8 $u$	Ti	4981,8
2963,3	Ta	3311,2	3380,6	Ni	3414,8
2989,0	Bi	3067,7	3383,9 $u_2$	Ag	5209,1
3039,1 $u_1$	Ge	3269,5	3392,0 $u_1$	Zr	3438,2
3064,7	Pt	3268,4	3395,4	Co	3405,1
3067,7 $u_1$	Bi	4722,5	3404,6 $u$	Pd	3421,2
3082,2	Al	3092,7	3405,1 $u$	Co	3453,5
3092,7	Al	3944,0	3406,9	Ta	3631,9
3093,1	V	3102,3	3414,8 $u$	Ni	3515,1
3102,3	V	3110,7	3421,2	Pd	3609,6
3110,7	V	3183,4	3434,9 $u$	Rh	3658,0
3130,4 $u$	Be	3131,1	3436,7	Ru	3499,0
3131,1 $u_1$	Be	3321,1	3437,1	Ir	3513,7
3158,9	Ca	3179,3	3438,2	Zr	3496,2
3175,0	Sn	3262,3	3446,4	K	3447,4
3179,3	Ca	—	3447,4	K	4044,2
3183,4	V	3184,0	3451,2	B	—
3184,0	V	3185,4	3453,5 $u$	Co	3474,0

<sup>1)</sup> Man beachte die Erläuterungen am Schlusse der Tabelle.

Wellenlänge	Element	Nächste Linie	Wellenlänge	Element	Nächste Linie
3185,4	V	4379,2	3474,0	Co	5342,7
3215,6 <sup>u</sup>	W	3613,8	3496,2	Zr	4687,8
3220,8 <sup>u</sup>	Ir	3437,1	3499,0 <sup>u</sup>	Ru	—
3229,8	Tl	3519,2	3499,1	Er	3692,7
3232,5	Sb	3267,5	3513,7 <sup>u</sup>	Ir	—
3242,3	Y	3633,1	3515,1	Ni	3524,5
3247,5 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Cu	3274,0	3519,2	Tl	5350,5
3261,1	Cd	3610,5	3524,5	Ni	3619,4
3262,3 <sup>u</sup>	Sn	3330,6	3524,7	Mo	3635,2
3267,5	Sb	—	3538,7	Th	3601,1
3268,4	Pt	3923,0	3565,4	Fe	3570,2
3269,5 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Ge	—	3570,2	Fe	3734,9
3274,0 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Cu	5105,6	3578,7	Cr	3593,5
3280,7 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Ag	3383,0	3593,5 <sup>u</sup>	Cr	3605,3
3600,7 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Y	—	3968,5 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Ca	4226,7 <sup>u</sup> <sub>3</sub>
3601,1	Th	4019,1	3988,0 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Ny	—
3605,3 <sup>u</sup>	Cr	4254,3	3988,5	La	3995,8 <sup>2</sup>
3609,6 <sup>u</sup>	Pd	3634,7	3995,8 <sup>2</sup>	La	4086,7
3610,5	Cd	4800,0	4008,8 <sup>u</sup>	W	4294,7
3613,8	W	4008,8	4012,4 <sup>u</sup>	Ce	4040,8
3613,8 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Sc	3630,8	4019,1	Th	—
3619,4	Ni	4714,4	4030,8 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Mn	4033,1
3630,8 <sup>u</sup>	Sc	3651,9	4033,0	Ga	4172,1 <sup>u</sup> <sub>1</sub>
3631,9	Ta	5997,4	4033,1	Mn	4034,5
3633,1	Y	3710,3	4034,5	Mn	4754,1
3634,7 <sup>u</sup>	Pd	—	4040,8 <sup>u</sup>	Ce	4186,6
3635,2	Mo	3798,3 <sup>1</sup>	4044,2 <sup>u</sup>	K	4047,2
3639,6	Pb	3683,5	4045,8 <sup>1</sup>	Fe	4383,6
3651,8	Sc	4246,9	4047,2 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	K	5782,4
3658,0	Rh	3692,4	4057,8 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Pb	5005,5
3683,5 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Pb	4057,8 <sup>u</sup>	4059,0 <sup>u</sup>	Nb	4079,7
3692,7	Er	3906,3	4077,7 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Sr	4215,5
3692,4	Rh	3799,3	4079,7 <sup>u</sup>	Nb	4101,0
3694,2 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	—	3988,0	4086,7	La	4333,8
3710,3 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Y	3774,3	4101,0	Nb	—
3734,9	Fe	3737,1	4101,8 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	In	4511,4 <sup>u</sup> <sub>1</sub>
3737,1	Fe	3820,4	4129,7	Eu	4205,1
3774,3 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Y	—	4172,1 <sup>u</sup>	Ga	—
3775,7 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Tl	5350,5 <sup>u</sup>	4177,3	Nd	4303,6
3798,3 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Mo	3864,1 <sup>u</sup>	4186,6	Ce	—
3799,3	Rh	—	4201,8 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Rb	4215,6
3801,0	Sn	4524,7	4205,0	Eu	—
3814,4 <sup>2</sup>	Ra	4682,2 <sup>2</sup>	4215,5 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Sr	4305,5
3820,4	Fe	4045,8	4215,6 <sup>u</sup> <sub>2</sub>	Rb	—
3832,3	Mg	3838,3	4226,7 <sup>u</sup> <sub>3</sub>	Ca	—
3838,3	Mg	5167,3	4246,9	Sc	—
3864,1 <sup>u</sup>	Mo	3903,0 <sup>1</sup>	4254,3 <sup>u</sup>	Cr	4274,8
3891,8	Ba	4554,0	4267,1	C	—
3903,9 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Mo	5506,5	4274,8	Cr	4289,7
3905,5	Si	6346,8	4289,7	Cr	5204,4
3906,3	Er	—	4294,6	W	4302,4
3923,0	Pt	3966,4	4302,1 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	W	—
3933,7 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Ca	3968,5	4303,6	Nd	—
3951,2	Nd	4177,3	4305,5	Sr	4607,3
3944,0 <sup>u</sup>	Al	3961,5	4333,8	La	—
3949,1 <sup>u</sup>	La	3988,5	4358,3	Hg	5460,7
3961,5 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Al	6233,8	4379,2	V	4408,5
3966,4 <sup>u</sup>	Pt	5227,6	4383,6	Fe	4404,8
4404,8	Fe	—	5208,4	Cr	—
4408,5	V	—	5209,1	Ag	5465,5
4511,3 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	In	—	5218,2	Cu	—
4524,7	Sn	—	5227,6	Pt	5301,0
4554,0 <sup>u</sup> <sub>1</sub>	Ba	4934,1	5301,0	Pt	5390,8

Wellenlänge	Element	Nächste Linie	Wellenlänge	Element	Nächste Linie
4555,3 $u$	Cs	4593,2	5342,7	Co	5353,5
4593,2 $u$	Cs	—	5350,5 $u_1$	Tl	—
4602,0 $u$	Li	6707,9	5353,5	Co	—
4607,3 $u$	Sr	—	5390,8	Pt	5475,8
4680,1	Zn	4722,2	5460,7	Hg	—
4682,2 <sup>2</sup>	Ra	4825,9 <sup>2</sup>	5465,4	Ag	—
4687,8	Zr	4815,6	5475,8	Pt	—
4714,4	Ni	5081,1	5476,9	Ni	—
4722,2 $u$	Zn	4810,5	5506,5	Mo	5533,2
4722,5	Bi	—	5533,0	Mo	—
4754,1	Mn	4754,1	5535,5	Ba	5570,5
4783,4	Mn	4823,6	5570,5	Mo	—
4792,6	Au	5837,4	5608,8	Pb	—
4800,0	Cd	5085,8	5782,6	K	5801,8
4810,5 $u_3$	Zn	6362,3	5801,9	K	5832,0
4815,6	Zr	—	5832,1	K	—
4823,5	Mn	—	5837,4	Au	6278,2
4825,9 <sup>2</sup>	Ra	—	5890,0 $u_1$	Na	5895,9 $u_1$
4934,1 $u$	Ba	5535,5	5895,9 $u_1$	Na	—
°4981,8	Bi	5014,3	5997,2	Ta	6045,5
5005,5	Pb	5608,9	6045,4	Ta	—
°5014,3	Ti	—	6231,9	Al	6245,1
5081,1	Ni	5476,9	6243,4	Al	—
5085,8	Cd	6438,5	6278,2	Au	—
5105,6	Cu	5153,3	6346,7	Si	6370,9
5153,2	Cu	5218,2	6362,3	Zn	—
5167,3	Mg	5172,7	6370,9	Si	—
5172,7	Mg	5183,6	6438,5	Cd	—
5183,6	Mg	—	6562,9 $u$	H	—
5204,5	Cr	5206,1	6707,9 $u$	Li	—
5206,0	Cr	5208,4			

DE GRAMONTS Erläuterungen zu seiner Tabelle: Die letzten Linien sind mit  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$  bezeichnet, wobei die Linie mit  $u_1$  die als letzte verschwindende bedeutet. Der Buchstabe  $u$  ohne Index gibt an, daß dies entweder die einzige letzte Linie ist, oder daß die Reihenfolge des Verschwindens nicht sicher festgestellt wurde. Die Wellenlängen sind in internationalen Angström-Einheiten angegeben.

neben jede Linie das zugehörige Element gesetzt und der Tabelle eine dritte Kolumne zugefügt, die angibt, welche nächsthöhere Wellenlänge dem Spektrum des Elements angehört. So wird der auf ein bestimmtes Element fahndende Benutzer durch die dritte Kolumne auf die nächste Linie verwiesen, die er im Spektrum zu suchen hat; der Nachweis eines Elements stützt sich also immer auf mehrere letzte Linien. Er wird durch die DE GRAMONT-TWYMANSche Tabelle gesichert und beschleunigt. Findet sich von einem vermuteten Elemente keine seiner letzten Linien, so ist es bestimmt nicht vorhanden. Die TWYMANSche Tabelle wurde vom Verf. mit vielfachen Berichtigungen in seine Monographie aufgenommen. Die hier folgende Tabelle weist die Wellenlängen mit den neuen Werten der H. KAYSERSchen Wellenlängentafel<sup>1)</sup> auf, die allerdings ebenfalls, wie im französischen und englischen Original, auf 0,1 Å abgerundet sind. Diese Beschränkung in der Genauigkeit der Angabe der Wellenlänge ist begründet in den Dimensionen der Spektrographen, die dem praktischen Spektroskopiker, dem Chemiker und dem Mediziner zur Verfügung stehen; diese Modelle mit einer

<sup>1)</sup> H. KAYSER, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren, Berlin: Julius Springer 1925; hier sei ferner auf zwei Atlanten verwiesen: J. BARDET, Atlas des spectres d'arc pour la spectrochimie, Paris 1926, bei O. Doin und F. LÖWE, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente, Dresden 1928 bei Th. Steinkopff, mit einer Tabelle von 700 „letzten“ Linien.



Kamerabrennweite von 25 bis 60 cm, haben nicht die Aufgabe, die Wellenlänge neu entdeckter Spektrallinien aufs Genaueste ermitteln zu lassen; sie sollen nur dem Benutzer Spekttra von genügender Ausdehnung und bester Schärfe liefern, deren Spektrallinien er mit Hilfe von Tabellen oder Atlanten sicher identifizieren kann. Dazu braucht man aber keine Spektrographen von 1 m und mehr Brennweite und mit Platten größer als  $13 \times 18$  cm; beispielsweise liefern Quarzfluorit-Achromate oder zweiteilige Quarzchromate von 30 bis 60 cm Brennweite Spekttra von so guter Definition, daß alle Wellenlängen  $< 360 \mu\mu$  im prismatischen Spektrum mit der obigen für die Spektralanalyse ausreichenden Genauigkeit ermittelt werden können, solange die Linien nicht überbelichtet sind.

**19. Allgemeine Eigenschaften der letzten Linien.** Die ganze Lehre von den letzten Linien beschränkt sich auf Linien, die im Funken erzeugt werden, unbeschadet der Tatsache, daß die letzten Linien auch im Bogen und in den heißesten Flammenspektren, im Knallgas- oder Azetylsauerstoffgebläse sowie, nach M. DE WATTEVILLE, auch in der Umhüllung des blauen Kegels des Bunsenbrenners vorkommen. Die letzten Linien vertragen die Einschaltung einer starken Selbstinduktion, sie gehören, falls ein Spektrum Linien mit Selbstumkehr aufweist, zu diesen. Diese Eigenschaft führte, wie W. GERLACH nachwies, zu der irr tümlichen Auffassung DE GRAMONTS, daß die letzten Linien nicht notwendigerweise die stärksten seien; daß sie es sind, wird auch dadurch erwiesen, daß sie einer Verringerung der Temperatur oder einer Abnahme der elektrischen Energie widerstehen. GERLACH<sup>1)</sup> erinnert daran, daß, während die niedervoltige Bogenentladung im wesentlichen die Linien des normalen Atoms liefert, die aus Übergängen zwischen angeregten Zuständen des normalen, nichtionisierten Atoms entstehen, die Funkenentladung neben den Bogenlinien ganz besonders die Linien des ionisierten Atoms liefert, die aus Übergängen zwischen angeregten Zuständen des positiven Atomions entstehen. Innerhalb der Linien einer Serie nimmt mit wachsender Gliednummer die Intensität wesentlich ab; die Grundlinie einer Serie ist immer auch die stärkste Linie; wegen der relativen Intensitäten der Linien in zusammengesetzten Liniengruppen, den Multipletts, sei auf die von F. PASCHEN verfaßte Einleitung zu dem Werke PASCHEN und GÖTZE, Seriensetze der Linienspektren<sup>2)</sup>, verwiesen. GERLACH zeigt dann an den ausführlich erläuterten Spektren von Zink, Kadmium, Aluminium, Indium, Thallium und an zwei Linien des Kupfers, daß die von den Chemikern empirisch gefundenen Eigenschaften der letzten Linien aufs engste mit der Stellung der Linien in ihren Serien zusammenhängen, und wie scheinbare Abweichungen dadurch begründet sind, daß entweder mehrere eng benachbarte Linien in den kleinen Spektrographen der Chemiker nicht aufgelöst werden und zu einer starken Linie zusammengedrängt sind, oder daß die Selbstumkehr, die erst bei schwacher Konzentration unmerklich wird, zu falschem Urteil über das Abklingen der Stärke einer Linie mit abnehmender Konzentration führt. Auch aus diesen beiden Gründen ist an eine genauere Konzentrationsbestimmung durch photometrische Messungen an einzelnen Linien nicht zu denken, abgesehen von der Einbuße an Einfachheit, die das ganze Verfahren dadurch erleiden würde. Es ist zu hoffen, daß die physikalische Kritik die von den Chemikern erzielten Ergebnisse weiter durchleuchten wird, wenn sie sich erst auf noch mehr Elemente erstreckt.

### γ) Quantitative Spektralanalyse.

**20. Begriff der quantitativen Spektralanalyse: Einstufung der Konzentration in eine Größenklasse.** Der Verwertung der letzten oder empfindlichen

<sup>1)</sup> W. GERLACH, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 142, S. 383. 1925.

<sup>2)</sup> Verlag von Julius Springer, Berlin 1922.

Linien zur Begründung einer quantitativen spektralanalytischen Methode liefen die Bemühungen von R. v. KLEMPERER<sup>1)</sup>, E. WILKE-DÖRFURT<sup>2)</sup> sowie F. A. GOOCH und T. S. HART<sup>3)</sup> parallel, die Leuchtkraft ausgewählter Spektrallinien der Probe auf diejenige von Vergleichssubstanzen bekannter Konzentration zu beziehen, Bestrebungen, die erfolgversprechend waren, aber meines Wissens nicht weiter verfolgt worden sind. Wir müssen uns hier auf die Methode beschränken, die aus dem regelmäßigen Verschwinden bestimmter Spektrallinien eines Elements bei dem Überschreiten bestimmter Verdünnungsgrenzen Nutzen zieht. Gleichzeitig mit A. DE GRAMONT, aber unabhängig von ihm, haben W. N. HARTLEY, J. H. POLLOK und A. G. G. LEONARD die Regeln studiert, nach denen die Linienzahl im Spektrum von Lösungen mit der Konzentration der Lösungen abnimmt. Es sei als Beispiel die HARTLEYSche Wellenlängentabelle für Cd-Lösungen mit-

W. N. HARTLEYS Wellenlängentabelle für Cd-Konzentrationen.

Å 1%	Å 0,1%	Å 0,01%	Å 0,001%
3612,0	3612,0	3612,0	—
3609,6	3609,6	3609,6	—
3466,7	3466,7	3466,7	—
3465,2	3465,2	3465,2	—
3402,8	3402,8	—	—
3260,2	—	—	—
2747,7	2747,7	—	—
2572,3	2572,3	—	—
2321,6	—	—	—
2313,5	2313,5	2313,5	—
2288,8	2288,8	2288,8	—
2265,8	2265,8	2265,8	2265,8
2196,4	—	—	—
2146,8	—	—	—

geteilt:

Von den genannten Forschern wurde übereinstimmend festgestellt, daß ähnliche Lösungen, wie Chloride, Sulfate, Karbonate, Nitrate, die dieselben Mengen eines Metalles enthalten, auch identische Spektren ergeben. So wurden für 29 Elemente über 1000 „beständige“ Linien ermittelt, die TWYMAN ebenfalls nach wachsenden Wellenlängen geordnet hat; außerdem aber gaben HARTLEY,

LEONARD und POLLOK eine Anzahl Tabellen bekannt von der Form der oben mitgeteilten Cd-Tabelle. Die Methode gipfelt also darin, festzustellen, ob auf dem Spektrogramm im Spektrum der Probe alle Linien des Elements vorhanden sind, die es erfahrungsgemäß bei einer Konzentration von 1% liefert, oder wenn nicht, wenigstens alle für 0,1% charakteristischen usw. So wird die Größenordnung der Konzentration des Elements in seiner Mischung oder Legierung festgestellt. Um Fehlschlüsse zu vermeiden, darf man nur Lösungen mit Lösungen, oder Legierungen mit Legierungen vergleichen.

**21. Die Normalisierung der physikalischen Bedingungen der Erzeugung des Funkens.** Bildet die aufgefundenene Regel über das Verschwinden bestimmter Linien eines Elements mit abnehmender Konzentration die erste Grundlage der Methode, so ist die zweite die Normalisierung des Funkens. Der Physiker wird die von den genannten Chemikern ausgearbeitete Methode einer in gewissem Sinne quantitativen Methode der Spektralanalyse so lange mit Mißtrauen betrachten, als er nicht über die physikalischen Bedingungen unterrichtet ist, unter denen der Funke zustande kommt. Übereinstimmend stellten die Urheber der Methode folgende Anforderungen an den Funken: Die Funkenstrecke erhält eine geringe, nach Möglichkeit gleich gehaltene Länge, z. B. 2 mm. Die Erregung des Funkens erfolgt nach dem in Abb. 11 dargestellten Schema. Wechselstrom von 110 oder 220 Volt speist einen 1-Kilowatt-Transformator für 5000 oder

<sup>1)</sup> R. L. v. KLEMPERER, Diss. Dresden 1910 und W. HEMPEL u. R. L. v. KLEMPERER, ZS. f. angew. Chem. Bd. 23, S. 1756. 1910.

<sup>2)</sup> E. WILKE-DÖRFURT, Kali Bd. 6, S. 245. 1912.

<sup>3)</sup> F. A. GOOCH u. T. S. HART, Sill. Journ. Bd. 3, S. 42, 448; Bd. 44, S. 392.

10000 Volt, dessen Pole mit denjenigen eines Plattenkondensators oder einer Batterie Leidener Flaschen verbunden sind, die nebeneinander geschaltet sind. Darauf folgt die Hilfsfunkenstrecke mit regulierbaren massiven Elektroden, dann die Selbstinduktionsspule und schließlich die Zuleitung zur unteren Elektrode der Funkenstrecke, während die obere unmittelbar mit dem anderen Pole der Kapazität verbunden ist. Sowohl die Kapazität wie die Selbstinduktion sind von den einzelnen Autoren in gewissen Grenzen variiert worden, wie die folgende Tabelle lehrt.

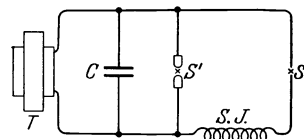


Abb. 11. Schaltung für die Funkenstrecke.

Beobachter	Kapazität in Mikrofarad	Selbstinduktion in Henry
HEMSALECH . . . . .	3 Leidener Flaschen	0,00012 bis 0,0038
DE GRAMONT . . . . .	0,008—0,2	0,00008 „ 0,0225
MEGGERS, KIESS u. STIMSON . . . . .	0,005	0,00007 „ 0,005
BASSETT u. DAVIS . . . . .	0,06	0,0001
TWYMAN . . . . .	0,03	0,0001

Während einer Serie von Untersuchungen gleicher Art und in einem Betriebslaboratorium hält man dagegen die einmal erprobten Werte fest und arbeitet unter immer gleichen Bedingungen, um sicher zu sein, daß man vergleichbare Spektren erhält. Der so normalisierte kondensierte Funke hat folgende Vorzüge. Er liefert nicht nur die Linien der leitenden Metalle, sondern auch die der Metalloide und der Haloide; er oszilliert und besteht nur aus der Aureole, die das Metallspektrum niederer Temperatur liefert. Die Selbstinduktion ist so bemessen, daß die Luftlinien unterdrückt werden; es genügt z. B. eine Holzwalze von 5 cm Durchmesser mit 120 Windungen eines 1 mm starken, isolierten Kupferdrahtes; als Kapazität sind 2 bis 4 Minosplattenverdichter (zu 10000 cm) ausreichend.

Einen bemerkenswerten Fortschritt in dem Bestreben der Festlegung der Anregungsbedingungen des Schwingungskreises bedeutet das folgende, von W. GERLACH und F. SCHWEITZER<sup>1)</sup> angegebene Verfahren. In dem kondensierten Funken sind neben den Funkenlinien auch Bogenlinien vorhanden; nun reagieren auf eine Veränderung der Selbstinduktion die Funkenlinien, indem sie durch stärkere Selbstinduktion geschwächt werden; dagegen erscheinen bei wachsender Kapazität die Bogenlinien stärker. Verändert man also sowohl die Selbstinduktion wie die Kapazität, so werden dadurch nicht sämtliche Linien des Spektrums einer gegebenen Probe im gleichen Sinne beeinflußt. Man kann vielmehr erreichen, daß eine Funkenlinie der Grundsubstanz mit einer einigermaßen benachbarten Bogenlinie der Grundsubstanz bei einer bestimmten Kombination von Selbstinduktion und Kapazität auf der Platte gleich stark erscheinen, wobei erfahrungsgemäß die Schätzung der Stärke durch Betrachten mit einer Lupe genügt. Die Gleichheit eines solchen Linienpaares benutzen die genannten Forscher als Kriterium für die Abstimmung von Kapazität und Selbstinduktion, d. h. als Kennzeichen für einen bestimmten, immer wieder leicht erreichbaren Anregungszustand im Schwingungskreise. Damit werden die von physikalisch-theoretischer Seite gelegentlich erhobenen Bedenken gegen den quantitativen Charakter der DE GRAMONTschen Methode beseitigt für diejenigen Untersuchungen die sich auf die Verwertung solcher aus je einer Funken- und einer Bogenlinie bestehenden Linienpaare stützen. Die Aufsuchung eines solchen Linienpaares ist für jede Grundsubstanz erforderlich, in der, etwa in einem metallurgischen

<sup>1)</sup> W. GERLACH u. F. SCHWEITZER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 127, 165, 364. 1927 und jüngere Arbeiten ebenda.

Betriebe, laufend Spektralanalysen ausgeführt werden sollen; sie macht sich aber durch die gewonnene Sicherheit der Ergebnisse reichlich bezahlt.

Zur Entwicklung bedient man sich zweckmäßig des neuen Badeverfahrens mit Pinakryptol nach der Anleitung der Höchster Farbwerke; selbstverständlich wird auf gleichbleibende Temperatur des Entwicklers geachtet. Unter solchen, mit Sorgfalt eingehaltenen Bedingungen genügt als Maß für die spektrale Empfindlichkeit eines Elements die Feststellung, ob seine letzten Linien bei vereinbarter oder wenigstens konsequent eingehaltener Belichtungsdauer und bei gleichbleibender Vergrößerung des Funkens durch den Kondensor (z. B. einer fünffachen) auf der Platte mit einer sechs- bis zehnfachen Lupe zu sehen sind oder nicht; das Meßmikroskop braucht man meist nur, wenn interpoliert werden muß. Auch bei der mikroskopischen Messung geht man mit der Vergrößerung soweit als möglich herunter, um vom Plattenkorn möglichst wenig zu sehen.

**22. Arbeitsweise.** Die Spektralanalyse fester Körper. Um bei dem Wechsel der Proben nicht immer wieder den Kondensor und den Funken justieren

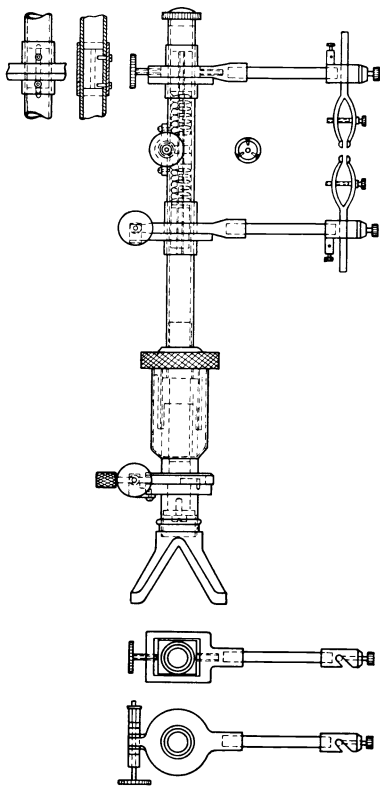


Abb. 12. Neues Funkenstativ nach DE GRAMONT.

zu müssen, ist bei neueren Spektrographen die optische Bank mit dem Spektrographen fest verbunden, die den Kondensor und ein mit Reiter versehenes Funkenstativ trägt. So behält der Kondensor immer seine Lage bei, und die Neujustierung beim Einsetzen einer Probe beschränkt sich darauf, vermöge der Feinverstellvorrichtungen am Funkenstativ (Abb. 12), den Funken wieder in die gemeinsame optische Achse von Kondensor und Kollimator zu bringen, d. h. zu erreichen, daß sein Bild den Spalt umspielt. Drähte, Blechstreifen, Drehspäne, Erzbröckchen sind leicht einzuklemmen und dienen selbst als Elektroden; Pulver und Feilspäne werden am besten gelöst und als Flüssigkeitstropfen untersucht. Schwerlösliche Proben, etwa von Gesteinen, werden z. B. mit linienarmen Salzen, wie Chlorlithium (4 Teile Salz auf 1 Teil der Probe), zusammengeschmolzen und im geschmolzenen Zustande untersucht. Zu dem Zwecke hat die neue Form des DE GRAMONTschen Funkenstativs<sup>1)</sup> einen Teller für den Mekerbrenner. Der Schmelzfluß befindet sich in einem Platintiegel, in dem ein kleiner Besen aus Platindraht als untere Elektrode dient, die obere bildet ein starker Platindraht; die Drähte können durch Golddrähte ersetzt werden. Lösungen werden entweder mit HARTLEY, LEONARD und POLLOK in U-förmigen, von einem Platin- oder Golddraht durchzogenen Kapillarrohren oder bequemer in einer Kohleelektrode untersucht, deren oberes Ende passend ausgebohrt ist. Als obere Elektrode dient ein 1 mm starker Golddraht oder ein zugespitzter Kohlestift. Wird der letztere zentral durchbohrt, so kann er zur Zuführung einer gemessenen Menge der Lösung benutzt werden, deren

<sup>1)</sup> Verfertiger Franz Hegershoff, Leipzig.

Strömungsgeschwindigkeit sich durch einen Asbestpfropfen am unteren Ende der Bohrung vermindern läßt. So läßt sich erreichen, daß eine genau bekannte Menge Substanz zur Erzeugung eines Spektrums verwandt wird; über die quantitative Verdampfung von Niederschlägen soll demnächst berichtet werden. Um allen Einwänden wegen wechselnder Plattenempfindlichkeit oder schwankender Wirkung des Entwicklers, ungleichmäßiger Beschaffenheit des Ionisationszustandes der Luft zu begegnen, verläßt DE GRAMONT sich nicht allein auf systematische Studien als Vorarbeit, wie sie in der Aufstellung von Konzentrationstabellen durch seine englischen Fachgenossen bekannt gegeben worden sind; er empfiehlt vielmehr, auf dieselbe Platte, die das Probespektrum enthält, auch eine Anzahl prozentisch abgestufter Spektren des fraglichen Elements oder mehrerer aufzunehmen. Dabei ist es im allgemeinen möglich, die Vergleichselemente zu mischen, also etwa eine Lösung mit je 0,001% Cu, Ag, Au usw., eine zweite mit je 0,01% derselben Metallsalze (Chloride), eine weitere mit je 0,1% und die stärkste mit je 1% herzustellen<sup>1)</sup>, und zwar wegen der Schwägerung der Luft mit Salzdampf in der angegebenen Reihenfolge! Durch eine Blende mit sieben treppenförmig angeordneten Schlitzen oder Löchern, die vor dem Spalte quer verschoben wird, kann man bei genügender Länge des Spaltes und bei ruhender Kassette sieben Spektren mit enger Berührung übereinander aufnehmen; das erste, dritte, fünfte und siebente, also die prozentisch abgestuften, rahmen dann drei Spektren der Probe ein, und der Vergleich der Spektren ist sehr erleichtert. Man stellt mit der Lupe fest, ob vom Element *A* alle 1%-Linien in dem benachbarten Spektrum der Probe vorhanden sind oder nicht, und geht dann zu den anderen Elementen und den geringeren Konzentrationen über. So kann man die Konzentrationen der Probe an mehreren Elementen ihrer Größenordnung nach rasch ermitteln, womit die Aufgabe der quantitativen Spektralanalyse gelöst wird, wie sie hier verstanden wird.

Neue Ziele zur Verfeinerung der Ergebnisse. Genügt die Einstufung in Konzentrationswerte, die sich um eine Zehnerpotenz unterscheiden, nicht, so ist man versucht, Zwischenwerte aus der Schätzung der Schwärzung identischer Linien in den drei verglichenen Spektren herzuleiten. Dieses rohe Verfahren ist, so verlockend es erscheint, nicht zu empfehlen; man hilft sich besser durch feinere Abstufung der bekannten Konzentrationen. Ein anderer Weg wäre der Versuch, auf einfache Weise die Verhältnisse der Schwärzung der drei verglichenen Linien photometrisch zu bestimmen, um eine genauere Angabe für die gesuchte Konzentration zu erhalten; physikalische Grundlagen hierfür fehlen einstweilen noch, die Aufgabe selbst ist aber denkbar. Man müßte die Stufenblende nach CALLIER und HANSEN, den rotierenden Sektor oder andere, in der Schwärzungsphotometrie bereits anerkannte Hilfsmittel heranziehen. In anderer Weise sind F. SCHWEITZER und W. GERLACH<sup>2)</sup> an das Problem herangetreten, und zwar wiederum durch das Aufsuchen von Linienpaaren gleicher Schwärzung.

Bei der Durchmusterung der Spektren von Zweistoffsystemen hat sich gezeigt, daß man unter den empfindlichen Linien des Zusatzelements für die Konzentration von 1% eine finden kann, die ebenso stark ist wie eine benachbarte Linie des Grundelements; ebenso findet sich unter den Linien für 0,1% eine andere gleichhelle der Grundsubstanz. Die Erfahrung hat ferner gelehrt, daß auch bei höheren Konzentrationen (z. B. bis zu 10%) und bei geringen Konzentrationen (bis zu 0,01 oder 0,001%) sich gleich starke Linienpaare finden ließen, von denen immer eine Linie der Grundsubstanz, die andere dem Zusatzelement angehört.

<sup>1)</sup> Vgl. MEGGERS, KIESS u. STIMSON, l. c.

<sup>2)</sup> F. SCHWEITZER u. W. GERLACH, l. c.

Daraus leiten die genannten Autoren ein neues Verfahren der Spektralanalysen ab, das gleichzeitig eine Vereinfachung der Methode und eine Verfeinerung der Ergebnisse bringt, d. h. eine feinere Abstufung der Konzentrationen, zwischen denen die gesuchte Konzentration eingeschlossen wird. So empfehlen GERLACH und SCHWEITZER die folgende Arbeitsweise. Zuerst erfolgt die Abstimmung des Schwingungskreises der Funkenstrecke auf einen bestimmten Zustand der Anregungsbedingungen. Wie oben ausgeführt, wird durch Variation von Kapazität und Selbstinduktion erreicht, daß im Spektrum der Grundsubstanz eine bestimmte Funkenlinie und eine bestimmte Bogenlinie gleiche Stärke auf der Platte aufweisen. Die durch Probeaufnahmen ermittelte richtige Kombination der beiden elektrischen Konstanten wird protokolliert und gewährleistet für alle späteren Analysen denselben richtigen Anregungszustand im Schwingungskreise. Als dann nimmt man die Spektren einer Reihe von Legierungen mit bekannter abgestufter Konzentration auf und sucht nach Linienpaaren gleicher Schwärzung, wobei jedes Paar aus einer Linie der Grundsubstanz und einer empfindlichen Linie der Verunreinigung gebildet wird.

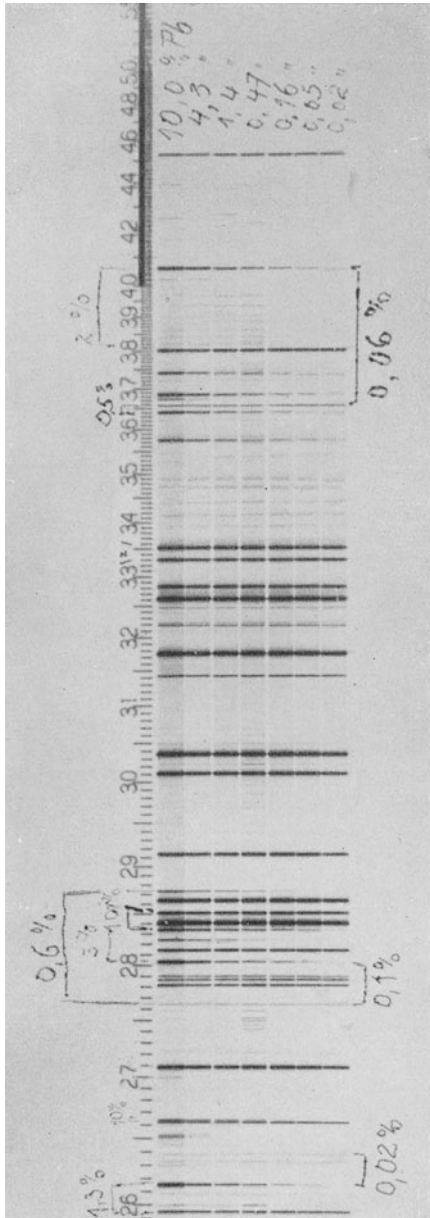


Abb. 13. Darstellung der GERLACHSchen Linienpaare nach einer Aufnahme von M. KELLER.

Die untenstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Durchmusterung von Spektren einer Reihe von Zinnproben, die wechselnde Mengen Blei enthielten; man erkennt, daß durch dieses Verfahren der Anwendungsbereich der Spektralanalyse über 1% hinaus bis zu 10% ausgedehnt worden ist; zu beachten ist noch, daß hier nicht, wie bisher immer, mit Gewichtsprozenten, sondern mit Atomprozenten gerechnet ist.

Linienpaare gleicher Schwärzung.

Atomprozent Pb in Sn	10%	3%	2%	1,3%	0,6%	0,1%	0,06%	0,02%
$\lambda$ Pb	2833	2802	4058	2614	2873	2802	4058	2614
$\lambda$ Sn	2851	2851	3801	2594	2765	2765	3658	2637
$\lambda$ Pb	2663			2823				
$\lambda$ Sn	2661			2765				

Nachdem diese Vorarbeit für ein Zweistoffsystem erledigt ist, gestaltet sich die eigentliche Spektralanalyse einer Probe um so einfacher. Nach Einstellung der elektrischen Konstanten, Kapazität und Selbstinduktion, auf die Sollwerte, nimmt man ein einziges Spektrum der Probe auf und sucht nun an Hand der Linienpaartabelle ein Paar solche Linien auf, die genau gleiche Helligkeit haben. Dies wird meist nicht ganz zutreffen; man kann aber immer zwei Linienpaare finden, in deren einem die empfindliche Linie der Zusatzsubstanz stärker ist als ihre Partnerin, während sie im anderen Paare schwächer ist. Die den beiden Linienpaaren zugeordneten Konzentrationen bilden dann die Grenzen, zwischen denen die gesuchte Konzentration liegt.

Das Verfahren sei durch das siebenteilige, d. h. für sieben bekannte Konzentrationen aufgestellte Musterspektrum von chemisch analysiertem bleihaltigem Zinn erläutert, für dessen Überlassung der Verf. Herrn Dr. M. KELLER, Jena, zu vielem Dank verpflichtet ist; es ist mit einem Spektrographen für Chemiker aufgenommen und dann vergrößert. Unter dem rechten Ende der Wellenlängenteilung stehen die Atomprocente Pb der sieben analysierten Sn-Legierungen (ein Atomprozent ist hier rund 2 Gewichtsprozenten gleich), von 10% bis 0,02% abgestuft. Durch Klammern sind die Linien zu Paaren zusammengefaßt, die in der obigen Tabelle verzeichnet sind. Im obersten „10%“-Spektrum ist die Pb-Linie 2833 ebenso stark wie die Sn-Linie 2851, die im nächsten Spektrum (4,3%) bereits stärker ist als die merklich schwächer gewordene Pb-Linie. Dasselbe ist, wenigstens auf dem Original, bei dem dicht nebeneinander liegenden Linienpaare 2663 (Pb) und 2661 (Sn) der Fall. Schließlich sei als letztes Beispiel noch für die Konzentration 0,47% (viertes Spektrum) auf das Paar  $\lambda = 2873$  (Pb) und  $\lambda = 2765$  (Sn) hingewiesen, das nach der Tabelle für 0,6% gilt. Aus den wenigen Beispielen geht bereits hervor, daß die neue Methode eine erheblich engere Annäherung der gesuchten Konzentration an bekannte liefert. Der Fortsetzung der GERLACH-SCHWEITZERSchen spektroskopischen Durchmusterung technisch wichtiger Zweistoffsysteme und mehrfach zusammengesetzter Legierungen darf daher mit Spannung entgegengesehen werden.

**23. Ergebnisse der quantitativen Spektralanalyse.** Die spektrographische Reinheitsprüfung von Metallen ist durch die Verwertung der letzten Linien zu einer für Laboratorium und Betrieb gleich wertvollen Methode geworden. Es wird z. B. in einer Bleiraffinerie das Abtreiben des Antimons durch den Spektrographen kontrolliert und beendet, sobald die aus einer Charge genommene Probe im Funkenspektrum nicht mehr Linien anzeigt, als dem gewünschten, für die Lieferung vertragsmäßigen Reinheitsgrade entspricht. Die Zeitdauer von der Probenahme bis zur Meldung des Ergebnisses der Analyse aus der Dunkelkammer beträgt nach den von DE GRAMONT während des Krieges gewonnenen Erfahrungen 20 Minuten. Die Reinheitsprüfung des Zinns auf Cu, Pb, Fe, Zn, Ni, Ag, Bi im Chemischen Laboratorium des Bureau of Standards in Washington erforderte auf dem üblichen chemischen Wege für 12 Proben ungefähr zwei Tage, auf dem spektroskopischen Wege zwei Stunden; während der Spektroskopiker mit wenigen Milligramm auskommt, braucht der Chemiker von jeder Probe dieser Art 10 g. Über gleich günstige Erfahrungen bei der Untersuchung des Metalls, aus dem der Rahmen eines in England abgeschossenen Zeppelins bestand, berichten amerikanische (!) Metallurgen. Sie sind außerdem von der Einschaltung der spektrographischen Untersuchung in den Gang der Zinkanalyse sehr befriedigt, wo jede einzelne Trennung bei der Isolierung von Indium, Gallium und Germanium durch den Spektrographen kontrolliert wurde. Dieser zeigte an, wann jeder Schritt zur Abscheidung eines der genannten Elemente erfolgreich, die Scheidung also erledigt war. Es ist außer allem Zweifel, daß der übliche Gang der quanti-

tativen Analysen durch eine systematische spektrographische Nachprüfung in vielen Fällen vereinfacht oder vervollkommnet werden wird, wenn erst öfter der Chemiker sich mit dem spektrographisch gut ausgebildeten Physiker zusammenfindet.

Als letztes Beispiel der spektrographischen Reinheitsprüfung mit zahlenmäßigen Angaben sei noch diejenige des Goldes genannt, die im Bureau of Standards laufend für die staatliche Münze in San Franzisko ausgeführt wird, wie W. F. MEGGERS, C. C. KIESS und P. J. STIMSON a. a. O. berichten. Aus den ausgezeichneten Reproduktionen ihrer Studienspektren von Goldlegierungen mit abgestuften Konzentrationen geht u. a. hervor, wie wenig die Linien von 1 % Fe, das eigentlich seiner Linienfülle wegen gefürchtet ist, im Goldspektrum auffallen, und wie gleichmäßig die Goldlinien, die LEONARD und POLLOK als günstiges Vergleichsspektrum empfehlen, im Spektrum verteilt sind. Die sorgfältigen Vorarbeiten gestatten den genannten Forschern, an Hand ihrer Spektrogramme, zu entscheiden, ob die Summe der Verunreinigungen in einer Goldprobe 0,01 oder 0,02% ist, wofür der Chemiker außer großen Mengen an Gold einen erheblichen Zeitaufwand brauchen würde.

Goldanalysen.

Probe	Gold	Spektrographisch		Analytisch	
		Silber	Kupfer	Eisen	Gold
A . . . . .	99,54	0,4	0,01	0,05	99,5+
B . . . . .	99,40	0,5	0,05	0,05	99,5-
C . . . . .	99,44	0,5	0,01	0,05	99,5
D . . . . .	99,899	0,09	0,01	0,001	99,9+
„1000“ . . . . .	99,997	0,001	0,001	0,001	100,0

Die Tabelle lehrt, daß es in diesem Falle gelungen ist, die Konzentration genauer als nach Zehnerstufen zu bestimmen, was allerdings nur bei linienreichen Elementen möglich ist. Die spektrographische Untersuchung der Zuschläge zu über 100 Edeltählen hat DE GRAMONT in einer besonderen Arbeit beschrieben<sup>1)</sup>. Er gibt genaue Anweisungen, wie man in dem an sich so linienreichen Spektrum des Eisens die ebenfalls zahlreichen Linien des Vanadiums mühelos findet, das wegen der starken Abhängigkeit der Zahl seiner Linien von der Konzentration zur quantitativen Spektrallinie ebenso geeignet ist wie z. B. das Titan mit seinen charakteristischen Gruppen. DE GRAMONTs schöne Ergebnisse bei der Stahluntersuchung verdienen die Beachtung der Edeltahlindustrie.

Schließlich sei für die Spektralanalyse von Metallen aller Art noch auf den Bericht<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht, den DE GRAMONT über seine, dem Kriegsministerium in Paris geleisteten Dienste mit großer Offenheit und Ausführlichkeit sowie begreiflicher Befriedigung erstattet hat. Zur Untersuchung von Niederschlägen und Aschen empfiehlt er seine Schmelzflußmethode. Am Schlusse erwähnt er die gleichgerichteten Bestrebungen DE WATTEVILLES, der vielleicht als der geistige Erbe DE GRAMONTs betrachtet werden darf. Drei große Stahlwerke haben in verständnisvoller Weise DE GRAMONT unterstützt, so daß der ganze Bericht ein Bild hingebender wissenschaftlicher Tätigkeit und planmäßiger Zusammenarbeit mit der Industrie im Dienste der Landesverteidigung ergibt.

Spektralanalyse von Mineralien. Die Ermittlung von Bestandteilen, die nur in geringer Menge in einer vorliegenden Probe vorhanden sind, ist gerade

<sup>1)</sup> A. DE GRAMONT, Rev. de Métallurgie Bd. 19, S. 90. 1922; ref. in F. LÖWE, Optische Messungen usf. S. 59 ff.

<sup>2)</sup> A. DE GRAMONT, Bull. d. Recherches et Inventions, Juli 1920, S. 480 ff. Paris: Lahure; ausführlich ref. vom Verf., I. c. auf S. 61 ff.



für den Mineralogen eine häufig wiederkehrende und schwierige Aufgabe; oft sind die geringsten Beimengungen die wertvollsten, und so müssen große Massen eines Gesteines oder eines Erzes chemisch verarbeitet werden, um Aufschluß über die Menge der wertvollen Bestandteile zu erhalten. POLLOK und LEONARD<sup>1)</sup> empfehlen, die Probe in der üblichen Weise aufzuschließen, die Lösung in die verschiedenen Gruppen zu scheiden und dann, ähnlich wie BASSETT und DAVIS es bei der metallurgischen Analyse tun, die spektrographische Untersuchung in den üblichen Analysengang einzuschalten. Die einzelnen Niederschläge werden gelöst und auf ein bestimmtes Volumen gebracht, etwa so, daß auf 1 g der Probe 10 ccm Lösung kommt. Diese Lösungen sind für die spektrographische Untersuchung in der Funkenstrecke geeignet; die oben erwähnten U-förmigen Kapillarröhren mit Golddraht als Elektrode wurden für diese Art der Spektralanalyse besonders ausgebildet. Besonders linienreiche Elemente, wie Fe und Cer, werden, wenn sie in großen Mengen vorkommen, vorher abgeschieden. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist auf die Metalle beschränkt; die anderen Elemente müssen nach DE GRAMONTS Methode aufgeschlossen und im Schmelzfluß untersucht werden. Die Einbürgerung der Spektralanalyse in mineralogische, metallurgische und eisenhüttenmännische Institute ist am weitesten in Nordamerika vorgeschritten, alle anderen Länder, sind darin weit zurück<sup>2)</sup>.

**24. Grenzen der Methode.** Eine Anzahl von Elementen entziehen sich gänzlich der spektrographischen Untersuchung, bei anderen bietet diese keine Vorteile gegenüber der üblichen nassen Analyse; wie jede Methode hat also auch die Spektralanalyse ihre Grenzen. Die Elemente Cl, Br, J, O, N, S und Se widerstehen dem kondensierten Funken, sie haben weder ein Flammenbogenspektrum noch letzte Linien, sie scheiden also aus der Spektralanalyse völlig aus. Die Metalloide dagegen, die Bogenspektren liefern, wie As, B, C, P, Si und Te, haben auch letzte Linien. Ihre spektrale Empfindlichkeit ist nicht größer als die Genauigkeit der chemischen Analyse auf nassem Wege; der Wert der spektroskopischen Untersuchung dieser Elemente liegt darin, daß sie ein bequemes Mittel zur Bestätigung analytischer Ergebnisse und zur Behebung von Zweifeln darstellt, besonders bei Proben, die aus zahlreichen Elementen bestehen. Außerdem bildet das Spektrogramm hier ein besonders willkommenes Protokoll.

<sup>1)</sup> J. H. POLLOK u. A. G. G. LEONARD, Proc. R. Dublin Soc. Bd. 11, (N. S.) S. 16, 17, 18. 1907.

<sup>2)</sup> Man vergleiche noch die Sammlung jüngerer Arbeiten über Spektralanalyse im Atlas der letzten Linien u. s. f. des Verf. S. 15—18, und in der inhaltreichen Diss. TR. NEGRESCO; Paris, Sorbonne 1927.

## Spektralanalyse im Röntgengebiet.

Von

L. GREBE, Bonn.

**1. Einleitung.** Die einfachen Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der Röntgenspektren machen diese geeignet zum Nachweis chemischer Elemente in Substanzen, vornehmlich, wo die chemische Analyse besondere Schwierigkeiten bietet. Im Gegensatz zum optischen Gebiet sind im Röntgengebiet die Spektren von den speziellen Anregungsbedingungen gänzlich unabhängig, wenn nur die Anregungsspannung für die betreffende Serie überschritten ist. Die kleinen Differenzen, die durch die chemische Bindung der Atome bedingt sind, haben für die praktische Spektralanalyse keine Bedeutung. Wegen der leichten Absorbierbarkeit fallen die leichteratomigen Substanzen für die Röntgenspektralanalyse aus; erst vom Kalium, Ordnungszahl 19, an ist die emittierte Röntgenstrahlung für praktische Analysenzwecke brauchbar (GLOCKER). Die Empfindlichkeitsgrenze für den sicheren Nachweis eines Elementes ist nach GLOCKER<sup>1)</sup> etwa 0,1 Gewichtsprozent, in günstigen Fällen etwas weniger. Dabei genügen im allgemeinen sehr kleine Substanzmengen. Nach COSTER<sup>2)</sup> läßt sich ein Element noch leicht nachweisen, wenn es zu 1% in einer Menge von 1 mg enthalten ist.

**2. Methodik und qualitative Analyse.** Für die Methodik der Röntgenspektralanalyse kommen prinzipiell die beiden Möglichkeiten der Emissions- und der Absorptionsanalyse in Betracht. Abgesehen von einigen wenigen Fällen, die bei Besprechung der quantitativen Methoden näher behandelt werden, ist die Emissionsmethode die allgemeiner verwendete: die zu untersuchende Substanz wird auf die Antikathode einer Röntgenröhre gebracht, die erzeugten Emissionslinien werden ausgemessen. Bei dieser Methode tritt durch den Elektronenaufprall unter Umständen eine Verdampfung der flüchtigeren Bestandteile des Präparats ein, wodurch die nachweisbare Mindestmenge der Substanz beeinflusst wird. Eine vorherige Überführung der Substanz in eine hitzebeständigere Form kann deshalb von Vorteil sein. Auch das Einbetten in eine schwer verdampfbare strahlendurchlässige Substanz und das Drehen der Antikathode während des Betriebes der Röntgenröhre, wie STINTZING<sup>3)</sup> vorschlägt, kann diesen Fehler vermindern. Schließlich ist die Erhöhung des prozentualen Gehalts der zu untersuchenden Substanz durch chemische Abtrennung einzelner Bestandteile von Wert, wie sie GOLDSCHMIDT und THOMASSEN<sup>4)</sup> bei der Untersuchung seltener

<sup>1)</sup> R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1927.

<sup>2)</sup> D. COSTER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 344. 1923.

<sup>3)</sup> H. STINTZING, Phys. ZS. Bd. 27, S. 844. 1926.

<sup>4)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN, Norsk. Geol. Tidskr. Bd. 7, S. 61. 1923; zit. nach GLOCKER, Materialprüfung usw.

Erden ausführen. Eine neue Methode der Röntgenspektralanalyse, die allerdings mehr für die quantitative Bestimmung von Bedeutung ist, stammt von GLOCKER und SCHREIBER<sup>1)</sup> und benutzt die Erregung der Röntgenemission durch Röntgenstrahlen anstatt durch Kathodenstrahlen, wodurch jede unerwünschte Erwärmung vermieden ist, so daß sogar leicht flüchtige Substanzen der Analyse durch das Röntgenspektrum zugänglich werden. Der Nachteil einer sehr erheblichen Expositionsverlängerung muß dabei allerdings in Kauf genommen werden. Die Apparaturen, die für die Analyse besonders ausgebildet sind, sollen hier nicht näher besprochen werden, da sie nur Abänderungen der allgemeinen röntgenspektroskopischen Apparaturen darstellen, die an anderer Stelle dieses Handbuchs besprochen werden<sup>2)</sup>.

Ist nach einer dieser Methoden das Röntgenspektrum der zu untersuchenden Substanz hergestellt worden, so sind die Wellenlängen der erhaltenen Linien zu bestimmen und mit den bekannten Wellenlängen zu vergleichen<sup>3)</sup>. Von besonderer Bedeutung ist die Vermeidung falscher Identifizierung der gemessenen Spektrallinien. Gefährlich sind in dieser Beziehung vor allem die Spektren höherer Ordnung, die, wenn sie nicht als solche erkannt werden, leicht zu Fehldeutungen Veranlassung geben. Sie lassen sich vermeiden durch Verwendung geeigneter Röhrenspannungen oder durch Beobachtung der Absorption, die für benachbarte Linien verschiedener Ordnung sehr verschieden ist. Eine sehr nützliche Tabelle von Koinidenzen von Linien im K- und L-Spektrum ist von HADDING bearbeitet worden und findet sich in dem schon erwähnten Buche von GLOCKER über Materialprüfung mit Röntgenstrahlen<sup>4)</sup>. In ihr sind vor allem auch die in Betracht kommenden Linien der höheren Ordnungen mit aufgeführt.

Ein wesentlicher Vorteil der qualitativen Röntgenspektralanalyse gegenüber der Analyse im optischen Gebiet ist auch besonders der, daß es mit ihrer Hilfe gelingt, neue Elemente aufzufinden und sofort zu identifizieren. Das bekannteste Beispiel ist die Entdeckung des Hafniums durch COSTER und HEVESY<sup>5)</sup>, das chemisch schwer von Zirkon zu trennen ist, röntgenspektrographisch sich aber leicht zu erkennen gibt.

**3. Quantitative Analyse.** Die quantitative Analyse im Röntgengebiet benutzt die Intensitätsverhältnisse in Emissions- oder Absorptionsspektren, um daraus Schlüsse auf die prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Substanz zu ziehen. Die Emissionsanalyse wurde von HADDING<sup>6)</sup> zur Mineraluntersuchung entwickelt. Dabei ergab sich gleich die Schwierigkeit, daß die relativen Intensitäten der Spektrallinien dem proportionalen Gehalt der Elemente in der zu analysierenden Substanz nicht direkt proportional sind. Schon sehr kleine Mengen lieferten verhältnismäßig starke Linien. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, setzten COSTER und HEVESY<sup>7)</sup> der zu untersuchenden Substanz eine bekannte Menge eines Elementes von benachbarter Ordnungszahl zu. Bei gleicher Intensität der Linien des zu untersuchenden und des zugemischten Elementes nahmen sie gleiche Konzentration an. Eine ähnliche Methode wurde

<sup>1)</sup> R. GLOCKER u. H. SCHREIBER, Ann. d. Phys. Bd. 85, S. 1089. 1928.

<sup>2)</sup> Siehe dazu z. B. P. GÜNTHER u. J. STRANSKI, ZS. f. phys. Chem. Bd. 106, S. 433. 1923; A. HADDING, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 122, S. 195. 1922; H. STINTZING, ZS. f. phys. Chem. Bd. 108, S. 51. 1924; Phys. ZS. Bd. 24, S. 469. 1922 sowie besonders M. SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin 1924.

<sup>3)</sup> Siehe dazu die Tabellen im Abschnitt „Röntgenspektren“. Für die Zwecke der chemischen Analyse ist eine Tabelle von P. GÜNTHER bearbeitet. Tabellen zur Röntgenspektralanalyse. Berlin 1924.

<sup>4)</sup> R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 119–128. Berlin 1927.

<sup>5)</sup> D. COSTER u. G. v. HEVESY, Nature Bd. 111, S. 79. 1923.

<sup>6)</sup> A. HADDING, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 122, S. 195. 1922.

<sup>7)</sup> D. COSTER u. G. v. HEVESY, Nature Bd. 111, S. 182. 1923.

etwa gleichzeitig von STINTZING<sup>1)</sup> benutzt. Eine Tabelle geeigneter Vergleichslinien findet sich bei v. HEVESY und BÖHM<sup>2)</sup>. Aber auch diese Methode kann, wie besonders COSTER und NISHINA<sup>3)</sup> gezeigt haben, zu erheblichen Fehlern führen, da die Intensitätsverhältnisse von der Art der chemischen Verbindung abhängig sind, in der die Vergleichssubstanz zugesetzt wird. Deshalb hat STINTZING<sup>4)</sup> vorgeschlagen, die Vergleichssubstanz der zu untersuchenden nicht zuzumischen, sondern neben dem Analysenstoff mehrere Vergleichsstoffe bekannter Zusammensetzung abwechselnd mit diesem zu exponieren. Zur Ausführung dieses Gedankens wird eine Drehanode benutzt, auf der die verschiedenen Substanzen nebeneinander aufgetragen sind.

Von der Annahme ausgehend, daß die Schwierigkeiten und Fehlerquellen der Emissionsanalyse aus den Konzentrationsänderungen infolge der starken Erhitzung durch die Kathodenstrahlen stammen, haben GLOCKER und SCHREIBER<sup>5)</sup> eine Methode der Kalterregung des Spektrums durch Bestrahlung der Substanz mit Röntgenstrahlen und Benutzung der Fluoreszenzstrahlung angegeben. Die Substanz wird dabei als dünne Schicht so zwischen dem Brennfleck der Röntgenröhre und dem Spalt des Spektrographen angebracht, daß sie nur von Röntgenstrahlen, aber nicht von Kathodenstrahlen getroffen wird. Der Vorteil dabei ist auch der, daß leicht flüchtige Substanzen der Untersuchung zugänglich werden. Wegen der großen Ausdehnung der strahlenden Fläche werden auch Ungleichmäßigkeiten in der Mischung ausgeglichen. Bei dieser Anordnung tritt eine Beeinflussung des Verhältnisses der Linienintensitäten durch die beigemengten Fremdstoffen infolge der Absorptionsänderung in der Schicht ein, die sich aber berechnen läßt und die durch geeignete Wahl der Vergleichslinien sehr klein gemacht werden kann. Die Methode scheint daher recht allgemeiner Anwendung fähig zu sein.

Die Absorptionsanalyse als quantitative Methode ist von GLOCKER und FROHNMAYER<sup>6)</sup> ausgebildet worden. Sie beruht auf folgenden Überlegungen. Die Absorption beim Durchgang durch eine absorbierende Substanz ist gegeben

durch die Beziehung  $J = J_0 \cdot e^{-P \cdot \frac{\mu}{\rho}}$ , wo  $J_0$  die Intensität der einfallenden Strahlung,  $P$ -Gramm die Menge der Substanz, die vom Röntgenstrahlbündel von 1 qcm Querschnitt durchstrahlt wird und  $\mu/\rho$  der Massenabsorptionskoeffizient der Substanz ist. Diese Schwächung läßt sich in zwei Faktoren zerlegen:

Wirkung der Atome des zu untersuchenden Elementes  $e^{-p \cdot \frac{\mu}{\rho}}$ ,

Wirkung der Atome aller übrigen in der Substanz enthaltenen Elemente  $e^{-(P-p) \cdot \frac{\mu'}{\rho'}}$ ,

wobei  $\mu/\rho$  und  $\mu'/\rho'$  die Schwächungskoeffizienten pro Masseneinheit sind.

Bezeichnet man die photographisch oder iontometrisch gemessene Intensität des kontinuierlichen Spektrums in unmittelbarer Nähe der Absorptionskante  $\lambda_A$  des zu bestimmenden Elementes mit

$i_1$	vor	Einschalten	des	Stoffes	für	$\lambda > \lambda_A$ ,
$i_2$	„	„	„	„	„	$\lambda < \lambda_A$ ,
$J_1$	nach	„	„	„	„	$\lambda > \lambda_A$ ,
$J_2$	„	„	„	„	„	$\lambda < \lambda_A$ ,

<sup>1)</sup> H. STINTZING, ZS. f. phys. Chem. Bd. 108, S. 51. 1924.

<sup>2)</sup> G. v. HEVESY u. J. BÖHM, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 69. 1927.

<sup>3)</sup> D. COSTER u. Y. NISHINA, Chem. News Bd. 130, S. 149. 1925.

<sup>4)</sup> H. STINTZING, ZS. f. angew. Chem. Bd. 41, S. 1173. 1928; Phys. ZS. Bd. 27, S. 844. 1926.

<sup>5)</sup> R. GLOCKER u. H. SCHREIBER, Ann. d. Phys. Bd. 85, S. 1089. 1928.

<sup>6)</sup> R. GLOCKER u. W. FROHNMAYER, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 369. 1925.

so ergibt sich

$$J_1 = i_1 \cdot e^{-p \cdot \frac{\mu_1}{\rho}} e^{-(P-p) \frac{\mu'_1}{\rho'}},$$

$$J_2 = i_2 \cdot e^{-p \cdot \frac{\mu_2}{\rho}} e^{-(P-p) \frac{\mu'_2}{\rho'}},$$

wo die Indizes 1 und 2 sich wieder auf die beiden Seiten der Absorptionskante beziehen.

Je näher nun an der Absorptionskante gemessen wird, um so exakter gilt

$$i_1 = i_2, \quad \frac{\mu'_1}{\rho'} = \frac{\mu'_2}{\rho'},$$

also

$$\frac{J_2}{J_1} = e^{-\left(\frac{\mu_2}{\rho} - \frac{\mu_1}{\rho}\right) \cdot p}$$

oder abgekürzt

$$\frac{J_2}{J_1} = e^{-c \cdot p}.$$

Die Konstante  $C$ , die Differenz der Massenabsorptionskoeffizienten zu beiden Seiten der Absorptionskante, ist für jedes Element festzustellen. Dann ist die Größe  $p$ , die pro  $\text{cm}^2$  durchstrahlter Substanz vorhandene Masse des zu bestimmenden Elementes aus den Werten  $J_1$  und  $J_2$  zu berechnen.

Es können Fälle auftreten, in denen es nicht gestattet ist,  $i_1 = i_2$  zu setzen (z. B. Ag und Br-Kante bei photographischer Messung, Edelgase bei Ionisationsmessung). Dann muß die Gleichung lauten

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{i_2}{i_1} \cdot e^{-c \cdot p}.$$

Aus zwei Aufnahmen mit zwei bekannten, aber verschiedenen großen Konzentrationen  $p$  und  $p'$  kann dann sowohl  $i_2/i_1$  als auch die charakteristische Konstante  $C$  bestimmt werden.

Die charakteristischen Konstanten sind nach GLOCKER und FROHNMEYER in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle 1. Charakteristische Konstanten für den K-Absorptionssprung bei verschiedenen Elementen (nach GLOCKER und FROHNMEYER).

Element	Angewandt als	Atomzahl $Z$	Charakteristische Konstante $c$ (experimentell)
Molybdän	Ammoniummolybdatlösung . . . . .	42	69
Silber	Silberfolie . . . . .	47	45
Zinn	Zinnfolie, salzsaure Lösung von Stannichlorid . . . . .	50	34
Antimon	Brechweinsteinlösung . . . . .	51	31
Barium	Bariumchloridlösung . . . . .	56	24
Cer	Cerchloridlösung . . . . .	58	22,5
Wolfram	Alkalische Lösung von Wolframsäureanhydrid . . . . .	74	8
Blei	Bleinitratlösung . . . . .	82	5,7
Thorium	Thoriumnitratlösung . . . . .	90	4,3

Die Kenntnis der charakteristischen Konstanten ermöglicht die Bestimmung der Mindestmengen, die bei jedem Element zur Erzeugung eines auf der photographischen Platte noch deutlich wahrnehmbaren Absorptionssprunges erforderlich sind. Nimmt man nach GLOCKER und FROHNMEYER den entsprechenden Schwärzungsunterschied zu 5% an, so ergeben sich die Werte der Tabelle 2.

Für hochatomige Elemente ist die Benutzung des L-Absorptionssprunges vorzuziehen. Für die Elemente Thorium und Uran (Nitratlösungen) ist die hier in Betracht kommende charakteristische Konstante 50 bzw. 45, und die Mindestmengen betragen 1,0 bzw. 1,1 mg/cm<sup>2</sup>.

Tabelle 2. Mindestmenge in mg/qcm zur Erzeugung eines eben noch deutlich wahrnehmbaren K-Absorptionssprunges.

Mo . . . . .	0,7	Sb . . . . .	1,6	W . . . . .	6,3
Ag . . . . .	1,1	Ba . . . . .	2,1	Pb . . . . .	9,0
Sn . . . . .	1,5	Ce . . . . .	2,2	Th . . . . .	16

Für leichtatomige Substanzen ist diese Methode der Absorptionsanalyse ungeeignet. Ihre Brauchbarkeit beschränkt sich auf die schwereren Atome und wird auch da beim Vorhandensein stark absorbierender Zusätze eingeschränkt. Man wird also von Fall zu Fall prüfen müssen, ob die Emissions- oder die Absorptionsmethode vorteilhafter ist.

Im ganzen kann man sagen, daß die quantitative Spektralanalyse im Röntgengebiet bei Betrachtung der den verschiedenen Methoden anhaftenden Fehlerquellen eine brauchbare Methode der Analyse darstellt, die in vielen Fällen die chemische Analyse ersetzen kann.

## Kapitel 17.

# Die experimentelle Prüfung der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von

J. HOPMANN, Bonn.

Mit 4 Abbildungen.

**1. Vorbemerkungen.** Den dem Referenten gestellten Richtlinien entsprechend, kann die vorliegende Darstellung nur in Kürze die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der experimentellen Prüfung der allgemeinen Relativitätstheorie (abgekürzt A.R.T. bzw. R.T.) bringen. An älteren, heute überholten Berichten seien besonders die von KIENLE<sup>1)</sup>, BOTTLINGER<sup>2)</sup> und KOTTLER<sup>3)</sup> genannt.

Allen Prüfungsmethoden der R.T. ist gemeinsam, daß die gesuchten Effekte an der Grenze heutiger Meßkunst liegen, wo vielerlei systematisch und zufällig wirkende Fehlerquellen die Ergebnisse unsicher machen, wozu noch auf astronomischem bzw. astrophysikalischem Gebiete eine Reihe weiterer Komplikationen kommen. Wir dürfen heute — noch 1927 waren nach Ansicht des Berichterstatters die Dinge unentschieden — alle Prüfungsverfahren als im wesentlichen zugunsten der R.T. ausgefallen betrachten, d. h. die von der Theorie angekündigten Effekte können als nach Richtung, Verlauf und Größe recht wahrscheinlich vorhanden nachgewiesen gelten. Keine Untersuchung ist gegen die R.T. ausgefallen. Dabei ist außer eben der R.T. selber keinerlei Hypothese weiter nötig. Im Gegensatz dazu stehen die verschiedenen Versuche, diese Effekte ohne die R.T. zu erklären. Jeder von ihnen würde Hilfsannahmen verlangen, die sich zum Teil nur schwer mit dem übrigen astronomischen Weltbilde vereinigen lassen. Bei dem raschen Wechsel der physikalischen Anschauungen in der Gegenwart mag immerhin auf die Möglichkeit hingewiesen werden, daß man vielleicht in wenigen Jahren (oder Jahrzehnten) über die Ursachen dieser winzigen Effekte anders als heute denken kann.

Nicht zur Diskussion steht hier die theoretische Seite des Problems, die Ableitung der dem Experiment zu unterwerfenden Formeln, sowie der Streit um ihre Berechtigung. Vergleiche hierzu die ausgedehnte Literatur.

---

<sup>1)</sup> H. KIENLE, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften Bd. III, S. 56. 1924. Berlin: Julius Springer.

<sup>2)</sup> K. F. BOTTLINGER, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 17, S. 146. 1920.

<sup>3)</sup> F. KOTTLER, Enzyklopädie d. math. Wiss. Bd. VI 2. B., S. 159. 1922. Leipzig: B. G. Teubner.

Im Kampfe um die R.T. ist es früher sehr heftig und, wie der Kenner wohl zugeben muß, mitunter parteiisch hergegangen. Es mag daher wohl die Bemerkung gestattet sein, daß gerade die beiden Autoren, deren Arbeiten heute die vorab sichersten Nachweise für die R.T. bringen, ursprünglich gegen sie eingestellt waren (ST. JOHN in früheren Arbeiten, R. TRÜMLER in einem Briefe an den Referenten). Daß die R.T. erst langsam in astronomischen Kreisen Anklang gefunden hat, lag nicht nur in der neuartigen Materie und dem Umstande, daß die R.T. für uns überhaupt nur beschränktes Interesse hat, sondern mit in den Übertreibungen, die in den ersten Jahren der A.R.T. in gemeinverständlichen Darstellungen usw. vorkamen. Schlagworte, wie KOPERNIKUS und NEWTON sind gestürzt, eine Umwälzung der Astronomie u. dgl., mußten eine der R.T. gegenüber skeptische Einstellung hervorrufen. Tatsächlich bleibt ja für den gesamten astronomischen Betrieb, für die Berechnung der Örter und Bahnen der Himmelskörper und auch für den astronomischen Lehrvortrag alles fast unverändert. Das Vorhandensein der Lichtablenkung in der Nähe großer Massen und die relativistische Rotverschiebung der Spektrallinien interessiert für die zugehörige Spezialarbeit, wenig nur weiterhin; wieweit die von der A.R.T. geforderten Glieder in die Theorie der großen Planeten eingebaut werden müssen, muß erst die Zukunft lehren; und die kosmologischen Folgerungen der R.T. (Begrenzung des Raumes u. a.) müssen nach Theorie wie Beobachtung erst noch geklärt werden.

Die Natur der Sache bedingt die übliche Einteilung des Stoffes: 1. die Perihelbewegung des Merkur, 2. die Lichtablenkung im Schwerefeld der Sonne, 3. die Rotverschiebung der Linien des Sonnenspektrums, 4. R.T. und Fixsternwelt.

**2. Die Bewegung des Merkurperihels.** „Die hervorstechendste von EINSTEIN bereits hervorgehobene Abweichung der relativistischen Gravitationstheorie gegenüber der NEWTONSchen besteht darin, daß erstere bereits im Zweikörperproblem nicht eine ruhende Ellipse, sondern eine solche mit positiver Periheldrehung ergibt, während ein derartiger Effekt bei der klassischen Theorie erst infolge der Störungen durch eine dritte Masse auftreten kann. Daß beim Merkur ein durch die bekannten Massen nicht erklärbarer Überschuß der empirischen Periheldrehung gegenüber der klassisch theoretischen von eben dem Betrage vorhanden war, wie EINSTEIN ihn für diesen Planeten forderte, wurde als eine der wichtigsten Bestätigungen der neuen Theorie angesehen. In der Folge wurde indessen die Beweiskraft dieses Arguments etwas gemindert<sup>1)</sup>.“

Historisch hat sich die Frage zunächst innerhalb des Gebiets der klassischen Mechanik entwickelt. Diese liefert die Bewegungen der 8 großen Planeten um die Sonne in Form analytischer Ausdrücke (die kleinen Planeten, Kometen und Monde spielen keine Rolle, da entweder ihre Massen so klein sind, daß bis heute hierfür höchstens obere Grenzwerte bekannt, oder aber — wie bei der verhältnismäßig sicher festgelegten Bahn des für andere astronomische Aufgaben wichtigen Planeten Eros — die Beobachtungszeiten noch zu kurz sind, um die für die Prüfung der R.T. wichtigen Säkulareffekte aufzuweisen). Im Prinzip ist hierfür nötig die Kenntnis der 8 Massen relativ zur Sonne, der 3 mal 8 Koordinaten der Planeten in einem bestimmten Moment und ihrer zugehörigen 3 mal 8 Geschwindigkeitskomponenten, zusammen 7 mal 8 = 56 Konstanten. In der Praxis verwendet man statt dessen die 8 Massen und die 8 mal 6 „Bahnelemente“, die reine Keplerellipsen als Planetenbahnen für einen bestimmten Augenblick kennzeichnen.

<sup>1)</sup> H. KIENLE, zitiert auf S. 683. Vgl. zu diesem ganzen Abschnitt auch die ausführlichen Darlegungen von H. KIENLE in Naturwissensch. 1922, S. 217 ff.



Diese 6 Elemente sind (s. Abb. 1):

1.  $i$  die Neigung der Bahnebene eines Planeten zur Ebene der Erdbahn (Ekliptik).

2.  $\Omega = \sphericalangle \Omega$  die Länge des aufsteigenden Knotens, d. h. die Lage der Schnittlinie von Bahnebene und Ekliptik.

3. Die Richtung des Perihels der Planetenbahn, gegeben durch die „Länge des Perihels“  $\pi = \sphericalangle \Omega + \Omega \Pi$

4. und 5. die große Halbachse  $a$  und Exzentrizität  $e$  der Bahn.

6. Die Stellung des Planeten in der Bahn in einem bestimmten Zeitpunkte.

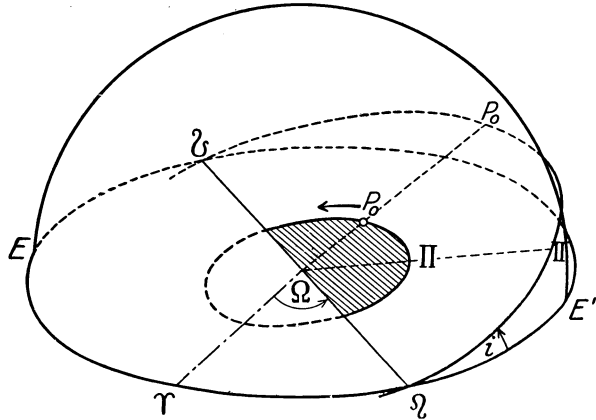


Abb. 1. Die Elemente einer Planetenbahn. (Nach H. KIENLE.)

Sind für alle Planeten diese Stücke, besonders aber auch die Massen der Planeten genügend sicher (!) bekannt, so liefert die Himmelsmechanik Ausdrücke, die die Änderungen der Ausgangsbahnelemente im Laufe der Zeit infolge des wechselseitigen Einflusses der einzelnen Körper aufeinander geben. Diese zerfallen in kurz- und langperiodische Terme, diese von wenigen Jahren bzw. Jahrzehnten Dauer, jene in die Jahrhunderte und -tausende gehend.

Die Ermittlung der Konstanten kann natürlich nur durch Beobachtungen geschehen, d. h. durch Bearbeitung der scheinbaren geozentrischen sphärischen Koordinaten, die die Planeten (bzw. die Sonne für die Erdbahn) im Augenblick der Beobachtung gehabt haben. Selbstverständlich ist hierbei nur der Weg allmählicher Annäherung möglich. Die Massen aller Planeten sind gegenüber der der Sonne sehr klein, also in erster Instanz zu vernachlässigen, die Bahnen also als einfache Keplerellipsen zu behandeln. Die Lösung dieser Aufgabe wurde besonders durch GAUSS für die Bearbeitung der kleinen Planeten zu einer astronomischen Alltagsarbeit vereinfacht.

Bei der Kleinheit der Planetenmassen wirken sich die Störungen erst im Laufe langer Zeiträume aus; so hat z. B. die größte Störung im Sonnensystem, die von Jupiter auf Saturn und umgekehrt, eine Periode von 930 Jahren. Infolgedessen erfordert die exakte Bestimmung aller obiger Konstanten nicht nur schärfste Messungen, sondern auch Jahrhunderte dauernde Verfolgung dieser Himmelskörper. Die Arbeiten der Nachfolger NEWTONS fanden so ihre Krönung in der Mécanique céleste von LAPLACE, die um 1800 erschien. Erneut hat dann gegen 1860 LEVERRIER die Gesamtaufgabe behandelt, während gegenwärtig die Planetentafeln auf den Untersuchungen von NEWCOMB, um 1890 erschienen, beruhen. Seitdem ist die Meßgenauigkeit und das Beobachtungsmaterial stark gestiegen, so daß bald, d. h. in etwa 10 bis 20 Jahren wieder eine umfassende Untersuchung notwendig wird.

Bei ihrer relativen Kleinheit bereitet naturgemäß die Bestimmung der Planetenmassen die meiste Schwierigkeit. Sie lassen sich durch Anwendung des vollständigen 3. KEPLERSchen Gesetzes auf Planeten, die auch Monde besitzen, noch verhältnismäßig gut bestimmen. Ist nämlich bei solchen die Umlaufzeit  $u$  und der mittlere Abstand  $a$  eines Mondes von seinem Planeten durch entsprechende Mikrometermessungen bekannt, ebenso die Umlaufzeit des Planeten

um die Sonne  $U$  und sein mittlerer Abstand  $A$ , wird ferner die Sonnenmasse gleich 1 gesetzt, die des Planeten  $= M$  und die (vom Erdmond abgesehen) völlig zu vernachlässigende Mondmasse  $= m$ , so ist

$$A^3 : a^3 = U^2(1 + M) : u^2(1 + m).$$

Da, wie gesagt,  $m$  unterdrückt werden kann, ist  $M$  so bestimmt. Bei der Erde läßt sich das Verhältnis  $A : a$  direkt nicht ermitteln, auch ist  $m : M$  hier recht merklich ( $\frac{1}{81}$ ) gegenüber  $1 : 10^{-4}$  u. dgl. bei den Monden der anderen Planeten, so daß man auf, hier zu weit führende, indirekte Methoden angewiesen ist. Immerhin ist für die Prüfung der R.T. die Erdmasse wohl genügend sicher bekannt.

Schwierig liegen dagegen die Verhältnisse bei Merkur und Venus. Da sie keine Monde haben, können ihre Massen nur aus den Störungseinflüssen bestimmt werden. Für unser Problem interessiert ihrer Kleinheit wegen weniger die Merkurmasse als die der Venus. Sie kommt ihm von allen Planeten am nächsten und beeinflußt so seine Bahnelemente am stärksten. Wie die klassische Himmelsmechanik zeigt, ändern diese Störungen u. a. auch merklich die Lage der Apsidenlinie der Merkurbahn oder die Länge des Perihels. Nach NEWCOMB beträgt diese Störung in 100 Jahren  $\frac{d\pi}{dt} = +533''$ . Die sukzessiven Lagen der Merkurbahnen, bzw. die Änderung von  $\pi$ , läßt sich aber auch aus den Beobachtungen seit etwa 1700 n. Chr. direkt bestimmen. Und da hat LEVERRIER gefunden und NEWCOMB erneut und schärfer ermittelt, daß der empirische Wert von  $d\pi/dt$  um  $43''$  im Jahrhundert größer ist als der theoretische. Durch keinerlei Ausbau der Theorie und Änderung der Venusmasse in zulässigen Grenzen ist es möglich, diese Mißstimmung zu beseitigen.

In der relativistischen Mechanik ergibt sich aber schon im Zweikörperproblem, also unabhängig von allen Störungen, eine Wanderung des Perihels während eines Umlaufs um den Betrag

$$\varepsilon = \frac{24\pi^3}{c^2} \cdot \frac{a^2}{T^2} \cdot (1 - e^2)^{-1},$$

wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Zur Prüfung dieses Effektes im Sonnensystem kommt nur Merkur in Frage, da er hier am größten ist ( $a : T$  wird schnell mit dem Abstände von der Sonne kleiner), und da der Planet eine stark exzentrische Bahn hat, so daß die Lage des Perihels schärfer festgelegt werden kann als z. B. bei der Venus, die fast genau eine Kreisbahn durchläuft. Da alle Faktoren der Formel sehr gut bekannt sind, ist auch die relativistische Periheldrehung im Jahrhundert völlig sicher berechenbar. Die verblüffende Übereinstimmung des empirischen, von NEWCOMB gefundenen Überschusses galt zunächst als sicherer Nachweis der Richtigkeit der A.R.T.

Durch die Kritik GROSSMANN<sup>1)</sup> an der NEWCOMBSchen Arbeit wurde dieser Beweis aber stark erschüttert. GROSSMANN weist zunächst auf einen Fehler hin, der NEWCOMB in der Präzessionsrechnung unterlaufen ist. Ferner aber hält er die Art NEWCOMBS, das Beobachtungsmaterial zu werten, für unrichtig. Die Ergebnisse zweier Beobachtungsmethoden, den momentanen Ort Merkurs festzulegen, stehen zur Diskussion. Der Planet wird entweder gelegentlich der sog. Merkurdurchgänge vor der Sonne beobachtet, wobei die Ein- und Austrittszeiten der kleinen schwarzen Planetenscheibe auf die der Sonne notiert werden, oder aber er wird in anderen Stellungen seiner Bahn gleich hunderttausenden anderen Sternen am Meridiankreise gemessen. Beide Verfahren haben ihre systematischen

<sup>1)</sup> E. GROSSMANN, Astron. Nachr. Bd. 214, S. 41, Auszug in ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 280. 1922.

Fehlerquellen, und gewiß zu Unrecht verwirft NEWCOMB die etwa 60000 Meridiankreisbeobachtungen des Planeten aus dem 18. und 19. Jahrhundert aus verschiedenen Gründen und läßt nur die Ergebnisse der Durchgangsbeobachtungen gelten, trotzdem sich diese ca. 600 Einzeldaten nur auf 23 Tage von 1677 bis 1881 verteilen. KIENLE<sup>1)</sup> hat den Sachverhalt klargelegt und die Grenzen abzustecken versucht, die unseren Kenntnissen hierin zur Zeit noch anhaften. Danach beträgt der empirische Überschuß der Merkurperihelbewegung nicht 43'' in 100 Jahren, sondern 35'' bzw. liegt nach Maßgabe der Unsicherheit seiner Bestimmung zwischen etwa 27'' und 45''.

Die R.T. ist also der Richtung und Größenordnung nach bestätigt, noch nicht ausreichend dem absoluten Betrage nach. Der aus den Beobachtungen folgende zu kleine Wert ist noch beträchtlich unsicher.

Die sonstigen Unterschiede zwischen relativistischer und klassischer Himmelsmechanik sind zu klein, als daß sie durch das von NEWCOMB bearbeitete Beobachtungsmaterial geprüft werden könnten. Verschiedene Ansätze in dieser Richtung liegen vor (s. auch weiter unten), ohne zu einem Abschluß geführt zu haben.

Wie oben gesagt, wurden großzügig zusammenfassende Arbeiten zur Planetentheorie in Abständen von je etwa 50 Jahren unternommen, welche Intervalle in Anbetracht der ungeheuren zu bewältigenden Rechenarbeiten — Hunderttausende von Beobachtungen müssen kritisch verarbeitet werden, was nur mit den Mitteln eines großen Instituts möglich ist — selbstverständlich sind. Die Beobachtungen, die NEWCOMB zur Verfügung hatte, reichen bis etwa 1890. In den 40 Jahren seitdem sind nicht nur Tausende neuer Positionsbestimmungen aller großen Planeten ausgeführt worden, die zudem viel genauer sind als die älteren, sondern auch die verflossene Zeit selbst wirkt gewissermaßen quadratisch mit, diese säkularen Störungen sicherer zu erfassen. Trotzdem ist es nach Maßgabe angesehener Kenner dieses Gebietes heute noch zu früh, erneut an diese Fragen heranzugehen, womit zugleich auch die Prüfung der relativistischen Merkurbewegung abgeschlossen würde. Auf eine Schwierigkeit, die dann auftreten wird, sei noch hingewiesen. Eine vorläufige Untersuchung dahin ließe sich vielleicht schon jetzt lohnend durchführen.

Neben dem Merkurperihel ist die größte Anomalie in der Himmelsmechanik die Bewegung des Erdmondes. Dank seiner großen Nähe läßt sich seine Bahn viel genauer verfolgen als die irgendeines anderen Himmelskörpers. Dementsprechend ist auch seine Theorie äußerst weitgehend entwickelt worden (LAPLACE, LEVERRIER, HANSEN, NEWCOMB im 19., BROWN u. a. im 20. Jahrhundert). Wir können sagen, daß hierbei kein Koeffizient von mehr als 0'',1 Auswirkung als Konsequenz letztlich des NEWTONSchen Schweregesetzes unberücksichtigt geblieben ist. Der Übergang zur relativistischen Mechanik hat wegen der Kleinheit der Erd- und Mondmasse keinen Einfluß. Trotzdem zeigen die Beobachtungen Abweichungen von der Theorie kurz- und langdauernder Art, die bis zu 15'' ansteigen, sich dabei nur höchst unbefriedigend in periodischen Termen interpolieren lassen und daher stets als „empirische Korrekturen“ berücksichtigt werden müssen.

Der bisher ausgearbeiteten Theorie des Mondes wie der großen Planeten liegt nun die Hypothese zugrunde, daß das Maß der Zeit, die Erdrotation, wirklich absolut gleichförmig sei. Seit 1884 wissen wir durch die Messungen KÜSTNERS u. a., daß die Lage der Umdrehungsachse der Erde geringen Schwankungen

<sup>1)</sup> H. KIENLE, Naturwissensch. 1922, S. 248.

unterworfen ist, die sich mit gleicher Regelmäßigkeit bzw. Unregelmäßigkeit vollziehen, wie die jährlichen meteorologischen Vorgänge. Es liegt da der Gedanke nahe, daß auch die Umdrehungsdauer der Erde sich minimal aus irgendwelchen Gründen geophysikalischer Natur ändert. Tektonische Erdbeben, Verschiebungen der Kontinentalschollen, unregelmäßige Kontraktionen der Erdkruste u. a. können die Massenverteilung des Erdkörpers und damit sein Rotationsmoment beeinflussen. Was ist die Folge? Eine Änderung der Länge des Jahres um eine Sekunde, also der des Tages um  $0^s,003$ , etwa  $1:10^8$ , läßt sich durch keine Uhr oder einen anderen dem Laboratorium zugänglichen Vorgang nachprüfen. Dagegen sind die Bewegungen der Körper des Sonnensystems natürlich frei von den zufälligen Schwankungen der Dauer der Erdrotation. Letztere müssen sich also als Abweichungen der beobachteten Gestirnsorte von solchen auf der Hypothese konstanter Erdrotation berechneten verraten, nachdem die Theorie bis zu den letzten Folgerungen des NEWTONSchen Gesetzes ausgebaut ist. Diese Gedanken waren schon mehrfach im 19. Jahrhundert aufgetaucht, und insbesondere hat NEWCOMB eigens untersucht, ob die Anomalie der Merkurbewegung und die des Mondlaufes nicht hierfür Anzeichen wären. Er kam zu einem negativen Resultat.

Neuerdings ist das Problem von INNES<sup>1)</sup> und BROWN<sup>2)</sup> unabhängig voneinander wieder in Fluß gebracht worden, an deren Arbeiten sich dann weitere Forscher, besonders DE SITTER<sup>3)</sup> anschlossen. Günstig war ihnen hierbei nicht nur die höhere Genauigkeit moderner Beobachtungen, sondern auch der Umstand, daß die Rotationsdauer der Erde 1897 und 1920 offenbar sich merklich, d. h. 1 bis 2 Sekunden auf das Jahr, geändert hat. DE SITTER hat, soweit es gegenwärtig möglich ist, die Frage mit folgendem Ergebnis abgeschlossen: Wir müssen unterscheiden zwischen der durch die üblichen Beobachtungsmethoden festgelegten Zeit, die alle die (veränderliche) Erddrehung heranziehen, und der absolut gleichförmigen Zeit, gegeben durch den Lauf der Planeten und des Mondes und die zugehörige Himmelsmechanik. Beobachtungen des Mondes, des scheinbar schnellstbewegten Gestirns, liefern die Hauptprüfung für das Vor- oder Nachgehen der „Erduhr“, die bis auf zunächst unwesentliche Reste bestätigt werden durch Beobachtungen der Sonne (Erdbahn), dann von Merkur, Venus und Mars sowie von den Jupitermonden. Der nachstehende Auszug aus der von DE SITTER gegebenen Tabelle mag über die Größenordnung der Differenzen Erdzeit gegen mechanische Weltzeit Aufschluß geben.

Tabelle 1. Erdzeit minus NEWTONSche Zeit.

$t$	$\Delta t$	$t$	$\Delta t$	$t$	$\Delta t$
1640	-39 <sup>s</sup>	1790	+34 <sup>s</sup>	1895	-36
1680	-26	1820	+22	1910	-29
1720	-1	1850	+7	1918	-23
1760	+24	1880	-24	1926	-28

Rolle spielen. Wie oben gesagt, kommt GROSSMANN zu nur  $35 \pm 10''$ . Referent hält es unter diesen Umständen für möglich, daß eine Neubearbeitung der Frage zusammen mit den neuen Beobachtungen und obigen Korrekturen der Erduhr auf andere Werte führen kann, ja daß dann vielleicht doch die gesuchten  $43''$  sich ergeben. Vielleicht, daß bei diesem Anlaß sich auch andere

<sup>1)</sup> R. INNES, Circular 65 of the Union Observat. Johannesburg 1925.

<sup>2)</sup> E. W. BROWN, Trans. Astr. Obs. of Yale Univ. Bd. III, S. 205. 1926, Auszug in Proc. Nat. Akad. 1926. Juni.

<sup>3)</sup> Bull. Astr. Institutes of the Netherlands. 1927, Nr. 124.

minimale Differenzen zwischen Theorie und Beobachtung nach NEWCOMB erklären<sup>1)</sup>).

Wie angeführt, sind die Anomalien der Mondbewegung und des Merkurperihels die einzigen verbürgten Abweichungen der Beobachtungen von der Theorie der Körper des Sonnensystems. Wenn schon die Merkurbewegung infolge von Rechen- und Diskussionsfehlern und vielleicht auch infolge der ungleichmäßigen Erdrotation einer so starken Unsicherheit unterworfen ist, so gilt dies gewiß auch von den kleinen Differenzen bei den übrigen Elementen der Planetenbahnen. Da zudem die von der R.T. geforderten Änderungen dieser alle kleiner sind als die mittleren Fehler, die den zugehörigen Bestimmungen noch anhaften, ist es nicht möglich, hieraus auf die Richtigkeit der R.T. zu schließen.

Neben der mehrfach angeführten KIENLESCHEN Darstellung sei auch ein Aufsatz BAUSCHINGERS<sup>2)</sup> erwähnt, der in anderer Art die theoretischen und beobachtungstechnischen Schwierigkeiten beleuchtet. Er behandelt die Frage, wie auf astronomischem Wege die Festlegung eines Inertialsystems möglich ist. Zwei Wege gibt es prinzipiell; einmal die Beobachtung der Fixsternpositionen. Diese ändern sich gesetzmäßig infolge der Präzession der Tagundnachtgleichen. Die zugehörigen Reduktionskonstanten können nur als Ergebnis jahrhundertelanger Beobachtungen (etwa ab BRADLEY 1750) ermittelt werden. Ferner geben die richtungsbestimmenden Bahnelemente, Neigung, Länge des Knotens und Länge des Perihels, der großen Planeten nach Berücksichtigung der Störungen eine Definition für ein Inertialsystem. Für das erste Verfahren zieht BAUSCHINGER den Fundamentalkatalog von BOSS heran, d. h. die Örter und Eigenbewegungen von über 6000 Sternen, für das zweite die NEWCOMBSche Theorie der vier inneren großen Planeten und kommt dann zu dem Schluß: „Das Koordinatensystem des Bossschen Fixsternkataloges darf in Verbindung mit der um  $+ 0'',86$  korrigierten NEWCOMBSchen Präzessionskonstanten und einer Säkularbewegung von  $1'',16$  des Äquinoktiums auf dem Äquator gegen das NEWCOMBSche Fundamentaläquinoktium als Inertialsystem im Sinne der NEWTONSchen Mechanik und des Gravitationsgesetzes, korrigiert um die EINSTEINSCHEN Perihelbewegungen aufgefaßt werden.“

Auch dieses Ergebnis kann nur als seinerzeit gültiges gewertet werden. Zunächst darf heute als erwiesen gelten, daß besonders in Deklination die BOSSschen Eigenbewegungen mit merklichen systematischen Fehlern behaftet sind, wodurch — abgesehen von der durch BAUSCHINGER angegebenen Lage des Zielpunktes der Sonnenbewegung — auch die Verbesserung der NEWCOMBSchen Präzessionskonstanten und die Bewegung des Äquinoktiums beeinflusst wird; letztere zudem auch sehr wahrscheinlich durch die Anomalien der Erdrotation. Dann hat BAUSCHINGER noch nicht die erwähnten Verbesserungen der Merkurperihelsbewegung nach GROSSMANN in Rechnung gestellt. Und schließlich kann es heute vielleicht als prinzipiell fraglich erscheinen, aus den Eigenbewegungen der scheinbar hellen Sterne — der Bosssche Katalog umfaßt in der Hauptsache die mit freiem Auge sichtbaren — auf ein Inertialsystem zu schließen, da diese ein uns relativ nahes Sternsystem darstellen und sich neuerdings Anzeichen ergeben haben, daß diese nahen Sterne nebst der Sonne sich um ein größeres System bewegen, mit anderen Worten, daß Rotationsbewegungen innerhalb des Milchstraßensystems vorliegen.

<sup>1)</sup> Zum Problem der Erdrotation vgl. B. MEYERMANN, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. 7, S. 92. 1928. Berlin, Julius Springer.

<sup>2)</sup> J. BAUSCHINGER, Naturwissensch. 1922, S. 1005.

Noch zu besprechen bleiben die Versuche, die Anomalie der Merkurperiheldrehung anders als durch die R.T. zu erklären. Zu erwähnen sind hier zuerst die zahlreichen Versuche, durch Zusatzexponenten u. dgl. das NEWTONSche Schweregesetz abzuändern, worüber u. a. OPPENHEIM<sup>1)</sup> ausführlich berichtet hat. Da diese Ansätze kaum physikalisch begründbar sind, bzw. nur ad hoc eingeführte Hypothesen erfordern, darf man sie heute wohl als geschichtlich abgeschlossen und erledigt betrachten. Ernsthaft in Frage kommt vielleicht nur der Versuch, unbekannte störende Massen in Sonnennähe für die Merkurstörung verantwortlich zu machen und auch hier nur — nachdem die Suche nach einem oder mehreren intramerkuriellen Planeten immer wieder vergeblich war — die Zodiakallichttheorie SEELIGERS (über das Zodiakallicht siehe den Artikel des Referenten in Bd. 19, S. 230). „SEELIGER denkt sich die das Zodiakallicht erzeugende kosmische Wolke als stark abgeplattetes Ellipsoid mit von der Sonne nach außen irgendwie abnehmender Dichte und dem Äquator der Sonne als Symmetrieebene. Die äußere Begrenzung wird in die 1,2fache Distanz Erde—Sonne versetzt, so daß also die Erdbahn noch von der Wolke umschlossen wird. Die säkularen Störungen werden im wesentlichen bedingt durch die Dichteverhältnisse im Inneren des Ellipsoids, und diese werden daher so zu bestimmen sein, daß die empirischen Glieder (Merkurperihelbewegung usw.) erklärt werden<sup>2)</sup>.“ Durch passende, aber immerhin in weiten Grenzen willkürliche Dichteverteilung gelingt es, die Merkuranomale ganz zu beseitigen und auch die Reste, die die Beobachtungen gegen die Theorie bei den anderen Planeten übrig lassen, stark zu verkleinern.

Nun brauchen — wie die Kontroverse FREUNDLICH—SEELIGER<sup>3)</sup> gezeigt hat — diese Massen nicht unbedingt der Zodiakallichterscheinung zu entsprechen. „Die Anordnung dieser durch Anziehung wirksamen Massen läßt sich, wie immer wieder von neuem hervorgehoben werden mag, nicht aus der Helligkeitsverteilung, die sie im reflektierten Sonnenlicht zeigen, ableiten. Sie kann nur aus ihrer mechanischen Wirkung erschlossen werden, und selbstverständlich nur insoweit als diese Wirkungen merkbar sind. Diese Massenverteilung habe ich unter dem Namen Zodiakallicht verstanden<sup>4)</sup>.“ Damit tritt aber der Ad-hoc-Charakter der SEELIGERSchen Hypothese wohl deutlich hervor. Daß die R.T. solcher Hilfsannahme nicht bedarf, ist unbedingt als ihr Vorzug zu bezeichnen.

**3. Die Lichtablenkung im Schwerefeld der Sonne.** „Ein im Abstände  $r$  (Sonnenradien) vom Sonnenmittelpunkte an der Sonne vorübergehender Lichtstrahl erleidet unter dem Einfluß des Gravitationsfeldes der Sonne gemäß der A.R.T. eine Ablenkung, die mit hinreichender Annäherung wiedergegeben wird durch  $\delta = 1'',75/r^5$ .“ Da, wie GEHRKE<sup>6)</sup> an Hand von Dimensionsbetrachtungen gezeigt hat, jede Äther- und Gravitationstheorie, die zu einer Lichtablenkung in Sonnennähe führt, in erster Näherung einen Ausdruck der Art  $\delta = c/r$  liefern muß und da, wie später zu zeigen, auch andere Arten der Lichtablenkung denkbar sind, ist zur experimentellen Anerkennung der R.T. es nötig, daß die beobachtete Lichtablenkung nach Vorzeichen, Verlauf und absoluter Größe der theoretischen entspricht.

Allgemein sei ferner noch bemerkt, daß zur Zeit hierfür nur Beobachtungen in der Nähe der Sonne in Frage kommen. Die Lichtablenkung, verursacht etwa

1) S. OPPENHEIM, Enzyklop. d. math. Wiss. Bd. VI 2. B. S. 80.

2) H. KIENLE, a. a. O.

3) E. F. FREUNDLICH, Astron. Nachr. Bd. 201, S. 49; H. SEELIGER, ebenda S. 279.

4) H. SEELIGER, a. a. O.

5) H. KIENLE, a. a. O.

6) E. GEHRKE, Astron. Nachr. Bd. 219, S. 265.

durch die Masse Jupiters, ist zu klein,  $< 0'',01$ , um genügend sicher verfolgt werden zu können, falls der Planet einmal gelegentlich vor einem genügend hellen Fixstern vorüberziehen würde. Denkbar, aber bisher der möglichen Ausführbarkeit nach noch nicht bekannt, wäre auch die Prüfung mittels eines gleichzeitig interferometrisch visuellen und photometrischen Doppelsterns (s. Bd. 19, S. 200 u. 204), wie hier nicht weiter erörtert sei.

Die Beobachtung der Lichtablenkung von Sternen nahe der Sonne ist weiter nur möglich gelegentlich der totalen Sonnenfinsternisse, da für gewöhnlich das blaue diffuse Himmelslicht das der Sterne überblendet. Es ist mehrfach versucht worden, die Korona der Sonne sowie Sterne in ihrer Umgebung unter normalen Verhältnissen durch Verwendung rotsensibilisierter Platten und entsprechender Filter aufzunehmen. Wie die gründliche Untersuchung KIENLES<sup>1)</sup> zeigt, mußten diese Versuche bezüglich der Korona vergeblich sein, „denn die Aufhellung des Himmelshintergrundes, welche in der unmittelbaren Nähe des Sonnenrandes auftritt, scheint in den zur Anstellung von Beobachtungen nicht erreichbaren Höhen der Atmosphäre stattzufinden“. Über die Aufnahme von Sternen kommt er zum Schluß „Photographie der hellsten Fixsterne (bis 3. Größe etwa ist auch in nächster Sonnennähe möglich unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln. Aber es erscheint vorerst nicht möglich, Aufnahmen zu machen, welche geeignet wären, einen Beitrag zur Bestätigung der Lichtablenkung zu liefern, da hier Aufnahmen der schwächeren Sterne (bis 8. Größe etwa) erforderlich sind.

Das Prinzip der Prüfung ist folgendes: Auf einer Platte wird die verfinsterte Sonne und die weit hinter ihr in etwa gleicher Richtung stehenden Fixsterne aufgenommen. Etwa ein halbes Jahr vorher oder nachher wird dieselbe Sterngegend noch einmal bei Nacht fotografiert und nun die relative Lage der Sterne auf beiden Platten miteinander verglichen. Zur Vermeidung von Fehlerquellen aller Art ist das Meß- und Reduktionsverfahren möglichst differentiell zu gestalten sowie darauf zu achten, daß auch die Aufnahmebedingungen tunlichst die gleichen sind.

Um das Maß der Lichtablenkung zu erhalten, wird man natürlich möglichst Sterne sehr nahe der Sonne zu messen versuchen. Mit Rücksicht auf die helle Sonnenkorona kann man aber dabei sich dem Sonnenrande auf höchstens  $\frac{1}{2}^\circ$ , der Sonnenmitte also auf  $1^\circ$  nähern, der Einsteineffekt wird also stets  $< 1''$  sein, bei einem 5-m-Fernrohr also  $< 0,025$  mm. Da sich ferner auf der kleinen Fläche bis zu  $1^\circ$  Abstand von der Sonnenmitte stets nur der eine oder andere genügend helle Stern vorfinden wird, liegt die Entscheidung für den Maßstab der Lichtablenkung bei den Sternen von  $1^\circ$  bis  $2^\circ$  Abstand, die zu messende Ablenkung beträgt bei 5 m Brennweite also nur etwa 0,01 mm. Selbst bei Verwendung von Platten sehr großen Formats (40mal 40 cm) gestattet das meßbare Gesichtsfeld nur bis zu etwa  $3^\circ$  Abstand von der Sonne zu gehen. Um den Verlauf der Lichtablenkung sowie etwaige Refraktions- und andere Störungen zu untersuchen, muß in größeren Abstand von der Sonne gegangen werden, was selbst beim gleichen Plattenformat wesentlich geringere Brennweiten bedingt. Linear sind die Effekte dann nur wenige  $\mu$  bis zu Bruchteilen hiervon groß. Sie können dann nur durch Mittelbildung der Werte für zahlreiche Sterne gesichert werden. Vergleichbar ist die Aufgabe der, mit 1 I. Å pro Millimeter Dispersion die 0,001 I. Å sicherzustellen, wobei noch die astronomischen Daten bei mitunter beschwerlichen Expeditionsverhältnissen gewonnen werden müssen, die spektroskopischen dagegen in ruhiger Laboratoriumsarbeit. Diese Bemerkungen mögen die Schwierigkeit der Aufgabe kennzeichnen. Historisch sei folgendes erinnert.

<sup>1)</sup> H. KIENLE, Veröffentlichungen der Sternwarte zu Göttingen, Heft 4, 1928.

Die ersten Versuche in dieser Richtung hatte 1914 gelegentlich der im August in der Krim zu beobachtenden Sonnenfinsternis E. FREUNDLICH vorbereitet, ihre Ausführung wurde durch den Kriegsausbruch verhindert. Die Finsternis vom 29. Mai 1919 sah zwei englische Expeditionen erfolgreich, und ebenso mit einer Reihe von Unternehmungen die vom 21. September 1922. Hier war wohl die deutsch-holländische die instrumentell bestgerüstete, hatte aber schlechtes Wetter<sup>1)</sup>. Sehr günstig waren die Verhältnisse für die Expedition der Licksternwarte, deren hervorragende Ergebnisse alle andern erheblich übertreffen<sup>2)</sup>. Die zur Prüfung der R.T. seitdem ausgerüsteten Finsternisexpeditionen hatten stets schlechte Beobachtungsbedingungen, so daß die angeführte Arbeit von TRÜMLER und CAMPBELL die fast einzige und sicher nur schwer zu übertreffende Untersuchung dieser Art gegenwärtig ist. Sie sei daher dargestellt und ihre Ergebnisse kritisch betrachtet.

Obigen Bedingungen entsprechend hatten die Amerikaner eine doppelte Ausrüstung: zwei Kameras mit rund 5 m, zwei andere mit 1,5 m Brennweite, Plattenformat stets  $45 \times 45$  cm, so daß die angeführten Daten bezüglich Gesichtsfeld, Maßstab usw. auch hier gelten. Vier Monate vor der Finsternis machte TRÜMLER in Tahiti die Vergleichsaufnahmen. Diese Insel hat etwa die gleiche geographische Breite wie die Finsternisstation Wollal in Australien, so daß, wenn wie selbstverständlich die Aufnahmen in dem Stundenwinkel gemacht wurden, den die Sonne zur Finsterniszeit hatte, der Einfluß der Strahlenbrechung in der Erdatmosphäre nur klein sein konnte, und zwar sowohl der gesetzmäßig wirkende, den man rechnerisch beseitigen kann, als auch der momentan vielleicht vorhandene nicht normale. Um den Zustand der Instrumente, die natürlich während der Fahrt Tahiti-Wollal zerlegt werden mußten, nach Möglichkeit zu kontrollieren, wurde ferner ein Sternprüffeld an beiden Orten mit allen Instrumenten aufgenommen. Es war so gewählt, daß es die gleiche Deklination wie die Sonne am Finsternistage hatte, und in den Morgen- bzw. Abendstunden in gleicher Stellung am Himmel war wie die Sonne während der Finsternis. Mit der langen Kamera wurden vier, mit der kurzen sechs brauchbare Finsternisaufnahmen erhalten, welche mit entsprechenden Tahitiplatten paarweise kombiniert wurden.

Die Vermessung erfolgte, wenn auch etwas verschieden für die kurz- und langbrennweitigen Platten der optisch-mechanischen Art nach, so doch prinzipiell gleichartig: Die beiden Platten wurden fest miteinander verbunden, nachdem sie so zueinander verschoben waren, daß über ihre Gesamtfläche hin die Bilder der Sterne gleichzeitig dicht nebeneinander scharf im Meßmikroskop erschienen. Ihre relativen Abstände konnten nun in rechtwinkligen Koordinaten mikrometrisch gemessen werden<sup>3)</sup>. Diese Differenzen werden über das Feld weg sich von Stern zu Stern ändern und wie folgt zusammensetzen: a) Unterschied im Nullpunkt beider Platten. b) Orientierungsdifferenz, beides hängt ab von der Art des Einlegens der Platten in den Meßapparat. c) Maßstabsdifferenz der Platten, im folgenden mit M.D. abgekürzt bezeichnet, begründet dadurch, daß mit wechselnder Temperatur usw. die Brennweite der Objektive bei den Finsternisaufnahmen eine andere sein kann als bei den Tahitiplatten. d) Normale Refraktionsunterschiede. e) Sekundäre Änderungen der Optik zwischen beiden Aufnahmen. f) Zufällige, nichtsystematische Störungen (Meßunsicherheiten). g) Positionsänderungen der Sterne in der Nähe der Sonne (Einsteinseffekt oder andere Ursachen).

<sup>1)</sup> J. HOPMANN, Die Himmelswelt, 1923, Heft 3. Berlin: F. Dümmlers Verlag.

<sup>2)</sup> W. W. CAMPBELL u. R. J. TRÜMLER, Lick Observatory Bulletin Bd. 11, S. 41. 1923; Bd. 13, S. 130. 1928.

<sup>3)</sup> Z. T. entnommen J. HOPMANN, Phys. ZS. 1923, S. 476ff.



Der Ort der Sonne während der Finsternis lag überall in der Plattenmitte. Es läßt sich dann d) in dem Astronomen geläufiger Weise völlig sicher rechnerisch berücksichtigen. e) ergab sich bei den Lickaufnahmen als verschwindend; a) und b) haben bei den Aufnahmen mit der langen Kamera, deren Ergebnisse 1923 mitgeteilt wurden und zunächst besprochen werden sollen, die Lickbeobachter durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate fortgeschafft, was gut, aber nicht unbedingt nötig war, ein Näherungsverfahren hätte vollauf genügt, wie hier nicht weiter erörtert sei; f) muß durch Mittelbildung der Messungen auf mehreren Platten und an mehreren Sternen herabgedrückt werden. Nach Anbringung von a), b) und d) lassen sich dann die Unterschiede in den Abständen von der Plattenmitte zwischen Finsternis- und Vergleichsaufnahme angeben, und zwar, da der Maßstab der Platten in guter Näherung bekannt ist, in Bogensekunden. Diese hängen dann nur noch von c) und g) ab. Nimmt man mit CAMPBELL und TRÜMLER an, daß g) für die Sterne außerhalb  $2^\circ$  Umkreis um die Sonne 0 sei, ermittelt so aus den Außensternen die M.D., so erhält man für die Innensterne die Werte g). Vergleiche die aus der Lickpublikation reproduzierte Abb. 2 und ihre Unterschrift. Bei ihr ist noch zu beachten: 1. Definitionsgemäß müssen die Pfeile für die Sterne außerhalb des 2 Gradkreises im Durchschnitt nach allen Seiten gleich oft und gleich stark zeigen. 2. Wäre die M.D. anders definiert worden, z. B. durch die Sterne zwischen Außenkorona und dem Zweigradkreise, so würden die Pfeile außerhalb dieses nach innen zeigen, die zwischen Zweigradkreis und Außenkorona regellos gerichtet sein, und nur die inneren Sterne auswärts weisende Pfeile haben.

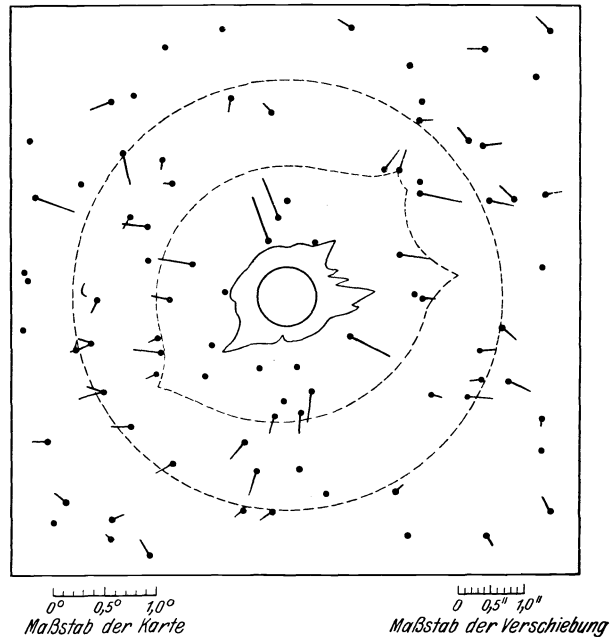


Abb. 2. Sternfeld der totalen Sonnenfinsternis vom 21. September 1922. Die gemessenen relativen Verschiebungen sind als Pfeile nach Richtung und Größe eingetragen. Zu unsicher gemessene Sterne ohne Pfeil bezeichnet. Dargestellt sind ferner: Die Sonne, ihre innere und äußere Korona, sowie der Kreis von  $2^\circ$  Radius um die Sonne.

Übersichtlicher stellen sich die gemessenen relativen Verschiebungen in der Abb. 3 dar, die mit einigen Zusätzen vom Referenten ebenfalls der Lickveröffentlichung entnommen ist. Zunächst kennzeichnet die Breite der Streufigur die Unsicherheit und Schwierigkeit der Messungen. In später zu beschreibender Weise wurden die Einzelwerte zu Gruppenmitteln zusammengefaßt, von denen allerdings das erste, der Sonne am nächsten liegende besonders unsicher ist. Eine Betrachtung der Abbildung zeigt ohne weiteres: 1. Ohne Kenntnis des Einsteineffektes würde man wohl die beobachteten Werte linear ausgleichen. 2. Innerhalb der Beobachtungsgrenzen unterscheidet sich die der R.T. entsprechende Kurve kaum von einer durch die Streufigur passend hindurchgelegten

Graden. 3. Die der R.T. entsprechende Kurve führt ebenfalls voll befriedigend durch die Figur. Über die Deutung der gradlinigen Interpolation siehe unten.

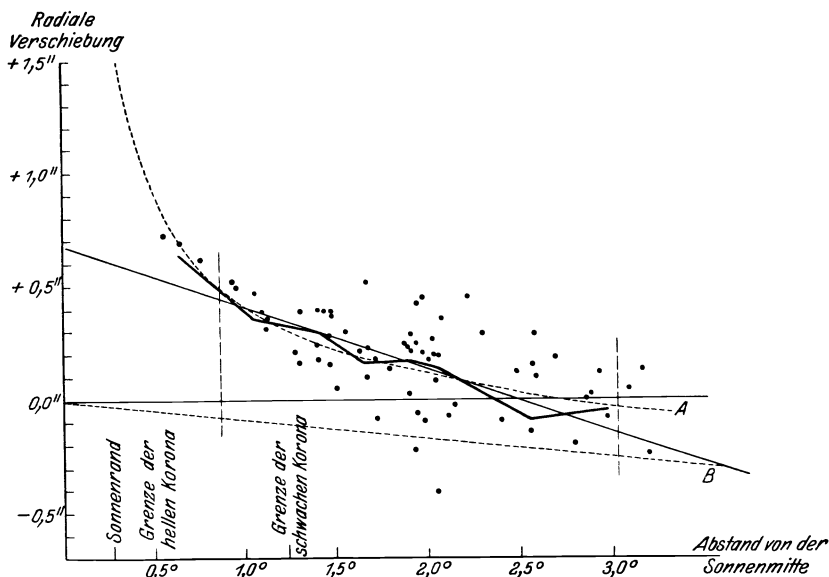


Abb. 3. Beobachtete radiale Verschiebungen als Funktion des Winkelabstandes von der Sonne. Sehr unsichere Sterne sind fortgelassen. Die gebrochene Linie verbindet die Gruppenmittel (s. Text). Die Kurve entspricht dem theoretischen Verlauf des Einsteineffektes, und zwar absolut, wenn er von der Linie  $0,0''$ — $A$  ausgemessen wird, während  $0,0''$ — $A$  die Basislinie für die Ausgleichung der Lickbeobachtungen ist. Die Gerade  $0,7''$ — $B$  entspricht der linearen Ausgleichung, die zwei gestrichelten vertikalen Geraden geben die Grenzen des gesicherten Meßbereiches.

Wichtiger als die graphische Darstellung sind die ziffernmäßigen Ergebnisse der Messungen. Zur Ausgleichung haben CAMPELL und TRÜMLER ihren rund 80 gemessenen Sternen entsprechend der Meßbarkeit der Sternbildchen verschiedene Gewichte beigelegt. Aus dem Gesamtmaterial ergab sich durch gruppenweises Zusammenziehen die nachstehende Tabelle 2.

Tabelle 2. Ergebnisse der Lickaufnahmen, lange Kamera.

**	$p$	$d$	$r$	$E$	$v_E$	$C$	$v_C$
8	$\frac{1}{2}$	0,64°	+0'',64	+0'',70	-0'',06	+0'',51	+13
11	1	1,06	35	37	- 2	39	- 4
10	1	1,40	30	24	+ 6	30	0
8	1	1,66	16	17	- 1	23	- 7
9	1	1,90	17	12	+ 5	17	0
8	1	2,00	15	9	+ 6	14	+ 1
11	1	2,22	+ 8	6	+ 2	+ 8	0
13	1	2,55	- 9	+ 1	- 10	0	- 9
14	1	2,97	- 4	- 4	0	- 11	+ 7

Ihre Spalten geben nacheinander die Zahl der Sterne, das relative Gewicht des Mittels, den mittleren Abstand der Sterne von der Sonne und die gemessene relative Verschiebung. Die späteren Spalten finden unten ihre Erklärung. Die Werte  $r$  kann man nun entsprechend dem oben Gesagten aus zweierlei Art ausgleichen:

1. Ansatz entsprechend der Relativitätstheorie  $r = \alpha \cdot d + 0,2661 \cdot \frac{\beta}{d}$ .

$\alpha$  Koeffizient der M.D. zwischen mittlerer Finsternis- und mittlerer Vergleichsplatte in bezug auf alle Sterne, denn bisher ist ja nur eine M.D. in bezug auf die Sterne außerhalb des Zweigradkreises ermittelt worden;  $\beta$  Koeffizient der EINSTEIN-

schen Ablenkung; 0,2661 Radius der Sonne in Graden während der Finsternis. 2. Der lineare Ausgleich  $r = \alpha \cdot d + E$ , wo über die Natur von  $C$  unten zu sprechen ist.

Strenge Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate führt auf nachstehende Formeln, die die Beobachtungen, wie die Spalten  $E$  und  $C$  bzw.  $v_E$  und  $v_C$  zeigen, völlig gleich gut darstellen.

$$E) \quad r = -0'',0673d + 1'',77 \cdot \frac{0,2661}{d} \\ \pm 139 \quad \pm 0,15 \quad \text{M.-F.} \\ \text{M.-F. d. Gew.-Einh. } \pm 0'',055.$$

$$C) \quad r = -0'',266d + 0'',676 \\ \pm 33 \quad \pm 68 \text{ M.-F.} \\ \text{M.-F. d. Gew.-Einh. } \pm 0'',063.$$

Auch die mittleren Fehler der Gewichtseinheit sind durchaus gleich, beide Ansätze leisten also dasselbe. Der erste gibt ein kleine M.D. und innerhalb der Fehlergrenzen den von der R.T. berechneten Betrag der Lichtablenkung. Die zweite Lösung gibt in der Mitte der Sonne eine Lichtablenkung von  $0'',68$ , am Rande von  $0'',60$ ; ob diese im ganzen Felde der Platten konstant ist oder allmählich abnimmt oder womöglich zunimmt, können wir nicht sagen, da eine derartige Änderung sich in der M.D. versteckt. Eine derartige Lichtablenkung — gänzlich andersartig wie die der R.T. — erschien 1923 durchaus als möglich (Courvoisiereffekt). Dann konnten aber die soweit vorliegenden Ergebnisse noch nicht als unbedingte Bestätigung der R.T. aufgefaßt werden. Dieser Effekt, von COURVOISIER „jährliche Refraktion“ genannt, ist eine durch zahlreiche Beobachtungen anscheinend gesicherte Verschiebung der Sternorte. Eine befriedigende Theorie hierfür existiert nicht. Aus verschiedenen Gründen glaubt Referent, daß es sich um eine terrestrische Refraktionsanomalie handelt, da die von COURVOISIER gemachte Annahme eines zirkumsolaren Gases zu Widersprüchen mit anderen Tatsachen führt<sup>1)</sup>.

Die Verhältnisse liegen heute anders, nachdem vor wenigen Wochen die Ergebnisse der Lickaufnahmen mit der kurzen Kamera veröffentlicht worden sind. 147 Sterne bis zu über  $10^\circ$  Abstand von der Sonne konnten vermessen werden. Die Ausgleichung ging, wenigstens prinzipiell, ebenso vor sich, wie die in der ersten Arbeit. Dem obigen Basisabstand von  $2^\circ$  entspricht hier  $7,3^\circ$ . Gruppenweise Mittelung führte dann zu folgender Tabelle 3.

Tabelle 3. Ergebnisse der Lickaufnahmen, kurze Kamera.

Abstand von der Sonnenmitte	Verschiebung	W.F.	Gewicht	Sterne	EINSTEIN - $0'',009 r$	Beob.- Theorie
0,65°	+ 0'',46	± 0'',12	7,2	5	+ 0'',71	- 0'',25
1,13	+ 36	07	21,7	6	+ 40	- 04
1,65	+ 40	06	34,85	9	+ 27	+ 13
2,18	+ 25	03	112,8	25	+ 20	+ 05
3,08	+ 14	03	110,8	20	+ 12	+ 02
4,03	+ 08	03	104,3	19	+ 08	00
5,33	+ 03	03	103,15	19	+ 04	- 04
6,56	- 03	03	103,6	20	+ 01	- 04
8,29	- 01	04	86,35	22	- 02	+ 01

1) Weiteres über den Courvoisiereffekt vergleiche man bei HOPMANN, a. a. O. Die an dieses Referat anschließende Debatte von KIENLE, COURVOISIER und KOPFF\*) brachte kaum neue Momente herein; neues Tatsachenmaterial lag nicht vor. Es erübrigt sich daher, heute auf diese Debatte näher einzugehen. Dem Referenten gingen damals eine Reihe ablehnender, aber auch ebenso viele zustimmende Äußerungen zu.

\*) H. KIENLE, L. COURVOISIER u. A. KOPFF, Phys. ZS. 1924, S. 1, 95, 187.

Hier wie bei den Aufnahmen mit der großen Kamera zeigt die Untersuchung der oben (S. 692) angegebenen Vergleichsfelder, daß Instrumentalfehler die beobachteten Verschiebungen nicht erklären können. Für den Einsteineffekt ergab das Gesamtmaterial der kleinen Kamera  $+ 1'',82 \pm 0'',15$  gegenüber  $+ 1'',75$  der Theorie.

TRÜMPLER hat nun die Ergebnisse beider Instrumente unter Berücksichtigung ihrer relativen Genauigkeit zusammengezogen. Gruppenweise Mittel-

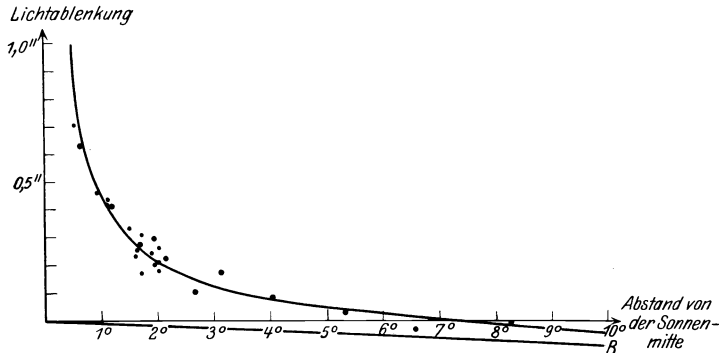


Abb. 4. Beobachtete radiale Verschiebungen aus den Mittelwerten für beide Instrumente, verglichen mit EINSTEINS Theorie. Große Punkte: beobachtete Gruppenmittel; kleine Punkte: Einzelergebnisse für die 14 bestgemessenen Sterne. Die Lichtablenkungen sind dargestellt als Funktion des Winkelabstandes von der Sonnenmitte relativ zu den Bezugssternen der Aufnahmen mit der kurzen Kamera, die 5° bis 10° Abstand von der Sonne haben. Die Kurve gibt die Lichtablenkung nach der EINSTEINSCHEN Theorie. Die gerade Linie B deutet die Skalenkorrektion abgeleitet aus dem theoretischen Werte an; werden die Ordinaten von B als Grundlinie aus gemessen, so stellen sie die absoluten Beträge dar.

bildung lieferte dann die Werte der Tabelle 4, die in beistehender Abb. 4 ebenfalls wiedergegeben sind. Der Koeffizient der relativistischen Verschiebung  $+ 1'',75 \pm 0'',09$  ist in voller Übereinstimmung mit der Theorie.

Tabelle 4. Ergebnisse der Lickaufnahmen, Mittel aus beiden Instrumenten.

Abstand von der Sonnenmitte	Verschiebung	W.F.	Gewicht	Sterne	EINSTEIN		COURVOISIER	
					Theorie	B - R	Theorie	B - R
0,675°	+ 0'',63	± 0'',07	8,92	10	+ 0'',68	- 0'',05	+ 0'',46	+ 0'',17
1,22	+ 41	03	43,1	17	+ 37	+ 04	+ 40	+ 01
1,71	+ 27	03	47,7	14	+ 26	+ 01	+ 36	- 09
1,97	+ 29	03	45,9	12	+ 22	+ 07	+ 33	- 04
2,17	+ 22	03	41,0	14	+ 20	+ 02	+ 31	- 09
2,67	+ 10	03	45,3	18	+ 15	- 05	+ 27	- 17
3,14	+ 17	03	41,8	18	+ 12	+ 05	+ 23	- 06
4,03	+ 08	03	34,8	19	+ 08	00	+ 15	- 07
5,33	+ 03	03	34,4	19	+ 04	- 01	+ 04	- 01
6,56	- 03	03	34,5	20	+ 01	- 04	- 07	+ 04
8,29	- 01	04	28,8	22	- 02	+ 01	- 21	+ 20

Damit ist auch die von SOLDNER zu Beginn des 19. Jahrhunderts und später von anderen auf Grund der Korpuskulartheorie des Lichts hypothetisch behauptete gleichartige Lichtablenkung vom halben Betrage der EINSTEINSCHEN widerlegt.

Es bleibt noch übrig die Frage nach der „jährlichen Refraktion“, auf die TRÜMPLER gleichfalls genau eingeht. COURVOISIER hat für diesen Effekt, der von 90° bis 3,0° Abstand von der Sonne beobachtet ist, folgende Interpolationsformel aufgestellt, die man versuchsweise bis zur Sonne extrapolieren kann.

$$C = 0'',55 \left( 1 - \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right).$$

Sie führt zu den in Tabelle 4 gegebenen Werten, die ähnlich wie die für die R.T. gegebenen durch Einführung einer M.D. den Wert 0 bei  $r = 6^\circ$  zwangsweise liefern. Die Darstellung durch EINSTEIN ist offenbar der nach COURVOISIER bedeutend überlegen. Wollte man also die R.T. ablehnen, so müßte die „Jährliche Refraktion“ nahe der Sonne anders verlaufen, als obige Interpolationsformel angibt, was natürlich denkbar wäre. Immerhin bleibt einmal die Frage nach der Erklärung des Courvoisiereffektes ungelöst, die bisherigen Versuche befriedigen in keiner Weise, und dann erscheint es fraglich, ob die Ergebnisse einer so differenziellen Methode, wie die vorliegende photographische ohne weiteres mit den völlig andersartigen visuellen Beobachtungen, die bisher die jährliche Refraktion gezeigt hatten, verbunden werden können.

Durch den Fortfall der Strahlung könnten vielleicht innerhalb des Schattenkegels des Mondes Unregelmäßigkeiten der Luftschichtung auftreten, die die Finsternisergebnisse merklich beeinflussen. TRÜMLER untersucht auch diesen Effekt, mit dem Ergebnis, daß derartige Störungen, falls vorhanden, unter der Grenze der Nachweisbarkeit liegen müssen, also die Resultate nicht ändern können.

Da nach den gründlichen Lickarbeiten die Lichtablenkung überhaupt nicht nur als erwiesen, sondern auch andere Effekte als der der R.T. zunächst als unwahrscheinlich gelten können, dürfen nunmehr auch die anderen Arbeiten, wie die von EDDINGTON und DAVIDSON<sup>1)</sup> u. a., als zugunsten der R.T. ausgefallen hingestellt werden. Bei ihnen wurden stets sehr viel weniger Sterne in der engsten Umgebung der Sonne gemessen als von TRÜMLER und CAMPBELL, wodurch die Ergebnisse nicht die Sicherheit haben wie die obigen. So erhielt man z. B. aus den 1919 in Sobral gewonnenen Platten mit EINSTEINS Ansatz  $+2'',18 \pm 0'',14$ , während die lineare Ausgleichung analog dem obigen zu  $C = +1'',41 \pm 0'',10$  führt, eine wesentlich andere Konstante als die aus den Wollal-Platten, was auch gegen die jährliche Refraktion spricht.

Zusammenfassend läßt sich also sagen: Die bisherigen Finsternisergebnisse, deren weitere Wiederholung natürlich unbedingt notwendig ist, liefern sicher eine Lichtablenkung in der Nähe der Sonne. Sie entspricht nach Verlauf, Richtung und Größe ganz der von der R.T. geforderten. Die Versuche, sie anderweitig zu erklären, können bis heute nicht befriedigen. In Sonderheit kommen Refraktionsstörungen nicht in Frage. Ebenso erscheint die Verbindung der Finsternisergebnisse mit den bei anderen astronomischen Messungen (Meridiankreisbeobachtungen) auftretenden störenden Effekten (jährliche Refraktion) sehr bedenklich.

**4. Die Rotverschiebung der Linien des Sonnenspektrums.** „Die in einem Gravitationsfelde von Potential  $\Phi$  entstehenden Spektrallinien müssen nach der A.R.T. gegenüber den im gravitationsfreien Felde entstandenen Linien eine Verschiebung  $\Delta\lambda$  nach dem Rot zu aufweisen, deren Betrag gegeben ist durch die Beziehung  $\Delta\lambda/\lambda = \Phi/c^2$ . Für die Sonne, welche zur Prüfung der Rotverschiebung vor allem herangezogen wurde, erhält man die folgenden Beträge (das Schwerefeld der Erde ist gegenüber dem der Sonne zu vernachlässigen):

$\lambda$	$\Delta\lambda$
7000 Å	0,0148 Å
6000	127
5000	106
4000	85
3000	64

<sup>1)</sup> A. S. EDDINGTON u. C. DAVIDSON, Mem. Roy. Astr. Soc. Bd. 62, Anhang 1920.

Diese Verschiebung entspricht einem scheinbaren Dopplereffekt von  $+0,635$  km/sec<sup>1)</sup>. Trotz fast eines Arbeitsjahrzehnts kann dieser Effekt noch nicht als völlig gesichert nachgewiesen gelten. Die zugehörigen Untersuchungen haben allerdings zugleich die Kenntnis der Sonnenphysik stark erweitert. Zusammenfassende Berichte über die älteren Arbeiten gaben KOTTLER<sup>2)</sup> und GLASER<sup>3)</sup>. Ähnlich wie bei dem Problem des letzten Abschnittes haben wir auch hier seit kurzem zwei überragende Arbeiten, die ST. JOHNS<sup>4)</sup> und die von BURNS und MEGGERS<sup>5)</sup>, die sich neben sehr zahlreichen eigenen Messungen auch vielfach auf anderweitige Untersuchungen stützen. Die Arbeit ST. JOHNS sei zunächst besprochen.

Der Verf. weist zunächst auf die heute mit Interferometern und großen Gittern erreichbaren Meßgenauigkeiten hin, die z. B. zwischen den Mount Wilson und den Kodaikanalmessungen bei den einzelnen Linien nur durchschnittliche zufällige Differenzen von  $\pm 0,0015 \text{ \AA}$  und gar keine systematischen übrig lassen, so daß die Meßgenauigkeit völlig ausreicht, um die relativistische Rotverschiebung schon durch wenige Linien zu prüfen<sup>6)</sup>. Zu beachten ist allerdings, daß die Linien frei von störenden Begleitern klar symmetrisch abgebildet sein müssen. Gerade hierauf haben wohl zuerst GREBE und BACHEM<sup>7)</sup> mit Nachdruck aufmerksam gemacht, und die älteren Messungen von SCHWARZSCHILD, ST. JOHN, EVERSHERD und ihre eigenen vornehmlich an der Zyanbande  $3883 \text{ \AA}$  durch entsprechende Linienauswahl als vorläufige Bestätigungen der R.T. anzeigen können.

Auf Grund ihrer Auswertung der ROWLANDSchen Messungen von 100 Linien genannter Brände im Sonnenspektrum sowie mit Heranziehung des HELMERTSchen Fehlerkriteriums brachte ferner SCHULZE<sup>8)</sup> den Nachweis: Selbst aus den alten Beobachtungen ROWLANDS, die ja gar nicht ad hoc angestellt waren, ergibt sich ein sehr hohes „Maß der Wahrscheinlichkeit“ zugunsten der R. T.

Bei allen älteren Diskussionen des Problems hat ferner die Frage der Druckverschiebung von Linien im Sonnenspektrum eine Rolle gespielt, da man zum Teil mit Drucken von 5 bis 10 Atm. in der umkehrenden Schicht der Sonne gerechnet hatte. Durch die von MEG NAD SAHA zuerst entwickelte Ionisationstheorie<sup>9)</sup> der Spektren der Sonne und Fixsterne wissen wir heute, daß nur äußerst kleine Drücke von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Atm. Größenordnung in Frage kommen, belanglos für das vorliegende Problem. Zugleich dürften damit die von W. H. JULIUS behaupteten Einflüsse einer anomalen Dispersion — die übrigens sowieso von den meisten abgelehnt wurden — außer Betracht fallen.

Dagegen machen andere Erscheinungen auf der Sonne die Verhältnisse verwickelt. Zunächst kann heute als erwiesen gelten, daß die FRAUNHOFERSchen Linien sehr verschiedenen Niveaus der Sonnenatmosphäre entstammen. Zuerst ergab sich dies wohl aus dem „Flash-Spektrum“ bei Sonnenfinsternissen. Im Augenblick des Eintritts der Totalität ist die Photosphäre der Sonne schon vom Monde bedeckt, noch nicht die darüberliegende umkehrende Schicht, die Spektrallinien erscheinen momentan hell, um beim Weiterrücken des Mondes nach wenigen Sekunden wieder zu verschwinden. Spektrogramme dieses Vorgangs gewinnt man z. B. durch Konkavgitter ohne Spalt, da ja der Mond selbst gewissermaßen an seine Stelle tritt. Es ergeben sich dann nebeneinanderliegende

1) H. KIENLE, l. c.      2) Zitiert auf S. 683.

3) L. E. GLASER, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 20, H. 4.

4) C. E. ST. JOHN, Astrophys. Journ. Bd. 67, S. 195. 1928.

5) K. BURNS u. W. F. MEGGERS, Publik. of the Allegheny Obs. Bd. 7, Nr. 7, 8, 9. 1927.

6) Vgl. aber hierzu die Bemerkungen S. 701.

7) L. GREBE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 662. 1920. ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 105. 1921.

8) F. A. SCHULZE, ZS. f. Phys. Bd. 5. S. 371. 1921.

9) E. F. FREUNDLICH, dieses Handbuch Bd. XI, S. 203.

monochromatische Bilder der einzelnen Gase, aus denen die umkehrende Schicht besteht, von bogenförmiger Gestalt. Die Bilder sind verschieden lang und, wie man leicht sieht, in der Hauptsache um so größer, je höher das zugehörige Gas über der Photosphäre liegt. Die zahlreichen (mehrere Tausend) so gemessenen Linien lassen sich nach ihrer Höhe gruppieren. Eine Bestätigung hierfür fand sich in dem Verhalten der einzelnen Linien unter normalen Verhältnissen, also in Absorption, bei der Ermittlung der verwickelten Verhältnisse der Sonnenrotation und auf noch mehrerlei anderen Wegen (Zeemaneffekt auf der Sonne, Exzitationspotential der Linien usw.).

Ordnet man nun das Material an gemessenen Verschiebungen, d. h. Wellenlänge auf der Sonne minus der im Vakuumbogen, nach verschiedenen Niveaus, so zeigt sich zunächst, daß Linien hohen Niveaus stärker nach Rot verschoben sind als die mittleren, und umgekehrt sind die tiefen Linien nach Violett gerückt. Die Lage der hohen Linien läßt sich als eine Abwärtsbewegung von 0,25 km/sec, die der tiefen als eine Aufwärtsbewegung von 0,15 km/sec auffassen. Man kann mit gutem Grunde annehmen, daß die Ursprungsschichten der Linien in den Fixsternspektren ähnlich gelagert sind wie auf der Sonne. Aufnahmen mit hoher Dispersion von Arktur, Prokyon und Sirius zeigen tatsächlich das gleiche Verhalten nur stärker: absteigende Gase in den hohen Niveaus und umgekehrt. In welcher Art man sich diese Verhältnisse — in Verbindung mit den heutigen Vorstellungen von der Wirkung des Strahlungsdrucks auf die einzelnen Atome der Sternatmosphären — zu erklären hat, steht hier nicht zur Diskussion. Es ergibt sich aber, daß nur die Untersuchung sehr zahlreicher Linien und ihre Gruppierung nach dem Niveau die Prüfung der R.T. bringen kann.

„Das Hauptgewicht der aus der gegenwärtigen Untersuchung zu ziehenden Schlüsse beruht auf 497 Eisenlinien der Gruppen *a* und *b*, die im Bogen mit sehr hoher Genauigkeit meßbar sind. Die Ergebnisse werden bestätigt durch die etwas weniger sicheren Angaben für 89 weniger stabile Eisenlinien der Gruppen *c* und *d*, die einen deutlichen Poleffekt im Bogen aufweisen, für 18 ähnliche Magnesiumlinien und für 515 Linien der gedrängten Zyanbande 3883 Å. Die Ergebnisse der stabilen Eisenlinien sind ferner wesentlich gestützt durch die Daten für 6 Siliziumlinien, 10 besonders hohe Linien von Kalzium, Natrium, Magnesium und Wasserstoff und für 402 Linien des Titan, insgesamt 1537 Linien“<sup>1)</sup>.

Einzelheiten über Anordnung und Reduktion der Messungen möge man in St. JOHN'S Arbeit nachsehen. Die dort ausführlich mitgeteilten Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 5 zusammengefaßt. Zu ihren Spalten ist noch folgendes zu bemerken: 1. Die Klassen *a* bis *d* sind wie folgt definiert: *b* Linien unter Druck symmetrisch, Anregungsenergie mittel, Druckverschiebung klein bis mittel, im ganzen eine in sich geschlossene Klasse, *a* Flammenlinien scharf und symmetrisch, Anregungsenergie klein, Druckverschiebung klein, *c*- und *d*-Linien Anregungsenergie hoch, nach rot unsymmetrisch, starker Poleffekt, starker Druckeffekt; 2. gibt die Zahl der Linien an, die in der Gruppe zusammengefaßt wurden; 3. ihre mittleren Wellenlängen; 4. die Rotverschiebung Sonne minus Vakuum in 0,001 Å; 5. Beobachtung minus R.T.; 6. letztere Beträge ausgedrückt in km/sec und aufgefaßt als Strömungserscheinungen in der Sonnenatmosphäre; 7. die mittlere Höhe der betreffenden Liniengruppen über der Photosphäre nach den Finsternisergebnissen MITCHELLS<sup>2)</sup>; 8. die Linienintensität auf der Sonne in der üblichen Art. Eine Besprechung der Tabelle folgt später.

<sup>1)</sup> St. JOHN, zitiert auf S. 698.

<sup>2)</sup> S. A. MITCHELL, Astrophys. Journ. Bd. 38, S. 407. 1913.

Tabelle 5. Rotverschiebung in der Sonnenmitte. Eisenlinien.

Klasse	Zahl der Linien	$\lambda$	$\Delta\lambda$	Beob.-R.T.			Niveau in km	Intensität
				$d\lambda$	km/sec			
b	34	3943	+11,0	+2,7	+0,21	ab	840	13,6
	33	3917	8,2	0,0	00		520	6,2
	42	3974	7,1	-1,3	-10	auf	490	5
	76	4026	6,8	-1,7	-13	„	460	4
	95	4106	6,5	-2,2	-16	„	420	3
	73	4219	6,3	-2,6	-19	„	350	2
	42	4269	5,9	-3,1	-22	„	niedrig	1
	23	6295	10,7	-2,6	-12	„	375	6
	19	6311	9,7	-3,7	-18	„	325	3
	a	15	3830	11,3	+3,2	+25	ab	1140
31		4856	9,6	-0,7	-04	auf	515	5
14		4629	6,6	-3,2	-21	„	400	2,6
c, d	21	4865	9,4	-0,9	-06	„	510	6,9
	68	4728	7,2	-2,8	-18	„	390	3,8

Die vorstehenden Messungen bezogen sich auf die Mitte der Sonnenscheibe; etwaige vertikale Strömungen in der Sonnenatmosphäre müssen dann voll zur Auswirkung kommen. Dies fällt fort bei Messungen nahe dem Sonnenrande. Andererseits ist das Aussehen der Linien am Rande etwas anders als in der Mitte, was die Messungen beeinflussen könnte (Halmefekt). Durch symmetrisches Beobachten an gegenüberliegenden Randstellen kann der Einfluß der Sonnenrotation beseitigt werden, und ebenso der seitlicher Strömungen, z. B. in der Nähe von Sonnenflecken, durch Ausmessen zahlreicher Spektrogramme.

Tabelle 6. Rotverschiebung am Sonnenrande. Eisenlinien der Klassen a und b.

Zahl der Linien	$\lambda$	$\Delta\lambda$	Beob.-R.T.	Niveau	Intensität
17	3849	+10,4	+2,2	840	11,9
27	4567	11,8	+2,4	520	5,8
48	4600	11,6	+2,0	440	3,4
41	4671	9,9	0,0	350	1,5

St. JOHN erhält dann die nebenstehende Tabelle 6. Aus beiden Übersichten folgt zunächst, daß nach Vorzeichen und Größenordnung die R.T. durchaus für alle Liniengruppen bestätigt ist, es bleiben aber doch noch kleine merkliche Reste bestehen. Für die Messungen an der Sonnenmitte ist es naheliegend an radiale Strömungen zu denken, zumal der ausgesprochene Gang in den Zahlen (Spalte 5 und 6) beim Übergang zum Rande hin verschwindet. Man wird gut tun, hierzu noch weitere Untersuchungen abzuwarten. Der kleine systematische Rest von durchschnittlich nur  $0,0015 \text{ \AA}$  bei den Randbeobachtungen mag als Randeffect herrühren von dem etwas anderen Aussehen der Spektrallinien.

In einer privaten Mitteilung macht E. F. FREUNDLICH noch auf folgendes aufmerksam:

ST. JOHN'S Ordnung der Linien nach der Intensität ohne Rücksicht auf ihre Zusammengehörigkeit in Multipletts ist zu grob und involviert Fehlerquellen. Es müssen doch Linien verschiedener Stärke, die dem gleichen Multiplett angehören, die gleiche Rotverschiebung zeigen; dies ist aber bei ST. JOHN nicht immer der Fall. Ferner ist die Rotverschiebung für Linien unter  $4000 \text{ I. \AA}$  bei ST. JOHN systematisch um etwa  $0,002 \text{ I. \AA}$  verschieden von dem über  $4000 \text{ I. \AA}$ , d. h. um etwa ein Viertel ihres Sollbetrages. Der Grund hierfür mag wohl darin liegen, daß über  $4000 \text{ I. \AA}$  Gitter- und Interferometermessungen gemittelt wurden, unter  $4000 \text{ I. \AA}$  aber keine Interferometermessungen vorlagen.



In drei ausführlichen Mitteilungen haben MEGGERS und BRUNS viele hundert gut meßbare Sonnenlinien von 3592 Å bis 7142 Å auf dem Allegheny-Observatorium gemessen. Auch sie erhalten im allgemeinen eine Rotverschiebung; ordnen dabei ihr Material aber nicht nach Niveauschichten wie ST. JOHN, sondern nach der Intensität, was allerdings, wie Tabelle 5 zeigt, sehr nahe parallel läuft.

Eine Übersicht ihrer Resultate gibt Tabelle 7. Danach wächst die Rotverschiebung mit zunehmender Intensität, aber verschieden in einzelnen Wellenlängenbereichen, ist zudem gutteils stärker als bei ST. JOHN. BURNS glaubt, daß Unsymmetrien in dem Linienbau für diese Differenzen mit-

Tabelle 7. Rotverschiebung nach BURNS.

Intensität $\lambda$	000 - 0	2	8-10
3800 Å	$\pm 0,000$ Å	+ 0,004 Å	+ 0,008 Å
4200	+ 2	+ 4	+ 14
4500	+ 5	+ 6	+ 16
5100	+ 4	+ 8	+ 20
6200	+ 5	+ 6	+ 9
7400	-	+ 6	-

verantwortlich sind. Es sei aber auch darauf hingewiesen, daß in Allegheny das integrierte Sonnenlicht untersucht wurde, im Gegensatz zum Mount Wilson, wo stets nur eng begrenzte Stellen der Sonne in der Mitte und am Rande eingestellt wurden. Durch die Sonnenrotation und die verschiedenartigen Strömungen ihrer Gasmassen müssen durch Dopplereffekt die Linien dann etwas verbreitert werden. Möglicherweise kann man so die Unterschiede beider Arbeiten teilweise erklären.

Ein kritischer Vergleich beider Arbeiten ist hier nicht angebracht. Immerhin sei noch weiter bemerkt, daß einmal auf dem Mount Wilson bzw. in Allegheny gutteils sehr verschiedene Eisenlinien zur R.T.-Prüfung herangezogen wurden. So umfaßt z. B. das Einzelverzeichnis ST. JOHNS von 3586 Å bis 5701 Å 76 der besten Linien mit der Sonnenintensität 4, von denen bei BURNS und MEGGERS nur 21 vorkommen. Die Differenzen beider Arbeiten liegen dabei zwischen  $-0,008$  Å und  $+0,009$  Å, sind also ebenso groß wie der R.T.-Effekt selbst. Der systematische Unterschied ist All. - M.W. =  $-0,0023$  Å, der zufällige dann noch verbleibende Fehler ist genau so groß. Andererseits ergibt sich z. B. für eine ähnliche Liniengruppe im Roten als systematische Differenz  $-0,0080$  Å. Bei der Erklärung dieser Unterschiede kann der ganze Fragenkomplex der Wellenlängennormalen eine Rolle spielen, vielleicht auch noch weitere unbekannte Effekte auf der Sonne, worauf noch folgendes deutet.

Die Alleghenyarbeiten haben im Roten eine große Zahl Linien gemeinsam mit einer Meßreihe von BABCOCK<sup>1)</sup> auf dem Mount Wilson, darunter auch die Längen zahlreicher terrestrischer Linien. Für 28 von letzteren ist der systematische Unterschied All. - M.W. nur  $+0,0010$  Å, der zufällige desgleichen, während 12 Sonnenlinien im gleichen Gebiet als systematischen Unterschied  $+0,0029$  Å bzw. als zufälligen  $\pm 0,0042$  Å (!) geben. Im übrigen kann man die Arbeit BABCOCKS noch nicht zur Prüfung der R.T. heranziehen. Die Differenz Sonne minus Bogen ergibt hier eine Violettverschiebung von etwa  $0,020$  Å, die aber auf Grund noch nicht veröffentlichter Untersuchungen<sup>2)</sup> sich infolge von Laboratoriumsdruck- und Poleffekten in eine Rotverschiebung von dem von der R.T. verlangten Betrage ändern kann.

Einen anderen bemerkenswerten Beitrag zu unserem Problem hat EVERSLED<sup>3)</sup> gegeben. Er untersucht auf zahlreichen Platten nur die H- und K-Linien des

<sup>1)</sup> H. D. BABCOCK, Astrophys. Journ. Bd. 65, S. 140. 1927.

<sup>2)</sup> Die inzwischen erfolgte Veröffentlichung (H. D. BABCOCK, Astrophys. Journ. Bd. 67, S. 240. 1927) enthält keinen weiteren Hinweis zur R.T.-Prüfung.

<sup>3)</sup> J. EVERSLED, Monthly Notices Roy. Astr. Soc. 1927. Dez.

ionisierten Kalziums in ruhigen Protuberanzen am Sonnenrande. Durch Messung an diametralen Stellen wird der Einfluß der Sonnenrotation eliminiert, und durch Mitteln aus vielen Beobachtungen die individuellen Bewegungen dieser äußeren Gaswolken der Sonne. Kennzeichnenderweise kann EVERSHED für diese großen Höhen den Druck in der Sonnenatmosphäre als verschwindend annehmen, muß aber für die ihm vorliegenden Laboratoriumswellenlängen eine Reduktion auf das Vakuum anbringen. Als Rotverschiebung erhält er  $+0,0109 \text{ \AA}$  in vollster Übereinstimmung mit schon 1921 gemachten Messungen, während die R.T.  $+0,0081 \text{ \AA}$  in dieser Lage verlangt. Der Überschuß dürfte kaum durch Beobachtungsfehler zu erklären sein. Vertikalströmungen kommen, da es sich um Randbeobachtungen handelt, nicht in Frage, horizontale dürften in der angegebenen Art beseitigt sein. Es bleibt also wieder ein ungeklärter Rest.

Alles in allem kann für die der Hauptsache nach feststehende Rotverschiebung auf Grund der gegenwärtigen Sonnenphysik kaum eine andere Erklärung gegeben werden als die der R.T. Zur endgültigen Entscheidung und besonders auch zur Erklärung der noch ausstehenden Differenzen, ob es sich wirklich um Strömungen u. dgl. handelt, bedarf es noch vieler weiterer Untersuchungen experimenteller wie vor allem theoretischer Art über den thermodynamischen Aufbau der Sonnenatmosphäre, wie sie zum Teil schon durch MILNE u. a. gemacht wurden.

**5. Relativitätstheorie und Fixsternwelt.** Wir gehen nun zur Besprechung der Erscheinungen in der Fixsternwelt über, die für die R.T. von Belang sind, sei es zur Prüfung der Theorie oder hinsichtlich ihrer kosmologischen Folgerungen. Wie schon bisher, so ist hier eine besonders vorsichtige Darstellung am Platze. Es handelt sich 1. um die Erklärung des sog. *K*-Effektes, besonders bei den *B*-Sternen; 2. um das Problem des Siriusbegleiters; 3. um die Bewegungen äußerst ferner Sternansammlungen<sup>1)</sup>.

1. Der *K*-Effekt. „Einer der Hauptgründe, der den Nachweis der Rotverschiebung bei der Sonne so schwierig gestaltet, ist die durch die relative Kleinheit der Sonnenmasse bedingte geringe Größe des zu messenden Effektes. Da wir unter den Fixsternen solche mit wesentlich größerer Masse kennen, liegt der Versuch nahe, ihre Spektren zur Prüfung der Rotverschiebung heranzuziehen. Die Theorie gibt als Zusammenhang zwischen der relativistischen Linienverschiebung  $\Delta v$  sowie der Masse  $M$  und Dichte  $d$  eines Sterns den Ausdruck

$$\Delta v = 0,635 \sqrt[3]{M^2 d} \text{ km/sec,}$$

wenn man alles in Einheiten der Sonne ausdrückt und die Linienverschiebungen in Radialgeschwindigkeiten umrechnet.

Die Diskussion der Radialgeschwindigkeiten der Sterne hat nun in der Tat gewisse systematische Linienverschiebungen zutage befördert, die im Sinne der A.R.T. ausgelegt werden können. Die Sachlage ist aber doch fast stets die, daß auch andere Erklärungen im Bereiche der Möglichkeit liegen und sich aus den fraglichen Zahlen kein bündiger Beweis ableiten läßt<sup>2)</sup>.“

Von einer Gruppe Sterne des gleichen Spektraltypus seien die Radialgeschwindigkeiten (R.G.), d. h. die Komponenten der Sternbewegung in der Richtung auf uns zu bekannt. In ihnen stecken einmal die Bewegungen  $V$  der Sterne in dieser Richtung relativ zum System der jeweils derart zusammengefaßten Sterne, dann die Bewegung der Sonne unter diesen Sternen;  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  seien die rechtwinkligen Komponenten der Sonnenbewegung, orientiert zum normalen

<sup>1)</sup> Zur astrophysikalischen Seite dieses Abschnitts vgl. J. HOPMANN, dieses Handb. Bd. 19, Kap. 6.

<sup>2)</sup> H. KIENLE, zitiert auf S. 683.

äquatorialen System. Wie die Erfahrung gezeigt hat, sind dann die R.G. noch um einen bestimmten, für die betr. Sterngruppe einheitlichen Betrag  $K$  verfälscht (Campbelleffekt). Es ist dann

$$\text{R.G.} = V + K + X \cos \alpha \cos \delta + Y \sin \alpha \cos \delta + Z \sin \delta,$$

wo  $\alpha$  und  $\delta$  Rektaszension und Deklination des Sterns sind. Im Mittel sollen sich die  $V$  aufheben bzw. wie Beobachtungsfehler behandelt werden. Dann gibt jeder Stern eine Bedingungsgleichung für  $K$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ; diese vier Größen werden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Werten für sehr viele Sterne einheitlich abgeleitet. Um welche Beträge hinsichtlich des  $K$ -Terms es sich handelt, ist aus nebenstehender Tabelle 8 zu ersehen.

Tabelle 8.  $K$ -T e r m.

Typus	$K$ km/sec	Typus	$K$ km/sec	Typus	$K$ km/sec
$B$	+4,3	$F$	+0,2	$K$	+3,6
$A$	+0,1	$G$	-0,8	$M$	+5,3

Man hat nun daran gedacht, diese  $K$ -Terme im Sinne einer R.T.-Rotverschiebung zu deuten. Die  $K$ - und  $M$ -Sterne

kommen allerdings hierbei nicht in Frage, da sie, soweit sie hier beobachtet sind, alle den Riesen zuzurechnen sind, Sternen also von unbekannter Masse, die aber nur höchst unwahrscheinlich eine große sein kann, und sicher sehr geringer Dichte, so daß die Rotverschiebung eher kleiner als größer wie bei der Sonne sein wird. Nur bei den recht wahrscheinlich ziemlich schweren  $B$ -Sternen, die zudem verhältnismäßig dicht sind, ließ sich ein R.T.-Effekt vermuten. Die früheren Auseinandersetzungen um ihn seien hier übergangen; gegenwärtig ist die Lage etwa folgende.

Die von verschiedenen Sternwarten abgeleiteten R.G. der gleichen Sterne unterscheiden sich systematisch um Beträge von gleicher Größenordnung wie die  $K$ -Werte. Die Gründe hierfür sind teils instrumenteller Natur (Abbildungsfehler des optischen Systems der Spektrographen), teils die Benutzung verschiedener Werte für die in Frage kommenden Laboratoriumswellenlängen des Si, Mg usw. So kann ALBRECHT<sup>1)</sup> durch Verwendung besserer Daten hierfür den  $K$ -Term der Lickbeobachter +4,3 km/sec fast auf die Hälfte herabdrücken. Andererseits erhält die Yerkes-Sternwarte<sup>2)</sup> mit modernen Wellenlängen bei 368  $B$ -Sternen bis 5,5 Größe  $K = +5,6$ , und GERASIMOVIC<sup>3)</sup> aus 96 schwächeren, aber in Victoria beobachteten Sternen nur +0,4. Schließlich gestatten unsere heutigen Kenntnisse von den Dichten und Massen dieser Sterne den Einsteineffekt direkt auszurechnen. ALBRECHT<sup>4)</sup> findet, daß nur ein Wert um +2,0 km/sec hierfür in Betracht kommen kann. Wir müssen also schließen:

Die Methode, durch die  $B$ -Sterne die R.T. zu prüfen, ist vorläufig ergebnislos weder für noch gegen sie ausgefallen. Die Messungen sind gegenwärtig noch zu starken systematischen Fehlern ausgesetzt; daneben mögen, wie ST. JOHN und ADAMS<sup>5)</sup> es wollen, noch Konvektionsströme ähnlich wie oben geschildert eine Rolle spielen.

Erwähnt werden mögen in diesem Zusammenhang auch noch die Versuche von FREUNDLICH<sup>6)</sup>, KOHL<sup>7)</sup> und WEBER<sup>8)</sup> durch die Radialgeschwindigkeit von Sternen nahe dem Orionnebel bzw. in den Hyaden bzw. bei Sirius als Mitglied

1) S. ALBRECHT, Astrophys. Journ. Bd. 55, S. 361. 1922; Bd. 57, S. 57. 1923.

2) E. B. FROST, Astrophys. Journ. Bd. 64, S. 1. 1926.

3) B. P. GERATINOVIC, Vierteljschr. d. astr. Ges. 1926, S. 220.

4) S. ALBRECHT, Astrophys. Journ. Bd. 63, S. 279. 1926.

5) ST. JOHN, Astrophys. Journ. Bd. 60, S. 43. 1924.

6) E. FREUNDLICH, Phys. ZS. Bd. 20, S. 561. 1919.

7) O. KOHL, Phys. ZS. Bd. 22, S. 672. 1921.

8) J. WEBER, Phys. ZS. Bd. 23, S. 548. 1922.

eines Sternhaufens (der sog. Bärenfamilie), die R.T.-Prüfung durchzuführen. Allen drei haften Hypothesen über die Raumbewegungen der betr. Sterne an, z. B. die Annahme, daß die Sterne einer Gruppe innerhalb des  $Km$  genau parallel und mit gleicher Geschwindigkeit sich durch den Raum bewegen, denen man nicht ohne weiteres zustimmen kann, ganz abgesehen von der Sicherheit der jeweils in Frage kommenden R.G.

In allerjüngster Zeit haben v. D. PAHLEN und FREUNDLICH<sup>1)</sup> eine neue recht plausible Erklärung des K-Effektes gegeben. In ihrer ersten Arbeit wiesen sie darauf hin, daß der K-Effekt deutlich eine Abhängigkeit von der galaktischen Länge in der Form  $a \cdot \sin(2\lambda + A)$  aufweist ( $a$  und  $A$  aus den Beobachtungen zu bestimmende Konstanten,  $\lambda$  die galaktische Länge eines Sterns). In der zweiten sehr eingehenden und vorsichtigen Arbeit haben sie die R. G. der B-Sterne besonders gründlich untersucht, wobei deutlich die größten Werte des K-Effektes bei  $\lambda = 10^\circ$  und  $190^\circ$  lagen, während die zwischenliegenden Werte sogar bis zum Betrage 0 herabsanken. Die folgende Hypothese gibt die Erklärung dafür.

Das System der B-Sterne, als Repräsentant der „Oertlichen Sternwolke“ bzw. der näheren Umgebung der Sonne bewegt sich in langgestreckter elliptischer Bahn um den Massenmittelpunkt des „größeren“ Milchstraßensystems. Augenblicklich befinden wir uns dabei, in Bewegung auf dieses Zentrum hin, haben schon etwas die „Apogalaxie“ überschritten. Die Verhältnisse in dieser Sternwolke liegen dann ähnlich wie bei den periodischen Sternschnuppenwolken. Relativ zur Mitte der Wolke bewegen sich die vorangehenden Teile rascher, die rückwärtigen vergrößern ihren Abstand von der Mitte, was bei den B-Sternen ein Auseinanderstreben, eine Rotverschiebung bzw. positiven K-Effekt an gegenüberliegenden Teilen der Sphäre, die zugleich die Bewegungsrichtung kennzeichnen, hervorrufen muß.

Wie die Verfasser nachweisen, erklärt diese Theorie zugleich auch eine Menge sonstiger Erscheinungen, die man bei den Bewegungsverhältnissen im Milchstraßensystem gefunden hat. Sie dürften in der Hauptsache wohl zutreffen. Dann wird aber der eigentliche konstante K-Effekt sehr klein. Bei den B-Sternen dürfte höchstens ein Betrag von 1 bis 2 km/sec noch als Rotverschiebung zu deuten sein. Dieser ist zudem gegenwärtig noch so unsicher (s. auch die obigen Ausführungen), daß er vorab zu einer Prüfung der R.T. nicht herangezogen werden darf.

2. Der Siriusbegleiter. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei der schwächeren Komponente des Doppelsternsystems Sirius. Die Positionsbestimmungen des 18. und 19. Jahrhunderts zeigten Unregelmäßigkeiten, die schon um 1840 BESSEL in Königsberg zu der Vermutung führten, der Stern habe einen dunklen Begleiter; PETERS berechnete 1851 aus den Bewegungen des hellen Sterns die Bahnverhältnisse dieses Systems. 1862 gelang A. G. CLARK die Auffindung des Begleiters, der etwa 9ter Größe ist, und heute gehört das Siriussystem zu den bestbekanntesten seinen dynamischen Verhältnissen nach. Die Masse des Begleiters vor allem beträgt 0,85 Sonnenmassen mit etwa 10% Unsicherheit. 1914 fand F. W. ADAMS, daß Sirius B ein  $A-F$ -Spektrum hat, was neuere Beobachtungen<sup>2)</sup> als etwa  $A 8$  bestätigen. Die Festlegung des Spektraltypus, besonders aber die Messung der Linien  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  sowie von weiteren 10 dem Fe, Ti, Sr und Mg zugehörigen war schwierig nicht nur wegen der Schwäche des Sterns, sondern besonders weil der 10000mal hellere Hauptstern überblendend wirkte, sein

<sup>1)</sup> E. v. D. PAHLEN und E. F. FREUNDLICH, Astr. Nachr. Bd. 218, S. 369, 1923 und Publik. Astroph. Obs. Potsdam Nr. 86. 1928.

<sup>2)</sup> F. W. ADAMS, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 382. 1925.

Spektrum also sich über das des Begleiters lagerte. Übereinstimmend aus allen vier Platten ergab sich eine Rotverschiebung der Linien des Begleiters relativ zu denen des Hauptsterns von im Mittel  $+23$  km/sec, wenn wir sie als Dopplereffekt ausdrücken. Dabei schwanken aber die Einzelwerte zwischen  $+2$  und  $+37$  km/sec. Das Mittel ist also noch beträchtlich unsicher, zumal die Verbesserung der Messungen wegen des Überblendens zum Teil recht erheblich sind. Aus der wie gesagt sicheren Bahnbewegung folgt aber nur  $+4,3$  km/sec als wahrer Dopplereffekt zur Zeit der Beobachtungen, so daß ein Überschuß von  $+19$  km/sec zur Diskussion steht.

Aus der bekannten Entfernung des Systems von uns folgt, daß die absolute Helligkeit des Begleiters nur  $+11^m,3$  ist, er also als  $A-8$ -Stern dann den weißen Zwergen zuzurechnen ist. Da die auftretenden Linien durchaus normal sind, und auch bis jetzt über das kontinuierliche Spektrum nichts Auffälliges bekannt ist, kann man ohne Anstand als effektive Oberflächentemperatur die Normale eines  $A-F$ -Sterns,  $8000^\circ$ , annehmen, und in bekannter Art den Durchmesser des Sterns zu  $38000$  km, also etwa  $1/40$  des der Sonne berechnen. Der Stern ist also kleiner als Uranus. Soweit dürfte also alles praktisch hypothesenfrei sein.

Mit der angegebenen Masse wird die mittlere Dichte des Sterns dann  $61000$  relativ zum Wasser (!) [Platin hat  $21$ , die Sonnendichte ist etwas größer als eins, die Sonnenmasse ist auf den  $(1/40)^3$ -fachen Raum konzentriert]. Diesen Zahlen entspricht eine relativistische Rotverschiebung von  $+20$  km/sec, ganz obigem Überschuß entsprechend.

Will man das Ganze, wie es meist geschehen ist, als eine Bestätigung der R.T. ansehen, so ist man gezwungen, auch die abgeleiteten außerordentlich hohen Dichten als reell zu betrachten. Wie EDDINGTON u. a. gezeigt haben<sup>1)</sup>, ist dies aber im Rahmen der heutigen Vorstellungen vom inneren Aufbau der Sterne durchaus möglich. Die Materie ist hier unter so hoher Temperatur (Größenordnung  $40$  Millionen Grad), daß die Atome hochgradig ionisiert ihre äußeren Elektronenhüllen verloren haben, ihr effektiver Durchmesser also nur  $1/10$  und weniger des normalen beträgt. Die Materie läßt sich dann über  $1000$ mal dichter packen als unter irdischen Verhältnissen. Die frei gewordenen Elektronen können aber nach dem heutigen Stande der Theorie keine so starken elektrostatischen u. dgl. Kräfte hervorrufen, daß dadurch die Stabilität (Existenz) des Stern gefährdet wird.

Daß die obigen Zahlenwerte durch Wiederholung und Verfeinerung der Messungen noch mehr gesichert werden müssen, ist selbstverständlich. Was gibt es, davon abgesehen, an Einwendungen gegen obige Schlußweise? Mehrere, die aber nach Ansicht der meisten kaum stichhaltig sein können.

Zunächst könnte die strahlungstheoretische Durchmesserberechnung falsch sein. Etwa indem der Stern in Wahrheit den normalen Durchmesser, etwa das Vierfache der Sonne, eines  $A-F$ -Sterns hat, also auch normale Dichte, eine starke Atmosphäre aber sein Licht vermindert. Auf Grund der Interferometermessungen einerseits und der bolometrischen und kolorimetrischen Beobachtungen von PETTIT und HOPMANN<sup>2)</sup> andererseits ist solches bei dem langperiodischen Veränderlichen Mira Ceti wohl sicher festgestellt. Hier zeigen aber auch die zahlreichen spektralanalytischen Beobachtungen (starke Bandenbildung) wie die theoretischen Untersuchungen sichere Anzeichen von Absorption in der Sternatmosphäre; zudem haben dort die  $H$ -Linien eine Violettverschiebung. Davon abgesehen, daß die Mirasterne als äußerst dünne Riesengasbälle vom  $Me$ -Typus

<sup>1)</sup> Siehe z. B. A. S. EDDINGTON, Der innere Aufbau der Sterne, S. 207. Berlin: Julius Springer 1928.

<sup>2)</sup> J. HOPMANN, Astron. Nachr. Bd. 228, S. 105. 1927.

nicht mit dem  $A-8$ -Sirius  $B$  verglichen werden können, wäre man dann auch genötigt, die beobachtete große Rotverschiebung als absteigende Strömung in der Sternatmosphäre aufzufassen, was auch in diesem Betrage einzig dastehend wäre.

Ganz unhaltbar ist ferner, wie ANDING<sup>1)</sup> ausführlich gezeigt hat, die Annahme, Sirius  $B$  leuchte nur im reflektierten Lichte des Hauptsterns. Er müßte dann über 10000mal schwächer uns erscheinen als wir ihn jetzt sehen, und die Frage der Rotverschiebung bliebe auch dann ungeklärt.

Eine andere, von ANDING vorgeschlagene Hypothese hat ebenfalls gewisse Schwierigkeiten. Er hält es für möglich, daß Sirius  $B$  selbst wieder ein enger Doppelstern ist, bestehend aus einer ganz dunklen Komponente von nahe Sonnenmasse, und dem kleinen hellen Stern, der jetzt zur Debatte steht. Eine Prüfung dieser These könnte durch die geforderte Wiederholung der Beobachtungen erfolgen, indem Sirius  $B$  dann eine veränderliche Radialgeschwindigkeit haben müßte, deren Periode kaum mehrere Jahre betragen könnte. Sollte diese Annahme zutreffen, die Radialgeschwindigkeit von Sirius  $B$  also völlig ohne R.T.-Effekt darstellbar sein, so würde der Stern und mit ihm die übrigen weißen Zwerge nach wie vor ein theoretisches Rätsel bleiben, was als rein astrophysikalische Sache hier nicht weiter erörtert sei. Eine Andeutung im Sinne der ANDING'schen Hypothese könnte man darin sehen, daß nach VOUTÉ<sup>2)</sup> Sirius  $B$  zuweilen trotz günstiger Umstände nicht zu sehen ist, vielleicht also ein Veränderlicher sein kann.

In allerjüngster Zeit sind die Mount Wilson-Beobachtungen auf der Licksternwarte mit vollem Erfolge wiederholt worden<sup>3)</sup>, wobei MOORE aus 3 gut stimmenden Spektrogrammen eine Rotverschiebung von  $19 \pm 5$  km/sec erhielt, d. h. genau den Betrag der früheren Beobachtungen. Im Zusammenhang mit allen oben angeführten Einwendungen dürfte dies Resultat jene stark entkräften zugunsten der R.T.

An allen vorstehenden Überlegungen ändert sich nichts Wesentliches, falls wirklich Sirius noch einen zweiten viel schwächeren Begleiter  $C$  haben sollte, entsprechend den vorsichtigen Mitteilungen von INNES und v. D. BOS<sup>4)</sup>. Dieses Sternchen soll sich in etwa zwei Jahren dicht um Sirius  $B$  bewegen. Die Relativbewegung von Sirius  $B$  kann dann durch  $C$  sich nur um das eine oder andere km/sec ändern, nicht um den Betrag von 20 km/sec. Die Masse von  $B$  und damit proportional seine Dichte wird dann kleiner, vielleicht auf  $\frac{1}{10}$  des bisherigen Wertes herabgehen, die hohe Größenordnung der Dichte bleibt aber doch erhalten.

3. Kosmologische Folgerungen der Relativitätstheorie. a) Die Größe des Universums. Schon 1900, d. h. vor den ersten Arbeiten EINSTEINS, hatte SCHWARZSCHILD<sup>5)</sup> auf die astronomische Seite der Frage nach nichteuklidischen Räumen hingewiesen. Er zeigte, daß sowohl euklidische als solche positiver oder negativer Krümmung mit den Beobachtungstatsachen vereinbar sind. Wenn auch seine verschiedenen astronomischen Daten inzwischen meistens überholt sind, so ändern sich seine Schlüsse doch höchstens in der Weise, daß das Krümmungsmaß des Raumes noch kleiner sein muß als er angibt, bzw. der Krümmungsradius noch wesentlich größer als seine Minimalzahlen von 20 stw im hyperbolischen bzw. 500 stw im elliptischen Raume. (1 stw = 1 Sternweite = 1 parsec =  $2,06 \cdot 10^5$  Distanz Erde—Sonne = 3,25 Lichtjahre). Durch EINSTEINS „Kos-

1) E. ANDING, Astron. Nachr. Bd. 229, S. 69. 1927.

2) J. VOUTÉ, ANN. v. D. BOSSCHA-Sternenwacht, Bd. I, Teil 2, 1926. Lembang (Java).

3) J. H. MOORE, Publik. of the Astr. Soc. of the Pacific. August 1928.

4) R. T. A. INNES und W. H. v. D. BOS, Observatory Januar 1929.

5) K. SCHWARZSCHILD, Vierteljschr. d. astr. Ges. Bd. 35, S. 337. 1900.

mologische Betrachtungen zur A.R.T.<sup>1)</sup> wurde die Frage erneut in Fluß gebracht. Er setzt voraus, daß in sehr großen Räumen die Massenverteilung eine gleichmäßige ist, wenn auch an einzelnen Stellen die Materie dichter geballt sein kann. Dann ergibt seine Gravitationstheorie, daß der der physikalischen Forschung<sup>2)</sup> zugängliche Raum eine positive Krümmung hat, sphärisch oder elliptisch sein kann. Mit der mittleren Dichte  $\mu$  der Materie und dem Krümmungsradius  $a$  dieser geschlossenen Welt wird die Gesamtmasse für den sphärischen Raum  $M = 2\mu \cdot \pi^2 \cdot a^3$  und  $M = \mu\pi^2 a^3$  für den elliptischen.

Auf Grund verschiedener mehr oder weniger hypothetischer Annahmen über die Sterndichte im Milchstraßensystem, interstellarer Absorption usw. hat DE SITTER<sup>3)</sup> Grenzen für  $a$  abzuleiten versucht, die etwa bei  $10^7$  bis  $10^8$  stw liegen. Die Maximalentfernung eines Objektes würde bei  $3 \cdot 10^6$  stw liegen. Wenn die heutigen Ansichten über die Entfernungen der weißen Nebel zutreffen, die beiden scheinbar hellsten und größten, und also wohl auch nächsten in  $3 \cdot 10^5$  stw Distanz, dürften diese Werte beträchtlich zu klein sein. HUBBLE<sup>4)</sup> hat vor kurzem diese Frage nochmals erörtert. Gestützt auf die Helligkeitsbestimmungen HOLETSCHEKS und HOPMANNS von weißen Nebeln, Klassifikation der Nebel nach Mount Wilson-Aufnahmen und Distanzbestimmung in einigen Normalfällen, hat er die Dimensionen und Entfernungen einer großen Zahl von ihnen abgeleitet. Das Milchstraßensystem gehört auch als ein Extremfall dazu. Für die durchschnittliche Masse eines weißen Nebels ergab sich  $3 \cdot 10^8$  Sonnenmassen, ihre durchschnittliche Entfernung voneinander zu  $6 \cdot 10^5$  stw und die mittlere Dichte des Raumes wird  $1,5 \cdot 10^{-31}$  gcm<sup>3</sup> (gegenüber  $10^{-26}$  und größer bei DE SITTER). Das Krümmungsmaß des sphärischen geschlossenen Raumes wird dann  $2,7 \cdot 10^{10}$  stw, die Gesamtmasse des Universums  $9 \cdot 10^{22}$  Sonnenmassen; das Volumen  $3,5 \cdot 10^{32}$  stw<sup>3</sup>. Weiter die größtmögliche Entfernung  $\pi a = 8,5 \cdot 10^{10}$  stw, während die größte Distanz erreichbar durch Photographieren schwächster weißer Nebel am 2,5 m-Spiegel des Mount Wilson etwa  $4 \cdot 10^7$  stw beträgt,  $1/600$  des Krümmungsradius, der heute erforschbare Raum also das  $8 \cdot 10^{-10}$ fache des Ganzen, ein verschwindender Bruchteil. Eine Prüfung der R.T. kann auf diesem Wege natürlich nicht erfolgen.

b) Die Radialgeschwindigkeiten der weißen Nebel (Spiralnebel). Erst von 45 weißen Nebeln, zumeist aus der Gruppe der sog. Spiralen, ließen sich, ihrer Lichtschwäche wegen bis heute die Radialgeschwindigkeiten (R.G.) bestimmen. Sie sind durchweg beträchtlich hoch, bis zu 2000 km/sec, wobei die einzelne Bestimmung eine Sicherheit von etwa  $\pm 150$  km/sec hat. Ferner sind sie ganz überwiegend positiv, einer Bewegung von uns fort bzw. Rotverschiebung entsprechend. Vor allem LUNDMARK, dann STRÖMBERG, WIRTZ und HOPMANN haben versucht, aus ihnen den Apex der Sonnenbewegung abzuleiten, d. h. Richtung und Geschwindigkeit, mit welchen sich die gesamte Umgebung der Sonne ihnen gegenüber bewegt. Dabei stellte sich ein außerordentlich hoher  $K$ -Effekt heraus (Größenordnung 600 km/sec), der in verschiedener Art relativistisch zu deuten versucht wurde.

So z. B. von LUNDMARK<sup>5)</sup>, allerdings mit ausdrücklichem Vorbehalt, als Rotverschiebung im Sinne der oben (S. 702) bei der Sonne und den B-Sternen

<sup>1)</sup> A. EINSTEIN, Sitzungsber. Preuß. Akad. 1917, S. 142, ergänzt durch M. v. LAUE, ebenda 1923, S. 27.

<sup>2)</sup> Nur dieser kann natürlich zur Diskussion stehen, über die philosophische Seite aller R.T.-Fragen s. A. MÜLLER, Die philosoph. Probleme der Einsteinschen Relativitätstheorie. Braunschweig: Vieweg 1922.

<sup>3)</sup> W. DE SITTER, Monthly Notices of the Roy. Astr. Soc. Bd. 78, S. 24. 1917.

<sup>4)</sup> E. HUBBLE, Astrophys. Journ. Bd. 64, S. 321. 1926.

<sup>5)</sup> K. LUNDMARK, Kungl. Svenska Akad. Handlingar Bd. 60, Nr. 8. Stockholm 1920.

gebrauchten Formel. Er faßt dabei die Spiralen als ferne Sternsysteme auf, gleich an Dimension und Sternzahl unserer Milchstraße. Wie er zeigt, lassen sich in dieser Deutung des *K*-Effektes die Massen und Dichten innerhalb zulässiger Grenzen der Größenordnung nicht miteinander in Einklang bringen. Davon abgesehen, dürfte die Anwendung der Formel in diesem Falle kaum statthaft sein, da im Nebelspektrum das Gesamtlicht zahlreicher einzelner Sterne untersucht wird, dieser R.T.-Effekt in der Atmosphäre der einzelnen Sterne entsteht, also nur von ähnlicher Größe sein kann wie bei der Sonne und den B-Sternen.

Dagegen existieren in der geschlossenen DE SITTERSchen Welt zwei Möglichkeiten für das Auftreten eines positiven *K*-Effektes. Aus ihrer Theorie folgt, daß „ein im masseleeren Raum sich befindendes materielles Teilchen von jedem als Nullpunkt gewählten Standort aus mit einer gewissen Beschleunigung zurückweicht; die vom Beobachter weggerichtete Bewegung von Massen ist um so größer, je weiter die Massen entfernt sind“. Und ferner „geht eine Uhr um so langsamer, je weiter sie entfernt ist, bis sie an dem niemals erreichbaren Grenzhorizont zum Stillstand kommt“ (1. und 2. de Sitter-Effekt)<sup>1)</sup>. Nun sind sicher die Spiralen die uns fernsten Objekte, so daß eine Anwendung der Theorie hier möglich erscheint.

Eine Variante dieser Thesen ist die von SILBERSTEIN<sup>2)</sup> vorgeschlagene, nach der auch ein negativer *K*-Effekt möglich erscheint. Daneben müßte dann eine „neutrale Sphäre“ vorhanden sein, in der sich die Schwereanziehung der Sterne untereinander und die DE SITTERSche Zerstreuung (1. Effekt) grade aufheben. Hier müßten sich dann die Sterne im Raume besonders anhäufen. Beides glaubt SILBERSTEIN durch Untersuchung der Radialgeschwindigkeiten einiger Kugelsternhaufen, gleich den Spiralen von uns sehr ferne Objekte, und den Distanzen der uns nächsten Fixsterne nachweisen zu können. Er erhält dann einen allerdings sehr kleinen Krümmungsradius für die DE SITTERSche Welt.

Mit Recht kann aber LUNDMARK<sup>3)</sup> darauf hinweisen, daß SILBERSTEIN das vorhandene Beobachtungsmaterial bei weitem nicht ausgenutzt hat und sich so z. B. keine Sternanhäufung einer neutralen Zone entsprechend nachweisen läßt. Er untersucht nun selbst verschiedene Sterngruppen, die sicher sehr sind —  $\delta$ -Cephei-Sterne, O-, N- und R-Sterne, Novae, Algolveränderliche und Kugelhaufen auf einen de Sittereffekt, ohne Erfolg. Alle diese Objekte liegen in dem (erweiterten SHAPLEYSchen) Milchstraßensystem. In Übereinstimmung mit den Ausführungen auf S. 707 kann man daher wohl sagen, daß dieses noch zu klein ist (Größenordnung der Distanzen  $10^3$  bis  $5 \cdot 10^4$  stw), als daß sich aus Effekten in ihm die Raumkrümmung ableiten ließen. Etwas, wenn auch nicht viel, anders liegen die Verhältnisse bei den Spiralen, die höchstwahrscheinlich  $10^6$  bis  $10^8$  stw fern sind.

Zwar glaubt STRÖMBERG<sup>4)</sup>, „daß wir keinen hinreichenden Grund zu der Annahme einer Abhängigkeit der R.G. vom Abstände der Sonne gefunden haben. Die einzige, gut gesicherte Abhängigkeit ist die als Funktion der Stellung der Nebel an der Sphäre“, d. h. die Relativbewegung der Sonne und ihrer Umgebung bzw. des Milchstraßensystems zum System der untersuchten Spiralen. Und ähnlich ist die Schlußfolgerung LUNDMARKS.

Immerhin läßt sich doch verschiedenes hiergegen einwenden. Einmal dürfte die Richtung der Sonnenbewegung, Rektaszension  $315^\circ$ , Deklination  $+62^\circ$ ,

<sup>1)</sup> A. KOPFF in Müller-Pouillet's Lehrbuch d. Phys. 11. Aufl. Bd. V, 2, S. 576. Braunschweig 1928.

<sup>2)</sup> L. SILBERSTEIN, Monthly Notices Roy. Astr. Soc. Bd. 84, S. 363. 1924.

<sup>3)</sup> K. LUNDMARK, Monthly Notices Roy. Astr. Soc. Bd. 84, S. 747.

<sup>4)</sup> G. STRÖMBERG, Astrophys. Journ. Bd. 61, S. 363. 1925.



und Größe  $V$  300 bis 400 km/sec, doch nicht so sicher sein als STRÖMBERG es hinstellt. LUNDMARK<sup>1)</sup> untersucht nämlich das gleiche Beobachtungsmaterial in verschiedenartiger Gruppierung. Je nach der Zusammenfassung der Nebel schwanken die Werte für  $V$  dann zwischen 400 und 2800 km/sec, die für den  $K$ -Effekt von 0 bis +2400 km/sec, und die Zielpunkte der Bewegung liegen fast auf einem Oktanten der Sphäre verstreut. Sodann hat LUNDMARK auch festgestellt, daß der  $K$ -Effekt mit der relativen Distanz der einzelnen Nebel von uns sich ändert. Letztere ermittelt er aus dem scheinbaren Durchmesser bzw. der scheinbaren Gesamthelligkeit der Nebel. Diese Veränderlichkeit wäre aber gerade der zweite de Sittereffekt.

Seine Untersuchung läuft dann aber in gewissem Sinne parallel einer von HOPMANN<sup>2)</sup>. Wie WIRTZ und SHAPLEY kommt auch er auf diese enge Beziehung zwischen scheinbarer Helligkeit und R.G.: Je schwächer der Nebel, desto größer die Rotverschiebung. Aus 29 damals vorliegenden R.G. erhält er den Ausdruck (in km/sec)

$$R = +139 \pm 95 + 204 \pm 35 (H - 8^m,0) + 102 \pm 41 (F - 20^m,0) + 57 \cos \lambda \cos \beta - 197 \sin \lambda \cos \beta - 132 \sin \beta \pm 201 \pm 100 \pm 81$$

Unter den Koeffizienten stehen die wahrscheinlichen Fehler.  $H$  ist in Größenklassen die scheinbare Gesamthelligkeit auf Grund Bonner Messungen,  $F$  die aus ihnen und der scheinbaren Ausdehnung der Nebel abgeleitete Flächenhelligkeit. Die Komponenten der Sonnenbewegung sind in rechtwinkligen galaktischen Koordinaten angegeben. In Polarkoordinaten ausgedrückt erhält man  $\lambda = 96^\circ$ ,  $\beta = +33^\circ$ , etwa denselben Zielpunkt an der Sphäre, wie ihn STRÖMBERG und LUNDMARK ableiteten. Die Geschwindigkeit wird aber  $V = 246 \pm 243$  km/sec, was nur die Unsicherheit der Bestimmung kenntlich macht. Dagegen ist der Koeffizient von  $H$  besonders gesichert, und da nach HUBBLE<sup>3)</sup> die Distanzen  $D$  der Nebel sich aus dem Ausdruck  $\log D = 0,2 H + 4,04$  berechnen lassen, scheint auch die Abhängigkeit der R.G. von der Entfernung, d. h. der zweite de Sittereffekt, verbürgt zu sein.

Weitere Schlüsse hieraus wird man besser noch nicht ziehen, vielmehr die Bearbeitung von kommendem Beobachtungsmaterial abwarten. Der Unterschied der Ergebnisse von HOPMANN einerseits, STRÖMBERG andererseits (LUNDMARK steht in der Mitte) könnte z. B. schon daher rühren, daß dem einen 29, dem anderen 45 R.G. zur Verfügung standen. Es erübrigen sich unter diesen Umständen auch weitere Angaben für den Krümmungsradius des Raumes, die sich aus den beobachteten Rotverschiebungen berechnen ließen. LUNDMARK betrachtet die Angaben SILBERSTEINS — Größenordnung  $10^7$  stw —, die auch zum Teil aus seinen Rechnungen folgen, nur als tiefliegende unterer Grenze.

<sup>1)</sup> K. LUNDMARK, Monthly Notices Roy. Astr. Soc. Bd. 85, S. 865. 1925.

<sup>2)</sup> J. HOPMANN, Astron. Nachr. Bd. 218, S. 107. 1923.

<sup>3)</sup> E. HUBBLE, Astrophys. Journ. Bd. 64, S. 321. 1926.

# Fluoreszenz und chemische Konstitution

(unter besonderer Berücksichtigung der Lösungsspektren).

## Eine Übersicht.

Von

H. LEY, Münster.

Mit 5 Abbildungen.

Die hier zu behandelnden Fluoreszenzerscheinungen sind vorwiegend solche organischer Verbindungen in gelöstem Zustande. Im Gegensatz zu den bei Gasen und Dämpfen auftretenden sog. Linienresonanzen und Resonanzstrahlungen handelt es sich bei den hier zu besprechenden Erscheinungen um die Emission breiter und verwaschener Banden, denen meist breite Anregungsgebiete entsprechen.

Vor der Behandlung spezieller Konstitutionsfragen scheint eine kurze Übersicht über die Beobachtungsmethoden der Lösungsfluoreszenzen und eine Erörterung ihrer Abhängigkeit von allgemeinen Faktoren am Platze.

**1. Zur Beobachtung der Fluoreszenzerscheinungen bei Lösungen.** a) Die Methoden zur subjektiven Beobachtung der Fluoreszenzerscheinungen sind sehr einfach. Die Strahlen einer hellen Lichtquelle, Sonne, Bogenlicht (Effektkohlen), Quecksilberbogenlampe u. a. werden durch eine Linse konvergent gemacht und in die zu untersuchende Lösung einfallen gelassen. Nach dem Vorgange von STOKES<sup>1)</sup> kann man dazu zwei annähernd komplementäre Filter benutzen; das erste zwischen Lichtquelle und Objekt befindliche schneidet aus dem einfallenden Licht die nicht wirksamen Strahlen aus, während das zweite zwischen Objekt und Auge des Beobachters einzuschaltende Filter nur das Fluoreszenzlicht durchläßt. Einfache Vorrichtungen zur bequemen subjektiven Beobachtung fluoreszierender Lösungen hat TSWETT<sup>2)</sup> beschrieben, auch sind Apparate zu erwähnen, die eine bequeme vergleichende Beobachtung von Fluoreszenzerscheinungen ermöglichen, was bei zweifelhaften Effekten wünschenswert ist<sup>3)</sup>. Schwierigkeiten entstehen bisweilen, wenn es sich um die Beobachtung äußerst leichtschwacher Erscheinungen handelt. In der Regel ist es dann zweckmäßig, Filter zu verwenden, die möglichst kurzwellige Strahlung durchlassen und sichtbares Licht absorbieren; geeignete Filter sind von WOOD<sup>4)</sup> und LEHMANN<sup>5)</sup> angegeben.

<sup>1)</sup> G. G. STOKES, Pogg. Ann. Bd. 91, S. 158. 1854; Bd. 96, S. 522. 1858.

<sup>2)</sup> M. TSWETT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 36, S. 450. 1900.

<sup>3)</sup> H. LEY u. H. GORKE, Chem. Ber. Bd. 40, S. 4473. 1907; H. STOBBE, ebenda Bd. 42, S. 790. 1909.

<sup>4)</sup> R. WOOD, Phil. Mag. Bd. 6, S. 259. 1903.

<sup>5)</sup> H. LEHMANN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 12, S. 890. 1910.

b) Handelt es sich um die Ermittlung der spektralen Lage der Fluoreszenzbanden, so ist die emittierte Strahlung spektral zu zerlegen; bei schwacher Fluoreszenzintensität sind geringe Dispersion des Spektralapparates sowie starke Lichtquellen notwendig. Methoden zur Beobachtung ultravioletter Fluoreszenz sind von STARK<sup>1)</sup> angegeben; als erregende Lichtquellen dienen dann Quecksilberlampen oder kondensierte Funken zwischen Zink- und Aluminiumelektroden u. a.

**2. Fluoreszenz und Absorption.** Wie schon STOKES nachgewiesen, ist mit der Emission der Fluoreszenzstrahlen stets Absorption verbunden: farblose Stoffe, die in Lösung violette oder blauviolette Fluoreszenz zeigen, besitzen Absorption im Ultraviolett. Die in Durchsicht gelben Stoffe mit meist grüner Fluoreszenz absorbieren in Blau, rote Stoffe fluoreszieren meist gelb, während blaue, d. h. in Gelb absorbierende Stoffe meist rotes Licht emittieren (s. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Farbe im durchfallenden Licht	Absorption in	Fluoreszenzfarbe	Beispiel
Farblos	Ultraviolett	Violettblau	Schwefels. Chinin. Anthracen
Gelborange	Blau	Grün	Fluoresceïn
Rot	Grün	Gelb	Eosin
Blau	Gelb	Rot	Fluorindin in Salzsäure

Dem Maximum der Fluoreszenzintensität entspricht ein Minimum der Absorptionskurve, d. h. in der Intensität des durch den Stoff unter ähnlichen Bedingungen hindurchgelassenen Lichtes, das zugleich gegenüber dem Fluoreszenzmaximum nach der Seite der kürzeren Wellen verschoben ist.

Wie besonders STARK<sup>2)</sup> ausgeführt hat, wird die Fluoreszenz bedingt durch Absorption in einem nach Rot zu abgeschattierten Bandenspektrum. Die Lage und Intensitätsverteilung der Fluoreszenzbanden ist von der Lage und Gestalt der Absorptionsbanden abhängig, was die Deutung der Fluoreszenzerscheinungen häufig erschwert. Diese Abhängigkeit erstreckt sich besonders auf zwei Umstände: 1. wird durch die größere oder geringere Durchlässigkeit der Lösungen die spektrale Beschaffenheit des erregenden Lichtes beeinflusst; 2. wird das aus der Lösung austretende Fluoreszenzlicht mehr oder weniger absorbiert werden. Abb. 1 zeigt, wie durch verschiedene Breite der Absorptionsbande, deren Maximum stets bei der gleichen Wellenlänge liegt, ein Teil des Fluoreszenzlichtes absorbiert und dadurch eine scheinbare Verschiebung der Fluoreszenzbanden hervorgerufen wird. *A* gibt die verschiedenen Absorptionsspektren, *F* die zugehörigen Fluoreszenzbanden sowohl in ihrer spektralen Verteilung (Abszisse) als auch Intensität (Ordinate) wieder.

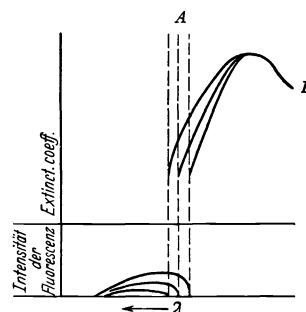


Abb. 1. Scheinbare Verschiebung der Fluoreszenzbanden.

**3. Einfluß der Konzentration.** Daß mit Zunahme der Konzentration an gelöstem Stoff dessen Fluoreszenzintensität abnimmt, war schon STOKES<sup>3)</sup> be-

<sup>1)</sup> J. STARK, Phys. ZS. Bd. 8, S. 81. 1907; H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 23. 1910.

<sup>2)</sup> J. STARK, Phys. ZS. Bd. 9, S. 85. 1908.

<sup>3)</sup> Die ältere Literatur s. bei H. KONEN in H. KAYSERS Handb. d. Spektroskopie, Bd. IV.

kannt. In der folgenden Tabelle 2 ist die für Lösungen von Phenol in Alkohol bei gleicher Belichtungszeit geschätzte Intensität der Strahlung und die Lage der Fluoreszenzbanden im Ultraviolett wiedergegeben<sup>1)</sup>.

Tabelle 2.

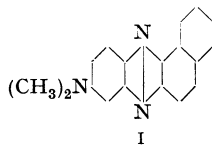
Molekulare Verdünnung	Fluoreszenzbande $1/\lambda$	Geschätzte Intensität (1—25)
1	3025—3370	8
5	2975—3390	8
25	2880—3420	10
125	2780—3480	12
625	2840—3540	14
3 125	2880—3560	14
15 625	2970—3550	12
78 125	3140—3470	2
390 625	—	0

Mit steigender Verdünnung nimmt die Intensität zunächst zu, um in einem mittleren Gebiet annähernd konstant zu werden; bei weiterer Verdünnung nimmt die Intensität rasch ab, da hier die Anzahl der emittierenden Moleküle allein ausschlaggebend ist. Beobachtungen an alkoholischen Benzollösungen s. bei REIMANN<sup>2)</sup>. MECKLENBURG und VALENTINER<sup>3)</sup> haben nach einem besonderen photometrischen Verfahren quantitative Untersuchungen an verdünnten Fluoresceinlösungen bei Konzentrationen zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> ausgeführt; im Gebiete  $5 \cdot 10^{-7}$  bis  $1 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> war die Fluoreszenz praktisch konstant. Messungen der Fluoreszenzausbeute verdankt man WAWILOW<sup>4)</sup>; man versteht darunter den Bruchteil der gesamten absorbierten Strahlung, der in die sekundäre Fluoreszenzstrahlung umgewandelt wird. Bei geringen Konzentrationen an fluoreszierendem Stoff — es wurden besonders Salze des Fluoresceins und Eosins untersucht — bleibt die Fluoreszenzausbeute zunächst konstant, um mit weitersteigender Konzentration nach einem Exponentialgesetz abzunehmen<sup>5)</sup>:

$$k = k_0 \cdot e^{-\alpha(c-c_0)}.$$

Hier bedeutet  $c_0$  die Konzentration, von der an die Auslöschung stattfindet,  $k_0$ , die sog. absolute Fluoreszenzausbeute, ist der für diese Konzentration geltende  $k$ -Wert,  $\alpha$  ist eine Konstante, die unter anderem vom Medium abhängt. Für Fluorescein in verschiedenen Lösungsmitteln ändert sich  $-\log(k/k_0)$  linear mit der Konzentration  $c$  an fluoreszierender Substanz, nur in geringen Verdünnungen treten Abweichungen auf. Die Fluoreszenzauslöschung hängt nicht mit chemischen Veränderungen in der Lösung zusammen, wie früher zeitweilig angenommen wurde. WAWILOW deutet die Erscheinung der Fluoreszenzauslöschung auf Grund der Theorie der BROWNSchen Bewegung, wonach der Vorgang vor allem durch die Lebensdauer der erregten Moleküle bestimmt wird. Der Zusammenstoß gleicher Moleküle (zweier Farbstoffmoleküle) wirkt fluoreszenzauslöschend, nicht jedoch der Zusammenstoß eines Farbstoffmoleküls mit einem Molekül des Lösungsmittels<sup>6)</sup>.

**4. Einfluß des Lösungsmittels.** Wegen der nahen Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Absorption ist ein Einfluß des Mediums auf die Lage der Fluoreszenzbanden zu erwarten. Besonders auffällige Lösungsmittelleffekte hat KAUFF-



<sup>1)</sup> Siehe H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 74, S. 1. 1910.

<sup>2)</sup> A. L. REIMANN, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 43. 1926.

<sup>3)</sup> W. MECKLENBURG u. S. VALENTINER, Phys. ZS. Bd. 15, S. 267. 1914.

<sup>4)</sup> S. J. WAWILOW, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 750. 1925; vgl. Bd. 22, S. 266. 1924.

<sup>5)</sup> S. auch besonders F. PERRIN, C. R. Bd. 178, S. 2252. 1924.

<sup>6)</sup> S. auch A. PREDWODITELEW, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 861. 1925.

MANN<sup>1)</sup> näher beschrieben; zu diesen gehört Dimethyl-naphtheurhodin (I), das in den verschiedenen Medien grün bis rotorange fluoresziert (s. folgende Tabelle 3).

Tabelle 3.

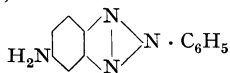
Lösungsmittel	D.K.	Fluoreszenzfarbe
Ligroin . . . . .	1,8	grün
Äther . . . . .	4,36	grünstichig gelb
Benzol . . . . .	2,26	grünstichig gelb
Chloroform . . . . .	4,95	gelb
Pyridin . . . . .	12,4	orangegeb
Benzylcyanid . . . . .	15,0	orange
Äthylalkohol . . . . .	21,7	orange
Methylalkohol . . . . .	32,5	rotorange

Die Verbindung besitzt ein im Grün und Violett liegendes breites Absorptionsband, ferner noch ein Band im Ultraviolett<sup>2)</sup>. Die Verschiebung des ansteigenden Astes der langwelligen Absorptionsbande wird durch folgende Tabelle 4 gegeben:

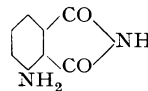
Tabelle 4.

Lösungsmittel	Lösungsfarbe 0,001 mol.	Absorptionsgrenzen m $\mu$ 0,001 mol., 10 mm	Fluoreszenzfarbe
Äthylalkohol . . . . .	orange	536,0	gelb
Chloroform . . . . .	rotgelb	522,6	gelbgrün
Essigester . . . . .	rötlichgelb	514,8	gelbgrün
Äther . . . . .	gelb	508	grün

Einer Verschiebung der Absorptionsbanden entspricht eine analoge Verschiebung des Fluoreszenzspektrums, das aus einem breiten von Gelb resp. Gelbgrün bis Orange verlaufenden Bande besteht. Andere sichtbare fluoreszierende Verbindungen, die deutlichen Fluoreszenzwechsel mit dem Lösungsmittel zeigen, sind Aminophenylphentriazol (KEHRMANN) (II), das je nach dem Medium z. B. Alkohol, Äther, Chloroform blaugrün bis blauviolett fluoresziert, sowie 3-Aminophthalimid (III),



II



III

das in Wasser und Alkohol grüne, in Benzol und Ligroin violette Fluoreszenz aufweist<sup>3)</sup>.

Da die Verschiebung der Absorptionsbanden eines gelösten Stoffes häufig mit dem Dipolcharakter des Solvens in Beziehung steht und ein annäherndes Maß für das Dipolmoment eines Solvens seine Dielektrizitätskonstante (D.K.) darstellt, so ist auch ein Zusammenhang zwischen der verschiebenden Wirkung der Medien und den genannten Konstanten wahrscheinlich; in der Tat hat KAUFFMANN<sup>4)</sup> u. a. beim Dimethylnaphtheurhodin beobachtet, daß mit steigender D.K. der Lösungsmittel im allgemeinen eine Verschiebung der Fluoreszenzbanden nach längeren Wellen erfolgt (s. Tabelle 3).

<sup>1)</sup> H. KAUFFMANN u. A. BEISSWENGER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 50, S. 350. 1905; s. auch besonders F. KEHRMANN, Chem. Ber. Bd. 25, S. 900. 1892.

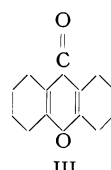
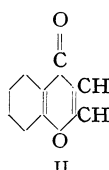
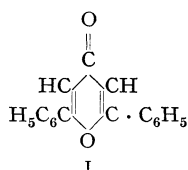
<sup>2)</sup> H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, Chem. Ber. Bd. 41, S. 2509. 1908.

<sup>3)</sup> H. KAUFFMANN u. A. BEISSWENGER, l. c.; s. auch Chem. Ber. Bd. 36, S. 2494. 1903.

<sup>4)</sup> H. KAUFFMANN u. A. BEISSWENGER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 50, S. 350. 1905.

Eine der KUNDTschen Regel entsprechende Gesetzmäßigkeit für die Fluoreszenzbanden, die zuerst vermutet wurde<sup>1)</sup>, konnte nicht bestätigt werden<sup>2)</sup>.

Außer den besprochenen Lösungsmittelleffekten, die sich im wesentlichen durch die medialen Einflüsse auf die Lage der Absorptionsbanden erklären dürften, scheinen noch spezifische durch den Lösungsvorgang ausgelöste Effekte zu existieren, die von Stoff zu Stoff verschieden sind und die wahrscheinlich darauf beruhen, daß die Fluoreszenzzentren (Chromophore) etwa durch Aufnahme von Lösungsmittelmolekülen wesentlich verändert werden. Bei der meist großen Empfindlichkeit der Fluoreszenz gegenüber chemisch-konstitutiven Faktoren ist es verständlich, daß schon geringe Modifikationen bestimmter Gruppen durch den Lösungsvorgang, die auf die Absorption nur geringfügig wirken, die Emission erheblich beeinflussen. So ist beobachtet, daß Stoffe, die in sich nicht fluoreszieren, in gewissen Medien starke Fluoreszenz aufweisen: Derivate des Pyrons wie 2,6-Diphenyl-pyron (I), ferner Chromon (II) und Xanthon (III), die in Alkohol nicht fluoreszieren, zeigen äußerst kräftige Fluoreszenz, wenn sie in konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden, was sicher mit der Halochromie dieser Verbindungen zusammenhängen wird<sup>3)</sup>.



Spezifische Lösungsmittelleffekte fand STOBBE<sup>4)</sup> bei der Fluoreszenz des 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonensäureanhydrids, das blau bis blauviolett leuchtet. Diese Verbindung fluoresziert in den Äthern, den Säureestern und den Alkyljodiden nicht (in letzteren wahrscheinlich deshalb nicht, weil das fluoreszenz-erregende Licht durch das Lösungsmittel absorbiert wird); auffällig stark ist jedoch die Fluoreszenz in brom- und chlorhaltigen Medien ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CHO}$  u. a.), in denen die Fluoreszenzfarbe auch am weitesten nach dem brechbareren Ende des Spektrums verschoben ist.

**5. Fluoreszenz und elektrolytische Dissoziation. Einfluß fremder Stoffe auf die Fluoreszenzfähigkeit.** Sowohl nichtdissoziationsfähige indifferente Moleküle in organischen Medien, als auch Elektrolyte in Lösungsmitteln mit mehr oder weniger großer dissozierender Kraft sind bei geeigneter Konstitution zur Fluoreszenz befähigt, wie man sich bald nach Aufstellung der ARRHENIUSschen Theorie überzeugte. BUCKINGHAM<sup>5)</sup> hat versucht, Beziehungen zwischen dem Dissoziationsgrad und der Fluoreszenz von Elektrolyten (Salzen des Fluoresceïns, Eosins, der Naphthylaminsulfosäure u. a.) aufzufinden; so sollte sich die Fluoreszenzverringering des Fluoresceïnnatriums mit zunehmender Konzentration durch die Abnahme des Dissoziationsgrades erklären lassen. Nun ist zu beachten, daß es sich bei den untersuchten Stoffen um starke Elektrolyte handelt, für die der Dissoziationsgrad keine einfache Bedeutung mehr besitzt. Wie Messungen von WAWILOW<sup>6)</sup> erwiesen haben, findet zwischen Fluoreszenzausbeute und Leit-

<sup>1)</sup> FR. STENGER, Wied. Ann. Bd. 38, S. 201. 1886.

<sup>2)</sup> O. KNOBLAUCH, Wied. Ann. Bd. 54, S. 193. 1895.

<sup>3)</sup> ST. V. KOSTANECKI u. R. HEYWANG, Chem. Ber. Bd. 25, S. 2887. 1902; andere Beispiele s. H. KAUFFMANN, Ann. 1 auf S. 716.

<sup>4)</sup> H. STOBBE, Chem. Ber. Bd. 42, S. 790. 1909.

<sup>5)</sup> E. BUCKINGHAM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 14, S. 129. 1894; s. ferner O. KNOBLAUCH, Wied. Ann. Bd. 54, S. 193. 1895.

<sup>6)</sup> S. J. WAWILOW, l. c.

fähigkeit kein Parallelismus statt. In Abb. 2 sind für Fluorescein ( $\text{NH}_4$ -Salz) in Methylalkohol die Kurven der Fluoreszenzauslöschung  $k/k_0$  und der Molarleitfähigkeit  $\Lambda$  gegeben, die völlig verschieden verlaufen; dem Gebiet der starken Auslöschung der Fluoreszenz entspricht eine langsame Veränderung der Leitfähigkeit, und umgekehrt, der kritischen Konzentration  $c_0$  entspricht auch keine Besonderheit in der Leitfähigkeitskurve.

Daß zwischen Dissoziationsgrad und Fluoreszenzhelligkeit keine einfachen Beziehungen existieren, wird auch durch qualitative Versuche von MARKE<sup>1)</sup> erwiesen, nach denen bei salzsaurem Chinin  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$  auch in chloroformischer Lösung, wo eine Dissoziation nicht vorhanden, ganz ähnliche Änderungen der Fluoreszenzhelligkeit mit der Konzentration auftreten wie in Wasser. Kon-

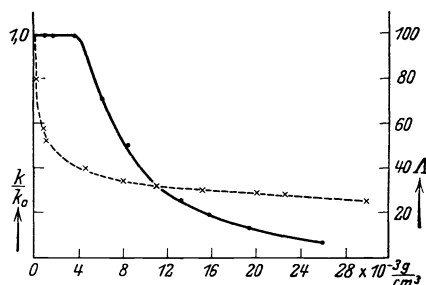


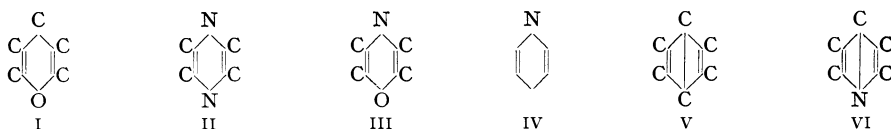
Abb. 2. Fluoreszenzauslöschung und Molarleitfähigkeit an Lösungen von Fluorescein ( $\text{NH}_4$ ) in Methylalkohol.

zentrierte Lösungen in Chloroform fluoreszieren nicht, beim Verdünnen nimmt die Fluoreszenz bis zu einem Maximum zu und wird bei weiterer Verdünnung langsam schwächer. Merkwürdig ist die fluoreszenzvermindernde Wirkung gewisser Ionen wie der Halogenionen in Lösungen anderer Salze wie der des Chinins, eine Erscheinung, die schon STOKES bekannt war und die unter anderem von BUCKINGHAM untersucht wurde; durch einfache Versuche läßt sich feststellen, daß es sich dabei nicht um Absorption fluoreszenzerregender Strahlung handelt. Auch andere indifferente fluoreszierende Stoffe setzen bisweilen die Fluoreszenzhelligkeit fluoreszierender Ionen herab, wie WAWILOW<sup>2)</sup> bei Zusatz von Äsculin (in verschiedenen Konzentrationen  $c$ ) zu einer Lösung von Fluoresceinsalz in Wasser ( $1 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>) beobachtete:

$c$	0	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
$k/k_0$	1,0	0,9	0,8	0,62

In allen diesen Fällen sind chemische Reaktionen durch die Zusätze unwahrscheinlich, die Effekte erinnern vielmehr an analoge Erscheinungen bei fluoreszierenden Gasen in Gegenwart indifferenter anderer Gase.

**6. Fluoreszenz und chemischer Bau des Moleküls.** Die ersten Versuche, allgemeinere Beziehungen zwischen Fluoreszenz und dem durch eine Konstitutionsformel darstellbaren Bau der Verbindung aufzustellen, sind rein phänomenologischer Art und verzichten zunächst völlig auf irgendwelche Diskussion des Fluoreszenzmechanismus; sie rühren von R. MEYER<sup>3)</sup> her. Wie die Chromophore die Farbe organischer Verbindungen bedingen, so sollte sichtbare Fluoreszenz durch die Anwesenheit gewisser Gruppen entstehen, die er Fluorophore nannte. Als derartige Gruppen betrachtete er gewisse sechsgliedrige meist heterozyklische Ringe wie den Pyron- (I), Azin- (II), Oxazin- (III) Thiazinring (IV) sowie die im Anthrazen und Acridin enthaltenen Ringe (V) und (VI).

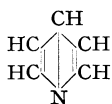


<sup>1)</sup> E. MARKE, Dissert. Münster (G. C. Schmidt) 1922.

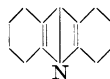
<sup>2)</sup> S. J. WAWILOW, l. c.

<sup>3)</sup> R. MEYER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 24, S. 468. 1897; Chem. Ber. Bd. 31, S. 510. 1898; Bd. 36, S. 2967. 1903.

In der Regel bedingt das Vorhandensein des Fluorophors allein noch keine Lichtemission, sondern diese kommt erst dadurch zustande, daß die fluorophoren Gruppen zwischen anderen, dichteren Atomkomplexen gelagert sind, z. B.:



Pyridin, nicht fluoreszierend



Acridin, blau fluoreszierend

KAUFFMANN<sup>1)</sup>, der seine Schlüsse aus einem großen Tatsachenmaterial zieht, betrachtet die in den fluoreszierenden Verbindungen enthaltenen Ringe als Luminophore, sie sollen nach seiner ursprünglichen Ansicht die Eigenschaft besitzen, durch gewisse Energiearten wie Tesla- und Radiumstrahlen, nicht jedoch durch Licht zur Lichtemission angeregt werden zu können, und sollen somit an sich nicht fluoreszenzfähig sein. Diese letztere Eigenschaft wird den Luminophoren erst durch die Anwesenheit anderer Atomgruppen verliehen, die Fluorogene genannt werden. In vielen Fällen ist der Träger der Lumineszenz (z. B. durch Teslastrahlen<sup>2)</sup> der Benzolring, den KAUFFMANN sich nicht als starres, sondern als ein in seiner Konstitution kontinuierlich veränderliches System vorstellt, bei dem er drei Grenzzustände unterscheidet, die durch bestimmte Strukturformeln symbolisiert werden; eine von diesen repräsentiert den lumineszenzfähigen Zustand. Je nach der Natur der Substituenten kommt das Benzolderivat in einen Zustand, der annähernd durch eine dieser Formeln wiedergegeben werden kann. Die auxochromen Amino- und Hydroxylgruppen oder deren Alkylsubstitutionsprodukte (NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>4</sub>; OH, OR) haben die Tendenz, den Zustand herzustellen, in dem das Molekül allein lumineszenzfähig sein soll; so zeigt z. B. Anilin kräftige Teslalumineszenz. Befinden sich die Benzolderivate aber erst in diesem Zustande, so soll durch Einführung geeigneter Gruppen (COOH, C:C, C:N u. a.), der Fluorogene, die Verbindung fluoreszenzfähig werden. In der blaufluoreszierenden Anthranilsäure o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NH<sub>2</sub> · COOH soll beispielsweise Anilin den Luminophor darstellen, der durch die fluorogene Carboxylgruppe zur sichtbaren Fluoreszenz angeregt worden ist.

Von entscheidender Bedeutung für die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution wurde erst die Beobachtung STARKS<sup>3)</sup>, daß Benzol ultraviolette Fluoreszenz besitzt, die durch Einführung bestimmter Gruppen bis ins sichtbare Gebiet verschoben werden kann. Nach den Untersuchungen STARKS und seiner Mitarbeiter<sup>4)</sup> ist die Fluoreszenz als eine gemeinsame Eigenschaft vieler Benzolderivate erkannt worden. Diese Rotverschiebung zeigt sich sehr deutlich bei den durch Kondensation mehrerer Benzolringe entstehenden Systemen. In der folgenden Abb. 3 ist die Lage der Fluoreszenzbanden des Benzols, Naphthalins und Anthracens nach den ersten Messungen STARKS angegeben. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt werden die Emissionsbanden ganz allmählich aus dem Ultraviolett verschoben, bis sie im Anthracen teilweise ins Sichtbare gelangen. In allen Fällen erscheinen die Fluoreszenzbanden gegen-

<sup>1)</sup> H. KAUFFMANN, Fluoreszenz und chemische Konstitution. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge Bd. 11. 1906; s. ferner H. KAUFFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. 1920.

<sup>2)</sup> Eingehende Untersuchungen über Teslalumineszenzspektren bei Benzolderivaten haben W. H. MCVICKER, J. K. MARSH und A. W. STEWART ausgeführt; s. z. B. Journ. Chem. Soc. London Bd. 123, S. 2147. 1923.

<sup>3)</sup> J. STARK, Phys. ZS. Bd. 8, S. 81. 1907.

<sup>4)</sup> J. STARK u. R. MEYER, Phys. ZS. Bd. 8, S. 250. 1907; J. STARK u. W. STEUBING, ebenda Bd. 9, S. 481 u. 661. 1908.



über den Absorptionsbanden entsprechend der STOKESSchen Regel nach dem brechbareren Ende des Spektrums verschoben. Nach späteren Beobachtungen sind die Fluoreszenzspektren des Benzols und der aromatischen Kohlenwasserstoffe komplizierter als oben angegeben; so findet DICKSON<sup>1)</sup> bei Benzol in Alkohol sechs Banden, deren Kanten zwischen den Wellenlängen 259,9 und 291,0  $\mu\mu$  liegen, bei Naphthalin ein aus vierzehn schmalen Banden bestehendes Spektrum zwischen 300,0 und 365,4  $\mu\mu$ . HENRI<sup>2)</sup> untersuchte Benzol in Lösungen von Alkohol und Hexan, das Spektrum besteht nach ihm aus sechs Banden mit den Maximis bei 300,5, 291,7, 284,7, 276,6, 270,1 und 265,9  $\mu\mu$ , wobei nur die Absorption in den Benzolbanden C—H (s. das Absorptionsspektrum des









	Absorpt. Bänder	Fluoreszenz-Banden					
		260	300	340	380	420	460 $\mu\mu$
Benzol 	7 233-271 $\mu\mu$						
Naphthalin 	4 242-320						
Anthracen 	4 320-380						

Abb. 3. Lage der Fluoreszenzbanden des Benzols, Naphthalins und Anthracens.

Benzols, Kap. 1) fluoreszenzerregend wirkt, nicht die Absorption in den Banden A und B. Über die Fluoreszenzspektren des Benzols in den anderen Aggregatzuständen mögen kurze Hinweise genügen: das Emissionsspektrum des dampfförmigen Benzols<sup>3)</sup> besteht aus einer großen Zahl schmaler Banden, die in Serien angeordnet sind. Die Fluoreszenzspektren des Benzols in verschiedenen Zuständen (flüssiges und festes  $C_6H_6$ , Lösungen verschiedener Konzentration, feste Lösungen des Benzols in Alkohol bei niederen Temperaturen) sind eingehend von REIMANN<sup>4)</sup> untersucht.

**7. Einfluß von Substituenten auf die Fluoreszenz des Benzols und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe.** Analog dem Absorptionsspektrum reagiert auch das Fluoreszenzspektrum in empfindlicher Weise auf jede konstitutive Änderung. Beschränken wir uns zunächst auf einfachere Substitutionsprodukte des Benzols, so wird durch jede Gruppe der Charakter der Benzolfluoreszenz geändert; in der Regel verschmelzen die schmalen Banden des Kohlenwasserstoffs zu einem einzigen Bande unter gleichzeitiger Verschiebung des ganzen Absorptionsspektrums nach Rot. Gruppen mit derartiger Wirkung kann man bathoflore, Gruppen, die eine bestehende Benzolfluoreszenz nach kürzeren Wellen verschieben, als hypsoflore bezeichnen. Außer der Veränderung der spektralen Lage bringt jede Substitution auch noch eine Änderung der Intensität der Fluoreszenzbande hervor [auxoflore und diminoflore Wirkungen der Substituenten<sup>5)</sup>].

<sup>1)</sup> E. DICKSON, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 10, S. 166. 1912; s. auch Dissert. Bonn 1911.

<sup>2)</sup> V. HENRI, Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 3, S. 181. 1922.

<sup>3)</sup> P. PRINGSHEIM u. A. L. REIMANN, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 115. 1924; A. L. REIMANN, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 43. 1926; W. H. McVICKER u. J. K. MARSH, Journ. chem. soc. Bd. 123, S. 820. 1923; J. K. MARSH, ebenda Bd. 123, S. 3315. 1923.

<sup>4)</sup> A. L. REIMANN, l. c.

<sup>5)</sup> Diese Beziehungsweisen erlauben nur eine erst rohe Angabe der Veränderung des Emissionsspektrums infolge der Substitution; für exakte Vergleiche ist die genaue Beschreibung der Intensitätsverteilung in der gesamten Bande erforderlich. S. dazu auch L. FRANCESCONI u. G. BARGELLINI, Lincei Rend. Bd. 15, S. 188. 1906.

Danach wird aber die Aufstellung besonderer fluorogener Gruppen in dem früher erörterten Sinne völlig überflüssig. In das Molekül eintretende Gruppen verschieben entweder die ultraviolette Fluoreszenz des Grundkohlenwasserstoffs (meist) nach längeren Wellen oder es tritt die Bildung eines neuen Chromophors ein, dem auch eine neue häufig im Sichtbaren liegende Fluoreszenzemission eigentümlich ist; letztere tritt vorwiegend bei komplizierten Systemen auf.

Hinsichtlich der Wirkung der Gruppen besteht ein wesentlicher Unterschied, der sich zum Teil durch ihre chemische Natur erklärt und durch den wieder die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Absorption<sup>1)</sup> hervortreten: 1. die Einführung gesättigter Gruppen wie der Alkyle verstärkt die Fluoreszenz; diese wirken somit als auxoflore Gruppen, die breite Fluoreszenzbande wird zwar nach Rot verschoben, aber wesentlich weniger als durch die unter 2 genannten Gruppen. Die Halogene bewirken ebenfalls nur geringe Verschiebung der Fluoreszenz, gleichzeitig aber eine Schwächung der Intensität, die mit dem Atomgewicht des Halogens vom Fluor zum Jod zunimmt. 2. Wesentlich verschieden wirkt die Einführung ungesättigter Gruppen; hier sind in erster Linie die auxochromen Amino- und Hydroxylgruppen zu nennen, sowie deren Alkyl-Substitutionsprodukte,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$  u. a., die bathoflor und auxoflor wirken; die gleiche Wirkung geht in der Regel von ungesättigten Kohlenwasserstoffresten wie  $\text{CH}:\text{CH}_2$ , ferner von der Cyangruppe  $\text{C}:\text{N}$  aus, während die Carboxylgruppe einen diminofloren Effekt hat.

Als Beleg sei auf folgende Tabelle 5 verwiesen, die Fluoreszenzmessungen<sup>2)</sup> an alkoholischen Lösungen enthält, die mit der Strahlung der Quecksilberdampflampe zur Fluoreszenz erregt wurden.

Tabelle 5.

Stoff	Formel	Fluoreszenz in $\mu$	Geschätzte Intensität
Benzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_6$	3225—3736	10
Toluol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$	3050—3720	17
Propylbenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	3080—3700	17
Styrol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$	2740—3420	14
Phenylacetylen . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{CH}$	2450—3550	10
Fluorbenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{F}$	3100—3700	10
Chlorbenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	2900—3650	7
Brombenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Br}$	2650—3450	5
Phenol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	2750—3500	18
Hydrochinon . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	3100—4500	—
Anisol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$	2900—3559	20
Benzonitril . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$	ungef. 2800—3590	20
Anilin . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	2460—3200	20
„ + 5 Mole HCl . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	2640—3200	13
Dimethylanilin . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	2540—3080	10
Benzoesäure . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$	2550—3200	3
o-Oxybenzoesäure . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$	2080—2660	10
o-Oxybenzoesäure + 2 Mole NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{ONa} \cdot \text{COONa}$	2060—2850	20

Die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer ungesättigter Gruppen kann auffällige Anomalien hervorrufen; auf eine derartige Anomalie möge hingewiesen werden: Die Nitrogruppe  $\text{NO}_2$  gehört, worauf schon R. MEYER und KAUFFMANN aufmerksam machten, zu den Gruppen, die, in ein fluoreszierendes System

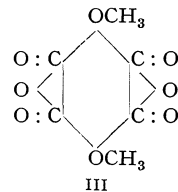
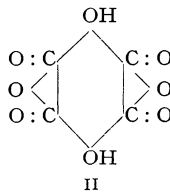
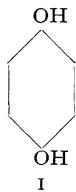
<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Kap. 2.

<sup>2)</sup> Die den Arbeiten von J. STARK und R. J. MEYER (l. c.) sowie von H. LEY und K. v. ENGELHARDT (l. c.) entnommen sind.

(z. B. aromatischen Kohlenwasserstoff) eingeführt, dessen Fluoreszenz vernichten; Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitronaphthalin fluoreszieren nicht. Ebenso wirken  $\text{NO}_2$ -haltige Gruppen wie Pikryl- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ . Um so auffälliger ist die Tatsache, daß es farbige Nitroverbindungen mit sichtbarer Fluoreszenz gibt, wie m-Nitro-dimethylanilin  $\text{m-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2^1$ ; es liegt nahe, derartige Effekte durch das Zusammenwirken der Nitrogruppe mit der anderen meist  $\text{NH}_2$ -Gruppe im Molekül durch Absättigung von Residualaffinitäten zu erklären.

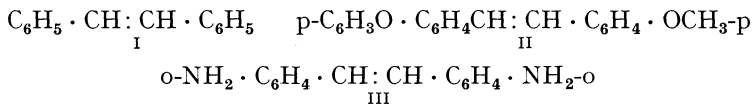
**8. Beispiele.** a) Als Beispiele sichtbar fluoreszierender Amino- und Hydroxylverbindungen mögen die Amino- und Oxybenzoesäuren genannt werden. Benzoesäure besitzt schwache ultraviolette Fluoreszenz (Tabelle 5); durch Einführung einer Aminogruppe in o-Stellung wird die Strahlung in das sichtbare Gebiet gerückt. Die Hydroxylverbindungen der Benzoesäure fluoreszieren besonders stark in alkalischer Lösung; die Fluoreszenz ist wahrscheinlich den zweiwertigen Anionen o'-O ·  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2^-$  und m'-O ·  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2^-$  eigen<sup>2</sup>); ähnliche Verhältnisse dürften auch bei den Salzen der 1-Naphthol-4-sulfosäure  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  vorliegen; hier ist die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von dem  $\text{pH}$ -Gehalt der Lösungen eingehend untersucht<sup>3</sup>).

Viele fluoreszierende Verbindungen leiten sich vom Hydrochinon (I), das ultraviolette Emission aufweist, ab, so Hydrochinondisulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{H})_2$  dessen Kaliumsalz schwach violett, auf Zusatz von Alkali jedoch intensiv blau



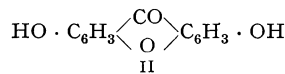
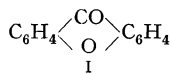
fluoresziert, wobei die OH-Gruppen unter Salzbildung reagieren. Von komplizierteren Derivaten sei Hydrochinon-tetracarbonsäure-anhydrid (II) genannt, das sich mit gelber Farbe und roter Fluoreszenz löst, während der Ester (III) farblos ist und keine Fluoreszenz zeigt. In der Reihe des Naphthalins und Anthracens vermögen Aminogruppen allein schon sichtbare Fluoreszenz hervorzurufen:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$  fluoreszieren beide violett.

b) Äthylengruppe. Fluoreszierende, die Äthylenbindung enthaltende Stoffe sind Stilben (I) sowie die Stilbenderivate (II) und (III):



I fluoresziert ultraviolett, II und III sichtbar; durch Reduktion von  $\text{RCH} : \text{CHR}$  zu  $\text{RCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{R}$  verschwindet die sichtbare Fluoreszenz.

c) Besonders wirksam zeigt sich die Verbindung des Benzolrings mit dem schon früher erwähnten Pyronring, worauf schon von STARK und MEYER hingewiesen wurde: Benzophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  fluoresziert im Ultravioletten (285—380  $\text{m}\mu$ ), Xanthon (I) schon teilweise im Sichtbaren (360—430  $\text{m}\mu$ ), während



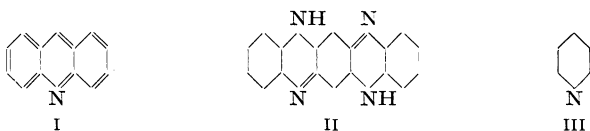
<sup>1</sup>) H. KAUFFMANN, Chem. Ber. Bd. 40, S. 838. 1907; Bd. 41, S. 4410. 1908.

<sup>2</sup>) H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, l. c.

<sup>3</sup>) L. J. DESHA, R. E. SHERRILL, L. M. HARRISON, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 1493. 1926.

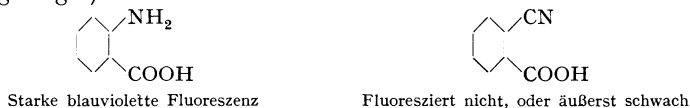
die Fluoreszenzbande des Dioxy-xanthons (II) völlig im Sichtbaren liegt (400 bis 470  $m\mu$ ); es wurde schon darauf hingewiesen, daß Pyron- und Xanthonderivate besonders in Lösung von konzentrierter Schwefelsäure fluoreszieren (Bildung von Oxoniumsalzen). Der Pyronring ist auch im Fluorescein und in diesem nahestehenden Verbindungen enthalten<sup>1)</sup>.

d) Eine große Zahl fluoreszierender Verbindungen enthält die Azomethin-Gruppe C:N in zyklischer Bindung, so viele vom Akridin (I) derivierende Basen, ferner meist komplizierte Farbstoffe, die die C:N-Gruppe innerhalb chinoider Ringsysteme enthalten (Aposafranine, Rosinduline u. a.); in diesem Zusammen-

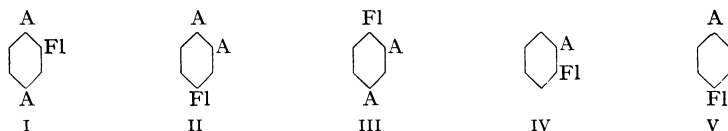


hang kann auch das durch prächtige sichtbare Fluoreszenz ausgezeichnete Fluorindin (II) genannt werden. Die einfachste Verbindung dieser Reihe, das Pyridin (III), fluoresziert auch im Ultraviolett nicht.

e) Cyangruppe. Benzonitril  $C_6H_5 \cdot CN$  und Homologe sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthonitril  $C_{10}H_7 \cdot CN$  besitzen sehr starke ultraviolette Fluoreszenz<sup>2)</sup> von etwa gleicher Intensität wie Anilin. Auch in Seitenketten cyansubstituierte Benzolderivate wie Benzylcyanid  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$  zeigen Fluoreszenz; Dicyanstilben  $C_6H_5C(CN):C(CN)C_6H_5$  fluoresziert stärker als Stilben  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ . Es ist aber vorläufig unverständlich, daß die auxofloren Eigenschaften der Cyangruppe, auf Grund deren man die Cyan- mit der Aminogruppe in eine gewisse Parallele stellen kann, durch andere gleichzeitig im Molekül vorhandene Gruppen wie COOH völlig ausgelöscht werden können, wie folgende Gegenüberstellung zeigt<sup>2)</sup>:



Die auxochromen bzw. auxofloren Gruppen sind besonders wirksam, wenn sie im Fluorophor, z. B. dem Benzolring, in bestimmter Anordnung vorhanden sind. Die von KAUFFMANN erkannten Regelmäßigkeiten [Verteilungssatz der Auxochrome<sup>3)</sup>] behalten auch für die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Konstitution Gültigkeit. Sind zwei Auxochrome A (z. B. OH- und  $NH_2$ -Gruppen) und ein Fluorogen Fl (z. B. COOH) vorhanden, so tritt Fluoreszenz auf bei unsymmetrischer Verteilung, z. B. bei I bis III. Ist ein Auxochrom vorhanden, so ist häufig IV fluoreszenzfähig, nicht aber V.



**9. Fluoreszenz und Salzbildung.** In einigen Fällen (Carbonsäuren, Phenole, Amine) bewirkt Salzbildung typische Veränderungen der Fluoreszenzerscheinungen, die in der Regel den Änderungen im Absorptionsspektrum parallelgehen.

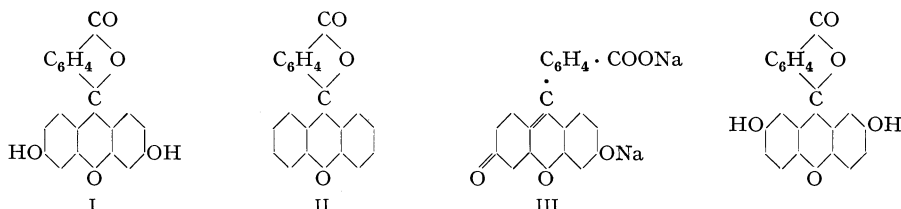
<sup>1)</sup> Eine Übersicht über die komplizierten Verbindungen findet sich in der Monographie H. KAUFFMANN, Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Stuttgart 1906.

<sup>2)</sup> H. LEY u. K. v. ENGELHARDT, l. c.

<sup>3)</sup> Vgl. Kap. 2.

Sehr auffällig äußert sich der Einfluß der Salzbildung beim Fluorescein und ähnlichen Farbstoffen. Fluorescein (I) gibt in alkoholischer Lösung ein Emissionsspektrum, das aus zwei getrennten Teilen besteht<sup>1)</sup>; der eine im Ultraviolett liegende (zwischen 290 und 490  $m\mu$ , Maximum 310  $m\mu$ ) entspricht dem Spektrum seiner Muttersubstanz, dem Fluosan (II); der zweite besteht aus zwei Banden (zwischen 460 und 530  $m\mu$ ).

Die enorme Verstärkung der sichtbaren Fluoreszenz durch die Salzbildung hängt vielleicht mit einer der Salzbildung parallel gehenden Umlagerung zusammen, durch die etwa eine chinoide Atomgruppierung<sup>2)</sup> geschaffen wird (III).



Jedoch sind alle diese Erklärungsversuche unbefriedigend in Hinblick auf die Tatsache, daß eine Verbindung von ganz ähnlichem Bau wie Hydrochinonphtalein (IV) nicht fluoresziert, obwohl sie ebenfalls den mittleren Pyronring enthält, der als Träger der Fluoreszenz angesehen wird.

Wird ein aromatisches Amin in ein Salz übergeführt:  $\text{RNH}_2 \rightarrow [\text{RNH}_3]\text{Cl}$ , so tritt parallel mit der Änderung des Absorptionsspektrums Schwächung der Fluoreszenz ein und das Fluoreszenzspektrum wird dem des Kohlenwasserstoffs ähnlich. Sehr deutlich läßt sich das bei der Salzbildung des  $\alpha$ -Naphthylamins nachweisen<sup>3)</sup> (s. Abb. 4, die sechs Fluoreszenzspektrogramme wiedergibt): (1) stellt das Spektrum des  $\alpha$ -Naphthylamins (0,005 mol Lösung in Alkohol) dar, auf Zusatz von steigenden Mengen Salzsäure beobachtet man folgendes: bei gleichen Mengen Säure und Amin (2) erfährt die breite Bande des letzteren eine geringe Verschiebung nach Ultraviolett neben einer deutlichen Schwächung ihrer Intensität, außerdem tritt bei ca. 2700 bis 3100 ( $1/\lambda$ ) eine zweite Bande auf, die sich auf Zusatz größerer Menge Säure weiter verstärkt und sich in mehrere Einzelbanden auflöst, während die erste Bande zwischen 2000 und 2700 ( $1/\lambda$ ) eine weitere Intensitätsschwächung erlitten hat, bei (3) sind 5, bei (4) 10 Moleküle HCl auf 1 Molekül Amin vorhanden. Überwiegt die Säure noch mehr wie bei (5), wo 100 Moleküle HCl vorhanden, so tritt die Aminbande noch mehr zurück, während zwischen 2750 und 3160 ( $1/\lambda$ ) etwa zehn Banden zum Vorschein kommen, die nach Form und Intensitätsverteilung identisch sind mit den Naphtalinbanden (6). Charakteristisch ist, daß die Banden des Chlor-

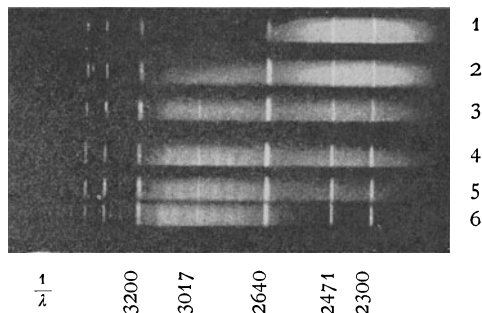


Abb. 4. Fluoreszenzspektrum des  $\alpha$ -Naphthylamins bei wachsenden Mengen von Salzsäure.

1. Naphthylamin (N) C=0,005 mol. 2. N+1 Mol. HCL.  
3. N+5 Mol. HCL. 4. N+10 Mol. HCL.  
5. N+100 Mol. HCL. N. 6. Naphtalin.

Die Linien gehören dem Hg an, zur Erregung dient die Hg-Dampflampe.

<sup>1)</sup> J. STARK u. R. MEYER, Phys. ZS. Bd. 8, S. 250. 1907.

<sup>2)</sup> Bzw. ein Komplex, vgl. Kap. 2.

<sup>3)</sup> H. LEY u. W. GRÄFE, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 8, S. 294. 1910.

hydrats gegenüber denen des Kohlenwasserstoffs eine deutliche Verschiebung nach Rot erlitten haben. Durch die Salzbildung wird die Aminogruppe gewissermaßen ausgeschaltet, sie wirkt nicht mehr wie eine reaktionsfähige ungesättigte Gruppe, sondern wie ein indifferentes Radikal.

Ähnlich wie die Salzbildung wirkt auch Acetylierung:  $R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot NH \cdot COCH_3$  schwächend auf Fluoreszenz ein.

**10. Allgemeines.** Bei den genetischen Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Absorption lag es nahe, die die Absorption im Molekül bedingenden Gruppen, die Chromophore<sup>1)</sup>, auch als die Zentren der Emission anzusehen. Chromophore sind ein- oder mehratomige Komplexe, die im Sinne von STARK „gelockerte“ mit dem Atomkern quasielastisch gebundene Valenzelektronen enthalten. Je größer die Lockerung ist, desto weiter werden die Eigenfrequenzen der Chromophore nach längeren Wellen verschoben. Bei Absorption von Strahlung bestimmter Wellenlänge werden die Elektronen von ihrem Atomrest partiell abgetrennt und senden bei dem Vorgang der Wiederanlagerung elektromagnetische Strahlung aus.

Das ist der Grundgedanke der STARKSchen Theorie<sup>2)</sup>, wenn auch die ihr zugrundeliegenden Atom- bzw. Molekülmodelle durch spätere von BOHR aufgestellte zu ersetzen sind, so lassen sich doch die prinzipiellen Annahmen STARKS unschwer auf die neuen Modellvorstellungen übertragen<sup>3)</sup>. STARK unterscheidet zwei Gruppen von Absorptionsbanden: 1. kurzwellige Banden, bei denen die Intensität von kurzen nach langen Wellen zu abnimmt; meist wird durch Absorption von Strahlung in den kurzwelligen Banden Fluoreszenz erregt; 2. langwellige Banden, bei denen die Intensität von langen nach kurzen Wellen abfällt. Lichtabsorption in ihnen hat in der Regel keine Fluoreszenzstrahlung zur Folge. Im allgemeinen sind die langwelligen und die kurzwelligen Banden miteinander gekoppelt, und zwar in der Weise, daß Absorption in den kurzwelligen Banden nicht nur eine Fluoreszenz in diesen, sondern auch in den langwelligen Banden zur Folge hat.

Diese Beziehungen sind nicht nur bei den früher genannten ultraviolett fluoreszierenden aromatischen Stoffen erfüllt, sondern auch bei einigen aliphatischen Verbindungen nachgewiesen.

Nicht erklärt ist jedoch die bisweilen zu beobachtende Tatsache, daß von zwei Stoffen analoger Konstitution und ähnlicher Anordnung der Absorptionsbanden nur der eine Stoff merkliche Fluoreszenz besitzt; als Beispiel möge an Fluorescein und Hydrochinonphtalein erinnert werden, von denen nur ersteres fluoresziert.

**11. Fluoreszenz bei nichtaromatischen Verbindungen.** Die Mehrzahl der fluoreszierenden Verbindungen leiten sich vom Benzol und höhermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen ab, jedoch gibt es auch eine Reihe von aliphatischen Verbindungen mit deutlicher Fluoreszenz, deren Existenz vom Standpunkt der STARKSchen Ansichten von der Koppelung der Fluoreszenz und Absorptionsbanden auch verständlich ist. Von einfacheren Verbindungen sind vor allem Ketone und Diketone zu nennen<sup>4)</sup>. Aceton  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  hat außer dem Band bei  $270 m\mu$ <sup>5)</sup> noch ein zweites weniger intensives Band bei ca  $365 m\mu$ , das sich weit ins Sichtbare erstreckt. Wird nun Strahlung in der kurzwelligen

<sup>1)</sup> Vgl. Kap. 2.

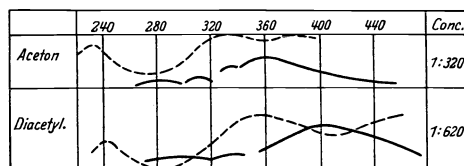
<sup>2)</sup> J. STARK, Phys. ZS. Bd. 9, S. 85. 1908; Prinzipien der Atomdynamik, Bd. II. Elementare Strahlung.

<sup>3)</sup> S. besonders P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Berlin 1928.

<sup>4)</sup> M. GELBKE, Phys. ZS. Bd. 13, S. 584. 1912; Dissert. Aachen 1912.

<sup>5)</sup> Im kurzwelligen Ultraviolett noch ein drittes Band, vgl. Kap. 2.

Bande zur Absorption gebracht, so tritt Fluoreszenz in dieser sowie der langwelligeren Bande ein, während Absorption in letzterer keine Emission hervorruft (s. Abb. 5). Die Zentren der Fluoreszenz sind wie die der Absorption nach STARK



— Fluoreszenzbanden - - - Absorptionsbanden.  
Abb. 5. Fluoreszenz bei nichtaromatischen Verbindungen.

Valenzelektronen des Sauerstoffs. Ein analoges Verhalten zeigt Diacetyl  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , das ebenfalls zwei Absorptions- und Fluoreszenzgebiete besitzt (vgl. Abb. 5), und der sog. Äthylencyanid-oxalester, dem die zyklische Kon-



stitution I zukommt. Andere sichtbar fluoreszierende nichtaromatische Verbindungen von einfachem Bau sind Derivate des Maleinsäureimids, z. B. Chloramino-maleinsäureimid (II).

## Besondere Fälle von Doppelbrechung (sog. künstliche oder akzidentelle Doppelbrechung).

Von

G. SZIVESSY, Bonn.

### A. Elektrische Doppelbrechung.

#### a) Elektrooptischer Kerreffekt<sup>1)</sup>.

##### $\alpha$ ) Einleitendes zum elektrooptischen Kerreffekt.

**1. Der elektrooptische Kerreffekt.** a) Begriff der elektrischen Doppelbrechung und des elektrooptischen Kerreffektes. Unter elektrischer Doppelbrechung verstehen wir ganz allgemein die direkte Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Gesetze der Lichtausbreitung in einem Körper, der in dieses Feld gebracht würde.

Am einfachsten gestaltet sich die so erzeugte Änderung der Lichtausbreitung bei einem homogenen, isotropen Körper; ein solcher wird nämlich in einem elektrischen Felde doppelbrechend wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Feldrichtung liegt.

Die elektrische Doppelbrechung ist bei homogenen Körpern von KERR<sup>2)</sup> entdeckt worden; aus ihrem meist sehr geringen Betrage erklärt es sich, daß sie den Physikern lange verborgen blieb und die älteren Bemühungen FARADAYS<sup>3)</sup>, QUINCKES<sup>4)</sup> und RÖNTGENS<sup>5)</sup>, eine Wirkung des elektrischen Feldes auf die Gesetze der Lichtausbreitung zu finden, keinen Erfolg hatten.

Daß ein fester, ursprünglich optisch isotroper Körper in einem elektrischen Felde doppelbrechend wird, ist allerdings von vornherein zu erwarten, wenn man

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellungen des elektrooptischen Kerreffektes: W. VOIGT, Magneto- und Elektrooptik, S. 324–396. Leipzig 1908; Elektrooptik [in L. GRAETZ, Handb. d. Elektrizität und des Magnetismus Bd. I, S. 289–341 (abgeschlossen 1912). Leipzig 1918]; G. SZIVESSY, Stand der experimentellen Forschung über die optischen Wirkungen des elektrischen Feldes (mit Ausschluß des Starkeffektes) (Jahrb. f. Radioakt. Bd. 16, S. 241–283. 1920). Neuere Darstellung, insbesondere der theoretischen Grundlagen, bei P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 754–786 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. von E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923).

<sup>2)</sup> J. KERR, Phil. Mag. (4) Bd. 50, S. 337. 1875.

<sup>3)</sup> M. FARADAY, Experimental Researches in Electricity Bd. III, S. 18 (Nr. 2217). London 1855; deutsche Ausgabe von S. KALISCHER, Bd. III, S. 16. Berlin 1891. Die von ihm benutzte optische Methode hat FARADAY nicht näher beschrieben.

<sup>4)</sup> G. QUINCKE, Wied. Ann. Bd. 10, S. 533. 1880. QUINCKE suchte bei Glas mittels einer Interferenzmethode nach einer durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen absoluten Änderung des Brechungsindex.

<sup>5)</sup> W. C. RÖNTGEN, Wied. Ann. Bd. 10, S. 77. 1880. RÖNTGEN hat dieselbe Versuchsanordnung benutzt, die KERR später mit Erfolg gehandhabt hat.



bedenkt, daß eine einseitige mechanische Deformation einen solchen Körper in optischer Hinsicht anisotrop macht<sup>1)</sup>. Nun wird aber in dem festen Körper durch ein äußeres, statisches elektrisches Feld die als Elektrostriktion<sup>2)</sup> bezeichnete Deformation erzeugt; dieselbe rührt zum Teil von den FARADAY-MAXWELLSchen Spannungen her und zum Teil von der Deformation, welche ein Körper mit druckabhängiger Dielektrizitätskonstante in einem äußeren elektrischen Felde gemäß dem Energieprinzip erfahren muß. Besitzt der Körper überdies kein völlig verschwindendes Leitvermögen und ist das äußere elektrische Feld nicht streng homogen, so können in seinen einzelnen Teilen infolge ungleichmäßiger JOULEscher Wärmeentwicklung verschiedene Temperaturuntersuchungen eintreten, die dann ihrerseits von mechanischen Spannungen und Deformationen begleitet werden.

Diese Doppelbrechungserscheinungen, die somit letzten Endes von rein mechanischen Vorgängen herrühren und vom elektrischen Felde nur indirekt hervorgerufen werden, sollen aber nicht gemeint sein, wenn im folgenden von elektrischer Doppelbrechung die Rede ist; unter dieser verstehen wir vielmehr die direkte Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die Gesetze der Lichtausbreitung im Inneren des in das Feld gebrachten Körpers, die auch dann bestehen bleibt, wenn jene indirekten Effekte entweder überhaupt nicht auftreten oder aber kompensiert sind.

Die eigentliche elektrische Doppelbrechung tritt sowohl bei homogenen Körpern als auch bei dispersen Systemen auf, welche (wie z. B. eine kolloidale Lösung) aus einem homogenen Körper bestehen, der einen zweiten Körper in mehr oder weniger fein verteiltem Zustande enthält.

Bei der elektrischen Doppelbrechung der homogenen Körper handelt es sich um eine Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die Moleküle des Körpers; sie wird nach ihrem Entdecker KERR als Kerreffekt oder genauer als elektrooptischer Kerreffekt<sup>3)</sup> bezeichnet und gelangt in diesem Unterabschnitt A a zur Besprechung.

Die elektrische Doppelbrechung der dispersen Systeme kommt dadurch zustande, daß die suspendierten Teilchen des Systems (die sog. disperse Phase) in dem einbettenden isotropen Körper (dem Dispersionsmittel) durch die Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes eine regelmäßige Orientierung erfahren; durch diese wird dann eine Formdoppelbrechung<sup>4)</sup>, d. h. eine integrale optische Anisotropie des gesamten Systems, hervorgerufen. Die elektrische Doppelbrechung der dispersen Systeme wird im folgenden Unterabschnitt A b behandelt.

b) Fundamentalversuch von KERR. Bei seinen ersten Versuchen zum Nachweis der elektrischen Doppelbrechung benutzte KERR ein parallelepipedisches Glasprisma, in dessen ausgebohrten, senkrecht zu den langen Prismenkanten liegenden Endflächen Drähte steckten, die mit den Polen der sekundären Spule eines Induktoriums verbunden waren.

Wurde nun ein Parallelstrahlenbündel durch das Glasprisma senkrecht zur Richtung der langen Prismenkanten geschickt und befand sich das Glas-

<sup>1)</sup> Über die durch einseitige Deformation in einem festen isotropen Körper hervorgerufene Doppelbrechung (sog. Deformationsdoppelbrechung) vgl. Abschnitt C  $\alpha$  dieses Kapitels.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Elektrostriktion verweisen wir auf das Kapitel über Dielektrika in Bd. XII dieses Handbuches.

<sup>3)</sup> Im Gegensatz zum magnetischen Kerreffekt, der in der Änderung der Polarisation besteht, welche linear polarisiertes Licht bei der Reflexion an einem in einem Magnetfeld befindlichen ferromagnetischen Körper erleidet.

<sup>4)</sup> Über die Formdoppelbrechung vgl. Abschnitt C b dieses Kapitels.

prisma außerdem zwischen zwei gekreuzten Nicols (Polarisator und Analysator), deren Schwingungsrichtungen die Winkel  $+45^\circ$  und  $-45^\circ$  mit der Richtung der langen Prismenkanten bildeten, so trat nach Erregung des Induktoriums eine Aufhellung des (vorher dunkeln) Gesichtsfeldes ein. Dieselbe konnte durch Drehen des Analysators nicht zum Verschwinden gebracht werden, wohl aber durch einen zwischen Polarisator und Analysator gebrachten, durch geeignete Deformation doppelbrechend gemachten zweiten Glasstreifen<sup>1)</sup>; sie erwies sich daher als die Folge einer durch das äußere elektrische Feld im ursprünglich isotropen Glase hervorgerufenen Doppelbrechung.

Mit Hilfe des erwähnten kompensierenden Glasstreifens vermochte KERR das Vorzeichen der elektrischen Doppelbrechung zu bestimmen. Er fand, daß dieses Vorzeichen sich bei Umkehrung der Richtung des elektrischen Feldes nicht änderte und daß der Betrag der Doppelbrechung mit der Größe der vom Induktorium gelieferten Spannung wuchs.

Einen analogen Effekt wie bei Glas fand KERR bei Harz (Resin) und Quarz; bei letzterem wurde die Beobachtung in der Weise ausgeführt, daß eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte parallel zur optischen Achse beleuchtet wurde; die optische Aktivität des Quarzes wurde durch eine vor dem analysierenden Nicol befindliche zweite, ebenfalls senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte aufgehoben, welche entgegengesetztes Drehungsvermögen besaß, wie die dem elektrischen Felde ausgesetzte.

Die Ergebnisse der KERRSchen Untersuchungen sind später von QUINCKE<sup>2)</sup> und BRONGERSMA<sup>3)</sup> bestätigt worden<sup>4)</sup>. Doch haben MACKENZIE<sup>5)</sup> und QUINCKE<sup>6)</sup> Zweifel erhoben, ob bei diesen Experimenten überhaupt eine direkte Einwirkung des elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften des Glases vorhanden war, und die Vermutung ausgesprochen, daß die beobachtete Doppelbrechung vielleicht mechanischen Deformationen zugeschrieben werden müsse. Solche mechanische Deformationen können aber, wie schon erwähnt, bei dem im elektrischen Felde befindlichen festen Körper auftreten, falls dieses Feld nicht homogen ist und der Körper ein von Null verschiedenes Leitvermögen besitzt. Nun war bei der KERRSchen Versuchsanordnung das erzeugte elektrische Feld in der Tat merklich inhomogen, und da gewöhnliches Glas stets eine gewisse Leitfähigkeit besitzt, so durfte man allerdings annehmen, daß wenigstens ein Teil der von KERR beobachteten Doppelbrechung nur einer indirekten Wirkung des elektrischen Feldes zuzuschreiben war.

Zwar konnte KERR<sup>7)</sup> später die elektrische Doppelbrechung auch bei einer Glasplatte in einem homogenen elektrischen Felde nachweisen; bei diesen Versuchen waren die parallelen Begrenzungsflächen der Glasplatte mit Stanniolbelegungen versehen, die als Kondensatorplatten dienten und mit den Polen der Spannungsquelle verbunden wurden. Die Wirkung der Elektrostriktion wurde rechnerisch näherungsweise berücksichtigt, indem sie als ein Druck betrachtet

<sup>1)</sup> Ein Streifen von gewöhnlichem Spiegelglas wird beim Biegen in den Hälften, die zu beiden Seiten der unbeanspruchten neutralen Mittellinie liegen, doppelbrechend mit entgegengesetztem Vorzeichen; der gedehnte Teil verhält sich wie ein positiv, der gepreßte wie ein negativ einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Richtung der neutralen Mittelschicht liegt.

<sup>2)</sup> G. QUINCKE, Wied. Ann. Bd. 10, S. 538. 1880.

<sup>3)</sup> H. BRONGERSMA, Wied. Ann. Bd. 16, S. 222. 1882.

<sup>4)</sup> Dagegen führte die Wiederholung der KERRSchen Versuche bei J. E. H. GORDON [Phil. Mag. (5) Bd. 2, S. 203. 1876], J. J. MACKENZIE (Wied. Ann. Bd. 2, S. 356. 1877) und L. GRUNMACH [ebenda Bd. 14, S. 110 (Fußnote). 1881] zu negativen Ergebnissen.

<sup>5)</sup> J. J. MACKENZIE, Wied. Ann. Bd. 2, S. 356. 1877.

<sup>6)</sup> G. QUINCKE, Wied. Ann. Bd. 10, S. 536. 1880.

<sup>7)</sup> J. KERR, Phil. Mag. (5) Bd. 20, S. 363. 1885.

wurde, der durch die gegenseitige elektrostatische Anziehung der Kondensatorplatten hervorgerufen wird. Letztere läßt sich aber aus der angelegten Spannungsdifferenz berechnen, und da ein diesem Druck gleicher mechanischer Druck eine Doppelbrechung erzeugte, die etwas kleiner war als die von KERR im elektrischen Felde feststellte, so schloß er, daß es sich bei dem beobachteten elektrooptischen Effekt wenigstens zum Teil um eine direkte Wirkung des elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften des Glases handelte. Völlig zwingend war dieser Schluß angesichts der geringen Differenz zwischen den beiden Doppelbrechungen jedoch nicht, zumal das Entstehen und Verschwinden der elektrischen Doppelbrechung dem Anlegen bzw. Abschalten des elektrischen Feldes nicht momentan folgte.

c) Nachweis des elektrooptischen Kerreffektes als direkte Wirkung des äußeren elektrischen Feldes. Die Zweifel, ob es sich bei den KERRSchen Versuchen überhaupt um eine direkte Wirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die Lichtausbreitung in dem betreffenden Körper gehandelt hat, wurden behoben, als RÖNTGEN<sup>1)</sup> und BRONGERSMA<sup>2)</sup> die Erscheinung bei Flüssigkeiten, deren elektrische Doppelbrechung ebenfalls von KERR<sup>3)</sup> entdeckt worden war, einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Elektrostriktion spielt bei einer Flüssigkeit offenbar überhaupt keine störende Rolle<sup>4)</sup>, da durch sie zwar eine in allen Punkten gleiche Änderung der Dichte und damit des Brechungsindex, aber kein lokal wechselnder mechanischer Spannungszustand entsteht; sie kann daher auch keine Doppelbrechung verursachen.

Dagegen ist bekannt, daß bei einer Flüssigkeit mit innerer Reibung, welche mit lokal wechselnder Geschwindigkeit strömt, im Inneren ungleichförmig verteilte Spannungen und damit merkliche Doppelbrechungserscheinungen auftreten können<sup>5)</sup>; eine solche Strömung mit ungleichförmiger Geschwindigkeitsverteilung kann aber in einem inhomogenen elektrischen Felde durch lokal verschiedene JOULEsche Wärmeentwicklung und dadurch hervorgerufene ungleichmäßige Temperaturverteilung sowie durch Konvektion suspendierter Teilchen bewirkt werden.

RÖNTGEN und BRONGERSMA konnten nun durch ihre Versuche überzeugend nachweisen, daß derartige Strömungen keinen merklichen Einfluß auf die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufene Doppelbrechung besitzen<sup>6)</sup>; letztere ist daher als ein direkter elektrooptischer Effekt anzusprechen und kann

<sup>1)</sup> W. C. RÖNTGEN, Wied. Ann. Bd. 10, S. 77. 1880.

<sup>2)</sup> H. BRONGERSMA, Wied. Ann. Bd. 16, S. 228. 1882.

<sup>3)</sup> J. KERR, Phil. Mag. (4) Bd. 50, S. 446. 1875; (5) Bd. 8, S. 85 u. 229. 1879; Bd. 13, S. 153 u. 248. 1882. KERR beobachtete die Doppelbrechung bei Flüssigkeiten, indem er zwei kugelförmige Metallelektroden in die Flüssigkeit tauchte, dieselben einander  $\frac{1}{4}$  bis auf einen kleinen Abstand näherte und mit den Polen einer Influenzmaschine oder der sekundären Spule eines Induktoriums verband; das zwischen den Elektroden befindliche Gebiet der Flüssigkeit befand sich zwischen gekreuzten Nicols, deren Schwingungsrichtungen unter  $\pm 45^\circ$  gegen die Verbindungslinie der Elektroden geneigt waren.

<sup>4)</sup> Bei einer ruhenden Flüssigkeit wirkt sich die Elektrostriktion nur in einer in allen Punkten gleichen Änderung des Druckes aus.

<sup>5)</sup> Über die bei strömenden Flüssigkeiten mit innerer Reibung auftretende sog. Strömungsdoppelbrechung vgl. Abschnitt C c dieses Kapitels.

<sup>6)</sup> RÖNTGEN hat zu diesem Nachweis in der untersuchten Flüssigkeit (Schwefelkohlenstoff) starke, durch Umrühren hervorgerufene Strömungen erzeugt und festgestellt, daß dieselben keine merkliche Änderung der beobachteten elektrischen Doppelbrechung hervorriefen. — BRONGERSMA hat die von der ungleichförmigen JOULEschen Wärmeentwicklung und der Konvektion suspendierter Teilchen herrührende Strömung unterdrückt, indem er bei der KERRSchen Anordnung als Elektroden mit Quecksilber gefüllte Glaskugeln benutzte und dadurch sowohl elektrische Leitung als auch Abgabe von Ladung an suspendierte Teilchen ausschloß; hierbei ergab sich dieselbe Doppelbrechung wie bei der Benutzung gewöhnlicher Metallkugeln als Elektroden.

nicht auf innere mechanische Spannungen zurückgeführt werden, die durch das elektrische Feld erzeugt wurden.

Nachdem schließlich PÖCKELS<sup>1)</sup> zeigen konnte, daß die Änderung der natürlichen Doppelbrechung, welche bei gewissen Kristallen in einem äußeren elektrischen Felde auftritt wenigstens zum Teil einer unmittelbaren Einwirkung des letzteren auf das optische Verhalten zugeschrieben werden muß, war außer jeden Zweifel gesetzt, daß es sich auch bei der elektrischen Doppelbrechung der festen Körper nicht ausschließlich um sekundäre oder indirekt hervorgerufene Erscheinungen, sondern wenigstens teilweise um eine direkte elektro-optische Wirkung handelt.

**2. KERRSche Konstante.** a) Lichtausbreitung im Inneren eines in einem elektrischen Felde befindlichen homogenen, isotropen Körpers. Nach Ziff. 1a verhält sich ein homogener isotroper Körper in einem homogenen elektrischen Felde erfahrungsgemäß wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Feldrichtung liegt.

Um daher die Gesetze der Lichtausbreitung für einen solchen im elektrischen Felde befindlichen Körper zu erhalten, können wir einfach die für optisch einachsige Kristalle geltenden Gesetze sinngemäß übertragen<sup>2)</sup>.

Nun können sich bekanntlich im Inneren eines optisch einachsigen, nicht absorbierenden, nicht aktiven Kristalls in einer bestimmten Wellennormalenrichtung bei bestimmter Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) stets zwei Wellen ausbreiten, die linear und senkrecht zueinander polarisiert sind. Der Brechungsindex  $n'_0$  der einen dieser beiden Wellen ist unabhängig von dem Winkel  $b$ , den die Wellennormalenrichtung mit der optischen Achse bildet; der Brechungsindex  $n''_0$  der anderen Welle hängt von  $b$  ab. Ist  $n_o$  der ordentliche und  $n_e$  der außerordentliche Hauptbrechungsindex des Kristalls, so hat man

$$n'_0 = n_o, \quad \frac{1}{n''_0{}^2} = \frac{\cos^2 b}{n_o^2} + \frac{\sin^2 b}{n_e^2}.$$

Die Schwingungsrichtung der zu  $n'_0$  gehörenden Welle (sog. ordentliche Welle) steht senkrecht zum Hauptschnitt der Wellennormalenrichtung, d. h. senkrecht zu der Ebene, die durch Wellennormalenrichtung und optische Achse bestimmt ist; die Schwingungsrichtung der zu  $n''_0$  gehörenden Welle (sog. außerordentliche Welle) liegt parallel zum Hauptschnitt der Wellennormalenrichtung. Der optisch einachsige Kristall heißt positiv oder negativ doppelbrechend, je nachdem die Differenz zwischen außerordentlichem und ordentlichem Hauptbrechungsindex  $n_e - n_o$  positiv oder negativ ist.

Für den im homogenen elektrischen Felde befindlichen homogenen, ursprünglich isotropen Körper erhalten wir daher durch Analogieschluß, daß sich in seinem Inneren in einer beliebigen Wellennormalenrichtung, die mit der Richtung des elektrischen Feldes den Winkel  $b$  bildet, bei bestimmter Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) stets zwei Wellen ausbreiten können, die linear und senkrecht zueinander polarisiert sind und deren Brechungsindizes  $n'_0$  und  $n''_0$  durch die Beziehungen

$$n'_0 = n_s, \quad \frac{1}{n''_0{}^2} = \frac{\cos^2 b}{n_s^2} + \frac{\sin^2 b}{n_p^2}$$

bestimmt werden. Hierbei bedeuten  $n_s$  und  $n_p$  zwei verschiedene, vom Winkel  $b$  unabhängige, positive Materialkonstanten, die den Hauptbrechungsindizes des

<sup>1)</sup> F. PÖCKELS, Abhandlgn. Göttinger Ges. d. Wissensch. Math.-phys. Kl. Bd. 39. 1893.

<sup>2)</sup> Über das optische Verhalten der optisch einachsigen Kristalle vgl. den Abschnitt Kristalloptik in Bd. XX (Kap. 11, Ziff. 24) ds. Handb.

optisch einachsigen Kristalls entsprechen;  $n'_0$  entspricht dem Brechungsindex der ordentlichen Welle und  $n''_0$  dem der außerordentlichen Welle.

Die Schwingungsrichtung der zu  $n'_0$  gehörenden Welle steht nach dem Gesagten senkrecht zu der durch die Wellennormalenrichtung und die elektrische Feldstärke bestimmten Ebene (Hauptschnitt der Wellennormalenrichtung), die Schwingungsrichtung der zu  $n''_0$  gehörenden Welle liegt parallel zu dieser Ebene. Wie bei optisch einachsigen Kristallen spricht man auch beim elektrooptischen Kerreffekt von positiver bzw. negativer Doppelbrechung, je nachdem die Differenz der Brechungsindizes  $n_p - n_s$  positiv bzw. negativ ist.

$n_s$  ist offenbar der Brechungsindex einer linear polarisierten Welle, bei welcher sowohl die Wellennormalenrichtung als auch die Schwingungsrichtung senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes steht;  $n_p$  ist dagegen der Brechungsindex einer linear polarisierten Welle, deren Wellennormalenrichtung senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes liegt und deren Schwingungsrichtung parallel zur Feldrichtung gerichtet ist.

b) KERRSches Gesetz und KERRSche Konstante. Bringt man eine planparallele Schicht eines homogenen isotropen Körpers von der Dicke  $l$  so in ein homogenes elektrisches Feld von der Stärke  $\mathfrak{E}$ , daß  $\mathfrak{E}$  parallel zu den ebenen Begrenzungsflächen der Schicht liegt; und läßt man senkrecht auf eine der Begrenzungsflächen eine ebene, linear polarisierte, monochromatische Welle von der Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) fallen, deren Schwingungsrichtung gegen  $\mathfrak{E}$  geneigt ist, so erfährt die senkrecht zu  $\mathfrak{E}$  schwingende Komponente der Welle gegenüber der parallel  $\mathfrak{E}$  schwingenden Komponente beim Durchlaufen der Schicht einen gewissen Gangunterschied  $\Delta$ , der, in Wellenlängen  $\lambda_0$  ausgedrückt, nach dem unter a) Gesagten den Wert

$$\Delta = \frac{n_p - n_s}{\lambda_0} l \quad (1)$$

besitzt.

Für diesen Gangunterschied  $\Delta$  fand KERR<sup>1)</sup> auf experimentellem Wege eine funktionale Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke  $\mathfrak{E}$  und dem Lichtwege  $l$ , die durch die Beziehung

$$\Delta = B l \mathfrak{E}^2 \quad (2)$$

gegeben wird. Hierin bedeutet  $B$  eine Materialkonstante, die von der Natur und der Temperatur des Körpers sowie von der Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) abhängt; ist die Länge  $l$  in Zentimetern und die elektrische Feldstärke  $\mathfrak{E}$  in absoluten Einheiten ausgedrückt, so heißt die Materialkonstante  $B$  die KERRSche oder elektrooptische Konstante.

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich für die Differenz  $n_p - n_s$  der beiden Brechungsindizes  $n_p$  und  $n_s$  die Beziehung

$$n_p - n_s = \lambda_0 B \mathfrak{E}^2; \quad (3)$$

zuweilen wird das aus der Wellenlänge  $\lambda_0$  und der KERRSchen Konstante  $B$  gebildete Produkt  $\lambda_0 B$  als absolute KERRSche Konstante bezeichnet.

Aus Gleichung (3) folgt, daß das Vorzeichen des elektrooptischen Kerreffektes durch das Vorzeichen der KERRSchen Konstante  $B$  bestimmt wird. In der Tat sind sowohl Körper mit positiver als auch solche mit negativer KERRScher Konstante gefunden worden; so z. B. ist  $B$  bei Schwefelkohlenstoff positiv, bei Chloroform negativ.

c) Experimentelle Prüfung des KERRSchen Gesetzes. Das KERRSche Gesetz (2) ist experimentell wiederholt geprüft und bestätigt worden; diese Prü-

<sup>1)</sup> J. KERR, Phil. Mag. (5) Bd. 9, S. 157. 1880.

fung hatte sich einerseits auf die Proportionalität des Gangunterschiedes mit dem Quadrate der elektrischen Feldstärke, andererseits auf seine Proportionalität mit der Länge der durchstrahlten Schicht zu erstrecken.

$\alpha$ ) Proportionalität des Gangunterschiedes mit dem Quadrate der elektrischen Feldstärke. Die Proportionalität des Gangunterschiedes  $\Delta$  mit dem Quadrate der elektrischen Feldstärke, welche sich auch aus den Symmetrieverhältnissen der Erscheinung plausibel machen läßt<sup>1)</sup>, wurde namentlich bei Flüssigkeiten geprüft und bestätigt; außer den älteren Arbeiten von QUINCKE<sup>2)</sup>, LEMOINE<sup>3)</sup> und COTTON und MOUTON<sup>4)</sup> kommen namentlich die mit sehr vollkommenen Hilfsmitteln von CHAUMONT<sup>5)</sup> bei Schwefelkohlenstoff durchgeführten Präzisionsmessungen in Frage. Bei isotropen festen Körpern (Gläsern) ist die Proportionalität von TAUERN<sup>6)</sup> nachgewiesen worden; bei Gasen wurde sie von SZIVESSY<sup>7)</sup> als gültig befunden.

Für kleinere elektrische Feldstärken hat allerdings ELMÉN<sup>8)</sup> bei Schwefelkohlenstoff größere Gangunterschiede gefunden, als dem KERRSchen Gesetz entsprechen würden; jedoch hat sich durch die späteren Messungen von L. B. MORSE<sup>9)</sup> herausgestellt, daß dieser abweichende Befund ELMÉNS unrichtig war und daß das KERRSche Gesetz auch bei kleinen Feldstärken gültig ist<sup>10)</sup>.

$\beta$ ) Proportionalität des Gangunterschiedes mit der Länge der durchstrahlten Schicht. Die Proportionalität des Gangunterschiedes  $\Delta$  mit der Länge der durchstrahlten Schicht hat sich ebenfalls als allgemein gültig erwiesen.

Bei großen Längen  $l$  hat zwar QUINCKE<sup>11)</sup> eine Abnahme der KERRSchen Konstante beobachtet; vermutlich rührte dieselbe jedoch von der störenden Wirkung der Inhomogenität her, welche das elektrische Feld an den Kondensatorrändern aufweist und die namentlich bei kleiner Länge  $l$  erheblichen Einfluß gewinnt (vgl. Ziff. 3a). Jedenfalls haben spätere Beobachtungen von McCOMB<sup>12)</sup> das abweichende Resultat QUINCKES nicht bestätigt.

**3. Absolute Messung der KERRSchen Konstante.** a) Allgemeines über die absolute Messung der KERRSchen Konstante. Die KERRSche Konstante  $B$  läßt sich nach dem KERRSchen Gesetz (2) absolut ermitteln, wenn die äußere elektrische Feldstärke  $\mathcal{E}$ , die Länge  $l$  des Lichtweges und der durch  $\mathcal{E}$  erzeugte Gangunterschied  $\Delta$  gemessen werden. Wir besprechen die Messung der drei Größen  $\mathcal{E}$ ,  $l$ , und  $\Delta$  einzeln.

Bei festen Substanzen pflegt man bei der absoluten Bestimmung der KERRSchen Konstante plattenförmige Präparate zu benutzen, die entweder mit Stanniolbelegungen versehen oder zwischen die Platten eines Kondensators, des sog. KERRSchen Kondensators gebracht werden.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. VOIGT, Elektrooptik, S. 296 (in L. GRAETZ, Handb. d. Elektrizität und des Magnetismus Bd. I. Leipzig 1918).

<sup>2)</sup> G. QUINCKE, Wied. Ann. Bd. 19, S. 729. 1883. (Schwefelkohlenstoff.)

<sup>3)</sup> J. LEMOINE, C. R. Bd. 122, S. 835. 1896. (Schwefelkohlenstoff.)

<sup>4)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 147, S. 194. 1908; Ann. chim. phys. (8) Bd. 20, S. 208. 1910. (Nitrobenzol.)

<sup>5)</sup> L. CHAUMONT, Ann. de phys. (9) Bd. 5, S. 64. 1916.

<sup>6)</sup> O. TAUERN, Über das Auftreten des Kerrphänomens in Gläsern, S. 24. Dissert. Freiburg i. Br. 1909.

<sup>7)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 334. 1924. (Schwefeldioxyd, Ammoniak, Kohlendioxyd.)

<sup>8)</sup> G. W. ELMÉN, Phys. Rev. Bd. 20, S. 54. 1905; Ann. d. Phys. (4) Bd. 16, S. 350. 1905.

<sup>9)</sup> L. B. MORSE, Phys. Rev. Bd. 23, S. 252. 1906.

<sup>10)</sup> Über die Diskussion der Ursachen des abweichenden Messungsergebnisses von ELMÉN vgl. W. KÖNIG, Ann. d. Phys. (4) Bd. 28, S. 413. 1909; H. E. McCOMB, Phys. Rev. Bd. 29, S. 526. 1909.

<sup>11)</sup> G. QUINCKE, Wied. Ann. Bd. 19, S. 754. 1883.

<sup>12)</sup> H. E. Mc COMB, Phys. Rev. Bd. 29, S. 532. 1909.

Bei Flüssigkeiten, der bis jetzt am meisten untersuchten Körperklasse, sowie bei Gasen wird der KERRSche Kondensator ganz in das betreffende Medium eingetaucht.

Den Kondensatorplatten gibt man rechteckige, streifenförmige Gestalt und schickt das Licht parallel zu den langen Seiten durch die zu untersuchende zwischen den Platten befindliche Substanz.

b) Messung der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}$ . Für die elektrische Feldstärke  $\mathcal{E}$  hat man bekanntlich bei hinreichend ausgedehnten Kondensatorplatten in erster Näherung

$$\mathcal{E} = \frac{V}{a}, \quad (4)$$

wobei  $V$  die an den Kondensatorplatten angelegte Potentialdifferenz und  $a$  den Abstand der beiden Kondensatorplatten<sup>1)</sup> bedeutet.

Für die Herstellung der Potentialdifferenz  $V$  kann entweder eine Gleichspannungsquelle [Influenzmaschine<sup>2)</sup>, Gleichstrommaschine<sup>3)</sup>, Akkumulatoren-batterie<sup>4)</sup> oder eine mittels Glühkathodenröhre gleichgerichtete Wechselspannung<sup>5)</sup>] oder eine periodische Wechselspannungsquelle von hinreichend kleiner Frequenz<sup>6)</sup> benutzt werden; im letzteren Falle ist in Gleichung (4) für  $V$  die effektive Spannung<sup>7)</sup> zu setzen<sup>7)</sup>.

Die Benutzung von Wechselspannung ist namentlich bei besser leitenden Flüssigkeiten (z. B. Nitrobenzol) vorzuziehen, um die sonst auftretende störende elektrolytische Polarisierung zu vermeiden; letztere kann nämlich zur Folge haben, daß der ursprünglich lineare Potentialabfall zwischen den Kondensatorplatten in der Nähe der Platten selbst größer wird und daher die elektrische Doppelbrechung unmittelbar nach Anlegen der Gleichspannung etwas stärker ist als einige Zeit nachher<sup>8)</sup>. Dieses Verhalten ist früher nicht berücksichtigt oder übersehen worden<sup>9)</sup> und hat bei der absoluten Bestimmung der KERRSchen Konstante gelegentlich zu unrichtigen Werten geführt<sup>10)</sup>.

Die Messung der Gleichstrommaschinen- und Akkumulatorenspannung, der gleichgerichteten Wechselspannung sowie der periodischen Wechselspannung

<sup>1)</sup> Über die genaue Herstellung eines überall gleichmäßigen Abstandes der Kondensatorplatten und seine exakte Messung vgl. insbesondere L. CHAUMONT, Ann. de phys. (9) Bd. 5, S. 40. 1916.

<sup>2)</sup> J. LEMOINE, C. R. Bd. 122, S. 835. 1896; C. F. HAGENOW, Phys. Rev. Bd. 27, S. 199. 1908; H. E. MCCOMB, ebenda Bd. 29, S. 528. 1909; G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 331. 1924; H. WALCH, Arch. Néerland. (3 A) Bd. 9, S. 189. 1925.

<sup>3)</sup> C. BERGHOLM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 51, S. 420. 1916; G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 41. 1920.

<sup>4)</sup> H. L. BLACKWELL, Proc. Amer. Acad. Bd. 41, S. 658. 1906; N. LYON, Ann. d. Phys. (4) Bd. 46, S. 762. 1915; L. CHAUMONT, Ann. de phys. (9) Bd. 5, S. 49. 1916.

<sup>5)</sup> N. LYON, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 296. 1924; W. ILBERG, Phys. ZS. Bd. 26, S. 903. 1925; R. MÖLLER, ebenda Bd. 30, S. 20. 1929.

<sup>6)</sup> Die KERRSche Konstante hängt bei Substanzen mit Dipolmolekülen von der Frequenz  $\nu$  der periodischen Wechselspannung ab. Diese Abhängigkeit ist aber nicht merklich, falls  $\nu$  beträchtlich kleiner ist als diejenige Grenzfrequenz  $\nu_0$ , bei der die anomale Dispersion des elektrischen Spektrums beginnt (d. h. bei der die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  der Dipolsubstanz von ihrem statischen Wert auf den durch den Brechungsindex  $n$  definierten optischen Wert  $\epsilon = n^2$  sinkt). Vgl. hierüber Ziff. 18a.

<sup>7)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, Ann. de phys. (8) Bd. 20, S. 200. 1910; Journ. de phys. (5) Bd. 1, S. 26. 1911.

<sup>8)</sup> R. LEISER, Abhandlgn. d. D. Bunsengesellsch. Nr. 4, S. 21. 1910; W. ILBERG, Phys. ZS. Bd. 29, S. 673. 1928.

<sup>9)</sup> Beobachtet wurde die Erscheinung schon von G. QUINCKE (Wied. Ann. Bd. 19, S. 745. 1883) bei Schwefelkohlenstoff.

<sup>10)</sup> O. LOHAUS, Phys. ZS. Bd. 27, S. 217. 1926; R. MÖLLER, ebenda Bd. 30, S. 22. 1929.

erfolgt in der üblichen Weise<sup>1)</sup>; zur Messung der hohen, durch eine Influenzmaschine erzeugten Spannung benutzt man elektrostatische Voltmeter von geringer Kapazität und kurzer Einstellungsdauer, da zur Vermeidung von JOULEscher Wärmeentwicklung die Spannung nur möglichst kurze Zeit angelegt werden soll<sup>2)</sup>.

Bei stark leitender Flüssigkeit kann man ein von PAUTHENIER<sup>3)</sup> angegebene Verfahren benutzen, welches sich aperiodischer Ladungen und Entladungen von sehr kurzer Dauer und momentaner Beleuchtung bedient.

Das Prinzip der PAUTHENIERSchen Methode, die auch von DE MALLEMAN<sup>4)</sup> eingehend behandelt wurde, ist folgendes:

Dem KERRSchen Kondensator wird ein weiterer Kondensator  $c$  parallel geschaltet, dessen Belegungen an den Elektroden einer Funkenstrecke liegen, die als Lichtquelle dient; beiden Kondensatoren wird ein dritter größerer Kondensator parallel geschaltet, der über eine Ladungsfunkenstrecke die Aufladung der beiden Kondensatoren besorgt. Die Belegungen der drei parallel geschalteten Kondensatoren sind mit den Polen der Spannungsquelle (z. B. der sekundären Spule eines Induktoriums) verbunden.

Durch geeignetes Abgleichen der Widerstände in den Zuleitungen zu  $c$ ,  $C$  und dem KERRSchen Kondensator kann man erreichen, daß sich letzterer nach einer gewissen sehr kleinen Zeit  $\tau$  zu einer Potentialdifferenz  $V$  auflädt, während der Kondensator  $c$  nach dieser Zeit  $\tau$  eine Potentialdifferenz  $v$  besitzt, die kleiner ist als  $V$ . Wird nun die zur Beleuchtung dienende Funkenstrecke so einreguliert, daß ihr Entladungspotential  $v$  beträgt, so bricht sie nach Ablauf der Zeit  $\tau$  durch und liefert einen hellen, nahezu momentan wirkenden Funken, der (nach geeigneter spektraler Zerlegung) als Lichtquelle für den KERRSchen Kondensator dient. Während des Durchbruchs der Beleuchtungsfunkenstrecke tritt eine gewisse geringe Entladung des KERRSchen Kondensators ein, so daß die für den elektrooptischen Kerreffekt in Frage kommende Potentialdifferenz etwas kleiner ist als  $V$ .

Nachdem die Funkenstrecke infolge des Durchbrechens leitend geworden ist, kann sich das ganze System der Kondensatoren über sie entladen, worauf der Vorgang von neuem beginnt; bei diesen aperiodischen Ladungen und Entladungen von sehr kurzer Dauer kommt die JOULEsche Wärmeentwicklung in der Flüssigkeit des KERRSchen Kondensators nicht merklich zur Ausbildung.

c) Messung der Länge  $l$  des Lichtweges. Der KERRSche Kondensator besitzt keinen Schutzring; bei einem schutzringlosen Kondensator ist aber das elektrische Feld zwischen den Kondensatorplatten in der Nähe der Plattenränder bekanntlich keineswegs homogen. Sind jedoch die Kondensatorplatten von den Wandungen des Flüssigkeitstrogens hinreichend weit entfernt, so kann man die Inhomogenität des Feldes an den Rändern nach LEMOINE<sup>5)</sup> dadurch berücksichtigen, daß man in dem KERRSchen Gesetz (2) für die Länge  $l$  des Lichtweges den Ausdruck

$$l = L + \frac{a}{\pi} \left( 1 - \frac{a}{L} \log \frac{\pi L}{a} \right)$$

einführt, wobei  $L$  die (parallel dem Strahlengang gemessene) Länge der Kondensatorplatten bedeutet und  $a$  der in Gleichung (4) auftretende Abstand der Kondensatorplatten ist.

<sup>1)</sup> Vgl. die Nachweise in den Anmerkungen 3, 4 und 5 auf S. 731, sowie die betreffenden Abschnitte in Bd. XVI ds. Handb.

<sup>2)</sup> Vgl. die Nachweise in Anm. 2 auf S. 731.

<sup>3)</sup> M. PAUTHENIER, C. R. Bd. 172, S. 584. 1921; Journ. de phys. (6) Bd. 2, S. 384. 1921.

<sup>4)</sup> R. DE MALLEMAN, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 46. 1924.

<sup>5)</sup> J. LEMOINE, C. R. Bd. 122, S. 837. 1896.



Diese Näherungsformel wurde von den meisten älteren Beobachtern benutzt; später hat CHAUMONT<sup>1)</sup> die Frage der Randfeldkorrektur erneut streng behandelt und für die Länge  $l$  des im KERRSchen Gesetz (2) eingehenden Lichtweges den genaueren Ausdruck

$$l = L + \frac{a}{\pi} \left[ 1 + \frac{d}{a} \log \left( 1 + \frac{a}{d} \right) \right]$$

angegeben, wobei  $d$  die Dicke der (als gleich angenommenen) Kondensatorplatten bedeutet und die übrigen Bezeichnungen die nämlichen sind wie bei der vorhin angegebenen LEMOINESchen Formel<sup>2)</sup>.

d) Messung des Gangunterschiedes  $\Delta$ . Die Methode zur Messung des Gangunterschiedes  $\Delta$  ist verschieden, je nachdem die Substanz, deren KERRsche Konstante ermittelt werden soll, optisch nichtaktiv ist oder Aktivität besitzt. Dabei setzen wir in beiden Fällen voraus, daß die Substanz nicht merklich absorbiert.

$\alpha$ ) Messung des Gangunterschiedes  $\Delta$  bei nichtaktiven nicht-absorbierenden Substanzen. Zur Messung des durch die elektrische Feldstärke  $\mathcal{E}$  erzeugten Gangunterschiedes  $\Delta$  bringt man bei einer nichtaktiven Substanz den mit dieser Substanz gefüllten KERRSchen Kondensator zwischen gekreuzte Nicols und beleuchtet parallel zu den langen Seiten der Kondensatorplatten mit parallelem monochromatischem Lichte. Den Ebenen der Kondensatorplatten (und damit auch der Richtung der elektrischen Feldstärke) gibt man ein von 0 und  $\pi/2$  verschiedenes Azimut gegen die Schwingungsrichtung des Polarisators. Das aus dem KERRSchen Kondensator austretende Licht ist elliptisch polarisiert. Man mißt nun den Gangunterschied  $\Delta$  der parallel und senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes schwingenden Komponenten dieser elliptisch polarisierten Lichtwelle mittels einer geeigneten Kompensationsvorrichtung. Diese muß, da  $\Delta$  meist klein ist, im allgemeinen sehr empfindlich sein.

Wir verweisen bezüglich der für den sichtbaren Spektralbereich geeigneten Methoden auf das Kapitel über die Messung elliptisch polarisierten Lichtes in Bd. XIX ds. Handb. Zur Messung von  $\Delta$  im Ultravioletten ist von SZIVESSY und seinen Mitarbeitern ein photographisches Verfahren angegeben worden<sup>3)</sup>, das von ihnen auch auf die Bestimmung der KERRSchen Konstante angewandt wurde<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> A. CHAUMONT, Ann. de phys. (9) Bd. 5, S. 31. 1916.

<sup>2)</sup> Die Näherungsformel von CHAUMONT gilt unter der Voraussetzung, daß Länge und Breite der Kondensatorplatten 3- bis 4mal so groß sind wie der Plattenabstand  $a$ ; außerdem muß der die Flüssigkeit bzw. das Gas enthaltende Trog erheblich größere Dimensionen besitzen wie der KERRSche Kondensator selbst. Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so hat man nach CHAUMONT die genauere Formel

$$l = L + \frac{a}{\pi} \left[ 1 + \frac{v}{\sqrt{v^2 - 1}} \log(v + \sqrt{v^2 - 1}) - \log \frac{v \cdot w - 1 + \sqrt{(v^2 - 1)(w^2 - 1)}}{w - v} \right]$$

zu benutzen, wobei

$$v = \frac{(a + 2d)^2}{4d(a + l)}$$

ist und  $w$  durch die Beziehung

$$l' - L = \frac{a}{\pi} \left\{ \sqrt{\frac{w^2 - 1}{v^2 - 1}} + \frac{v}{\sqrt{v^2 - 1}} \log(w + \sqrt{w^2 - 1}) - \log \frac{v \cdot w - 1 + \sqrt{(v^2 - 1)(w^2 - 1)}}{w - v} \right\}$$

gegeben wird, unter  $l'$  die Länge des Flüssigkeitstroges verstanden.

Für die praktische Berechnung des korrigierten Lichtweges  $l$  hat CHAUMONT bequemere Näherungsformeln angegeben.

<sup>3)</sup> G. SZIVESSY und CL. MÜNSTER, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 13. 1929.

<sup>4)</sup> G. SZIVESSY und A. DIERKESMANN in einer demnächst in den Ann. d. Phys. erscheinenden Abhandlung.

Aus meßtechnischen Gründen, sowie zur Erzielung eines möglichst großen Gangunterschiedes, wird das Azimut der Kondensatorplatten gleich  $+\pi/4$  oder  $-\pi/4$  gemacht<sup>1)</sup>.

Die Messung des Gangunterschiedes  $\Delta$  kann auch ganz eliminiert werden, indem man der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}$  einen solchen Wert gibt, daß

$$\Delta = 1$$

wird, was sich bei gekreuzter Nicols an der wieder eingetretenen Dunkelheit des Gesichtsfeldes zu erkennen gibt. Dieses Verfahren, bei dem also die Messung von  $B$  auf eine Messung von  $\mathcal{E}$  und  $l$  reduziert wird, ist von ILBERG<sup>2)</sup> ausgearbeitet worden.

$\beta$ ) Messung von  $\Delta$  bei aktiven, nichtabsorbierenden Substanzen. Bei einer aktiven Substanz kann man (bei dem meist kleinen Wert der KERRschen Konstante und der dadurch bedingten schwachen elektrischen Doppelbrechung) annehmen, daß sich die optische Aktivität und der elektrooptische Kerreffekt einfach überlagern [vgl. Ziff. 11, b)]. Die aktive Substanz verhält sich dann im elektrischen Felde näherungsweise wie ein optisch einachsiger, nichtabsorbierender, aktiver Kristall, dessen optische Achse parallel zur Feldrichtung liegt.

Nun ist aber bekannt<sup>3)</sup>, daß sich im Inneren eines solchen Kristalls bei gegebener Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) in jeder Wellennormalenrichtung stets zwei Wellen ausbreiten können, die elliptisch polarisiert sind und entgegengesetzt umlaufene, ähnliche Schwingungsellipsen mit gekreuzten großen Achsen besitzen; die Richtungen der Ellipsenachsen fallen mit den Schwingungsrichtungen der beiden linear und senkrecht zueinander polarisierten Wellen zusammen, die sich in der betreffenden Wellennormalenrichtung ausbreiten würden, falls der Kristall nicht aktiv wäre. Durchlaufen die beiden Wellen eine Kristallschicht von der Dicke  $l$ , so erhält die rechtselliptisch polarisierte Welle gegenüber der linkselliptisch polarisierten einen in Wellenlängen ausgedrückten Gangunterschied  $\Delta'$ , der in erster Näherung durch die sog. GOUYSCHE Formel<sup>4)</sup>

$$\Delta' = \sqrt{\Delta_0^2 + \left(\frac{\alpha l}{\pi}\right)^2}$$

gegeben wird; hierin bedeutet  $\Delta_0$  den Gangunterschied, den die aus der Schicht austretenden beiden Wellen besitzen würden, falls der Kristall nicht aktiv wäre, und  $\alpha$  ist das Drehungsvermögen des Kristalls in Richtung der optischen Achse.

Da sich nun die im elektrischen Feld befindliche ursprünglich isotrope, optisch aktive Substanz nach dem Gesagten analog verhält, so folgt, daß sich in ihrem Inneren bei gegebener Wellenlänge  $\lambda_0$  in jeder Wellennormalenrichtung ebenfalls zwei entgegengesetzt elliptisch polarisierte Wellen ausbreiten, deren Schwingungsellipsen ähnlich sind und gekreuzte große Achsen besitzen; letztere fallen mit den Schwingungsrichtungen der beiden linear und senkrecht zueinander polarisierten Wellen zusammen, die nach Ziff. 2 im elektrischen Felde zur betreffenden Wellennormalenrichtung gehören würden, falls die Substanz nicht aktiv wäre. Bei senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes liegender Wellennormalenrichtung erhält die rechtselliptisch polarisierte Welle gegenüber

<sup>1)</sup> Für das Azimut  $\pm\pi/4$  erreicht  $|\Delta|$  seinen maximalen Wert  $|\Delta|_m$ ; für ein von  $\pm\pi/4$  um den kleinen Betrag  $\beta$  abweichendes Azimut wird  $|\Delta| = |\Delta|_m \cos 2\beta$ . Vgl. G. SZIVESSY und M. RICHARTZ, Ann. d. Phys. (4) Bd. 86, S. 398. 1928.

<sup>2)</sup> W. ILBERG, Phys. ZS. Bd. 29, S. 670. 1928; R. MÖLLER, ebenda Bd. 30, S. 22. 1929.

<sup>3)</sup> Über die optischen Eigenschaften der aktiven Kristalle vgl. das Kapitel Kristalloptik in Bd. XX ds. Handb.

<sup>4)</sup> Über die Gouysche Formel vgl. Bd. XX (Kap. 11, Ziff. 103) ds. Handb.

der linkselliptisch polarisierten beim Durchlaufen einer Schicht von der Dicke  $l$  einen Gangunterschied  $\Delta'$ , der in erster Annäherung wieder durch die GOUYSCHE Formel bestimmt wird; wir haben somit nach obigem, falls  $\Delta'$  wieder in Wellenlängen ausgedrückt wird,

$$\Delta' = \sqrt{\Delta^2 + \left(\frac{P}{\pi}\right)^2}, \quad (5)$$

wobei  $\Delta$  durch das KERRSche Gesetz (2) gegeben ist und  $P$  die durch die aktive Schicht hervorgerufene Drehung der Polarisationssebene (außerhalb des elektrischen Feldes) bedeutet; diese Drehung hängt mit dem Drehungsvermögen  $\alpha$  der aktiven Substanz durch die bekannte Beziehung

$$P = \alpha l \quad (6)$$

zusammen.

Nach dem Austritt aus der aktiven Substanz überlagern sich die beiden entgegengesetzt elliptisch polarisierten Wellen im isotropen, nichtaktiven Außenmedium (Luft) zu einer resultierenden, elliptisch polarisierten Welle, deren Azimut  $\varphi$  und Elliptizität  $\operatorname{tg}\psi$  der Messung unmittelbar zugänglich sind; bezüglich der Methodik der Messung von  $\varphi$  und  $\psi$  verweisen wir auf das Kapitel über die Messung elliptisch polarisierten Lichtes in Bd. XIX ds. Handbuches.

Um nun den gesuchten Gangunterschied  $\Delta$  aus den gemessenen Größen  $\varphi$  und  $\psi$  zu ermitteln, schickt man nach MALLEMAN<sup>1)</sup> monochromatisches, linear polarisiertes Licht parallel zu den langen Kondensatorplattenseiten durch die zwischen den Kondensatorplatten befindliche aktive Substanz hindurch, und zwar so, daß die Schwingungsrichtung des auffallenden Lichtes entweder parallel oder senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes liegt; bezieht man  $\varphi$  auf diese Feldrichtung, so erhält man nach MALLEMAN in beiden Fällen zur Berechnung von  $\Delta$  die Gleichungen

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{\frac{P}{\pi} \Delta' \sin 2\pi \Delta'}{\Delta^2 + \left(\frac{P}{\pi}\right)^2 \cos 2\pi \Delta'}, \quad \sin 2\psi = \frac{P \Delta}{\pi \Delta'^2} (1 - \cos 2\pi \Delta'), \quad (7)$$

in welchen  $\Delta'$  und  $P$  durch die Beziehungen (6) und (7) gegeben sind.

Hat man  $\varphi$  und  $\psi$  gemessen und ist außerdem das Drehungsvermögen  $\alpha$  außerhalb des elektrischen Feldes nach einer der bekannten Methoden bestimmt worden<sup>2)</sup>, so kann jede der beiden Gleichungen (7) in Verbindung mit den Gleichungen (5) und (6) zur Berechnung des gesuchten Gangunterschiedes  $\Delta$  dienen.

Besitzt die aktive Substanz eine VERDETSche Konstante von solcher Größe, daß sich durch ein Magnetfeld von praktisch erreichbarer Stärke eine magnetische Drehung<sup>3)</sup> von derselben Größenordnung wie  $P$  erzielen läßt, so kann man bei der Bestimmung des Gangunterschiedes  $\Delta$  nach ILBERG<sup>4)</sup> auch so verfahren, daß man die Drehung der Polarisationssebene  $P$  in der Beobachtungsrichtung durch eine geeignet überlagerte magnetische Drehung von gleichem Betrage und entgegengesetztem Sinne aufhebt; die Substanz ist jetzt in der Beobachtungsrichtung quasi-inaktiv, und man kann daher  $\Delta$  nach dem unter  $\alpha$ ) angegebenen Verfahren messen.

<sup>1)</sup> R. DE MALLEMAN, C. R. Bd. 176, S. 380. 1923; Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 21. 1924.

<sup>2)</sup> Über die Methoden zur Messung des Drehungsvermögens vgl. das Kapitel Polarimetrie in Bd. XIX ds. Handb.

<sup>3)</sup> Über die magnetische Drehung der Polarisationssebene (Faradayeffekt) vgl. Kap. 7 ds. Bandes.

<sup>4)</sup> W. ILBERG, Phys. ZS. Bd. 26, S. 908. 1925.

**4. Relative Messung der KERRSchen Konstante.** Die relative Bestimmung einer KERRSchen Konstante eines Körpers besteht darin, sie mit der bekannten KERRSchen Konstante eines anderen Körpers zu vergleichen.

a) Methode von DES COUDRES. Für den Vergleich der KERRSchen Konstanten zweier nichtaktiven Flüssigkeiten oder Gase ist von DES COUDRES<sup>1)</sup> eine Methode angegeben worden, welche später SCHMIDT<sup>2)</sup> ausgearbeitet hat. Bei dieser Methode schaltet man zwei KERRSche Kondensatoren zwischen gekreuzten Nicols hintereinander und beleuchtet mit parallelem monochromatischem Lichte, welches somit die beiden KERRSchen Kondensatoren der Reihe nach passiert; den Kondensator, welcher von der Strahlung zuerst passiert wird, bezeichnen wir kurz als den ersten, den anderen als den zweiten. Den ersten Kondensator orientiert man so, daß die Ebenen seiner Platten (und somit auch die Richtung seines elektrischen Feldes) das Azimut  $+\pi/4$  oder  $-\pi/4$  gegen die Schwingungsrichtung des Polarisators bildet.

Die KERRSchen Kondensatoren werden nun mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt und die Plattenpaare des zweiten Kondensators entweder rechtwinklig oder parallel zum Plattenpaar des ersten Kondensators orientiert, je nachdem die KERRSchen Konstanten der beiden Flüssigkeiten gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Der Plattenabstand des ersten Kondensators, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, wird konstant gehalten; bei dem zweiten, mit einer Hilfsflüssigkeit gefüllten, kann er meßbar geändert werden. Verbindet man die Plattenpaare beider Kondensatoren mit den Polen derselben (konstanten oder zeitlich veränderlichen) Spannungsquelle, so tritt im allgemeinen eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ein, da bei der angegebenen Anordnung die in den beiden Flüssigkeiten erzeugten Gangunterschiede zwar entgegengesetzte Vorzeichen, aber im allgemeinen verschiedene Beträge besitzen; bei geeigneter Regulierung des Plattenabstandes des zweiten Kondensators können sich die Gangunterschiede gerade kompensieren, was sich an der völligen Dunkelheit des Gesichtsfeldes zu erkennen gibt.

Ist  $B_1$  die KERRSche Konstante der im ersten Kondensator befindlichen Flüssigkeit,  $a_1$  der Plattenabstand dieses Kondensators,  $l_1$  die Länge des Lichtweges und  $A_1$  der in der Flüssigkeit durch die angelegte Potentialdifferenz  $V$  erzeugte Gangunterschied, so haben wir nach (2) und (4)

$$A_1 = B_1 l_1 \frac{V^2}{a_1^2};$$

entsprechend erhalten wir für den in der Flüssigkeit des zweiten Kondensators durch  $V$  erzeugten Gangunterschied

$$A_2 = B_2 l_2 \frac{V^2}{a_2^2},$$

wobei  $B_2$ ,  $a_2$ ,  $l_2$  und  $B_2$  entsprechende Bedeutung besitzen.

Wird nun der Plattenabstand  $a_2$  so eingestellt, daß Kompensation erreicht ist, so gilt

$$A_1 = A_2,$$

somit hat man dann

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{l_1 a_2^2}{l_2 a_1^2},$$

die Potentialdifferenz  $V$  fällt also heraus, mag sie nun konstant oder zeitlich veränderlich sein, und die Bestimmung des gesuchten Verhältnisses  $B_1/B_2$  ist

<sup>1)</sup> TH. DES COUDRES, 65. Verhandl. Ges. D. Naturf. u. Ärzte 1893, Bd. 2 (1), S. 67.

<sup>2)</sup> W. SCHMIDT, Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 142. 1902.

zurückgeführt auf die Messung des Verhältnisses der Plattenabstände  $a_1/a_2$  und des Verhältnisses der Lichtweglängen  $l_1/l_2$ .

Die Bestimmung des Verhältnisses der Lichtweglängen  $l_1/l_2$  läßt sich umgehen, indem man eine zweite Messung ausführt, bei der der erste KERRSche Kondensator mit einer Normalflüssigkeit von bekannter KERRScher Konstante  $\bar{B}_1$  gefüllt ist; ist dann  $\bar{a}_2$  der der Kompensation entsprechende Plattenabstand im zweiten Kondensator, so haben wir

$$\frac{\bar{B}_1}{B_2} = \frac{l_1 \bar{a}_2^2}{l_2 a_1^2},$$

somit ergibt sich aus den beiden letzten Gleichungen

$$\frac{B_1}{\bar{B}_1} = \frac{a_2^2}{\bar{a}_2^2}.$$

Die KERRSche Konstante der im zweiten veränderlichen KERRSchen Kondensator befindlichen Hilfsflüssigkeit fällt, wie man sieht, bei diesem Verfahren vollständig heraus.

Bei diesen Formeln ist allerdings nicht beachtet, daß die nach Ziff. 4a wegen des Streufeldes an den Plattenrändern in Rechnung zu setzende Lichtwegkorrektur vom Abstand der Kondensatorplatten abhängt; der hierdurch entstehende Fehler läßt sich aber durch geeignete Hilfsmessungen eliminieren<sup>1)</sup>.

Die Methode von DES COUDRES besitzt den Vorteil, daß die Potentialdifferenz während eines Versuches sich beliebig ändern kann; sie braucht nicht bekannt zu sein, und es ist nur die Messung der Plattenabstände  $a_2$  und  $\bar{a}_2$  erforderlich, von deren Genauigkeit auch die Genauigkeit der Bestimmung von  $B_1/\bar{B}_1$  abhängt. Bei gut isolierenden Flüssigkeiten kann man als Spannungsquelle eine Influenzmaschine<sup>2)</sup> oder eine Wechsellspannung<sup>3)</sup> benutzen, doch ist natürlich auch jede andere Spannungsquelle brauchbar; bei leitenden Flüssigkeiten verwendet man nach PAUTHENIER<sup>4)</sup> aperiodische Ladungen und Entladungen von sehr kurzer Dauer und momentane Beleuchtung<sup>5)</sup>.

b) Modifikationen und Verfeinerung der relativen Meßmethode. Statt die Kompensation der Gangunterschiede mit Hilfe des zweiten, mit der Hilfsflüssigkeit gefüllten KERRSchen Kondensators zu erzielen, kann man sie auch dadurch erreichen, daß man letzteren um seine Längsrichtung dreht<sup>6)</sup>; in diesem Falle wirkt die doppelbrechend gewordene Hilfsflüssigkeit des zweiten KERRSchen Kondensators wie die drehbare Kompensatorplatte eines MACCULLAGH-STOKESSchen Kompensators<sup>7)</sup>.

Die Empfindlichkeit der Kompensationseinstellung läßt sich erheblich steigern, wenn man vor den Analysator eine geeignete doppelbrechende Halbschattenplatte<sup>8)</sup> bringt, etwa ein dünnes Glimmerblättchen oder ein schwach

<sup>1)</sup> R. LEISER, Abhandlgn. d. D. Bunsengesellsch. Nr. 4, S. 26. 1910.

<sup>2)</sup> W. SCHMIDT, Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 147. 1902; D. E. HANSEN, Über die elektr. Doppelbrechung der Gase, S. 13. Dissert. Karlsruhe 1912.

<sup>3)</sup> W. SCHMIDT, Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 147. 1902; R. LEISER, Abhandlgn. d. D. Bunsengesellsch. Nr. 4, S. 18. 1910; D. E. HANSEN, Über die elektr. Doppelbrechung der Gase, S. 14. Dissert. Karlsruhe 1912; N. LYON, Ann. d. Phys. (4) Bd. 46, S. 775. 1915.

<sup>4)</sup> M. PAUTHENIER, C. R. Bd. 172, S. 584. 1921; Journ. de phys. (6) Bd. 2, S. 384. 1921.

<sup>5)</sup> Über das Prinzip dieser Methode vgl. Ziff. 36.

<sup>6)</sup> N. LYON, Ann. d. Phys. (4) Bd. 46, S. 768. 1915.

<sup>7)</sup> Über den MACCULLAGH-STOKESSchen Kompensator vgl. Bd. XIX (Kap. 28, Ziff. 28) ds. Handb.

<sup>8)</sup> Über doppelbrechende Halbschattenplatten vgl. Bd. XIX (Kap. 28, Ziff. 12) ds. Handbuchs.

gepreßtes Glasblättchen, das nur die eine Gesichtsfeldhälfte bedeckt<sup>1)</sup>; die Einstellung auf Dunkel wird dann ersetzt durch eine Einstellung auf Halbschatten (d. h. auf gleiche, mäßige Intensität der beiden Gesichtshälften), und die ganze Anordnung wirkt wie ein mit Halbschattenvorrichtung versehener RAYLEIGHscher Kompensator<sup>2)</sup>.

**5. Numerische Werte der KERRSchen Konstante.** a) Feste isotrope Körper. Von festen Körpern ist die KERRSche Konstante bis jetzt nur bei Gläsern gemessen worden. Die genauesten absoluten Bestimmungen wurden von TAUERN<sup>3)</sup> durchgeführt; zur Untersuchung kamen schwere Flintgläser von SCHOTT, Silikatgläser und amorphes Quarzglas. Der Einfluß der Elektrostriktion (Ziff. 1a) war zuweilen sehr stark und beeinflusste die beobachtete Doppelbrechung beträchtlich, namentlich bei bleihaltigen Gläsern; gelegentlich wirkte er in entgegengesetztem Sinne wie der elektrooptische Kerreffekt und vermochte dann diesen fast zu verdecken.

Von der der Beobachtung zugänglichen gesamten, im elektrischen Felde beobachteten Doppelbrechung mußte daher der von der Elektrostriktion herführende Anteil abgetrennt werden. Eine einfache Überlegung ergibt nun, daß der im elektrischen Felde durch den elektrooptischen Kerreffekt und die Elektrostriktion zusammen hervorgerufene Gangunterschied durch den Ausdruck

$$\Delta = l\mathcal{E}^2 \left( B - \frac{\epsilon c}{8\pi} \right)$$

dargestellt wird, wobei  $l$  die Länge des Lichtweges,  $\mathcal{E}$  die äußere elektrische Feldstärke,  $B$  die KERRSche Konstante,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Gases und  $c$  eine Materialkonstante bedeutet, die sich durch piezooptische Beobachtungen getrennt ermitteln läßt.

Da die Konstanten  $\epsilon$  und  $c$  bei den von TAUERN untersuchten Gläsern durch andere Beobachter ermittelt worden waren, so konnte er aus den gemessenen Größen  $\Delta$ ,  $l$  und  $\mathcal{E}$  die KERRSche Konstante  $B$  berechnen.

Tabelle 1. KERRSche Konstanten von Gläsern (nach TAUERN).

$\epsilon$  Dielektrizitätskonstante;  $c$  Materialkonstante, bestimmt durch piezooptisches Verhalten des Körpers;  $\frac{\epsilon c}{8\pi}$  durch Elektrostriktion hervorgerufene Doppelbrechung, bezogen auf Längeneinheit der durchstrahlten Schicht und Einheit der elektrischen Feldstärke;  $B$  KERRSche Konstante.

Nr.	Prozentgehalt Pb	$\frac{\epsilon c}{8\pi} \cdot 10^8$	$B \cdot 10^8$
O 658	25,0	0,121	0,00
O 3034	30,6	0,107	0,293
O 5093	50,5	0,109	0,669
O 4818	70,0	0,089	0,990
S 350	80,0	-0,175	1,385

Zur Veranschaulichung ist nach TAUERN in Tabelle 1 eine Zusammenstellung der Werte  $B$  für eine Anzahl SCHOTTscher Gläser gegeben, deren Fabrikationsnummern in der ersten Spalte angeführt sind.

Wie man sieht, nimmt die KERRSche Konstante mit wachsendem Bleigehalt zu.

Bei einigen Silikatgläsern sowie bei amorphem Quarzglas konnte TAUERN keinen elektrooptischen Kerreffekt nachweisen.

b) Flüssigkeiten. Die Flüssigkeiten sind die Körperklasse, bei welcher

der elektrooptische Kerreffekt am eingehendsten untersucht wurde. Von besonderer Wichtigkeit ist die KERRSche Konstante der klassischen Substanz Schwefel-

<sup>1)</sup> R. LEISER, Abhandlgn. d. D. Bunsengesellsch. Nr. 4, S. 14, 1910; N. LYON, Ann. d. Phys. (4) Bd. 46, S. 759. 1915.

<sup>2)</sup> Über den mit Halbschattenvorrichtung versehenen RAYLEIGHschen Kompensator vgl. Bd. XIX (Kap. 28, Ziff. 22) ds. Handb.

<sup>3)</sup> O. D. TAUERN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 32, S. 1064. 1910.

kohlenstoff, weil diese bei elektrooptischen Kerreffektmessungen vielfach als Normal- und Vergleichssubstanz benutzt wird. Die KERRSche Konstante des Schwefelkohlenstoffs wurde wiederholt gemessen<sup>1)</sup>, am genauesten von CHAUMONT<sup>2)</sup>, der für reinen, von Kahlbaum bezogenen Schwefelkohlenstoff<sup>3)</sup> bei der Temperatur 20°C und der Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \text{ m}\mu$  (bezogen auf Vakuum) den Wert

$$B = 3,226 \cdot 10^{-7}$$

fand; diese Bestimmung kann als die zuverlässigste von allen bis jetzt vorliegenden angesehen werden.

Außer bei Schwefelkohlenstoff sind absolute Messungen der KERRSchen Konstante nur bei verhältnismäßig wenig Flüssigkeiten ausgeführt worden. SCHMIDT<sup>4)</sup>, LEISER<sup>5)</sup> und LIPPMANN<sup>6)</sup> haben zwar zahlreiche Flüssigkeiten mit der relativen Methode von DES COUDRES [vgl. Ziff. 4a)] untersucht, da aber ihre Beobachtungen nicht mit streng monochromatischem Lichte angestellt wurden, so kommt ihnen nur orientierende Bedeutung zu; wenigstens gilt dies von den von SCHMIDT und LIPPMANN angegebenen Zahlen.

Die Größe der KERRSchen Konstante bewegt sich bei den verschiedenen Flüssigkeiten innerhalb weiter Grenzen<sup>7)</sup>, wovon die in Tabelle 2 gegebene Zusammenstellung eine Vorstellung gibt. In dieser bedeutet  $\vartheta$  die Temperatur der Flüssigkeit in Celsiusgraden und  $\lambda_0$  die Wellenlänge (bezogen auf Vakuum) in  $\text{m}\mu$ ;  $B_s$  ist die KERRSche Konstante von Schwefelkohlenstoff bei derselben Temperatur und Wellenlänge.

c) Gase. Der elektrooptische Kerreffekt ist bei Gasen von LEISER<sup>8)</sup> und HANSEN<sup>9)</sup> gefunden und mit der relativen Methode von DES COUDRES (vgl. Ziff. 4) untersucht worden.

Absolute Messungen der (bei Gasen stets sehr kleinen) KERRSchen Konstante hat SZIVESSY<sup>10)</sup> durchgeführt.

<sup>1)</sup> G. QUINCKE, Wied. Ann. Bd. 19, S. 729. 1883; J. LEMOINE, C. R. Bd. 122, S. 835. 1896; H. L. BLACKWELL, Proc. Amer. Acad. Bd. 41, S. 647. 1906; C. F. HAGENOW, Phys. Rev. Bd. 27, S. 196. 1908; H. E. McCOMB, ebenda Bd. 29, S. 534. 1909; O. D. TAUERN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 32, S. 1081. 1910; N. LYON, ebenda (4) Bd. 46, S. 753. 1915.

<sup>2)</sup> L. CHAUMONT, Ann. de phys. (9) Bd. 5, S. 68. 1916.

<sup>3)</sup> G. QUINCKE (Wied. Ann. Bd. 19, S. 743. 1885) und H. E. McCOMB (Phys. Rev. Bd. 29, S. 534. 1909) fanden, daß käuflicher und im Laboratorium gereinigter Schwefelkohlenstoff eine etwas kleinere KERRSche Konstante besitzt als Kahlbaumscher; nach QUINCKE soll die KERRSche Konstante bei weißem Schwefelkohlenstoff stets größer sein als bei gelb gewordenem. Die Beobachtungen von W. SCHMIDT [Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 149. 1902], H. L. BLACKWELL (Proc. Amer. Acad. Bd. 41, S. 647. 1906), G. W. ELMÉN [Phys. Rev. Bd. 20, S. 58. 1905; Ann. d. Phys. (4) Bd. 16, S. 355. 1905], O. D. TAUERN [ebenda (4) Bd. 32, S. 1083. 1910] und N. LYON [Ann. d. Phys. (4) Bd. 46, S. 762. 1915] sowie die sehr sorgfältigen Messungen von L. CHAUMONT [Ann. d. phys. (9) Bd. 5, S. 77. 1916] haben jedoch gezeigt, daß geringe Verunreinigungen einen kaum merklichen Einfluß auf die KERRSche Konstante besitzen.

<sup>4)</sup> W. SCHMIDT, Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 142. 1902.

<sup>5)</sup> R. LEISER, Abhandlgn. d. D. Bunsengesellsch. Nr. 4. 1910.

<sup>6)</sup> A. LIPPMANN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 15. 1911; Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Zusammensetzung und Konstitution. Dissert. Leipzig 1912.

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu Ziff. 10b.

<sup>8)</sup> R. LEISER, Phys. ZS. Bd. 12, S. 955. 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 903. 1911.

<sup>9)</sup> D. E. HANSEN, Über die elektrische Doppelbrechung der Gase. Dissert. Karlsruhe 1912 (Äthylchlorid, Methylbromid, Acetaldehyd, Methylchlorid, Äthylnitrit, Phosgen, Kohlendioxyd, Cyan, Cyanwasserstoff, Acetylen, Ammoniak, Stickoxydul, Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd).

<sup>10)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 323. 1924 (Ammoniak, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd).

Tabelle 2. KERRsche Konstanten von Flüssigkeiten.

$\vartheta$  Temperatur in Celsiusgraden,  $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ,  $B$  KERRsche Konstante,  $B_s$  KERRsche Konstante des Schwefelkohlenstoffs.

Flüssigkeit	$\vartheta$	$\lambda_0$	$B$
Nichtaktive Flüssigkeiten <sup>1)</sup> .			
Amylchlorid <sup>2)</sup> . . . . .	23,0	580	$3,27 \cdot 10^{-7}$
Äthylchlorid <sup>2)</sup> . . . . .	18,6	580	$4,78 \cdot 10^{-7}$
Benzol <sup>2)</sup> . . . . .	23,7	580	$0,595 \cdot 10^{-7}$
Brombenzol <sup>3)</sup> . . . . .	18,6	636 <sup>4)</sup>	$3,74 \cdot B_s$
$\alpha$ -Bromnaphthalin <sup>2)</sup> . . . . .	21,5	580	$9,00 \cdot 10^{-7}$
Bromoform <sup>2)</sup> . . . . .	17,7	636 <sup>4)</sup>	$-1,002 \cdot B_s$
n-Butylalkohol <sup>3)</sup> . . . . .	18,5	636 <sup>4)</sup>	$-1,135 \cdot B_s$
Chlorbenzol <sup>2)</sup> . . . . .	24,0	580	$9,8 \cdot 10^{-7}$
Chloroform <sup>2)</sup> . . . . .	23,0	580	$-3,41 \cdot 10^{-7}$
Chlorpikrin <sup>3)</sup> . . . . .	19,0	636 <sup>4)</sup>	$-0,557 \cdot B_s$
Cyklohexan <sup>3)</sup> . . . . .	19,0	636 <sup>4)</sup>	$-0,0230 \cdot B_s$
Diäthylanilin <sup>2)</sup> . . . . .	25,2	580	$9,8 \cdot 10^{-7}$
Dimethylanilin <sup>2)</sup> . . . . .	25,0	580	$9,8 \cdot 10^{-7}$
Fluorbenzol <sup>3)</sup> . . . . .	16,5	636 <sup>4)</sup>	$1,91 \cdot B_s$
Hexan <sup>3)</sup> . . . . .	18,2	636 <sup>4)</sup>	$0,0173 \cdot B_s$
Jodbenzol <sup>3)</sup> . . . . .	17,1	636 <sup>4)</sup>	$2,88 \cdot B_s$
n-Kresol <sup>3)</sup> . . . . .	18,6	636 <sup>4)</sup>	$6,575 \cdot B_s$
Nitrobenzol <sup>5)</sup> . . . . .	20,0	546	$346,0 \cdot 10^{-7}$
Nitrotoluol <sup>2)</sup> . . . . .	24,0	580	$121,0 \cdot 10^{-7}$
n-Oktylalkohol <sup>3)</sup> . . . . .	20,1	636 <sup>4)</sup>	$-2,36 \cdot B_s$
Paraldehyd <sup>3)</sup> . . . . .	21,0	636 <sup>4)</sup>	$-7,13 \cdot B_s$
Propylalkohol <sup>3)</sup> . . . . .	17,5	636 <sup>4)</sup>	$-0,777 \cdot B_s$
Propylchlorid <sup>3)</sup> . . . . .	17,8	636 <sup>4)</sup>	$2,34 \cdot B_s$
Pseudocumol <sup>3)</sup> . . . . .	18,7	636 <sup>4)</sup>	$0,296 \cdot B_s$
Sauerstoff, flüssig <sup>6)</sup> . . . . .	-183	520	$0,20 \cdot 10^{-7}$
Tetrachlorkohlenstoff <sup>3)</sup> . . . . .	17,7	636 <sup>4)</sup>	$0,0235 \cdot B_s$
Toluidin <sup>3)</sup> . . . . .	17,5	636 <sup>4)</sup>	$-0,73 \cdot B_s$
Toluol <sup>3)</sup> . . . . .	18,0	636 <sup>4)</sup>	$0,2425 \cdot B_s$
Wasser <sup>7)</sup> . . . . .	17,0	(gelb) <sup>8)</sup>	$1,23 \cdot 10^{-7}$
Xylol-o <sup>3)</sup> . . . . .	18,0	636 <sup>4)</sup>	$0,412 \cdot B_s$
Xylol-m <sup>3)</sup> . . . . .	20,0	636 <sup>4)</sup>	$0,244 \cdot B_s$
Xylol-p <sup>3)</sup> . . . . .	18,0	636 <sup>4)</sup>	$0,2265 \cdot B_s$
Aktive Flüssigkeiten <sup>9)</sup>			
Carvon <sup>10)</sup> . . . . .	20,0	546	$26,0 \cdot 10^{-7}$
Limonen <sup>11)</sup> . . . . .	20,0	546	$0,65 \cdot 10^{-7}$
$\alpha$ -Pinen <sup>10)</sup> . . . . .	20,0	546	$0,18 \cdot 10^{-7}$

Eine Zusammenstellung der bisher bei Gasen ermittelten Werte gibt Tabelle 3, bei welcher  $\vartheta$  die Temperatur in Celsiusgraden,  $p$  den Gasdruck in mm Quecksilbersäule und  $\lambda_0$  die Wellenlänge (bezogen auf Vakuum) bedeutet, wofern die

1) Vgl. insbesondere die Literaturnachweise S. 725, Anm. 1.

2) H. E. MCCOMB, Phys. Rev. Bd. 29, S. 525. 1909.

3) R. LEISER, Abhandlgn. d. D. Bunsengesellsch. Nr. 4, S. 63-68. 1910.

4) Optischer Schwerpunkt des ausfiltrierten Spektralbereichs.

5) R. MÖLLER, Phys. ZS. Bd. 30, S. 22. 1929.

6) H. WALCH, Arch. Néerland. (3 A) Bd. 9, S. 204. 1925.

7) M. PAUTHENIER, C. R. Bd. 172, S. 583. 1921; Journ. de phys. (6) Bd. 2, S. 384. 1921.

8) Ausfiltriert; nähere Angabe des optischen Schwerpunktes fehlt.

9) R. DE MALLEMAN, C. R. Bd. 176, S. 380. 1923; Bd. 177, S. 1028. 1923 (Kampher in Lösungen; Carvon); Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 79. 1924 (Pinen, Äthyltartrat, Carvon, Kampher in Lösungen); C. R. Bd. 180, S. 1483. 1925 (Limonen); Bd. 185, S. 709. 1927 (Benzol in Lösung).

10) R. DE MALLEMAN, Ann. d. phys. (10) Bd. 2, S. 85 u. 124. 1924.

11) R. DE MALLEMAN, C. R. Bd. 180, S. 1483. 1925.



Messungen überhaupt mit monochromatischem Lichte durchgeführt wurden;  $B_s$  ist wieder die KERRSche Konstante von Schwefelkohlenstoff bei derselben Temperatur und Lichtart.

Tabelle 3. KERRSche Konstanten von Gasen.

$\vartheta$  Temperatur in Celsiusgraden,  $p$  Druck in mm Quecksilber,  $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ,  $B$  KERRSche Konstante,  $B_s$  KERRSche Konstante des Schwefelkohlenstoffs.

Gas	$\vartheta$	$p$	$\lambda_0$	$B$
Acetaldehyd <sup>1)</sup> . . . . .	20,8	716	weiß	$0,00291 \cdot 10^{-10}$
Acetylen <sup>1)</sup> . . . . .	24,8	1131	weiß	$0,00014 \cdot B_s$
Ammoniak <sup>2)</sup> . . . . .	17,9	760	590	$0,59 \cdot 10^{-10}$
Äthylchlorid <sup>1)</sup> . . . . .	21,0	710	weiß	$0,00257 \cdot 10^{-10}$
Äthylnitrit <sup>1)</sup> . . . . .	24,8	752	weiß	$0,00455 \cdot B_s$
Chlor <sup>1)</sup> . . . . .	23,7	1529	weiß	$0,00021 \cdot B_s$
Chlorwasserstoff <sup>1)</sup> . . . . .	25,0	1515	weiß	$0,00055 \cdot B_s$
Cyan <sup>1)</sup> . . . . .	25,2	1360	weiß	$0,00037 \cdot B_s$
Cyanwasserstoff <sup>1)</sup> . . . . .	25,1	680	weiß	$0,00416 \cdot B_s$
Kohlendioxid <sup>2)</sup> . . . . .	17,5	760	590	$0,24 \cdot 10^{-10}$
Methylchlorid <sup>1)</sup> . . . . .	20,0	767	weiß	$0,00236 \cdot 10^{-10}$
Methylbromid <sup>1)</sup> . . . . .	20,4	676	weiß	$0,00217 \cdot B_s$
Phosgen <sup>1)</sup> . . . . .	24,5	1349	weiß	$0,00076 \cdot B_s$
Schwefeldioxid <sup>2)</sup> . . . . .	17,3	760	590	$1,67 \cdot 10^{-10}$
Schwefelwasserstoff <sup>1)</sup> . . . . .	25,0	1485	weiß	$0,00015 \cdot B_s$
Stickoxydul <sup>1)</sup> . . . . .	25,9	1442	weiß	$0,00028 \cdot B_s$

**6. Technische Anwendung des elektrooptischen Kerreffektes.** a) Trägheitsloses Lichtrelais. Der elektrooptische Kerreffekt wird in der Bildtelegraphie<sup>3)</sup> benutzt, um im Empfängerkreis ein (praktisch) trägheitsloses<sup>4)</sup> Lichtrelais zu erhalten. Das Prinzip der Anordnung ist dabei folgendes<sup>5)</sup>:

Im Empfängerkreis befindet sich zwischen gekreuzten Nicols (Polarisator und Analysator) eine KERRSche Zelle von geeigneter Form, die mit Nitrobenzol gefüllt ist und nach A. KAROLUS, dem Entdecker des Relais, in der Technik als Karoluszelle bezeichnet wird. Schickt man nun durch den Polarisator und die zwischen den Kondensatorplatten der Karoluszelle befindliche Flüssigkeit ein Parallelstrahlenbündel konstanter Intensität und bezeichnet  $J$  die Intensität des aus dem Analysator austretenden Strahlenbündels, so ist offenbar

$$J = 0,$$

wenn keine Potentialdifferenz an den Kondensatorplatten liegt; beträgt dagegen diese Potentialdifferenz  $V$  und ist die Richtung des elektrischen Feldes unter  $\pm \pi/4$  gegen die Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nicols geneigt, so haben wir dieselbe Erscheinung, die eine parallel zur optischen Achse geschnittene Platte eines optisch einachsigen Kristalls zwischen gekreuzten Polarisatoren im parallelen Lichte zeigt, wenn die Hauptschwingungsrichtungen der Kristallplatte die Azimute  $\pm \pi/4$  gegen die Schwingungsrichtungen der Polarisatoren bilden<sup>6)</sup>. Es wird somit

$$J = J_0 \sin^2 \frac{\Delta}{2},$$

<sup>1)</sup> D. E. HANSEN, siehe Fußnote 9, S. 739.

<sup>2)</sup> G. SZIVESSY, siehe Fußnote 10, S. 739.

<sup>3)</sup> Über die Bildtelegraphie vgl. die diesbezüglichen Ausführungen in Bd. XVII ds. Handb.

<sup>4)</sup> Der elektrooptische Kerreffekt besitzt allerdings eine gewisse, sehr geringe Trägheit, die aber hier praktisch nicht in Frage kommt; vgl. Ziff. 18.

<sup>5)</sup> Bezüglich Einzelheiten vgl. F. SCHRÖTER, Elektrot. ZS. Bd. 47, S. 719. 1926; ZS. f. techn. Phys. Bd. 7, S. 417. 1926.

<sup>6)</sup> Über die Interferenzerscheinungen einer Kristallplatte im parallelen polarisierten Lichte vgl. Kap. 11 (Ziff. 70) in Bd. XX ds. Handb.

wobei  $A$  gemäß (2) und (4) durch

$$A = Bl \frac{V^2}{a^2}$$

gegeben ist und  $J_0$  die Intensität des aus dem Polarisator austretenden Strahlenbündels bedeutet.

Die Intensität des aus dem Analysator austretenden Strahlenbündels ändert sich somit mit der im Empfängerkreis auftretenden Potentialdifferenz  $V$ , und da der elektrooptische Kerreffekt den Spannungsänderungen nahezu gleichzeitig folgt, so ist auch das durch die Karoluszelle dargestellte Lichtrelais als praktisch trägeheitslos zu bezeichnen.

Außer in der Bildtelegraphie kann die Karoluszelle als Lichtrelais auch beim Fernsehen als photographischer Schnellschreiber für Morsezeichen sowie zur verzerrungsfreien Aufnahme akustischer Schwingungen auf Tonfilmen benutzt werden.

b) Optischer Momentverschluß. Ein Versuch, den elektrooptischen Kerreffekt zur Darstellung eines optischen Momentverschlusses zu benutzen, ist von BEAMS<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Die dabei benutzte Anordnung war folgende:

Zwei genau gleich dimensionierte und mit derselben Flüssigkeit gefüllte KERRSche Kondensatoren werden wie bei der DES COUDRESchen relativen Meßmethode [vgl. Ziff. 4a)] angeordnet. Sind Polarisator und Analysator gekreuzt und wird an beide KERRSche Kondensatoren die nämliche Spannung angelegt, so wird aus dem Analysator kein Licht austreten, da dann die in den Flüssigkeiten der KERRSchen Kondensatoren hervorgerufenen Gangunterschiede sich gerade kompensieren; sind aber die an die KERRSchen Kondensatoren angelegten Spannungen verschieden, so tritt infolge der gestörten Kompensation der Gangunterschiede eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ein.

Als Spannungsquelle dient die sekundäre Spule eines Wechselstromtransformators, deren Polen eine Funkenstrecke parallel geschaltet ist; die Lichtquelle kann beliebig sein.

Während der Zeit der Aufladung der KERRSchen Kondensatoren bleibt das Gesichtsfeld dunkel, bis die Funkenstrecke durchbricht; die Aufladung erfolgt nämlich so langsam, daß während dieser Zeit die Spannungen an den KERRSchen Kondensatoren praktisch gleich sind. In dem Augenblick, wo die Funkenstrecke durchbricht, tritt die Entladung der KERRSchen Kondensatoren ein; bedeutet nun  $l_1$  bzw.  $l_2$  die Länge der Zuleitungen zum ersten bzw. zweiten KERRSchen Kondensator und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit in der Luft ( $3 \cdot 10^{10}$  cm/sec), so erfolgt die Entladung in dem ersten bzw. zweiten KERRSchen Kondensator nach der Zeit

$$t_1 = \frac{l_1}{c} \quad \text{bzw.} \quad t_2 = \frac{l_2}{c},$$

falls man annimmt, daß diese Entladungen entlang der freien Zuleitungen zu den KERRSchen Kondensatoren mit Lichtgeschwindigkeit erfolgen.

Wird

$$l_1 = l_2$$

gemacht, so werden demnach die KERRSchen Kondensatoren gleichzeitig entladen; in diesem Falle würde also das System als optischer Momentverschluß wirken. Durch Änderung der Differenz der Zuleitungen  $l_1 - l_2$  wäre man weiter auch in der Lage, beliebig kurzdauernde Lichtblitze zu erzeugen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> J. W. BEAMS, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 13, S. 957. 1926.

<sup>2)</sup> J. W. BEAMS und E. O. LAWRENCE, Journ. Frankl. Inst. Bd. 206, S. 169. 1928.

Wie aber BEAMS und LAWRENCE<sup>1)</sup> selbst erkannt haben und wie v. HÁMOS<sup>2)</sup> und GAVIOLA<sup>3)</sup> eingehend dargelegt haben, trifft die von BEAMS angenommene Art der Entladung der KERRSchen Kondensatoren nicht zu; dieselbe erfolgt vielmehr aperiodisch oder oszillatorisch, so daß beim Durchbrechen der Funkenstrecke die Öffnung des angeblichen „Momentverschlusses“ nicht mit der erforderlichen gleichmäßigen Intensität vor sich geht.

### β) Der elektrooptische Kerreffekt bei isotropen Körpern (Flüssigkeiten und Gasen).

**7. Theorien des elektrooptischen Kerreffektes bei isotropen Körpern; molekulare Orientierungstheorie.** a) Phänomenologische Theorien. Die ersten Theorien des elektrooptischen Kerreffektes rühren von POCKELS<sup>4)</sup> her; dieselben waren rein phänomenologisch und besitzen daher heute nur noch historisches Interesse.

Das gleiche gilt von einer später von VOIGT<sup>5)</sup> aufgestellten Theorie, die in Anlehnung an die klassische LORENTZsche Elektronentheorie der Dispersion entstanden ist und annimmt, daß die Beweglichkeit der Elektronen in bestimmter Weise von einem äußeren elektrischen Felde beeinflußt wird; sie führt aber, wie wir weiter unten sehen werden<sup>6)</sup>, zu gewissen Ergebnissen, die mit der Erfahrung nicht übereinstimmen.

b) Molekulare Orientierungstheorie. Allgemein angenommen ist jetzt die molekulare Orientierungstheorie.

Die Grundlage dieser Theorie bildet die zuerst von COTTON und MOUTON<sup>7)</sup> klar ausgesprochene Annahme<sup>8)</sup>, daß die einzelnen Moleküle einer Flüssigkeit oder eines Gases in dielektrischer Hinsicht anisotrop sind, aber eine ganz regellose Verteilung besitzen. Durch ein äußeres elektrisches Feld erhalten sie nun infolge ihrer dielektrischen Anisotropie Drehmomente und damit die Tendenz, sich mit den Richtungen stärkster Polarisierbarkeit parallel zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes zu stellen. Dieser Tendenz wirkt aber die Wärmebewegung der Moleküle entgegen, so daß die Ausrichtung unvollkommen bleibt;

<sup>1)</sup> E. O. LAWRENCE und J. W. BEAMS, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 207. 1927.

<sup>2)</sup> L. v. HÁMOS, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 549. 1928.

<sup>3)</sup> E. GAVIOLA, Phys. Rev. (2) Bd. 33, S. 1028. 1929.

<sup>4)</sup> F. POCKELS, N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 7, S. 201. 1891 (Annahme, daß sich jedes Volumenelement eines Körpers in einem elektrischen Felde in optischer Hinsicht verhält wie ein Kristall); Göttinger Nachr. 1896, S. 102 (Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante eine quadratische Funktion der elektrischen Feldstärke ist).

<sup>5)</sup> W. VOIGT, Ann. d. Phys. (4) Bd. 4, S. 197. 1901; Magneto- und Elektrooptik, S. 354 bis 396. Leipzig 1908; Elektrooptik, S. 319–332 (in L. GRAETZ, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus, Bd. I. Leipzig 1918). In seinen älteren Abhandlungen (Wied. Ann. Bd. 67, S. 365. 1899; Bd. 69, S. 297. 1899) hat VOIGT den elektrooptischen Kerreffekt durch geeignete phänomenologische Erweiterungen der MAXWELLSchen Feldgleichungen darzustellen versucht.

<sup>6)</sup> Vgl. Ziff. 13 b) und Ziff. 16.

<sup>7)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 150, S. 774. 1910.

<sup>8)</sup> Schon J. KERR [Phil. Mag. (4) Bd. 50, S. 458. 1875] hatte die Auffassung vertreten, daß das äußere elektrische Feld eine orientierende Wirkung auf die Moleküle des isotropen Körpers ausübt und diesen dadurch für die Beobachtung doppelbrechend macht. Später hat J. LARMOR [Phil. Trans. (A) Bd. 190, S. 205. 1897] angenommen, daß die Moleküle eines isotropen Körpers zwar selbst isotrop sind, im elektrischen Felde aber eine anisotrope Anordnung erfahren, wodurch dann die beobachtete optische Anisotropie bedingt wird.

Diese ersten Anfänge der molekularen Orientierungstheorie hatten jedoch, ebenso wie ihre spätere Weiterführung durch T. H. HAVELOCK [Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 80, S. 33. 1907] und L. NATANSON (Krakauer Anzeiger 1910, S. 256) keine befriedigenden Ergebnisse; letztere wurden erst durch die nur statistisch zu erfassende Vorstellung von COTTON und MOUTON erzielt.

schließlich stellt sich dann durch das Zusammenwirken der beiden Effekte ein statistisches Gleichgewicht ein. Die teilweise Ausrichtung hat aber doch zur Folge, daß sich die Anisotropie der einzelnen Moleküle in einer integralen optischen Anisotropie des ursprünglich optisch isotropen Körpers auswirkt.

Die quantitative Durchführung der molekularen Orientierungstheorie auf Grund der angegebenen Vorstellungen von COTTON und MOUTON hat LANGEVIN<sup>1)</sup> vorgenommen unter der Annahme, daß die Moleküle in optischer, elektrischer und magnetischer Hinsicht die Symmetrie von Rotationsellipsoiden besitzen; den Ausgangspunkt für die Berechnung der durch das äußere elektrische Feld erstrebten und durch die Wärmebewegung behinderten Ausrichtung bildete der MAXWELL-BOLTZMANNsche Ansatz<sup>2)</sup> für das statistische Gleichgewicht von Partikeln, die unter einem Potential stehen<sup>3)</sup>.

Der LANGEVINSchen Betrachtung lag die Annahme einer speziellen, hohen Symmetrie der Moleküle zugrunde. Die Verallgemeinerung der Theorie auf Moleküle von rhombischer Symmetrie ist von ENDERLE<sup>4)</sup> und von VOIGT<sup>5)</sup> durchgeführt worden; VOIGT hat bei seinen Untersuchungen auch die Absorptionsverhältnisse berücksichtigt, die von LANGEVIN und ENDERLE vernachlässigt worden waren. Der allgemeinste Fall, daß das Molekül überhaupt keine Symmetrieelemente besitzt, ist von DE MALLEMAN<sup>6)</sup> behandelt worden.

Die quantitativen Ergebnisse der molekularen Orientierungstheorie sind nun verschieden, je nachdem man annimmt, daß das Molekül kein permanentes elektrisches Moment besitzt, sondern nur durch das äußere elektrische Feld ein solches Moment erzwungen bekommt (sog. Substanzen ohne Dipolmoleküle), oder aber die Existenz eines fertigen elektrischen Momentes (Dipols) im Molekül voraussetzt (sog. Dipolsubstanzen); im letzteren Falle wird die gegenseitige Beeinflussung der Dipole sowie die Verteilung der Nachbarmoleküle um ein bestimmtes Molekül von Einfluß sein. Auf die von diesen Gesichtspunkten aus unternommenen Erweiterungen der molekularen Orientierungstheorie durch BORN<sup>7)</sup>, GANS<sup>8)</sup> und RAMAN und KRISHNAN<sup>9)</sup> kommen wir weiter unten (Ziff. 9 und 10a) zurück.

c) Zusammenfassende Darstellung der Theorien. Die Theorien des elektrooptischen Kerreffektes lassen sich, wie HERZFELD<sup>10)</sup> gezeigt hat, zusammenfassend in der Weise darstellen, daß man von der bekannten Beziehung der Dispersionstheorie

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \sum \frac{A_i}{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2}}$$

ausgeht, welche in einiger Entfernung von den Absorptionsstreifen gilt und deren Stärke und Lage ausdrückt. In dieser Gleichung bedeutet  $n$  den Brechungsindex der isotropen Substanz,  $\lambda$  die Wellenlänge der auffallenden Lichtwelle

<sup>1)</sup> P. LANGEVIN, C. R. Bd. 151, S. 475. 1910; Le Radium Bd. 7, S. 249. 1910.

<sup>2)</sup> Über den MAXWELL-BOLTZMANNschen Ansatz vgl. das Kapitel über Prinzipien der Statistik in Bd. IV ds. Handb.

<sup>3)</sup> Über die Berechtigung der Benutzung des MAXWELL-BOLTZMANNschen Ansatzes bei diesem Problem vgl. P. LANGEVIN, Göttinger Nachr. 1912, S. 589.

<sup>4)</sup> A. ENDERLE, Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten. Dissert. Freiburg 1912.

<sup>5)</sup> W. VOIGT, Göttinger Nachr. 1912, S. 577 u. 832; Elektrooptik, S. 333–340 (in L. GRAETZ, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus, Bd. I. Leipzig 1918).

<sup>6)</sup> R. DE MALLEMAN, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 187. 1924.

<sup>7)</sup> M. BORN, Berl. Ber. 1916, S. 614 u. 647; Ann. d. Phys. (4) Bd. 55, S. 215. 1918.

<sup>8)</sup> R. GANS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 64, S. 481. 1921.

<sup>9)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 117, S. 1. 1927.

<sup>10)</sup> K. HERZFELD, Ann. d. Phys. (4) Bd. 69, S. 369. 1922.

(bezogen auf Vakuum),  $\lambda_0$  die sog. Eigenwellenlänge des  $i$ ten Absorptionsstreifens<sup>1)</sup> und  $A_i$  eine Konstante, durch welche die Gesamtstärke des Absorptionsstreifens charakterisiert wird; die Summierung ist über sämtliche Absorptionsstreifen zu erstrecken. Die Wirkung des äußeren elektrischen Feldes besteht nun darin, daß durch dasselbe entweder die Stärke der Absorptionsstreifen (d. h.  $A_i$ ) oder deren Lage (d. h. entweder nur  $\lambda_0$  oder aber  $A_i$  und  $\lambda_0$ ) für verschiedene Schwingungsrichtungen der auffallenden Lichtwelle verschieden geändert werden; diese Änderungen üben auf dem Weg über die erwähnte Dispersionsformel ihren Einfluß auf den Brechungsindex auch im absorptionsfreien Gebiete aus und geben so zum elektrooptischen Kerreffekt Anlaß.

Zu den Ergebnissen der molekularen Orientierungstheorie gelangt man durch die Annahme, daß das äußere elektrische Feld nur die Stärke der Absorptionsstreifen ändert, indem die Moleküle durch dasselbe teilweise parallel orientiert werden. Bezüglich der Einzelheiten dieser Darstellung verweisen wir auf das Kapitel über Bau und Größe der Moleküle in Bd. XXIII ds. Handb.<sup>2)</sup>.

**8. Molekulare Orientierungstheorie bei nichtaktiven Körpern.** a) Statistischer Ansatz der molekularen Orientierungstheorie. Um zu den Resultaten der molekularen Orientierungstheorie zu gelangen, haben wir zunächst das statistische Gleichgewicht zu berechnen, welches sich zwischen der durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen Ausrichtung der Moleküle und deren Wärmebewegung herstellt. Wir geben im folgenden nur die Ansätze und Ergebnisse dieser Berechnung wieder und verweisen bezüglich der Einzelheiten auf die von ENDERLE<sup>3)</sup>, VOIGT<sup>4)</sup> und in zusammenfassender Weise namentlich von DEBYE<sup>5)</sup> gegebene Darstellung.

Wir betrachten zunächst optisch nicht aktive Körper; bei diesen können wir annehmen, daß die Moleküle nicht asymmetrisch gebaut sind, sondern rhombische Symmetrie besitzen. Wir greifen ein einzelnes Molekül heraus und führen zwei Koordinatensysteme ein:

1. ein mit dem Molekül fest verbundenes, rechtwinkliges Rechtssystem  $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ , dessen Achsen mit den Symmetrieachsen des rhombisch-symmetrischen Moleküls zusammenfallen sollen;

2. ein zweites, raumfestes rechtwinkliges Rechtssystem  $xyz$ , welches so gelegt sein soll, daß die positive  $x$ -Achse in die Richtung des äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  zu liegen kommt, durch welches wir uns den elektrooptischen Kerreffekt hervorgerufen denken.

Die Orientierung des Moleküls bestimmen wir durch zwei Winkel  $\varphi$  und  $\psi$ ;  $\varphi$  ist der Winkel zwischen der  $\bar{x}\bar{y}$ -Ebene und der parallel zur  $\bar{x}$ -Achse und  $\mathcal{E}$

<sup>1)</sup>  $\omega_i^{(0)}$  bedeutet nicht die Stelle des beobachtbaren Absorptionsstreifens, sondern diejenigen Stellen, aus welchen die Moleküle absorbieren würden, wenn sie voneinander sehr weit entfernt sind (etwa im Gaszustande); dadurch, daß die Moleküle im allgemeinen dicht beieinander liegen, treten die Absorptionsstreifen an gewissen anderen Stellen auf. Vgl. P. P. EWALD, Ann. d. Phys. (4) Bd. 49, S. 31. 1916; K. HERZFELD, ebenda Bd. 69, S. 370. 1922.

<sup>2)</sup> Für zweiatomige Gase hat R. DE L. KRONIG (ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 702. 1928), ausgehend von der KRAMERSchen Dispersionsformel, eine Theorie des elektrooptischen Kerreffekts entwickelt, die eine bestimmte quantitative Abhängigkeit der KERRSchen Konstanten dieser Gase von der Dichte und der Temperatur liefert; bis jetzt liegen aber für diese Gase noch nicht genügend zahlenmäßige Beobachtungsergebnisse vor, um die Resultate der KRONIGSchen Theorie zu prüfen.

<sup>3)</sup> A. ENDERLE, Über die Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten, S. 16. Dissert. Freiburg 1912.

<sup>4)</sup> W. VOIGT, Göttinger Nachr. 1912, S. 577; Elektrooptik, S. 333 (in L. GRAETZ, Handb. d. Elektrizität und des Magnetismus, Bd. I. Leipzig 1918).

<sup>5)</sup> P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 760 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. von E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923).

gelegten Ebene,  $\psi$  der Winkel zwischen  $\mathfrak{E}$  und der positiven  $\bar{x}$ -Achse. Sind ganz allgemein  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$  die im Potential  $u$  eines Moleküls auftretenden geeignet gewählten Variablen, so ergibt sich im statistischen Gleichgewicht nach dem in Ziff. 7b erwähnten MAXWELL-BOLTZMANNschen Ansatz für den Bruchteil  $dN$  der in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle  $N$ , deren Variable zwischen  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$  und  $\varphi_1 + d\varphi_1, \varphi_2 + d\varphi_2, \varphi_3 + d\varphi_3, \dots$  liegen, die Beziehung

$$dN = K e^{-\frac{u}{k\vartheta}} d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 \dots;$$

hierin bedeutet  $\vartheta$  die absolute Temperatur und  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante. Die weitere Konstante  $K$  bestimmt sich dadurch, daß die Integration über alle vorkommenden Variablenwerte die Gesamtzahl  $N$  der Moleküle in der Volumeinheit liefern muß, d. h. daß

$$N = K \iiint \dots e^{-\frac{u}{k\vartheta}} d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3$$

ist.

Wir wenden uns jetzt dem von uns zu betrachtenden Fall des statistischen Wärmegleichgewichtes im äußeren elektrischen Felde zu, wobei wir als Variable die eben definierten Winkel  $\varphi$  und  $\psi$  einführen. Für den Bruchteil  $dN$  der in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle, deren Orientierung gegen die Richtung des äußeren elektrischen Feldes  $\mathfrak{E}$  durch Winkel zwischen den Grenzen  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  sowie  $\psi$  und  $\psi + d\psi$  bestimmt ist, erhält man, wie eine einfache Betrachtung gibt, den Ausdruck

$$dN = K e^{-\frac{u}{k\vartheta}} \sin\psi d\psi d\varphi, \quad (8)$$

wobei jetzt unter  $u$  die potentielle Energie eines Moleküls im elektrischen Felde zu verstehen ist;  $u$  ist durch die Winkel  $\varphi$  und  $\psi$  ausgedrückt zu denken. Die Konstante  $K$  bestimmt sich nach dem Gesagten aus der Gleichung

$$N = K \int_{\psi=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{-\frac{u}{k\vartheta}} \sin\psi d\psi d\varphi. \quad (9)$$

Hierbei ist zu bemerken, daß in diesem Ausdruck  $N$  die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit nach Anlegen des äußeren elektrischen Feldes bedeutet;  $N$  ist wegen der durch die Elektrostriktion (vgl. Ziff. 1a) hervorgerufenen Volumänderung offenbar verschieden von der Gesamtzahl der Moleküle, die in der Volumeinheit enthalten sind, falls sich der Körper außerhalb des elektrischen Feldes befindet.

Zur Berechnung des Bruchteils  $dN$  der in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle, deren Orientierungswinkel im elektrischen Felde zwischen  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$ ,  $\psi$  und  $\psi + d\psi$  liegen, müssen wir die in (8) auftretende potentielle Energie  $u$  des Moleküls durch  $\varphi$  und  $\psi$  ausdrücken. Zu dem Zweck bezeichnen wir mit  $p_x$  den Betrag des elektrischen Momentes, welches in dem Molekül durch Verschiebung der inneren Ladungen erzwungen wird, wenn ein elektrisches Feld vom Betrage 1 parallel zu seiner  $\bar{x}$ -Achse liegt; entsprechend soll  $p_y$  bzw.  $p_z$  der Betrag des elektrischen Momentes im Molekül sein, wenn das elektrische Feld vom Betrage 1 parallel zu seiner  $\bar{y}$ -Achse bzw.  $\bar{z}$ -Achse zu liegen kommt. Wir erhalten dann für die potentielle Energie des Moleküls bis auf eine belanglose additive Konstante

$$u = -\frac{1}{2} (p_x \mathfrak{E}'_x{}^2 + p_y \mathfrak{E}'_y{}^2 + p_z \mathfrak{E}'_z{}^2), \quad (10)$$

falls  $\mathcal{E}'$  die gesamte auf das betreffende Molekül wirkende elektrische Feldstärke ist.  $\mathcal{E}'$  wird bekanntlich durch

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \quad (11)$$

bestimmt. In diesem Ausdruck bedeutet  $\mathfrak{P}$  das elektrische Moment der Volumeneinheit des Körpers; das zur äußeren elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}$  hinzutretende Glied  $\frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}$  heißt die LORENZ-LORENTZsche Zusatzkraft und rührt davon her<sup>1)</sup>, daß das betreffende Molekül von den benachbarten polarisierten Molekülen beeinflusst wird.

Bei Einführung der vorhin definierten Orientierungswinkel  $\varphi$  und  $\psi$  folgt aus (10) für die potentielle Energie  $u$  des Moleküls der Ausdruck

$$u = -\frac{1}{2} \sin^2 \psi \{ (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{y}}) \cos^2 \varphi + (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{z}}) \sin^2 \varphi \} \mathcal{E}'^2,$$

so daß nach (8) für  $dN$  die Beziehung

$$dN = K e^{\frac{\sin^2 \psi}{2k\vartheta} \{ (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{y}}) \cos^2 \varphi + (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{z}}) \sin^2 \varphi \} \mathcal{E}'^2} \cdot \sin \psi d\psi d\varphi \quad (12)$$

gewonnen wird.

Nun läßt sich durch zahlenmäßige Abschätzung leicht zeigen<sup>2)</sup>, daß die Differenzen  $\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{y}}$  und  $\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{z}}$  auch bei den größten überhaupt realisierbaren elektrischen Feldstärken  $\mathcal{E}$  stets klein bleiben, so daß in (12) die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickelt und diese näherungsweise nach dem zweiten Gliede abgebrochen werden kann; man bekommt somit in erster Annäherung

$$\left. \begin{aligned} e^{-\frac{u}{k\vartheta}} &= e^{\frac{\sin^2 \psi}{2k\vartheta} \{ (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{y}}) \cos^2 \varphi + (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{z}}) \sin^2 \varphi \} \mathcal{E}'^2} \\ &= 1 + \frac{\sin^2 \psi}{2k\vartheta} \{ (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{y}}) \cos^2 \varphi + (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{z}}) \sin^2 \varphi \} \mathcal{E}'^2. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Die Konstante  $K$  bestimmt sich demnach aus den Gleichungen (9), (12) und (13) durch die Beziehung

$$N = K \int_{\psi=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \left[ 1 + \frac{\sin^2 \psi}{2k\vartheta} \{ (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{y}}) \cos^2 \varphi + (\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{z}}) \sin^2 \varphi \} \mathcal{E}'^2 \right] \sin \psi d\psi d\varphi;$$

da nun

$$\int_0^{\pi} \sin \psi d\psi = 2, \quad \int_0^{\pi} \sin^3 \psi d\psi = \frac{4}{3}, \quad \int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \pi$$

ist, so ergibt sich in gleicher Annäherung wie vorhin

$$K = \frac{N}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{2\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{y}} - \rho_{\bar{z}}}{6k\vartheta} \mathcal{E}'^2 \right\}. \quad (14)$$

Setzt man den durch (14) gegebenen Wert von  $K$  in (12) ein und vernachlässigt wieder die Glieder, welche in  $\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{y}}$  und  $\rho_{\bar{x}} - \rho_{\bar{z}}$  vom zweiten Grade sind, so erhält man für den Bruchteil  $dN$  der Moleküle, deren Orientierungswinkel im

<sup>1)</sup> Vgl. das Kapitel über Dispersion und Absorption in Bd. XX ds. Handb.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. A. ENDERLE, Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten, S. 24. Dissert. Freiburg 1912. Eine ähnliche Abschätzung hat schon früher LANGEVIN ausgeführt.

äußeren elektrischen Felde beim Zustande des statistischen Wärmegleichgewichtes zwischen den Grenzen  $\varphi$ ,  $\varphi + d\varphi$  und  $\psi$ ,  $\psi + d\psi$  liegen

$$dN = \frac{N}{4\pi} \left[ 1 + \frac{\mathcal{E}'^2}{2k\vartheta} \left\{ p_x \left( \cos^2 \psi - \frac{1}{3} \right) + p_y \left( \cos^2 \varphi \sin^2 \psi - \frac{1}{3} \right) + p_z \left( \sin^2 \varphi \sin^2 \psi - \frac{1}{3} \right) \right\} \sin \psi d\psi d\varphi; \right] \quad (15)$$

diese Verteilungsformel bildet die Grundlage für die molekulare Orientierungstheorie.

Hierin ist auch der von LANGEVIN<sup>1)</sup> behandelte spezielle Fall enthalten, daß die Moleküle nicht rhombische, sondern Rotationssymmetrie besitzen; ist etwa die  $x$ -Achse Rotationsachse, so hat man in (15)

$$p_y = p_z$$

zu setzen.

b) Einführung der Gleichungen der Elektronentheorie. Um die optische Wirkung der durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen teilweisen Ausrichtung der Moleküle zu erhalten, gehen wir von den Gleichungen der klassischen LORENTZschen Elektronentheorie aus<sup>2)</sup>.

Nach dieser Theorie wird jedes der in den Molekülen eines Körpers enthaltenen Elektronen, falls diese durch ein äußeres elektrisches Feld bewegt werden, durch eine quasielastische Kraft an seine Gleichgewichtslage gebunden, die man als homogene, lineare, symmetrische Vektorfunktion der Verrückung aus der Gleichgewichtslage ansetzt; die Koeffizienten dieser Vektorfunktion sind die Komponenten des quasielastischen Krafttensors, dessen Tensorfläche bei einem rhombisch-symmetrischen Molekül seine Symmetrieachsen als Hauptachsen hat.

Außerdem wird angenommen, daß der Bewegung jedes Elektrons eine dämpfende Kraft entgegenwirkt, die eine homogene, lineare, symmetrische Vektorfunktion der Elektronengeschwindigkeit ist. Die Koeffizienten dieser Vektorfunktion sind die Komponenten des Dämpfungstensors, dessen Tensorfläche bei einem rhombisch-symmetrischen Molekül ebenfalls die Symmetrieachsen des Moleküls als Hauptachsen hat.

Es seien nun  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  die Koordinaten eines Elektrons zu einem bestimmten Zeitpunkte in unserem säurefesten Koordinatensystem bei Einwirkung einer zeitlich veränderlichen Feldstärke  $\mathcal{E}^{(0)'}$ ;  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$  seien die Koordinaten seiner Ruhelage. Für die Komponenten der durch  $\mathcal{E}^{(0)'}$  hervorgerufenen Verrückung aus der Ruhelage haben wir dann

$$\alpha = x - x_0, \quad \beta = y - y_0, \quad \gamma = z - z_0,$$

und die Bewegungsgleichungen des Elektrons lauten nach dem vorhin Gesagten

$$\begin{aligned} \mu \ddot{\alpha} + a_{11} \dot{\alpha} + a_{12} \dot{\beta} + a_{13} \dot{\gamma} + f_{11} \alpha + f_{12} \beta + f_{13} \gamma &= e \mathcal{E}_x^{(0)'}, \\ \mu \ddot{\beta} + a_{21} \dot{\alpha} + a_{22} \dot{\beta} + a_{23} \dot{\gamma} + f_{21} \alpha + f_{22} \beta + f_{23} \gamma &= e \mathcal{E}_y^{(0)'}, \\ \mu \ddot{\gamma} + a_{31} \dot{\alpha} + a_{32} \dot{\beta} + a_{33} \dot{\gamma} + f_{31} \alpha + f_{32} \beta + f_{33} \gamma &= e \mathcal{E}_z^{(0)'}. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> P. LANGEVIN, Le Radium Bd. 7, S. 251. 1910.

<sup>2)</sup> Die folgende Darstellung schließt sich der von W. VOIGT (Göttinger Nachr. 1912, S. 577; Elektrooptik, S. 335 [in Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus, herausgeg. von L. GRAETZ, Bd. I. Leipzig 1918]) gegebenen an, welche auch die Absorption berücksichtigt; letztere war bei der Begründung der Theorie durch P. LANGEVIN (C. R. Bd. 151, S. 475. 1910; Le Radium Bd. 7, S. 249. 1910) vernachlässigt worden.



In diesen Gleichungen bedeutet  $e$  die Ladung und  $\mu$  die Masse des Elektrons.  $\mathfrak{E}^{(0)}$  ist die auf das Elektron wirkende und dasselbe bewegende elektrische Feldstärke, die gemäß (11) durch

$$\mathfrak{E}^{(0)'} = \mathfrak{E}^{(0)} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}^{(0)}$$

gegeben ist; wird die Bewegung des Elektrons durch eine auffallende, rein periodische Lichtwelle von der Frequenz  $\omega$  hervorgerufen, so bedeutet in der letzten Gleichung  $\mathfrak{E}^{(0)}$  die elektrische Feldstärke der Lichtwelle am Orte des Elektrons und  $\mathfrak{P}^{(0)}$  das durch  $\mathfrak{E}^{(0)}$  erzeugte periodische elektrische Moment der Volumeneinheit des Körpers.  $f_{11}, f_{12}, \dots, f_{33}$  sind die Komponenten des symmetrischen quasielastischen Krafttensors, d. h. die Komponenten der Kraft, welche das Elektron an seine Gleichgewichtslage bindet, sind

$$f_{11}\alpha + f_{12}\beta + f_{13}\gamma; f_{21}\alpha + f_{22}\beta + f_{23}\gamma, f_{31}\alpha + f_{32}\beta + f_{33}\gamma; (f_{hl} = f_{lh}; h, l = 1, 2, 3)$$

$a_{12}, a_{13}, \dots, a_{33}$  sind die Komponenten des (symmetrischen) Dämpfungstensors, d. h. die Komponenten der Kraft, welche die Bewegung des Elektrons dämpft und dadurch die Absorption bedingt, sind

$$a_{11}\dot{\alpha} + a_{12}\dot{\beta} + a_{13}\dot{\gamma}, a_{21}\dot{\alpha} + a_{22}\dot{\beta} + a_{23}\dot{\gamma}, a_{31}\dot{\alpha} + a_{32}\dot{\beta} + a_{33}\dot{\gamma}. (a_{hl} = a_{lh}; h, l = 1, 2, 3)$$

Bei einer ebenen rein periodischen Lichtwelle von der Wellenlänge  $\lambda_0$  (im Vakuum) sind bekanntlich beide Vektoren  $\mathfrak{E}^{(0)}$  und  $\mathfrak{P}^{(0)}$  dem Ausdruck

$$e^{i \frac{2\pi c}{\lambda} \left( t - \frac{n(\hat{s} \cdot \mathbf{r})}{c} \right)}$$

proportional, in welchem  $t$  die Zeit,  $n$  den Brechungsindex des Körpers,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $\hat{s}$  den die Wellennormalenrichtung definierenden Einheitsvektor und  $\mathbf{r}$  den Vektor bedeutet, der vom Koordinatenanfangspunkt zur Ruhelage des Elektrons gezogen ist. Aus den obigen Bewegungsgleichungen folgt, daß auch die Verrückungskomponenten  $\alpha, \beta, \gamma$  des Elektrons diesem Exponentialausdruck proportional sind; wir können daher jene Gleichungen auf die Form bringen

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v}_{11}\alpha + \mathbf{v}_{12}\beta + \mathbf{v}_{13}\gamma &= e \mathfrak{E}_x^{(0)'}, \\ \mathbf{v}_{21}\alpha + \mathbf{v}_{22}\beta + \mathbf{v}_{23}\gamma &= e \mathfrak{E}_y^{(0)'}, \\ \mathbf{v}_{31}\alpha + \mathbf{v}_{32}\beta + \mathbf{v}_{33}\gamma &= e \mathfrak{E}_z^{(0)'} \end{aligned} \right\} (\mathbf{v}_{hl} = \mathbf{v}_{lh}; h, l = 1, 2, 3) \quad (16)$$

d. h.  $\mathfrak{E}^{(0)}$  ist eine homogene lineare symmetrische Vektorfunktion der Verrückungskomponenten  $\alpha, \beta, \gamma$ , deren Koeffizienten durch die komplexen Größen

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v}_{hh} &= f_{hh} + i \frac{2\pi c}{\lambda_0} a_{hh} - \mu \left( \frac{2\pi c}{\lambda_0} \right)^2 & (h = 1, 2, 3) \\ \mathbf{v}_{hl} &= f_{hl} + i \frac{2\pi c}{\lambda_0} a_{hl} & (h, l = 1, 2, 3; h \neq l) \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

gegeben sind und die Komponenten eines komplexen, symmetrischen Tensors bilden.

Sind  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$  und  $\mathbf{v}_3$  die Hauptwerte dieses komplexen Tensors, so hat man für seine auf die Symmetrieachsen  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  des Moleküls bezogenen Komponenten

$$\mathbf{v}_{11} = \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_{22} = \mathbf{v}_2, \quad \mathbf{v}_{33} = \mathbf{v}_3, \quad \mathbf{v}_{23} = \mathbf{v}_{31} = \mathbf{v}_{12} = 0.$$

Löst man die Gleichungen (16) nach den Verrückungskomponenten  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$  auf, so erhält man die Verrückung als homogene, lineare, symmetrische Vektorfunktion der elektrischen Feldstärke  $\mathfrak{E}^{(0)'}$ , und zwar

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= e(\mathbf{w}_{11}\mathfrak{E}_x^{(0)'} + \mathbf{w}_{12}\mathfrak{E}_y^{(0)'} + \mathbf{w}_{13}\mathfrak{E}_z^{(0)'}), \\ \beta &= e(\mathbf{w}_{21}\mathfrak{E}_x^{(0)'} + \mathbf{w}_{22}\mathfrak{E}_y^{(0)'} + \mathbf{w}_{23}\mathfrak{E}_z^{(0)'}), \\ \gamma &= e(\mathbf{w}_{31}\mathfrak{E}_x^{(0)'} + \mathbf{w}_{32}\mathfrak{E}_y^{(0)'} + \mathbf{w}_{33}\mathfrak{E}_z^{(0)'}). \end{aligned} \right\} (\mathbf{w}_{hl} = \mathbf{w}_{lh}; h, l = 1, 2, 3) \quad (18)$$

Die Koeffizienten  $\mathbf{w}_{11}$ ,  $\mathbf{w}_{12}$ ,  $\dots$ ,  $\mathbf{w}_{33}$  dieser linearen Vektorfunktion sind wieder die Komponenten eines komplexen, symmetrischen Tensors, die mit den durch (17) gegebenen Tensorkomponenten in einfacher Weise zusammenhängen. Seine Hauptwerte  $\mathbf{w}_1$ ,  $\mathbf{w}_2$ , und  $\mathbf{w}_3$  ergeben sich durch Transformation der Gleichungen (18) auf die Symmetrieachsen  $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$  des Moleküls; man erhält dann

$$\mathbf{w}_{11} = \mathbf{w}_1 = \frac{1}{\mathbf{v}_1}, \quad \mathbf{w}_{22} = \mathbf{w}_2 = \frac{1}{\mathbf{v}_2}, \quad \mathbf{w}_{33} = \mathbf{w}_3 = \frac{1}{\mathbf{v}_3}, \quad \mathbf{w}_{23} = \mathbf{w}_{31} = \mathbf{w}_{12} = 0. \quad (19)$$

Diesen Tensor bezeichnen wir im folgenden kurz als den optischen Tensor des Moleküls; durch ihn wird die optische Anisotropie des Moleküls bestimmt.

Für die folgenden Betrachtungen haben wir das elektrische Moment der Volumeinheit  $\mathfrak{P}^{(0)}$ , das durch das elektrische Feld der auffallenden Lichtwelle in dem Körper erregt wird, durch die Komponenten  $\mathbf{w}_{11}$ ,  $\mathbf{w}_{12}$ ,  $\dots$ ,  $\mathbf{w}_{33}$  des optischen Tensors auszudrücken. Nun besitzt  $\mathfrak{P}^{(0)}$  offenbar die Komponenten

$$\mathfrak{P}_x^{(0)} = \sum e\alpha, \quad \mathfrak{P}_y^{(0)} = \sum e\beta, \quad \mathfrak{P}_z^{(0)} = \sum e\gamma, \quad (20)$$

wobei die Summierungen über sämtliche Elektronen in der Volumeinheit zu erstrecken sind.

Ist nur eine Elektronengattung vorhanden, so folgt aus den Gleichungen (18) und (20) für diese Komponenten

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{P}_x^{(0)} &= \mathfrak{G}_x^{(0)'} \sum e^2 \mathbf{w}_{11} + \mathfrak{G}_y^{(0)'} \sum e^2 \mathbf{w}_{12} + \mathfrak{G}_z^{(0)'} \sum e^2 \mathbf{w}_{13}, \\ \mathfrak{P}_y^{(0)} &= \mathfrak{G}_x^{(0)'} \sum e^2 \mathbf{w}_{21} + \mathfrak{G}_y^{(0)'} \sum e^2 \mathbf{w}_{22} + \mathfrak{G}_z^{(0)'} \sum e^2 \mathbf{w}_{23}, \\ \mathfrak{P}_z^{(0)} &= \mathfrak{G}_x^{(0)'} \sum e^2 \mathbf{w}_{31} + \mathfrak{G}_y^{(0)'} \sum e^2 \mathbf{w}_{32} + \mathfrak{G}_z^{(0)'} \sum e^2 \mathbf{w}_{33}, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

wobei sich die Summen auf sämtliche in der Volumeinheit befindliche Elektronen dieser Gattung beziehen.

Existieren mehrere Elektronengattungen, so ist noch eine zweite Summierung über diese auszuführen; in diesem Falle treten für die Komponenten von  $\mathfrak{P}^{(0)}$  an Stelle von (20) die Gleichungen

$$\mathfrak{P}_x^{(0)} = \sum \sum e\alpha, \quad \mathfrak{P}_y^{(0)} = \sum \sum e\beta, \quad \mathfrak{P}_z^{(0)} = \sum \sum e\gamma,$$

wobei sich die zweite Summierung auf sämtliche Elektronengattungen bezieht. In entsprechender Weise ist auch bei den Gleichungen (21) eine zweite Summierung vorzunehmen.

Wir beschränken uns im folgenden der Einfachheit halber auf den Fall nur einer Elektronengattung, da der Übergang zu mehreren Elektronengattungen unschwer zu vollziehen ist und setzen dementsprechend die Zahl der in der Volumeinheit befindlichen Elektronen gleich der Zahl der in der Volumeinheit befindlichen Moleküle. Wir bemerken noch, daß für den Fall nur einer Elektronengattung das rhombisch-symmetrische Molekül drei Eigenwellenlängen besitzt; sind  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  die Hauptwerte des quasielastischen Krafttensors, so sind diese drei Eigenwellenlängen

$$2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{f_1}}, \quad 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{f_2}}, \quad 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{f_3}},$$

wobei  $\mu$  wieder die Masse des Elektrons ist.

c) Bestimmung der optischen Wirkung des äußeren elektrischen Feldes. Zur Gewinnung der Erscheinungen des elektrooptischen Kerreffektes denken wir uns jetzt ein äußeres homogenes elektrisches Feld von der Stärke  $\mathfrak{E}$  erzeugt, welches wir wieder [wie unter a)] parallel zur  $x$ -Achse unseres raumfesten Koordinatensystems legen.

Aus Symmetriegründen müssen dann im Zustande des statistischen Wärmeleichgewichtes sämtliche Moleküle in ihrer Gesamtheit einen rotationssymmetrischen Körper bilden<sup>1)</sup>, dessen Rotationsachse die Richtung des äußeren elektrischen Feldes ist. Dies hat zur Folge, daß die in den Gleichungen (21) auftretenden Summen den Bedingungen

$$\left. \begin{aligned} \sum e^2 \mathbf{w}_{22} &= \sum e^2 \mathbf{w}_{33}, \\ \sum e^2 \mathbf{w}_{23} &= \sum e^2 \mathbf{w}_{31} = \sum e^2 \mathbf{w}_{12} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

genügen müssen; man erhält demnach aus (21) die Gleichungen

$$\mathfrak{P}_x^{(0)} = \mathfrak{G}_x^{(0')} \sum e^2 \mathbf{w}_{11}, \quad \mathfrak{P}_y^{(0')} = \mathfrak{G}_y^{(0')} \sum e^2 \mathbf{w}_{22}, \quad \mathfrak{P}_z^{(0')} = \mathfrak{G}_z^{(0')} \sum e^2 \mathbf{w}_{33}, \quad (23)$$

welche den Ausgangspunkt zur Ermittlung der Gesetze der Lichtausbreitung im Innern des im elektrischen Felde befindlichen Körpers bilden.

Wir bezeichnen nun den komplexen Brechungsindex für eine linear polarisierte Lichtwelle, deren Wellennormalenrichtung parallel zur  $z$ -Achse liegt, mit  $\mathbf{n}_1$  oder  $\mathbf{n}_2$ , je nachdem die elektrische Feldstärke  $\mathfrak{G}^{(0)}$  der Welle parallel zur  $x$ -Achse oder  $y$ -Achse liegt; mit  $\mathbf{n}_3$  bezeichnen wir den Brechungsindex einer Welle, deren Wellennormalenrichtung parallel zur  $x$ -Achse oder  $y$ -Achse liegt und deren elektrische Feldstärke parallel zur  $z$ -Achse gerichtet ist. Bei einem isotropen Körper ist außerhalb des elektrischen Feldes natürlich

$$\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2 = \mathbf{n}_3.$$

Die Elektronentheorie der Dispersion<sup>2)</sup> liefert nun bekanntlich für diese Brechungsindizes die Beziehungen

$$\frac{\mathbf{n}_1^2 - 1}{\mathbf{n}_1^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\mathfrak{P}_x}{\mathfrak{G}_x^{(0)'}} , \quad \frac{\mathbf{n}_2^2 - 1}{\mathbf{n}_2^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\mathfrak{P}_y}{\mathfrak{G}_y^{(0)'}} , \quad \frac{\mathbf{n}_3^2 - 1}{\mathbf{n}_3^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\mathfrak{P}_z}{\mathfrak{G}_z^{(0)'}} ;$$

unter Heranziehung von (23) ergibt sich somit im elektrischen Felde folgender Zusammenhang zwischen den komplexen Brechungsindizes und den Komponenten des optischen Tensors:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\mathbf{n}_1^2 - 1}{\mathbf{n}_1^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \sum e^2 \mathbf{w}_{11} = \mathbf{m}_1, & \frac{\mathbf{n}_2^2 - 1}{\mathbf{n}_2^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \sum e^2 \mathbf{w}_{22} = \mathbf{m}_2, \\ \frac{\mathbf{n}_3^2 - 1}{\mathbf{n}_3^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \sum e^2 \mathbf{w}_{33} = \mathbf{m}_3. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die komplexen Größen  $\mathbf{m}_1$ ,  $\mathbf{m}_2$  und  $\mathbf{m}_3$  bedeuten hierin Abkürzungen, die zur Vereinfachung der folgenden Berechnungen eingeführt sind.

Mit Hilfe von (22) folgt nun aus (24)

$$\mathbf{n}_2 = \mathbf{n}_3;$$

da ferner  $\sum e^2 \mathbf{w}_{11}$  von  $\sum e^2 \mathbf{w}_{22}$  verschieden ist, so ergibt sich, daß der komplexe Brechungsindex  $\mathbf{n}_1$  für eine senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes  $\mathfrak{G}$  fortschreitende und parallel zu  $\mathfrak{G}$  schwingende Welle verschieden ist von dem komplexen Brechungsindex  $\mathbf{n}_2$  einer Welle, welche senkrecht zu  $\mathfrak{G}$  fortschreitet und auch senkrecht zu  $\mathfrak{G}$  schwingt.

Der ursprünglich isotrope Körper ist somit, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen über den elektrooptischen Kerreffekt (vgl. Ziff. 2a),

<sup>1)</sup> Die statistische Verteilung der Moleküle im elektrischen Felde ist auf einem speziellen Kegel um die Feldrichtung als Achse dieselbe wie außerhalb des elektrischen Feldes; der Öffnungswinkel dieses Kegels beträgt  $54^\circ 44' 7''$ . Vgl. A. PONTREMOLI, Lincei Rend. (6) Bd. 2, S. 328 u. 416. 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. das Kapitel über Absorption und Dispersion in Bd. XX ds. Handb.

durch das äußere elektrische Feld  $\mathcal{E}$  doppelbrechend geworden und verhält sich wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  liegt und dessen komplexe Hauptbrechungsindizes

$$\mathbf{n}_p = \mathbf{n}_1, \quad \mathbf{n}_s = \mathbf{n}_2 = \mathbf{n}_3 \quad (25)$$

sind; hierbei bezieht sich wieder (vgl. Ziff. 2a) der Index  $p$  auf eine parallel und der Index  $s$  auf eine senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  schwingende Welle (mit senkrecht zu  $\mathcal{E}$  liegender Wellennormalenrichtung).

Unser nächster Schritt zur Ermittlung der Gesetze des elektrooptischen Kerreffektes ist, die komplexen Größen  $\mathbf{m}_1$ ,  $\mathbf{m}_2$  und  $\mathbf{m}_3$  mit Hilfe der Verteilungsformel (15) zu berechnen. Berücksichtigt man, daß aus Symmetriegründen eine Drehung des raumfesten Koordinatensystems  $xyz$  um die Richtung der mit der Richtung des äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  zusammenfallenden  $x$ -Achse keinen Einfluß haben kann, so erhält man

$$\sum e^2 \mathbf{w}_{hh} = e^2 \int_{\psi=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \mathbf{w}_{hh} dN, \quad (h = 1, 2)$$

wobei für  $dN$  der durch (15) gegebene Ausdruck zu setzen ist, so daß sich

$$\begin{aligned} \sum e^2 \mathbf{w}_{hh} = \frac{Ne^2}{4\pi} \int_{\psi=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \mathbf{w}_{hh} & \left[ 1 + \frac{b^{12}}{2k\vartheta} \left\{ \rho_x \left( \cos^2 \psi - \frac{1}{3} \right) + \rho_y \left( \cos^2 \varphi \sin^2 \psi - \frac{1}{3} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \rho_z \left( \sin^2 \varphi \sin^2 \psi - \frac{1}{3} \right) \right\} \right] \sin \psi d\psi d\varphi \end{aligned}$$

ergibt.

Zur Vereinfachung der Betrachtungen machen wir die in Wirklichkeit nicht streng zutreffende Annahme<sup>1)</sup>, daß die Anzahl  $N$  der Moleküle in der Volumeneinheit innerhalb und außerhalb des äußeren elektrischen Feldes denselben Wert hat. Wir vernachlässigen somit die durch das äußere elektrische Feld bedingte Elektrostriktion und die durch diese hervorgerufene Volumenveränderung des Körpers; dann ergibt die Durchführung der Rechnung

$$\mathbf{m}_p = \mathbf{m}_1 = \mathbf{m} + \mathbf{q}, \quad \mathbf{m}_s = \mathbf{m}_2 = \mathbf{m}_3 = \mathbf{m} - \frac{1}{2} \mathbf{q}, \quad (26)$$

wobei zur Abkürzung

$$\mathbf{m} = \frac{\mathbf{n}^2 - 1}{\mathbf{n}^2 + 1} = \frac{4\pi}{9} Ne^2 (\mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_3),$$

unter  $\mathbf{m}_p$  und  $\mathbf{m}_s$  zwei neue Abkürzungen und unter  $\mathbf{n}$  den komplexen Brechungsindex des isotropen Mediums (außerhalb des äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$ ) verstanden. Das in den Gleichungen (26) auftretende Glied  $\mathbf{q}$  stellt die optische Wirkung des äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  dar; für dieses Glied ergibt sich

$$\mathbf{q} = \frac{4\pi}{135} \cdot \frac{Ne^2 \mathcal{E}'^2}{k\vartheta} \{ (\mathbf{w}_2 - \mathbf{w}_3) (\rho_y - \rho_z) + (\mathbf{w}_3 - \mathbf{w}_1) (\rho_z - \rho_x) + (\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2) (\rho_x - \rho_y) \}, \quad (27)$$

wobei  $\mathcal{E}'$  durch (11) bestimmt wird.

Die Größe  $\mathbf{q}$  und damit auch der elektrooptische Kerreffekt verschwindet, wenn entweder

$$\rho_x = \rho_y = \rho_z$$

oder

$$\mathbf{w}_1 = \mathbf{w}_2 = \mathbf{w}_3$$

ist, d. h. bei einem Körper mit dielektrisch und optisch isotropen Molekülen würde keine Doppelbrechung im elektrischen Felde auftreten können.

<sup>1)</sup> Vgl. Ziff. 8a.

Bei dem speziellen von LANGEVIN behandelten Falle, in welchem das Molekül Rotationssymmetrie um seine  $\bar{x}$ -Achse besitzt, wird

$$\dot{p}_{\bar{y}} = \dot{p}_{\bar{z}}$$

und

$$\mathbf{w}_2 = \mathbf{w}_3;$$

in diesem Falle geht der letzte Ausdruck über in

$$q = \frac{8\pi}{135} \frac{Ne^2 \mathcal{E}'^2}{k\theta} (\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2) (\dot{p}_{\bar{x}} - \dot{p}_{\bar{y}}).$$

Bei dem unter b erwähnten allgemeinen Fall mehrerer Elektronengattungen ist in Gleichung (27) noch die Summierung über alle Arten von  $Ne^2$  auszuführen.

d) Gesetze des elektrooptischen Kerreffektes. Die Gleichungen (26) liefern zusammen mit (27) die Veränderungen der Gesetze der Lichtausbreitung, die im Inneren einer isotropen Flüssigkeit auftreten, falls dieselbe in ein äußeres elektrisches Feld gebracht wird.

$\alpha$ ) Allgemeine Gesetzmäßigkeit des elektrooptischen Kerreffektes. Da die Wirkung des äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  erfahrungsgemäß stets klein bleibt, so folgt aus den Gleichungen (26) mit Rücksicht auf die Beziehungen (24) und (25) in erster Annäherung

$$\frac{6\mathbf{n}(\mathbf{n}_p - \mathbf{n})}{(\mathbf{n}^2 + 2)^2} = \mathbf{q}, \quad \frac{6\mathbf{n}(\mathbf{n}_s - \mathbf{n})}{(\mathbf{n}^2 + 2)^2} = -\frac{1}{2}\mathbf{q};$$

hieraus ergibt sich durch Differenzbildung

$$\frac{\mathbf{n}(\mathbf{n}_p - \mathbf{n}_s)}{(\mathbf{n}^2 + 2)^2} = \frac{1}{4}\mathbf{q} \quad (28)$$

und durch Division

$$\frac{\mathbf{n}_p - \mathbf{n}}{\mathbf{n}_s - \mathbf{n}} = -2. \quad (29)$$

Gleichung (28) gibt das Gesetz für die Differenz  $\mathbf{n}_p - \mathbf{n}_s$  der komplexen Brechungsindizes, welches zu dem Gesetz des elektrooptischen Kerreffektes führt; Gleichung (29) liefert das Verhältnis der durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen Änderungen, welche der komplexe Brechungsindex der Flüssigkeit erleidet, falls die senkrecht zur Feldrichtung fortschreitende, linear polarisierte Welle einmal parallel und das andere Mal senkrecht zur Feldrichtung schwingt.

Die Gesetzmäßigkeiten der durch das äußere elektrische Feld  $\mathcal{E}$  hervorgerufenen Doppelbrechung erhält man aus (28) und (29) in reeller Form durch Trennung der reellen und imaginären Teile. Hierbei hat man zu berücksichtigen, daß

$$\mathbf{n} = n(1 - i\kappa), \quad \mathbf{n}_p = n_p(1 - i\kappa_p), \quad \mathbf{n}_s = n_s(1 - i\kappa_s)$$

ist, wobei  $n$  den gewöhnlichen reellen Brechungs- und  $\kappa$  den Absorptionsindex der isotropen Flüssigkeit (außerhalb des äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$ ) bedeutet.  $n_p$  und  $\kappa_p$  sind Brechungs- und Absorptionsindex der durch  $\mathcal{E}$  doppelbrechend gemachten Flüssigkeit für eine linear polarisierte, senkrecht zu  $\mathcal{E}$  fortschreitende und parallel zu  $\mathcal{E}$  schwingende linear polarisierte Welle; analog sind  $n_s$  und  $\kappa_s$  Brechungs- und Absorptionsindex für eine senkrecht zu  $\mathcal{E}$  fortschreitende und senkrecht zu  $\mathcal{E}$  schwingende, linear polarisierte Welle.

$\beta$ ) Gesetz des elektrooptischen Kerreffektes und des Dichroismus im elektrischen Felde. Ist nun die Absorption so gering, daß jedes Quadrat der drei Absorptionsindizes  $\kappa$ ,  $\kappa_p$  und  $\kappa_s$  gegen 1 vernachlässigt werden kann, so folgen aus (28) die Beziehungen

$$\frac{n(n_p - n_s)}{(\mathbf{n}^2 + 2)^2} = \frac{1}{4}q', \quad (30)$$

$$\frac{n_p^2 \kappa_p}{(\mathbf{n}_p^2 + 2)^2} - \frac{n_s^2 \kappa_s}{(\mathbf{n}_s^2 + 2)^2} = -\frac{1}{4}q'', \quad (31)$$

wobei

$$\mathbf{q} = q' + iq''$$

gesetzt ist und somit  $q'$  den reellen und  $iq''$  den imaginären Teil der durch (27) bestimmten Wirkung  $\mathbf{q}$  des äußeren elektrischen Feldes bedeutet; wie aus den Gleichungen (27), (17) und (19) folgt, hängt sowohl  $q'$  als auch  $q''$  von der Frequenz  $\omega$  der durch die Flüssigkeit gehenden Lichtwelle ab.

Gleichung (30) liefert für  $n_p - n_s$  eine Beziehung, welche das Gesetz der durch das äußere elektrische Feld erregten Doppelbrechung darstellt (vgl. Ziff. 10).

Gleichung (31) sagt aus, daß bei der in das elektrische Feld gebrachten ursprünglich isotropen Flüssigkeit  $n_p \kappa_p$  von  $n_s \kappa_s$  verschieden ist, d. h. daß durch das äußere elektrische Feld im Absorptionsgebiet ein Dichroismus in der betreffenden Flüssigkeit hervorgerufen wird (vgl. Ziff. 17).

$\gamma$ ) Gesetz für das Verhältnis der absoluten Änderungen des Brechungsindex und des Absorptionskoeffizienten. Zwei weitere Gesetzmäßigkeiten ergeben sich durch Trennung des Reellen vom Imaginären aus Gleichung (29), und zwar folgen die beiden Beziehungen

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2 \quad (32)$$

und

$$\frac{n_p \kappa_p - n \kappa}{n_s \kappa_s - n \kappa} = -2. \quad (33)$$

Gleichung (32) gibt ein Gesetz für das Verhältnis der durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen Änderungen des Brechungsindex  $n$  der ursprünglich isotropen Flüssigkeit, die eintreten, wenn die senkrecht zur Feldrichtung fortschreitende linear polarisierte Welle einmal parallel und das andere Mal senkrecht zur Feldrichtung schwingt (vgl. Ziff. 16).

Gleichung (33) liefert eine analoge Beziehung für den Absorptionskoeffizienten  $n\kappa$  (vgl. Ziff. 17).

e) Fall verschwindender Absorption. Von besonderer Wichtigkeit ist der Fall verschwindender Absorption, da bisher der elektrooptische Kerreffekt ausschließlich in solchen Spektralbereichen untersucht wurde, in welchen die betreffenden Körper nicht merklich absorbieren.

Bei verschwindender Absorption verschwinden die Komponenten des unter b besprochenen Dämpfungstensors, d. h. es wird

$$a_{hl} = 0. \quad (h, l = 1, 2, 3)$$

Die durch (17) gegebenen Tensorkomponenten  $v_{hl}$  werden somit gleichfalls sämtlich reell; wir bezeichnen sie jetzt mit  $v_{hl}$  und erhalten für sie aus (17)

$$\left. \begin{aligned} v_{hh} &= f_{hh} - \mu \left( \frac{2\pi c}{\lambda_0} \right)^2. & (h = 1, 2, 3) \\ v_{hl} &= f_{hl}. & (h, l = 1, 2, 3; h \neq l) \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Infolgedessen werden nach (29) auch die Komponenten des optischen Tensors reell, dessen Hauptwerte wir jetzt mit  $w_i$  bezeichnen. Die Fläche dieses reellen optischen Tensors, die wir im folgenden kurz optische Tensorfläche nennen, ist eine zentrische Fläche zweiten Grades, deren Hauptachsen die Symmetrieachsen  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$  des Moleküls sind; das Verhältnis der Achsen dieser Fläche, welches offenbar von der Wellenlänge  $\lambda_0$  des Lichtes abhängt, liefert ein Maß für die optische Anisotropie des Moleküls.

Mit dem optischen Tensor wird natürlich auch der Ausdruck für  $m$  reell, den wir jetzt mit  $m$  bezeichnen und der den Wert

$$m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{9} N e^2 (w_1 + w_2 + w_3) \quad (35)$$

annimmt. Ebenso wird die durch (27) gegebene Wirkung des äußeren elektrischen Feldes reell; setzen wir wieder

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}' + i\mathbf{q}'',$$

wobei  $\mathbf{q}'$  den reellen und  $i\mathbf{q}''$  den imaginären Teil von  $\mathbf{q}$  bedeutet, so wird man demnach bei verschwindender Absorption aus (29) die Gleichungen

$$\mathbf{q}' = \frac{4\pi}{135} \cdot \frac{N e^2 \mathcal{G}'^2}{\hbar \vartheta} \{ (w_2 - w_3)(p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}}) \} \quad (36)$$

und  
erhalten.  
$$\mathbf{q}'' = 0$$

Für die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufene Doppelbrechung bekommen wir daher bei verschwindender Absorption aus (30) und (36) die Beziehung

$$\frac{n(n_p - n_s)}{(n^2 + 2)^2} = \frac{\pi}{135} \cdot \frac{N e^2 \mathcal{G}'^2}{\hbar \vartheta} \left\{ \begin{aligned} & (w_2 - w_3)(p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) \\ & + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}}) \end{aligned} \right\}, \quad (37)$$

welche uns das Gesetz des elektrooptischen Kerreffektes bei nichtabsorbierenden Flüssigkeiten und Gasen liefert.

Für das Verhältnis der durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen Änderungen des Brechungsindex gilt nach (32) auch bei nichtabsorbierenden Flüssigkeiten und Gasen

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2.$$

Das Gesetz (31) des durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen Dichroismus sowie das durch (32) angegebene Verhältnis der Änderungen des Absorptionskoeffizienten entfallen natürlich bei einem nichtabsorbierenden Körper.

**9. Erweiterungen der molekularen Orientierungstheorie.** Den Betrachtungen der Ziff. 8 liegt die Vorstellung zugrunde, daß jedes Molekül des betreffenden Körpers zwar im elektrischen Felde ein elektrisches Moment erzwungen bekommt, daß es aber außerhalb des Feldes kein permanentes elektrisches Moment besitzt. Nun gibt es aber zweifellos auch Substanzen, deren Moleküle fertige elektrische Momente — oder, wie man auch sagt, Dipole — besitzen, die somit auch dann vorhanden sind, wenn sich der betreffende Körper außerhalb eines äußeren elektrischen Feldes befindet; diese Annahme ist zuerst von DEBYE<sup>1)</sup> bei der theoretischen Behandlung der dielektrischen Eigenschaften von Körpern mit hoher Dielektrizitätskonstante gemacht worden. Derartige Substanzen mit Dipolmolekülen bezeichnen wir im folgenden kurz als Dipolsubstanzen; bei Dipolsubstanzen nimmt nun das aus der molekularen Orientierungstheorie gefolgerte Gesetz der elektrischen Doppelbrechung eine von der Beziehung (37) abweichende Form an.

Befindet sich eine Dipolsubstanz außerhalb des elektrischen Feldes, so machen sich die elektrischen Momente der Dipolmoleküle nach außen nicht bemerkbar, weil ihre Richtungen infolge der Wärmebewegung alle möglichen Lagen besitzen und die von ihnen erzeugten elektrischen Felder sich im Mittel kompensieren.

<sup>1)</sup> P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 13, S. 97. 1912; vgl. hierüber das Kapitel über Größe und Bau der Moleküle in Bd. XXII ds. Handb.

Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes erfahren aber die Moleküle und damit auch die Dipole eine durch die Wärmebewegung behinderte teilweise Ausrichtung, die auch dann eintreten würde, wenn die anisotrope Polarisierbarkeit der Moleküle (vgl. Ziff. 7 b) vernachlässigt werden könnte.

Im allgemeinen werden bei einer in das äußere elektrische Feld gebrachten Dipolsubstanz an der durch dieses Feld hervorgerufenen Orientierung sowohl die festen elektrischen Momente der Dipole als auch die durch das äußere elektrische Feld erzwungenen elektrischen Momente der Moleküle beteiligt sein.

Die Behandlung des elektrooptischen Kerreffektes bei Flüssigkeiten und Gasen mit Dipolmolekülen ist vom Standpunkte der molekularen Orientierungstheorie zuerst von BORN<sup>1)</sup> durchgeführt worden, der hierzu durch das Studium der optischen Eigenschaften des mesomorphen Aggregatzustandes [sog. anisotroper Flüssigkeiten oder flüssiger Kristalle<sup>2)</sup>] geführt wurde; wir geben hier nur die Resultate der Theorie ohne Durchführung der Rechnung wieder<sup>3)</sup>.

Der Gang der Betrachtungen ist analog wie der in Ziff. 8 angegebene, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß bei einem Dipolmolekül mit dem permanenten elektrischen Moment  $p^{(0)}$  die potentielle Energie  $u$  in einem äußeren elektrischen Felde an Stelle von (10) den Ausdruck

$$u = -\frac{1}{2} \left( p_x^{(0)} \mathcal{E}'_x + p_y^{(0)} \mathcal{E}'_y + p_z^{(0)} \mathcal{E}'_z \right) - \frac{1}{2} \left( p_x \mathcal{E}'_x + p_y \mathcal{E}'_y + p_z \mathcal{E}'_z \right)$$

besitzt; dieser hat zur Folge, daß im Falle verschwindender Absorption, auf den wir unsere Betrachtungen beschränken<sup>4)</sup>, die optische Wirkung des äußeren elektrischen Feldes nicht mehr durch die Beziehung (36) gegeben wird, sondern durch einen komplizierteren Ausdruck, in den das elektrische Moment der Dipole  $p^{(0)}$  eingeht und der die Form

$$q' = \frac{4\pi N e^2 \mathcal{E}'^2}{135 k \vartheta} \left\{ [(w_2 - w_3)(p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}})] \right. \\ \left. + \frac{1}{k \vartheta} [(w_2 - w_3)(p_{\bar{y}}^{(0)2} - p_{\bar{z}}^{(0)2}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}}^{(0)2} - p_{\bar{x}}^{(0)2}) + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}}^{(0)2} - p_{\bar{y}}^{(0)2})] \right\}$$

besitzt.

Dementsprechend wird bei einer Dipolsubstanz mit verschwindender Absorption die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufene Doppelbrechung nicht mehr durch Gleichung (37), sondern durch den Ausdruck

$$\frac{n(n_p - n_s)}{(n^2 + 2)^2} = \frac{\pi N e^2 \mathcal{E}'^2}{135 k \vartheta} \left\{ [(w_2 - w_3)(p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}})] \right. \\ \left. + \frac{1}{k \vartheta} [(w_2 - w_3)(p_{\bar{y}}^{(0)2} - p_{\bar{z}}^{(0)2}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}}^{(0)2} - p_{\bar{x}}^{(0)2}) + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}}^{(0)2} - p_{\bar{y}}^{(0)2})] \right\} \quad (38)$$

bestimmt, der uns das Gesetz des elektrooptischen Kerreffektes für eine derartige Substanz liefert.

Dagegen zeigt die Durchrechnung, daß die durch (32) ausgedrückte Beziehung

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2$$

<sup>1)</sup> M. BORN, Berl. Ber. 1916, S. 647; Ann. d. Phys. Bd. 55, S. 215. 1918.

<sup>2)</sup> Über den mesomorphen Aggregatzustand vgl. das Kapitel Kristalloptik (Kap. 11, Ziff. 7) in Bd. XX ds. Handb.

<sup>3)</sup> Über die Einzelheiten der Durchführung vgl. P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 754 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. v. E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923).

<sup>4)</sup> Der Fall absorbierender Dipolsubstanzen ist noch nicht behandelt; sämtliche bisherigen Beobachtungen über den elektrooptischen Kerreffekt beziehen sich übrigens auf das Gebiet verschwindend kleiner Absorption, so daß dieser Fall zunächst allein von Interesse ist.



für das Verhältnis der durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen Änderungen des Brechungsindex  $n$  auch beim Vorhandensein von Dipolmolekülen erhalten bleibt; hierbei ist wieder vorausgesetzt, daß die Elektrostriktion vernachlässigt werden darf<sup>1)</sup> und somit die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit dieselbe bleibt, einerlei ob sich der Körper innerhalb oder außerhalb des äußeren elektrischen Feldes befindet.

Gleichung (38) ist unter der Annahme hergeleitet, daß jedes Molekül der Dipolsubstanz vollständig frei ist und von den Dipolen der benachbarten Moleküle nicht beeinflusst wird; in Wirklichkeit wird aber eine solche Beeinflussung zu erwarten sein. Der Versuch, die Gesetze des elektrooptischen Kerreffektes vom Standpunkte der molekularen Orientierungstheorie herzuleiten und dabei die mittlere Wirkung der umgebenden Dipole mit zu berücksichtigen, ist von GANS<sup>2)</sup> unternommen worden<sup>3)</sup>; doch wurden später über die Art des von ihm benutzten Ansatzes Einwände erhoben<sup>4)</sup>.

**10. Berechnung der KERRSchen Konstante.** a) Zusammenhang der KERRSchen Konstante mit anderen physikalischen Konstanten. Wir wollen jetzt die KERRSche Konstante (vgl. Ziff. 3 b) eines isotropen, nicht-absorbierenden flüssigen oder gasförmigen Körpers aus dem von der molekularen Orientierungstheorie gelieferten Gesetz des elektrooptischen Kerreffektes ermitteln; dabei wird von Gleichung (37) oder (38) auszugehen sein, je nachdem es sich um eine Substanz ohne Dipole oder um eine Dipolsubstanz handelt. Hierbei wird sich ein Zusammenhang zwischen der durch (3) gegebenen empirischen Definition der KERRSchen Konstante  $B$

$$B = \frac{n_p - n_s}{\lambda_0 \mathfrak{E}^2} \quad (39)$$

und anderen physikalischen Konstanten ergeben.

$\alpha$ ) Berechnung der KERRSchen Konstante bei Substanzen ohne Dipolmoleküle. Handelt es sich um eine Substanz, deren Moleküle keine permanenten Dipole besitzen, so ergibt sich aus (37) und (39) für die KERRSche Konstante der Ausdruck

$$B = \frac{\pi}{135} \cdot \frac{Ne^2(n^2 + 2)^2 \mathfrak{E}'^2}{n \lambda_0 \hbar \vartheta \mathfrak{E}^2} \left\{ (w_2 - w_3)(p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}}) \right\} \quad (40)$$

Aus diesem Ausdruck ist zunächst das Verhältnis  $\mathfrak{E}'^2/\mathfrak{E}^2$  zu eliminieren. Da nun bekanntlich für das durch das äußere elektrische Feld  $\mathfrak{E}$  erregte elektrische Moment der Volumeinheit  $\mathfrak{P}$  des Körpers die Beziehung gilt

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E},$$

in welcher  $\varepsilon$  die statische Dielektrizitätskonstante des Körpers bedeutet, so folgt aus (11)

$$\mathfrak{E}' = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathfrak{E}; \quad (41)$$

setzt man diesen Wert in (40) ein und beachtet, daß

$$NM = \delta \quad (42)$$

<sup>1)</sup> Vgl. Ziff. 8 c.

<sup>2)</sup> R. GANS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 64, S. 481. 1921; vgl. auch das Kapitel über Größe und Bau der Moleküle in Bd. XXII ds. Handb.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu auch Ziff. 14.

<sup>4)</sup> P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 623 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. v. E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923); vgl. hierzu R. GANS, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 168 (Fußnote). 1921.

die Dichte des Körpers ist, falls unter  $M$  die Masse eines Moleküls verstanden wird, so erhält man für die KERRSche Konstante einer isotropen, nicht-absorbierenden Flüssigkeit, deren Moleküle keine permanenten Dipole enthalten, den Ausdruck<sup>1)</sup>

$$B = \frac{\pi}{1215} \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 \delta}{n \lambda_0 \vartheta} \frac{e^2}{\hbar M} \left\{ (w_2 - w_3)(p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) \right. \\ \left. + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}}) \right\}. \quad (43)$$

Die Formel (43) verknüpft die KERRSche Konstante  $B$  der dipolfreien Substanz bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) mit der Dichte  $\delta$ , der absoluten Temperatur  $\vartheta$  und der statischen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  der Substanz sowie mit ihrem Brechungsindex  $n$  außerhalb des Feldes.

Man kann dem Ausdruck (43) auch eine andere Form geben, indem man die aus (35) folgende Gleichung

$$n^2 + 2 = \frac{9}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{e^2 (w_1 + w_2 + w_3)}$$

heranzieht und außerdem die Beziehung

$$\varepsilon + 2 = \frac{9}{4\pi N} \frac{\varepsilon - 1}{(p_{\bar{x}} + p_{\bar{y}} + p_{\bar{z}})}$$

benutzt; letztere folgt daraus, daß  $N(p_{\bar{x}} + p_{\bar{y}} + p_{\bar{z}})$  offenbar das durch das äußere elektrische Feld erzwungene elektrische Moment der Volumeinheit der Substanz ist und dieses durch

$$\frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi(\varepsilon + 2)}$$

gegeben wird. Man erhält daher für die KERRSche Konstante der dipolfreien Substanz aus (43) die weitere Beziehung

$$B = \frac{1}{240\pi} \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n \lambda_0 \vartheta} \cdot \frac{1}{N\hbar} \frac{(w_2 - w_3)(p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}})}{(w_1 + w_2 + w_3)(p_{\bar{x}} + p_{\bar{y}} + p_{\bar{z}})}.$$

$\beta$ ) Berechnung der KERRSchen Konstante bei Dipolsubstanzen. Die KERRSche Konstante einer isotropen, nichtabsorbierenden Dipolsubstanz gewinnt man durch eine ganz entsprechende Berechnung, indem man Gleichung (38) an Stelle von (37) zum Ausgang nimmt; es ergibt sich dann<sup>2)</sup>

$$B = \frac{\pi}{1215} \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 \delta}{n \lambda_0 \vartheta} \frac{e^2}{\hbar M} \left\{ (w_2 - w_3)(p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) \right. \\ \left. + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}}) \right\} \\ \left. + \frac{1}{\hbar \vartheta} \left\{ (w_2 - w_3)(p_{\bar{y}}^{(0)2} - p_{\bar{z}}^{(0)2}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}}^{(0)2} - p_{\bar{x}}^{(0)2}) + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}}^{(0)2} - p_{\bar{y}}^{(0)2}) \right\} \right\}. \quad (44)$$

Die Formel (44) verbindet die KERRSche Konstante  $B$  einer Dipolsubstanz bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) mit der Dichte  $\delta$ , der absoluten Temperatur  $\vartheta$ , der statischen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  und dem (außerhalb des elektrischen Feldes gemessenen) Brechungsindex  $n$  der Substanz.

<sup>1)</sup> P. LANGEVIN, Le Radium Bd. 7, S. 256. 1910; A. ENDERLE, Über die Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten, S. 42. Dissert. Freiburg 1912; W. VOIGT, Elektrooptik, S. 338 (in L. GRAETZ, Handb. d. Elektrizität und des Magnetismus, Bd. I. Leipzig 1918).

<sup>2)</sup> M. BORN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 55, S. 220. 1918; P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 768 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. v. E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923).

Auch dieser Formel läßt sich eine andere Gestalt geben, wenn man sich wieder der aus (35) folgenden Beziehung

$$n^2 + 2 = \frac{9}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{Ne^2(w_1 + w_2 + w_3)}$$

bedient; man erhält dann aus (44)

$$B = \frac{1}{540} \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 - 1) (n^2 + 2)}{n \lambda_0 \vartheta} \cdot \frac{1}{k(w_1 + w_2 + w_3)} \left[ \{ (w_2 - w_3) (\hat{p}_{\bar{y}} - \hat{p}_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1) (\hat{p}_{\bar{z}} - \hat{p}_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2) (\hat{p}_{\bar{x}} - \hat{p}_{\bar{y}}) \} + \frac{1}{k\vartheta} \{ (w_2 - w_3) (\hat{p}_{\bar{y}}^{(0)2} - \hat{p}_{\bar{z}}^{(0)2}) + (w_3 - w_1) (\hat{p}_{\bar{z}}^{(0)2} - \hat{p}_{\bar{x}}^{(0)2}) + (w_1 - w_2) (\hat{p}_{\bar{x}}^{(0)2} - \hat{p}_{\bar{y}}^{(0)2}) \} \right].$$

$\gamma$ ) Modifikation der Ausdrücke für die KERRSche Konstante bei Berücksichtigung der Anisotropie des lokalen Polarisationsfeldes. Die Ausdrücke (43) und (44) sind unter der Voraussetzung hergeleitet, daß die Verteilung der Nachbarmoleküle um ein bestimmtes Molekül sphärisch symmetrisch ist; in Wirklichkeit hängt aber das auf ein bestimmtes Molekül wirkende lokale Polarisationsfeld von der Orientierung des betreffenden Moleküls ab. Die Berücksichtigung der Anisotropie des lokalen Polarisationsfeldes führt nun, wie RAMAN und KRISHNAN<sup>1)</sup> gezeigt haben, zu einer Modifikation der Ausdrücke (43) und (44), welche eine bessere Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den (gleich zu besprechenden) berechneten Werten der KERRSchen Konstante liefert.

b) Numerische Berechnung der KERRSchen Konstante. Wir wenden uns jetzt der Aufgabe zu, die KERRSche Konstante aus anderen physikalischen Größen numerisch zu berechnen.

$\alpha$ ) Numerische Berechnung der KERRSchen Konstante bei Substanzen ohne Dipolmoleküle. Kennt man bei einer bestimmten Temperatur  $\vartheta$  die statische Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$ , die Dichte  $\delta$  und (für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda_0$ ) den Brechungsindex  $n$  eines flüssigen oder gasförmigen Körpers ohne Dipolmoleküle, so kann man seine KERRSche Konstante aus Gleichung (43) berechnen, wenn der Faktor

$$g = \frac{\pi}{1215} \cdot \frac{e^2}{kM} [(w_2 - w_3)(\hat{p}_{\bar{y}} - \hat{p}_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(\hat{p}_{\bar{z}} - \hat{p}_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2)(\hat{p}_{\bar{x}} - \hat{p}_{\bar{y}})] \quad (45)$$

bekannt ist; dieser läßt sich aber, wie die Theorie der Lichtstreuung an optisch anisotropen Molekülen ergibt und hier nicht näher ausgeführt werden soll<sup>2)</sup>, ermitteln, falls man den (der Messung zugänglichen) Depolarisationsfaktor  $\tau$  des senkrecht zur Primärstrahlung zerstreuten Lichtes<sup>3)</sup> bestimmt hat<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 117, S. 1. 1927.

<sup>2)</sup> Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von C. V. RAMAN, Molecular Diffraction of light. Calcutta 1923; P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 781 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. v. E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923); R. GANS, Lichtstreuung (in Handb. d. Experimentalphysik, herausgeg. v. W. WIEN u. F. HARMS, Bd. XIX, S. 383–405. Leipzig 1928) sowie das Kapitel über Größe und Bau der Moleküle in Bd. XXII ds. Handb.

<sup>3)</sup> Ist  $I_p$  bzw.  $I_s$  die Intensität des parallel bzw. senkrecht zur Richtung der einfallenden Primärstrahlung schwingenden, senkrecht zur Primärstrahlung zerstreuten Lichtes, so ist der Depolarisationsfaktor  $\tau$  definiert durch

$$\tau = \frac{I_p}{I_s}.$$

Über die Messung des Depolarisationsfaktors bei Flüssigkeiten und Gasen vgl. R. J. STRUTT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 94, S. 453. 1918; Bd. 95, S. 155. 1918; R. GANS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 65, S. 97. 1921; K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 697. 1923; Proc. Indian Assoc. for the Cultiv. of Sc. Bd. 9, S. 251. 1926; J. CABANNES u. J. GRANIER, C. R.

In der Tat ergibt sich, wie RAMAN und KRISHNAN<sup>1)</sup> zeigen konnten, unter gewissen vereinfachenden Annahmen bei dipolfreien Gasen eine gute und bei manchen dipolfreien Flüssigkeiten eine immerhin befriedigende Übereinstimmung zwischen den in dieser Weise berechneten und den (vgl. Ziff. 5) experimentell gefundenen Werten der KERRSchen Konstante. Man ersieht dies aus Tabelle 4, die der Abhandlung von RAMAN und KRISHNAN entnommen ist; bei Flüssigkeiten sind zwei verschiedene Werte der berechneten KERRSchen Konstante angegeben, und dies rührt davon her, daß für Flüssigkeiten aus der Theorie der Lichtstreuung zwei etwas verschiedene Beziehungen zwischen dem Depolarisationsfaktor  $\tau$  und dem Faktor  $g$  hergeleitet wurden, von welchen in manchen Fällen die eine, in manchen die andere eine mit der Beobachtung besser übereinstimmende KERRSche Konstante liefert.

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Werte der KERRSchen Konstante bei dipolfreien Substanzen (nach RAMAN und KRISHNAN).

Substanz	B	
	beobachtet	berechnet
Gase.		
Kohlendioxid . . . . .	$0,24 \cdot 10^{-10}$	$0,28 \cdot 10^{-10}$
Stickoxydul . . . . .	$0,48 \cdot 10^{-10}$	$0,48 \cdot 10^{-10}$
Acetylen . . . . .	$0,29 \cdot 10^{-10}$	$0,23 \cdot 10^{-10}$
Chlor . . . . .	$0,35 \cdot 10^{-10}$	$0,30 \cdot 10^{-10}$
Stickstoff . . . . .	} unmeßbar klein	$0,04 \cdot 10^{-10}$
Sauerstoff . . . . .		$0,06 \cdot 10^{-10}$
Kohlenmonoxyd . . . . .		$0,05 \cdot 10^{-10}$
Flüssigkeiten.		
Pentan . . . . .	$0,050 \cdot 10^{-7}$	0,050 oder $0,082 \cdot 10^{-7}$
Isopentan . . . . .	$0,050 \cdot 10^{-7}$	0,036 „ $0,059 \cdot 10^{-7}$
Hexan . . . . .	$0,045 \cdot 10^{-7}$	0,044 „ $0,074 \cdot 10^{-7}$
Cyclohexan . . . . .	$0,074 \cdot 10^{-7}$	0,044 „ $0,080 \cdot 10^{-7}$
Heptan . . . . .	} $0,070 \cdot 10^{-7}$ $0,105 \cdot 10^{-7}$	0,060 „ $0,102 \cdot 10^{-7}$
Oktan . . . . .		} $0,077 \cdot 10^{-7}$ $0,136 \cdot 10^{-7}$
Kohlenstofftetrachlorid . .	$0,074 \cdot 10^{-7}$	
Schwefelkohlenstoff . . .	$3,226 \cdot 10^{-7}$	4,08 } „ { $9,79 \cdot 10^{-7}$ $7,24 \cdot 10^{-7}$
Benzol . . . . .	$0,593 \cdot 10^{-7}$	0,72 „ $1,45 \cdot 10^{-7}$
Xylol-m . . . . .	$0,858 \cdot 10^{-7}$	1,10 „ $2,20 \cdot 10^{-7}$
Xylol-p . . . . .	$0,74 \cdot 10^{-7}$	0,98 „ $1,96 \cdot 10^{-7}$

Die in der Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf  $20^\circ\text{C}$  und die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \text{ m}\mu$ , bei Gasen außerdem auf einen Gasdruck von 760 mm Quecksilbersäule.

$\beta$ ) Körper mit Dipolmolekülen. Bei einem Körper mit Dipolmolekülen kann man die KERRSche Konstante bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) gemäß Gleichung (44) numerisch berechnen,

Bd. 182, S. 885. 1926; J. RAMAKRISHNA RAO, Ind. Journ. of Phys. Bd. 2, S. 61. 1927; J. CABBANES u. A. LÉPAPE, C. R. Bd. 189, S. 325. 1929, sowie die in der vorhergehenden Anmerkung nachgewiesenen zusammenfassenden Darstellungen.

<sup>4)</sup> Der Zusammenhang zwischen der KERRSchen Konstante und dem Depolarisationsfaktor des senkrecht zur Primärstrahlung zerstreuten Lichtes ist von R. GANS [Ann. d. Phys. (4) Bd. 65, S. 111. 1921] aufgedeckt worden. GANS hat später (ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 353. 1923) auf rein phänomenologischem Wege eine von den Beobachtungen bestätigte Beziehung zwischen der Depolarisation und der KERRSchen Konstante einer Flüssigkeit abgeleitet. Vgl. hierzu R. DE MALLEMAN, C. R. Bd. 180, S. 2035. 1925.

<sup>1)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 713 u. 724. 1927.

wenn man außer der Temperatur  $\vartheta$ , der Dichte  $\delta$ , dem Brechungsindex  $n$  und der statischen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  den Faktor

$$g' = g_1 + \frac{g_2}{\vartheta}$$

kennt. Das erste Teilmittel  $g_1$  dieses Faktors, das bei fehlenden Dipolen allein vorhanden wäre, heißt das Anisotropieglied<sup>1)</sup> und wird durch

$$g_1 = g$$

(45) gegeben. Das zweite Teilmittel hängt vom Dipolmoment  $p^{(0)}$  ab und ist für Dipolsubstanzen charakteristisch; es wird als Dipolglied bezeichnet<sup>1)</sup> und durch

$$g_2 = \frac{\pi}{1215} \frac{e^2}{k^2 M} \left[ (w_2 - w_3)(p_y^{(0)2} - p_z^{(0)2}) + (w_3 - w_1)(p_z^{(0)2} - p_x^{(0)2}) \right. \\ \left. + (w_1 - w_2)(p_x^{(0)2} - p_y^{(0)2}) \right] \quad (46)$$

bestimmt.

Das Anisotropieglied  $g_1$  läßt sich angenähert in derselben Weise ermitteln wie  $g$  bei einem Körper ohne Dipolmoleküle. Die Berechnung des Dipolgliedes  $g_2$  ist dagegen sehr kompliziert<sup>2)</sup> und (bei bekanntem Depolarisationsfaktor  $\tau$  des senkrecht zur Primärstrahlung zerstreuten Lichtes) nur möglich, wenn Richtung und Betrag des Dipolmomentes  $p^{(0)}$  sowie Lage und Gestalt der optischen Tensorfläche<sup>3)</sup> bekannt sind; insbesondere wird  $g_2 = 0$ , wenn der Winkel  $\alpha$  zwischen  $p^{(0)}$  und der größten Achse der optischen Tensorfläche der Bedingung

$$2 \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha = 0 \quad (47)$$

genügt<sup>4)</sup>.

Bei einigen Dipolsubstanzen (gasförmigem Chlorwasserstoff sowie flüssigem Chloroform) ist diese Berechnung der KERRSchen Konstanten von RAMAN und KRISHNAN<sup>5)</sup> durchgeführt worden und hat zu einer ungefähren Übereinstimmung mit den beobachteten Werten geführt; bei vielen Flüssigkeiten ist jedoch die Übereinstimmung eine nicht einmal angenäherte.

Nimmt man die KERRSche Konstante  $B$  als bekannt und das Dipolmoment als unbekannt an, so kann man umgekehrt auch  $|p^{(0)}|$  aus  $B$  und dem Depolarisationsfaktor  $\tau$  ermitteln. In dieser Weise haben RAMAN und KRISHNAN<sup>6)</sup> den Betrag des Dipolmomentes für die Gase Äthylchlorid, Methylchlorid und Chlorwasserstoff berechnet; so z. B. fanden sie bei Chlorwasserstoff in elektrostatischen Einheiten den Wert

$$|p^{(0)}| = 1,03 \cdot 10^{-18},$$

während ZAHN<sup>7)</sup> aus Messungen der Dielektrizitätskonstante, also auf ganz anderem Wege, den damit gut übereinstimmenden Wert

$$|p^{(0)}| = 1,04 \cdot 10^{-18}$$

ermittelte.

<sup>1)</sup> Diese Bezeichnung gebraucht H. A. STUART, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 358. 1929.

<sup>2)</sup> Über die experimentelle Bestimmung von  $g_1$  und  $g_2$  durch Messung der Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante vgl. S. 770, Anm. 1.

<sup>3)</sup> In vielen Fällen kann die optische Tensorfläche als abgeplattetes Rotationsellipsoid angesehen werden.

<sup>4)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 718. 1927.

<sup>5)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 717 u. 729. 1927.

<sup>6)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 719. 1927; vgl. hierzu A. BRAMLEY, Journ. Frankl. Inst. Bd. 204, S. 231. 1927. Natürlich läßt sich auch umgekehrt bei gegebener KERRScher Konstante und gegebenem Dipolmoment  $p^{(0)}$  mit Hilfe des Depolarisationsfaktors  $\tau$  die Gestalt der optischen Tensorfläche ermitteln; diese Berechnung ist bei den Gasen Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd und Ammoniak von H. A. STUART (ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 365. 1929) durchgeführt worden.

<sup>7)</sup> C. T. ZAHN, Phys. Rev. (2) Bd. 46, S. 455. 1929.

c) Vorzeichen der KERRSchen Konstante. Es ist bemerkenswert, daß die molekulare Orientierungstheorie über das Vorzeichen der KERRSchen Konstante bestimmte Aussagen machen kann, und zwar läßt sich nach ihr die Ursache für das Vorzeichen durch folgende Überlegungen erkennen<sup>1)</sup>:

α) Vorzeichen der KERRSchen Konstante bei Substanzen ohne Dipolmoleküle. Sind keine Dipolmomente vorhanden, so ist der Ausdruck (43) für die KERRSche Konstante heranzuziehen; aus diesem folgt, daß für das Vorzeichen von  $B$  der durch (44) gegebene Faktor  $g$  maßgebend ist.

Beachtet man nun, daß im allgemeinen die größte bzw. kleinste Achse der optischen Tensorfläche parallel zu derjenigen Symmetrieachse des rhombisch-symmetrischen Moleküls liegt, zu welcher das größte bzw. kleinste der drei Momente  $p_x, p_y, p_z$  gehört oder, physikalisch ausgedrückt, daß die Richtung stärkster Polarisierbarkeit für statische Felder und die schnellen Wechselfelder, wie sie in den Lichtwellen auftreten, zusammenfallen, so folgt, daß die Produkte

$$(w_2 - w_3)(p_y - p_z), (w_3 - w_1)(p_z - p_x) \quad \text{und} \quad (w_1 - w_2)(p_x - p_y)$$

positiv sind und daher das gleiche auch für  $g$  gilt.

Man kann daher sagen, daß, soweit das eben angegebene Verhalten zutrifft, bei Flüssigkeiten und Gasen ohne Dipolmoleküle die KERRSche Konstante positives Vorzeichen besitzen wird.

β) Vorzeichen der KERRSchen Konstante bei Dipolsubstanzen. Bei Dipolsubstanzen ist zur Ermittlung des Vorzeichens der KERRSchen Konstante der Ausdruck (44) zu benutzen; wie man sieht, hängt dieses Vorzeichen von jenem des Faktors

$$g' = g_1 + \frac{g_2}{\vartheta},$$

ab, wobei wieder (vgl. unter b)  $g_1$  das Anisotropieglied und  $g_2$  das Dipolglied ist.

Bei sehr kleinem Dipolglied  $g_2$  überwiegt das Anisotropieglied  $g_1$  und man erhält dann das eben für dipolfreie Substanzen gewonnene Ergebnis, d. h. bei Dipolsubstanzen mit kleinem Dipolmoment wird die KERRSche Konstante positiv sein.

Es kann aber vorkommen, daß sie auch bei größerem Dipolmoment positiv ist, und zwar dann, wenn außer dem Anisotropieglied  $g_1$  auch das Dipolglied  $g_2$  positiv ist;  $g_2$  wird aber, wie man aus (46) leicht einsieht, positiv, wenn das Dipolmoment  $p^{(0)}$  parallel zur größten Achse der optischen Tensorfläche liegt.

Negative Werte der KERRSchen Konstante können dagegen bei Dipolsubstanzen dann auftreten, wenn das Dipolglied  $g_2$  negativ und der Betrag des Dipolmomentes so groß bzw. die Temperatur so tief ist, daß

$$g_1 < \left| \frac{g_2}{\vartheta} \right|$$

wird;  $g_2$  aber wird nach (46) negativ, wenn  $p^{(0)}$  parallel zu einer der beiden kleineren Achse der optischen Tensorfläche liegt<sup>2)</sup>.

Diese Überlegungen führen z. B. bei den Chlorderivaten des Methans ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) mit Hilfe der (vgl. unter b) berechneten Größen  $g_1$  und  $g_2$  zu Vorzeichen für die KERRSche Konstante, die mit den beobachteten Vorzeichen in der Tat übereinstimmen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 770 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. v. E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923); R. DE MALLEMAN, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 210. 1924.

<sup>2)</sup> Vgl. C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 721. 1927.

<sup>3)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 722 u. 730. 1927; vgl. auch R. DE MALLEMAN, Bull. Soc. Franç. de phys. 1926, Nr. 226, S. 28.

Die letzte Ungleichung hängt von der Temperatur ab, und man sieht aus ihr, daß die KERRSche Konstante unter Umständen bei tiefen Temperaturen negatives und bei höheren Temperaturen positives Vorzeichen besitzen kann<sup>1)</sup>.

d) KERRSche Konstante bei Mischungen. Bei einer aus mehreren Flüssigkeiten (oder Gasen) bestehenden Mischung hängt die KERRSche Konstante des Gemisches in bestimmter Weise von den KERRSchen Konstanten der Mischungsbestandteile ab. Die Berechnung dieser Abhängigkeit läßt sich mit Hilfe der molekularen Orientierungstheorie durchführen und ist von BERGHOLM<sup>2)</sup> erledigt worden; wir geben hier nur das Resultat an.

Bedeutet (bei einer bestimmten Temperatur und Wellenlänge)  $B$  die KERRSche Konstante,  $n$  den Brechungsindex (außerhalb des äußeren elektrischen Feldes),  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante und  $v$  das Gesamtvolumen des aus  $i$  Mischungsbestandteilen bestehenden Flüssigkeits- bzw. Gasmisches und sind bei derselben Temperatur und Wellenlänge  $B_i$ ,  $n_i$  und  $\epsilon_i$  die entsprechenden Größen für den  $i$ ten Mischungsbestandteil mit dem Partialvolumen  $v_i$ , so gilt nach BERGHOLM die Beziehung

$$B = \frac{(n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2}{n} \sum_i \frac{v_i}{v} \frac{n_i B_i}{(n_i^2 + 2)^2 (\epsilon_i + 2)^2}, \quad (48)$$

bei welcher die Summierung über sämtliche Mischungsbestandteile zu erstrecken ist.

Das Mischungsgesetz (48) ist von BERGHOLM<sup>3)</sup> bei einigen Flüssigkeitsgemischen nachgeprüft worden. In den meisten Fällen hat sich jedoch nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen den beobachteten und nach (48) berechneten Werten von  $B$  ergeben; es zeigt sich dies aus Tabelle 5, die der Abhandlung von BERGHOLM entnommen ist und in welcher sich die Zahlenangaben auf die Wellenlänge  $\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu$  und die Temperatur  $\vartheta = 20^\circ \text{C}$  beziehen.

Tabelle 5. KERRSche Konstante von Mischungen (nach BERGHOLM).

Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Xylol-m			Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid			Mischungen von Chlorbenzol und Kohlenstofftetrachlorid			Chlorbenzol und Xylol-m		
Prozentgehalt an Volumen Xylol-m	$B \cdot 10^{-7}$		Prozentgehalt an Volumen Kohlenstofftetrachlorid	$B \cdot 10^{-7}$		Prozentgehalt an Volumen Chlorbenzol	$B \cdot 10^{-7}$		Prozentgehalt an Volumen Chloroform	$B \cdot 10^{-7}$	
	beob.	berechnet		beob.	berechnet		beob.	berechnet		beob.	berechnet
0	2,54	2,54	0	2,54	2,54	0	0,067	0,067	0	0,592	0,592
39,7	1,70	1,70	31,1	1,67	1,59	15,2	1,04	0,57	20,2	1,97	1,52
51,5	1,46	1,46	38,9	1,49	1,39	20,0	1,39	0,78	39,5	3,40	2,60
58,6	1,33	1,32	62,4	0,912	0,831	32,2	2,30	1,42	100,0	9,60	9,60
100,0	0,592	0,592	100,0	0,067	0,067	100,0	9,60	9,60			

**11. Der elektrooptische Kerreffekt bei aktiven Körpern.** a) Molekulare Orientierungstheorie des elektrooptischen Kerreffektes bei aktiven Flüssigkeiten. Die bisher besprochenen Ergebnisse der molekularen Orientierungstheorie haben die in Ziff. 8 gemachte Voraussetzung zur Grundlage, daß die Moleküle des betreffenden flüssigen oder gasförmigen Körpers mindestens rhombische Symmetrie besitzen; die Annahme einer so hohen Molekularsymmetrie ist jedoch nicht mehr statthaft, wenn der Körper optische Aktivität besitzt.

<sup>1)</sup> H. A. STUART, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 358. 1929.

<sup>2)</sup> C. BERGHOLM, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. Bd. 12, Nr. 3, S. 1. 1917.

<sup>3)</sup> C. BERGHOLM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 53, S. 169. 1927 (Schwefelkohlenstoff und Metaxylol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und Metaxylol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform).

Bekanntlich führen nämlich die Theorien der optisch aktiven Flüssigkeiten<sup>1)</sup> zu dem Ergebnis, daß die Moleküle derselben kein Inversionszentrum, keine Symmetrieebenen und keine Drehspiegelachsen besitzen können<sup>2)</sup>; um mit Hilfe der molekularen Orientierungstheorie die Wirkung zu ermitteln, welche ein äußeres elektrisches Feld auf das optische Verhalten eines aktiven flüssigen oder gasförmigen Körpers hervorruft, muß man daher die in Ziff. 8 gemachte Annahme der rhombischen Molekularsymmetrie fallen lassen und Moleküle voraussetzen, bei welchen Inversionszentrum, Symmetrieebenen und Drehspiegelachsen fehlen.

Die Theorie der elektrischen Doppelbrechung aktiver Substanzen ist von DE MALLEMAN<sup>3)</sup> gegeben worden. Bei seiner Darstellung handelt es sich um eine Durchführung der molekularen Orientierungstheorie für den allgemeinen Fall, daß die Moleküle des in das äußere elektrische Feld gebrachten Körpers (nach Art der triklinen Kristalle) keine Symmetrieelemente besitzen, und zwar wurden sowohl Substanzen ohne Dipolmoleküle als auch Dipolsubstanzen der Betrachtung unterzogen; wir geben in dieser Ziffer nur die wichtigsten der von DE MALLEMAN gewonnenen Ergebnisse und verweisen bezüglich der Einzelheiten sowie der Durchrechnung auf seine zusammenfassende Darstellung<sup>4)</sup>.

Nach diesen Ergebnissen ist die wesentliche Wirkung des äußeren elektrischen Feldes folgende: Während sich (bei gegebener Wellenlänge  $\lambda_0$  des Lichtes) außerhalb des elektrischen Feldes im Innern der aktiven Flüssigkeit in jeder Wellennormalenrichtung zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Wellen von verschiedenen Brechungsindizes ausbreiten, pflanzen sich im Innern der in das äußere elektrische Feld gebrachten aktiven Flüssigkeit in jeder Wellennormalenrichtung zwei elliptisch polarisierte Wellen fort.

Sind  $k_1$  und  $k_2$  die Elliptizitäten der beiden Wellen, die (bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda_0$ ) zu einer gegebenen Wellennormalenrichtung gehören, so ist nach DE MALLEMAN

$$k_1 k_2 = - \frac{\Omega_2 \sqrt{1 + \Psi_1}}{\Omega_1 \sqrt{1 + \Psi_2}},$$

wobei die (mit der Wellenlänge  $\lambda_0$  veränderlichen) Größen  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  in bestimmter, hier nicht näher zu erörternder Weise von der Art der geometrischen, optischen und elektrischen Asymmetrie des Moleküls abhängen; die Koeffizienten  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  bedingen die Anisotropie der durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen Doppelbrechung, die Koeffizienten  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  die entsprechende Anisotropie der optischen Aktivität.

Bei dem meist zutreffenden Fall, daß die durch das äußere elektrische Feld erzwungene Doppelbrechung nur klein ist, wird  $\Psi_1$  nahezu gleich  $\Psi_2$  und  $\Omega_1$  nahezu gleich  $\Omega_2$ ; man hat dann somit näherungsweise

$$k_1 k_2 = 1.$$

In diesem Falle haben also die beiden zur selben Wellennormalenrichtung gehörenden, elliptisch polarisierten Wellen Schwingungsellipsen, die ähnlich sind, entgegengesetzt umlaufen werden und nahezu rechtwinklig gekreuzte große

<sup>1)</sup> Über die Theorie der aktiven Flüssigkeiten vgl. C. W. OSEEN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 48, S. 1. 1915; M. BORN, Phys. ZS. Bd. 16, S. 251. 1915; Ann. d. Phys. (4) Bd. 55, S. 177. 1918; R. DE MALLEMAN, C. R. Bd. 175, S. 263. 1922; Bd. 177, S. 427. 1925; Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 137. 1924; Bd. 4, S. 456. 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. M. BORN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 55, S. 214. 1918; R. DE MALLEMAN, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 166. 1924.

<sup>3)</sup> R. DE MALLEMAN, C. R. Bd. 175, S. 151 u. 263. 1922; Bd. 176, S. 380. 1923; Bd. 177, S. 427. 1923; Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 187. 1924; Bd. 4, S. 456. 1925.

<sup>4)</sup> R. DE MALLEMAN, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 187–237. 1924.



Achsen besitzen; die großen Achsen der Schwingungsellipsen liegen nahezu parallel und senkrecht zu der durch Wellennormalenrichtung und Richtung des äußeren elektrischen Feldes bestimmten Ebene. Wir können somit sagen, daß sich die in das äußere elektrische Feld gebrachte aktive Substanz bei geringer entstehender Doppelbrechung verhält wie ein optisch einachsiger, aktiver Kristall, dessen optische Achse parallel zur Richtung des elektrischen Feldes liegt<sup>1)</sup>.

Ist die durch das äußere elektrische Feld erzeugte Doppelbrechung beträchtlicher, so werden die Schwingungsellipsen der beiden elliptisch polarisierten Wellen zwar im allgemeinen auch im entgegengesetzten Sinne umlaufen, da  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  im allgemeinen dasselbe Vorzeichen besitzen und das Produkt der Elliptizitäten  $k_1 k_2$  daher negativ bleibt; der Betrag des Produktes ändert sich aber mit der Stärke der Doppelbrechung. Nun ergibt die Theorie<sup>2)</sup>, daß die Größe der durch das elektrische Feld erzeugten Doppelbrechung bei einer aktiven Substanz identisch ist mit der Doppelbrechung, die dasselbe Feld bei der (etwa durch Mischung der beiden entgegengesetzt drehenden Modifikationen) inaktiv gemachten Substanz hervorrufen würde<sup>3)</sup>, und wenn  $n_s$  und  $n_p$  die in Ziff. 8 $\alpha$  definierten Brechungsindizes dieser inaktiv gemachten Substanz im elektrischen Felde sind, so erhält man

$$k_1 k_2 = - \frac{n_s}{n_p} \frac{\Omega_1}{\Omega_2};$$

diese Beziehung läßt erkennen, wie das Produkt der Elliptizitäten bei stärkerer elektrischer Doppelbrechung  $n_p - n_s$  von dieser abhängt.

b) Zusammenhang zwischen KERRScher Konstante der aktiven Flüssigkeit und der Phasendifferenz der elliptisch polarisierten Wellen. Beim Fortschreiten um eine bestimmte Strecke  $l$  erfahren die beiden elliptisch polarisierten Wellen im Innern der in das elektrische Feld von der Stärke  $\mathcal{E}$  gebrachten aktiven Substanz einen Gangunterschied  $\Delta'$ , der, wie DE MALLEMAN gezeigt hat, durch

$$\Delta' = \Delta^2 + A^2$$

gegeben ist. Hierin bedeutet  $\Delta$  den Gangunterschied, den bei fehlender optischer Aktivität die beiden linear polarisierten, in der gegebenen Wellennormalenrichtung fortschreitenden Wellen gemäß dem KERRSchen Gesetz (6) erfahren würden, d. h. es ist

$$A = B l \mathcal{E}^2,$$

wobei  $B$  die KERRSche Konstante der aktiven Substanz ist;  $A$  wird durch

$$A = \frac{8\pi^2}{\lambda_0^2} \sqrt{\Omega_1 \Omega_2} \cdot l$$

gegeben, wobei  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  die in a) angegebene Bedeutung haben.

Das Quadrat des Gangunterschiedes der beiden elliptisch polarisierten Wellen ist somit die Summe der Quadrate aus zwei Gliedern, von welchen das eine durch die elektrische Doppelbrechung bei fehlender Aktivität und das andere durch eine besondere, der optischen Aktivität eigentümliche Doppelbrechung gegeben wird.

<sup>1)</sup> Über das optische Verhalten der aktiven Kristalle vgl. das Kapitel Kristalloptik in Bd. XX ds. Handb.

<sup>2)</sup> Dies Ergebnis der Theorie ist von DE MALLEMAN bei Pinen experimentell bestätigt worden.

<sup>3)</sup> Die inaktive Substanz ist dabei als einfache Mischung und nicht etwa als razemische Modifikation vorausgesetzt.

In dem am häufigsten vorkommenden Falle, daß die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufene Doppelbrechung klein ist, kann man näherungsweise

$$\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$$

setzen, wobei dann  $\Omega$  durch das Drehungsvermögen  $\alpha$  der aktiven Substanz (außerhalb des elektrischen Feldes) bestimmt ist und mit diesem durch die einfache Beziehung

$$\alpha = \frac{8\pi^3}{\lambda_0^2} \Omega$$

zusammenhängt; es ergibt sich somit für diesen Fall näherungsweise

$$A = \frac{\alpha l}{\pi},$$

so daß für den Gangunterschied  $A'$  der angenäherte Zusammenhang

$$A' = \sqrt{A^2 + \left(\frac{\alpha l}{\pi}\right)^2} = \sqrt{B^2 + \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^2} \cdot l$$

besteht, der von DE MALLEMAN experimentell bestätigt wurde.

Die letzte Beziehung stellt aber, wie der Vergleich mit den Gleichungen (5) und (6) ergibt, die GOUYSCHE Formel dar; wir können daher sagen, daß bei geringer Wirkung des äußeren elektrischen Feldes sich die optische Aktivität und die durch das elektrische Feld erzeugte Doppelbrechung einfach überlagern. Damit findet auch die in Ziff. 3b,  $\beta$ , besprochene Methode zur Bestimmung der KERRSchen Konstante bei aktiven Flüssigkeiten ihre Begründung.

Bei stärkerer elektrischer Doppelbrechung gilt aber die GOUYSCHE Formel nicht mehr; in diesem Falle ergibt die Theorie eine Änderung des Drehungsvermögens in Richtung des äußeren elektrischen Feldes<sup>1)</sup>, doch sind die Versuche von DE MALLEMAN<sup>2)</sup> zur experimentellen Feststellung dieser Erscheinung bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

c) Verhältnis der absoluten Änderungen des Brechungsindex. Für das Verhältnis der absoluten Änderungen des Brechungsindex  $n$  des aktiven flüssigen oder gasförmigen Körpers (außerhalb des Feldes) liefert nach DE MALLEMAN die molekulare Orientierungstheorie im Falle geringer Wirkung des äußeren elektrischen Feldes, ebenso wie bei nichtaktiven Flüssigkeiten, die durch (32) gegebene Beziehung<sup>3)</sup>

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2;$$

hierin bedeutet bei verschwindender Aktivität (d. h. bei der durch Mischung der rechts- und linksdrehenden Modifikationen hergestellten nichtaktiven Modifikation  $n_p$  den Brechungsindex für eine linearpolarisierte Welle, die senkrecht zur Feldrichtung fortschreitet und parallel zur Feldrichtung schwingt, und  $n_s$  den Brechungsindex für eine entsprechende Welle, die senkrecht zur Feldrichtung schwingt.

DE MALLEMAN hat außerdem noch eine weitere Beziehung zwischen den Brechungsindizes hergeleitet; sind nämlich  $n'_p$  und  $n'_s$  die Brechungsindizes der beiden elliptisch polarisierten Wellen, die nach a) im Innern der aktiven Sub-

<sup>1)</sup> R. DE MALLEMAN, C. R. Bd. 175, S. 265. 1922; Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 229. 1924.

<sup>2)</sup> R. DE MALLEMAN, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 235 (Fußnote). 1924.

<sup>3)</sup> R. DE MALLEMAN, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 207. 1924.

stanz in einer bestimmten Wellennormalenrichtung fortschreiten, falls sich dieselbe in einem äußeren elektrischen Felde befindet, so gilt

$$n'_s n'_p = n_s n_p;$$

diese Gesetzmäßigkeit ist das Analogon zu der außerhalb des elektrischen Feldes geltenden Beziehung

$$n_r n_d = n^2,$$

wobei  $n_r$  der Brechungsindex der rechts-,  $n_d$  der Brechungsindex der linkszirkular polarisierten Welle ist, die in der aktiven Flüssigkeit in einer bestimmten Wellennormalenrichtung fortschreiten, und  $n$  ihren Brechungsindex bei verschwindender Aktivität bedeutet.

**12. Zusammenhang zwischen KERRscher Konstante und chemischer Konstitution.** Die Abhängigkeit der KERRschen Konstante von der chemischen Konstitution ist von LEISER<sup>1)</sup> und LIPPMANN<sup>2)</sup> experimentell untersucht worden, die bei einer großen Anzahl organischer Substanzen durch vergleichende Messungen der KERRschen Konstante ein reiches Material zusammengetragen haben; der ursächliche Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution eines Körpers und der Größe seiner KERRschen Konstante ist aber bis jetzt trotzdem nur im ungefähren Umriß erkannt<sup>3)</sup>.

Zunächst ergibt sich sowohl bei Flüssigkeiten als auch bei Gasen<sup>4)</sup>, daß der Betrag der KERRschen Konstante bei solchen Dipolsubstanzen am größten ist, welche ein großes Dipolmoment besitzen und bei welchen die orientierende Wirkung des äußeren elektrischen Feldes daher in überwiegendem Maße auf der Ausrichtung der festen Dipolmomente beruht.

Bei Kohlenwasserstoffen ist die KERRsche Konstante ausnahmslos positiv und relativ klein (Größenordnung  $5 \cdot 10^{-9}$  bis  $10^{-7}$ ), was auf das Fehlen von Dipolmolekülen hinweist. Symmetrischer Bau des Kohlenstoffskeletts scheint bei den Kohlenwasserstoffen den Betrag der KERRschen Konstante herabzudrücken, während zunehmendes Molekulargewicht ihn im allgemeinen vergrößert. Belege dafür sind unter anderen der rasche Anstieg vom Benzol zum Toluol (vgl. Tabelle 2), bei dem gleichzeitige Störung der Symmetrie und Anwachsen des Molekulargewichtes mitzuwirken scheinen.

Wird bei einem Kohlenwasserstoff ein Wasserstoffatom durch ein Halogen ersetzt, so wird der Betrag der KERRschen Konstante erheblich größer (Größenordnung 0,8 bis  $5 \cdot 10^{-6}$ ); in diesem Falle sind die Moleküle Dipole und auch in optischer Hinsicht merklich anisotrop. Besonders rein kommt diese Steigerung bei den Monosubstitutionsprodukten des Benzols zum Ausdruck, wie folgende Zusammenstellung zeigt, die sich auf die Wellenlänge  $\lambda_0 = 636 \text{ m}\mu$  bezieht und bei der  $B_s$  die KERRsche Konstante des Schwefelkohlenstoffes bedeutet (vgl. Tabelle 2):

	$B$
Benzol . . . . .	$0,12 \cdot B_s$
Chlorbenzol . . . . .	$3,85 \cdot B_s$
Jodbenzol . . . . .	$2,88 \cdot B_s$
Brombenzol . . . . .	$3,74 \cdot B_s$
Fluorbenzol . . . . .	$1,91 \cdot B_s$

<sup>1)</sup> A. LEISER, Abhandlgn. d. D. Bunsengesellsch. Nr. 4, S. 1. 1910.

<sup>2)</sup> A. LIPPMANN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 15. 1911; Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Zusammensetzung und Konstitution. Dissert. Leipzig 1912.

<sup>3)</sup> Außer den älteren, jetzt überholten Betrachtungen von C. BERGHOLM [Ann. d. Phys. (4) Bd. 54, S. 511. 1917] vgl. insbesondere C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Nature Bd. 118, S. 302. 1926; Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 713 u. 724. 1927.

<sup>4)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Nature Bd. 118, S. 302. 1926; Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 713 u. 724. 1927.

Ersetzt man bei Methan nicht nur ein, sondern alle vier Wasserstoffe durch Chlor, so verschwindet der Dipolcharakter infolge der Symmetrie des Moleküls, und die KERRSche Konstante wird wieder sehr klein ( $7 \cdot 10^{-9}$ ).

Eine sehr beträchtliche Steigerung der KERRSchen Konstante tritt ein, wenn in den Kohlenwasserstoff die Nitrogruppe  $\text{NO}_2$  substituierend eintritt, wodurch der Dipolcharakter am stärksten ausgeprägt wird. Hierher gehören z. B. Nitrobenzol und Nitrotoluol, welche von allen bisher bekannten Flüssigkeiten die größten KERRSchen Konstanten besitzen.

Bei Säuren, Alkoholen, Äthern und Estern ist die KERRSche Konstante meist klein; in manchen Fällen liegt die Ursache darin<sup>1)</sup>, daß der Neigungswinkel  $\alpha$  des Dipolmomentes  $p^{(0)}$  gegen die große Achse der optischen Tensorfläche der Gleichung (47) angenähert genügt, so daß die durch das Dipolglied  $g_2$  gegebene Wirkung der Dipolmoleküle nahezu verschwindet.

Wir bemerken noch, daß die Verhältnisse nach den Beobachtungen von LEISER bei der aromatischen Reihe besonders einfache sind. Bei den im Kern einfach substituierten Toluolen besitzen die Paraverbindungen stets die höchste und die Orthoverbindungen die kleinste (positive oder negative) KERRSche Konstante, und zwar liegt die der ersteren meist höher als die desentsprechenden Benzolsubstitutionsproduktes, die der letzteren meist niedriger. Die Metaverbindungen stehen in der Mitte, und zwar oft sehr nahe den Ortho- und Paraverbindungen. Diese Regelmäßigkeiten lassen sich nach LEISER mit den bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachteten zu einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit über die gegenseitige Beeinflussung zweier Gruppen am Benzolkern zusammenfassen. Diese besagt, daß eine Methylgruppe im Benzolkern die Wirkung einer zweiten, von ihr verschiedenen Gruppe verstärkt, wenn sie zu ihr in Parastellung steht, und meist schwächt, wenn sie sich in Orthostellung dazu befindet; bei Metastellung findet eine in der Mitte liegende Beeinflussung statt (Verstärkung oder Schwächung). Ist die zweite Gruppe aber sehr ähnlich der ersten, etwa auch eine Alkylgruppe, so ist das Umgekehrte der Fall; dann verstärken sich beide in Orthostellung und schwächen sich in Parastellung. Die drei Xylole, verglichen mit Toluol, bilden für den letzteren Fall ein sehr instruktives Beispiel, wie die folgende (aus Tabelle 2 entnommene) Zusammenstellung zeigt:

	$B \cdot 10^{-7}$
Xylol-o . . . . .	$0,412 \cdot B_s$
Xylol-m . . . . .	$0,244 \cdot B_s$
Xylol-p . . . . .	$0,226 \cdot B_s$
Toluol . . . . .	$0,243 \cdot B_s$

**13. Abhängigkeit der KERRSchen Konstante von der Dichte.** Die Abhängigkeit der KERRSchen Konstante eines flüssigen oder gasförmigen Körpers von der Dichte bzw. vom Druck ist bis jetzt nur bei Gasen untersucht worden, bei welchen die Verhältnisse besonders einfach liegen.

Vernachlässigt man nämlich die nur geringe Druckabhängigkeit des Brechungsindex sowie der Dielektrizitätskonstante des Gases, so folgt für die KERRSche Konstante des Gases aus Gleichung (43) bzw. (44) bei konstanter Temperatur  $\vartheta$  für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum)

$$B = C \delta,$$

wobei  $C$  eine vom Gasdruck unabhängige Konstante ist; in hinreichender Entfernung vom Kondensationspunkt des Gases ist  $\delta$  und somit auch  $B$  mit dem Drucke proportional.

<sup>1)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 731. 1927.

Die Proportionalität der KERRSchen Konstante mit der Dichte ist bei Gasen innerhalb kleiner Druckintervalle von SZIVESSY<sup>1)</sup> nachgewiesen worden. Seine Beobachtungen wurden bei verschiedenen Wellenlängen angestellt, von welchen in Tabelle 5 die der Wellenlänge  $\lambda_0 = 589 \text{ m}\mu$  entsprechenden zusammengestellt

Tabelle 5. Abhängigkeit der KERRSchen Konstante der Gase von der Dichte (nach SZIVESSY).  
( $\vartheta$  Temperatur in Celsiusgraden,  $p$  Druck in mm Quecksilber,  $B'$  eine der KERRSchen Konstante proportionale Größe.)

Schwefeldioxyd ( $\vartheta = 17,3^\circ \text{ C}$ )			Ammoniak ( $\vartheta = 17,9^\circ \text{ C}$ )			Kohlendioxyd ( $\vartheta = 17,5^\circ \text{ C}$ )		
$p$	$B'$	$\frac{B'}{p} \cdot 10^8$	$p$	$B'$	$\frac{B'}{p} \cdot 10^8$	$p$	$B'$	$\frac{B'}{p} \cdot 10^8$
742	-1,19	-1,60	1013	1,15	1,14	1214	0,81	0,67
925	-1,54	-1,66	1176	1,36	1,15	1423	0,91	0,63
1116	-1,87	-1,68	1380	1,57	1,14	1605	1,05	0,65
1357	-2,19	-1,61	1510	1,74	1,15			
1475	-2,46	-1,64						

sind; in dieser bedeutet  $B'$  eine der KERRSchen Konstante proportionale Größe,  $p$  den Gasdruck in mm Quecksilbersäule und  $\vartheta$  die Temperatur des Gases. Nach dem eben Gesagten müßte das Verhältnis  $B/p$  bei dem nämlichen Gase konstant sein; wie man sieht, ist diese Beziehung in der Tat merklich erfüllt.

Innerhalb größerer Druckintervalle ist die Proportionalität der KERRSchen Konstante mit der Dichte von LYON<sup>2)</sup> bei Kohlensäure geprüft und bestätigt worden<sup>3)</sup>; es zeigt sich dies aus den in Tabelle 6 angeführten Zahlen, in welcher  $p$  den Gasdruck in Atmosphären,  $B$  die (auf die Wellenlänge  $\lambda_0 = 610 \text{ m}\mu$  und die Temperatur  $\vartheta = 18^\circ \text{ C}$  bezügliche) KERRSche Konstante des Kohlendioxyds und  $\delta$  dessen relative Dichte bedeutet.

Tabelle 6. Abhängigkeit der KERRSchen Konstante des Kohlendioxyds von der Dichte bei höheren Gasdrucken (nach LYON).  
( $p$  Druck in mm Quecksilber,  $B$  KERRSche Konstante.)

$p$	$B \cdot 10^{11}$	$\delta$	$\frac{B}{\delta} \cdot 10^{11}$
10	7,8	10,0	0,78
20	16,9	21,3	0,79
30	26,6	34,8	0,77
40	39,6	51,5	0,77
45	49,5	61,8	0,80
47,5	54,3	69,2	0,78
50	59,6	78,4	0,77

**14. Abhängigkeit der KERRSchen Konstante von der Temperatur.** a) Folgerungen aus der molekularen Orientierungstheorie. Die Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante wird bei Substanzen ohne Dipolmoleküle durch den Ausdruck (43) gegeben; nehmen wir an, daß die optische und dielektrische Anisotropie und damit auch der Faktor (45) von der Temperatur merklich unabhängig sind und setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{g}{\lambda_0} = g',$$

so erhalten wir für die KERRSche Konstante bei Körpern ohne Dipolmoleküle nach (43)

$$B = \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 \delta}{n \vartheta} g', \quad (49)$$

<sup>1)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 338. 1924.

<sup>2)</sup> N. LYON, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 287. 1924.

<sup>3)</sup> Die ersten Beobachtungen über die Proportionalität der KERRSchen Konstante der Gase mit der Dichte bzw. dem Druck wurden von R. LEISER (Phys. ZS. Bd. 12, S. 955. 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 903. 1911) und D. E. HANSEN (Über die elektrische Doppelbrechung der Gase, S. 30. Dissert. Karlsruhe 1912) veröffentlicht, die aber nicht mit monochromatischem Lichte ausgeführt waren und daher für die Prüfung der Theorie nur orientierende Bedeutung besitzen.

wobei nach der gemachten Voraussetzung  $g'$  eine von der Temperatur unabhängige Konstante bedeutet.

Bei Dipolsubstanzen ist die KERRSche Konstante durch Gleichung (44) bestimmt; nehmen wir auch hier, entsprechend wie vorhin, an, daß sowohl das Anisotropieglied  $g_1$  als auch das Dipolglied  $g_2$  von der Temperatur nicht wesentlich beeinflußt werden, und führen wir die Abkürzungen

$$\frac{g_1}{\lambda_0} = g'_1, \quad \frac{g_2}{\lambda_0} = g'_2$$

ein, so folgt für die KERRSche Konstante

$$B = \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 \delta}{n^3 \vartheta} \left( g'_1 + \frac{g'_2}{\vartheta} \right), \quad (50)$$

wobei nach unserer Annahme  $g'_1$  und  $g'_2$  wieder von der Temperatur unabhängige Konstanten sind.

Wie man aus den Ausdrücken (49) und (50) entnimmt, besitzt die KERRSche Konstante bei Dipolsubstanzen wegen des hier auftretenden Zusatzgliedes  $g_2/\vartheta$  eine stärkere Temperaturabhängigkeit als bei Körpern ohne Dipolmoleküle; der Unterschied muß sich offenbar um so stärker bemerkbar machen, je tiefer die Temperatur ist<sup>1)</sup>.

Bei der Herleitung der Beziehungen (49) und (50) ist (vgl. Ziff. 9) von der Voraussetzung ausgegangen, daß jeder Dipol vollständig frei ist, was in Wirklichkeit nicht streng zutreffen wird. Berücksichtigt man die mittlere Wirkung der ein Molekül umgebenden Dipole, wie dies von GANS geschehen ist, so ergibt sich bei Dipolsubstanzen sogar eine noch stärkere Temperaturabhängigkeit, als durch die Formel (50) ausgedrückt wird.

b) Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante. Die experimentellen Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante<sup>2)</sup> haben ergeben, daß diese bei mittleren Temperaturen innerhalb eines nicht zu großen Intervalls sowohl bei Dipolsubstanzen als auch bei Substanzen ohne Dipole durch die Beziehung (49) richtig wiedergegeben wird<sup>3)</sup>; dieses Verhalten ist in der Tat zu erwarten, da bei mittleren und höheren Temperaturen die Ausdrücke (49) und (50) nur wenig verschieden sind. Innerhalb eines größeren Temperaturbereiches ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach (49) und (50) berechneten

<sup>1)</sup> Aus (50) folgt, daß die Messung der KERRSchen Konstante einer Dipolsubstanz bei zwei verschiedenen Temperaturen die Möglichkeit geben würde, die Parameter  $g'$  und  $g''$  und damit auch das Anisotropieglied  $g_1$  sowie das Dipolglied  $g_2$  zu ermitteln; vgl. H. A. STUART, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 362. 1929.

<sup>2)</sup> Die ersten qualitativen Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante wurden von G. QUINCKE (Wied. Ann. Bd. 19, S. 745. 1883) bei Schwefelkohlenstoff und von W. SCHMIDT [Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 142. 1902] bei Schwefelkohlenstoff und Cumol angestellt; Messungen des Temperaturkoeffizienten wurden dann bei Schwefelkohlenstoff von L. B. MORSE (Phys. Ber. Bd. 23, S. 251. 1906) und bei Nitrobenzol von A. CORRON u. H. MOUTON [C. R. Bd. 150, S. 774. 1910; Ann. chim. phys. (8) Bd. 20, S. 254. 1910; Journ. de phys. (5) Bd. 1, S. 38. 1911] ausgeführt. Diese älteren Beobachtungen erstrecken sich über zu kleine Temperaturbereiche und sind daher nicht ausreichend, um zur Prüfung der Theorie herangezogen werden zu können; das gleiche gilt für die spätere Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der KERRSchen Konstante von Schwefelkohlenstoff innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls durch R. LEISER (Abhandlgn. d. D. Bunsengesellsch. Nr. 4, S. 61. 1910) und von Ligroin und Benzol durch D. E. HANSEN (Über die elektrische Doppelbrechung der Gase, S. 18. Dissert. Karlsruhe 1914), die sich zudem auf weißes oder jedenfalls nicht genügend monochromatisches Licht beziehen.

<sup>3)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 30. 1920 (Nitrobenzol; Temperaturintervall zwischen 6 und 25°C); C. BERGHOLM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 51, S. 414. 1916 (Schwefelkohlenstoff, Xylol-m, Brombenzol, Nitrobenzol; Temperaturintervall zwischen 0 und 50°C).

Werten jedoch nur noch eine qualitative<sup>1)</sup>, wie aus Tabelle 7 zu ersehen ist, die aus den bei der Wellenlänge  $\lambda_0 = 546 \mu$  angestellten Beobachtungsergebnissen BERGHOLMS<sup>2)</sup> zusammengestellt ist. In dieser Tabelle bedeutet  $\vartheta$  die Temperatur und  $g'_{20}$  den auf  $\vartheta = 20^\circ \text{C}$  bezogenen Wert des in (49) auftretenden Parameters  $g'$ ; nach (49) müßte das Verhältnis  $g'/g'_{20}$  unabhängig von der Temperatur sein, und zwar würde diese bei den hier vorkommenden höheren Temperaturen sowohl bei Substanzen ohne Dipolmoleküle, als auch bei Dipolsubstanzen gelten müssen; in Wirklichkeit ist aber, wie man sieht, eine deutliche Temperaturabhängigkeit von  $g'/g'_{18}$  vorhanden. Die Unstimmigkeit verringert sich allerdings, wenn man entsprechend der GANSSchen Theorie [vgl. unter a)] die Wirkung der Dipolfelder der benachbarten Moleküle mitberücksichtigt<sup>3)</sup>.

Tabelle 7. Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante bei mittleren und höheren Temperaturen (nach BERGHOLM).

Toluol		Xylol-m		Schwefelkohlenstoff		Chlorbenzol		Brombenzol		Chloroform	
$\vartheta^\circ \text{C}$	$g'/g'_{20}$	$\vartheta^\circ \text{C}$	$g'/g'_{20}$	$\vartheta^\circ \text{C}$	$g'/g'_{20}$	$\vartheta^\circ \text{C}$	$g'/g'_{20}$	$\vartheta^\circ \text{C}$	$g'/g'_{20}$	$\vartheta^\circ \text{C}$	$g'/g'_{20}$
-20	1,397	-20	1,40	-20	0,779	-20	0,317	-20	0,258	-20	0,37
0	1,438	0	1,431	0	0,790	0	0,328	0	0,268	0	0,366
20	1,471	20	1,467	20	0,802	20	0,341	20	0,274	12	0,361
41,5	1,522	100	1,638	41,5	0,835	100	0,382	100	0,304	20	0,360
60,5	1,568									32,5	0,353
100	1,674									55,0	0,344

Bei tiefen Temperaturen sind ebenfalls Abweichungen zwischen den beobachteten und den theoretisch berechneten Werten vorhanden<sup>4)</sup>, und zwar ist in vielen Fällen die Steilheit der Zunahme von  $B$  mit abnehmender Temperatur geringer, als die Theorie verlangt; zuweilen ist sogar bei Dipolsubstanzen wider Erwarten die nach (49) berechnete Temperaturabhängigkeit in besserer Übereinstimmung mit den Beobachtungen als die nach (50) berechnete. Diese Eigentüm-

Tabelle 8. Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante bei tiefen Temperaturen (nach LYON und WOLFRAM):

( $\vartheta$  Temperatur,  $B$  KERRSche Konstante,  $B_{18}$  KERRSche Konstante bei  $18^\circ \text{C}$ .)

Schwefelkohlenstoff			Äthyläther				Toluol				
$\vartheta^\circ \text{C}$	$B/B_{18}$		$\vartheta^\circ \text{C}$	$B/B_{18}$		$\vartheta^\circ \text{C}$	$B/B_{18}$		$\vartheta^\circ \text{C}$	$B/B_{18}$	
	beobachtet	berechnet nach (49)		beobachtet	berechnet nach (49)		(50)	beobachtet		berechnet nach (49)	(50)
-78,5	1,819	1,934	-78,5	3,880	3,669	4,014	-78,5	1,719	1,888	1,921	
-68,3	1,708	1,794	-60,5	2,707	2,755	2,947	-60,5	1,518	1,651	1,673	
-47,3	1,497	1,549	-38,9	1,927	1,998	2,087	-40,4	1,353	1,431	1,443	
-37,7	1,397	1,455	-21,7	1,547	1,583	1,629	-18,9	1,213	1,243	1,251	
-18,5	1,205	1,282	0	1,220	1,213	1,227	-0,4	1,086	1,113	1,116	
0	1,089	1,129	18	1,000	1,000	1,000	18	1,000	1,000	1,000	
18	1,000	1,000									

<sup>1)</sup> N. LYON u. F. WOLFRAM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 63, S. 739. 1920 (Schwefelkohlenstoff, Äthyläther und Toluol; Temperaturintervall zwischen  $-78$  und  $+18^\circ \text{C}$ ); hierzu als Ergänzung N. LYON, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 64. 1921; C. BERGHOLM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 65, S. 128. 1921 (Toluol, Xylol-m, Schwefelkohlenstoff, Chlorbenzol, Brombenzol, Chloroform, Äthyläther; Temperaturintervall zwischen  $-20$  und  $+100^\circ \text{C}$  bzw. Siedepunkt).

<sup>2)</sup> C. BERGHOLM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 65, S. 128. 1921.

<sup>3)</sup> R. GANS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 64, S. 508. 1921.

<sup>4)</sup> Über die Diskussion der Beobachtungsergebnisse und ihre Bewertung vgl. (außer P. LERTES, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 257. 1921; Bd. 8, S. 72. 1921; N. LYON, ebenda Bd. 8, S. 64. 1921; C. BERGHOLM, ebenda Bd. 8, S. 68. 1921), insbesondere C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 733. 1927.

lichkeit zeigt sich in Tabelle 8, welche die von LYON und WOLFRAM<sup>1)</sup> (bei der Wellenlänge  $\lambda_0 = 603 \text{ m}\mu$ ) ermittelten Zahlen enthält und in der  $\vartheta$  die Temperatur,  $B_{18}$  die der Temperatur  $\vartheta = 18^\circ \text{C}$  entsprechende KERRSche Konstante bedeutet; von den angeführten Stoffen sind Äthyläther und Toluol Dipolsubstanzen, bei ihnen müßte also das nach (50) berechnete Verhältnis  $B/B_{18}$  den Beobachtungsergebnissen eigentlich besser gerecht werden als das nach (49) berechnete.

In welchem Ausmaße Übereinstimmung zwischen der gemessenen und nach (50) berechneten Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante besteht, falls die Grenztemperaturen des Beobachtungsbereiches der Betrachtung zugrunde gelegt werden, ergibt sich aus Tabelle 9, die einer Abhandlung von RAMAN und KRISHNAN<sup>2)</sup> entnommen ist; in derselben bedeutet  $B_{\vartheta_1}$  bzw.  $B_{\vartheta_2}$  die der Temperatur  $\vartheta_1$  bzw.  $\vartheta_2$  entsprechende KERRSche Konstante.

Tabelle 9. Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante bei Zugrundelegung der Grenztemperaturen des Beobachtungsbereiches.

Flüssigkeit	Grenztemperaturen des Beobachtungsbereiches		$B_{\vartheta_2}/B_{\vartheta_1}$		Beobachter
	$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	beobachtet	nach (50) berechnet	
	Grad C	Grad C			
Toluol . . . . .	-78,5	+ 18	0,56	0,58	LYON und WOLFRAM <sup>1)</sup>
	-20	+100	0,51	0,59	BERGHOLM <sup>3)</sup>
Chlorbenzol . . . . .	-20	+100	0,30	0,39	BERGHOLM <sup>3)</sup>
Brombenzol . . . . .	-20	+100	0,33	0,41	BERGHOLM <sup>3)</sup>
Nitrobenzol . . . . .	+ 5,5	+ 25	0,76	0,74	SZIVESSY <sup>4)</sup>
Äthyläther . . . . .	-78,5	+ 18	0,17	0,26	LYON und WOLFRAM <sup>1)</sup>
Chloroform . . . . .	-20	+ 55	0,40	0,42	BERGHOLM <sup>3)</sup>

Immerhin kann man sagen, daß die beobachtete starke Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante durch die aus der molekularen Orientierungstheorie gefolgerten Gesetzmäßigkeiten (49) und (50) wenigstens qualitativ richtig wiedergegeben wird, und dies gilt als eine der stärksten Stützen dieser Theorie; nach der älteren, von VOIGT aufgestellten Theorie des elektrooptischen Kerreffektes (vgl. Ziff. 7) müßte nämlich diese Temperaturabhängigkeit im Gegensatz zu den Beobachtungen von derselben Größenordnung wie beim Faradayeffekt und d. h. sehr klein sein.

Die bisherigen Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der KERRSchen Konstante erstrecken sich so gut wie ausschließlich auf optisch nichtaktive Flüssigkeiten; bei optisch aktiven Flüssigkeiten liegt nur eine vereinzelte, mit Äthyltartrat angestellte Beobachtung vor<sup>5)</sup>, welche auf eine weit stärkere Abnahme mit zunehmender Temperatur hinweist als die Formeln (49) und (50) angeben.

**15. Dispersion des elektrooptischen Kerreffektes.** Aus dem allgemeinen Gesetz (30) für die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufene Doppelbrechung folgt, daß dieselbe Dispersion besitzen muß, da in jenem Gesetz sowohl der Brechungsindex  $n$  als auch das die Wirkung des äußeren elektrischen Feldes bestimmende Glied  $q'$  von der Wellenlänge  $\lambda_0$  des hindurchgehenden Lichtes abhängen; der Ermittlung dieses Dispersiongesetzes wollen wir uns jetzt zuwenden.

<sup>1)</sup> N. LYON u. F. WOLFRAM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 63, S. 739. 1920.

<sup>2)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (6) Bd. 3, S. 734. 1927.

<sup>3)</sup> C. BERGHOLM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 65, S. 128. 1921.

<sup>4)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 30. 1920.

<sup>5)</sup> R. DE MALLEMAN, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 98. 1924.



a) Dispersion des elektrooptischen Kerreffektes in der Umgebung eines Absorptionsstreifens. Am stärksten muß die Dispersion in der Nähe eines isolierten Absorptionsstreifens sein; aus Gleichung (27) ergibt sich nämlich mit Rücksicht auf (19) und (17), daß der reelle Teil  $q'$  von  $q$ , durch den die Wirkung des äußeren elektrischen Feldes bestimmt wird, in der Nähe eines isolierten Absorptionsstreifens außerordentlich große Werte annimmt, die  $\pi$  auf beiden Seiten des Absorptionsstreifens entgegengesetzte Vorzeichen besitzen<sup>1)</sup>; das gleiche gilt demnach gemäß (30) auch von der durch das äußere elektrische Feld hervorgerufenen elektrischen Doppelbrechung. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß der Absorptionsstreifen ein einfacher ist, d. h. nur einer der drei Eigenwellenlängen des Moleküls [vgl. Ziff. 8b)]

$$2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{f_1}}, \quad 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{f_2}}, \quad 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{f_3}}$$

zugehört; ist er zusammengesetzt, d. h., liegen die den drei Eigenfrequenzen entsprechenden Streifen so nahe, daß sie zusammenfließen, so kann die elektrische Doppelbrechung zu beiden Seiten des zusammengesetzten Streifens unter Umständen auch dasselbe Vorzeichen besitzen.

Der Nachweis des starken Ansteigens des elektrooptischen Kerreffektes in der Nähe eines isolierten Absorptionsstreifens ist bis jetzt mangels geeigneten Beobachtungsmaterials experimentell noch nicht gelungen; es liegt in dieser Hinsicht nur eine vereinzelte Beobachtung von WOLCH<sup>2)</sup> vor, der bei flüssigem Sauerstoff in der Nähe der Absorptionsbande  $\lambda_0 = 480 \text{ m}\mu$  ein stärkeres Ansteigen der KERRSchen Konstante feststellen konnte<sup>3)</sup>.

Wir bemerken hier anschließend, daß gewisse Kristalle (z. B. Tysonit und Xenotim) bei tiefen Temperaturen im sichtbaren Spektralgebiete Absorptionslinien aufweisen, die nahezu ebenso scharf sind wie die Linien eines leuchtenden Metaldampfes<sup>4)</sup>, und daß gelegentlich versucht wurde, bei denselben den Verlauf der elektrischen Doppelbrechung in der Nähe der Absorptionslinien nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg. So vermochte VOIGT<sup>5)</sup> bei Tysonit (bei der Temperatur der flüssigen Luft) keine sicheren Resultate zu erhalten, und ebenso blieben die Versuche von KOENIGSBERGER und KILCHLING<sup>6)</sup> bei Xenotim ohne Erfolg. Allerdings handelt es sich bei den Kristallen um Körper, bei welchen die Voraussetzungen der molekularen Orientierungstheorie überhaupt nicht zutreffen [vgl. Ziff. 20a)].

b) Dispersion des elektrooptischen Kerreffektes bei verschwindender Absorption. Einfacher liegen die Verhältnisse bei Körpern mit verschwindender Absorption, d. h. in einem Spektralgebiet, welches hinreichend weit von den Absorptionslinien des betreffenden Körpers entfernt ist; in diesem Falle läßt sich das Gesetz der Dispersion der KERRSchen Konstante aus der molekularen Orientierungstheorie leicht berechnen.

$\alpha$ ) HAVELOCKSches Gesetz. Nehmen wir der Einfachheit halber zunächst an, daß der Körper keine Dipolmoleküle besitzt, so hat man bei Berechnung

<sup>1)</sup> W. VOIGT, Göttinger Nachr. 1912, S. 587.

<sup>2)</sup> H. WOLCH, Arch. Néerland (A 3) Bd. 9, S. 205. 1925.

<sup>3)</sup> Bei den älteren, mit weniger vollkommenen Hilfsmitteln unternommenen Versuchen von P. ZEEMAN (Versl. Akad. Wetensch. Amsterdam Bd. 24, S. 188. 1912; Phys. ZS. Bd. 13, S. 529. 1912) konnten allerdings in der Nähe der Absorptionsbanden des Sauerstoffs kein merklich abweichendes Verhalten der KERRSchen Konstante feststellen.

<sup>4)</sup> J. BECQUEREL, C. R. Bd. 144, S. 1032 u. 1336. 1907; Phys. ZS. Bd. 8, S. 632 u. 929. 1907; Le Radium Bd. 4, S. 49 u. 328. 1907.

<sup>5)</sup> W. VOIGT, Magneto- und Elektrooptik, S. 381. Leipzig 1908.

<sup>6)</sup> J. KOENIGSBERGER u. K. KILCHLING, Ann. d. Phys. (4) Bd. 37, S. 845. 1912.

der KERRSchen Konstante von dem Ausdruck (43) auszugehen; führt man in diesem die aus (35) folgende Beziehung

$$n^2 + 2 = \frac{9}{4\pi N e^2} \frac{n^2 - 1}{(w_1 + w_2 + w_3)}$$

ein, so erhält man für die KERRSche Konstante der dipolfreien Substanz

$$B = \frac{e^2(\varepsilon + 2)^2}{240\pi N k \vartheta} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda_0} W, \quad (51)$$

wobei zur Abkürzung

$$W = \frac{(w_2 - w_3)(p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2)(p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}})}{(w_1 + w_2 + w_3)^2} \quad (52)$$

gesetzt ist.

Wir wollen jetzt zeigen<sup>1)</sup>, daß  $W$  in erster Annäherung von der Wellenlänge  $\lambda_0$  des hindurchgehenden Lichtes unabhängig ist und daß die Wellenlängenabhängigkeit der KERRSchen Konstante nur in dem Gliede

$$\frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda_0}$$

enthalten ist.

Zu dem Zwecke schreiben wir (52) in der Form

$$W = (p_{\bar{y}} - p_{\bar{z}}) \frac{\frac{1}{w_3} - \frac{1}{w_2}}{\frac{w_2 w_3}{w^2}} + (p_{\bar{z}} - p_{\bar{x}}) \frac{\frac{1}{w_1} - \frac{1}{w_3}}{\frac{w_3 w_1}{w^2}} + (p_{\bar{x}} - p_{\bar{y}}) \frac{\frac{1}{w_2} - \frac{1}{w_1}}{\frac{w_1 w_2}{w^2}},$$

wobei

$$w = w_1 + w_2 + w_3$$

gesetzt ist. Aus den Definitionsgleichungen (19) für die Hauptwerte des optischen Tensors folgt nun mit Rücksicht auf das System (34), daß die drei Differenzen

$$\frac{1}{w_3} - \frac{1}{w_2} = f_3 - f_2, \quad \frac{1}{w_1} - \frac{1}{w_3} = f_1 - f_3, \quad \frac{1}{w_2} - \frac{1}{w_1} = f_2 - f_1$$

von der Wellenlänge  $\lambda_0$  unabhängig sind, da  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  die Hauptwerte des quasielastischen Krafttensors sind [vgl. Ziff. 8c)] und als solche nicht von der Wellenlänge abhängen. Wir machen nun die Annahme, daß die optische Anisotropie des Moleküls so gering ist, daß die optische Tensorfläche näherungsweise als Kugel betrachtet werden kann und somit die Hauptwerte  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_3$  des optischen Tensors näherungsweise gleichgesetzt werden dürfen; in diesem Falle folgt in erster Annäherung

$$w_1 = w_2 = w_3 = \frac{w}{3}.$$

$$\frac{w^2}{w_2 w_3} = \frac{w^2}{w_3 w_1} = \frac{w^2}{w_1 w_2} = 9.$$

Es ergibt sich somit, daß die in  $W$  auftretenden Faktoren

$$\frac{\frac{1}{w_3} - \frac{1}{w_1}}{\frac{w^2}{w_2 w_3}}, \quad \frac{\frac{1}{w_1} - \frac{1}{w_2}}{\frac{w^2}{w_3 w_1}}, \quad \frac{\frac{1}{w_2} - \frac{1}{w_3}}{\frac{w^2}{w_1 w_2}}$$

<sup>1)</sup> P. LANGEVIN, Le Radium Bd. 7, S. 256. 1910; A. ENDERLE, Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten, S. 45. Dissert. Freiburg 1912; W. VOIGT, Göttinger Nachr. 1912, S. 587.

von der Wellenlänge  $\lambda_0$  angenähert unabhängig sind; da weiter die Faktoren

$$\hat{p}_y - \hat{p}_z, \quad \hat{p}_z - \hat{p}_x, \quad \hat{p}_x - \hat{p}_y$$

nun von der statischen Polarisierbarkeit des Moleküls abhängen, so ist damit die angenäherte Wellenlängenunabhängigkeit von  $W$  bewiesen.

Führen wir nun die von  $\lambda_0$  unabhängige Größe

$$\frac{e^2(\varepsilon + 2)^2}{240\pi N k \vartheta} W = \hbar \quad (53)$$

ein, so erhalten wir für die KERRSche Konstante der dipolfreien Substanz aus (51) das Dispersionsgesetz

$$B = \hbar \frac{(n^2 - 1)^2}{n \lambda_0}; \quad (54)$$

dasselbe wird meist als das HAVELOCKSche Gesetz<sup>1)</sup> und die (von der Wellenlänge  $\lambda_0$  des hindurchgehenden Lichtes unabhängige) Konstante  $\hbar$  als die HAVELOCKSche Konstante bezeichnet<sup>2)</sup>.

Das HAVELOCKSche Gesetz ist, wie sich aus der Herleitung ergibt, ein Näherungsgesetz, das um so mehr gilt, je geringer die optische Anisotropie des Moleküls ist<sup>3)</sup>; außerdem ist die Existenz von nur einer Elektronengattung im Molekül vorausgesetzt [vgl. Ziff. 8b)]. Würde man mehrere Elektronengattungen im Molekül annehmen, so würde sich ein weniger einfaches Dispersionsgesetz ergeben, da dann  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_3$  in komplizierterer Weise von der Wellenlänge  $\lambda_0$  abhängen.

Man erhält das HAVELOCKSche Gesetz mit demselben Annäherungsgrade auch bei Dipolsubstanzen, bei welchen dann bei der Herleitung von dem Ausdruck (44) für die KERRSche Konstante auszugehen ist; durch eine analoge Berechnung wie vorhin erhält man

$$B = \frac{e^2(\varepsilon + 2)^2}{240\pi N k \vartheta} \frac{(n^2 - 1)^2}{n \lambda_0} \left( W + \frac{W'}{k \vartheta} \right),$$

wobei  $W$  durch (52) gegeben und unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda_0$  des durch den Körper gehenden Lichtes ist, und

$$W' = \frac{(w_2 - w_3)(p_y^{(0)2} - p_z^{(0)2}) + (w_3 - w_1)(p_z^{(0)2} - p_x^{(0)2}) + (w_1 - w_2)(p_x^{(0)2} - p_y^{(0)2})}{(w_1 + w_2 + w_3)^2}$$

gesetzt wurde. Für  $W'$  kann man offenbar auch

$$W' = (p_y^{(0)2} - p_z^{(0)2}) \frac{1}{w_2 w_3} \frac{w_3 - w_2}{w^2} + (p_z^{(0)2} - p_x^{(0)2}) \frac{1}{w_3 w_1} \frac{w_1 - w_3}{w^2} + (p_x^{(0)2} - p_y^{(0)2}) \frac{1}{w_1 w_2} \frac{w_2 - w_1}{w^2}$$

schreiben, falls wieder die Abkürzung

$$w = w_1 + w_2 + w_3$$

<sup>1)</sup> T. H. HAVELOCK, Proc. Roy. Soc. London Bd. 80, S. 33. 1907. HAVELOCK hatte bei seinen Betrachtungen, die einen Vorläufer der molekularen Orientierungstheorie darstellten, angenommen, daß die Moleküle isotrop sind, aber im äußeren elektrischen Felde eine anisotrope Anordnung erfahren.

<sup>2)</sup> Über einen auf dem HAVELOCKSchen Gesetz beruhenden formalen Zusammenhang zwischen der Dispersion der KERRSchen Konstante und der Dispersion des Faradayeffektes vgl. R. DE MALLEMAN, Bull. Soc. Franc. de phys. 1926, Nr. 236, S. 106; Journ. de phys. (6) Bd. 7, S. 311. 1926.

<sup>3)</sup> Über eine weitergetriebene Annäherung vgl. R. DE MALLEMAN, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 212. 1924.

eingeführt wird; nun dürfen aber, wie vorhin gezeigt wurde, die von  $w_1, w_2, w_3$  und  $w$  abhängenden Faktoren angenähert als unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda_0$  angesehen werden und da ferner die aus den Komponenten des Dipolmomentes  $\mu^{(0)}$  gebildeten Faktoren

$$\mu_y^{(0)2} - \mu_z^{(0)2}, \quad \mu_z^{(0)2} - \mu_x^{(0)2}, \quad \mu_x^{(0)2} - \mu_y^{(0)2}$$

von  $\lambda_0$  ebenfalls unabhängig sind, so gilt das gleiche von  $W'$ . Wir erhalten daher für  $B$  wieder das HAVELOCKSche Gesetz (54), wobei jetzt für die (von der Wellenlänge  $\lambda_0$  unabhängige) HAVELOCKSche Konstante die Beziehung

$$\frac{e^2(\varepsilon + 2)^2}{240\pi Nk\vartheta} \left( W + \frac{W'}{k\vartheta} \right) = h \quad (55)$$

gilt; diese Konstante ist somit bei Dipolsubstanzen mit der Temperatur stärker veränderlich als bei Substanzen ohne Dipolmoleküle.

Für Gase, bei welchen die Dispersion des Brechungsindex  $n$  nur sehr gering ist und in erster Annäherung vernachlässigt werden kann, darf man innerhalb eines begrenzten Spektralbezirkes die Größe

$$\frac{(n^2 - 1)^2}{n}$$

angenähert als unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda_0$  ansehen; das Dispersionsgesetz der KERRSchen Konstante nimmt dann die Form

$$B = \frac{h'}{\lambda_0} \quad (56)$$

an, wobei

$$h' = \frac{(n^2 - 1)^2}{n} h$$

von der Wellenlänge  $\lambda_0$  näherungsweise unabhängig ist und  $h$  bei Gasen ohne Dipolmoleküle durch (53) und bei Dipolgasen durch (55) gegeben ist.

Gleichung (56) sagt aus, daß bei Gasen innerhalb eines begrenzten Spektralbereiches das Produkt aus KERRScher Konstante und Wellenlänge  $\lambda_0$  angenähert konstant sein muß.

Es ist bemerkenswert, daß das HAVELOCKSche Gesetz nicht nur aus der molekularen Orientierungstheorie allein gefolgert werden kann; es ergibt sich z. B. auch aus der von VOIGT gegebenen, auf dem Boden der klassischen LORENTZschen Elektronentheorie der Dispersion stehenden und jetzt überholten Darstellung [vgl. Ziff. 7a)]. Eine experimentelle Bestätigung des Gesetzes kann daher auch nicht ausschließlich zugunsten der molekularen Orientierungstheorie gedeutet werden.

$\beta$ ) Experimentelle Prüfung des HAVELOCKSchen Gesetzes. Die experimentelle Prüfung des HAVELOCKSchen Gesetzes ist bei optisch nicht-aktiven Flüssigkeiten im sichtbaren Spektralbereiche wiederholt vorgenommen worden. In den meisten Fällen hat sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen und der durch Gleichung (54) dargestellten Dispersionsbeziehung ergeben<sup>1)</sup>; nur bei vereinzelt Flüssigkeiten (z. B. Äthyl-

<sup>1)</sup> H. C. BLACKWELL, Proc. Amer. Acad. Bd. 41, S. 647. 1906; C. F. HAGENOW, Phys. Rev. Bd. 27, S. 196. 1908 (Schwefelkohlenstoff); H. E. McCOMB, ebenda Bd. 27, S. 336. 1908; Bd. 29, S. 525. 1909 (Schwefelkohlenstoff,  $\alpha$ -Bromnaphthalin, Dimethylanilin, Diäthylanilin; Nitrotoluol, Brombenzol, Benzol, Chlorbenzol, Chloroform, Äthylchlorid, Amylchlorid, Nitrobenzol); A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 147, S. 193. 1908; Ann. chim. phys. (8) Bd. 20, S. 200. 1910; Journ. de phys. (5) Bd. 1, S. 24. 1911 (Nitrobenzol); N. LYON. Ann. d. Phys. (4) Bd. 46, S. 753. 1915 (Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äthyläther, Cumol,  $\alpha$ -Bromnaphthalin, Nitrobenzol); G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 30. 1920 (Nitrobenzol);

Tabelle 10. Dispersion der KERRSchen Konstante im sichtbaren Spektralbereich (nach LYON und BECKER).

$\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ;  $n$  Brechungsindex;  $B$  KERRsche Konstante;  $h$  HAVELOCKSche Konstante. Nach der Theorie müßte  $h$  konstant sein.

Flüssigkeit	$\lambda_0$ in $m\mu$	$n$	$B \cdot 10^7$	$h \cdot 10^{11}$
Äthylbenzol.	488	1,5099	0,942	0,424
	504	1,5078	0,909	0,426
	527	1,5053	0,862	0,427
	560	1,5020	0,793	0,423
	586	1,4998	0,754	0,425
	617	1,4973	0,710	0,425
645	1,4955	0,670	0,423	
Xylol-m . .	488	1,5109	1,098	0,492
	504	1,5088	1,034	0,483
	527	1,5059	0,975	0,481
	560	1,5023	0,906	0,482
	586	1,4998	0,858	0,483
	617	1,4975	0,812	0,486
645	1,4959	0,780	0,491	
Schwefelkohlenstoff	460,2	1,6618	4,69	1,62
	497,2	1,6488	4,10	1,37
	508,6	1,6455	3,95	1,35
	527	1,6405	3,76	1,36
	546,1	1,6360	3,55	1,29
	560,8	1,6333	3,44	1,33
	577/579	1,6298	3,31	1,34
	589	1,6276	3,21	1,28
	610,4	1,6243	3,05	1,25
	670,8	1,6168	2,79	1,60
$\alpha$ -Bromnaphthalin	500	1,6778	13,13	3,34
	527	1,6705	12,17	3,34
	560	1,6633	11,11	3,32
	586	1,6598	10,50	3,32
	617	1,6537	9,75	3,32
	645	1,6510	[9,36	3,35
Nitrobenzol.	500	1,5685	503	185
	527	1,5629	466	184
	560	1,5572	427	184
	586	1,5535	401	183
	617	1,5500	376	183
	645	1,5472	357	183
Toluol . . .	488	1,5098	0,936	0,944
	504	1,5077	0,898	0,906
	527	1,5050	0,852	0,857
	560	1,5017	0,792	0,796
	586	1,4994	0,753	0,753
	617	1,4971	0,714	0,709
645	1,4951	0,688	0,672	
Äthyläther .	488	1,3579	-0,722	-0,672
	504	1,3571	-0,702	-0,670
	527	1,3561	-0,676	-0,686
	560	1,3548	-0,642	-0,698
	586	1,3539	-0,618	-0,706
	617	1,3530	-0,587	-0,710
645	1,3522	-0,563	-0,716	

Tabelle 11. Dispersion der KERRSchen Konstante im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich (nach SZIVESSY und DIERKESMANN). ( $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ,  $\vartheta$  Temperatur in Celsiusgraden,  $B_{\lambda_0}$  KERRsche Konstante bei der Wellenlänge  $\lambda_0$ ,  $B_{546}$  KERRsche Konstante bei der Wellenlänge  $546 m\mu$ .)

Flüssigkeit	$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	Chlorbenzol ( $\vartheta = 18,5^\circ C$ )		Hexan ( $\vartheta = 17,7^\circ C$ )		Kohlentstofftetrachlorid ( $\vartheta = 18,0^\circ C$ )		Toluol ( $\vartheta = 20,6^\circ C$ )		Xylol-m ( $\vartheta = 19,4^\circ C$ )	
		$B_{\lambda_0}/B_{546}$	Nach dem HAVELOCKSchen Gesetz berechnet	beobachtet	$B_{\lambda_0}/B_{546}$	Nach dem HAVELOCKSchen Gesetz berechnet	beobachtet	$B_{\lambda_0}/B_{546}$	Nach dem HAVELOCKSchen Gesetz berechnet	beobachtet	$B_{\lambda_0}/B_{546}$
Chlorbenzol	313	2,347	2,783	2,063	2,011	313	2,011	2,519	2,321	366	1,739
	334	2,036	2,573	1,895	1,832	334	1,832	2,184	2,054	405	1,488
	366	1,738	2,171	1,633	1,620	366	1,620	1,793	1,749	436	1,325
	405	1,484	2,010	1,415	1,425	405	1,415	1,564	1,494	578	0,931
	436	1,349	1,629	1,278	1,303	436	1,303	1,316	1,342		
	578	0,929	1,428	0,938	0,936	578	0,936	0,946	0,930		
Hexan	254	2,722	2,783	2,063	2,011	313	2,011	2,519	2,321	366	1,739
	265	2,457	2,573	1,895	1,832	334	1,832	2,184	2,054	405	1,488
	297	2,119	2,171	1,633	1,620	366	1,620	1,793	1,749	436	1,325
	313	1,974	2,010	1,415	1,425	405	1,415	1,564	1,494	578	0,931
	366	1,612	1,629	1,278	1,303	436	1,303	1,316	1,342		
	436	1,417	1,428	1,260	1,301	578	1,301	0,946	0,930		
578	1,260	1,428	0,938	0,936							
Kohlentstofftetrachlorid	313	2,722	2,783	2,063	2,011	313	2,011	2,519	2,321	366	1,739
	334	2,457	2,573	1,895	1,832	334	1,832	2,184	2,054	405	1,488
	366	2,119	2,171	1,633	1,620	366	1,620	1,793	1,749	436	1,325
	405	1,974	2,010	1,415	1,425	405	1,415	1,564	1,494	578	0,931
	436	1,612	1,629	1,278	1,303	436	1,303	1,316	1,342		
	578	1,417	1,428	1,260	1,301	578	1,301	0,946	0,930		
Toluol	254	2,722	2,783	2,063	2,011	313	2,011	2,519	2,321	366	1,739
	265	2,457	2,573	1,895	1,832	334	1,832	2,184	2,054	405	1,488
	297	2,119	2,171	1,633	1,620	366	1,620	1,793	1,749	436	1,325
	313	1,974	2,010	1,415	1,425	405	1,415	1,564	1,494	578	0,931
	366	1,612	1,629	1,278	1,303	436	1,303	1,316	1,342		
	436	1,417	1,428	1,260	1,301	578	1,301	0,946	0,930		
578	1,260	1,428	0,938	0,936							

äther, Acetol, Toluol und Buttersäureäthylester) sind im Sichtbaren Abweichungen beobachtet worden.

Eine Vorstellung von dem Gültigkeitsbereich des Gesetzes gibt Tabelle 10, deren numerische Werte den Arbeiten von BECKER<sup>1)</sup> und LYON<sup>2)</sup> entnommen sind. Die HAVELOCKSche Konstante  $h$  ist bei den einzelnen Flüssigkeiten für jede Wellenlänge  $\lambda_0$  gemäß (54) aus den beobachteten Werten  $\lambda_0$ ,  $n$  und  $B$  gesondert

Tabelle 12. Dispersion der KERRSchen Konstante bei Gasen (nach SZIVESSY).  $\vartheta$  Temperatur,  $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ,  $p$  Druck in mm Quecksilber,  $B'$  eine der KERRSchen Konstante proportionale Größe. Nach der Theorie müßte  $\lambda_0 B'$  konstant sein.

Schwefeldioxyd ( $\vartheta = 17,3^\circ \text{C}$ )										
$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$p = 1495 \text{ mm}$		$p = 1357 \text{ mm}$		$p = 1116 \text{ mm}$		$p = 925 \text{ mm}$		$p = 742 \text{ mm}$	
	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$
486	-3,00	-14,6	-2,65	-12,9	-2,29	-11,1	-1,84	-8,9	-1,46	-7,1
520	-2,75	-14,3	-2,38	-12,4	-2,03	-10,5	-1,66	-8,6	-1,37	-7,1
550	-2,69	-14,8	-2,32	-12,8	-1,95	-10,7	-1,64	-9,0	-1,36	-7,5
589	-2,46	-14,5	-2,19	-12,9	-1,87	-11,0	-1,54	-9,3	-1,19	-7,0
620	-2,37	-14,7	-2,03	-12,6	-1,64	-10,2	-1,41	-8,7	-1,16	-7,2
656	-2,19	-14,4	-2,01	-13,2	-1,62	-10,6	-1,35	-8,9	-1,11	-7,3

Ammoniak ( $\vartheta = 17,5^\circ \text{C}$ )										
$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$p = 1510 \text{ mm}$		$p = 1380 \text{ mm}$		$p = 1176 \text{ mm}$		$p = 1013 \text{ mm}$			
	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$
486	2,14	10,4	2,00	9,7	1,70	8,3	1,45	7,1		
520	1,92	10,0	1,79	9,3	1,52	7,9	1,30	6,8		
550	1,89	10,4	1,71	9,4	1,47	8,1	1,25	6,9		
589	1,74	10,3	1,57	9,4	1,36	8,0	1,15	6,8		
620	1,60	9,9	1,49	9,2	1,32	8,2	1,10	6,8		
656	1,57	10,3	1,40	9,2	1,25	8,2	1,02	6,7		

Kohlendioxyd ( $\vartheta = 17,5^\circ \text{C}$ )						
$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$p = 1605 \text{ mm}$		$p = 1423 \text{ mm}$		$p = 1214 \text{ mm}$	
	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$	$B'$	$\lambda_0 B' \cdot 10^{-2}$
486	1,34	6,5	1,21	5,9	1,05	5,1
520	1,19	6,2	1,03	5,4	0,91	4,7
550	1,18	6,5	0,99	5,4	0,88	4,8
589	1,05	6,2	0,91	5,3	0,81	4,8
620	1,01	6,3	0,90	5,6	0,73	4,5
656	0,93	6,1	0,84	5,5	0,73	4,8

berechnet, und die so erhaltenen Werte müßten (bei strenger Gültigkeit des Gesetzes) bei ein und derselben Flüssigkeit für alle Wellenlängen gleich sein; sämtliche Angaben beziehen sich auf die Temperatur  $\vartheta = 20^\circ$ .

Innerhalb eines größeren Spektralgebietes, das sich bis ins Ultraviolette erstreckt, besteht aber zwischen dem beobachteten und dem nach dem HAVELOCKSchen Gesetz berechneten Dispersionsverlauf keine Übereinstimmung mehr; dies geht aus den Messungen von SZIVESSY und DIERKESMANN<sup>3)</sup> hervor, von

G. BECKER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 76, S. 849. 1925 (Äthylbenzol, Anisol, Phenotol, Xylol-m, Äthyläther, Acetol, Toluol, Buttersäureäthylester); W. ILBERG, Phys. ZS. Bd. 29, S. 675. 1928 (Nitrobenzol; die Übereinstimmung ist hier weniger gut als bei McCOMB, LYON und SZIVESSY). Die älteren, bei Schwefelkohlenstoff angestellten Dispersionsmessungen von J. KERR (Rep. Brit. Assoc. Edinb. 1892, S. 137) sind wegen ihrer geringeren Genauigkeit zur Prüfung des Dispersionsgesetzes nicht geeignet.

<sup>1)</sup> G. BECKER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 76, S. 849. 1925.

<sup>2)</sup> N. LYON, Ann. d. Phys. (4) Bd. 46, S. 753. 1915.

<sup>3)</sup> G. SZIVESSY u. A. DIERKESMANN in einer demnächst in den Ann. d. Phys. erscheinenden Abhandlung.

welchen eine Auswahl in Tabelle 11 zusammengestellt ist. In dieser Tabelle bedeutet  $\lambda_0$  die (auf Vakuum bezogene) Wellenlänge in  $m\mu$ ,  $\vartheta$  die Temperatur und  $\frac{B\lambda_0}{B_{546}}$  das Verhältnis der KERRSchen Konstante bei der Wellenlänge  $\lambda_0$  zur KERRSchen Konstante bei der Wellenlänge  $546 m\mu$ .

Bei Gasen wurde das Dispersionsgesetz bis jetzt nur im sichtbaren Spektralbereiche geprüft. Die durch (56) ausgedrückte Gesetzmäßigkeit, welche verlangt, daß das Produkt aus KERRScher Konstante  $B$  und Wellenlänge  $\lambda_0$  konstant ist, wird in diesem Bereiche merklich erfüllt, wie aus den in Tabelle 12 angeführten Messungsergebnissen von SZIVESSY<sup>1)</sup> folgt; in dieser Tabelle bedeutet  $\lambda_0$  die (auf Vakuum bezogene) Wellenlänge in  $m\mu$ ,  $\vartheta$  die Temperatur des Gases,  $p$  den Gasdruck in mm Quecksilbersäule,  $B'$  eine der KERRSchen Konstante proportionale Größe und  $\lambda_0 B'$  das konstante sein sollende Produkt aus  $\lambda_0$  und  $B'$ .

c) Temperaturabhängigkeit der Dispersion des elektrooptischen Kerreffektes. Bei konstant gehaltener Temperatur muß das HAVELOCKsche Gesetz (54) stets gelten, ganz gleichgültig, welchen Wert die Temperatur besitzt. Diese Folgerung wird in der Tat durch die Beobachtungen von SZIVESSY<sup>2)</sup> und BERGHOLM<sup>3)</sup> bestätigt. Zur Erläuterung führen wir in Tabelle 13 Nitrobenzol an<sup>4)</sup>; die Zahlenangaben stammen von SZIVESSY, die Bezeichnungen sind die nämlichen wie in Tabelle 10.

Tabelle 13. Temperaturunabhängigkeit des HAVELOCKschen Gesetzes (Nitrobenzol) (nach SZIVESSY).  
 $\vartheta$  Temperatur in Celsiusgraden,  $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ,  
 $n$  Brechungsindex,  $B$  KERRSche Konstante,  
 $h$  HAVELOCKsche Konstante.

$\vartheta$	$\lambda_0$ in $m\mu$	$n$	$B \cdot 10^7$	$h \cdot 10^{11}$
6° C	546	1,565	3,48	141,6
	568	1,562	3,30	141,2
	589	1,559	3,15	141,4
	611	1,556	3,00	141,2
	629	1,554	2,89	141,1
13,6° C	546	1,562	3,13	128,8
	568	1,558	2,94	127,7
	589	1,555	2,81	128,0
	611	1,552	2,67	127,6
	629	1,550	2,59	128,4
24,0° C	546	1,557	2,64	110,6
	568	1,553	2,48	109,7
	589	1,550	2,41	111,9
	611	1,548	2,30	111,6
	629	1,546	2,22	111,7

Für die Temperaturabhängigkeit der HAVELOCKschen Konstante  $h$  folgt aus (53) unter Heranziehung von (42), daß bei flüssigen und gasförmigen Körpern ohne Dipolmoleküle

$$\frac{h\vartheta\delta}{(\varepsilon + 2)^2} = s \quad (57)$$

sein muß, wobei  $s$  eine von der Temperatur  $\vartheta$  und der (auf Vakuum bezogenen) Wellenlänge  $\lambda_0$  unabhängige, nur von der Natur des betreffenden Körpers abhängende Konstante bedeutet; bei Dipolsubstanzen dagegen muß in entsprechender Weise nach (55)

$$\frac{h\vartheta\delta}{(\varepsilon + 2)^2} = s + \frac{s'}{\vartheta} \quad (58)$$

<sup>1)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 338. 1924.

<sup>2)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 47. 1920 (Nitrobenzol).

<sup>3)</sup> C. BERGHOLM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 65, S. 138. 1921 (Toluol, Schwefelkohlenstoff; die geringen bei BERGHOLM auftretenden Abweichungen sind vermutlich auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, da sie, wenigstens bei 20°C, von anderen Beobachtern [vgl. die Literaturangaben S. 776, Anm. 1] nicht gefunden wurden).

<sup>4)</sup> Die Abweichung der Absolutwerte von  $B$  gegenüber den in Tabelle 10 angegebenen rühren wahrscheinlich davon her, daß die Beobachter die ungleichmäßige Feldverteilung im Innern der Flüssigkeit übersehen haben; vgl. R. MÖLLER, Phys. ZS. Bd. 30, S. 20. 1929.

sein, wobei die Parameter  $s$  und  $s'$  wieder von der Temperatur  $\vartheta$  und der Wellenlänge  $\lambda_0$  unabhängige Materialkonstanten sind.

Aus der Art der Herleitung der Ausdrücke (53) und (55) für die HAVELOCKsche Konstante folgt, daß die durch (57) und (58) ausgesprochenen Temperaturunabhängigkeitsgesetze für  $h$  nur in dem Ausmaße von der Erfahrung bestätigt werden können, als dies für die durch (49) und (50) gegebenen Temperaturabhängigkeitsgesetze für  $B$  gilt.

Bei nicht zu tiefen Temperaturen, bei welchen zwischen den Beziehungen (57) und (58) kein merklicher Unterschied besteht, konnte innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches, in dem nach Ziff. 14b) auch das Temperaturabhängigkeitsgesetz (49) sich als gültig erwiesen hat, die Richtigkeit der Beziehung (57)

Tabelle 13. Temperaturabhängigkeit der Dispersion des elektrooptischen Kerreffektes bei Nitrobenzol (nach SZIVESSY).

$\vartheta$ (absolut)	$\epsilon$	$h \cdot 10^{11}$	$\delta$	$s \cdot 10^{11}$
279,0	39,4	141,3	1,217	28,0
286,6	37,8	128,1	1,209	28,0
297,0	35,8	111,1	1,199	27,7

von SZIVESSY<sup>1)</sup> nachgewiesen werden; die Grenzen der Richtigkeit sind aus Tabelle 13 zu ersehen, welche die von SZIVESSY bei Nitrobenzol gewonnenen Ergebnisse enthält; wie man sieht, ist  $s$  in der Tat merklich konstant.

Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Dispersion des elektrooptischen Kerreffektes, die sich auf größere Temperaturintervalle beziehen, liegen bis jetzt noch nicht vor.

**16. Verhältnis der absoluten Änderungen des Brechungsindex.** In der Analogie, die ein im elektrischen Felde befindlicher flüssiger oder gasförmiger Körper mit einem optisch einachsigen Kristall zeigt, dessen optische Achse parallel zur Richtung des elektrischen Feldes liegt [vgl. Ziff. 8c)], ist von den beiden Brechungsindizes  $n_s$  und  $n_p$  der erstere als der ordentliche, der letztere als der außerordentliche Hauptbrechungsindex zu bezeichnen.

$n_p - n$  ist die Änderung, welche der Brechungsindex  $n$  des ursprünglich isotropen Körpers in einem äußeren elektrischen Felde bei einer senkrecht zur Richtung des Feldes fortschreitenden und parallel zu dieser Richtung schwingenden, linear polarisierten Welle erleidet;  $n_s - n$  bedeutet die entsprechende Änderung bei einer senkrecht zur Richtung des äußeren Feldes schwingenden, linear polarisierten Welle. Für diese absoluten Änderungen des Brechungsindex  $n$  folgt aus der molekularen Orientierungstheorie bei verschwindender Elektrostriktion nach (32)

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2; \quad (59)$$

diese Beziehung muß unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda_0$  des Lichtes sowohl für nichtaktive als auch für aktive Körper gelten, gleichgültig ob dieselben Dipolmoleküle besitzen oder nicht<sup>2)</sup>. Nach den älteren von VOIGT [vgl. Ziff. 7a)] aufgestellten Theorie müßte dagegen

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = +3$$

sein; die Beziehung (59) liefert also die Möglichkeit, die molekulare Orientierungstheorie experimentell nachzuprüfen.

Die älteren Beobachtungen zur Prüfung der Gesetzmäßigkeit (59) besitzen heute nur noch historisches Interesse und können daher übergangen werden. Bei diesen Beobachtungen wurde nämlich die Ausbildung der durch das äußere

<sup>1)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 48. 1920.

<sup>2)</sup> Vgl. Ziff. 8e, 9 und 12.



elektrische Feld hervorgerufenen Elektrostriktion nicht verhindert; die Elektrostriktion wirkt aber bei einer Flüssigkeit oder einem Gase wie eine Zunahme des Druckes, und da eine Kompression der Flüssigkeit eine Änderung ihres Brechungsindex  $n$  zur Folge hat, so war bei jenen Beobachtungen nicht zu entscheiden, ob nicht ein Teil der beobachteten Änderungen  $n_p - n$  und  $n_s - n$  auf eine solche indirekte, durch das äußere elektrische Feld hervorgerufene Kompression zurückgeführt werden müßte<sup>1)</sup>.

Ein einwandfreies Meßverfahren, bei welchem die durch die Elektrostriktion auftretenden Fehler vermieden wurden, ist von PAUTHENIER<sup>2)</sup> ausgearbeitet worden; das Prinzip desselben besteht darin, daß die Zeitdauer, während der das den elektrooptischen Kerreffekt erzeugende äußere elektrische Feld an den KERRSchen Kondensator angelegt wird, einerseits groß gemacht wird gegenüber der Zeitdauer, welche die molekulare Orientierung und die durch diese erzeugte Doppelbrechung zur vollen Ausbildung braucht<sup>3)</sup> (etwa  $10^{-8}$  sec) andererseits klein bleibt gegenüber der Zeitdauer, welche die Elektrostriktion zur Ausbildung nötig hat. Um dies zu erreichen, wird dem die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltenden KERRSchen Kondensator  $K$  ein zweiter Kondensator  $c$  parallel geschaltet, dessen Platten mit den Polen einer Funkenstrecke verbunden sind; beiden Kondensatoren ist ein dritter, großer Kondensator  $C$  parallel geschaltet, dessen Platten an der Spannungsquelle (z. B. der sekundären Spule eines Wechselstromtransformators) liegen und der durch eine Ladungsfunkenstrecke die beiden Kondensatoren  $K$  und  $c$  aufladet. Durch Einschalten geeigneter Widerstände in die Zuleitungen zu den Platten der drei Kondensatoren läßt sich erreichen, daß die Aufladung des KERRSchen Kondensators  $K$  auf eine Potentialdifferenz  $V$  in einer Zeit erfolgt, die erheblich kleiner ist als  $10^{-6}$  sec, während der Kondensator  $c$  nach  $10^{-6}$  sec eine Potentialdifferenz  $v$  besitzt, die kleiner ist als  $V$ . Wird nun die Funkenstrecke so reguliert, daß ihr Entladungspotential  $v$  beträgt, so wird sie in diesem Augenblick durchbrechen und einen hellen Funken geben, der etwa  $10^{-7}$  sec dauert und als Lichtquelle für den KERRSchen Kondensator  $K$  dient<sup>4)</sup>; nachdem die Funkenstrecke infolge des Durchbruches leitend geworden ist, entlädt sich jetzt das ganze System ( $C$ ,  $K$  und  $c$ ) über sie, wobei aber der zu

<sup>1)</sup> Der erste Versuch, eine Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes auf den Brechungsindex eines isotropen Körpers (Glas) festzustellen, stammt von G. QUINCKE (Wied. Ann. Bd. 10, S. 533. 1880) und blieb ohne Erfolg. Später haben sich G. QUINCKE (ebenda Bd. 19, S. 773. 1883), J. KERR [Phil. Mag. (5) Bd. 37, S. 380; Bd. 38, S. 144. 1894], H. E. McCOMB [Phys. Rev. (2) Bd. 6, S. 180. 1915] und F. HIMSTEDT [Elster-Geitel-Festschr., S. 404. Braunschweig 1915; Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1915, Nr. 8; Ann. d. Phys. (4) Bd. 48, S. 1061. 1915] bemüht, bei Flüssigkeiten die Vorzeichen der absoluten Änderungen des Brechungsindex  $n_p - n$  und  $n_s - n$  einzeln zu bestimmen.

Die Messung des Verhältnisses  $\frac{n_p - n}{n_s - n}$  ist zuerst von G. AECCKERLEIN (Phys. ZS. Bd. 7, S. 594. 1906; Bd. 8, S. 117. 1907) durchgeführt worden und er erhielt auch in der Tat den Wert  $-2$ , doch waren seine Versuche nicht einwandfrei, da bei ihnen die Elektrostriktion voll zur Ausbildung gelangte (vgl. W. VOIGT, Phys. ZS. Bd. 7, S. 311. 1906; F. PÖCKELS, Le Radium Bd. 9, S. 148. 1912); dasselbe gilt von den späteren Messungen H. E. McCOMBS [Phys. Rev. (2) Bd. 6, S. 180. 1915] und F. HIMSTEDTS [Elster-Geitel-Festschr., S. 404. Braunschweig 1915; Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1915, Nr. 8; 1918, Nr. 12; Ann. d. Phys. (4) Bd. 48, S. 1061. 1915; Bd. 59, S. 332. 1918]. Eine nachträgliche Berücksichtigung der Elektrostriktion, wie sie von HIMSTEDT versucht wurde, ist nur schwer durchführbar.

<sup>2)</sup> M. PAUTHENIER, C. R. Bd. 170, S. 101, 803 u. 1576. 1920; Bd. 171, S. 102. 1920; Bd. 172, S. 583. 1921; Ann. de phys. (9) Bd. 14, S. 239. 1920; Journ. de phys. (6) Bd. 2, S. 183. 1921.

<sup>3)</sup> Vgl. Ziff. 18.

<sup>4)</sup> Während der Dauer des Beleuchtungsfunkens tritt allerdings eine gewisse geringe Entladung des KERRSchen Kondensators  $K$  ein, so daß die Potentialdifferenz, welche die elektrische Doppelbrechung erzeugt, im Mittel etwas kleiner ist als  $V$ .

dieser Entladung gehörende Restfunken im Vergleich zum Beleuchtungsfunken nur geringe Lichtintensität besitzt. Nach erfolgter Entladung beginnt die Aufladung von neuem und wiederholt sich etwa 10—20mal in der Sekunde. Die Dimensionen der Apparatur werden nun so gewählt, daß die der Elektrostriktion entsprechende Kompression, welche sich in der Flüssigkeit des KERRSchen Kondensators  $K$  nur mit Schallgeschwindigkeit ausbreiten kann, erst nach  $10^{-5}$  sec merklich wird; der elektrooptische Kerreffekt gelangt daher bei dieser Anordnung zur Beobachtung, bevor die Elektrostriktion wirksam wurde. Bei dieser Anordnung kommt übrigens auch der Einfluß der JOULESchen Wärme nicht merklich zum Ausdruck.

Zur Messung der absoluten Änderungen des Brechungsindex  $n_p - n$  und  $n_s - n$  benutzt man nach PAUTHENIER einen JAMINSchen Interferentialrefraktor<sup>1)</sup>; das von der Beleuchtungsfunkenstrecke ausgehende und monochromatisch ausgesonderte Licht wird durch einen Polarisator linear polarisiert gemacht, und zwar im Prinzip so, daß seine Schwingungsrichtung entweder parallel oder senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes im KERRSchen Kondensator liegt. Das eine der beiden zur Interferenz gelangenden Strahlenbündel wird durch die Flüssigkeit des KERRSchen Kondensators hindurchgeschickt.

Bei Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol und Chloroform erhielt PAUTHENIER für das Verhältnis  $\frac{n_p - n}{n_s - n}$  in der Tat den von der molekularen Orientierungstheorie geforderten Wert  $-2$ , und zwar unabhängig von der Wellenlänge des benutzten Lichtes; dieses Ergebnis ist ein bindender Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie und spricht insbesondere gegen die ältere VOIGTSche Theorie, welche, wie erwähnt, für jenes Verhältnis den Wert  $+3$  verlangt.

Wir bemerken noch, daß PAUTHENIER durch Vergrößerung des Zeitintervalls zwischen der vollen Ausbildung der am KERRSchen Kondensator  $K$  liegenden Spannung  $V$  und dem Durchbruch der Funkenstrecke die Wirkung der sich allmählich ausbildenden Elektrostriktion quantitativ verfolgen konnte; da sich dieselbe in Form einer gedämpften elastischen Schwingung ausbreiten muß, ist zu erwarten, daß sie erst nach einigen Pendelungen ihren endgültigen Wert erreicht, und dies wird durch die Beobachtungen von PAUTHENIER in der Tat bestätigt.

**17. Dichroismus im elektrischen Felde.** a) Folgerungen aus der molekularen Orientierungstheorie. Nach der molekularen Orientierungstheorie muß durch das äußere elektrische Feld in dem dem Felde ausgesetzten flüssigen oder gasförmigen Körper ein Dichroismus hervorgerufen werden; bedeutet  $n\kappa$  den Absorptionskoeffizienten des betreffenden Körpers außerhalb des elektrischen Feldes und ist  $n_s\kappa_s$  der Absorptionskoeffizient für eine senkrecht zur elektrischen Feldstärke fortschreitende linear polarisierte Welle, bei der die Schwingungsrichtung senkrecht zur Feldrichtung liegt, so sind die Differenzen  $n_p\kappa_p - n\kappa$  und  $n_s\kappa_s - n\kappa$  als die absoluten Änderungen des Absorptionskoeffizienten  $n\kappa$  zu bezeichnen, und für diese gilt nach (33)

$$\frac{n_p\kappa_p - n\kappa}{n_s\kappa_s - n\kappa} = -2.$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich nun eine einfache Folgerung bezüglich der Änderung, die das Absorptionsvermögen der Flüssigkeit für unpolarisi-

<sup>1)</sup> Über den JAMINSchen Interferentialrefraktor vgl. Bd. XX (Kap. 1, Ziff. 22) ds. Handb.

siertes Licht durch das äußere elektrische Feld erleidet<sup>1)</sup>. Denkt man sich ein paralleles, unpolarisiertes Strahlenbündel von der Intensität  $J_0$  und der Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) senkrecht auf eine planparallele Schicht des flüssigen oder gasförmigen Körpers fallend und befindet sich dieser außerhalb des elektrischen Feldes, so wird die Absorption für die Wellenlänge  $\lambda_0$  bekanntlich durch

$$J = J_0 e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} n \kappa d} \quad (60)$$

dargestellt, wobei  $J$  die Intensität des aus dem Körper austretenden Strahlenbündels und  $d$  die Schichtdicke des Körpers bedeutet; hierbei beziehen sich Brechungsindex  $n$  und Absorptionsindex  $\kappa$  auf die Wellenlänge  $\lambda_0$ .

Nach der Erregung des äußeren elektrischen Feldes hat sich  $J$  infolge der absoluten Änderungen des Absorptionskoeffizienten geändert, und zwar haben wir jetzt für die Intensität  $J'$  des aus dem Körper austretenden Lichtes offenbar

$$J' = \frac{1}{2} J_0 \left( e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} n_p \kappa_p d} + e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} n_s \kappa_s d} \right),$$

wofür mit Rücksicht auf (60) auch

$$J = \frac{1}{2} J \left( e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} (n_p \kappa_p - n \kappa) d} + e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} (n_s \kappa_s - n \kappa) d} \right)$$

geschrieben werden kann; nun folgt aus dem erwähnten Gesetz (33) für das Verhältnis der absoluten Änderungen des Absorptionskoeffizienten

$$n_p \kappa_p - n \kappa = -2(n_s \kappa_s - n \kappa),$$

so daß wir die Beziehung

$$J' = \frac{1}{2} J \left\{ e^{+\frac{8\pi}{\lambda_0} (n_s \kappa_s - n \kappa) d} + e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} (n_s \kappa_s - n \kappa) d} \right\}$$

erhalten. Da nun wegen der Kleinheit der Differenz  $n_s \kappa_s - n \kappa$  die Exponentialfunktionen in Reihen entwickelt und diese näherungsweise nach dem zweiten Gliede abgebrochen werden dürfen, so kann für die letzte Beziehung auch

$$J' = J \left[ 1 + \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_s \kappa_s - n \kappa) d \right] \quad (61)$$

geschrieben werden. Aus (60) und (61) ergibt sich für die Änderung des Absorptionsvermögens für unpolarisiertes Licht, welches der Körper im äußeren elektrischen Felde erleidet

$$J' - J = \frac{2\pi}{\lambda_0} J (n_s \kappa_s - n \kappa) d; \quad (62)$$

diese Beziehung gibt die Änderung der Intensität  $J' - J$  an, die das aus dem Körper austretende Strahlenbündel von der Wellenlänge  $\lambda_0$  im elektrischen Felde erfährt.

b) Beobachtungen über den Dichroismus im elektrischen Felde. Ein durch ein äußeres elektrisches Feld in einem isotropen Körper hervorgerufener Dichroismus ist bis jetzt noch nicht nachgewiesen worden, obgleich wiederholt diesbezügliche Beobachtungen angestellt wurden<sup>2)</sup>.

Ebenso ist nach der durch das äußere elektrische Feld erzeugten Änderung des Absorptionsvermögens eines flüssigen oder gasförmigen Körpers für natür-

<sup>1)</sup> W. VOIGT, Göttinger Nachr. 1912, S. 588.

<sup>2)</sup> Ohne positives Ergebnis wurden untersucht rot gefärbtes Rizinusöl [J. KOENIGSBERGER u. K. KILCHLING, Ann. d. Phys. (4) Bd. 37, S. 845. 1912], Lösung von Helianthin in Schwefelkohlenstoff und geschmolzener Schwefel [C. BERGHOLM, Ann. d. Phys. (4) Bd. 65, S. 141. 1921].

liches Licht, die durch Gleichung (62) angegeben wird, von VAN DER BIJL und SZIVESSY<sup>1)</sup> vergeblich gesucht worden. Bei diesen Versuchen verlief ein paralleles, unpolarisiertes Strahlenbündel zwischen den Platten eines mit Schwefelstoff gefüllten KERRschen Kondensators; seine Intensität  $J$  wurde nach dem Austritt aus dem Kondensator lichtelektrisch gemessen, einmal ohne elektrisches Feld zwischen den Kondensatorplatten, das andere Mal nach Erregung eines solchen. Eine Änderung der Intensität  $J$  konnte jedoch weder bei weißem noch bei spektral begrenztem (blauem) Lichte festgestellt werden, obgleich bei der Versuchsanordnung von VAN DER BIJL und SZIVESSY eine Intensitätsänderung von  $1/4\%$  noch hätte nachgewiesen werden können.

**18. Trägheit des elektrooptischen Kerreffektes.** Nach der molekularen Orientierungstheorie ist zu erwarten, daß sich der elektrooptische Kerreffekt in einem flüssigen oder gasförmigen Körper nach Anlegen des äußeren elektrischen Feldes nicht sofort ausbilden, sondern hierzu eine gewisse Zeit benötigen wird, da die durch die Wärmebewegung behinderte Ausrichtung der Moleküle eine zeitliche Trägheit besitzen muß; das gleiche gilt für das Verschwinden des elektrooptischen Kerreffektes nach Abschalten des äußeren elektrischen Feldes.

Bei einer Flüssigkeit wird das Abklingen der molekularen Ausrichtung nach Beseitigung des orientierenden äußeren elektrischen Feldes durch eine gewisse Relaxationszeit  $\tau$  bestimmt; dieselbe ist dadurch definiert, daß die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufene Orientierung der Moleküle vom Moment des Abschaltens des äußeren Feldes bis zum Ablauf des Zeitintervalles  $\tau$  auf den  $e$ ten Teil gesunken ist. Die Relaxationszeit hängt von dem inneren Reibungskoeffizienten  $\eta$  der Flüssigkeit ab; faßt man die Moleküle der Flüssigkeit als Kugeln vom Radius  $r$  auf, so ist nach DEBYE<sup>2)</sup>

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{k\vartheta}, \quad (63)$$

wobei wieder  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante und  $\vartheta$  die absolute Temperatur der Flüssigkeit bedeutet. Da der Reibungskoeffizient  $\eta$  mit der Temperatur stark veränderlich ist und mit zunehmender Temperatur abnimmt<sup>3)</sup>, so folgt aus (63), daß auch die Relaxationszeit mit zunehmender Temperatur kleiner wird.

a) Abhängigkeit der KERRschen Konstante von der Frequenz eines zeitlich periodischen elektrischen Feldes. Wir denken uns jetzt eine Dipolsubstanz, die sich in einem zeitlich periodischen äußeren elektrischen Felde von der Frequenz  $\nu$  befindet. Die durch (63) gegebene Relaxationszeit  $\tau$  definiert dann für  $\nu$  einen bestimmten Grenzwert  $\nu_0$

$$\nu_0 = \frac{1}{\tau} = \frac{k\vartheta}{4\pi\eta r^3}, \quad (64)$$

der dadurch gekennzeichnet ist, daß bei einer Frequenz  $\nu > \nu_0$  zwar in jedem Molekül durch das äußere elektrische Wechselfeld ein elektrisches Moment erzwungen wird, daß aber eine Ausrichtung der fertigen elektrischen Momente und damit der Dipolmoleküle als Ganzes nicht mehr eintritt; die Verschiebungen der Elektronen im Molekül, auf welchen das erzwungene elektrische Moment beruht, können eben auch noch dem schnelleren elektrischen Wechselfelde fol-

<sup>1)</sup> H. J. v. D. BIJL u. G. SZIVESSY, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 151. 1913.

<sup>2)</sup> P. DEBYE, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 777. 1913; Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 643 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. v. E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923); J. F. TUMMERS, Over elektrische dubbelbreking (Proefschrift Univ. Utrecht). Utrecht 1914.

<sup>3)</sup> Vgl. hierüber das Kapitel „Zähe Flüssigkeiten“ in Bd. VII ds. Handb.

gen, dagegen hat der Dipol nicht die Zeit, die er nötig hat, um sich in einem gleichgerichteten statischen elektrischen Felde einzustellen. Die Folge dieses Verhaltens ist bekanntlich<sup>1)</sup>, daß die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  der betreffenden Dipolflüssigkeit in einem elektrischen Wechselfelde nicht mehr den hohen Betrag erreicht, den sie in einem statischen elektrischen Felde besitzt; sie nimmt vielmehr mit zunehmender Frequenz  $\nu$  des Wechselfeldes ab und sinkt schließlich bei Frequenzen  $\nu \cong \nu_0$ , bei welchen nur die Wirkung der in den Molekülen erzwungenen elektrischen Momente übrigbleibt, auf den optischen Wert  $\varepsilon = n^2$ , unter  $n$  den Brechungsindex der Flüssigkeit verstanden. Diese Erscheinung bezeichnet man als anomale Dispersion des elektrischen Spektrums<sup>2)</sup>.

Das die anomale Dispersion des elektrischen Spektrums verursachende Verhalten der Dipole ist auch für die Größe der KERRSchen Konstante von Bedeutung, wenn das äußere elektrische Feld nicht ein statisches Feld, sondern ein Wechselfeld von der Frequenz  $\nu$  ist. In dem durch (44) gegebenen Ausdruck für die KERRSche Konstante einer Dipolsubstanz

$$B = \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 \delta}{n \lambda_0 \vartheta} \left( g_1 + \frac{g_2}{\vartheta} \right)$$

wird nämlich das durch Gleichung (46) bestimmte Dipolglied  $g_2$ , das durch die Orientierung der fertigen Dipole bestimmt wird, mit zunehmender Frequenz des elektrischen Wechselfeldes abnehmen und für Frequenzen  $\nu \cong \nu_0$  verschwinden, da bei diesen höheren Frequenzen eine Ausrichtung der Dipole, wie wir eben gesehen haben, nicht möglich ist; dagegen bleibt das durch Gleichung (45) gegebene, stets positive Anisotropieglied, das durch die erzwungenen elektrischen Momente der Moleküle verursacht wird, ungeändert.

Handelt es sich nun um eine Dipolsubstanz, die in einem statischen äußeren elektrischen Felde eine negative KERRSche Konstante besitzt, so ist nach Ziff. 10 c) das Dipolglied  $g_2$  negativ und genügt außerdem in bezug auf das positive Anisotropieglied  $g_1$  der Ungleichung  $\left| \frac{g_2}{\vartheta} \right| > g_1$ , wobei  $\vartheta$  die Temperatur der Substanz ist; in einem zeitlich periodischen äußeren Felde von der Frequenz  $\nu$  muß demnach bei konstanter Temperatur  $\vartheta$  die KERRSche Konstante einer solchen Substanz nach dem eben Gesagten bei zunehmender Frequenz des Wechselfeldes durch Null hindurchgehen und dann positives Vorzeichen annehmen. Das Verschwinden der KERRSchen Konstante erfolgt offenbar bei derjenigen Frequenz, bei welcher  $|g_2|$  auf den Wert

$$|g_2| = \vartheta g_1$$

gesunken ist; dieses Verhalten konnte in der Tat von RAMAN und SIRKAR<sup>3)</sup> bei Oktylalkohol nachgewiesen werden.

Da der innere Reibungskoeffizient  $\eta$ , wie schon erwähnt, mit der Temperatur abnimmt, so folgt aus Gleichung (64), daß die Grenzfrequenz  $\nu_0$  und somit auch diejenige Frequenz des äußeren elektrischen Feldes, bei welcher die KERRSche Konstante verschwindet, mit abnehmender Temperatur kleiner wird; diese Folgerung konnte ebenfalls durch Beobachtungen bestätigt werden, und zwar bei

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber das Kapitel „Dielektrika“ in Bd. XII ds. Handb.

<sup>2)</sup> Die Deutung dieser Erscheinung als anomale Dispersion erfolgte schon durch L. GRAEZ und L. FOMM (Münchener Ber. Bd. 24, S. 189. 1894; Wied. Ann. Bd. 54, S. 626. 1895), sowie durch P. DRUDE (Wied. Ann. Bd. 54, S. 352. 1895; ZS. f. phys. Chem. Bd. 23, S. 267. 1897); ihre Aufklärung durch die Dipoltheorie verdankt man P. DEBYE (vgl. die Nachweise der Anm. 1).

<sup>3)</sup> C. V. RAMAN u. S. C. SIRKAR, Nature Bd. 121, S. 794. 1928; die Frequenz  $\nu$ , bei welcher die KERRSche Konstante des Oktylalkohols verschwindet, ist nach diesen Beobachtungen  $10^1$  (Wellenlänge  $3,2 \cdot 10^3$  cm).

Oktylalkohol durch RAMAN und SIRKAR<sup>1)</sup>, bei plastischem Kolophonium<sup>2)</sup> durch KITCHIN und MÜLLER<sup>3)</sup>.

b) Zeitliches Abklingen des elektrooptischen Kerreffektes. Wir wenden uns jetzt dem zeitlichen Abklingen des elektrooptischen Kerreffektes zu, welches eintritt, wenn das äußere elektrische Feld, durch welches er erzeugt wurde, abgeschaltet wird.

Die ersten Versuche über das zeitliche Abklingen des elektrooptischen Kerreffektes beim Abschalten des äußeren elektrischen Feldes wurden von ABRAHAM und LEMOINE<sup>4)</sup> angestellt. Sie schlossen aus ihren Messungen, die mit einer jetzt überholten<sup>5)</sup> und daher hier nicht näher zu besprechenden Versuchsanordnung ausgeführt waren, daß bei Schwefelkohlenstoff sicher weniger als  $10^{-8}$  sec nach dem Erlöschen des äußeren elektrischen Feldes auch der von diesem erzeugte elektrooptische Kerreffekt verschwunden ist; bei Nitrobenzol schien nach den späteren Beobachtungen von WOOD<sup>6)</sup> die zeitliche Abklingungsdauer etwas größer zu sein als bei Schwefelkohlenstoff. Wie JAMES<sup>7)</sup> und BAETGE<sup>8)</sup> gezeigt haben, ist aber die Annahme eines momentanen Verschwindens der elektrischen Doppelbrechung beim Ausschalten des elektrischen Feldes mit den mit der ABRAHAM-LEMOINESchen Methode angestellten Beobachtungsergebnissen durchaus vereinbar; die von ABRAHAM und LEMOINE angegebene Zahl liefert daher nur eine obere Grenze für die Abklingungsdauer des elektrooptischen Kerreffektes.

Ein weiterer Versuch, die Zeit zwischen dem Verschwinden des äußeren elektrischen Feldes und des elektrooptischen Kerreffektes zu messen, ist von BEAMS<sup>9)</sup> und seinen Mitarbeitern unternommen worden. Die BEAMSSche Versuchsanordnung besteht aus zwei parallelgeschalteten KERRSchen Kondensatoren, deren Plattenpaare (wie bei der DES COUDRESSchen Methode zur relativen Bestimmung der KERRSchen Konstante [vgl. Ziff. 4a]) gekreuzt bzw. parallel liegen, je nachdem die Flüssigkeiten, die sich in den beiden Kondensatoren befinden, KERRSche Konstanten mit gleichen bzw. entgegengesetzten Vorzeichen besitzen. Die KERRSchen Kondensatoren sind zwischen gekreuzten Nicols aufgestellt, deren Schwingungsrichtungen unter  $\pm 45^\circ$  gegen die Plattenebenen geneigt sind; sie werden nacheinander von der Strahlung derselben Lichtquelle durchsetzt.

Beiden KERRSchen Kondensatoren ist ein gewöhnlicher Kondensator und eine Funkenstrecke parallel geschaltet, die als Lichtquelle dient; wird nun die Spannung der Funkenstrecke so gesteigert, daß ein Funke überspringt, so brechen die elektrischen Felder in den beiden parallelgeschalteten KERRSchen Kondensatoren zusammen. Falls beide Kondensatoren mit der nämlichen Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Vgl. die vorhergehende Anmerkung.

<sup>2)</sup> W. KITCHIN u. H. MÜLLER, Phys. Rev. (2) Bd. 32, S. 986. 1928.

<sup>3)</sup> Bei plastischem Kolophonium besitzt  $n_0$  (bei ca.  $20^\circ\text{C}$ ) den sehr kleinen Wert 60, während bei den übrigen bisher untersuchten Flüssigkeiten  $n_0$  zwischen rund  $10^7$  und  $3 \cdot 10^{11}$  liegt.

<sup>4)</sup> H. ABRAHAM u. J. LEMOINE, C. R. Bd. 129, S. 206. 1899; Ann. chim. phys. (7) Bd. 20, S. 264. 1900.

<sup>5)</sup> Über die Kritik der ABRAHAM und LEMOINESchen Versuchsanordnung vgl. insbesondere F. L. BROWN u. J. W. BEAMS, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 11, S. 11. 1925; J. W. BEAMS, Phys. Rev. (2) Bd. 28, S. 475. 1926.

<sup>6)</sup> R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 99, S. 371. 1921.

<sup>7)</sup> J. JAMES, Ann. d. Phys. (4) Bd. 15, S. 954. 1904. JAMES hat seine Versuche mit Schwefelkohlenstoff ausgeführt.

<sup>8)</sup> E. BAETGE, Über das Verhalten von Nitrobenzol in elektrischen Feldern, die sich schnell ändern. Dissert. Straßburg 1907.

<sup>9)</sup> J. W. BEAMS, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 13, S. 597. 1926; J. W. BEAMS u. F. ALLISON, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 1199. 1927; J. W. BEAMS u. E. O. LAWRENCE, Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 903. 1927; Journ. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 505. 1927.

gefüllt sind, gleich lange Zuleitungen besitzen und so dimensioniert sind, daß die durch ein angelegtes konstantes elektrisches Feld erzeugten Gangunterschiede in den beiden Flüssigkeitsschichten sich gerade aufheben, so wird das Gesichtsfeld auch bei zusammenbrechenden Feldern dunkel bleiben, falls die Entladung der beiden KERRSchen Kondensatoren gleichzeitig erfolgt<sup>1)</sup>; denn in diesem Falle müßten sich die Gangunterschiede zu jedem Zeitpunkte kompensieren.

Wird jetzt aber die Flüssigkeit des einen KERRSchen Kondensators mit einer anderen ausgewechselt, so tritt eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ein, da die Abklingungsdauer des elektrooptischen Kerreffektes in beiden Flüssigkeiten verschieden ist. Die Aufhellung läßt sich aber wieder kompensieren, indem man die Zuleitungen zu demjenigen KERRSchen Kondensator geeignet verlängert, welcher die Flüssigkeit mit kürzerer Abklingungsdauer enthält; ist nämlich  $l_1$  die Länge der Zuleitungen zu dem Kondensator mit kürzerer Abklingungsdauer,  $l_2$  die Länge der Zuleitungen zu jenen mit längerer Abklingungsdauer und bedeutet  $c$  die Lichtgeschwindigkeit in der Luft, so erfolgt die Entladung in dem ersten bzw. zweiten Kondensator nach der Zeit

$$t_1 = \frac{l_1}{c} \text{ bzw. } = \frac{l_2}{c},$$

falls man annimmt, daß die Entladungen entlang den freien Zuleitungen zu den KERRSchen Kondensatoren mit Lichtgeschwindigkeit erfolgen. Im Falle der wiederhergestellten Dunkelheit des Gesichtsfeldes folgt daher für die Differenz der Abklingungsdauer

$$t_1 - t_2 = \frac{l_1 - l_2}{c},$$

d. h. die Differenz zwischen den Abklingungsdauern der beiden Flüssigkeiten ist dann gleich der Differenz zwischen den Längen der Zuleitungen zu den beiden KERRSchen Kondensatoren, dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit.

Die unter diesen Annahmen angestellten Versuche von BEAMS<sup>2)</sup> zeigten, daß der elektrooptische Kerreffekt nach Abschalten des äußeren elektrischen Feldes nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, exponentiell mit der Relaxationszeit (63) abklang, sondern zunächst eine bestimmte Zeit in der vollen Stärke anhält und dann sehr schnell verschwand. Die so gemessene Abklingungszeit war am größten bei Dipolsubstanzen, und zwar betrug nach BEAMS und LAWRENCE ihr Unterschied gegenüber der Abklingungszeit von Schwefelkohlenstoff bei

Bromoform . . . . .	$3,3 \cdot 10^{-9}$ sec
Chloroform . . . . .	$3,8 \cdot 10^{-9}$ „
Äthyläther . . . . .	$6 \cdot 10^{-9}$ „

während dieser Unterschied bei Benzol, welches im Gegensatz zu diesen Flüssigkeiten keine Dipolmoleküle besitzt, nahezu verschwand<sup>3)</sup>. Beobachtungen bei verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereiches ergaben, daß die gemessene Abklingungszeit unabhängig von der Wellenlänge war<sup>4)</sup>.

Nimmt man an, daß die Abklingungszeit des elektrooptischen Kerreffektes der durch (63) bestimmten Relaxationszeit angenähert proportional ist, so folgt,

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Bemerkungen über den von BEAMS konstruierten sog. optischen Momentenschluß in Ziff. 6b).

<sup>2)</sup> J. W. BEAMS u. F. ALLISON, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 1203. 1927; J. W. BEAMS u. O. LAWRENCE, Journ. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 505. 1927.

<sup>3)</sup> Am kleinsten ist die Abklingungszeit bei Schwefelkohlenstoff; durch einen besonderen Versuch fanden J. W. BEAMS u. O. E. LAWRENCE (Journ. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 510. 1927), daß dieselbe, vermehrt um die Abklingungszeit des lichtelektrischen Effektes einer Kaliumzelle, jedenfalls unterhalb  $3 \cdot 10^{-9}$  sec lag.

<sup>4)</sup> J. W. BEAMS u. E. O. LAWRENCE, Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 903. 1927; Journ. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 508. 1927.

daß sie mit abnehmender Temperatur zunehmen muß; dieser Schluß konnte in der Tat von BEAMS und LAWRENCE durch Messungen bei Chloroform<sup>1)</sup> bestätigt werden.

Die Voraussetzungen, welche BEAMS an seine Versuchsanordnung stellte, treffen nun allerdings nicht ganz zu. Die Entladung der beiden KERRSchen Kondensatoren erfolgt nämlich, wie BEAMS und LAWRENCE<sup>2)</sup> später selbst erkannten und wie v. HÁMOS<sup>3)</sup> und GAVIOLA<sup>4)</sup> durch eingehende Analyse zeigen konnten, auch dann nicht gleichzeitig, wenn die Kondensatorflüssigkeiten und die Längen der Zuleitungen zu den Kondensatoren gleich sind; sie besitzt vielmehr aperiodischen oder oszillatorischen Verlauf. Da nun bei der Messung des Unterschiedes der Abklingungszeiten die Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten in den beiden sonst gleich dimensionierten KERRSchen Kondensatoren verschieden waren, so besaßen letztere auch verschiedene Kapazitäten und es müssen daher wie v. HÁMOS zeigte, die gemessenen Zeitdifferenzen mindestens teilweise eine Folge der verschiedenen Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten sein.

c) Zeitliche Ausbildung des elektrooptischen Kerreffektes. Die Trägheit der molekularen Orientierung hat zur Folge, daß die Ausbildung des elektrooptischen Kerreffektes beim Anlegen des äußeren elektrischen Feldes nicht momentan erfolgt, sondern eine gewisse Zeit benötigt. Die ersten Versuche, die Dauer der zeitlichen Ausbildung des elektrooptischen Kerreffektes zu bestimmen, hat BLONDLOT<sup>5)</sup> angestellt; genauere Messungen sind später mit einer vollkommeneren Methode von GUTTON<sup>6)</sup> ausgeführt worden. GUTTONS Versuchsanordnung bestand (ähnlich wie die DES COUDRESSCHE Methode zur relativen Bestimmung der KERRSchen Konstante [vgl. Ziff. 4a]) aus zwei parallel geschalteten, zwischen gekreuzten Nicols befindlichen KERRSchen Kondensatoren, die durch dieselbe konstante Spannungsquelle aufgeladen wurden; beide Kondensatoren wurden nacheinander von der Strahlung derselben Lichtquelle durchsetzt. Der eine KERRSche Kondensator wurde mit Schwefelkohlenstoff, der andere mit einer anderen Flüssigkeit gefüllt; der Plattenabstand des einen Kondensators wurde derart reguliert, daß die durch das elektrische Feld erzeugten Gangunterschiede in den beiden Flüssigkeiten sich bei Ladung mit einer Influenzmaschine genau kompensierten, was sich an der Dunkelheit des Gesichtsfeldes zu erkennen gab. Wurde nun das konstante elektrische Feld der Influenzmaschine durch ein periodisches Wechselfeld<sup>7)</sup> ersetzt, so war keine vollständige Kompensation vorhanden und es trat eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ein; um die Kompensation der Gangunterschiede wieder zu erzielen, mußte der Plattenabstand des einen Kondensators in geeigneter Weise geändert werden. Da die Anordnung so getroffen war, daß eine Phasendifferenz zwischen den an den beiden KERRSchen Kondensatoren liegenden Potentialdifferenzen ausgeschlossen war, so folgte hieraus, daß die elektrooptischen Kerreffekte

<sup>1)</sup> J. W. BEAMS u. E. O. LAWRENCE, Journ. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 508. 1927.

<sup>2)</sup> J. W. BEAMS u. E. O. LAWRENCE, Journ. Frankl. Inst. Bd. 206, S. 169. 1928.

<sup>3)</sup> L. v. HÁMOS, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 549. 1928.

<sup>4)</sup> E. GAVIOLA, Phys. Rev. (2) Bd. 33, S. 1028. 1929.

<sup>5)</sup> R. BLONDLOT, C. R. Bd. 106, S. 349. 1888; Journ. de phys. (2) Bd. 7, S. 91. 1888. BLONDLOT hat die zeitliche Ausbildung des elektrooptischen Kerreffektes mit jener beim Faradayeffekt verglichen, von welchem angenommen wurde, daß er momentan und ohne Trägheit mit dem das Magnetfeld erzeugenden elektrischen Strome entsteht; unter dieser Voraussetzung ergab sich aus seinen Versuchen, daß der elektrooptische Kerreffekt zu seiner vollen Ausbildung nach dem Anlegen des äußeren elektrischen Feldes höchstens  $2 \cdot 10^{-5}$  sec benötigt.

<sup>6)</sup> C. GUTTON, C. R. Bd. 156, S. 387. 1913; Journ. de phys. (5) Bd. 3, S. 206. 1913.

<sup>7)</sup> Die durch (64) bestimmte Grenzfrequenz war bei beiden von GUTTON untersuchten Flüssigkeiten erheblich größer als die Frequenz des benutzten Wechselfeldes.



der beiden Flüssigkeiten dem Wechselfelde verschieden schnell folgten.

Um mit dieser Anordnung die Zeit festzustellen, welche der elektrooptische Kerreffekt zur Entstehung braucht, hat GUTTON<sup>1)</sup> die Frequenz des Wechselfeldes variiert und jene ermittelt, bei welcher die Störung der Kompensation der Gangunterschiede eben einsetzt; der vierte Teil der Schwingungsdauer dieses Wechselfeldes ist dann die gesuchte Ausbildungszeit des elektrooptischen Kerreffektes der in dem einen Kondensator befindlichen Flüssigkeit, falls die Annahme gemacht wird, daß bei der in dem anderen Kondensator befindlichen Vergleichsflüssigkeit die Entstehung der elektrischen Doppelbrechung nahezu ohne Trägheit erfolgt. Unter dieser Voraussetzung ergab sich z. B. für  $\alpha$ -Bromnaphthalin für diese Ausbildungszeit mindestens  $6 \cdot 10^{-9}$  sec, falls Nitrobenzol als Vergleichsflüssigkeit gewählt wurde.

**19. Elektrische Doppelbrechung für zeitlich langsam veränderliche elektrische Wellen.** Wir haben bei den bisherigen Betrachtungen vorausgesetzt, daß die durch den betreffenden Körper gehenden elektromagnetischen Wellen Lichtwellen sind, d. h. elektromagnetische Wellen von sehr hoher Frequenz.

Prinzipiell kann aber die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufene elektrische Doppelbrechung auch bei elektromagnetischen Wellen von niedriger Frequenz auftreten. Geht eine derartige langsam veränderliche elektromagnetische Welle durch eine Flüssigkeit mit Dipolmolekülen, so werden die Moleküle durch die elektrische Kraft der langsam schwingenden Welle teilweise orientiert, da ja die Dipole in ihrer Einstellung dem langsam veränderlichen elektrischen Felde folgen können [vgl. Ziff. 18b)]. Wird nun der Körper gleichzeitig in ein äußeres starkes statisches elektrisches Feld gebracht, so wird die durch dieses Feld hervorgerufene Orientierung der Moleküle überwiegen und die durch das langsam schwingende elektrische Feld erzeugte Polarisierung wird nicht mehr den Betrag besitzen können, der bei fehlendem statischen Feld erreicht wird. Dies wird zur Folge haben, daß die im schwachen, langsam schwingenden elektrischen Felde gemessene Dielektrizitätskonstante sich ändert, wenn ein starkes statisches Feld überlagert wird.

Die theoretische Behandlung des Falles, daß die Richtungen des schwachen elektrischen Feldes und des überlagerten starken Feldes dieselben sind, ist vom Standpunkte der molekularen Orientierungstheorie von DEBYE<sup>2)</sup> behandelt worden, dessen Resultat wir ohne Durchrechnung wiedergeben. Bedeutet  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante für geringe elektrische Feldstärken und ist  $\epsilon$  der Wert der Dielektrizitätskonstante nach Anlegen des starken Feldes von der Stärke  $\mathcal{E}$ , so ist nach DEBYE

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{4\pi}{27} (\epsilon_0 + 2)^4 N (\Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_3) \mathcal{E}^2.$$

Hierin bedeutet  $N$  wieder die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit;  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  und  $\Theta_3$  sind bei einem rhombisch-symmetrischen Molekül durch

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= \frac{1}{45} \frac{1}{k^2 \vartheta} [(p_x - p_y)^2 + (p_y - p_z)^2 + (p_z - p_x)^2], \\ \Theta_2 &= \frac{2}{45} \cdot \frac{1}{k^2 \vartheta^2} [(p_x^{(0)2} - p_y^{(0)2}) (p_x - p_y) + (p_y^{(0)2} - p_z^{(0)2}) (p_y - p_z) \\ &\quad + (p_z^{(0)2} - p_x^{(0)2}) (p_z - p_x)], \\ \Theta_3 &= \frac{1}{45} \frac{p^{(0)4}}{k^3 \vartheta^3} \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> C. GUTTON, C. R. Bd. 156, S. 1370. 1913; Journ. de phys. (5) Bd. 3, S. 445. 1913.

<sup>2)</sup> P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 777 (im Handb. d. Radiologie, herausgeg. von E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923).

gegeben, wobei die Bedeutung der Bezeichnungen dieselbe ist wie bisher [vgl. Ziff. 8a) und Ziff. 9)]; wie man aus dem Vorhandensein des Gliedes  $\Theta_1$  sieht, ist eine Änderung der Dielektrizitätskonstante durch das überlagerte Feld auch bei fehlenden Dipolen ( $p^{(0)} = 0$ ) zu erwarten.

Der Nachweis der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante vom überlagerten statischen elektrischen Felde ist von HERWEG<sup>1)</sup> experimentell erbracht worden<sup>2)</sup>. HERWEG war die von DEBYE hergeleitete Formel damals noch nicht bekannt; er bediente sich bei der Diskussion einer unvollkommeneren Näherungsformel und es sind daher, wie DEBYE bemerkte, auch seine Schlußfolgerungen für den Betrag des Dipolmomentes  $|p^{(0)}|$  nicht einwandfrei.

### γ) Der elektrooptische Kerreffekt bei Kristallen.

**20. Der elektrooptische Kerreffekt bei Kristallen.** Die ersten Versuche über die Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften eines Kristalls wurden von KERR<sup>3)</sup> angestellt, der beobachtete, daß Quarz in einem äußeren elektrischen Felde in Richtung der optischen Achse doppelbrechend wird, wenn die Richtung des elektrischen Feldes senkrecht zur Richtung der optischen Achse orientiert ist.

Eingehendere Versuche über die elektrische Doppelbrechung des Quarzes sind später von RÖNTGEN<sup>4)</sup> ausgeführt worden. Er konnte bei Quarz, das sich in einem parallel zu einer kristallographischen Nebenachse orientierten äußeren elektrischen Felde befand, eine Änderung der natürlichen Doppelbrechung senkrecht zur optischen Achse und jener kristallographischen Nebenachse feststellen; die Änderung erwies sich der elektrischen Feldstärke direkt proportional, kehrte somit ihr Vorzeichen mit der Richtung des elektrischen Feldes um. War letzteres parallel zur optischen Achse oder senkrecht zu einer kristallographischen Nebenachse des Quarzes gerichtet, so vermochte RÖNTGEN keine merkliche Änderung der Doppelbrechung zu beobachten.

Eine empfindliche Interferenzmethode zum qualitativen Nachweis der elektrischen Doppelbrechung bei Quarz hat KUNDT<sup>5)</sup> erdacht. Er benutzte quadratische, senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatten; von den vier Seitenflächen lagen zwei gegenüberliegende parallel zu einer kristallographischen Nebenachse. Befindet sich eine solche Platte zwischen zwei Polarisatoren im konvergenten monochromatischen Lichte, so sieht man die bekannten hellen und dunklen Interferenzringe<sup>6)</sup>, die bekanntlich bei bestimmten Winkeln zwischen den Schwingungsebenen der Polarisatoren nahezu Kreisform besitzen; werden nun zwei gegenüberliegende Seitenflächen der quadratischen Quarzplatte mit Stanniolbelegungen versehen und an die Pole einer Gleichspannungsquelle gelegt, so tritt eine Deformation der Interferenzringe ein. Eine derartige doppelbrechende Wirkung des elektrischen Feldes zeigte sich, entgegen den erwähnten ersten Beobachtungen RÖNTGENS, auch dann, wenn die Richtung des elektrischen Feldes senkrecht zu einer kristallographischen Nebenachse lag.

1) J. HERWEG, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 36. 1920; Bd. 16, S. 23. 1923; J. HERWEG u. W. PÖTZSCH, ebenda Bd. 8, S. 1. 1922.

2) Ältere Versuche, den Einfluß eines überlagerten statischen elektrischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante zu finden, stammen von S. RATNOWSKY, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 497. 1913.

3) J. KERR, Phil. Mag. (4) Bd. 50, S. 346. 1875.

4) W. C. RÖNTGEN, Wied. Ann. Bd. 18, S. 213. 1883.

5) A. KUNDT, Wied. Ann. Bd. 18, S. 228. 1883.

6) Vgl. das Kapitel Kristalloptik in Bd. XX (Kap. 11, Ziff. 119) ds. Handb.

Diese Beobachtung von KUNDT wurde kurz darauf auch von RÖNTGEN<sup>1)</sup> und später von CZERMAK<sup>2)</sup> bestätigt.

Nun gehört Quarz zu den Kristallen ohne Inversionszentrum, welche die Erscheinung der Piezoelektrizität<sup>3)</sup> aufweisen, d. h. durch Deformation ein elektrisches Moment erhalten. Aus den Versuchen von RÖNTGEN, KUNDT und CZERMAK war nun nicht zu ersehen, ob die beobachteten Effekte einer direkten Wirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften des Quarzes zugeschrieben werden mußten oder nur sekundär durch Deformationen hervorgerufen wurden (vgl. Ziff. 38); derartige Deformationen müssen aber in der Tat bei piezoelektrischen Kristallen im elektrischen Felde gemäß dem LIPPMANNschen Gesetze auftreten.

Nun kann bei einem Kristall ohne Inversionszentrum die Deformation, die in einem äußeren elektrischen Felde auftritt, sowie die durch diese Deformation hervorgerufene Änderung des optischen Verhaltens berechnet werden, wenn die piezoelektrischen und piezooptischen Konstanten<sup>4)</sup> des Kristalls sowie seine Elastizitätskoeffizienten bekannt sind. Die so berechnete Änderung des optischen Verhaltens muß dann mit der direkt beobachteten Änderung verglichen werden, um zu entscheiden, ob eine direkte Einwirkung des elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften des Kristalls vorliegt; eine solche ist als vorhanden anzunehmen, falls sich eine Differenz zwischen den berechneten und beobachteten Werten ergibt.

Diese Entscheidung ist von PÖCKELS<sup>5)</sup> bei einigen Kristallen [Quarz, Natriumchlorat, Seignettesalz und Turmalin<sup>6)</sup>] erbracht worden. Es ergab sich aus seinen Untersuchungen, daß die optische Wirkung des äußeren elektrischen Feldes bedeutend größer war, als sie hätte sein müssen, wenn sie nur von der im elektrischen Felde auftretenden Deformation des Kristalls allein erzeugt worden wäre; sie betrug z. B. bei Natriumchlorat das 12fache und bei Quarz das Doppelte bzw. 1,3fache der letzteren<sup>7)</sup>. Damit war eine direkte Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften der untersuchten Kristalle mit Sicherheit erwiesen.

## 21. Symmetrieverhältnisse des elektrooptischen Kerreffektes bei Kristallen.

a) Phänomenologischer Ansatz für den elektrooptischen Kerreffekt bei Kristallen. Man sieht ohne weiteres ein, daß die in Ziff. 7 besprochene molekulare Orientierungstheorie, die eine regellose Verteilung der Moleküle des Körpers außerhalb des elektrischen Feldes voraussetzt, die Erscheinungen bei Kristallen nicht umfassen kann<sup>8)</sup>. Bei den Kristallen ist aber eine solche regellose Verteilung nicht vorhanden, vielmehr sind bei ihnen die Atome oder Atomgruppen zu regelmäßigen Raumgittern angeordnet; die Erklärung des elektro-

<sup>1)</sup> W. C. RÖNTGEN, Wied. Ann. Bd. 18, S. 534. 1883.

<sup>2)</sup> P. CZERMAK, Wiener Ber. Bd. 77 (2a), S. 301. 1888.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu das Kapitel Piezoelektrizität in Bd. XIII ds. Handb.

<sup>4)</sup> Über die piezooptischen Konstanten vgl. Ziff. 40.

<sup>5)</sup> F. PÖCKELS, Abhandlgn. d. Göttinger Ges. d. Wissensch. Bd. 39. 1893.

<sup>6)</sup> Eingehenderes über die Untersuchungen von PÖCKELS vgl. Ziff. 22.

<sup>7)</sup> Nach den Beobachtungen von NY TSI ZE [C. R. Bd. 185, S. 195. 1927; Journ. de phys. (6) Bd. 9, S. 30. 1928] stimmt bei Quarz allerdings die optische Änderung, welche durch das äußere elektrische Feld hervorgerufen wird, ungefähr mit der Änderung überein, welche durch die gleichzeitig auftretende Deformation entsteht (vgl. R. DE MALLEMAN, Bull. soc. franç. de phys. 1928, Nr. 260, S. 58); dieser Widerspruch mit dem PÖCKELschen Ergebnis bedarf noch der Aufklärung.

<sup>8)</sup> Vgl. hierzu namentlich die Bemerkungen von W. VOIGT, Göttinger Nachr. 1912, S. 578; Elektrooptik, S. 339 (in L. GRAETZ, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus, Bd. I. Leipzig 1918).

optischen Kerreffektes bei Kristallen müßte daher mit Hilfe der gittertheoretischen Kristalloptik<sup>1)</sup> erfolgen<sup>2)</sup>.

Die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf das Kristallgitter und die dadurch hervorgerufene Änderung der Gesetze der Lichtausbreitung im Inneren des Kristalls ist aber unter Zugrundelegung der Gittertheorie bis jetzt noch nicht untersucht worden; man ist daher bei der Behandlung des elektrooptischen Kerreffektes bei Kristallen vorerst auf eine rein phänomenologische Darstellung angewiesen.

Den Ausgangspunkt dieser Darstellung<sup>3)</sup> bildet die Annahme, daß die Lichtausbreitung, welche bekanntlich im Innern eines Kristalls dem sog. FRESNELSchen Gesetze gehorcht, wenn sich der Kristall außerhalb eines elektrischen Feldes befindet, diesem Gesetz auch dann unterworfen bleibt, wenn der Kristall in ein äußeres elektrisches Feld gebracht wird; das FRESNELSche Gesetz sagt nun bekanntlich aus<sup>4)</sup>, daß sich im Inneren des Kristalls in einer Wellennormalenrichtung, die durch den Einheitsvektor  $\vec{s}$  bestimmt ist, zwei linear und senkrecht zueinander polarisierte Wellen ausbreiten, deren Brechungsindizes  $n'_0$  und  $n''_0$  durch die Wurzeln  $n_0'^2$  und  $n_0''^2$  der in  $n^2$  quadratischen Gleichung

$$\frac{\vec{s}_x^2}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2}} + \frac{\vec{s}_y^2}{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n^2}} + \frac{\vec{s}_z^2}{\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n^2}} = 0$$

bestimmt sind. In dieser Gleichung, die die Gesetze der Lichtausbreitung in nicht absorbierenden, nichtaktiven Kristallen umfaßt, sind  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  die Hauptbrechungsindizes des Kristalls und  $\vec{s}_x$ ,  $\vec{s}_y$  und  $\vec{s}_z$  die nach den optischen Symmetrieachsen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  des Kristalls genommenen Komponenten von  $\vec{s}$ .

In der Kristalloptik bedient man sich zur geometrischen Darstellung der Gesetze der Lichtausbreitung gewisser Konstruktionsflächen (NEUMANN'Sches Ovaloid, FRESNELSches Ellipsoid, Indexellipsoid<sup>5)</sup>); für die folgende Darstellung des optischen Verhaltens eines Kristalls im elektrischen Felde benutzen wir das Indexellipsoid<sup>6)</sup>, dessen auf die optischen Symmetrieachsen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  bezogene Gleichung bekanntlich

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} - 1 = 0$$

<sup>1)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung der Grundlagen der gittertheoretischen Kristalloptik findet sich insbesondere bei M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter), S. 596–630. Leipzig 1923 (in Enzykl. d. math. Wissensch. Bd. V, Tl. 3; vgl. auch das Kapitel über die theoretischen Grundlagen des Aufbaues der festen Materie in Bd. XXIV ds. Handb.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu die Bemerkung von R. DE MALLEMAN, Bull. soc. franç. de phys. 1928, Nr. 260, S. 57.

<sup>3)</sup> Diese phänomenologische Darstellung stammt von F. PÖCKELS (N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 7, S. 201. 1890). Später hat W. VOIGT (Magneto- und Elektrooptik, S. 381. Leipzig 1908; Elektrooptik, S. 328 [in L. GRAETZ, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus, Bd. I. Leipzig 1918]) seine in Ziff. 7 erwähnte Elektronentheorie des elektrooptischen Kerreffektes auf Kristalle erweitert unter der Annahme, daß das quasielastische Kraftfeld, welches die Elektronen an ihre Gleichgewichtslage bindet, vor Erregung des äußeren elektrischen Feldes dieselbe Symmetrie besitzt wie der Kristall selbst; da aber diese Theorie, wie wir gesehen haben [Ziff. 14b) und 16], schon bei ihrer Anwendung auf flüssige und gasförmige Körper zu Ergebnissen führt, die mit den Erfahrungen in Widerspruch stehen, so besitzt sie jetzt höchstens noch historisches Interesse und kommt für die folgende Darstellung nicht in Frage.

<sup>4)</sup> Über die Herleitung des FRESNELSchen Gesetzes verweisen wir auf Bd. XX (Kap. 11, Ziff. 9) ds. Handb.

<sup>5)</sup> Über die Konstruktionsflächen und ihre Verwendung zur Darstellung der Gesetze der Lichtausbreitung in den Kristallen vgl. das Kapitel Kristalloptik in Bd. XX ds. Handb.

<sup>6)</sup> Über das Indexellipsoid vgl. das Kapitel Kristalloptik in Bd. XX (Kap. 11, Ziff. 16) ds. Handb.

lautet; führen wir nun ein zweites beliebiges rechtwinkliges raumfestes Rechtssystem  $x', y', z'$  ein, dessen Richtungskosinusse gegen das optische Symmetrieachsensystem des Kristalls  $x, y, z$  durch das Schema

$$\begin{array}{c|ccc} & x' & y' & z' \\ \hline x & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ y & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ z & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{array} \quad (65)$$

gegeben sein mögen, und transformieren wir die Gleichung des Indexellipsoides auf das Koordinatensystem  $x' y' z'$ , so nimmt dieselbe die Form an

$$\frac{x'^2}{n_{11}^2} + \frac{y'^2}{n_{22}^2} + \frac{z'^2}{n_{33}^2} + 2\left(\frac{y'z'}{n_{23}^2} + \frac{z'x'}{n_{31}^2} + \frac{x'y'}{n_{12}^2}\right) - 1 = 0; \quad (66)$$

die in dieser Gleichung auftretenden sechs optischen Parameter  $n_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, 3$ ;  $n_{hl} = n_{lh}$ ) sind durch die Hauptbrechungsindizes  $n_1, n_2, n_3$  des Kristalls und die relative Lage der Koordinatensysteme  $x y z$  und  $x' y' z'$  gemäß den Beziehungen

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{n_{11}^2} = \frac{\alpha_1^2}{n_1^2} + \frac{\beta_1^2}{n_2^2} + \frac{\gamma_1^2}{n_3^2}, \quad \frac{1}{n_{22}^2} = \frac{\alpha_2^2}{n_1^2} + \frac{\beta_2^2}{n_2^2} + \frac{\gamma_2^2}{n_3^2}, \quad \frac{1}{n_{33}^2} = \frac{\alpha_3^2}{n_1^2} + \frac{\beta_3^2}{n_2^2} + \frac{\gamma_3^2}{n_3^2}, \\ \frac{1}{n_{23}^2} = \frac{\alpha_2\alpha_3}{n_1^2} + \frac{\beta_2\beta_3}{n_2^2} + \frac{\gamma_2\gamma_3}{n_3^2}, \quad \frac{1}{n_{31}^2} = \frac{\alpha_3\alpha_1}{n_1^2} + \frac{\beta_3\beta_1}{n_2^2} + \frac{\gamma_3\gamma_1}{n_3^2}, \quad \frac{1}{n_{12}^2} = \frac{\alpha_1\alpha_2}{n_1^2} + \frac{\beta_1\beta_2}{n_2^2} + \frac{\gamma_1\gamma_2}{n_3^2} \end{array} \right\} \quad (67)$$

bestimmt; die reziproken Quadrate der optischen Parameter sind die Komponenten eines symmetrischen Tensors, dessen Hauptwerte die reziproken Quadrate der Hauptbrechungsindizes sind.

Sind andererseits die auf das beliebige raumfeste Koordinatensystem  $x', y', z'$  bezogenen optischen Parameter  $n_{hl}$  und die Richtungskosinusse des optischen Symmetrieachsensystems gegeben, so kann man die Hauptbrechungsindizes des Kristalls durch die optischen Parameter und die Richtungskosinusse ausdrücken, und zwar folgt aus den Gleichungen (67) mit Rücksicht auf die bekannten Orthogonalitätsbedingungen der Richtungskosinusse

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{n_1^2} = \frac{\alpha_1^2}{n_{11}^2} + \frac{\alpha_2^2}{n_{22}^2} + \frac{\alpha_3^2}{n_{33}^2} + 2\frac{\alpha_2\alpha_3}{n_{23}^2} + 2\frac{\alpha_3\alpha_1}{n_{31}^2} + 2\frac{\alpha_1\alpha_2}{n_{12}^2}, \\ \frac{1}{n_2^2} = \frac{\beta_1^2}{n_{11}^2} + \frac{\beta_2^2}{n_{22}^2} + \frac{\beta_3^2}{n_{33}^2} + 2\frac{\beta_2\beta_3}{n_{23}^2} + 2\frac{\beta_3\beta_1}{n_{31}^2} + 2\frac{\beta_1\beta_2}{n_{12}^2}, \\ \frac{1}{n_3^2} = \frac{\gamma_1^2}{n_{11}^2} + \frac{\gamma_2^2}{n_{22}^2} + \frac{\gamma_3^2}{n_{33}^2} + 2\frac{\gamma_2\gamma_3}{n_{23}^2} + 2\frac{\gamma_3\gamma_1}{n_{31}^2} + 2\frac{\gamma_1\gamma_2}{n_{12}^2} \end{array} \right\} \quad (68)$$

Die Änderungen der optischen Eigenschaften des Kristalls durch ein äußeres elektrisches Feld bestehen nun in ihrer beobachtbaren Wirkung darin, daß sich die auf das raumfeste Koordinatensystem  $x', y', z'$  bezogenen optischen Parameter  $n_{hl}$  durch die Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes ändern; dies hat nach den Gleichungen (67) zur Folge, daß sich die Lage des optischen Symmetrieachsensystems  $x, y, z$  des Kristalls ändert, und daß auch seine Hauptbrechungsindizes  $n_1, n_2, n_3$  Änderungen erfahren.

Um den phänomenologischen Ansatz für die Änderungen der optischen Parameter  $n_{hl}$  in einem äußeren elektrischen Felde zu gewinnen, beachten wir, daß bei Kristallen mit Inversionszentrum eine senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes beobachtete elektrische Doppelbrechung aus Symmetriegründen eine quadratische Funktion der elektrischen Feldstärke ein muß; bei einer Umkehrung der Richtung des elektrischen Feldes gelangt dasselbe nämlich bei diesen Kristallen in eine in bezug auf den Kristall gleichwertige

Lage und die Art der hervorgerufenen Doppelbrechung muß daher ungeändert bleiben.

Bei Kristallen ohne Inversionszentrum trifft jedoch dieses Verhalten nicht zu, vielmehr gelangt die elektrische Feldstärke bei Umkehrung ihrer Richtung keineswegs in eine kristallographisch gleichwertige Lage; es muß sich daher hier das Vorzeichen der elektrischen Doppelbrechung mit der Richtung der elektrischen Feldstärke umkehren.

Diese lineare Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung von der elektrischen Feldstärke bei Kristallen ohne Inversionszentrum wird in der Tat durch die Beobachtungen von RÖNTGEN<sup>1)</sup>, POCKELS<sup>2)</sup> und NY TSI ZE<sup>3)</sup> bestätigt, und wir können daher, um zu phänomenologischen Ansätzen zu gelangen, die durch das äußere elektrische Feld veränderten Größen  $1/n_{hl}^2$  als homogene lineare Funktionen der elektrischen Feldstärkekomponenten ansetzen.

Sind wieder  $n_{hl}$  die auf das raumfeste Koordinatensystem  $x' y' z'$  bezogenen optischen Parameter des Kristalls, wenn sich derselbe außerhalb des elektrischen Feldes befindet, und bedeuten  $v_{hl}$  die entsprechenden optischen Parameter, nachdem der betreffende Kristall in das äußere elektrische Feld von der Stärke  $\mathfrak{E}$  gebracht wurde, so haben wir demnach für die durch die direkte Einwirkung von  $\mathfrak{E}$  geänderten Parameter Gleichungen von der Form

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_{11}^2} &= \frac{1}{n_{11}^2} = e_{11} \mathfrak{E}_{x'} + e_{12} \mathfrak{E}_{y'} + e_{13} \mathfrak{E}_{z'}, \\ \frac{1}{v_{22}^2} &= \frac{1}{n_{22}^2} + e_{21} \mathfrak{E}_{x'} + e_{22} \mathfrak{E}_{y'} + e_{23} \mathfrak{E}_{z'}, \\ \frac{1}{v_{33}^2} &= \frac{1}{n_{33}^2} + e_{31} \mathfrak{E}_{x'} + e_{32} \mathfrak{E}_{y'} + e_{33} \mathfrak{E}_{z'}, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= \frac{1}{n_{23}^2} + e_{41} \mathfrak{E}_{x'} + e_{42} \mathfrak{E}_{y'} + e_{43} \mathfrak{E}_{z'}, \\ \frac{1}{v_{31}^2} &= \frac{1}{n_{31}^2} + e_{51} \mathfrak{E}_{x'} + e_{52} \mathfrak{E}_{y'} + e_{53} \mathfrak{E}_{z'}, \\ \frac{1}{v_{12}^2} &= \frac{1}{n_{12}^2} + e_{61} \mathfrak{E}_{x'} + e_{62} \mathfrak{E}_{y'} + e_{63} \mathfrak{E}_{z'}, \end{aligned}$$

wobei die phänomenologisch eingeführten Koeffizienten  $e_{11}, e_{12}, \dots, e_{63}$ , die von der Natur des betreffenden Kristalls abhängen, sich mit der Lage des Koordinatensystems  $x', y', z'$  ändern werden.

Bei Bezugnahme auf das optische Symmetrieachsensystem  $x, y, z$  des Kristalls (außerhalb des elektrischen Feldes) folgt

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{v_{11}^2} &= \frac{1}{n_1^2} + e_{11} \mathfrak{E}_x + e_{12} \mathfrak{E}_y + e_{13} \mathfrak{E}_z, \\ \frac{1}{v_{22}^2} &= \frac{1}{n_2^2} + e_{21} \mathfrak{E}_x + e_{22} \mathfrak{E}_y + e_{23} \mathfrak{E}_z, \\ \frac{1}{v_{33}^2} &= \frac{1}{n_3^2} + e_{31} \mathfrak{E}_x + e_{32} \mathfrak{E}_y + e_{33} \mathfrak{E}_z, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= e_{41} \mathfrak{E}_x + e_{42} \mathfrak{E}_y + e_{43} \mathfrak{E}_z, \\ \frac{1}{v_{31}^2} &= e_{51} \mathfrak{E}_x + e_{52} \mathfrak{E}_y + e_{53} \mathfrak{E}_z, \\ \frac{1}{v_{12}^2} &= e_{61} \mathfrak{E}_x + e_{62} \mathfrak{E}_y + e_{63} \mathfrak{E}_z; \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

<sup>1)</sup> W. C. RÖNTGEN, Wied. Ann. Bd. 18, S. 213. 1883 (Quarz).

<sup>2)</sup> F. POCKELS, Abhandlgn. d. Göttinger Ges. d. Wissensch. Bd. 39. 1893 (Quarz, Natriumchlorat, Turmalin, Seignettesalz).

<sup>3)</sup> NY TSI ZE, C. R. Bd. 185, S. 195. 1927; Journ. de phys. (6) Bd. 9, S. 30. 1928 (Quarz).

die phänomenologisch eingeführten Koeffizienten  $e_{11}, e_{12}, \dots, e_{63}$  bestimmen die direkte optische Wirkung, die durch das äußere elektrische Feld im Kristall hervorgerufen wird und heißen die elektrooptischen Konstanten oder elektrooptischen Parameter des Kristalls.

b) Spezialisierung der elektrooptischen Konstanten für die einzelnen Kristallklassen ohne Inversionszentrum. Die Gesamtzahl 18 der in den Gleichungen (69) auftretenden elektrooptischen Konstanten reduziert sich auf eine geringere, wenn der betreffende azentrische Kristall Symmetrieelemente besitzt.

Man erhält diese Reduktion, indem man in der bekannten Weise die durch die betreffenden Symmetrieelemente bedingten möglichen Deckoperationen<sup>1)</sup> ausführt und die Bedingungen aufsucht, welchen hierbei die  $e_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, 3, \dots, 6$ ) genügen müssen, damit die durch (69) gegebenen Ausdrücke für die  $1/v_{hl}^2$  sich bei einer derartigen Deckoperation nicht ändern<sup>2)</sup>. Die Formen, welche die Gleichungen (69) bei den einzelnen Kristallsystemen ohne Inversionszentrum annehmen, ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung, in welcher  $C_n^{(x)}$  bzw.  $C_n^{(y)}$  bzw.  $C_n^{(z)}$  das Symbol für eine  $n$ zählige Symmetrieachse parallel zur  $x$ - bzw.  $y$ - bzw.  $z$ -Achse,  $S_n^{(x)}$  bzw.  $S_n^{(y)}$  bzw.  $S_n^{(z)}$  für eine  $n$ zählige Drehspiegelachse parallel zur  $x$ - bzw.  $y$ - bzw.  $z$ -Achse und  $\sigma_x$  bzw.  $\sigma_y$  bzw.  $\sigma_z$  für eine Spiegelebene senkrecht zur  $x$ - bzw.  $y$ - bzw.  $z$ -Achse bedeutet.

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß im ganzen 20 Kristallklassen existieren, bei welchen die elektrooptischen Konstanten nicht identisch verschwinden; es sind dieselben, welche auch die Erscheinung der Piezoelektrizität zeigen können.

### I. Triklines System.

1. Hemiedrie 18 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$e_{11}, e_{12}, e_{13}, e_{21}, e_{22}, e_{23}, e_{31}, e_{32}, e_{33}, e_{41}, e_{42}, e_{43}, e_{51}, e_{52}, e_{53}, e_{61}, e_{62}, e_{63}.$$

Gleichungen (69) bleiben ungeändert.

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

### II. Monoklines System.

2. Hemiedrie ( $\sigma_z$ ) 10 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$\begin{aligned} & e_{11}, e_{12}, e_{21}, e_{22}, e_{31}, e_{32}, e_{41}, e_{42}, e_{53}, e_{63}. \\ \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= e_{11} \mathfrak{E}_x + e_{12} \mathfrak{E}_y, & \frac{1}{v_{23}^2} - \frac{1}{n_2^2} &= e_{21} \mathfrak{E}_x + e_{22} \mathfrak{E}_y, \\ & \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} = e_{31} \mathfrak{E}_x + e_{32} \mathfrak{E}_y, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= e_{41} \mathfrak{E}_x + e_{42} \mathfrak{E}_y, & \frac{1}{v_{31}^2} &= e_{53} \mathfrak{E}_z, & \frac{1}{v_{12}^2} &= e_{63} \mathfrak{E}_z. \end{aligned}$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

3. Hemimorphie ( $C_2^{(z)}$ ) 8 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$\begin{aligned} & e_{13}, e_{23}, e_{33}, e_{41}, e_{42}, e_{51}, e_{52}, e_{63}. \\ \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= e_{13} \mathfrak{E}_z, & \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_2^2} &= e_{23} \mathfrak{E}_z, & \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= e_{33} \mathfrak{E}_z, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= e_{41} \mathfrak{E}_x + e_{42} \mathfrak{E}_y, & \frac{1}{v_{31}^2} &= e_{51} \mathfrak{E}_x + e_{52} \mathfrak{E}_y, & \frac{1}{v_{12}^2} &= e_{63} \mathfrak{E}_z. \end{aligned}$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

<sup>1)</sup> Unter einer Deckoperation verstehen wir den Übergang von dem ursprünglichen Koordinatensystem zu einem ihm kristallographisch gleichwertigen.

<sup>2)</sup> F. POCKELS, N. Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 7, S. 206. 1890; Lehrbuch der Kristalloptik, S. 495. Leipzig 1906.

## III. Rhombisches System.

4. Hemimorphie ( $C_2^{(z)}, \sigma_x$ ) 5 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$\begin{aligned} & e_{13}, e_{23}, e_{33}, e_{42}, e_{51}. \\ \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= e_{13} \mathfrak{G}_z, & \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_2^2} &= e_{23} \mathfrak{G}_z, & \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= e_{33} \mathfrak{G}_z, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= e_{42} \mathfrak{G}_y, & \frac{1}{v_{31}^2} &= e_{51} \mathfrak{G}_x, & \frac{1}{v_{12}^2} &= 0. \end{aligned}$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

5. Hemiedrie ( $C_2^{(z)}, C_2^{(y)}$ ) 3 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$\left. \begin{aligned} & e_{41}, e_{52}, e_{63}. \\ v_{11} &= n_1, & v_{22} &= n_2, & v_{33} &= n_3, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= e_{41} \mathfrak{G}_x, & \frac{1}{v_{31}^2} &= e_{52} \mathfrak{G}_y, & \frac{1}{v_{12}^2} &= e_{63} \mathfrak{G}_z. \end{aligned} \right\} \quad (70)$$

Beobachtetes Beispiel: Seignettesalz.

IV. Trigonales System ( $z$ -Achse optische Achse;  $n_1 = n_2$ ).6. Tetartoedrie ( $C_3^{(z)}$ ) 6 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$\begin{aligned} & e_{11}, e_{13}, e_{22}, e_{33}, e_{41}, e_{42}. \\ \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= e_{11} \mathfrak{G}_x - e_{22} \mathfrak{G}_y + e_{13} \mathfrak{G}_z, & \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -e_{11} \mathfrak{G}_x + e_{22} \mathfrak{G}_y + e_{13} \mathfrak{G}_z, \\ \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= e_{33} \mathfrak{G}_z, & \frac{1}{v_{23}^2} &= e_{41} \mathfrak{G}_x + e_{42} \mathfrak{G}_y, & \frac{1}{v_{31}^2} &= e_{42} \mathfrak{G}_x - e_{41} \mathfrak{G}_y, \\ & & \frac{1}{v_{12}^2} &= -e_{22} \mathfrak{G}_x - e_{11} \mathfrak{G}_y. \end{aligned}$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

7. Hemimorphie ( $C_3^{(z)}, \sigma_x$ ) 4 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$\left. \begin{aligned} & e_{13}, e_{22}, e_{33}, e_{42}. \\ \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -e_{22} \mathfrak{G}_y + e_{13} \mathfrak{G}_z, & \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= e_{22} \mathfrak{G}_y + e_{13} \mathfrak{G}_z, & \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= e_{33} \mathfrak{G}_z, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= e_{42} \mathfrak{G}_y, & \frac{1}{v_{31}^2} &= e_{42} \mathfrak{G}_x, & \frac{1}{v_{12}^2} &= -e_{22} \mathfrak{G}_x. \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

Beobachtetes Beispiel: Turmalin.

8. Enantiomorphie ( $C_3^{(z)}, C_2^{(y)}$ ) 2 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$\left. \begin{aligned} & e_{11}, e_{41}. \\ \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= e_{11} \mathfrak{G}_x, & \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -e_{11} \mathfrak{G}_x, & v_{33} &= n_3, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= e_{41} \mathfrak{G}_x, & \frac{1}{v_{31}^2} &= -e_{41} \mathfrak{G}_y, & \frac{1}{v_{12}^2} &= -e_{11} \mathfrak{G}_y. \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

Beobachtetes Beispiel: Quarz.

V. Tetragonales System ( $z$ -Achse optische Achse;  $n_1 = n_2$ )9. Tetartoedrie I. Art. ( $C_4^{(z)}$ ) 4 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$\begin{aligned} & e_{13}, e_{33}, e_{41}, e_{42}. \\ \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= e_{13} \mathfrak{G}_z, & \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= e_{13} \mathfrak{G}_z, & \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= e_{33} \mathfrak{G}_z, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= e_{41} \mathfrak{G}_x + e_{42} \mathfrak{G}_y, & \frac{1}{v_{31}^2} &= e_{42} \mathfrak{G}_x - e_{41} \mathfrak{G}_y, & \frac{1}{v_{12}^2} &= 0. \end{aligned}$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.



10. Tetartoedrie II. Art ( $S_4^{(2)}$ ) 4 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$e_{13}, e_{41}, e_{42}, e_{63}.$$

$$\frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} = e_{13} \mathfrak{E}_z, \quad \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} = -e_{13} \mathfrak{E}_z, \quad v_{33} = n_3,$$

$$\frac{1}{v_{23}^2} = e_{41} \mathfrak{E}_x + e_{42} \mathfrak{E}_y, \quad \frac{1}{v_{31}^2} = -e_{42} \mathfrak{E}_x + e_{41} \mathfrak{E}_y, \quad \frac{1}{v_{12}^2} = e_{63} \mathfrak{E}_z.$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

11. Hemimorphie ( $C_4^{(2)}, \sigma_x$ ) 3 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$e_{13}, e_{42}, e_{63}.$$

$$\frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} = e_{13} \mathfrak{E}_z, \quad \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_2^2} = -e_{13} \mathfrak{E}_z, \quad v_{33} = n_3,$$

$$\frac{1}{v_{23}^2} = e_{42} \mathfrak{E}_y, \quad \frac{1}{v_{32}^2} = -e_{42} \mathfrak{E}_x, \quad \frac{1}{v_{12}^2} = e_{63} \mathfrak{E}_z.$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

12. Hemiedrie II. Art ( $C_4^{(2)}, C_2^{(2)}$ ) 2 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$e_{41}, e_{63}.$$

$$v_{11} = v_{22} = n_1, \quad v_{33} = n_3,$$

$$\frac{1}{v_{23}^2} = e_{41} \mathfrak{E}_x, \quad \frac{1}{v_{31}^2} = e_{41} \mathfrak{E}_y, \quad \frac{1}{v_{13}^2} = e_{63} \mathfrak{E}_z.$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

13. Enantiomorphie ( $C_4^{(2)}, C_2^{(2)}$ ) 1 elektrooptische Konstante, nämlich:

$$e_{41}.$$

$$v_{11} = v_{22} = n_1, \quad v_{33} = n_3,$$

$$\frac{1}{v_{23}^2} = e_{41} \mathfrak{E}_x, \quad \frac{1}{v_{31}^2} = -e_{41} \mathfrak{E}_y, \quad \frac{1}{v_{12}^2} = 0.$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

VI. Hexagonales System ( $z$ -Achse optische Achse;  $n_1 = n_2$ ).

14. Tetartoedrie I. Art ( $C_6^{(2)}$ ) 4 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$e_{13}, e_{33}, e_{41}, e_{42}.$$

$$\frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} = e_{13} \mathfrak{E}_z, \quad \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} = e_{13} \mathfrak{E}_z, \quad \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} = e_{33} \mathfrak{E}_z,$$

$$\frac{1}{v_{23}^2} = e_{41} \mathfrak{E}_x + e_{42} \mathfrak{E}_y, \quad \frac{1}{v_{31}^2} = e_{42} \mathfrak{E}_x - e_{41} \mathfrak{E}_y, \quad \frac{1}{v_{12}^2} = 0.$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

15. Tetartoedrie II. Art ( $C_3^{(2)}, \sigma_z$ ) 2 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$e_{11}, e_{22}.$$

$$\frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} = e_{11} \mathfrak{E}_x - e_{22} \mathfrak{E}_y, \quad \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} = -e_{11} \mathfrak{E}_x + e_{22} \mathfrak{E}_y, \quad v_{33} = n_3,$$

$$\frac{1}{v_{23}^2} = \frac{1}{v_{31}^2} = 0, \quad \frac{1}{v_{12}^2} = -e_{22} \mathfrak{E}_x - e_{11} \mathfrak{E}_y.$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

16. Hemimorphie ( $C_6^{(2)}, \sigma_x$ ) 3 elektrooptische Konstanten, nämlich:

$$e_{13}, e_{33}, e_{42}.$$

$$\frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} = e_{13} \mathfrak{E}_z, \quad \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} = e_{13} \mathfrak{E}_z, \quad \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} = e_{33} \mathfrak{E}_z,$$

$$\frac{1}{v_{23}^2} = e_{42} \mathfrak{E}_y, \quad \frac{1}{v_{31}^2} = e_{42} \mathfrak{E}_x, \quad \frac{1}{v_{12}^2} = 0.$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

17. Hemiedrie II. Art ( $C_3^{(z)}, C_2^{(x)}, \sigma_z$ ) 1 elektrooptische Konstante, nämlich:

$$\begin{aligned} & e_{11} \cdot \\ \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= e_{11} \mathfrak{G}_x, & \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -e_{11} \mathfrak{G}_x, & v_{33} &= n_3, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= \frac{1}{v_{31}^2} = 0, & \frac{1}{v_{12}^2} &= -e_{11} \mathfrak{G}_y. \end{aligned}$$

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

18. Enantiomorphie ( $C_6^{(z)}, C_2^{(x)}$ ) 1 elektrooptische Konstante, nämlich:

$$e_{41} \cdot$$

Wie 13.

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

VII. Kubisches System ( $n_1 = n_2 = n_3$ ).

19. Tetartoedrie ( $C_2^{(x)} = C_2^{(y)} = C_2^{(z)}$ ) 1 elektrooptische Konstante, nämlich:

$$\begin{aligned} & e_{41} \cdot \\ v_{11} = v_{22} = v_{33} &= n_1, \\ \left. \begin{aligned} \frac{1}{v_{23}^2} = e_{41} \mathfrak{G}_x, & \quad \frac{1}{v_{31}^2} = e_{41} \mathfrak{G}_y, & \quad \frac{1}{v_{12}^2} = e_{41} \mathfrak{G}_z. \end{aligned} \right\} & (73) \end{aligned}$$

Beobachtetes Beispiel: Natriumchlorat.

20. Hemimorphie ( $S_4^{(x)} = S_4^{(y)}$ ) 1 elektrooptische Konstante, nämlich:

Wie 19.

Bisher keine elektrooptischen Erscheinungen beobachtet.

21. Enantiomorphie ( $C_4^{(x)}, C_4^{(y)}$ ). Sämtliche elektrooptischen Konstanten verschwinden identisch, somit kein elektrooptischer Effekt.

$$v_{11} = v_{22} = v_{33} = n_1, \quad \frac{1}{v_{23}^2} = \frac{1}{v_{31}^2} = \frac{1}{v_{12}^2} = 0.$$

## 22. Beobachtungen über die elektrooptischen Konstanten der Kristalle.

Das Beobachtungsmaterial über die quantitativen Änderungen, welche die optischen Parameter der Kristalle ohne Inversionszentrum in einem äußeren elektrischen Felde erfahren, ist fast ausschließlich in der mehrfach erwähnten Untersuchung von POCKELS<sup>1)</sup> enthalten, in welcher die elektrooptischen Konstanten von Seignettesalz, Turmalin, Quarz und Natriumchlorat (für die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \mu\mu$ ) gemessen wurden; wir besprechen die Messungsergebnisse bei diesen vier Kristallen einzeln.

a) Seignettesalz. Seignettesalz (r-Kalium-Natriumtartrat) gehört der rhombisch-hemiedrischen Kristallklasse an. Um die Veränderungen zu übersehen, welche das äußere elektrische Feld in dem optischen Verhalten des Kristalls hervorruft, gehen wir von der Gleichung des Indexellipsoides im elektrischen Felde aus; diese Gleichung lautet, bezogen auf die optischen Symmetrieachsen  $x, y, z$  außerhalb des Feldes, nach (66) und (70)

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} + 2(e_{41} yz \mathfrak{G}_x + e_{52} zx \mathfrak{G}_y + e_{63} xy \mathfrak{G}_z) - 1 = 0;$$

man ersieht hieraus, daß die optische Wirkung des äußeren elektrischen Feldes in einer reinen Drehung des optischen Symmetrieachsensystems des Seignettesalzes besteht.

<sup>1)</sup> F. POCKELS, Abhandlgn. d. Göttinger Ges. d. Wissensch. Bd. 39. 1893; zusammenfassende Darstellung der Beobachtungsergebnisse in F. POCKELS Lehrbuch der Kristalloptik, S. 498 u. 508. Leipzig 1906. Bezüglich der von NY TSI ZE bei Quarz angestellten Beobachtungen vgl. die Bemerkung S. 794, Anm. 7.

POCKELS hat die elektrooptischen Konstanten  $e_{52}$  und  $e_{63}$ , welche die Drehung des  $yz$ -Koordinatenkreuzes um die  $x$ -Achse bestimmen, zu messen versucht, doch sind die von ihm angegebenen Werte insofern nicht richtig, als sie durch den der mechanischen Deformation entsprechenden Anteil verfälscht sind, welcher (mangels Kenntnis der Elastizitätskoeffizienten des Seignettesalzes [vgl. Ziff. 19]) von POCKELS nicht ausgewertet werden konnte. Es ergab sich aber, daß die elektrooptische Konstante  $e_{63}$ , welche nach (70) die optische Wirkung eines elektrischen Feldes parallel zur  $z$ -Achse angibt, entgegengesetztes Vorzeichen besitzt, wie diejenige Konstante, welche für die optische Wirkung der Deformation allein bestimmend ist; eine direkte Wirkung des elektrischen Feldes auf das optische Verhalten muß daher bei Seignettesalz jedenfalls existieren.

Bemerkenswert ist, daß POCKELS bei einem zur  $x$ -Achse parallelen äußeren elektrischen Felde auch noch einen mit der Feldrichtung sich nicht umkehrenden elektrooptischen Effekt, nämlich eine Zunahme der Doppelbrechung in den Richtungen der  $y$ -Achse und  $z$ -Achse beobachten konnte. Soweit die vorliegenden Beobachtungen Schlüsse zuließen, kann dieser Effekt ebenfalls nicht als indirekte (durch Deformation oder Temperaturänderungen erzeugte) Wirkung des elektrischen Feldes gedeutet werden; doch scheint es möglich, daß er mit einer relativ großen Leitfähigkeit des Seignettesalzes in Richtung der  $x$ -Achse zusammenhängt.

b) Turmalin. Turmalin gehört zur trigonal-hemimorphen Kristallklasse. Zur Gewinnung der Veränderungen, welche das äußere elektrische Feld in dem optischen Verhalten des Kristalls bewirkt, gehen wir wieder von der Gleichung des Indexellipsoides im elektrischen Felde, bezogen auf die optischen Symmetrieachsen  $x, y, z$  außerhalb des Feldes, aus; dieselbe lautet nach (66) und (71)

$$x^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - e_{22} \mathfrak{E}_y + e_{13} \mathfrak{E}_z \right) + y^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + e_{22} \mathfrak{E}_y + e_{13} \mathfrak{E}_z \right) + z^2 \left( \frac{1}{n_3^2} + e_{33} \mathfrak{E}_z \right) + 2e_{42}z(y\mathfrak{E}_y + x\mathfrak{E}_x) - 2e_{22}xy\mathfrak{E}_x - 1 = 0,$$

Wir betrachten nun die beiden Fälle getrennt, daß das äußere elektrische Feld entweder senkrecht oder parallel zur optischen Achse liegt.

Ist das äußere elektrische Feld senkrecht zur optischen Achse ( $z$ -Achse) gerichtet, so ist

$$\mathfrak{E}_z = 0,$$

und die letzte Gleichung geht in

$$x^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - e_{22} \mathfrak{E}_y \right) + y^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + e_{22} \mathfrak{E}_y \right) + \frac{z^2}{n_3^2} + 2e_{42}z(y\mathfrak{E}_y + x\mathfrak{E}_x) - 2e_{22}xy\mathfrak{E}_x - 1 = 0$$

über; das Indexellipsoid, das außerhalb des elektrischen Feldes ein Rotationsellipsoid mit der optischen Achse als Rotationsachse ist, erhält demnach in dem senkrecht zur optischen Achse liegenden äußeren elektrischen Felde drei ungleich lange Achsen, d. h. der ursprünglich optisch einachsige Kristall wird im elektrischen Felde optisch zweiachsig.

Dieses Verhalten wurde durch die an blauem Turmalin angestellten Beobachtungen von POCKELS bestätigt.

Für ein parallel zur optischen Achse ( $z$ -Achse) liegendes äußeres elektrisches Feld haben wir

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_y = 0;$$

die Gleichung des Indexellipsoides wird daher

$$\left( \frac{1}{n_1^2} + e_{13} \mathfrak{E}_z \right) (x^2 + y^2) + \left( \frac{1}{n_3^2} + e_{33} \mathfrak{E}_z \right) z^2 - 1 = 0.$$

Das Indexellipsoid bleibt in diesem Falle auch im elektrischen Felde Rotationsellipsoid, aber es ändert sich das Verhältnis der Ellipsoidachsen, d. h. der Kristall bleibt zwar optisch einachsig, es tritt aber eine Änderung der Hauptbrechungsindizes ein.

Auch dieses Verhalten hat POCKELS bei blauem Turmalin durch Beobachtungen feststellen können.

c) Quarz. Quarz gehört zur trigonal-enantiomorphen Kristallklasse. Um die Wirkung des äußeren elektrischen Feldes auf das optische Verhalten zu gewinnen, schreiben wir wieder die Gleichung seines Indexellipsoides im elektrischen Felde, bezogen auf die optischen Symmetrieachsen  $x, y, z$  außerhalb des Feldes, an; dieselbe lautet nach (66) und (72)

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + e_{11} \mathfrak{E}_x\right) x^2 + \left(\frac{1}{n_1^2} - e_{11} \mathfrak{E}_x\right) y^2 + \frac{z^2}{n_3^2} + 2e_{41} z (y \mathfrak{E}_x - x \mathfrak{E}_y) - 2e_{11} x y \mathfrak{E}_y - 1 = 0.$$

Das Indexellipsoid, das außerhalb des elektrischen Feldes ein Rotationsellipsoid mit der optischen Achse als Rotationsachse ist, wird demnach in einem beliebigen elektrischen Felde dreiachsig, d. h. der ursprünglich optisch einachsige Quarz wird im elektrischen Felde im allgemeinen optisch zweiachsig. Da die Feldstärkekomponente  $\mathfrak{E}_z$  in der letzten Gleichung überhaupt nicht auftritt, so ist ein parallel zur optischen Achse ( $z$ -Achse) liegendes äußeres elektrisches Feld optisch wirkungslos; die Feldstärkekomponenten  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{E}_y$  dagegen treten in verschieden wirksamer Weise auf.

Wir betrachten jetzt die beiden Sonderfälle, daß das äußere elektrische Feld entweder parallel zur  $x$ -Achse oder parallel zur  $y$ -Achse liegt.

Liegt das äußere elektrische Feld parallel zur  $x$ -Achse, so wird

$$\mathfrak{E}_y = 0,$$

und die Gleichung des Indexellipsoides lautet

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + e_{11} \mathfrak{E}_x\right) x^2 + \left(\frac{1}{n_1^2} - e_{11} \mathfrak{E}_x\right) y^2 + \frac{z^2}{n_3^2} + 2e_{41} y z \mathfrak{E}_x - 1 = 0.$$

Da nun die Binormalenebene eines optisch zweiachsigen Kristalls bekanntlich in derjenigen optischen Symmetrieebene liegt, welche die kleinste und die größte Achse des Indexellipsoides enthält, so folgt aus der letzten Gleichung, daß die Binormalenebene des im äußeren elektrischen Felde optisch zweiachsig gewordenen Quarzes angenähert mit der  $zx$ -Ebene oder mit der  $yz$ -Ebene zusammenfällt, je nachdem das Glied  $e_{41} \mathfrak{E}_x$  positiv oder negativ ist; eine Umkehrung der Richtung von  $\mathfrak{E}_x$  hat somit einen Wechsel der Lage der Binormalenebene zur Folge. Dieses Resultat wird qualitativ durch die in Ziff. 20 erwähnten Beobachtungen von KUNDT bestätigt.

Liegt das äußere elektrische Feld parallel zur  $y$ -Achse, so ist

$$\mathfrak{E}_x = 0,$$

und die Gleichung des Indexellipsoides geht über in

$$\frac{1}{n_1^2} (x^2 + y^2) + \frac{z^2}{n_3^2} - 2x(e_{41} z + e_{11} y) \mathfrak{E}_y - 1 = 0.$$

Bei kleinem Werte der elektrooptischen Konstante  $e_{41}$  können wir bei der Diskussion dieser Gleichung das mit  $e_{41}$  proportionale Glied vernachlässigen; man sieht, daß dann die letzte Gleichung ein dreiachsiges Ellipsoid darstellt, dessen eine Achse in die  $z$ -Achse fällt, während die beiden anderen Achsen mit den Halbwertungslinien der Winkel zwischen  $x$ -Achse und  $y$ -Achse zusammenfallen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die elektrooptische Konstante  $e_{41}$  bedingt eine geringe Drehung dieses Ellipsoides um die  $y$ -Achse.

Dieses Verhalten ist ebenfalls in Übereinstimmung mit den in Ziff. 20 erwähnten Beobachtungen von KUNDT und CZERMAK.

Die elektrooptischen Konstanten des Quarzes  $e_{11}$  und  $e_{41}$  wurden für die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \text{ m}\mu$  von POCKELS gemessen; er fand die Werte<sup>1)</sup>

$$e_{11} = 1,40 \cdot 10^{-8}, \quad e_{41} = 0,59 \cdot 10^{-8},$$

während er bei den Änderungen der optischen Parameter, welche durch die Deformation des Quarzes im elektrischen Felde bedingt werden (vgl. Ziff. 20), als entsprechende Zahlen

$$e'_{11} = 0,67 \cdot 10^{-8}, \quad e'_{41} = 0,46 \cdot 10^{-8}$$

ermittelte.  $e'_{11}$  und  $e'_{41}$  sind beträchtlich kleiner als die beobachteten Werte  $e_{11}$  und  $e_{41}$ , und damit ist erwiesen, daß außer der indirekten, durch die Deformation hervorgerufenen Wirkung auch eine direkte Wirkung des äußeren elektrischen Feldes auf das optische Verhalten des Quarzes vorhanden ist<sup>2)</sup>.

d) Natriumchlorat. Natriumchlorat gehört der kubisch-tetartoedrischen Kristallklasse an. Zur Gewinnung seines optischen Verhaltens im elektrischen Felde gehen wir wieder von der Gleichung des Indexellipsoides im elektrischen Felde, bezogen auf die optischen Achsen außerhalb des Feldes, aus; für diese erhält man aus den Gleichungen (66) und (73)

$$\frac{1}{n_1^2} (x^2 + y^2 + z^2) + 2e_{41} (yz\mathfrak{E}_x + zx\mathfrak{E}_y + xy\mathfrak{E}_z) - 1 = 0.$$

Während das Indexellipsoid außerhalb des elektrischen Feldes die spezielle Form einer Kugel besitzt, ist dies im elektrischen Felde nicht mehr der Fall; das Natriumchlorat ist somit im elektrischen Felde, je nach dessen Richtung, optisch einachsig oder optisch zweiachsig geworden. Mit Hilfe der Gleichung des Indexellipsoides läßt sich nun die optische Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes bei speziellen Lagen desselben leicht übersehen; wir betrachten hier nur die beiden speziellen Fälle, daß die Richtung des Feldes entweder parallel zu einer Oktaedernormale oder parallel zu einer Würfelnormale liegt.

Ist z. B. das äußere elektrische Feld parallel zur Mittellinie des ersten Oktanten gerichtet, d. h. liegt es parallel zu einer Oktaedernormale, so ist

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_z,$$

und das Indexellipsoid wird ein Rotationsellipsoid mit der Richtung des elektrischen Feldes als Rotationsachse; in diesem Falle wird der ursprünglich kubische Kristall somit optisch einachsig mit parallel zur Richtung des elektrischen Feldes liegender optischer Achse.

Liegt dagegen die Richtung des äußeren elektrischen Feldes parallel zur  $x$ -Achse, d. h. parallel zu einer Würfelnormale, d. h. ist

$$\mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_z = 0,$$

so liegt die eine Achse des Indexellipsoides parallel zur  $x$ -Achse, während die beiden anderen Ellipsoidachsen die Winkel zwischen der  $y$ -Achse und der  $z$ -Achse halbieren; die Längen der drei Ellipsoidachsen werden verschieden, d. h. der ursprünglich kubische Kristall wird bei dieser Lage des äußeren elektrischen Feldes optisch zweiachsig.

<sup>1)</sup> Die bei POCKELS angegebenen Werte für  $e_{11}$  und  $e_{41}$  gehen aus den hier angeführten durch Multiplikation mit  $\frac{4\pi}{\epsilon - 1}$  hervor, wobei  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Quarzes senkrecht zur kristallographischen Hauptachse (optischen Achse) ist ( $\epsilon = 4,6$ ).

<sup>2)</sup> Über das hiervon abweichende Ergebnis der Beobachtungen von NY TSI ZE vgl. die Bemerkung S. 791, Anm. 7.

Die elektrooptische Konstante des Natriumchlorates  $e_{41}$  ist von POCKELS für die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \text{ m}\mu$  gemessen worden; er erhielt

$$e_{41} = 1,19 \cdot 10^{-8},$$

während sich für die entsprechende Konstante, welche den durch die Deformation des Natriumchlorates im elektrischen Felde bedingten Änderungen der optischen Parameter entsprach,

$$e'_{41} = 0,096 \cdot 10^{-8}$$

ergab.  $e_{41}$  ist also etwa 12mal so groß wie  $e'_{41}$ , und damit ist eine direkte Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die Lichtausbreitung im Natriumchlorat erwiesen.

## b) Elektrische Doppelbrechung disperser Systeme.

**23. Elektrische Doppelbrechung heterogener Flüssigkeiten.** Wir wenden uns in diesem Unterabschnitt b) der elektrischen Doppelbrechung disperser Systeme zu; ein disperses System besteht aus einem homogenen Körper (z. B. einer reinen Flüssigkeit), welcher einen zweiten Körper in mehr oder weniger feiner Verteilung enthält. Der fein verteilte Körper heißt die disperse Phase, der homogene Körper, in welchem diese eingebettet ist, das Dispersionsmittel.

Bringt man eine isolierende Flüssigkeit (z. B. Schwefelkohlenstoff oder Toluol), welche ein Kristallpulver suspendiert enthält, in ein äußeres elektrisches Feld, so wird sie doppelbrechend wie ein optisch einachsiger Kristall mit parallel zur Feldrichtung liegender optischer Achse und zeigt außerdem Dichroismus, der sich darin äußert, daß die parallel und senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes schwingenden Wellen verschieden stark absorbiert werden.

Außer bei suspendierten Kristallpulvern kann man die Erscheinung auch bei suspendiertem Glaspulver<sup>1)</sup> oder suspendierten Metallpulvern beobachten; derartige disperse Systeme, welche aus einer reinen Flüssigkeit und einem in derselben suspendierten gröberen Pulver bestehen, nennt man auch heterogene Flüssigkeiten<sup>2)</sup>.

a) Elektrische Doppelbrechung von heterogenen Flüssigkeiten mit suspendierten Kristallpulvern. Während es sich bei dem bisher von uns betrachteten elektrooptischen Kerreffekt der reinen Flüssigkeiten um eine direkte Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die Moleküle des Körpers handelt, beruht die elektrische Doppelbrechung der Flüssigkeiten mit suspendierten Kristallpulvern auf der Orientierung der anisotropen Kristallfragmente im elektrischen Felde; eine derartige heterogene Flüssigkeit stellt daher gewissermaßen eine Art grobes Modell für die in Ziff. 7 besprochene molekulare Orientierungstheorie dar, wobei die Moleküle jetzt durch die Kristallfragmente ersetzt zu denken sind<sup>3)</sup>.

Die elektrische Doppelbrechung der heterogenen Flüssigkeiten mit suspendierten Kristallpulvern ist von CHAUDIER<sup>4)</sup> und später von PROCOPIU<sup>5)</sup> einer

<sup>1)</sup> S. PROCOPIU, Ann. de phys. (10) Bd. 1, S. 253. 1924.

<sup>2)</sup> „Liqueurs mixtes“ der französischen Autoren.

<sup>3)</sup> Die Orientierung eines in dielektrischer bzw. magnetischer Hinsicht anisotropen Körpers (etwa eines Kristallfragments) in einem äußeren homogenen elektrischen bzw. magnetischen Felde wurde von W. THOMSON [Phil. Mag. (4) Bd. 1, S. 185. 1851; Reprint of papers on electrostatics and magnetism, S. 479. London 1872 (deutsche Ausgabe von B. WEINSTEIN, S. 462. Berlin 1890)] behandelt; vgl. hierzu außerdem die Bemerkungen von S. PROCOPIU, Ann. de phys. (10) Bd. 1, S. 277. 1924.

<sup>4)</sup> J. CHAUDIER, C. R. Bd. 137, S. 248. 1903; Bd. 142, S. 201. 1906; Bd. 149, S. 202. 1909; Ann. chim. phys. (8) Bd. 15, S. 67. 1908; Journ. de phys. (4) Bd. 8, S. 422. 1909.

<sup>5)</sup> S. PROCOPIU, C. R. Bd. 172, S. 1172. 1921; Ann. de phys. (10), Bd. 1, S. 233 u. 277. 1924.

systematischen Untersuchung unterzogen worden. In Übereinstimmung mit der vorhin angegebenen Erklärung der Erscheinung ergibt sich, daß (falls das suspendierte Pulver aus einem optisch einachsigen Kristall besteht) die elektrische Doppelbrechung positives Vorzeichen besitzt, wenn der Brechungsindex der Flüssigkeit nur wenig vom mittleren Brechungsindex des Kristalls verschieden ist, aus dem die suspendierten Teilchen bestehen, und wenn außerdem die Differenz der statischen Dielektrizitätskonstanten des Kristalls parallel und senkrecht zur Richtung der kristallographischen Hauptachse dasselbe Vorzeichen besitzt wie die entsprechende Differenz der beiden Hauptbrechungsindizes; besitzen diese Differenzen aber entgegengesetzte Vorzeichen, so wird das Vorzeichen der elektrischen Doppelbrechung negativ.

Ist dagegen der Unterschied zwischen dem Brechungsindex der Flüssigkeit und dem mittleren Brechungsindex des Kristalls, aus dem die suspendierten Teilchen bestehen, beträchtlich, so ordnen sich die suspendierten Teilchen in der Flüssigkeit zu regelmäßigen Reihen an und der ganzen Erscheinung überlagert sich eine Formdoppelbrechung<sup>1)</sup> dieser fadenförmig angeordneten Teilchen, die um so mehr zum Ausdruck kommt, je größere Dimensionen die Teilchen besitzen<sup>2)</sup>.

Die Stärke der elektrischen Doppelbrechung nimmt bei heterogenen Flüssigkeiten mit der Konzentration des suspendierten Kristallpulvers, der Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht und der Stärke des äußeren elektrischen Feldes zu; sie ist aber nicht, wie beim elektrooptischen Kerreffekt, dem Quadrate der elektrischen Feldstärke proportional, sondern erreicht mit zunehmender Feldstärke schließlich einen Grenzwert.

Die elektrische Doppelbrechung der heterogenen Flüssigkeiten zeigt auch Dispersion, und zwar nimmt mit zunehmender Wellenlänge ihre Stärke ab.

Ein und dasselbe Kristallpulver gibt, in verschiedenen Flüssigkeiten suspendiert, verschieden starke Doppelbrechung; diese wird um so größer, je näher der mittlere Brechungsindex des Kristalls an dem Brechungsindex der Flüssigkeit liegt. Man sieht dies aus der Zusammenstellung der Tabelle 14, die den Angaben von PROCOPIU entnommen ist; in dieser bedeutet  $n_o$  den ordentlichen und  $n_e$  den außerordentlichen Hauptbrechungsindex des Kristalls,  $n$  den Brechungsindex der Flüssigkeit,  $\mathcal{E}$  die benutzte elektrische Feldstärke, bei welcher aber der Grenzwert der elektrischen Doppelbrechung bereits erreicht war, und  $\beta$  eine der Stärke der gemessenen Doppelbrechung proportionale Größe. Wie man sieht, ist  $\beta$  im großen und ganzen um so kleiner, je weniger  $\frac{1}{2}(n_o + n_e)$  von  $n$  abweicht.

Tabelle 14. Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung heterogener Flüssigkeiten vom Brechungsindex (nach PROCOPIU).

$n$  Brechungsindex,  $\mathcal{E}$  elektrische Feldstärke,  $\beta$  elektrische Doppelbrechung,  $\rho$  Dichroismus im elektrischen Felde.

Suspendiertes Kristallpulver: Quarz ( $n_o=1,544$ ; $n_e=1,553$ ; $\frac{1}{2}(n_o+n_e)=1,548$ .)				
Flüssigkeit:	$n$	$\mathcal{E}$ (Volt/cm)	$\beta$	$\rho$
Schwefelkohlenstoff . . . . .	1,64	>1000	+1,4	+0,1
Benzylalkohol . . . . .	1,54	>1000	+2	0
Toluol . . . . .	1,49	>1000	+0,3	+0,2
Petroläther . . . . .	1,38	>1000	-1,5	+0,6

<sup>1)</sup> Über Formdoppelbrechung vgl. Ziff. 50.

<sup>2)</sup> S. PROCOPIU, Ann. de phys. (10) Bd. 1, S. 285. 1924.

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Suspendiertes Kristallpulver: Zirkon ( $n_o=1,92$ ; $n_e=1,96$ ; $\frac{1}{2}(n_o+n_e)=1,94$ ).				
Flüssigkeit:	$n$	$\mathcal{E}$ (Volt/cm)	$\beta$	$\varrho$
Schwefelkohlenstoff . . . . .	1,64	500	-1,20	—
Toluol . . . . .	1,49	500	-0,65	—
Petroleum . . . . .	1,44	500	-0,55	—

Der vorhin erwähnte Dichroismus, den eine heterogene Flüssigkeit mit suspendiertem Kristallpulver im elektrischen Felde zeigt, ist zuerst von MESLIN<sup>1)</sup> beobachtet worden. Er ist dadurch zu erklären, daß die parallel und senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes schwingenden Komponenten einer Lichtwelle an der Grenze Kristallfragment-Flüssigkeit durch Reflexion verschieden stark geschwächt werden<sup>2)</sup> und wird um so größer, je stärker sich der mittlere Brechungsindex des Kristalls, aus dem die suspendierten Teilchen bestehen, vom Brechungsindex der Flüssigkeit unterscheidet. Auch dieses Verhalten läßt sich aus Tabelle 14 ersehen, in der  $\varrho$  eine dem Dichroismus proportionale Größe ist; wie man bei Quarz sieht, ist  $\varrho$  am kleinsten, wenn  $\frac{n_o + n_e}{2}$  ein wenig von  $n$  verschieden ist.

Beim Anlegen und Abschalten des elektrischen Feldes entsteht bzw. verschwindet die elektrische Doppelbrechung nicht sofort, sondern zeigt hierbei eine gewisse zeitliche Trägheit, die die Kristallfragmente eine gewisse Zeit benötigen, um sich auszurichten bzw. um in ihre ungeordnete Lage zurückzukehren.

b) Elektrische Doppelbrechung von heterogenen Flüssigkeiten mit suspendierten Metallpulvern. Eine elektrische Doppelbrechung, welche der unter a) besprochenen ganz analog ist, zeigen auch Flüssigkeiten (z. B. Benzol und Toluol), die Metallpulver suspendiert enthalten<sup>3)</sup>; diese mit Dichroismus verbundene Doppelbrechung ist stets negativ und erreicht bei zunehmender Stärke des elektrischen Feldes eine Sättigung. Auch hier ist im allgemeinen eine zeitliche Trägheit der elektrischen Doppelbrechung beim Anlegen bzw. Abschalten des elektrischen Feldes vorhanden, die ungefähr zwei Minuten beträgt und nur bei Flüssigkeiten mit fein verteiltem Quecksilber nicht merklich ist; diese Ausnahmestellung des suspendierten Quecksilbers muß wahrscheinlich auf die besonders kleinen Dimensionen der Quecksilberteilchen zurückgeführt werden.

Zur Erklärung der Erscheinung nimmt PROCOPIU an, daß entweder die suspendierten Teilchen zwar isotrop, aber unregelmäßig oder länglich gestaltet sind und daher im elektrischen Felde ausgerichtet werden, oder aber, daß die isotropen Teilchen (wie z. B. bei suspendiertem Quecksilber) eine sphärische Gestalt besitzen, aber an zwei gegenüberliegenden Polen entgegengesetzte elektrische Ladungen induziert erhalten, wodurch eine gegenseitige elektrostatische Anziehung der Teilchen und damit eine fadenförmige Anordnung derselben zustande kommt; die elektrische Doppelbrechung ist somit bei den suspendierten Metallpulvern auf eine Formdoppelbrechung (vgl. Ziff. 50) zurückzuführen,

<sup>1)</sup> G. MESLIN, C. R. Bd. 136, S. 930. 1903; Bd. 146, S. 1208. 1908; Journ. de phys. (4) Bd. 7, S. 856. 1908; MESLIN fand diesen Dichroismus bei Helianthinpulver in Schwefelkohlenstoff. C. BERGHOLM [Ann. d. Phys. (4) Bd. 65, S. 142. 1921] gab später an, daß er die Beobachtung von MESLIN nicht reproduzieren konnte, was aber wohl daher rührt, daß BERGHOLM Lösungen von Helianthin in Schwefelkohlenstoff untersuchte, während es sich bei MESLIN um Helianthinpulver handelte, das in gesättigter Schwefelkohlenstofflösung suspendiert war.

<sup>2)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, Ann. chim. phys. (8) Bd. 11, S. 330 (Anm. 3). 1907.

<sup>3)</sup> S. PROCOPIU, C. R. Bd. 174, S. 1170. 1922; Ann. de phys. (10) Bd. 1, S. 255. 1924.



während der Dichroismus seine Ursache in einer Gitterwirkung der durch das elektrische Feld fadenförmig angeordneten Teilchen hat<sup>1)</sup>).

**24. Elektrische Doppelbrechung kolloidaler Lösungen.** Wir betrachten jetzt die elektrische Doppelbrechung kolloidaler Lösungen; unter einer solchen „Lösung“ versteht man bekanntlich ein disperses System, bei dem die feste disperse Phase in dem flüssigen Dispersionsmittel in so feiner Verteilung vorhanden ist, daß das ganze System bei okularer oder gewöhnlicher mikroskopischer Betrachtung eine einzige Phase zu bilden scheint, obgleich die beiden Bestandteile des Systems nicht molekular miteinander gemischt sind. Zuweilen bezeichnet man das flüssige Dispersionsmittel bei der kolloidalen Lösung auch als Sole.

Die elektrische Doppelbrechung der kolloidalen Lösungen wurde zuerst von DIESELHORST, FREUNDLICH und LEONHARDT<sup>2)</sup> bei Vanadinpentoxydsole nachgewiesen und näher untersucht.

Quantitative Messungen der elektrischen Doppelbrechung kolloidaler Lösungen haben zuerst BERGHOLM und BJÖRNSTÅHL<sup>3)</sup> bei Gold- und Vanadinpentoxydsole und später BJÖRNSTÅHL<sup>4)</sup> bei Gold-, Quecksilber- und Schwefelsole ausgeführt; bei Benzopurpurinsole sind derartige Messungen von WEREIDE<sup>5)</sup> ausgeführt worden.

Die elektrische Doppelbrechung der kolloidalen Lösungen ist meistens von einem Dichroismus begleitet, indem die parallel und senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes schwingenden Komponenten der Lichtwelle verschieden stark absorbiert werden; im elektrischen Felde verhält sich die kolloidale Lösung dann in optischer Hinsicht wie ein absorbierender, optisch einachsiger Kristall mit parallel zur Richtung des elektrischen Feldes liegender optischer Achse.

Die elektrische Doppelbrechung einer kolloidalen Lösung besitzt bei metallischer disperser Phase stets negatives Vorzeichen. Bei nichtmetallischer disperser Phase läßt sich eine bestimmte Vorzeichenregel nicht angeben; so z. B. ist das Vorzeichen der Doppelbrechung positiv bei Vanadinpentoxydsole, negativ bei Schwefelsole.

Die Stärke der Doppelbrechung ist in weitgehendem Maße von der Teilchengröße abhängig und wächst, wie die Untersuchungen an Goldsole zeigen, mit zunehmender Teilchengröße. Man ersieht dies aus Tabelle 15, die sich auf eine Goldsole (mit Wasser als Dispersionsmittel) von  $2 \cdot 10^{-5}$  g Gold pro  $\text{cm}^3$  Lösung bezieht; die Temperatur der Sole betrug  $17,5^\circ \text{C}$ , die Wellenlänge des Lichtes, mit dem beobachtet wurde, war  $\lambda_0 = 590 \text{ m}\mu$ . In der Tabelle bedeutet  $d$  den Durchmesser der Goldteilchen in  $\text{m}\mu$ ,  $V$  die angelegte Potentialdifferenz in Volt (bei einem Plattenabstand des KERRSchen Kondensators von  $0,165 \text{ cm}$ ) und  $A$  eine Größe, welche dem durch das angelegte Feld erzeugten

<sup>1)</sup> S. PROCOPIU, Ann. de phys. (10) Bd. 1, S. 281 u. 288. 1924.

<sup>2)</sup> H. DIESELHORST, H. FREUNDLICH u. W. LEONHARDT, Elster-Geitel-Festschr., S. 462. Braunschweig 1915.

<sup>3)</sup> C. BERGHOLM u. J. BJÖRNSTÅHL, Phys. ZS. Bd. 21, S. 137. 1920; rein qualitativ wurde die elektrische Doppelbrechung in dieser Untersuchung außerdem bei Silbersole nachgewiesen.

<sup>4)</sup> Y. BJÖRNSTÅHL, Experimental studies on the accidental double refraction in colloids with special reference to the structure of the colloidal particle, S. 97. Dissert. Uppsala 1924; qualitativ wurde die elektrische Doppelbrechung außerdem bei p-Azoxypheitolsole nachgewiesen.

<sup>5)</sup> TH. WEREIDE, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 857. 1927. WEREIDE hat die Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung der Benzopurpurinsole bei verschiedener Konzentration der dispersen Phase und verschiedener Ionenkonzentration des Dispersionsmittels gemessen. Danach ändert sich die elektrische Doppelbrechung bei Verdünnung mit Wasser langsamer als die Konzentration; bei derselben Konzentration der dispersen Phase, aber verschiedener Elektrolytkonzentration des Dispersionsmittels tritt eine Verminderung der elektrischen Doppelbrechung ein, wenn die Elektrolytkonzentration hinreichend groß geworden ist.

Gangunterschied proportional ist. Wie man sieht, nimmt  $|A|$  bei konstant gehaltener Potentialdifferenz (bzw. Feldstärke) mit wachsender Teilchengröße zu.

Tabelle 15. Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung einer kolloidalen Goldlösung von der Teilchengröße (nach BJÖRNSTÅHL).

$d$  Durchmesser der Goldteilchen,  $V$  Potentialdifferenz,  $A$  elektrische Doppelbrechung.

$d$ (in $m\mu$ )	$V$ (in Volt)	$A$
130	13,6	— 39,0
	20,2	— 123,0
65	13,4	— 29,0
	19,2	— 59,2
52	12,6	— 5,0
	18,6	— 6,0
20	18,4	— 1,0

Mit zunehmender Feldstärke nimmt die Stärke der elektrischen Doppelbrechung zu; sie ist aber nicht, wie beim elektrooptischen Kerreffekt, dem Quadrate der elektrischen Feldstärke proportional, sondern erreicht (wenigstens bei Goldsolen) bei hinreichend großer Feldstärke einen Grenzwert. Bei Schwefelsole konnte bei gewisser Teilchengröße der dispersen Phase für eine bestimmte Feldstärke ein Minimum der Doppelbrechung beobachtet werden, das wahrscheinlich dem überlagerten elektrooptischen Kerreffekt des Dispersionsmittels (Wasser) zuzuschreiben ist. Diese Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung von der Feldstärke veranschaulicht Tabelle 16, bei welcher sich die Zahlenangaben auf die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 m\mu$  beziehen;  $V$  bedeutet die an die Platten des KERRSchen Kondensators gelegte Potentialdifferenz in Volt und  $A$  eine dem gemessenen Gangunterschied proportionale Größe. Wie man sieht, ist bei Goldsole der Gangunterschied bei kleinen Potentialdifferenzen deren Quadrat proportional, erreicht aber dann einen Sättigungswert; bei Schwefelsole kann man das bei dieser Teilchengröße bei einer bestimmten Feldstärke auftretende Minimum der Doppelbrechung deutlich erkennen.

Tabelle 16. Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung kolloidaler Lösungen von der elektrischen Feldstärke (nach BJÖRNSTÅHL).

$V$  Potentialdifferenz;  $A$  elektrische Doppelbrechung.

Goldsole. Konzentration: $1,96 \cdot 10^{-8}$ g/cm <sup>3</sup> ; Teilchendurchmesser: $106 m\mu$			Schwefelsole. Konzentration: $4,1 \cdot 10^{-8}$ g/cm <sup>3</sup> ; Teilchen- durchmesser: $190 m\mu$	
$V$	$-A$	$-A/V^2$	$V$	$-A$
7,9	9,4	0,15	13,0	0
11,6	27,9	0,21	18,4	5
17,1	55,6	0,19	21,6	8
21,6	86,1	0,18	27,4	8
30,0	133	0,15	17,5	4
35,0	171	0,14	27,0	9
45,0	205	0,10	37,0	12
51,2	216	0,083	45,0	13
66,0	233	0,053	56,0	11
84,0	242	0,032	102	9

Der die elektrische Doppelbrechung der kolloidalen Lösungen begleitende Dichroismus wurde bei Gold-, Vanadinpentoxyd- und Schwefelsole beobachtet und von BJÖRNSTÅHL eingehend untersucht. Bei ersterer ist die parallel der Richtung des elektrischen Feldes schwingende Komponente die schwächer absorbierte; Vanadinpentoxyd- und Schwefelsole verhalten sich dagegen umgekehrt. Bei Schwefelsole zeigen die Beobachtungen eine Zunahme des Dichroismus bei zunehmender elektrischer Feldstärke.

Sowohl die elektrische Doppelbrechung als auch der Dichroismus zeigen bei kolloidalen Lösungen starke Dispersion, und zwar steigen beide bei Annäherung an das Absorptionsgebiet beträchtlich an. Als Beispiel führen wir in Tabelle 17

einige Beobachtungen von BJÖRNSTÅHL an, die sich auf eine Goldsole beziehen, bei der das Dispersionsmittel Wasser war und die Teilchen der dispersen Phase einen Durchmesser von  $106 \text{ m}\mu$  besaßen; ihre Konzentration betrug  $0,98 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ . In der Tabelle bedeutet  $\lambda_0$  die (auf Vakuum bezogene) Wellenlänge und  $\Delta$  eine dem (bei konstant gehaltener Feldstärke) gemessenen Gangunterschied proportionale Größe; die elektrische Doppelbrechung zeigt hier etwa bei der Wellenlänge  $\lambda_0 = 6000 \text{ m}\mu$  ein deutliches Maximum.

BERGHOLM und BJÖRNSTÅHL führen die elektrische Doppelbrechung bei Gold- und Vanadin-pentoxydsole darauf zurück, daß die unsymmetrisch gestalteten Teilchen der dispersen Phase durch das äußere elektrische Feld ausgerichtet werden; hierfür spricht, daß die Erscheinung eine zeitliche Trägheit besitzt und mit dem Anlegen bzw. Abschalten des elektrischen Feldes nicht sofort in voller Stärke entsteht bzw. gänzlich verschwindet. Während es sich somit bei diesen Solen um eine Formdoppelbrechung handelt, wie bei der in Ziff. 23b besprochenen elektrischen Doppelbrechung einer heterogenen Flüssigkeit mit suspendierten Metallteilchen, ist die Ausrichtung der Teilchen bei Schwefelsolen (wie bei dem in Ziff. 23a behandelten Falle einer heterogenen Flüssigkeit mit suspendierten Kristallfragmenten) auf die Anisotropie der Teilchen zurückzuführen. Allerdings läßt sich die elektrische Doppelbrechung nicht bei allen kolloidalen Lösungen in dieser Weise erklären; so z. B. ist sie bei Quecksilbersole nach den Beobachtungen von BJÖRNSTÅHL sehr stark, obgleich hier die Teilchen der dispersen Phase wahrscheinlich kugelförmig sind.

Nach BJÖRNSTÅHL handelt es sich bei der beobachteten Doppelbrechung, die eine kolloidale Lösung im elektrischen Felde zeigt, in den meisten Fällen wahrscheinlich um ein sehr kompliziertes Zusammenwirken und Überlagern verschiedener Erscheinungen (Ausrichtung der Teilchen der dispersen Phase, Auftreten von Kataphorese, Überlagerung des elektrooptischen Kerreffektes des Dispersionsmittels).

**25. Elektrische Doppelbrechung TYNDALLScher Nebel.** Es gibt gewisse Nebel oder Wolken (wie z. B. Salmiaknebel), bei welchen der sog. Tyndalleffekt, d. h. das senkrecht zur eingestrahnten Primärstrahlung zerstreute Licht, besonders stark ist; derartige Nebel bezeichnet man auch als TYNDALLSche Nebel. Die TYNDALLSchen Nebel sind disperse Systeme, bei welchen das Dispersionsmittel gasförmig und die disperse Phase fest oder flüssig ist.

Die elektrische Doppelbrechung TYNDALLScher Nebel ist bei Salmiaknebeln zuerst von BLOCH<sup>1)</sup> beobachtet worden. Er fand, daß zwischen Kondensatorplatten gebrachter Salmiaknebel bei Erregen des elektrischen Feldes gegen einen dunkeln Hintergrund heller und deutlicher wahrzunehmen ist als vorher und daß er zwischen gekreuzten Nicols eine Aufhellung des Gesichtsfeldes bewirkt.

Eingehender wurde die Erscheinung von ZEEMAN und HOGENBOOM<sup>2)</sup> sowie

Tabelle 17. Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung einer kolloidalen Lösung von der Wellenlänge (nach BJÖRNSTÅHL).

( $\lambda_0$  Wellenlänge in  $\text{m}\mu$ ;  $\Delta$  elektrische Doppelbrechung;  $\Delta_{546}$  elektrische Doppelbrechung bei der Wellenlänge  $546 \text{ m}\mu$ .)

$\lambda_0$ (in $\text{m}\mu$ )	$-\Delta$	$\Delta/\Delta_{546}$
670	30	0,85
650	34	0,98
622	40	1,14
590	41	1,18
546	35	1,00
510	28	0,81
490	22	0,61
480	21	0,59
470	21	0,60
460	20	0,58
450	21	0,59

<sup>1)</sup> E. BLOCH, C. R. Bd. 146, S. 970. 1907.

<sup>2)</sup> P. ZEEMAN u. C. M. HOGENBOOM, Versl. Akad. Wetensch. Amsterdam Bd. 21, S. 188. 1912; Phys. ZS. Bd. 13, S. 995. 1912.

später von HOOGENBOOM<sup>1)</sup> untersucht; es ergab sich, daß die vom elektrischen Felde erzeugte, stets geringe Doppelbrechung von einem Dichroismus begleitet ist, wobei von den beiden parallel und senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes schwingenden Komponenten erstere stärker absorbiert wird. Die Doppelbrechung besitzt unmittelbar nach Herstellung der Nebel zuerst positives Vorzeichen, kehrt dasselbe aber nach einiger Zeit um, während der Dichroismus seinen Sinn in der angegebenen Weise dauernd beibehält. Die Ursache für den Vorzeichenwechsel der Doppelbrechung liegt vermutlich darin, daß die Nebelteilchen im Laufe der Zeit in eine andere Modifikation übergehen.

Nach Anlegen des äußeren elektrischen Feldes erreicht die entstandene Doppelbrechung nach den Beobachtungen von PROCOPIU<sup>2)</sup> nicht sofort ihren vollen Wert, sondern erst nach mehreren (etwa 3) Minuten; beim Abschalten des elektrischen Feldes verschwindet sie nach 18 bis 20 Minuten. Der Dichroismus steigt bei Anlegen des elektrischen Feldes ebenfalls erst allmählich an und erreicht sein Maximum nach etwa 1 Minute; beim Abschalten des elektrischen Feldes verschwindet er erst nach ca. 50 Minuten.

Sowohl die elektrische Doppelbrechung als auch der sie begleitende Dichroismus zeigen nach PROCOPIU bei Salmiaknebel deutliche Dispersion; die Stärke der Doppelbrechung ist nach seinen Beobachtungen umgekehrt proportional dem Quadrate der Wellenlänge, die des Dichroismus angenähert umgekehrt proportional der dritten Potenz der Wellenlänge<sup>3)</sup>.

Auch bei Dämpfen von Terpentin und weißem Siegellack tritt nach PROCOPIU<sup>4)</sup> im elektrischen Felde Doppelbrechung und Dichroismus auf; in den Einzelheiten ist das Verhalten hier ähnlich wie bei Salmiaknebeln.

Die Ursache der Erscheinungen, welche die TYNDALLSchen Nebel im elektrischen Felde zeigen, hat man<sup>5)</sup>, ähnlich wie bei der in Ziff. 23 b besprochenen elektrischen Doppelbrechung heterogener Flüssigkeiten mit suspendierten isotropen Teilchen darin zu suchen, daß die Nebelteilchen im elektrischen Felde ausgerichtet werden und sich fadenförmig anordnen, wodurch eine Formdoppelbrechung<sup>6)</sup> eintritt; der mit der elektrischen Doppelbrechung gleichzeitig auftretende Dichroismus ist auf eine Gitterwirkung der fadenförmig angeordneten Teilchen zurückzuführen.

## B. Magnetische Doppelbrechung.

### a) Cotton-Mouton-Effekt.

**26. Der Cotton-Mouton-Effekt.** COTTON und MOUTON<sup>7)</sup> fanden bei einer Anzahl reiner Flüssigkeiten, daß dieselben in einem Magnetfelde doppelbrechend werden wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel der Richtung des magnetischen Feldes liegt. Diese Erscheinung ist das magnetische Analogon zum elektrooptischen Kerreffekt (Ziff. 1) und wird als magnetische Doppelbrechung oder nach den Entdeckern als Cotton-Mouton-Effekt bezeichnet; da die magnetische Doppelbrechung auch unter den günstigsten

<sup>1)</sup> C. M. HOOGENBOOM, Versl. Akad. Wetensch. Amsterdam Bd. 25, S. 375. 1916.

<sup>2)</sup> S. PROCOPIU, C. R. Bd. 170, S. 1445. 1920; Bd. 171, S. 1055. 1920.

<sup>3)</sup> Dies widerspricht allerdings den früher von HOOGENBOOM gemachten Angaben, wonach die elektrische Doppelbrechung bei Salmiaknebeln für kleinere Wellenlängen kleiner ist als für größere.

<sup>4)</sup> S. PROCOPIU, C. R. Bd. 171, S. 1055. 1920.

<sup>5)</sup> C. M. HOOGENBOOM, Versl. Akad. Wetensch. Amsterdam Bd. 25, S. 375. 1916; S. PROCOPIU, Ann. de phys. (10) Bd. 1, S. 284. 1924.

<sup>6)</sup> Vgl. Ziff. 50.

<sup>7)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 145, S. 229. 1907.

Verhältnissen stets außerordentlich klein bleibt, so ist erklärlich, warum sie erst viel später aufgefunden wurden als der elektrooptische Kerreffekt.

Der Cotton-Mouton-Effekt wurde von COTTON und MOUTON zuerst bei einigen aromatischen Verbindungen (Nitrobenzol,  $\alpha$ -Bromnaphthalin) beobachtet, jedoch bald darauf auch bei zahlreichen anderen Substanzen nachgewiesen<sup>1)</sup>. Zuerst lag die Vermutung nahe, ihn auf fremde Teilchen zurückzuführen, die vielleicht in der Flüssigkeit suspendiert waren und die durch das äußere Magnetfeld eine Orientierung erhielten, so daß hierdurch eine Formdoppelbrechung entstand (vgl. Ziff. 36); da aber wiederholtes Filtrieren und Reinigen der betreffenden Flüssigkeit keine merkliche Änderung der Erscheinung hervorrief, so war kein Zweifel, daß diese nicht durch fremde Verunreinigungen veranlaßt wurde, sondern ihren Sitz in der Flüssigkeit selbst hatte.

Die klassische Versuchsanordnung zum Nachweis des Cotton-Mouton-Effektes ist folgende:

Die zu untersuchende Flüssigkeit (z. B. Nitrobenzol) befindet sich in einer Röhre, die mittels durchsichtiger, nicht doppelbrechender Verschlußplatten (spannungsfreier Glasplättchen) verschlossen ist. Die Röhre befindet sich zwischen dem zylindrischen Polschuhe eines starken Elektromagneten und außerdem zwischen zwei gekreuzten Nicols, deren Schwingungsrichtungen ungefähr unter  $\pm 45^\circ$  C gegen die Richtung des magnetischen Feldes geneigt sind. Beleuchtet man mit parallelem Lichte, so erscheint das Gesichtsfeld zunächst dunkel; wird nun das Feld des Elektromagneten erregt, so tritt bei genügend starker magnetischer Doppelbrechung der Flüssigkeit eine schwache Aufhellung des Gesichtsfeldes ein, die durch Nachdrehen des Analysators nicht beseitigt werden kann. Noch besser läßt sich die entstandene Doppelbrechung der Flüssigkeit wahrnehmen, wenn man zwischen Flüssigkeitsröhre und Analysator eine empfindliche Anordnung zum Nachweis kleiner Doppelbrechungen [z. B. eine BRAVAISSche Halbschattenplatte<sup>2)</sup>] bringt.

Bis jetzt ist der Cotton-Mouton-Effekt nur bei Flüssigkeiten gefunden worden. Bei Gasen haben zwar SCHÜTZ<sup>3)</sup> und KRISHNAN<sup>4)</sup> nach einer doppelbrechenden Wirkung eines äußeren magnetischen Feldes gesucht, jedoch ist es ihnen nicht gelungen, eine solche aufzufinden. Von festen Körpern ist nur bekannt<sup>5)</sup>, daß gewisse Flüssigkeiten (z. B. Betol und Salol) den Effekt auch nach dem (glasigen) Erstarren zeigen<sup>6)</sup>.

**27. COTTON-MOUTONSche Konstante.** Wir gehen, ähnlich wie bei der Besprechung der KERRSchen Konstante in Ziff. 2, von der vorhin erwähnten Erfahrungstatsache aus, daß eine Flüssigkeit sich in einem äußeren magnetischen Felde in optischer Hinsicht verhält wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Richtung des magnetischen Feldes liegt und denken uns eine planparallele Flüssigkeitsschicht von der Dicke  $l$  so in ein homogenes

1) A. COTTON u. H. MOUTON, Bull. soc. franç. de phys. 1910, Nr. 312, S. 3.

2) Über die BRAVAISSche Halbschattenplatte vgl. Bd. XIX (Kap. 28, Ziff. 12) ds. Handb.

3) W. SCHÜTZ, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 853. 1926. Die Versuche von SCHÜTZ erstreckten sich auf Wasserstoff, Kohlendioxyd und Luft und wurden unternommen, um nach einer Doppelbrechung zu suchen, welche nach der primitiven Richtungsquantelungstheorie bei einem magnetisierten Gase auftreten müßte; vgl. hierüber den Abschnitt über Quantentheorie in Bd. XXIII ds. Handb.

4) K. S. KRISHNAN, Proc. Indian Ass. for the Cultiv. of Sc. Bd. 10, S. 35. 1926 (Kohlendioxyd); Indian Journ. of Phys. Bd. 1, S. 245. 1927 (Stickstoffoxyd).

5) Die durch ein äußeres magnetisches Feld hervorgerufene Doppelbrechung, welche die kristallisierten Verbindungen der seltenen Erden in der Nähe ihrer Absorptionslinien zeigen, gehört zu einer anderen Gruppe von Erscheinungen; vgl. hierzu die Darstellung des inversen Zeemaneffektes in Kap. 8 ds. Bandes.

6) A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 149, S. 340. 1909.

magnetisches Feld von der Stärke  $\xi$  gebracht, daß die Richtung von  $\xi$  parallel zu den ebenen Begrenzungsflächen der Schicht verläuft.

Läßt man nun senkrecht auf eine der ebenen Begrenzungsflächen eine ebene, linear polarisierte, monochromatische Welle fallen, deren Wellenlänge (bezogen auf Vakuum)  $\lambda_0$  beträgt und deren Schwingungsrichtung gegen die Richtung des magnetischen Feldes geneigt ist, so erfährt die senkrecht zur magnetischen Feldrichtung schwingende Komponente gegenüber der parallel zur Feldrichtung schwingenden beim Durchlaufen der Flüssigkeitsschicht einen gewissen Gangunterschied  $\Delta$ , der, in Wellenlängen  $\lambda_0$  ausgedrückt, bei der erwähnten Analogie zu dem Verhalten eines optisch einachsigen Kristalls mit parallel zur Feldrichtung liegender optischer Achse offenbar durch

$$\Delta = \frac{n_p - n_s}{\lambda_0} l \quad (74)$$

gegeben wird. Hierbei bedeutet offenbar  $n_s$  den Brechungsindex der im Magnetfeld befindlichen Flüssigkeit für eine linear polarisierte Welle, bei welcher Wellennormalenrichtung und Schwingungsrichtung senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes liegen;  $n_p$  ist der Brechungsindex für eine linear polarisierte Welle, deren Wellennormalenrichtung senkrecht und deren Schwingungsrichtung parallel zur Richtung des magnetischen Feldes liegt.

Für diesen Gangunterschied  $\Delta$  fanden COTTON und MOUTON<sup>1)</sup> durch Messungen einen bestimmten Zusammenhang mit der Stärke des äußeren magnetischen Feldes  $\xi$  und der Länge der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht  $l$ , und zwar erhielten sie die dem KERRSchen Gesetz (2) ganz analoge Beziehung

$$\Delta = C l \xi^2, \quad (75)$$

bei welcher  $C$  eine Materialkonstante bedeutet, die von der Natur der Flüssigkeit, ihrer Temperatur und der (auf Vakuum bezogenen) Wellenlänge  $\lambda_0$  abhängt; ist die Länge  $l$  in Zentimeter und die magnetische Feldstärke  $\xi$  in Gauss ausgedrückt, so heißt die der KERRSchen Konstante analoge Materialkonstante  $C$  die COTTON-MOUTONSche Konstante.

Die Differenz  $n_p - n_s$  der Brechungsindizes  $n_p$  und  $n_s$  liefert ein Maß für die durch das äußere magnetische Feld in der Flüssigkeit hervorgerufene Doppelbrechung. Aus den Gleichungen (74) und (75) erhält man für diese Differenz

$$n_p - n_s = \lambda_0 C \xi^2; \quad (76)$$

Das Produkt  $\lambda_0 C$  aus der Wellenlänge  $\lambda_0$  und der COTTON-MOUTONSchen Konstante  $C$  heißt die absolute COTTON-MOUTONSche Konstante.

Aus Gleichung (76) ergibt sich, daß das Vorzeichen der magnetischen Doppelbrechung durch das Vorzeichen der COTTON-MOUTONSchen Konstante  $C$  bestimmt wird. Es gibt in der Tat Flüssigkeiten mit positiver und auch solche mit negativer magnetischer Doppelbrechung; so z. B. ist bei Nitrobenzol  $C$  positiv, bei Schwefelkohlenstoff negativ.

**28. Messung der COTTON-MOUTONSchen Konstante.** Die einer Flüssigkeit eigentümliche COTTON-MOUTONSche Konstante  $C$  läßt sich nach dem COTTON-MOUTONSchen Gesetz (75) absolut ermitteln, wenn die magnetische Feldstärke  $\xi$ , die Länge des Lichtweges  $l$  und die Größe des durch das magnetische Feld erzeugten Grenzunterschiedes  $\Delta$  gemessen sind; zuweilen begnügt man sich mit einer relativen Bestimmung, d. h. mit der Ermittlung des Verhältnisses der COTTON-MOUTONSchen Konstanten zweier Flüssigkeiten, deren eine bekannt ist. Wir besprechen diese beiden Meßverfahren getrennt.

<sup>1)</sup> A. COTTON, H. MOUTON u. P. WEISS, C. R. Bd. 145, S. 870. 1907; A. COTTON u. H. MOUTON, ebenda Bd. 151, S. 862. 1910; Ann. chim. phys. (8) Bd. 19, S. 155. 1910.

a) Absolute Messung der COTTON-MOUTONSchen Konstante. Bei der absoluten Messung der COTTON-MOUTONSchen Konstante<sup>1)</sup> pflegt man (ähnlich wie bei der in Ziff. 25 erwähnten Anordnung zum Nachweis der magnetischen Doppelbrechung) die zu untersuchende Flüssigkeit in ein röhrenförmiges Gefäß mit senkrechten Endflächen zu bringen, welches mit planparallelen Glasplatten verschlossen ist; diese Glasplatten müssen gänzlich spannungsfrei sein zwecks Vermeidung störender Doppelbrechung, die sich sonst der ohnehin kleinen magnetischen Doppelbrechung der Flüssigkeitsschicht überlagert<sup>2)</sup>. Die zylindrische Flüssigkeitsschicht wird dann so zwischen die abgeflachten (zylindrischen) Polschuhe eines starken Elektromagneten gebracht, daß ihre Achse senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes liegt.

Soll nun die COTTON-MOUTONSche Konstante der Flüssigkeit absolut gemessen werden, so muß das Magnetfeld zwischen den Polschuhen des Elektromagneten entlang der ganzen Ausdehnung der Flüssigkeitsschicht homogen sein. Die Stärke  $\mathfrak{H}$  des homogenen magnetischen Feldes wird nach einer der bekannten Methoden (z. B. mittels einer Wismutspirale oder einer Induktionsspule) gemessen<sup>3)</sup>; die Länge  $l$  der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht ergibt sich unmittelbar aus der Länge des Rohres, in dem sie sich befindet.

Die Messung des durch die magnetische Feldstärke  $\mathfrak{H}$  erzeugten Gangunterschiedes  $\Delta$  ist verschieden, je nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit optisch nicht aktiv ist oder optische Aktivität besitzt.

Ist die Flüssigkeit optisch nicht aktiv, so bringt man die Flüssigkeitsschicht zwischen gekreuzte Nicols und beleuchtet mit monochromatischem Lichte parallel zu ihrer Längsrichtung; die Nicols werden dabei so orientiert, daß ihre Schwingungsrichtungen gegen die Richtung des magnetischen Feldes geneigt sind. Von der aus der Flüssigkeitsschicht austretenden Welle, die nach Erregen des Magnetfeldes elliptisch polarisiert ist, wird dann der Gangunterschied  $\Delta$  der parallel und senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes schwingenden Komponenten mittels einer geeigneten Kompensationsvorrichtung gemessen. Um die Messung zu vereinfachen, und einen möglichst großen Gangunterschied zu erzielen, gibt man den Schwingungsrichtungen der Nicols gegen die Richtung des Magnetfeldes meist das Azimut  $\pm \pi/4$ .

Da der Cotton-Mouton-Effekt stets außerordentlich klein ist, so sind zur Messung des Gangunterschiedes  $\Delta$  hochempfindliche Kompensationsmethoden erforderlich; über diese vgl. das Kapitel über die Messung elliptisch polarisierten Lichtes in Bd. XIX ds. Handb.

Bis jetzt ist der Cotton-Mouton-Effekt nur im sichtbaren Spektralbereiche und bei nichtaktiven Flüssigkeiten untersucht worden. Bei aktiven Flüssigkeiten ist sein Nachweis bis jetzt nur bei Limonen erfolgt<sup>4)</sup>; hier würde der Gangunterschied  $\Delta$  in ganz entsprechender Weise zu messen sein wie in Ziff. 3 b,  $\beta$  bei der Messung der KERRSchen Konstante aktiver Flüssigkeiten ausgeführt wurde.

b) Relative Messung der COTTON-MOUTONSchen Konstante. Sollen die COTTON-MOUTONSchen Konstanten  $C$  und  $C'$  zweier Flüssigkeiten nicht ab-

<sup>1)</sup> Über die Einzelheiten des Meßverfahrens vgl. A. COTTON u. H. MOUTON, Ann. chim. phys. (8) Bd. 19, S. 158. 1910; G. SZIVÉSSY, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 98. 1923.

<sup>2)</sup> Über die Doppelbrechungen, welche in Glasplatten infolge vorhandener innerer Spannungen auftreten, vgl. Ziff. 48.

<sup>3)</sup> Über diese Methoden vgl. Bd. XVI (Kap. 27) ds. Handb.

<sup>4)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, Ann. de phys. (8) Bd. 28, S. 233. 1913. Bei dem ebenfalls aktiven  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen konnten COTTON und MOUTON keine magnetische Doppelbrechung finden.

solut gemessen, sondern nur miteinander verglichen werden, so braucht das Magnetfeld bei der unter a) erläuterten Meßanordnung nicht streng homogen zu sein; es ist dann nur erforderlich, daß die betreffende Flüssigkeit enthaltende Röhre eine unveränderliche Lage (im zwar inhomogenen, aber konstant gehaltenen Magnetfelde) besitzt.

Wird die Röhre nacheinander mit den beiden Flüssigkeiten gefüllt, deren COTTON-MOUTONSche Konstanten verglichen werden sollen, und sind  $A$  und  $A'$  die entsprechenden [wie bei a) gemessenen] Gangunterschiede, so ergibt eine einfache Betrachtung, daß (bei nicht zu starker Inhomogenität des Magnetfeldes)

$$\frac{C'}{C} = \frac{A'}{A}$$

ist. Bei diesem Verfahren fällt, wie man sieht, sowohl die Länge  $l$  der Flüssigkeitsschicht als auch die Stärke  $\mathfrak{H}$  des Magnetfeldes völlig heraus.

**29. Numerische Werte der COTTON-MOUTONSchen Konstante.** Der Cotton-Mouton-Effekt ist hauptsächlich bei organischen Verbindungen und nur bei wenigen anorganischen Verbindungen [so z. B. bei Salpetersäure<sup>1)</sup>] nachgewiesen worden. Die größten Werte der COTTON-MOUTONSchen Konstante besitzen die Verbindungen der aromatischen Reihe<sup>2)</sup>, unter welcher  $\alpha$ -Naphthonitril und Betol (im unterkühlten Zustande gemessen) an der Spitze stehen. Bei den Verbindungen der aliphatischen Reihe ist die COTTON-MOUTONSche Konstante stets sehr klein (vgl. hierzu Ziff. 30b)<sup>3)</sup>.

COTTON und MOUTON haben aus ihren Beobachtungen Beziehungen zwischen der Größe der COTTON-MOUTONSchen Konstante und der chemischen Konstitution der betreffenden Flüssigkeit zu erschließen versucht<sup>4)</sup>, doch reicht das bisher vorliegende Material zu einer theoretisch-physikalischen Verwertung noch nicht aus. Wir begnügen uns daher mit dem Hinweis, daß alle Flüssigkeiten, deren Molekül den Benzolkern oder einen analogen Kern enthält, eine relativ große, positive COTTON-MOUTONSche Konstante besitzen; diese wird verkleinert, wenn man die Doppelbindungen dieser Kerne aufhebt. Ersetzt man ein oder mehrere H-Atome des Benzols durch die „additiven“ Gruppen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{smallmatrix}$  und  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ , wobei R ein H-Atom oder ein einwertiges Radikal bedeutet, so wird die COTTON-MOUTONSche Konstante vergrößert; dagegen wird sie durch Substitution der „subtraktiven“ Atome und Gruppen J,  $\text{NH}_2$ , Br, Cl usw. verkleinert. Dieselbe Rolle spielen diese Gruppen bei den Derivaten des Naphthalins, die stets stärker doppelbrechend sind, als die entsprechenden Benzolderivate. Werden mehrere identische Atome oder Atomgruppen in denselben Kern eingeführt, so ist ihre Stellung auf die Größe der COTTON-MOUTONSchen Konstante von Einfluß; bei den Stellungsisomeren ist sie verschieden und z. B. bei Xylol-m kleiner als bei den beiden anderen Xylenen.

Es ist weiterhin bemerkenswert, daß Substanzen mit großer KERRScher Konstante meist auch eine relativ große COTTON-MOUTONSche Konstante besitzen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 154, S. 930. 1912; Ann. chim. phys. (8) Bd. 28, S. 239. 1913.

<sup>2)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, Verh. D. Naturf. u. Ärzte 1911, Bd. 2 (1), S. 80; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 766. 1911; Phys. ZS. Bd. 12, S. 953. 1911; C. R. Bd. 154, S. 818. 1912; Journ. chim. phys. Bd. 10, S. 692. 1912; Ann. chim. phys. (8) Bd. 28, S. 209. 1913.

<sup>3)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 154, S. 930. 1912; C. V. RAMAN u. J. RAMA KRISHNA-RAO, Nature Bd. 119, S. 528. 1927.

<sup>4)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, Ann. chim. phys. (8) Bd. 28, S. 209. 1913.

<sup>5)</sup> Überlegungen, welche diese Parallelität vom Standpunkte der molekularen Orientierungstheorie aus verständlich machen, vgl. bei P. DÉBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 776 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. v. E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923).



Letztere ist für einige Flüssigkeiten in der folgenden Tabelle 18 zusammengestellt, in welcher  $\vartheta$  die Temperatur in Celsiusgraden und  $\lambda_0$  die Wellenlänge (bezogen auf Vakuum) in  $m\mu$  bedeutet;  $C_N$  ist die KERRSche Konstante des Nitrobenzols bei derselben Temperatur und Wellenlänge.

Tabelle 18. COTTON-MOUTONSche Konstanten von Flüssigkeiten.

$\vartheta$  Temperatur in Celsiusgraden,  $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ,  $C$  COTTON-MOUTONSche Konstante.

Flüssigkeit	$\vartheta$	$\lambda_0$	$C \cdot 10^{13}$
Aceton <sup>1)</sup> . . . . .	20,2	578	$1,6 \cdot C_N$
Anethol <sup>2)</sup> . . . . .	19,1	589	17,4
Anilin <sup>3)</sup> . . . . .	25,0	589	5,1
Benzol <sup>3)</sup> . . . . .	26,5	580	7,5
Benzonitril <sup>2)</sup> . . . . .	19,4	589	8,66
Benzoylchlorid <sup>2)</sup> . . . . .	19,9	589	15,9
Benzylalkohol <sup>2)</sup> . . . . .	20,2	589	5,91
Brombenzol <sup>2)</sup> . . . . .	20,2	589	7,27
$\alpha$ -Bromnaphthalin <sup>3)</sup> . . . . .	25,0	580	27,2
Bromoform <sup>1)</sup> . . . . .	14,6	578	$-6,8 \cdot C_N$
Chinolin <sup>2)</sup> . . . . .	19,7	589	19,5
Chlorbenzol <sup>2)</sup> . . . . .	19,8	589	8,14
$\alpha$ -Chlornaphthalin <sup>1)</sup> . . . . .	15,0	578	$108 \cdot C_N$
Chloroform <sup>1)</sup> . . . . .	17,2	578	$-2,8 \cdot C_N$
Diäthylanilin <sup>3)</sup> . . . . .	25,0	580	5,6
Dimethylanilin <sup>3)</sup> . . . . .	26,0	580	7,6
Inden <sup>1)</sup> . . . . .	13,8	578	$44,6 \cdot C_N$
Monoäthylanilin <sup>2)</sup> . . . . .	27,0	580	9,0
$\alpha$ -Naphthonitril <sup>1)</sup> (unterkühlt) . . . . .	17,0	578	$166 \cdot C_N$
Nitrobenzol <sup>4)</sup> . . . . .	16,3	578	23,5
Nitromethan <sup>1)</sup> . . . . .	18,4	578	$3,6 \cdot C_N$
Nitrotoluol-o <sup>3)</sup> . . . . .	25,0	580	17,6
Safrol <sup>1)</sup> . . . . .	17,2	578	$24,1 \cdot C_N$
Salol <sup>1)</sup> (unterkühlt) . . . . .	16,0	578	$62 \cdot C_N$
Schwefelkohlenstoff <sup>3)</sup> . . . . .	28,0	580	-4,0
Toluidin <sup>3)</sup> . . . . .	25,0 (?)	580	5,5
Toluol <sup>2)</sup> . . . . .	19,4	589	6,71
Xylol-m . . . . .	20,2	589	6,33
Xylol-p . . . . .	19,7	589	6,53

**30. Erklärung des Cotton-Mouton-Effektes durch die molekulare Orientierungstheorie.** a) Allgemeines über die molekulare Orientierungstheorie. Die Erscheinungen des Cotton-Mouton-Effektes lassen sich durch die in Ziff. 7 besprochene molekulare Orientierungstheorie in ganz analoger Weise erklären, wie die des elektrooptischen Kerreffektes<sup>5)</sup>. An Stelle der äußeren elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}$ , die in den Betrachtungen der Ziff. 8 vorkommt, ist jetzt die äußere

<sup>1)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, Ann. chim. phys. (8) Bd. 28, S. 216 u. 236. 1913.

<sup>2)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 97. 1923.

<sup>3)</sup> C. A. SKINNER, Phys. Rev. Bd. 29, S. 541. 1909. Die Angaben von SKINNER sind infolge unrichtig bestimmter Feldstärke vermutlich alle etwas zu groß; vgl. das Zitat der folgenden Ann.

<sup>4)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 151, S. 862. 1910.

<sup>5)</sup> Diese Art der Erklärung stammt von P. LANGEVIN (C. R. Bd. 151, S. 475. 1910; Le Radium Bd. 7, S. 249. 1910). LANGEVIN betrachtete den Fall, daß die anisotropen Moleküle der Flüssigkeit in optischer und magnetischer Hinsicht die Symmetrie von Rotationsellipsoiden besitzen; der allgemeinere Fall rhombisch-symmetrischer Moleküle wurde von A. ENDERLE (Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten. Dissert. Freiburg 1912) und W. VOIGT (Göttinger Nachr. 1912, S. 577; Magnetooptik, S. 655 [in L. GRAETZ, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus, Bd. IV. Leipzig 1920]) behandelt, wobei letzterer auch die Absorptionsverhältnisse berücksichtigte; vgl. die zusammenfassende

magnetische Feldstärke  $\mathfrak{H}$  zu setzen; durch diese wird im Molekül ein magnetisches Moment erzwungen, wodurch dieses ein Drehmoment erhält und sich in Richtung des Magnetfeldes einzustellen sucht; dieser Ausrichtung der Moleküle wirkt deren Wärmebewegung entgegen, wobei sich schließlich ein statistisches Gleichgewicht einstellt. Die Berechnung dieses statistischen Gleichgewichtes erfolgt ganz entsprechend, wie in Ziff. 8 bei der Behandlung des elektrooptischen Kerreffektes ausgeführt wurde<sup>1)</sup>.

Da der Cotton-Mouton-Effekt bis jetzt nur bei nichtaktiven Flüssigkeiten untersucht wurde, so genügt es, Moleküle mit rhombischer Symmetrie zu betrachten<sup>2)</sup>. Wir bezeichnen mit  $m_{\bar{x}}$  den Betrag des im Molekül erzwungenen magnetischen Momentes, wenn ein Magnetfeld vom Betrage 1 parallel zu seiner als  $\bar{x}$ -Achse bezeichneten Symmetrieachse liegt; entsprechend soll  $m_{\bar{y}}$  bzw.  $m_{\bar{z}}$  der Betrag des magnetischen Momentes im Molekül sein, wenn ein Magnetfeld vom Betrage 1 parallel zu seiner  $\bar{y}$ -Achse bzw.  $\bar{z}$ -Achse liegt. Ist die Flüssigkeit diamagnetisch, d. h., besitzen ihre Moleküle keine festen magnetischen Momente, so erhält man für die optische Wirkung des äußeren magnetischen Feldes den an Stelle von (27) tretenden Ausdruck

$$\mathbf{q} = \frac{4\pi}{135} \frac{Ne^2\mathfrak{H}'^2}{k\vartheta} \left\{ (\mathbf{w}_2 - \mathbf{w}_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}) + (\mathbf{w}_3 - \mathbf{w}_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) \right. \\ \left. + (\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}}) \right\}, \quad (77)$$

wobei  $\mathfrak{H}'$  die gesamte, auf das betreffende Flüssigkeitsmolekül wirkende magnetische Feldstärke ist und sämtliche übrigen Bezeichnungen dieselbe Bedeutung besitzen wie in Gleichung (27).

Da die Magnetisierbarkeit bei allen bisher auf den Cotton-Mouton-Effekt untersuchten Flüssigkeiten sehr klein ist, so kann man zur Darstellung der beobachteten Erscheinungen in Gleichung (77) die auf das Molekül wirkende magnetische Feldstärke  $\mathfrak{H}'$  durch die äußere magnetische Feldstärke  $\mathfrak{H}$  ersetzen<sup>3)</sup>; man erhält daher

$$\mathbf{q} = \frac{4\pi}{135} \frac{Ne^2\mathfrak{H}^2}{k\vartheta} \left\{ (\mathbf{w}_2 - \mathbf{w}_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}) + (\mathbf{w}_3 - \mathbf{w}_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) \right. \\ \left. + (\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}}) \right\}.$$

Bei magnetischer und optischer Isotropie der Moleküle ist

$$m_{\bar{x}} = m_{\bar{y}} = m_{\bar{z}}$$

und

$$\mathbf{w}_1 = \mathbf{w}_2 = \mathbf{w}_3;$$

Darstellung von P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften S. 754 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. v. E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923).

Bei diesen Darstellungen wird vorausgesetzt, daß die Verteilung der Nachbarmoleküle um ein bestimmtes Molekül sphärisch-symmetrisch ist, während in Wirklichkeit das auf ein bestimmtes Molekül wirkende lokale Polarisationsfeld von der Orientierung des betreffenden Moleküls abhängt; über die Berücksichtigung der Anisotropie des lokalen magnetischen Polarisationsfeldes vgl. C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 117, S. 1. 1927.

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 5 auf S. 813.

<sup>2)</sup> Der allgemeinere Fall von Molekülen ohne Inversionszentrum, der bei aktiven Flüssigkeiten anzunehmen ist, wäre analog zu behandeln wie bei der elektrischen Doppelbrechung (vgl. die in Ziff. 11 zitierten Abhandlungen von R. DE MALLEMAN).

<sup>3)</sup> Der Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{H}'$  und  $\mathfrak{H}$  ist bekanntlich

$$\mathfrak{H}' = \frac{\mu + 2}{3} \mathfrak{H};$$

da  $\mu$  bei einem schwach magnetisierbaren Körper von 1 wenig verschieden ist, so folgt näherungsweise

$$\mathfrak{H}' = \mathfrak{H}.$$

in diesem Falle wird also  $\mathbf{q} = 0$ , d. h., es würde dann keine Doppelbrechung im magnetischen Felde auftreten.

b) Ermittlung der Gesetzmäßigkeiten des Cotton-Mouton-Effektes. Entsprechend den Formeln (28) und (29), die wir bei der Ermittlung der Gesetzmäßigkeiten des elektrooptischen Kerreffektes gewonnen haben, erhalten wir bei der durch das äußere Magnetfeld hervorgerufenen Änderung der Lichtausbreitung in einer diamagnetischen Flüssigkeit die Beziehungen

$$\frac{\mathbf{n}(\mathbf{n}_p - \mathbf{n}_s)}{(\mathbf{n}^2 + 2)^2} = \frac{1}{4} \mathbf{q} \quad (78)$$

und

$$\frac{\mathbf{n}_p - \mathbf{n}}{\mathbf{n}_s - \mathbf{n}} = -2, \quad (79)$$

wobei  $\mathbf{q}$  durch (77) gegeben ist. Gleichung (70) gibt uns die Differenz der komplexen Brechungsindizes  $\mathbf{n}_p$  und  $\mathbf{n}_s$ , Gleichung (79) das Verhältnis der absoluten Änderungen des komplexen Brechungsindex  $\mathbf{n}$ ; wie (29) unter der Voraussetzung verschwindender Elektrostriktion gewonnen wurde, so gilt (79) für den Fall verschwindender Magnetostruktion<sup>1)</sup>.

Die bisherigen Beobachtungen über die Wirkung eines äußeren magnetischen Feldes auf die Gesetze der Lichtausbreitung im Inneren einer diamagnetischen Flüssigkeit erstrecken sich alle auf merklich durchsichtige Flüssigkeiten, bzw. auf Spektralgebiete, die hinreichend weit von den Absorptionslinien der betreffenden Flüssigkeit entfernt sind. Wir können uns daher auf den Fall verschwindender Absorption beschränken und wenn wir

$$\mathbf{q} = q' + iq'',$$

setzen, wobei  $q'$  den reellen und  $iq''$  den imaginären Teil von  $\mathbf{q}$  bedeutet, so erhalten wir

$$q' = \frac{4\pi}{135} \frac{N e^2 \xi^2}{k \vartheta} \left\{ (w_2 - w_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) \right. \\ \left. + (w_1 - w_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}}) \right\} \quad (80)$$

und

$$q'' = 0, \quad (81)$$

wobei unter  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_3$  wieder die in Ziff. 8e erläuterten Hauptwerte des reellen optischen Tensors zu verstehen sind. Gleichung (80) drückt die optische Wirkung des äußeren magnetischen Feldes auf die nicht absorbierende, diamagnetische Flüssigkeit aus; sie entspricht Gleichung (36), die wir für die optische Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf eine nicht absorbierende Flüssigkeit ohne Dipolmoleküle erhalten haben.

Die Beziehung (78) liefert somit mit Rücksicht auf (80) und (81) bei einer durchsichtigen, diamagnetischen Flüssigkeit für die durch das äußere magnetische Feld hervorgerufene Doppelbrechung

$$\frac{\mathbf{n}(\mathbf{n}_p - \mathbf{n}_s)}{(\mathbf{n}^2 + 2)^2} = \frac{\pi}{135} \frac{N e^2 \xi^2}{k \vartheta} \left\{ (w_2 - w_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) \right. \\ \left. + (w_1 - w_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}}) \right\}, \quad (82)$$

wobei  $\mathbf{n}_p$  und  $\mathbf{n}_s$  die in Ziff. 27 angegebene Bedeutung haben; diese Gleichung gibt uns das Gesetz des Cotton-Mouton-Effektes bei nicht absorbierenden, diamagnetischen Flüssigkeiten.

<sup>1)</sup> Die Magnetostruktion ist die der Elektrostriktion (vgl. Ziff. 1a) analoge, im Magnetfeld auftretende Erscheinung; über die Magnetostruktion vgl. das Kapitel „Magnetische Eigenschaften der Körper“ in Bd. XV ds. Handb.

Für das Verhältnis der durch das äußere Magnetfeld hervorgerufenen absoluten Änderungen des Brechungsindex  $n$  der Flüssigkeit hat man bei verschwindender Magnetostriktion die zu Gleichung (32) analoge Beziehung

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2.$$

Bei einem paramagnetischen Körper haben wir anzunehmen, daß das Molekül ein permanentes magnetisches Moment  $m^{(0)}$  enthält; für die durch das magnetische Feld hervorgerufene Doppelbrechung erhält man dann die der Gleichung (38) entsprechende Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{n(n_p - n_s)}{(n^2 + 2)^2} &= \frac{\pi}{135} \frac{N e^2 \zeta^2}{k \vartheta} \left\{ [(w_2 - w_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) \right. \\ &\quad \left. + (w_1 - w_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}})] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{k \vartheta} [(w_2 - w_3)(m_{\bar{y}}^{(0)2} - m_{\bar{z}}^{(0)2}) + (w_3 - w_1)(m_{\bar{z}}^{(0)2} - m_{\bar{x}}^{(0)2}) \right. \\ &\quad \left. + (w_1 - w_2)(m_{\bar{x}}^{(0)2} - m_{\bar{y}}^{(0)2})] \right\}, \end{aligned}$$

wobei jetzt das magnetische Moment des Moleküls  $m^{(0)}$  an Stelle des in Gleichung (38) auftretenden elektrischen Dipolmomentes getreten ist.

Da aber der Cotton-Mouton-Effekt bis jetzt ausschließlich in diamagnetischen, nichtaktiven Flüssigkeiten beobachtet wurde, so können wir den Fall permanenter magnetischer Momente außer acht lassen und die folgenden Betrachtungen auf die Beziehung (82) beschränken.

**31. Berechnung der COTTON-MOUTONSCHEN KONSTANTE.** a) Zusammenhang der COTTON-MOUTONSCHEN Konstante mit anderen physikalischen Konstanten. Um die COTTON-MOUTONSCHEN Konstante bei einem diamagnetischen, nichtabsorbierenden, nichtaktiven Körper aus dem von der molekularen Orientierungstheorie gelieferten Gesetz der Doppelbrechung (82) zu erhalten, gehen wir von dem COTTON-MOUTONSCHEN Gesetz (76) aus, welches für die COTTON-MOUTONSCHEN Konstante  $C$  den Ausdruck

$$C = \frac{n_p - n_s}{\lambda_0 \zeta^2}$$

liefert; hieraus und aus (82) folgt

$$C = \frac{\pi}{135} \frac{N e^2 (n^2 + 2)^2}{n \lambda_0 k \vartheta} \left\{ (w_2 - w_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) \right. \\ \left. + (w_1 - w_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}}) \right\}. \quad (83)$$

Um eine Verknüpfungsgleichung zwischen der COTTON-MOUTONSCHEN Konstante und anderen physikalischen Konstanten zu erhalten, beachten wir, daß

$$NM = \delta$$

die Dichte des Körpers ist, falls  $M$  die Masse des Moleküls bedeutet; die Einführung dieser Beziehung in Gleichung (83) liefert uns für die COTTON-MOUTONSCHEN Konstante einer diamagnetischen, nichtabsorbierenden, nichtaktiven Flüssigkeit den Gleichung (43) analogen Ausdruck

$$C = \frac{\pi}{135} \frac{(n^2 + 2)^2 \delta}{n \lambda_0 \vartheta} \frac{e^2}{k M} \left\{ (w_2 - w_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) \right. \\ \left. + (w_1 - w_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}}) \right\}; \quad (84)$$

derselbe verknüpft die COTTON-MOUTONSCHEN Konstante bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) mit der Dichte  $\delta$  und der absoluten Temperatur  $\vartheta$  der diamagnetischen Flüssigkeit sowie mit ihrem Brechungsindex  $n$  außerhalb des magnetischen Feldes.

Man kann der COTTON-MOUTONSchen Konstante  $C$  noch eine andere Form geben, indem man statt Einführung der Dichte die aus (35) folgende Beziehung

$$n^2 + 2 = \frac{9}{4\pi N} \frac{e^2}{e^2} \frac{n^2 - 1}{(w_1 + w_2 + w_3)}$$

heranzieht; man erhält dann für  $C$  den Ausdruck<sup>1)</sup>

$$C = \frac{1}{60} \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{n\lambda_0^3} \frac{(w_2 - w_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}})}{k(w_1 + w_2 + w_3)}.$$

b) Numerische Berechnung der COTTON-MOUTONSchen Konstante. Wir wenden uns jetzt dem Problem zu, die COTTON-MOUTONSche Konstante aus anderen physikalischen Konstanten numerisch zu berechnen.

Kennt man bei einer bestimmten Temperatur  $\vartheta$  die Dichte  $\delta$  und (für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda_0$ ) den Brechungsindex  $n$  einer diamagnetischen nicht-absorbierenden Flüssigkeit, so kann man die absolute Größe ihrer COTTON-MOUTONSchen Konstante mit Hilfe von Gleichung (84) berechnen, wenn der numerische Wert des Faktors

$$g = \frac{\pi}{135} \frac{e^2}{kM} \{(w_2 - w_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}) + (w_3 - w_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) + (w_1 - w_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}})\} \quad (85)$$

bekannt ist.

$g$  läßt sich aber in gewissen speziellen Fällen berechnen. Besitzt nämlich das Molekül in optischer Hinsicht Rotationssymmetrie (etwa mit der  $\bar{z}$ -Achse als Rotationsachse), so wird auch die optische Tensorfläche ein Rotationsellipsoid mit der  $\bar{z}$ -Achse als Rotationsachse, d. h. es ist dann

$$w_1 = w_2,$$

und man erhält

$$g = \frac{\pi}{135} \frac{e^2}{kM} (w_3 - w_1) [3m_{\bar{z}} - (m_{\bar{x}} + m_{\bar{y}} + m_{\bar{z}})];$$

der Teilfaktor

$$\frac{\pi}{135} \frac{e^2}{kM} (w_3 - w_1)$$

kann nun, wie wir bereits bei der numerischen Berechnung der KERRSchen Konstante gesehen haben [vgl. Ziff. 10b)], ermittelt werden, wenn der Depolarisationsfaktor des senkrecht zur Primärstrahlung von den Flüssigkeitsmolekülen zerstreuten Lichtes bestimmt wird, während der Teilfaktor

$$3m_{\bar{z}} - (m_{\bar{x}} + m_{\bar{y}} + m_{\bar{z}})$$

sich bei gewissen Kohlenstoffverbindungen aus ihren magnetischen Eigenschaften numerisch abschätzen läßt.

In dieser Weise haben RAMAN und KRISHNAN<sup>2)</sup> die COTTON-MOUTONSche Konstante von Benzol und einigen seiner Derivate numerisch berechnet und erhielten Werte, die mit den beobachteten Werten befriedigend übereinstimmen.

Die Erfahrungstatsache, daß die Kohlenstoffverbindungen der aliphatischen Reihe sämtlich sehr kleine COTTON-MOUTONSche Konstanten besitzen, während diese bei den Verbindungen der aromatischen Reihe meist erheblich größere Werte annehmen (vgl. Ziff. 29), ist nach RAMAN und KRISHNAN<sup>3)</sup> darauf zurückzuführen,

<sup>1)</sup> Vgl. A. ENDERLE, Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten, S. 42. Dissert. Freiburg 1912; P. DEBYE, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, S. 769 (in Handb. d. Radiologie, herausgeg. v. E. MARX, Bd. VI. Leipzig 1923).

<sup>2)</sup> C. V. RAMAN u. R. S. KRISHNAN, C. R. Bd. 184, S. 449. 1927; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 113, S. 511. 1927.

<sup>3)</sup> C. V. RAMAN u. R. S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 113, S. 514. 1927.

daß bei ersteren die magnetische Anisotropie des Moleküls sehr gering ist und somit die Differenzen  $m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}$ ,  $m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}$ ,  $m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}}$  von Null wenig verschieden sind, was nach Gleichung (85) einen kleinen Wert des Faktors  $g$  bedingt; bei den Kohlenstoffverbindungen der aromatischen Reihe kommt dagegen beträchtlichere magnetische Anisotropie des Moleküls vor.

c) Vorzeichen der COTTON-MOUTONSchen Konstante. Wie bei der KERRSchen Konstante, so lassen sich auch bei der COTTON-MOUTONSchen Konstante bestimmte Aussagen über das Vorzeichen machen.

Aus Gleichung (83) folgt nämlich, daß bei den diamagnetischen Flüssigkeiten das Vorzeichen der COTTON-MOUTONSchen Konstante  $C$  durch das Vorzeichen des durch Gleichung (85) definierten Faktors  $g$  bestimmt wird. Dieser Faktor ist aber jedenfalls dann positiv, wenn die drei Produkte

$$(w_2 - w_3)(m_{\bar{y}} - m_{\bar{z}}), \quad (w_3 - w_1)(m_{\bar{z}} - m_{\bar{x}}) \quad \text{und} \quad (w_1 - w_2)(m_{\bar{x}} - m_{\bar{y}})$$

positiv sind, und letzteres ist offenbar der Fall, wenn die größte Achse der optischen Tensorfläche mit derjenigen Symmetrieachse des Moleküls zusammenfällt, zu welcher das größte der drei magnetischen Momente  $m_{\bar{x}}$ ,  $m_{\bar{y}}$ ,  $m_{\bar{z}}$  des Moleküls gehört, und wenn das entsprechende für die kleinste Achse der optischen Tensorfläche und die Symmetrieachse mit dem kleinsten Moment  $m_{\bar{x}}$ ,  $m_{\bar{y}}$ ,  $m_{\bar{z}}$  gilt. Ein solches Verhalten trifft aber durchaus nicht immer zu, und hieraus folgt, daß auch diamagnetische Körper mit negativer COTTON-MOUTONScher Konstante existieren können.

Die bisher untersuchten Stoffe zeigen allerdings größtenteils positives Vorzeichen der COTTON-MOUTONSchen Konstante; negative COTTON-MOUTONSche Konstante besitzen z. B. Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Bromoform (vgl. S. 813, Tabelle 18).

d) COTTON-MOUTONSche Konstante bei Mischungen. Bei einer aus mehreren diamagnetischen Flüssigkeiten bestehenden Mischung hängt nach der molekularen Orientierungstheorie die COTTON-MOUTONSche Konstante mit den COTTON-MOUTONSchen Konstanten der einzelnen Mischungsbestandteile in ganz entsprechender Weise zusammen, wie sich die KERRSche Konstante einer Mischung aus den KERRSchen Konstanten der Mischungsbestandteile zusammensetzt [vgl. Ziff. 10d)]<sup>1)</sup>.

Bedeutet bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Wellenlänge  $C$  die COTTON-MOUTONSche Konstante,  $n$  den Brechungsindex (außerhalb des magnetischen Feldes) und  $v$  das Gesamtvolumen des aus  $i$  Mischungsbestandteilen bestehenden Flüssigkeitsgemisches, und sind bei derselben Temperatur und derselben Wellenlänge  $C_i$  und  $n_i$  die entsprechenden Größen für den  $i$ ten Mischungsbestandteil mit dem Partialvolumen  $v_i$ , so besteht demnach Beziehung

$$C = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \sum \frac{v_i}{v} \frac{n_i C_i}{(n_i^2 + 2)^2}, \quad (86)$$

wobei die Summierung über sämtliche Mischungsbestandteile zu erstrecken ist; dieser Ausdruck geht formal aus der für die KERRSche Konstante eines Gemisches geltenden Beziehung (48) hervor, indem man an Stelle der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  und  $\epsilon_i$  die Permeabilitäten der betreffenden Flüssigkeiten setzt und deren Abweichungen von 1 vernachlässigt.

Wie aus den Messungen von COTTON und MOUTON<sup>2)</sup> sowie von SZIVESSY

<sup>1)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 285. 1921.

<sup>2)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 156, S. 1456. 1913; Ann. chim. phys. (8) Bd. 30, S. 321. 1913. (Größtenteils binäre Gemische, deren einer Bestandteil verschwindend kleine COTTON-MOUTONSche Konstante besitzt: Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol und Äthylalkohol, Nitrobenzol und Aceton, Nitrobenzol und Äthylendibromid,  $\alpha$ -Bromnaphthalin und Tetrachlorkohlenstoff,  $\alpha$ -Bromnaphthalin und Nitrobenzol.)

und RICHARTZ<sup>1)</sup> hervorgeht, ist die Beziehung (86) zwar im allgemeinen qualitativ erfüllt; quantitative Übereinstimmung zwischen den beobachteten und nach (86) berechneten Werten besteht aber nur in wenigen Fällen, im allgemeinen fallen letztere zu groß aus. Man kann dies aus Tabelle 19 ersehen, welche einen Teil der von SZIVESSY und RICHARTZ (bei der Wellenlänge  $\lambda_0 = 589 \text{ m}\mu$ ) ausgeführten Beobachtungen enthält und in der  $\vartheta$  die Temperatur des Flüssigkeitsgemisches und  $C'$  eine der COTTON-MOUTONschen proportionale Größe bedeutet;  $v_i$  ist das Partialvolumen des jeweils zuletzt genannten Mischungsbestandteils.

**32. Abhängigkeit der COTTON-MOUTONschen Konstante von der Temperatur.** Die molekulare Orientierungstheorie verlangt für die Temperaturabhängigkeit der COTTON-MOUTONschen Konstante eine ganz bestimmte quantitative Gesetzmäßigkeit.

Bei diamagnetischen Flüssigkeiten wird diese Temperaturabhängigkeit durch Gleichung (84) bestimmt; nehmen wir an, daß sich die magnetische und optische Anisotropie des Moleküls mit der Temperatur nicht ändert, daß also der durch (85) gegebene Faktor  $g$  von der Temperatur nicht merklich abhängt, und setzen wir weiterhin zur Abkürzung

$$\frac{g}{\lambda_0} = g',$$

so erhalten wir für die COTTON-MOUTONsche Konstante einer nicht absorbierenden diamagnetischen Flüssigkeit den Ausdruck

$$C = \frac{(n^2 + 2)^2 \delta}{n \vartheta} \cdot g', \quad (87)$$

wobei  $g'$  nach den gemachten Voraussetzungen eine von der Temperatur unabhängige Konstante bedeutet.

Die Beziehung (87) ist bei einigen diamagnetischen Flüssigkeiten innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Temperaturintervalls (zwischen

<sup>1)</sup> G. SZIVESSY u. M. RICHARTZ, Ann. d. Phys. (4) Bd. 86, S. 393. 1928. (Binäre Gemische, deren beide Bestandteile von Null verschiedene COTTON-MOUTONsche Konstanten besitzen, nämlich: Nitrobenzol und benzoesaures Äthyl, Nitrobenzol und benzoesaures Benzyl, Nitrobenzol und Bromoform, Nitrobenzol und Cumol, Nitrobenzol und Safrol, Nitrobenzol und benzoesaures Äthyl, Nitrotoluol und Bromoform, Nitrotoluol und Cumol, Nitrotoluol und Safrol, Chlornaphthalin und Anisol, Chlornaphthalin und Bromoform, Chlornaphthalin und Cumol, Chlornaphthalin und Safrol).

Tabelle 19. COTTON-MOUTONsche Konstante von Mischungen (nach SZIVESSY und RICHARTZ).  $\vartheta$  Temperatur;  $v_i$  Partialvolumen des zweiten Mischungsbestandteils;  $v$  Gesamtvolumen der Mischung;  $C'$  eine der COTTON-MOUTONschen Konstante proportionale Größe.

Nitrobenzol-Safrol ( $\vartheta = 19,2^\circ \text{C}$ )		Nitrotoluol-Bromoform ( $\vartheta = 19,5^\circ \text{C}$ )		Nitrotoluol-Cumol ( $\vartheta = 18,0^\circ \text{C}$ )		$\alpha$ -Chlornaphthalin-Anisol ( $\vartheta = 20,2^\circ \text{C}$ )		$\alpha$ -Chlornaphthalin-Bromoform ( $\vartheta = 20,0^\circ \text{C}$ )			
$v_i/v$	$C'$		$v_i/v$	$C'$		$v_i/v$	$C'$		$v_i/v$	$C'$	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
0	1,145	1,145	0	1,042	1,042	0	0,955	0,955	0	-0,192	-0,192
0,196	1,348	1,671	0,211	1,296	1,515	0,199	1,409	1,586	0,193	+0,596	+0,665
0,40	1,886	2,217	0,416	1,621	1,982	0,402	2,057	2,054	0,398	1,512	1,587
0,60	2,356	2,755	0,612	2,006	2,436	0,599	2,752	2,926	0,593	2,419	2,475
0,804	3,037	3,304	0,808	2,666	2,893	0,801	3,463	3,635	0,803	3,402	3,444
1	3,839	3,839	1	3,352	3,352	1	4,365	4,365	1	4,365	4,365

ca. 0 und 50° C) von SZIVESSY<sup>1)</sup> geprüft worden; es hat sich dabei gezeigt, daß (87) die Temperaturabhängigkeit der COTTON-MOUTONSchen Konstante zwar qualitativ richtig wiedergibt, daß diese Konstante aber mit abnehmender Temperatur stets stärker zunimmt, als aus Gleichung (87) folgt. Man ersieht diese Unstimmigkeit zwischen gemessenen und theoretisch ermittelten Werten aus Tabelle 20, deren numerische Werte der Abhandlung von SZIVESSY entnommen sind. In derselben bedeutet  $g'$  bzw.  $g'_{20}$  den Wert von  $g'$  bei der Temperatur  $\vartheta$  bzw. 20° C und für die Wellenlänge  $\lambda_0 = 589 \text{ m}\mu$ ; nach (87) müßte  $\frac{g' - g'_{20}}{g'_{20}}$  für alle Temperaturen verschwinden, während die Tabelle zeigt, daß in Wirklichkeit diese Größe mit zunehmender Temperatur abnimmt und bei einer bestimmten Temperatur das Vorzeichen wechselt.

Tabelle 20. Temperaturabhängigkeit der COTTON-MOUTONSchen Konstante (nach SZIVESSY).

Nitrobenzol		Chlorbenzol		Brombenzol		Cumol	
$\vartheta$ ° C	$\frac{g' - g'_{20}}{g'_{20}} \cdot 10^3$	$\vartheta$ ° C	$\frac{g' - g'_{20}}{g'_{20}} \cdot 10^3$	$\vartheta$ ° C	$\frac{g' - g'_{20}}{g'_{20}} \cdot 10^3$	$\vartheta$ ° C	$\frac{g' - g'_{20}}{g'_{20}} \cdot 10^3$
6,4	6,7	5,2	5,7	4,7	5,2	5,1	4,0
16,2	1,5	14,9	2,0	15,1	1,8	20,0	0,0
25,9	-1,8	24,9	-1,4	24,5	-1,0	28,8	-1,6
36,4	-4,6	35,2	-4,5	35,5	-4,0	37,4	-3,2
47,1	-7,0	44,9	-6,4	44,9	-6,0	46,9	-4,0
56,3	-7,9	55,1	-7,4	54,7	-6,6	54,5	-4,8

Derartige Abweichungen der beobachteten und berechneten Werte sind bei allen Wellenlängen  $\lambda_0$  vorhanden. Dies zeigt sich aus den von SZIVESSY<sup>3)</sup> mitgeteilten Messungen, die in Tabelle 21 enthalten sind und sich auf Nitrobenzol beziehen;  $\gamma$  bedeutet daher eine dem Faktor  $g'$  proportionale Größe; nach der Theorie müßte  $g'$  und damit  $\gamma$  von der Temperatur unabhängig sein, während in Wirklichkeit, wie man sieht, bei allen Wellenlängen eine deutliche Abnahme mit zunehmender Temperatur stattfindet.

Tabelle 21. Temperaturabhängigkeit der COTTON-MOUTONSchen Konstante des Nitrobenzols bei verschiedenen Wellenlängen (nach SZIVESSY).

$\lambda_0 = 486 \text{ m}\mu$		$\lambda_0 = 540 \text{ m}\mu$		$\lambda_0 = 589 \text{ m}\mu$		$\lambda_0 = 620 \text{ m}\mu$		$\lambda_0 = 656 \text{ m}\mu$	
$\vartheta$ ° C	$\gamma$	$\vartheta$ ° C	$\gamma$	$\vartheta$ ° C	$\gamma$	$\vartheta$ ° C	$\gamma$	$\vartheta$ ° C	$\gamma$
3,6	4,43	5,1	3,92	3,4	3,50	3,3	3,28	3,0	3,07
14,0	4,26	16,3	3,71	14,2	3,33	14,4	3,13	14,2	2,92
22,7	4,10	24,0	3,59	23,9	3,22	23,0	3,04	23,8	2,83
34,0	3,98	34,6	3,48	34,4	4,13	34,5	2,94	34,1	2,75
45,5	3,88	45,3	3,41	45,1	3,05	45,0	2,86	45,4	2,65
54,4	3,85	54,1	3,35	54,3	3,02	53,9	2,85	54,0	2,63

**33. Dispersion des Cotton-Mouton-Effektes.** a) HAVELOCKSches Gesetz. Wie die KERRSche Konstante, so besitzt auch die COTTON-MOUTONSche Konstante Dispersion<sup>3)</sup>; dieses Dispersionsgesetz läßt sich aus der molekularen Orientierungstheorie in ganz entsprechender Weise herleiten wie bei der KERRSchen Konstante.

<sup>1)</sup> G. SZIVESSY, Ann. d. Phys. (4) Bd. 68, S. 127. 1922 (Nitrobenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Pseudocumol,  $\alpha$ -Bromnaphthalin; daselbst auch Diskussion der älteren Beobachtungen von A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 149, S. 340. 1909).

<sup>2)</sup> G. SZIVESSY, Ann. d. Phys. (4) Bd. 69, S. 236. 1922.

<sup>3)</sup> Die Dispersion der COTTON-MOUTONSchen Konstante wurde zuerst von A. COTTON u. H. MOUTON (C. R. Bd. 147, S. 193. 1908) bei Nitrobenzol gefunden, die auch feststellten, daß der Dispersionsverlauf analog ist wie bei der KERRSchen Konstante.



Durch eine Näherungsrechnung, die der in Ziff. 15 b) besprochenen analog ist, erhält man nämlich in Spektralbereichen verschwindender Absorption für die COTTON-MOUTONSche Konstante diamagnetischer Flüssigkeiten die Gleichung (54) entsprechende Beziehung

$$C = h \frac{(n^2 - 1)^2}{n \lambda_0}, \quad (88)$$

bei welcher  $n$  den Brechungsindex der Flüssigkeit außerhalb des Magnetfeldes und  $h$  eine von der Wellenlänge  $\lambda_0$  unabhängige Konstante bedeutet.

Tabelle 22. Dispersion der COTTON-MOUTONSchen Konstante (Gültigkeitsbereich des HAVELOCKSchen Gesetzes) (nach SZIVESSY).  
 $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ;  $n$  Brechungsindex;  $C$  COTTON-MOUTONSche Konstante;  $h$  HAVELOCKSche Konstante. Nach der Theorie müßte  $h$  konstant sein.

Flüssigkeit	$\lambda_0$ in $m\mu$	$n$	$C \cdot 10^{13}$	$h \cdot 10^{17}$
Toluol ( $\vartheta = 19,4^\circ \text{ C}$ )	486	1,5080	8,47	3,82
	520	1,5034	7,84	3,86
	550	1,5000	7,23	3,82
	589	1,4964	6,71	3,85
	620	1,4944	6,37	3,88
Anethol ( $\vartheta = 19,1^\circ$ )	656	1,4921	5,92	3,85
	486	1,5780	22,7	7,85
	520	1,5707	20,4	7,74
	550	1,5652	19,2	7,86
	589	1,5593	17,4	7,80
Benzylalkohol ( $\vartheta = 20,2^\circ \text{ C}$ )	620	1,5560	16,3	7,77
	656	1,5526	15,3	7,83
	486	1,5529	7,53	2,85
	520	1,5481	6,59	2,72
	550	1,5445	6,31	2,79
Chinolin ( $\vartheta = 19,7^\circ \text{ C}$ )	589	1,5406	5,91	2,84
	620	1,5381	5,47	2,80
	656	1,5359	5,03	2,75
	486	1,6495	25,2	6,83
	520	1,6414	23,2	6,89
Xylol-p ( $\vartheta = 19,7^\circ \text{ C}$ )	550	1,6351	21,1	6,80
	589	1,6276	19,5	6,88
	620	1,6218	18,0	6,81
	656	1,6184	17,0	6,88
	486	1,5068	8,18	3,70
Brombenzol ( $\vartheta = 20,2^\circ \text{ C}$ )	520	1,5025	7,65	3,78
	550	1,4993	7,03	3,72
	589	1,4958	6,53	3,76
	620	1,4938	6,08	3,71
	656	1,4918	5,76	3,75
	486	1,5735	9,39	3,30
	520	1,5682	8,66	3,32
	550	1,5642	8,01	3,29
	589	1,5596	7,27	3,26
	620	1,5568	6,94	3,31
	656	1,5542	6,45	3,28

Die Beziehung (88) wird auch hier als das HAVELOCKSche Gesetz und  $h$  als die HAVELOCKSche Konstante bezeichnet.

Die experimentelle Prüfung des HAVELOCKSchen Gesetzes ist bis jetzt nur im sichtbaren Spektralbereiche erfolgt, wo sie von SKINNER<sup>1)</sup>, COTTON und

<sup>1)</sup> C. A. SKINNER, Phys. Rev. Bd. 28, S. 228. 1909; Bd. 29, S. 541. 1909 (Benzol, Nitrobenzol, Anilin, Dimethylanilin, Monoäthylanilin, Diäthylanilin,  $\alpha$ -Bromnaphthalin, Brombenzol, Chlorbenzol, Toluidin, Schwefelkohlenstoff).

MOUTON<sup>1)</sup> und SZIVESSY<sup>2)</sup> durchgeführt wurde und Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem durch Gleichung (87) bestimmten Dispersionsverlauf ergeben hat. Man sieht dies aus Tabelle 22, deren numerische Werte der Abhandlung von SZIVESSY entnommen sind; die HAVELOCKSche Konstante  $h$  ist bei den einzelnen Flüssigkeiten für jede Wellenlänge  $\lambda_0$  gemäß Gleichung (88) aus den beobachteten Werten  $\lambda_0$ ,  $n$  und  $C$  gesondert berechnet, und die so erhaltenen Zahlen stimmen, wie man sieht, bei ein und derselben Flüssigkeit für alle Wellenlängen ziemlich gut überein. Abweichungen, wie sie beim Dispersionsverlauf der KERRschen Konstante beobachtet wurden [vgl. Ziff. 15 b,  $\beta$ ]), sind bei den bisher untersuchten Flüssigkeiten anscheinend nicht vorhanden.

b) Temperaturabhängigkeit der Dispersion. Bei konstant gehaltener Temperatur muß das HAVELOCKSche Gesetz stets gelten, ganz gleichgültig, welche Werte die Temperatur besitzt, was in der Tat durch die bei Nitrobenzol angestellten Beobachtungen von SZIVESSY<sup>3)</sup> bestätigt wird. Es läßt sich dies aus Tabelle 23 erkennen, in welcher  $h'$  eine der HAVELOCKSchen Konstante  $h$  proportionale Größe ist; wie man sieht, ist  $h'$  (und damit auch  $h$ ) bei allen Temperaturen von der Wellenlänge merklich unabhängig.

Tabelle 23. Temperaturunabhängigkeit des HAVELOCKSchen Gesetzes (Nitrobenzol) (nach SZIVESSY).

$\vartheta$  Temperatur in Celsiusgraden;  $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ;  $h'$  eine der HAVELOCKSchen Konstante proportionale Größe.  $h'$  ist unabhängig von der Temperatur  $\vartheta$ .

$\vartheta = 5^\circ \text{C}$		$\vartheta = 16,0^\circ \text{C}$		$\vartheta = 23,0^\circ \text{C}$		$\vartheta = 33,0^\circ \text{C}$		$\vartheta = 44,0^\circ \text{C}$		$\vartheta = 53,0^\circ \text{C}$	
$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$h'$	$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$h'$	$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$h'$	$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$h'$	$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$h'$	$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$h'$
486	0,856	486	0,795	486	0,745	486	0,704	486	0,670	486	0,651
540	0,866	540	0,793	540	0,749	540	0,709	540	0,671	540	0,647
589	0,864	589	0,794	589	0,751	589	0,705	589	0,669	589	0,647
620	0,860	620	0,794	620	0,759	620	0,711	620	0,669	620	0,655
656	0,860	656	0,794	656	0,749	656	0,708	656	0,662	656	0,645

Für die Temperaturabhängigkeit der HAVELOCKSchen Konstante erhält man beim Cotton-Mouton-Effekt aus der molekularen Orientierungstheorie eine dem Ausdruck (57) analoge Beziehung, welche aus diesem formal hervorgeht, indem man in ihm die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  der Flüssigkeit durch die Permeabilität ersetzt und dann diese gleich 1 setzt, was bei den bisher untersuchten diamagnetischen Flüssigkeiten annäherungsweise zulässig ist; man erhält in dieser Weise

$$h\vartheta\delta = s, \quad (89)$$

wobei  $s$  eine von der Temperatur  $\vartheta$  und der Wellenlänge  $\lambda_0$  (bezogen auf Vakuum) unabhängige Konstante ist, die nur von der Natur der betreffenden diamagnetischen Flüssigkeit abhängt.

Die Beziehung (89) wurde von SZIVESSY<sup>3)</sup> bei Nitrobenzol geprüft mit dem Ergebnis, daß  $s$  nicht, wie (89) verlangt, von der Temperatur unabhängig ist, sondern mit zunehmender Temperatur abnimmt; eine solche Abweichung war in der Tat zu erwarten, da ja auch die Beziehung (87), aus welcher (89) hervorgeht (vgl. Ziff. 15 c), von den Beobachtungen nicht bestätigt wurde. Die Dis-

<sup>1)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, Ann. chim. phys. (8) Bd. 20, S. 213. 1910 (Nitrobenzol,  $\alpha$ -Bromnaphthalin).

<sup>2)</sup> G. SZIVESSY, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 97. 1923 (Toluol, p-Xylol, m-Xylol, Chlorbenzol, Brombenzol, Chinolin, Anethol, Benzoylchlorid, Benzylalkohol, Benzonitril).

<sup>3)</sup> G. SZIVESSY, Ann. d. Phys. (4) Bd. 69, S. 237. 1922.

krepanz zwischen dem theoretisch berechneten und dem beobachteten Ergebnis ergibt sich aus Tabelle 24, in welcher  $h'$  eine zu  $h$  und  $s' = h' \vartheta \delta$  eine zu  $s$  propor-

Tabelle 24. Temperaturabhängigkeit der Dispersion des Cotton-Moutonschen Effektes bei Nitrobenzol (nach SZIVESSY).

$\vartheta$  absolute Temperatur;  $\delta$  Dichte;  $h'$  eine der HAVELOCKSchen konstante Größe;  $s' = h' \vartheta \delta$ . Nach der Theorie muß  $s'$  konstant sein.

$\vartheta$ (absolut)	$\delta$	$h'$	$s'$
278,0	1,2162	0,861	2,91
289,0	1,2058	0,794	2,77
299,0	1,1963	0,751	2,69
309,0	1,1868	0,707	2,59
320,0	1,1764	0,668	2,52
329,0	1,1678	0,649	2,49

tionale Größe bedeutet; man sieht, daß die von der Theorie geforderte Temperaturunabhängigkeit von  $s'$  offenbar nicht zutrifft.

**34. Verhältnis der absoluten Änderungen des Brechungsindex.** Ist  $n_p - n$  die Änderung, welche der Brechungsindex  $n$  der Flüssigkeit im magnetischen Felde bei einer senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes fortschreitenden und parallel zur Feldrichtung schwingenden Welle erfährt, und bedeutet  $n_s - n$  die entsprechende Änderung für eine senkrecht zur Feldrichtung fortschreitende und auch senkrecht zur Feldrichtung schwingende Welle, so besteht nach der molekularen Orientierungstheorie gemäß Ziff. 29b für das Verhältnis der absoluten Änderungen des Brechungsindex  $n_p - n$  und  $n_s - n$  bei verschwindender Magnetostriktion die Beziehung

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2. \quad (90)$$

Dieselbe muß unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda_0$  des Lichtes sein und für jede beliebige Flüssigkeit gelten; wegen der kleinen Beträge, welche die absoluten Änderungen des Brechungsindex im magnetischen Felde aufweisen, ist sie jedoch bis jetzt experimentell noch nicht geprüft worden.

**35. Trägheit des Cotton-Mouton-Effektes.** Wie beim elektrooptischen Kerreffekt, so ist nach der molekularen Orientierungstheorie auch für den Cotton-Mouton-Effekt bei Flüssigkeiten zu erwarten, daß er nach Anlegen bzw. Abschalten des äußeren magnetischen Feldes sich nicht sofort in voller Stärke ausbildet bzw. sofort gänzlich verschwindet, sondern hierzu eine gewisse Zeit benötigt, da die durch die Wärmebewegung gehemmte Ausrichtung der Moleküle eine gewisse zeitliche Trägheit besitzt (vgl. Ziff. 18); Beobachtungen über dieses zeitliche Entstehen bzw. Abklingen sind aber bis jetzt beim Cotton-Mouton-Effekt noch nicht angestellt worden.

## b) Magnetische Doppelbrechung disperser Systeme.

**36. Magnetische Doppelbrechung heterogener Flüssigkeiten.** Wie in einem elektrischen Felde, so zeigen Flüssigkeiten, welche Kristall- oder Metallpulver suspendiert enthalten, auch in einem magnetischen Felde eine mit Dichroismus verbundene Doppelbrechung<sup>1)</sup>; diese magnetische Dop-

<sup>1)</sup> Die magnetische Doppelbrechung der heterogenen Flüssigkeiten wurde zuerst von J. KERR (Rep. Brit. Assoc. 1901, S. 568) beobachtet; den damit verbundenen Dichroismus hat G. MESLIN [C. R. Bd. 136, S. 888, 930, 1059, 1305, 1438 u. 1641. 1903; Bd. 137, S. 182. 1903; Bd. 146, S. 1208. 1908; Bd. 147, S. 1277. 1908; Bd. 148, S. 1179 u. 1598. 1909; Bd. 149, S. 855 u. 986. 1909; Journ. de phys. (4) Bd. 7, S. 856. 1908; Bd. 9, S. 393. 1910] gefunden.

pelbrechung der heterogenen Flüssigkeiten verhält sich ganz analog der im elektrischen Felde auftretenden, so daß wir bezüglich der Einzelheiten und Gesetzmäßigkeiten auf die Ausführungen in Ziff. 22 verweisen können.

Es ist bemerkenswert, daß man auf die Art der magnetischen, optischen und elektrischen Symmetrie der suspendierten Teilchen schließen kann<sup>1)</sup>, wenn man die in der heterogenen Flüssigkeit durch gleichzeitige Einwirkung eines äußeren elektrischen und eines magnetischen Feldes erzeugte Doppelbrechung mißt und damit die Beobachtungen über die Einzelwirkungen der beiden Felder verbindet. Hierbei sind hinsichtlich der Lagen der beiden Felder folgende drei Fälle möglich:

1. beide Felder liegen zueinander parallel und senkrecht zur hindurchgehenden Strahlung;

2. beide Felder liegen senkrecht zueinander und senkrecht zur hindurchgehenden Strahlung;

3. das eine Feld liegt parallel und das andere senkrecht zur hindurchgehenden Strahlung.

Bezeichnet man die durch das elektrische Feld allein in der heterogenen Flüssigkeit erzeugte Doppelbrechung mit  $\Delta_e$ , die durch das magnetische Feld allein erzeugte Doppelbrechung mit  $\Delta_m$ , und die bei der gleichzeitigen Wirkung der beiden Felder entstandene Doppelbrechung mit  $\Delta_{em}$ , so ist, wie die Beobachtungen von COTTON, MOUTON und DRAPIER<sup>2)</sup> bei in Anilin suspendiertem Pulver von benzoesaurem Kalzium gezeigt haben, im Falle 1 nicht etwa der Betrag von  $\Delta_{em}$  gleich dem Betrag der Summe aus  $\Delta_e$  und  $\Delta_m$ , sondern<sup>3)</sup>

$$|\Delta_{em}| > |\Delta_e + \Delta_m|;$$

im Falle 2 ist der Betrag von  $\Delta_{em}$  nicht gleich dem Betrag der Differenz aus  $\Delta_e$  und  $\Delta_m$ , sondern

$$|\Delta_{em}| < |\Delta_e - \Delta_m|.$$

Im Falle 3 würde das parallel zur Strahlenrichtung liegende Feld, allein vorhanden, überhaupt keine Doppelbrechung hervorrufen, es ändert aber bei gleichzeitigem Vorhandensein des zweiten Feldes die durch das letztere allein erzeugte Doppelbrechung, und zwar fanden COTTON, MOUTON und DRAPIER im Falle eines senkrecht zur Strahlung liegenden magnetischen und eines parallel zu ihr liegenden elektrischen Feldes

$$\Delta_{em} < \Delta_m.$$

Aus diesen Abweichungen konnten COTTON, MOUTON und DRAPIER auf die Symmetrie der suspendierten Teilchen schließen. Dieses Verfahren hat aber, wie POCKELS<sup>4)</sup> gezeigt hat, zur Voraussetzung, daß die Teilchen nicht zu kleine Dimensionen haben; in der Tat haben weitere Beobachtungen von COTTON, MOUTON und DRAPIER<sup>5)</sup> ergeben, daß die Abweichungen vom additiven Gesetz der Doppel-

Eine eingehende Untersuchung der bei der magnetischen Doppelbrechung heterogener Flüssigkeiten auftretenden Erscheinungen erfolgte durch J. CHAUDIER [C. R. Bd. 142, S. 201. 1906; Ann. chim. phys. (8) Bd. 15, S. 67. 1908; Journ. de phys. (4) Bd. 8, S. 422. 1909] und S. PROCOPIU [C. R. Bd. 173, S. 353. 1921; Bd. 174, S. 1170. 1922; Ann. de phys. (10) Bd. 1, S. 213. 1924].

<sup>1)</sup> A. COTTON, C. R. Bd. 155, S. 1232. 1912.

<sup>2)</sup> A. COTTON, H. MOUTON u. P. DRAPIER, C. R. Bd. 157, S. 1063. 1913; vgl. hierzu auch S. PROCOPIU, Ann. de phys. (10) Bd. 1, S. 242. 1924.

<sup>3)</sup> Anilin besitzt eine negative elektrische und eine positive magnetische Doppelbrechung; somit ist hier  $\Delta_e < 0$ ,  $\Delta_m > 0$ . Wegen der erheblich größeren elektrischen Doppelbrechung ist außerdem  $|\Delta_e| > \Delta_m$ .

<sup>4)</sup> F. POCKELS, Le Radium Bd. 10, S. 152. 1913.

<sup>5)</sup> A. COTTON, H. MOUTON u. P. DRAPIER, C. R. Bd. 157, S. 1519. 1913.

brechungen bei der Überlagerung eines elektrischen und magnetischen Feldes um so geringer werden, je kleiner die Teilchen sind.

**37. Magnetische Doppelbrechung kolloidaler Lösungen.** a) Allgemeines über die magnetische Doppelbrechung kolloidaler Lösungen. Kolloidale Lösungen zeigen, ebenso wie im elektrischen Felde (vgl. Ziff. 24), auch im magnetischen Felde Doppelbrechung. Die magnetische Doppelbrechung kolloidaler Lösungen ist von MAJORANA<sup>1)</sup> bei Eisenoxydhydratlösungen gefunden worden, die durch monate- oder auch jahrelanges Stehen trübe geworden waren (sog. BRAVAISSches Eisen)<sup>2)</sup>; später wurde sie von DIESELHORST, FREUNDLICH und LEONHARDT<sup>3)</sup> bei Vanadinpentoxydsole sowie von BJÖRNSTAHL bei Goldsole<sup>4)</sup> und zahlreichen anderen kolloidalen Lösungen beobachtet.

Mit der magnetischen Doppelbrechung der kolloidalen Lösungen ist ferner ein Dichroismus verbunden, d. h. eine linear polarisierte, senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes fortschreitende Welle wird verschieden stark absorbiert, je nachdem sie parallel oder senkrecht zur Feldrichtung schwingt; dieser Dichroismus kann unter Umständen sehr stark sein, auch wenn die durch das Magnetfeld erzeugte Doppelbrechung nur klein bleibt.

Das gleichzeitige Auftreten von Doppelbrechung und Dichroismus hat zur Folge, daß sich eine kolloidale Lösung in optischer Hinsicht in einem magnetischen Felde wie ein absorbierender, optisch einachsiger Kristall verhält, dessen optische Achse parallel zur Feldrichtung liegt. Meistens wird die gewöhnliche Doppelbrechung senkrecht zur Richtung des äußeren magnetischen Feldes auch einer geringeren zirkularen Doppelbrechung in Richtung des Magnetfeldes begleitet, zu welcher der Dichroismus hinzutritt<sup>5)</sup>; die kolloidale Lösung verhält sich dann im Magnetfelde in Richtung des Feldes wie ein aktiver, absorbierender, optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Feldrichtung gerichtet ist<sup>6)</sup>.

Die Verhältnisse sind übrigens bei der magnetischen Doppelbrechung kolloidaler Lösungen einfacher als bei der elektrischen Doppelbrechung, da bei ihr die störenden Nebenerscheinungen der Kataphorese, welche bei letzterer auftreten (vgl. Ziff. 24), ausgeschlossen sind. Die magnetische Doppelbrechung der Eisenoxydhydratsole läßt sich übrigens auch zur Untersuchung der Inhomogenitäten starker Magnetfelder benutzen<sup>7)</sup>; wird nämlich ein Gefäß mit der hinreichend stark konzentrierten Sole in das Magnetfeld gebracht und mit monochromatischem Lichte senkrecht zur Feldrichtung beleuchtet, so

<sup>1)</sup> Q. MAJORANA, *Lincei Rend.* (5) Bd. 11 [1], S. 374, 463 u. 531. 1902; *Cim.* (5) Bd. 4, S. 44. 1902; *C. R.* Bd. 135, S. 159 u. 235. 1902; *Arch. sc. phys. et nat.* (4) Bd. 14, S. 361. 1902; *Phys. ZS.* Bd. 4, S. 145. 1902. Wiederholung der Versuche durch A. SCHMAUS, *Ann. d. Phys.* (4) Bd. 10, S. 658. 1903; A. W. EWELL, *Phys. Rev.* Bd. 17, S. 292. 1903.

<sup>2)</sup> Frische Eisenoxydhydratlösungen zeigen keine oder jedenfalls keine besonders merkwürdige magnetische Doppelbrechung, wodurch wahrscheinlich die negativen Ergebnisse der Bemühungen von A. D. DENNING (*Rep. Brit. Assoc.* 1904, S. 477), die Versuche MAJORANAS zu reproduzieren, zu erklären sind.

<sup>3)</sup> H. DIESELHORST, H. FREUNDLICH u. W. LEONHARDT, *Elster-Geitel-Festschr.*, S. 465. Braunschweig 1915.

<sup>4)</sup> Y. BJÖRNSTAHL, *Phil. Mag.* (6) Bd. 42, S. 332. 1921; *Experimental researches in colloids, with special reference to the structure of the colloid particle*, S. 13. Dissert. Upsala 1924.

<sup>5)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, *C. R.* Bd. 142, S. 203. 1906; *Ann. chim. phys.* (8) Bd. 11, S. 289. 1906. Die Erscheinung wurde von COTTON und MOUTON bei Eisenoxydhydratsole entdeckt, bei der sie sich durch Zusatz von Gelatine dauernd (d. h. auch nach Abschalten des Magnetfeldes) fest machen läßt.

<sup>6)</sup> Über das optische Verhalten der aktiven, absorbierenden Kristalle vgl. das Kapitel Kristalloptik in Bd. XX ds. Handb.

<sup>7)</sup> O. M. CORBINO, *Lincei Rend.* (5) Bd. 19 (1), S. 549. 1910; *Cim.* (5) Bd. 19 (1), S. 431. 1910; *Phys. ZS.* Bd. 11, S. 521. 1910; *Arch. sc. phys. et nat.* (4) Bd. 29, S. 577. 1910.

sieht man infolge der Interferenz der durch Doppelbrechung enstehenden Wellen helle und dunkle Kurven, aus welchen auf die Intensitätsverteilung des Magnetfeldes geschlossen werden kann.

Die Ursache der magnetischen Doppelbrechung kolloidaler Lösungen liegt, ähnlich wie bei der in Ziff. 36 besprochenen magnetischen Doppelbrechung der heterogenen Flüssigkeiten, darin, daß das äußere magnetische Feld eine richtende Wirkung auf die Teilchen der dispersen Phase ausübt, der die Wärmebewegung der Teilchen entgegenwirkt, so daß schließlich ein statistisches Gleichgewicht eintritt<sup>1)</sup>; die Erscheinung bietet somit gewissermaßen für die zur Erklärung des Cotton-Mouton-Effektes dienende molekulare Orientierungstheorie (vgl. Ziff. 30) ein grobes Modell, bei dem die Moleküle der reinen Flüssigkeit durch die Teilchen der dispersen Phase ersetzt sind. Die Ausrichtung der Teilchen der dispersen Phase kann entweder dadurch zustande kommen, daß die Teilchen zwar isotrop sind, aber eine längliche (nadelförmige) Gestalt besitzen und sich hinsichtlich ihrer Suszeptibilität und ihres Brechungsindex merklich vom Dispersionsmittel unterscheiden, oder aber, daß sie in magnetischer Hinsicht anisotrop sind<sup>2)</sup>; ersteres Verhalten trifft nach DIESELHORST, FREUNDLICH und LEONHARDT<sup>3)</sup> bei den Teilchen der dispersen Phase von Eisenoxydhydrat- und Vanadinpentoxydsole zu<sup>4)</sup>, letzteres nach BJÖRNSTÄHL<sup>5)</sup> bei den Teilchen der dispersen Phase von Gold-, Silber- und Platinsole.

Gestützt wird die Vorstellung, daß die magnetische Doppelbrechung der kolloidalen Lösungen durch die orientierende Wirkung des magnetischen Feldes zustande kommt, durch die von SCHMAUSS<sup>6)</sup> festgestellte Tatsache, daß man die im Magnetfelde doppelbrechend gewordene kolloidale Lösung durch Zusatz von Gelatine und Erstarrenlassen im Magnetfelde permanent doppelbrechend machen kann; weiter wird die Vorstellung erhärtet durch die Beobachtung von SCHMAUSS<sup>7)</sup> und BJÖRNSTÄHL<sup>8)</sup>, daß das Entstehen bzw. Verschwinden der magnetischen Doppelbrechung beim Anlegen bzw. Abschalten des magnetischen Feldes nicht sofort erfolgt, sondern eine gewisse Zeit erfordert.

b) Stärke der Doppelbrechung und Abhängigkeit von der Feldstärke. Das Vorzeichen der magnetischen Doppelbrechung ist bei den einzelnen kolloidalen Lösungen, je nach der dispersen Phase, sehr verschieden; nach BJÖRNSTÄHL<sup>9)</sup> ist es positiv bei Gold-, Silber-, Platin-, 10-

<sup>1)</sup> Diese Vorstellung ist zuerst von A. SCHMAUSS [Ann. d. Phys. (4) Bd. 12, S. 186. 1903] ausgesprochen worden.

<sup>2)</sup> Y. BJÖRNSTÄHL, Phil. Mag. (6) Bd. 42, S. 363. 1921; Experimental studies on the accidental double refraction in colloids with special reference to the structure of the colloidal particle, S. 177. Dissert. Upsala 1924. Die Durchrechnung des Falles, daß die Teilchen der dispersen Phase magnetisch anisotrop sind, bedient sich desselben Ansatzes wie die molekulare Orientierungstheorie (vgl. Ziff. 8).

<sup>3)</sup> H. DIESELHORST, H. FREUNDLICH u. W. LEONHARDT, Elster-Geitel-Festschr., S. 469. Braunschweig 1915.

<sup>4)</sup> Wenn auch die Teilchen der dispersen Phase des Eisenoxydhydratsols in magnetischer Hinsicht isotrop sind, so sind sie doch in optischer Hinsicht auf jeden Fall anisotrop, wie aus den Beobachtungen von R. GANS u. H. ISNARDI [Ann. d. Phys. (4) Bd. 52, S. 179. 1917] über die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung dieses Sols hervorgeht [vgl. d) dieser Ziffer].

<sup>5)</sup> Y. BJÖRNSTÄHL, Phil. Mag. (6) Bd. 42, S. 359. 1921; Experimental studies on the accidental double refraction in colloids with special reference to the structure of the colloidal particle, S. 151. Dissert. Upsala 1924.

<sup>6)</sup> A. SCHMAUSS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 12, S. 189. 1903.

<sup>7)</sup> A. SCHMAUSS beobachtete die Erscheinung bei mit Gelatinezusatz versehenen Eisenoxydhydratsolen [Ann. d. Phys. (4) Bd. 12, S. 188. 1903].

<sup>8)</sup> Y. BJÖRNSTÄHL, Phil. Mag. (6) Bd. 42, S. 359. 1921 (Goldsole).

<sup>9)</sup> Y. BJÖRNSTÄHL, Experimental studies on the accidental double refraction in colloids, with special reference to the structure of the colloidal particle. Dissert. Upsala 1924.

Chlorphenanthren-6-sulphonic Säure- und Antimontrisulfidsole, dagegen negativ bei Kongorotsole, mechanisch hergestellter Schwefelsole<sup>1)</sup> und Chlorophyllsole.

Die Abhängigkeit der Stärke der magnetischen Doppelbrechung von der Stärke des magnetischen Feldes ist bei Goldsole und Vanadinpentoxydsole nahezu proportional dem Quadrate der Feldstärke, namentlich bei größeren Feldstärken. Auch bei Schwefelsole besteht diese Proportionalität bei großen Feldstärken, nicht jedoch bei kleinen, bei welchen die Zunahme des Betrages der Doppelbrechung mit zunehmender Feldstärke langsamer erfolgt, als die quadratische Proportionalität verlangen würde. Bei 10-Chlorphenanthren-6-sulphonic Säuresole nimmt der Betrag der Doppelbrechung unter Umständen mit zunehmender Feldstärke zu, erreicht schließlich bei einer bestimmten Feldstärke ein Maximum und nimmt bei weiterer Vergrößerung der Feldstärke wieder ab; bei geeigneter Herstellung der Lösung ist aber auch hier Proportionalität des Betrages der magnetischen Doppelbrechung mit der magnetischen Feldstärke vorhanden. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Feldstärke ist bei den genannten Solen aus der Zusammenstellung der Tabelle 25 zu ersehen, in welcher  $\mathfrak{H}$  die magnetische Feldstärke in Gauß und  $\Delta$  eine der magnetischen Doppelbrechung proportionale Größe bedeutet.

Tabelle 25. Abhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung kolloidaler Lösungen von der Feldstärke (nach BJÖRNSTÄHL).

$\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ;  $\mathfrak{H}$  magnetische Feldstärke;  $\Delta$  magnetische Doppelbrechung.

Goldsole (Konzentration: $4,90 \cdot 10^{-6}$ g Gold pro $cm^3$ ; Teilchendurchmesser 73 $m\mu$ )			Vanadinpentoxydsole (Konzentration: $2,62 \cdot 10^{-4}$ g $V_2O_5$ pro $cm^3$ )			Schwefelsole (Konzentration: $1,35 \cdot 10^{-6}$ g Schwefel pro $cm^3$ ; Teilchendurchmesser 190 $m\mu$ )			10-Chlorphenanthren- 6-sulphonic Säuresole (Konzentration: 0,0032 Mole Säure pro Mole Lösung) $\lambda_0 = 700 m\mu$		
$\lambda_0 = 700 m\mu$			$\lambda_0 = 590 m\mu$			$\lambda_0 = 590 m\mu$			$\lambda_0 = 700 m\mu$		
$\mathfrak{H}$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{\mathfrak{H}^2} \cdot 10^7$	$\mathfrak{H}$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{\mathfrak{H}^2} \cdot 10^7$	$\mathfrak{H}$	$\Delta$	$-\frac{\Delta}{\mathfrak{H}^2} \cdot 10^8$	$\mathfrak{H}$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{\mathfrak{H}^2} \cdot 10^7$
3200	7,2	7,0	3200	3	—	3180	— 2	—	2600	0,9	—
5210	15,9	5,9	6160	9	2,4	6160	— 9	24	5300	2,0	—
7630	33,1	5,7	9150	19	2,3	9150	— 17	20	6600	4,3	—
10260	58,0	5,50	12000	35,0	2,4	14600	— 32	15	8000	8,2	1,3
12600	87,7	5,50	14600	43,1	2,0	19000	— 43	12	10600	18,4	1,64
14520	117,5	5,56	17400	60,6	2,0	20000	— 36	9	13100	28,6	1,66
15970	143,9	5,63	19900	72,7	1,8				15200	39,7	1,72
17030	167,3	5,76	20100	76,7	1,9				16700	50,2	1,80
17900	184,0	5,72	20800	78,0	1,8				18600	65,0	1,83
18500	194,9	5,69							20000	76,3	1,91
19400	211,3	5,61							20800	84,7	1,96
20200	233,6	5,70									
21200	251,2	5,60									

Eine bemerkenswerte Stellung bezüglich des Vorzeichens der magnetischen Doppelbrechung und der Abhängigkeit ihrer Stärke von der Feldstärke nimmt das Eisenoxydhydratsole ein, bei der die Erscheinungen außerordentlich verwickelt sind. Schon MAJORANA<sup>2)</sup> fand, daß neben Solen, die bei jeder beliebigen Feldstärke negative Doppelbrechung zeigen, auch solche existieren, die bei kleinen Feldstärken positiv doppelbrechend sind und mit zunehmender Feldstärke schließlich negativ doppelbrechend werden; bei derjenigen Feldstärke, welche der Inversion des Vorzeichens entspricht, verschwindet die Doppelbrechung.

<sup>1)</sup> Die nach anderen Methoden hergestellten Schwefelsolen zeigen keine magnetische Doppelbrechung.

<sup>2)</sup> Vgl. die Literaturangaben S. 825, Anm. 1.

Diese Erscheinung ist, wie COTTON und MOUTON<sup>1)</sup> zeigen konnten, darauf zurückzuführen, daß bei Eisenoxydhydratsole die disperse Phase aus zwei verschiedenen Arten von Teilchen besteht. Die eine Teilchenart verursacht eine negative und die andere eine positive magnetische Doppelbrechung; die Größe der Doppelbrechung ist bei beiden Teilchenarten in verschiedener Weise von der Feldstärke abhängig. Die recht komplizierte Feldabhängigkeit bei [nach Art der Herkunft, Herstellung, Alter, Belichtung<sup>2)</sup> usw.] verschiedenen Eisenoxydhydratsolen rührt nun nach COTTON und MOUTON davon her, daß diese beiden Teilchenarten in den verschiedenen Solen in verschiedenen Mengenverhältnissen auftreten können. Bei höheren Feldstärken ist, wie GANS und ISNARDI<sup>3)</sup> gezeigt haben, auch bei Eisenoxydhydratsole Proportionalität zwischen Stärke der Doppelbrechung und Quadrat der magnetischen Feldstärke vorhanden.

Die Abhängigkeit der Stärke der Doppelbrechung von der Konzentration der dispersen Phase ist von GANS und ISNARDI<sup>3)</sup> bei Eisenoxydhydratsolen untersucht worden; es wurde merkliche Proportionalität zwischen Stärke der Doppelbrechung und Konzentration festgestellt. Diese Proportionalität besteht nach BJÖRNSTÅHL auch bei Goldsolen; bei Vanadinpentoxydsolen nimmt die Stärke der Doppelbrechung mit zunehmender Konzentration der dispersen Phase etwas schneller zu, als einfacher Proportionalität entsprechen würde. Diese Abhängigkeit von der Konzentration veranschaulicht Tabelle 26,

Tabelle 26. Abhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung kolloidaler Lösungen von der Konzentration der dispersen Phase (nach BJÖRNSTÅHL).

$d$  Durchmesser der Teilchen der dispersen Phase in  $m\mu$ ,  $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ,  $c$  Konzentration,  $\Delta$  magnetische Doppelbrechung.

Goldssole									Vanadinpentoxydssole		
$d = 24$ $\lambda_0 = 4000$ $\mathfrak{H} = 20000$			$d = 83$ $\lambda_0 = 7000$						$\lambda_0 = 5900$ $\mathfrak{H} = 14600$		
			$\mathfrak{H} = 16400$			$\mathfrak{H} = 20000$					
$c \cdot 10^5$	$\Delta$	$\Delta/c \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^5$	$\Delta$	$\Delta/c \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^5$	$\Delta$	$\Delta/c \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^5$	$\Delta$	$\Delta/c \cdot 10^{-5}$
0,99	6,8	6,9	0,33	4,1	12,4	0,33	7,2	21,8	35,7	184	5,1
1,48	9,5	6,4	0,49	5,8	11,8	0,49	11,0	22,4	17,8	73	4,1
2,22	15,8	7,1	0,74	9,1	12,3	0,74	16,0	21,6	8,9	31,8	3,6
3,33	23,7	7,1	1,11	12,3	11,1	1,11	23,0	20,7	4,45	15,8	3,5
5,00	40,4	8,1	1,67	20,0	12,2	1,67	34,0	20,4	2,22	5,3	2,4
			2,50	32,3	12,8	2,50	57,5	23,0	1,11	2,1	1,9

in welcher  $c$  die Konzentration der Lösung (g disperse Phase pro Kubikzentimeter Lösung),  $\mathfrak{H}$  die magnetische Feldstärke in Gauß,  $\Delta$  eine der magnetischen Doppelbrechung proportionale Größe,  $\lambda_0$  die Wellenlänge des zur Beobachtung dienenden Lichtes in  $m\mu$  und  $d$  den Durchmesser der Teilchen der dispersen Phase in  $m\mu$  bedeutet.

Der Einfluß der Größe der Teilchen der dispersen Phase, der zuerst von COTTON und MOUTON<sup>4)</sup> beobachtet wurde, kommt nach BJÖRNSTÅHL bei Goldsole darin zum Ausdruck, daß die Stärke der Doppelbrechung mit zunehmender Teilchengröße wächst, solange letztere einen gewissen Betrag (Durchmesser von 200  $m\mu$ ) nicht überschreitet; diese Abhängigkeit ist aus Tabelle 27

<sup>1)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 141, S. 317. 1905; Ann. chim. phys. (8) Bd. 11, S. 145. 1907; L. TIERI, Cim. (5) Bd. 20, S. 21. 1910.

<sup>2)</sup> Über den Einfluß der Belichtung auf die magnetische Doppelbrechung der Eisenoxydhydratsole vgl. L. TIERI, Lincei Rend. (5) Bd. 19 [2], S. 49. 1910.

<sup>3)</sup> R. GANS u. H. ISNARDI, Ann. d. Phys. (4) Bd. 52, S. 183 u. 184. 1917.

<sup>4)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. Bd. 141, S. 349. 1905.



zu erkennen, welche sich auf Goldsolen bezieht und in welcher  $c$  die Konzentration der Lösung (g Gold pro Kubikzentimeter Lösung),  $\xi$  die magnetische Feldstärke in Gauß,  $d$  den Durchmesser der Goldteilchen in  $m\mu$  und  $A$  eine der Doppelbrechung proportionale Größe bedeutet.

Zusatz von Gelatine verkleinert die Stärke der magnetischen Doppelbrechung bei Goldsole; durch Zusatz von Natriumchlorid wird sie infolge eintretender Koagulation ebenfalls geändert.

c) Dispersion der magnetischen Doppelbrechung. Bei Eisenoxydhydratsole ist nach EWELL<sup>1)</sup> die Doppelbrechung (bei konstanter Stärke des magnetischen Feldes) umgekehrt proportional dem Quadrate der Wellenlänge des hindurchgehenden Lichtes.

Bei Goldsole fand BJÖRNSTÄHL beträchtliche Dispersion der Doppelbrechung, die um so stärker ausgeprägt ist, je kleiner die Teilchen der dispersen Phase sind. Die Dispersion ist klein im violetten und ziemlich stark im roten Spektralbereich; in letzterem erreicht sie ein Maximum.

Vanadinpentoxydsole zeigt nach BJÖRNSTÄHL im sichtbaren Spektrum monotone Abnahme des Betrages der Doppelbrechung bei zunehmender Wellenlänge; ähnlich, allerdings nur schwach ausgeprägt, verhält sich mechanisch hergestellte Schwefelsole.

Tabelle 28 enthält einige Beispiele des Dispersionsverlaufs; in derselben bedeutet wieder  $c$  die Konzentration der Lösung (g disperse Phase pro Kubikzentimeter Lösung),  $d$  den Durchmesser der Teilchen der dispersen Phase,  $\xi$  die magnetische Feldstärke in Gauß,  $\lambda_0$  die Wellenlänge des Lichtes (bezogen auf Vakuum) und  $A$  eine der magnetischen Doppelbrechung proportionale Größe.

Tabelle 28. Dispersion der magnetischen Doppelbrechung kolloidaler Lösungen (nach BJÖRNSTÄHL).

$d$  Durchmesser der Teilchen der dispersen Phase in  $m\mu$ ;  $\xi$  magnetische Feldstärke;  $c$  Konzentration;  $\lambda_0$  Wellenlänge in  $m\mu$ ;  $A$  magnetische Doppelbrechung;  $A_{546}$  magnetische Doppelbrechung bei der Wellenlänge 546  $m\mu$ .

Goldsole ( $d = 170$ ; $\xi = 19400$ )			Vanadinpentoxydsole ( $c = 3,90 \cdot 10^{-4}$ ; $\xi = 16400$ )			Schwefelsole ( $c = 6,0 \cdot 10^{-5}$ ; $d = 360$ ; $\xi = 20100$ )		
$\lambda_0$	$A$	$\frac{A}{A_{546}}$	$\lambda_0$	$A$	$\frac{A}{A_{546}}$	$\lambda_0$	$A$	$\frac{A}{A_{546}}$
490	9,9	0,46	490	146	1,35	465	-111	1,11
500	11,5	0,54	500	130	1,20	490	-103	1,03
540	21,3	1,00	523	121	1,12	523	-99	0,99
576	26,1	1,22	546	108	1,00	546	-100	1,00
600	29,1	1,36	590	91	0,84	590	-99	0,99
630	25,9	1,21	622	78	0,73	620	-97	0,97
650	19,4	0,91	650	73	0,67			
660	14,9	0,70						

d) Abhängigkeit von der Temperatur. Die Stärke der magnetischen Doppelbrechung nimmt nach BJÖRNSTÄHL bei Goldsole mit zunehmender Temperatur ab; dabei scheint das Produkt aus der Stärke der Doppelbrechung und dem Quadrate der absoluten Temperatur angenähert konstant zu sein.

<sup>1)</sup> A. W. EWELL, Phys. Rev. Bd. 17, S. 292. 1903.

Tabelle 27. Abhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung kolloidaler Goldlösungen von der Teilchengröße (nach BJÖRNSTÄHL).

$c$  Konzentration;  $\xi$  magnetische Feldstärke;  $d$  Durchmesser der Goldteilchen in  $m\mu$ ;  $A$  magnetische Doppelbrechung.

$c = 4,90 \cdot 10^{-5}$ ;  $\xi = 20000$ .

$d$	$A$
15,9	20,2
20,0	0,46
25,8	2,7
31,7	5,2
40,0	16,4
51,0	24,6
63,5	39,3
70,2	58,0
80,2	45,0
101,0	67,0
106,0	96,0

Bei Eisenoxydhydratsole tritt, wie SCHMAUSS<sup>1)</sup> zuerst fand, bei Änderung der Temperatur (bei konstant gehaltener magnetischer Feldstärke) eine Inversion des Vorzeichens der magnetischen Doppelbrechung ein; letztere besitzt nach TIERI<sup>2)</sup> (bei konstanter Feldstärke) ihren größten negativen Wert bei der Gefrier-temperatur, bleibt mit zunehmender Temperatur zunächst negativ, nimmt aber dem Betrage nach ab, verschwindet schließlich bei einer bestimmten Temperatur wird bei weiterer Temperaturzunahme positiv, erreicht endlich ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Nach GANS und ISNARDI<sup>3)</sup> ist die Doppelbrechung der Eisenoxydhydratsole bei gewöhnlicher Temperatur positiv, nimmt mit zunehmender Temperatur ab, geht durch Null hindurch, erreicht einen negativen Minimalwert und nimmt dann wieder zu. Die Inversionstemperatur wächst nach GANS und ISNARDI mit dem Altern der Lösung und mit der Feldstärke; dagegen wächst die Temperatur, bei der das Minimum der Doppelbrechung eintritt, zwar ebenfalls mit dem Altern, hängt aber nicht von der Feldstärke ab. Weiter fanden GANS und ISNARDI, daß bei den gealterten Eisenoxydhydratsolen zwar der Quotient aus der Stärke der Doppelbrechung  $\Delta$  und dem Quadrate der magnetischen Feldstärke  $\xi$  für eine bestimmte Temperatur keineswegs konstant ist [vgl. b) dieser Ziffer], daß aber, insofern man die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Temperatur zwischen den Temperaturen 0° C und 55° C angenähert als linear auffassen kann, näherungsweise

$$\frac{\Delta_t - \Delta_0}{t \cdot \xi^2}$$

konstant bleibt, wobei  $t$  die Temperatur in Celsiusgraden in dem angegebenen Intervall bedeutet.

Diese verwickelte Temperaturabhängigkeit kann, wie GANS und ISNARDI gezeigt haben, durch die optische Anisotropie der Teilchen der dispersen Phase und ihre Temperaturabhängigkeit erklärt werden.

e) Dichroismus. Der im magnetischen Felde bei kolloidalen Lösungen auftretende Dichroismus ist zuerst von MAJORANA<sup>4)</sup> bei Eisenoxydhydratsole gefunden worden. Je nach Alter und Art der Herstellung der Lösung ist die Stärke des Dichroismus verschieden. Bei stärkerer Doppelbrechung wird von den parallel und senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes schwingenden Komponenten des Lichtvektors die Komponente mit größerem Brechungsindex stärker absorbiert. Der Dichroismus kann aber, wie schon bemerkt, auch bei Eisenoxydhydratsolen mit kaum merklicher Doppelbrechung auftreten; er äußert sich dann bei einer senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes auffallenden, linear polarisierten Welle, deren Schwingungsrichtung gegen die Feldrichtung geneigt ist, in einer Drehung der Schwingungsebene<sup>5)</sup>. Bei Änderung der magnetischen Feldstärke ändert sich auch die Stärke des entstandenen

<sup>1)</sup> A. SCHMAUSS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 12, S. 190. 1903. SCHMAUSS machte zur Erklärung dieser Erscheinung die Annahme, daß die Teilchen der dispersen Phase bei tiefen Temperaturen relativ zum Dispersionsmittel diamagnetisch, bei höheren Temperaturen dagegen paramagnetisch sind. Die Unrichtigkeit dieser Vorstellung wurde durch die Beobachtungen von A. COTTON<sup>7)</sup> u. H. MOUTON [Ann. chim. phys. (8) Bd. 11, S. 145. 1907] sowie von R. GANS u. H. ISNARDI [Ann. d. Phys. (4) Bd. 52, S. 179. 1917] nachgewiesen, welche zeigen konnten, daß die Teilchen der dispersen Phase relativ zum Dispersionsmittel bei allen Temperaturen paramagnetisch sind.

<sup>2)</sup> L. TIERI, Lincei Rend. (5) Bd. 24 [1], S. 330. 1915.

<sup>3)</sup> R. GANS u. H. ISNARDI, Ann. d. Phys. (4) Bd. 52, S. 185. 1917.

<sup>4)</sup> Vgl. die Literaturangaben S. 825, Anm. 1.

<sup>5)</sup> Diese Drehung der Schwingungsebene des senkrecht zur Magnetfeldrichtung durch eine Eisenoxydhydratlösung hindurchgehenden linear polarisierten Lichtes wurde von MAJORANA als bimagnetische Drehung der Schwingungsebene bezeichnet.

Dichroismus; dieser kann unter Umständen auch beim Überschreiten einer bestimmten Feldstärke sein Vorzeichen wechseln, doch fällt der Inversionspunkt nicht mit dem Inversionspunkt der magnetischen Doppelbrechung [vgl. d) dieser Ziffer] zusammen<sup>1)</sup>.

Bei Goldsolen ist der Dichroismus von BJÖRNSTÅHL<sup>2)</sup> untersucht worden. Es hängt hier von der Größe der Teilchen der dispersen Phase ab, ob die parallel oder die senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes schwingende Komponente des Lichtvektors schwächer absorbiert wird; ersteres ist bei geringerer, letzteres bei beträchtlicherer Teilchengröße der Fall. Der Dichroismus hängt bei Goldsole von der Stärke des magnetischen Feldes ab und wächst mit zunehmender Feldstärke. Außerdem zeigt er ausgesprochene Dispersion, und zwar nimmt er bei geringer Teilchengröße im kurzwelligen Bereiche mit zunehmender Wellenlänge ab, erreicht ein Minimum, wächst dann wieder und nimmt schließlich einen maximalen Wert an; bei gewisser Teilchengröße kann diese Änderung bei einer bestimmten Wellenlänge mit Inversion verknüpft sein. Die Abhängigkeit des Dichroismus von der magnetischen Feldstärke und von der Wellenlänge des Lichtes bei Goldsolen erhellt aus Tabelle 29, in welcher  $\lambda_0$  die (auf Vakuum bezogene) Wellenlänge,  $c$  die Konzentration der Lösung, ( $g$  Gold pro Kubikzentimeter Lösung),  $d$  den Durchmesser der Teilchen der dispersen Phase,  $\mathfrak{H}$  die magnetische Feldstärke in Gauß und  $D$  ein Maß für den Dichroismus, nämlich das Verhältnis der Lichtvektorkomponenten parallel und senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes, bedeutet.

Tabelle 29. Dichroismus im magnetischen Felde bei kolloidalen Goldlösungen (nach BJÖRNSTÅHL).

Abhängigkeit von der Feldstärke ( $\lambda_0 = 705 m\mu$ ; $c = 4,9 \cdot 10^{-5}$ ; $d = 48 m\mu$ )		Abhängigkeit von der Wellenlänge ( $\mathfrak{H} = 19400$ )		
$\mathfrak{H}$	$D$	$\lambda_0$ (in $m\mu$ )	$D$	
			$d = 49 m\mu$ ( $c = 4,9 \cdot 10^{-5}$ )	$d = 140 m\mu$ ( $c = 3,9 \cdot 10^{-5}$ )
53 100	1,0029	445	1,0209	0,9964
106 100	1,00582	490	1,0146	0,9944
152 100	1,0122	540	1,0160	0,9939
178 100	1,0175	575	1,0201	—
192 100	1,0215	610	1,0230	0,9974
200 100	1,0244	685	1,0260	1,0023
208 100	1,0256	705	1,0247	1,0036
215 100	1,0286			

Bei mechanisch hergestellter Schwefelsole fand BJÖRNSTÅHL mit zunehmender Wellenlänge des hindurchgehenden Lichtes abnehmenden Dichroismus; bei p-Azoxyphenetolsole ist nur Dichroismus beobachtet worden, Doppelbrechung war nicht vorhanden.

f) Zeitliche Trägheit der magnetischen Doppelbrechung bei kolloidalen Lösungen. Die Doppelbrechungserscheinungen, welche kolloidale Lösungen im Magnetfelde zeigen, besitzen eine gewisse zeitliche Trägheit, indem sie dem Entstehen und Verschwinden des Magnetfeldes nicht momentan folgen.

Die Zeit, welche die Doppelbrechung nach Anlegen des äußeren magnetischen Feldes benötigt, um ihren vollen Wert zu erreichen (bzw. um nach Abschalten des Feldes vollständig zu verschwinden), nimmt bei Goldsolen nach den Beob-

<sup>1)</sup> A. CORRON u. H. MOUTON, Ann. chim. phys. (8) Bd. 11, S. 178. 1907.

<sup>2)</sup> Vgl. die Literaturangaben S. 826, Anm. 8.

achtungen von BJÖRNSTÅHL<sup>1)</sup> mit zunehmender Teilchengröße zu und beträgt unter Umständen mehrere Sekunden.

Bei Eisenoxydhydratsole ist diese zeitliche Trägheit beim Entstehen bzw. Verschwinden des Magnetfeldes so klein, daß die Teilchen der dispersen Phase imstande sind, einem hochfrequenten Wechselfelde (von der Frequenz ca.  $1,5 \cdot 10^6$ ) vollständig zu folgen<sup>2)</sup>. Nach den Beobachtungen von CORBINO<sup>3)</sup> nehmen die Teilchen bei Abschalten des äußeren Magnetfeldes wieder ihre normale Lage nach einer Zeit ein, die kleiner ist als  $5 \cdot 10^{-5}$  sec.

**38. Magnetische Doppelbrechung TYNDALLScher Nebel.** Gewisse TYNDALLsche Nebel (vgl. Ziff. 25) werden, in ein äußeres magnetisches Feld gebracht, doppelbrechend.

Bei mit Eisenoxydteilchen geschwängelter Luft, wie sie sich bei einem Eisenlichtbogen bildet, besitzt die durch das Magnetfeld erzeugte Doppelbrechung positive Vorzeichen<sup>4)</sup>. Die Erscheinung beruht vermutlich darauf, daß die Eisenoxydteilchen sich unter der Wirkung des äußeren magnetischen Feldes ausrichten und zu fadenförmigen Gebilden anordnen<sup>5)</sup>; man hat es also hier wie bei der in Ziff. 25 besprochenen elektrischen Doppelbrechung TYNDALLScher Nebel mit einer Art Formdoppelbrechung<sup>6)</sup> zu tun.

Ein ähnliches Verhalten wie Eisenoxydquarz zeigen in einem magnetischen Felde auch Qualme von Magnesium-, Zink-, Aluminium- und Antimonoxyd<sup>7)</sup> sowie solche von Kupferoxyd<sup>8)</sup>.

## C. Mechanische Doppelbrechung.

### a) Deformationsdoppelbrechung.

**39. Doppelbrechung durch Deformation.** a) Begriff der mechanischen Doppelbrechung und der Deformationsdoppelbrechung. Die Gesetze der Lichtausbreitung werden in einem Körper geändert, wenn derselbe einer mechanischen Deformation unterworfen wird. Ist der Körper isotrop, so kann diese Änderung bei geeigneter Deformation darin bestehen, daß der Körper in optischer Hinsicht anisotrop wird, während sie bei einem von Natur anisotropen Körper sich in einer Änderung der optischen Anisotropie auswirken kann; in diesen Fällen sprechen wir von mechanisch erzeugter Doppelbrechung oder kurz mechanischer Doppelbrechung.

Die in einem homogenen festen Körper erzeugte mechanische Doppelbrechung nennen wir im folgenden kurz Deformationsdoppelbrechung. So z. B. wird ein homogener, fester, isotroper Körper durch einseitige mechanische Deformation (Zug oder Druck) doppelbrechend wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Zug- oder Druckrichtung liegt. Bei Kristallen wird durch einseitige mechanische Deformation ebenfalls eine Änderung der optischen Eigenschaften hervorgerufen; so z. B. wird ein

<sup>1)</sup> Y. BJÖRNSTÅHL, Phil. Mag. (6) Bd. 42, S. 359. 1921.

<sup>2)</sup> L. TIERI, Lincei Rend. (5) Bd. 19 [1], S. 377. 1910; Cim. (5) Bd. 19, S. 415. 1910; Bd. 20, S. 21. 1910. Über die Berechnung der Verzögerung der Einstellung bei einem Wechselfelde vgl. O. M. CORBINO, Lincei Rend. (5) Bd. 32 [1], S. 59. 1923.

<sup>3)</sup> O. M. CORBINO, Lincei Rend. (5) Bd. 19 [1], S. 743. 1910; Cim. (5) Bd. 19, S. 375. 1910; Phys. ZS. Bd. 11, S. 756. 1910.

<sup>4)</sup> E. THOMSON, Nature Bd. 107, S. 520 u. 619. 1921; L. TIERI, ebenda Bd. 107, S. 778. 1921.

<sup>5)</sup> R. WHYTLAW-GRAY, Nature Bd. 107, S. 810. 1921.

<sup>6)</sup> Vgl. Ziff. 50.

<sup>7)</sup> R. WHYTLAW-GRAY u. J. B. SPEAKMAN, Nature Bd. 107, S. 619. 1921.

<sup>8)</sup> L. TIERI, Lincei Rend. (5) Bd. 20 [2], S. 263. 1921.

kubischer Kristall durch geeignet gerichteten Druck optisch einachsig oder auch optisch zweiachsig und ein optisch einachsiger Kristall durch Druck senkrecht zur optischen Achse optisch zweiachsig.

Diese Erscheinungen der Deformationsdoppelbrechung hat BREWSTER<sup>1)</sup> entdeckt; sie wurden von ihm mittels der Interferenzerscheinungen, welche die durch Deformation geänderten Körper nach Art der doppelbrechenden Kristalle im polarisierten Lichte zeigen, festgestellt und später von FRESNEL<sup>2)</sup> bei Glas durch eine geeignete Prismenkombination direkt nachgewiesen.

b) Phänomenologische Theorie der Deformationsdoppelbrechung. Die Erscheinungen der Deformationsdoppelbrechung sind bis jetzt theoretisch noch nicht befriedigend behandelt.

Wenn durch die Deformation eines Kristalls eine Änderung des Kristallgitters zustande kommt, so hätte man die Dynamik der Kristallgitter zum Ausgangspunkt der Darstellung zu nehmen. Eine atomistische, auf der Gitteroptik der Kristalle<sup>3)</sup> beruhende Theorie der Deformationsdoppelbrechung existiert aber noch nicht, und man ist daher bei ihrer Darstellung auf eine phänomenologische Beschreibung der beobachteten Erscheinungen angewiesen; eine solche hat für isotrope Körper als erster NEUMANN<sup>4)</sup> gegeben, die dann später von VOIGT<sup>5)</sup> auf eine an die LORENTZsche Elektronentheorie der Dispersion [vgl. Ziff. 8b)] anschließende Form gebracht wurde und von POCKELS<sup>6)</sup> eine Erweiterung erfahren hat, welche auch die Wiedergabe der bei Kristallen beobachteten Erscheinungen ermöglicht.

Bei dieser phänomenologischen Darstellung geht man zunächst von der Erfahrungstatsache aus, daß die Größe der entstandenen Doppelbrechung bzw. ihrer Änderung bei kleinen, innerhalb der Elastizitätsgrenze liegenden Deformationen letzteren proportional ist<sup>7)</sup>; weiter werden, um die Gesetze der Lichtausbreitung im deformierten Kristall zu erhalten, noch die beiden folgenden Annahmen gemacht:

1. Bekanntlich gilt für die Lichtausbreitung im Inneren eines Kristalls im undeformierten Zustande das sog. FRESNELSche Gesetz<sup>8)</sup>, welches aussagt, daß sich in einer bestimmten Wellennormalenrichtung, deren Einheitsvektor durch  $\beta$  gegeben ist (bei gegebener Wellenlänge  $\lambda_0$  des Lichtes, bezogen auf Va-

<sup>1)</sup> D. BREWSTER, Phil. Trans. 1815, S. 60; 1816, S. 156; Trans. Edinbg. Roy. Soc. Bd. 8, S. 369. 1818.

<sup>2)</sup> A. FRESNEL, Bull. des Scienc. par la Soc. philomat. 1822, S. 139; Ann. chim. phys. (2) Bd. 20, S. 376. 1822; Œuvr. compl. Bd. I, S. 713. Paris 1866. FRESNEL benutzte bei seinen Versuchen vier hintereinander aufgestellte Glasprismen, deren brechende Winkel abwechselnd entgegengesetzt gerichtet waren; wurden die gleich orientierten Prismen parallel zur Prismenkante komprimiert und wurde paralleles Licht durch die Prismenkombination geschickt, so traten infolge der durch die Deformation hervorgerufenen Doppelbrechung zwei divergente Strahlenbündel aus.

<sup>3)</sup> Über die gittertheoretische Kristalloptik vgl. die zusammenfassende Darstellung von M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter), S. 596—630. Leipzig 1923 (in Enzykl. d. math. Wissensch. Bd. V, Tl. 3), sowie das Kapitel über die theoretischen Grundlagen des Aufbaues der festen Materie in Bd. XXIV ds. Handb.

<sup>4)</sup> F. NEUMANN, Abhandlgn. d. Berl. Akad. 1841 (2), S. 1; Pogg. Ann. Bd. 54, S. 449. 1841; Ges. Werke Bd. III, S. 1. Leipzig 1912.

<sup>5)</sup> W. VOIGT, Ann. d. Phys. (4) Bd. 6, S. 459. 1901; vgl. hierzu F. POCKELS, Phys. ZS. Bd. 9, S. 314. 1900.

<sup>6)</sup> F. POCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 151. 1889.

<sup>7)</sup> Dieses Gesetz der Proportionalität zwischen Deformation und Doppelbrechung wurde bei Gläsern zuerst von W. WERTHEIM (C. R. Bd. 32, S. 289. 1851) aufgefunden, später wurde es bei diesen von S. R. SAVUR [Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 453. 1925] mit vollkommeneren Hilfsmitteln durch eingehende Messungen bestätigt. Über den Zusammenhang zwischen Deformation und Doppelbrechung bei Mischkörpern vgl. Ziff. 53a).

<sup>8)</sup> Über das FRESNELSche Gesetz vgl. Bd. XX (Kap. 1, Ziff. 9) ds. Handb.

kuum), zwei linear und senkrecht zueinander polarisierte Wellen ausbreiten, deren Brechungsindizes  $n'_0$  und  $n''_0$  durch die Wurzeln  $n_0'^2$  und  $n_0''^2$  der in  $n^2$  quadratischen Gleichung

$$\frac{\xi_x^2}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2}} + \frac{\xi_y^2}{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n^2}} + \frac{\xi_z^2}{\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n^2}} = 0$$

bestimmt sind; in dieser Gleichung bedeuten  $n_1, n_2$  und  $n_3$  die drei Hauptbrechungsindizes des undeformierten Kristalls und  $\xi_x, \xi_y, \xi_z$  die nach den optischen Symmetrieachsen  $x, y, z$  des Kristalls genommenen Komponenten des Einheitsvektors  $\xi$ . Die Annahme, die für die Lichtausbreitung im deformierten Kristall gemacht wird, besteht nun darin, daß für dieselbe ebenfalls das FRESNELSche Gesetz gelten soll, daß aber die Lage des optischen Symmetrieachsensystems, sowie die Werte der Hauptbrechungsindizes sich durch die Deformation geändert haben.

2. Um diese durch die Deformation hervorgerufene Änderung der Lage des optischen Symmetrieachsensystems und den Wert der Hauptbrechungsindizes zu erhalten, geht man von der vorhin erwähnten Erfahrungstatsache aus, daß die Deformationsdoppelbrechung der Größe der Deformation proportional ist, wofern letztere innerhalb der Elastizitätsgrenzen bleibt; dementsprechend setzt man die Unterschiede zwischen den sog. optischen Parametern des Kristalls (vgl. folgende Ziffer) im undeformierten und im (innerhalb der Elastizitätsgrenzen) homogen deformierten Zustande als homogene lineare Funktionen der sechs Verzerrungskomponenten  $u_{xx}, u_{yy}, u_{zz}, u_{yz}, u_{zx}, u_{xy}$  oder der sechs Spannungskomponenten  $P_{xx}, P_{yy}, P_{zz}, P_{yz}, P_{zx}, P_{xy}$ <sup>1)</sup> an.

Mit Rücksicht auf die folgenden Betrachtungen erinnern wir daran<sup>2)</sup>, daß zwischen den Verzerrungs- und Spannungskomponenten die Beziehungen bestehen

$$\begin{aligned} P_{xx} &= c_{11}u_{xx} + c_{12}u_{yy} + c_{13}u_{zz} + c_{14}u_{yz} + c_{15}u_{zx} + c_{16}u_{xy}, \\ P_{yy} &= c_{21}u_{xx} + c_{22}u_{yy} + c_{23}u_{zz} + c_{24}u_{yz} + c_{25}u_{zx} + c_{26}u_{xy}, \\ P_{zz} &= c_{31}u_{xx} + c_{32}u_{yy} + c_{33}u_{zz} + c_{34}u_{yz} + c_{35}u_{zx} + c_{36}u_{xy}, \\ P_{yz} &= c_{41}u_{xx} + c_{42}u_{yy} + c_{43}u_{zz} + c_{44}u_{yz} + c_{45}u_{zx} + c_{46}u_{xy}, \\ P_{zx} &= c_{51}u_{xx} + c_{52}u_{yy} + c_{53}u_{zz} + c_{54}u_{yz} + c_{55}u_{zx} + c_{56}u_{xy}, \\ P_{xy} &= c_{61}u_{xx} + c_{62}u_{yy} + c_{63}u_{zz} + c_{64}u_{yz} + c_{65}u_{zx} + c_{66}u_{xy}, \end{aligned}$$

wobei die von der Natur des Kristalls abhängenden Koeffizienten

$$c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{14}, \dots, c_{64}, c_{65}, c_{66}$$

die Elastizitätsmoduln heißen; löst man diese Gleichungen nach den Verzerrungskomponenten auf, so erhält man Beziehungen von der Form

$$\begin{aligned} u_{xx} &= s_{11}P_{xx} + s_{12}P_{yy} + s_{13}P_{zz} + s_{14}P_{yz} + s_{15}P_{zx} + s_{16}P_{xy}, \\ u_{yy} &= s_{21}P_{xx} + s_{22}P_{yy} + s_{23}P_{zz} + s_{24}P_{yz} + s_{25}P_{zx} + s_{26}P_{xy}, \\ u_{zz} &= s_{31}P_{xx} + s_{32}P_{yy} + s_{33}P_{zz} + s_{34}P_{yz} + s_{35}P_{zx} + s_{36}P_{xy}, \\ u_{yz} &= s_{41}P_{xx} + s_{42}P_{yy} + s_{43}P_{zz} + s_{44}P_{yz} + s_{45}P_{zx} + s_{46}P_{xy}, \\ u_{zx} &= s_{51}P_{xx} + s_{52}P_{yy} + s_{53}P_{zz} + s_{54}P_{yz} + s_{55}P_{zx} + s_{56}P_{xy}, \\ u_{xy} &= s_{61}P_{xx} + s_{62}P_{yy} + s_{63}P_{zz} + s_{64}P_{yz} + s_{65}P_{zx} + s_{66}P_{xy}, \end{aligned}$$

deren Koeffizienten als Elastizitätskoeffizienten bezeichnet werden. Da

$$c_{hl} = c_{lh} \quad \text{und} \quad s_{hl} = s_{lh} \quad (h, l = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

<sup>1)</sup> Über diese Begriffe vgl. den Abschnitt über mathematische Elastizitätstheorie in Bd. VI ds. Handb.

<sup>2)</sup> Vgl. hierüber das Kapitel über Elastizitätstheorie anisotroper Körper in Bd. VI ds. Handb.

ist, so existieren im allgemeinsten Falle 21 Elastizitätsmoduln und 21 Elastizitätskoeffizienten; diese Zahl reduziert sich noch auf eine geringere, wenn der betreffende Kristall Symmetrieelemente besitzt.

**40. Elastooptische und piezooptische Konstanten.** a) Einführung der optischen Parameter  $n_{hl}$ . Bei den weiteren Betrachtungen gehen wir vom Indexellipsoid des Kristalls aus<sup>1)</sup>, dessen Gleichung im undeformierten Zustande des Kristalls, bezogen auf dessen optische Symmetrieachsen  $x, y, z$

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} - 1 = 0$$

lautet, wobei  $n_1, n_2$  und  $n_3$  wieder die drei Hauptbrechungsindizes des Kristalls im undeformierten Zustande sind; führen wir nun ein zweites beliebiges raumfestes, rechtwinkliges Rechtssystem  $x', y', z'$  ein, dessen Richtungskosinus gegen das optische Symmetrieachsensystem  $xyz$  durch das Schema

$$\begin{array}{c|ccc} & x' & y' & z' \\ \hline x & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ y & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ z & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{array}$$

gegeben sind, so nimmt die auf das System  $x'y'z'$  transformierte Gleichung des Indexellipsoides die Form an

$$\frac{x'^2}{n_{11}^2} + \frac{y'^2}{n_{22}^2} + \frac{z'^2}{n_{33}^2} + 2\left(\frac{y'z'}{n_{23}^2} + \frac{z'x'}{n_{31}^2} + \frac{x'y'}{n_{12}^2}\right) - 1 = 0.$$

Die in dieser Gleichung auftretenden sechs Größen  $n_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, 3$ ) nennen wir die optischen Parameter des undeformierten Kristalls. Sind die Hauptbrechungsindizes  $n_1, n_2, n_3$  und die Richtungskosinus  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \gamma_3$  gegeben, so bestimmen sich die optischen Parameter durch die Gleichungen

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{n_{11}^2} = \frac{\alpha_1^2}{n_1^2} + \frac{\beta_1^2}{n_2^2} + \frac{\gamma_1^2}{n_3^2}, \quad \frac{1}{n_{22}^2} = \frac{\alpha_2^2}{n_1^2} + \frac{\beta_2^2}{n_2^2} + \frac{\gamma_2^2}{n_3^2}, \quad \frac{1}{n_{33}^2} = \frac{\alpha_3^2}{n_1^2} + \frac{\beta_3^2}{n_2^2} + \frac{\gamma_3^2}{n_3^2}, \\ \frac{1}{n_{23}^2} = \frac{\alpha_2\alpha_3}{n_1^2} + \frac{\beta_2\beta_3}{n_2^2} + \frac{\gamma_2\gamma_3}{n_3^2}, \quad \frac{1}{n_{31}^2} = \frac{\alpha_3\alpha_1}{n_1^2} + \frac{\beta_3\beta_1}{n_2^2} + \frac{\gamma_3\gamma_1}{n_3^2}, \\ \frac{1}{n_{12}^2} = \frac{\alpha_1\alpha_2}{n_1^2} + \frac{\beta_1\beta_2}{n_2^2} + \frac{\gamma_1\gamma_2}{n_3^2}. \end{array} \right\} \quad (91)$$

Kennt man dagegen die auf ein gegebenes, festes Koordinatensystem  $x'y'z'$  bezogenen optischen Parameter  $n_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, 3$ ), so kann man auch umgekehrt die Richtungskosinus des optischen Symmetrieachsensystems  $x, y, z$  in bezug auf das System  $x', y', z'$ , sowie die Hauptbrechungsindizes  $n_1, n_2, n_3$  durch die optischen Parameter ausdrücken. Mit Hilfe der Orthogonalitätsbedingungen

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 1 = 0, \\ \beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 - 1 = 0, \\ \gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 - 1 = 0, \end{array} \right\} \quad (92)$$

und

$$\left. \begin{array}{l} \beta_1\gamma_1 + \beta_2\gamma_2 + \beta_3\gamma_3 = 0, \\ \gamma_1\alpha_1 + \gamma_2\alpha_2 + \gamma_3\alpha_3 = 0, \\ \alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3 = 0 \end{array} \right\} \quad (93)$$

<sup>1)</sup> Vgl. die analogen Betrachtungen bei der phänomenologischen Darstellung des elektrooptischen Kerreffektes bei Kristallen in Ziff. 21.

folgen nämlich aus (91) die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{n_{11}^2} \beta_1 \gamma_1 + \frac{1}{n_{22}^2} \beta_2 \gamma_2 + \frac{1}{n_{33}^2} \beta_3 \gamma_3 + \frac{1}{n_{23}^2} (\beta_2 \gamma_3 + \beta_3 \gamma_2) + \frac{1}{n_{31}^2} (\beta_3 \gamma_1 + \beta_1 \gamma_3) + \frac{1}{n_{12}^2} (\beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1) &= 0, \\ \frac{1}{n_{11}^2} \gamma_1 \alpha_1 + \frac{1}{n_{22}^2} \gamma_2 \alpha_2 + \frac{1}{n_{33}^2} \gamma_3 \alpha_3 + \frac{1}{n_{23}^2} (\gamma_2 \alpha_3 + \gamma_3 \alpha_2) + \frac{1}{n_{31}^2} (\gamma_3 \alpha_1 + \gamma_1 \alpha_3) + \frac{1}{n_{12}^2} (\gamma_1 \alpha_2 + \gamma_2 \alpha_1) &= 0, \\ \frac{1}{n_{11}^2} \alpha_1 \beta_1 + \frac{1}{n_{22}^2} \alpha_2 \beta_2 + \frac{1}{n_{33}^2} \alpha_3 \beta_3 + \frac{1}{n_{23}^2} (\alpha_2 \beta_3 + \alpha_3 \beta_2) + \frac{1}{n_{31}^2} (\alpha_3 \beta_1 + \alpha_1 \beta_3) + \frac{1}{n_{12}^2} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1) &= 0, \end{aligned} \right\} (9)$$

die zusammen mit den Gleichungen (92) und (93) ausreichen, um  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \gamma_3$  zu berechnen. Die Bestimmungsgleichungen für die Hauptbrechungsindizes  $n_1, n_2, n_3$  erhält man, indem man die Gleichungen (91) der Reihe nach mit den Faktorensystemen

$$\begin{aligned} \alpha_1^2, \alpha_2^2, \alpha_3^2, & 2\alpha_2\alpha_3, 2\alpha_3\alpha_1, 2\alpha_1\alpha_2, \\ \beta_1^2, \beta_2^2, \beta_3^2, & 2\beta_2\beta_3, 2\beta_3\beta_1, 2\beta_1\beta_2, \\ \gamma_1^2, \gamma_2^2, \gamma_3^2, & 2\gamma_2\gamma_3, 2\gamma_3\gamma_1, 2\gamma_1\gamma_2 \end{aligned}$$

zusammenfaßt; man erhält so die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{n_1^2} &= \frac{\alpha_1^2}{n_{11}^2} + \frac{\alpha_2^2}{n_{22}^2} + \frac{\alpha_3^2}{n_{33}^2} + 2\frac{\alpha_2\alpha_3}{n_{23}^2} + 2\frac{\alpha_3\alpha_1}{n_{31}^2} + 2\frac{\alpha_1\alpha_2}{n_{12}^2}, \\ \frac{1}{n_2^2} &= \frac{\beta_1^2}{n_{11}^2} + \frac{\beta_2^2}{n_{22}^2} + \frac{\beta_3^2}{n_{33}^2} + 2\frac{\beta_2\beta_3}{n_{23}^2} + 2\frac{\beta_3\beta_1}{n_{31}^2} + 2\frac{\beta_1\beta_2}{n_{12}^2}, \\ \frac{1}{n_3^2} &= \frac{\gamma_1^2}{n_{11}^2} + \frac{\gamma_2^2}{n_{22}^2} + \frac{\gamma_3^2}{n_{33}^2} + 2\frac{\gamma_2\gamma_3}{n_{23}^2} + 2\frac{\gamma_3\gamma_1}{n_{31}^2} + 2\frac{\gamma_1\gamma_2}{n_{12}^2}. \end{aligned} \right\} (95)$$

Die auf ein bestimmtes Koordinatensystem  $x', y', z'$  bezogenen optischen Parameter eines Kristalls hängen, ebenso wie die Hauptbrechungsindizes, von der Natur des Kristalls, seiner Temperatur und der (auf Vakuum bezogenen) Wellenlänge  $\lambda_0$  des Lichtes ab.

b) Definition der elastooptischen und der piezooptischen Konstanten. Wir haben jetzt die Änderungen, welche die auf ein bestimmtes, raumfestes Koordinatensystem  $x' y' z'$  bezogenen optischen Parameter infolge einer Deformation erfahren, durch die Verzerrungs- bzw. durch die Spannungskomponenten auszudrücken.

Bezeichnen wir die den optischen Parametern  $n_{hl}$  entsprechenden Größen im deformierten Zustande mit  $\nu_{hl}$ , so erhalten wir nach den phänomenologischen Annahmen der Ziff. 39 b die Ansätze<sup>1)</sup>.

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\nu_{11}^2} - \frac{1}{n_{11}^2} &= \rho_{11} u_{x'x'} + \rho_{12} u_{y'y'} + \rho_{13} u_{z'z'} + \rho_{14} u_{y'z'} + \rho_{15} u_{z'x'} + \rho_{16} u_{x'y'}, \\ \frac{1}{\nu_{22}^2} - \frac{1}{n_{22}^2} &= \rho_{21} u_{x'x'} + \rho_{22} u_{y'y'} + \rho_{23} u_{z'z'} + \rho_{24} u_{y'z'} + \rho_{25} u_{z'x'} + \rho_{26} u_{x'y'}, \\ \frac{1}{\nu_{33}^2} - \frac{1}{n_{33}^2} &= \rho_{31} u_{x'x'} + \rho_{32} u_{y'y'} + \rho_{33} u_{z'z'} + \rho_{34} u_{y'z'} + \rho_{35} u_{z'x'} + \rho_{36} u_{x'y'}, \\ \frac{1}{\nu_{23}^2} - \frac{1}{n_{23}^2} &= \rho_{41} u_{x'x'} + \rho_{42} u_{y'y'} + \rho_{43} u_{z'z'} + \rho_{44} u_{y'z'} + \rho_{45} u_{z'x'} + \rho_{46} u_{x'y'}, \\ \frac{1}{\nu_{31}^2} - \frac{1}{n_{31}^2} &= \rho_{51} u_{x'x'} + \rho_{52} u_{y'y'} + \rho_{53} u_{z'z'} + \rho_{54} u_{y'z'} + \rho_{55} u_{z'x'} + \rho_{56} u_{x'y'}, \\ \frac{1}{\nu_{12}^2} - \frac{1}{n_{12}^2} &= \rho_{61} u_{x'x'} + \rho_{62} u_{y'y'} + \rho_{63} u_{z'z'} + \rho_{64} u_{y'z'} + \rho_{65} u_{z'x'} + \rho_{66} u_{x'y'}; \end{aligned} \right\} (96)$$

<sup>1)</sup> F. POCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 152. 1889.



führt man dagegen die Spannungskomponenten ein, so erhält man nach Ziff. 39 b ein analoges Gleichungssystem von der Form

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_{11}^2} &= -(q_{11} P_{x'x'} + q_{12} P_{y'y'} + q_{13} P_{z'z'} + q_{14} P_{y'z'} + q_{15} P_{z'x'} + q_{16} P_{x'y'}), \\ \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_{22}^2} &= -(q_{21} P_{x'x'} + q_{22} P_{y'y'} + q_{23} P_{z'z'} + q_{24} P_{y'z'} + q_{25} P_{z'x'} + q_{26} P_{x'y'}), \\ \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_{33}^2} &= -(q_{31} P_{x'x'} + q_{32} P_{y'y'} + q_{33} P_{z'z'} + q_{34} P_{y'z'} + q_{35} P_{z'x'} + q_{36} P_{x'y'}), \\ \frac{1}{v_{23}^2} - \frac{1}{n_{23}^2} &= -(q_{41} P_{x'x'} + q_{42} P_{y'y'} + q_{43} P_{z'z'} + q_{44} P_{y'z'} + q_{45} P_{z'x'} + q_{46} P_{x'y'}), \\ \frac{1}{v_{31}^2} - \frac{1}{n_{31}^2} &= -(q_{51} P_{x'x'} + q_{52} P_{y'y'} + q_{53} P_{z'z'} + q_{54} P_{y'z'} + q_{55} P_{z'x'} + q_{56} P_{x'y'}), \\ \frac{1}{v_{12}^2} - \frac{1}{n_{12}^2} &= -(q_{61} P_{x'x'} + q_{62} P_{y'y'} + q_{63} P_{z'z'} + q_{64} P_{y'z'} + q_{65} P_{z'x'} + q_{66} P_{x'y'}). \end{aligned} \right\} (97)$$

In diesen Gleichungen bedeuten  $u_{x'x'}$ ,  $u_{y'y'}$ ,  $u_{z'z'}$ ,  $u_{y'z'}$ ,  $u_{z'x'}$ ,  $u_{x'y'}$  offenbar die Verzerrungskomponenten und  $P_{x'x'}$ ,  $P_{y'y'}$ ,  $P_{z'z'}$ ,  $P_{y'z'}$ ,  $P_{z'x'}$ ,  $P_{x'y'}$  die Spannungskomponenten des Kristalls, bezogen auf das beliebige, raumfeste Koordinatensystem  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ .

Die in den Gleichungen (96) auftretenden Konstanten  $p_{h,l}$  ( $h, l = 1, 2, 3, \dots, 6$ ) heißen die elastooptischen Konstanten, die in den Gleichungen (97) vorkommenden Konstanten  $q_{h,l}$  ( $h, l = 1, 2, 3, \dots, 6$ ) die piezooptischen Konstanten des Kristalls; beide Konstantengruppen hängen von der Natur des Kristalls und seiner Temperatur ab und besitzen Dispersion, d. h. sie ändern sich mit der Wellenlänge des Lichtes<sup>1)</sup>.

Berücksichtigen wir den Zusammenhang, der nach Ziff. 39 b zwischen den Spannungskomponenten als Funktion der Verzerrungskomponenten einerseits und den Verzerrungskomponenten als Funktion der Spannungskomponenten andererseits besteht, so erhalten wir die Beziehungen

$$p_{hl} = \sum_{j=1}^6 q_{hj} c_{lj}, \quad q_{hl} = \sum_{j=1}^6 p_{hj} s_{lj}; \quad (h, l = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (98)$$

in welchen die Größen  $c$  wieder die Elastizitätsmoduln und die Größen  $s$  die Elastizitätskoeffizienten<sup>2)</sup> bedeuten. Das erste Gleichungssystem ermöglicht, die elastooptischen Konstanten zu berechnen, wenn die piezooptischen Konstanten und die Elastizitätsmoduln gegeben sind; das zweite Gleichungssystem dient zur Bestimmung der piezooptischen Konstanten bei gegebenen elastooptischen Konstanten und Elastizitätskoeffizienten.

**41. Bestimmung der Hauptbrechungsindizes und der Lage des optischen Symmetrieachsensystems des deformierten Kristalls.** Unsere nächste Aufgabe ist, die Änderungen zu ermitteln, welche die Hauptbrechungsindizes und die Lage des optischen Symmetrieachsensystems des Kristalls durch die Deformation erfahren. a) Bestimmung der Hauptbrechungsindizes des deformierten Kristalls. Wir setzen monochromatisches Licht bestimmter Wellenlänge (bezogen auf Vakuum) voraus und lassen bei dieser Wellenlänge das beliebige raumfeste Koordinatensystem  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  im undeformierten Zustande

<sup>1)</sup> Vgl. Ziff. 43 b und 46.

<sup>2)</sup> Die Art, in der wir hier die Bezeichnungen Elastizitätsmodul und Elastizitätskoeffizient gebrauchen, ist die in der Elastizitätstheorie allgemein übliche (vgl. hierzu den Abschnitt über Elastizitätstheorie anisotroper Körper in Bd. VI ds. Handb.). W. VOIGT (Wied. Ann. Bd. 41, S. 715. 1890; Göttinger Nachr. 1900, S. 139; Lehrbuch der Kristallphysik, S. 563. Leipzig 1910) gebrauchte die Bezeichnungen allerdings gerade im umgekehrten Sinne.

des Kristalls mit dessen optischem Symmetrieachsensystem  $x\gamma z$  zusammenfallen; bei dieser speziellen Annahme ergibt sich aus den Gleichungen (91)

$$\frac{1}{n_{23}^2} = \frac{1}{n_{31}^2} = \frac{1}{n_{12}^2} = 0, \quad n_{11} = n_1, \quad n_{22} = n_2, \quad n_{33} = n_3.$$

Führt man diese Beziehungen in das Gleichungssystem (96) ein, so sieht man, daß jetzt die Größen

$$\frac{1}{\nu_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2}, \quad \frac{1}{\nu_{22}^2} - \frac{1}{n_2^2}, \quad \frac{1}{\nu_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2}, \quad \frac{1}{\nu_{23}^2}, \quad \frac{1}{\nu_{31}^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\nu_{12}^2}$$

von derselben Größenordnung werden wie die Deformationen und somit klein im Vergleich zu  $\frac{1}{\nu_{11}^2}$ ,  $\frac{1}{\nu_{22}^2}$  und  $\frac{1}{\nu_{33}^2}$ ; bei optisch zweiachsigen Kristallen mit nicht zu kleiner Doppelbrechung sind sie außerdem klein im Vergleich zu den Differenzen

$$\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}, \quad \frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_1^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}$$

und somit auch klein im Vergleich zu den Differenzen

$$\frac{1}{\nu_{22}^2} - \frac{1}{\nu_{33}^2}, \quad \frac{1}{\nu_{33}^2} - \frac{1}{\nu_{11}^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\nu_{11}^2} - \frac{1}{\nu_{22}^2}.$$

Zur Berechnung der Richtungskosinus  $\alpha_1, \beta_1 \dots \gamma_3$  dienen die Gleichungen (94); hierbei ist zu beachten, daß  $\alpha_1, \beta_2$  und  $\gamma_3$  von 1 nur wenig verschieden und die übrigen Richtungskosinus sehr klein sind, so daß mit Rücksicht auf die Gleichungen (93)

$$\beta_3 = -\gamma_2, \quad \gamma_1 = -\alpha_3, \quad \alpha_2 = -\beta_1$$

geschrieben werden kann. Setzt man weiter näherungsweise

$$\frac{1}{n_{32}^2} - \frac{1}{n_{33}^2} = \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}, \quad \frac{1}{n_{33}^2} - \frac{1}{n_{11}^2} = \frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_1^2}, \quad \frac{1}{n_{11}^2} - \frac{1}{n_{22}^2} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2},$$

so erhält man aus (93) bei Vernachlässigung kleiner Größen zweiter Ordnung<sup>1)</sup>

$$\alpha_1 = \beta_2 = \gamma_3 = 1,$$

$$\beta_3 = -\gamma_2 = \frac{\frac{1}{\nu_{23}^2}}{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}}, \quad \gamma_1 = -\alpha_3 = \frac{\frac{1}{\nu_{31}^2}}{\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_1^2}}, \quad \alpha_2 = -\beta_1 = \frac{\frac{1}{\nu_{12}^2}}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}}. \quad (99)$$

Sind die Richtungskosinus  $\alpha_1, \beta_2, \dots \gamma_3$  in dieser Weise bestimmt, so ergeben sich die Bestimmungsgleichungen für die Hauptbrechungsindizes  $\nu_1, \nu_2$  und  $\nu_3$  des deformierten Kristalls analog dem System (95) zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{\nu_1^2} &= \frac{\alpha_1^2}{\nu_{11}^2} + \frac{\alpha_2^2}{\nu_{22}^2} + \frac{\alpha_3^2}{\nu_{33}^2} + 2 \frac{\alpha_2 \alpha_3}{\nu_{23}^2} + 2 \frac{\alpha_3 \alpha_1}{\nu_{31}^2} + 2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\nu_{12}^2}, \\ \frac{1}{\nu_2^2} &= \frac{\beta_1^2}{\nu_{11}^2} + \frac{\beta_2^2}{\nu_{22}^2} + \frac{\beta_3^2}{\nu_{33}^2} + 2 \frac{\beta_2 \beta_3}{\nu_{23}^2} + 2 \frac{\beta_3 \beta_1}{\nu_{31}^2} + 2 \frac{\beta_1 \beta_2}{\nu_{12}^2}, \\ \frac{1}{\nu_3^2} &= \frac{\gamma_1^2}{\nu_{11}^2} + \frac{\gamma_2^2}{\nu_{22}^2} + \frac{\gamma_3^2}{\nu_{33}^2} + 2 \frac{\gamma_2 \gamma_3}{\nu_{23}^2} + 2 \frac{\gamma_3 \gamma_1}{\nu_{31}^2} + 2 \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\nu_{12}^2}. \end{aligned}$$

b) Bestimmung der Lage des optischen Symmetrieachsensystems im deformierten Kristall. Durch die Deformation erfährt das optische Symmetrieachsensystem  $x, y, z$  des Kristalls eine Drehung, und zwar erhält man<sup>2)</sup> zunächst für die kleinen Winkel  $\varphi_x$  bzw.  $\varphi_y$  bzw.  $\varphi_z$ , um welchen es infolge der Deformation um die positive  $x$ -Achse bzw. um die positive  $y$ -Achse bzw. um

<sup>1)</sup> F. POCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 156. 1889.

<sup>2)</sup> Vgl. die vorhergehende Anmerkung.

die positive  $z$ -Achse im positiven Sinne gedreht wurde, durch eine einfache Rechnung mit demselben Annäherungsgrade wie unter a) die Beziehungen

$$\operatorname{tg} 2\varphi_x = \frac{\frac{2}{v_{23}^2}}{\frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{v_{33}^2}}, \quad \operatorname{tg} 2\varphi_y = \frac{\frac{2}{v_{31}^2}}{\frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{v_{11}^2}}, \quad \operatorname{tg} 2\varphi_z = \frac{\frac{2}{v_{12}^2}}{\frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{v_{22}^2}}, \quad (100)$$

wobei für die Nenner in erster Annäherung auch wieder

$$\frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{v_{33}^2} = \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}, \quad \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{v_{11}^2} = \frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_1^2}, \quad \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{v_{22}^2} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}$$

geschrieben werden kann.

Durch Zusammensetzung der drei Einzeldrehungen (100) erhält man die Gesamtdrehung, welche das optische Symmetrieachsensystem  $xyz$  des Kristalls durch die Deformation erfährt. Bei optisch zweiachsigen Kristallen sind die Winkel  $\varphi_x$ ,  $\varphi_y$  und  $\varphi_z$  sämtlich klein von der ersten Ordnung; es ist daher gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Einzeldrehungen hintereinander ausgeführt werden. Bei optisch einachsigen Kristallen dagegen sind, falls die  $z$ -Achse in die Richtung der optischen Achse gelegt wird, nur  $\varphi_x$  und  $\varphi_y$  klein von der ersten Ordnung.  $\varphi_z$  ist dagegen im allgemeinen endlich, da in der letzten Formel von (99) der Nenner bei Berücksichtigung von kleinen Größen zweiter Ordnung (wegen  $\frac{1}{n_1^2} = \frac{1}{n_2^2}$ ) eine homogene Funktion der Verzerrungskomponenten und somit von derselben Größenordnung wie der Zähler ist. Die Reihenfolge, in welcher die Einzeldrehungen aufeinanderfolgen, ist infolgedessen bei optisch einachsigen Kristallen nicht gleichgültig, sondern es muß vielmehr die Drehung um die optische Achse zuerst ausgeführt werden.

Wir bemerken noch, daß die Formeln (99) streng ohne Vernachlässigung kleiner Glieder zweiter Ordnung gelten, wenn z. B. bei der Deformation die  $x$ -Achse optische Symmetrieachse bleibt, da in diesem Falle von den drei Größen  $\frac{1}{v_{23}^2}$ ,  $\frac{1}{v_{31}^2}$  und  $\frac{1}{v_{12}^2}$  nur  $\frac{1}{v_{23}^2}$  von Null verschieden ist; Entsprechendes gilt für die  $y$ -Achse und für die  $z$ -Achse.

**42. Spezialisierung der elastooptischen und der piezooptischen Konstanten für die einzelnen Kristallklassen.** Aus den Gleichungen (94) und (95) ersieht man, daß im allgemeinsten Falle ein Kristall 36 elastooptische und 36 piezooptische Konstanten besitzt; diese Gesamtzahl reduziert sich aber auf eine geringere, wenn der betreffende Kristall Symmetrieelemente besitzt. Die Reduktion erhält man, indem man die durch die betreffenden Symmetrieelemente bedingten möglichen Deckoperationen ausführt und die Bedingungen aufsucht, welchen die elastooptischen Konstanten  $p_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) und die piezooptischen Konstanten  $q_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) genügen müssen, damit sich die durch die Gleichungen (96) oder (97) gegebenen Ausdrücke für die Größen

$$\frac{1}{v_{hl}^2} - \frac{1}{n_{hl}^2} \quad (h, l = 1, 2, 3)$$

bei einer Deckoperation nicht ändern; da sowohl das elastische als auch das optische Verhalten eines Kristalls stets ein Symmetriezentrum besitzt, so hat man bei der Aufsuchung jener Bedingung formal so zu verfahren, als ob der betreffende Kristall ein Inversionszentrum besäße, auch wenn ihm nach seinem kristallographischen Verhalten ein solches in Wirklichkeit nicht zukommt.

Die in dieser Weise geführte Durchrechnung zeigt<sup>1)</sup>, daß die Kristallklassen

<sup>1)</sup> F. POCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 158. 1889; Lehrbuch der Kristallogoptik, S. 469 bis 474. Leipzig 1906.

sich in piezo- und elastooptischer Hinsicht in 9 Gruppen zusammenfassen lassen, die wir im folgenden aufführen; eine 0 in dem Schema der Konstanten bedeutet, daß die betreffende piezo- bzw. elastooptische Konstante identisch verschwindet.

1. Gruppe. (Trikline Hemiedrie, trikline Holoedrie.) (Je 36 elasto-optische und piezooptische Konstanten.)

$p_{11}$	$p_{12}$	$p_{13}$	$p_{14}$	$p_{15}$	$p_{16}$	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{13}$	$q_{14}$	$q_{15}$	$q_{16}$
$p_{21}$	$p_{22}$	$p_{23}$	$p_{24}$	$p_{25}$	$p_{26}$	$q_{21}$	$q_{22}$	$q_{23}$	$q_{24}$	$q_{25}$	$q_{26}$
$p_{31}$	$p_{32}$	$p_{33}$	$p_{34}$	$p_{35}$	$p_{36}$	$q_{31}$	$q_{32}$	$q_{33}$	$q_{34}$	$q_{35}$	$q_{36}$
$p_{41}$	$p_{42}$	$p_{43}$	$p_{44}$	$p_{45}$	$p_{46}$	$q_{41}$	$q_{42}$	$q_{43}$	$q_{44}$	$q_{45}$	$q_{46}$
$p_{51}$	$p_{52}$	$p_{53}$	$p_{54}$	$p_{55}$	$p_{56}$	$q_{51}$	$q_{52}$	$q_{53}$	$q_{54}$	$q_{55}$	$q_{56}$
$p_{61}$	$p_{62}$	$p_{63}$	$p_{64}$	$p_{65}$	$p_{66}$	$q_{61}$	$q_{62}$	$q_{63}$	$q_{64}$	$q_{65}$	$q_{66}$

2. Gruppe. (Monokline Hemimorphie, monokline Hemiedrie, monokline Holoedrie.) (Je 20 elastooptische und piezooptische Konstanten.)

$p_{11}$	$p_{12}$	$p_{13}$	0	0	$p_{16}$	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{13}$	0	0	$q_{16}$
$p_{21}$	$p_{22}$	$p_{23}$	0	0	$p_{26}$	$q_{21}$	$q_{22}$	$q_{23}$	0	0	$q_{26}$
$p_{31}$	$p_{32}$	$p_{33}$	0	0	$p_{36}$	$q_{31}$	$q_{32}$	$q_{33}$	0	0	$q_{36}$
0	0	0	$p_{44}$	$p_{45}$	0	0	0	0	$q_{44}$	$q_{45}$	0
0	0	0	$p_{54}$	$p_{55}$	0	0	0	0	$q_{54}$	$q_{55}$	0
$p_{61}$	$p_{62}$	$p_{63}$	0	0	$p_{66}$	$q_{61}$	$q_{62}$	$q_{63}$	0	0	$q_{66}$

3. Gruppe. (Rhombische Hemimorphie, rhombische Hemiedrie, rhombische Holoedrie.) (Je 12 elastooptische und piezooptische Konstanten.)

$p_{11}$	$p_{12}$	$p_{13}$	0	0	0	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{13}$	0	0	0
$p_{21}$	$p_{22}$	$p_{23}$	0	0	0	$q_{21}$	$q_{22}$	$q_{23}$	0	0	0
$p_{31}$	$p_{32}$	$p_{33}$	0	0	0	$q_{31}$	$q_{32}$	$q_{33}$	0	0	0
0	0	0	$p_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$	0	0
0	0	0	0	$p_{55}$	0	0	0	0	0	$q_{55}$	0
0	0	0	0	0	$p_{66}$	0	0	0	0	0	$q_{66}$

(101)

4. Gruppe. (Trigonale Tetartoedrie, trigonale Paramorphie.) (Je 11 elastooptische und piezooptische Konstanten.)

$p_{11}$	$p_{12}$	$p_{13}$	$p_{14}$	$-p_{25}$	0	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{13}$	$q_{14}$	$-q_{25}$	0
$p_{12}$	$p_{11}$	$p_{13}$	$-p_{14}$	$p_{25}$	0	$q_{12}$	$q_{11}$	$q_{13}$	$-q_{14}$	$q_{25}$	0
$p_{31}$	$p_{31}$	$p_{33}$	0	0	0	$q_{31}$	$q_{31}$	$q_{33}$	0	0	0
$p_{41}$	$-p_{41}$	0	$p_{44}$	$p_{45}$	$p_{52}$	$q_{41}$	$-q_{41}$	0	$q_{44}$	$q_{45}$	$2q_{52}$
$-p_{52}$	$p_{52}$	0	$-p_{45}$	$p_{44}$	$p_{41}$	$-q_{52}$	$q_{52}$	0	$-q_{45}$	$q_{44}$	$2q_{41}$
0	0	0	$p_{25}$	$p_{14}$	$\frac{p_{11}-p_{12}}{2}$	0	0	0	$q_{25}$	$q_{14}$	$(q_{11}-q_{12})$

5. Gruppe. (Trigonale Hemimorphie, trigonale Enantiomorphie, trigonale Holoedrie.) (Je 8 elastooptische und piezooptische Konstanten.)

$p_{11}$	$p_{12}$	$p_{13}$	$p_{14}$	0	0	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{13}$	$q_{14}$	0	0
$p_{12}$	$p_{11}$	$p_{13}$	$-p_{14}$	0	0	$q_{12}$	$q_{11}$	$q_{13}$	$-q_{14}$	0	0
$p_{31}$	$p_{31}$	$p_{33}$	0	0	0	$q_{31}$	$q_{31}$	$q_{33}$	0	0	0
$p_{41}$	$-p_{41}$	0	$p_{44}$	0	0	$q_{41}$	$-q_{41}$	0	$q_{44}$	0	0
0	0	0	0	$p_{44}$	$p_{41}$	0	0	0	0	$q_{44}$	$2q_{41}$
0	0	0	0	$p_{14}$	$\frac{p_{11}-p_{12}}{2}$	0	0	0	0	$q_{14}$	$(q_{11}-q_{12})$

(102)

6. Gruppe. (Tetragonale Tetartoedrie I. Art, tetragonale Tetartoedrie II. Art, tetragonale Paramorphie.) (Je 9 elastooptische und piezooptische Konstanten.)

$\rho_{11}$	$\rho_{12}$	$\rho_{13}$	0	0	$\rho_{16}$	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{13}$	0	0	$q_{16}$
$\rho_{12}$	$\rho_{11}$	$\rho_{13}$	0	0	$-\rho_{15}$	$q_{12}$	$q_{11}$	$q_{13}$	0	0	$-q_{16}$
$\rho_{31}$	$\rho_{31}$	$\rho_{33}$	0	0	0	$q_{31}$	$q_{31}$	$q_{33}$	0	0	0
0	0	0	$\rho_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$	0	0
0	0	0	0	$\rho_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$	0
$\rho_{61}$	$-\rho_{61}$	0	0	0	$\rho_{66}$	$q_{61}$	$-q_{61}$	0	0	0	$q_{66}$

7. Gruppe. (Tetragonale Hemimorphie, tetragonale Hemiedrie II. Art, tetragonale Enantiomorphie, tetragonale Holoedrie.) (Je 7 elastooptische und piezooptische Konstanten.)

$\rho_{11}$	$\rho_{12}$	$\rho_{13}$	0	0	0	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{13}$	0	0	0
$\rho_{12}$	$\rho_{11}$	$\rho_{13}$	0	0	0	$q_{12}$	$q_{11}$	$q_{13}$	0	0	0
$\rho_{31}$	$\rho_{31}$	$\rho_{33}$	0	0	0	$q_{31}$	$q_{31}$	$q_{33}$	0	0	0
0	0	0	$\rho_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$	0	0
0	0	0	0	$\rho_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$	0
0	0	0	0	0	$\rho_{66}$	0	0	0	0	0	$q_{66}$

8. Gruppe. (Sämtliche Klassen des hexagonalen Systems.) (Je 6 elastooptische und piezooptische Konstanten.)

$\rho_{11}$	$\rho_{12}$	$\rho_{13}$	0	0	0	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{13}$	0	0	0
$\rho_{12}$	$\rho_{11}$	$\rho_{13}$	0	0	0	$q_{12}$	$q_{11}$	$q_{13}$	0	0	0
$\rho_{31}$	$\rho_{31}$	$\rho_{33}$	0	0	0	$q_{31}$	$q_{31}$	$q_{33}$	0	0	0
0	0	0	$\rho_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$	0	0
0	0	0	0	$\rho_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$	0
0	0	0	0	0	$\frac{\rho_{11}-\rho_{12}}{2}$	0	0	0	0	0	$(q_{11}-q_{12})$

(103)

9. Gruppe. (Sämtliche Klassen des kubischen Systems.) (Je 3 elastooptische und piezooptische Konstanten.)

$\rho_{11}$	$\rho_{12}$	$\rho_{12}$	0	0	0	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{12}$	0	0	0
$\rho_{12}$	$\rho_{11}$	$\rho_{12}$	0	0	0	$q_{12}$	$q_{11}$	$q_{12}$	0	0	0
$\rho_{12}$	$\rho_{12}$	$\rho_{11}$	0	0	0	$q_{12}$	$q_{12}$	$q_{11}$	0	0	0
0	0	0	$\rho_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$	0	0
0	0	0	0	$\rho_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$	0
0	0	0	0	0	$\rho_{44}$	0	0	0	0	0	$q_{44}$

(104)

**43. Beobachtungen über die elastooptischen und piezooptischen Konstanten von Kristallen.** Wir gehen jetzt zu einer Besprechung der bis jetzt vorliegenden, allerdings nur sehr spärlichen Beobachtungen über die elastooptischen und piezooptischen Konstanten von Kristallen über.

a) Prinzip der Meßmethode. Die Messung der elastooptischen und piezooptischen Konstanten erfolgt im Prinzip in der Weise, daß man aus dem betreffenden Kristall ein rechtwinkliges Parallelepipod von bekannter kristallographischer Orientierung schneidet, dieses in Richtung einer Längskante einem

einseitigen Druck unterwirft und die Änderung des Polarisationszustandes ermittelt, welche (bei Beleuchtung mit monochromatischem Lichte) die im Innern des Kristalls in einer bestimmten Wellennormalenrichtung fortschreitenden Wellen bei ihrem Austritt in den Außenraum infolge des Druckes erfahren haben.

Die Ermittlung dieser Änderung besteht nun darin, daß man die beiden folgenden Einzelmessungen getrennt durchführt:

1. Man mißt die durch den einseitigen Druck hervorgerufene Änderung des in Wellenlängen ausgedrückten Gangunterschiedes der beiden linear und senkrecht zueinander polarisierten Wellen<sup>1)</sup>, die sich im Innern des Kristalls senkrecht zu einem Seitenflächenpaar des Parallelepipeds und senkrecht zur Druckrichtung ausbreiten; für diese Änderung des Gangunterschiedes  $\delta A$  erhält man durch eine einfache Näherungsrechnung<sup>2)</sup> die Beziehung

$$\delta A = \frac{1}{2\lambda_0} \left\{ \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{v'^2} \right) n'^3 - \left( \frac{1}{n''^2} - \frac{1}{v''^2} \right) n''^3 \right\} d + \frac{1}{\lambda_0} (\bar{d} - d) (n' - n''), \quad (105)$$

in welcher  $n'$  und  $n''$  die Brechungsindizes der beiden Wellen im undeforinierten Zustande des Kristalls,  $v'$  und  $v''$  die entsprechenden Brechungsindizes nach erfolgter Deformation,  $d$  bzw.  $\bar{d}$  die Dicke des Parallelepipeds in der Beobachtungsrichtung im undeforinierten bzw. im deformierten Zustande und  $\lambda_0$  die Wellenlänge des Lichtes (bezogen auf Vakuum) bedeutet.

Die Ausführung der Messung erfolgt in der Weise, daß man das Parallelepipid zwischen gekreuzte Nicols bringt, mit parallelem, monochromatischem Lichte in der angegebenen Richtung beleuchtet und die Änderung  $\delta A$  des Gangunterschiedes  $A$  der beiden austretenden Wellen mit Hilfe einer der bekannten Kompensationsmethoden feststellt<sup>3)</sup>; die Nicols sind dabei so orientiert, daß ihre Schwingungsrichtungen unter  $\pm 45^\circ$  gegen die Schwingungsrichtungen im Parallelepipid geneigt sind.

2. Weiter mißt man die durch den einseitigen Druck hervorgerufene absolute Änderung des in Wellenlängen ausgedrückten Gangunterschiedes, welche jede der beiden unter 1. angegebenen Wellen einzeln erfahren hat. Bezeichnet man diese beiden Änderungen mit  $\delta A'$  und  $\delta A''$ , so werden mit dem gleichen Näherungsgrade wie vorhin die Ausdrücke

$$\left. \begin{aligned} \delta A' &= \frac{d}{2\lambda_0} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{v'^2} \right) n'^3 + \frac{1}{\lambda_0} (\bar{d} - d) (n' - 1), \\ \delta A'' &= \frac{d}{2\lambda_0} \left( \frac{1}{n''^2} - \frac{1}{v''^2} \right) n''^3 + \frac{1}{\lambda_0} (\bar{d} - d) (n'' - 1) \end{aligned} \right\} \quad (106)$$

erhalten<sup>4)</sup>, wobei natürlich

$$\delta A = \delta A' - \delta A''$$

sein muß.

Die Messung der Gangunterschiedsänderungen  $\delta A'$  und  $\delta A''$  erfolgt mit Hilfe eines Interferentialrefraktors<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Hierbei ist vorausgesetzt, daß der betreffende Kristall optisch nicht aktiv ist; bei Vorhandensein von Aktivität sind die beiden Wellen nicht linear, sondern elliptisch polarisiert mit entgegengesetzt umlaufenden und rechtwinklig gekreuzten Schwingungselipsen. Vgl. hierzu das Kapitel Kristalloptik in Bd. XX ds. Handb.

<sup>2)</sup> F. POCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 167. 1889.

<sup>3)</sup> Über die Messung der Änderung des Gangunterschiedes mit Hilfe von Kompensatoren vgl. den Abschnitt über Messung von Phasendifferenzen in Bd. XIX (Kap. 28) ds. Handb.

<sup>4)</sup> F. POCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 171. 1889.

<sup>5)</sup> Über die Messung der absoluten Änderung von Gangunterschieden mit Hilfe des Interferentialrefraktors vgl. Bd. XX (Kap. 1) ds. Handb. Über die spezielle Meßanordnung für den hier besprochenen Fall vgl. z. B. R. EPPENDAHL, Ann. d. Phys. (4) Bd. 61, S. 595. 1920.

Es handelt sich nun darum, die gemessenen Größen  $\delta A$ ,  $\delta A'$  und  $\delta A''$  durch die gesuchten piezooptischen Konstanten  $q_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) auszudrücken. Um diesen Zusammenhang zu erhalten, ist zu beachten, daß zwischen den Größen  $\frac{1}{v'^2}$  und  $\frac{1}{v''^2}$  und den durch einseitigen Druck geänderten optischen Parametern  $\frac{1}{v_{hl}^2}$  ( $h, l = 1, 2, 3$ ) lineare Beziehungen bestehen, die ganz analog sind den linearen Beziehungen, die zwischen den Größen  $\frac{1}{n'^2}$  und  $\frac{1}{n''^2}$  und den optischen Parametern im undeformierten Zustande  $\frac{1}{n_{hl}^2}$  ( $h, l = 1, 2, 3$ ) gelten<sup>1)</sup>; die  $\frac{1}{v_{hl}^2}$  sind aber gemäß den Gleichungen (97) lineare Funktionen der gesuchten piezooptischen Konstanten  $q_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, \dots, 6$ ) und der Spannungskomponenten  $P_{x'x'}$ ,  $P_{y'y'}$ ,  $P_{z'z'}$ ,  $P_{y'z'}$ ,  $P_{z'x'}$ ,  $P_{x'y'}$ , welche bei einem einseitigen Druck  $P$  (mit den Richtungskosinus  $\omega_1, \omega_2$  und  $\omega_3$  gegen die Koordinatenachsen  $x', y', z'$  des raumfesten Koordinatensystems) durch

$$\begin{aligned} P_{x'x'} &= P\omega_1^2, & P_{y'y'} &= P\omega_2^2, & P_{z'z'} &= P\omega_3^2, \\ P_{y'z'} &= P\omega_2\omega_3, & P_{z'x'} &= P\omega_3\omega_1, & P_{x'y'} &= P\omega_1\omega_2 \end{aligned}$$

gegeben sind. Damit sind auch die in den Gleichungen (105) und (106) auftretenden Größen  $\frac{1}{v'^2}$  und  $\frac{1}{v''^2}$  durch die piezooptischen Konstanten ausgedrückt.

Mit Hilfe der Spannungskomponenten  $P_{x'x'}$ ,  $P_{y'y'}$ ,  $P_{z'z'}$ ,  $P_{y'z'}$ ,  $P_{z'x'}$ ,  $P_{x'y'}$  und der als bekannt angenommenen Elastizitätskoeffizienten  $s_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, \dots, 6$ )<sup>2)</sup> ergibt sich auch die in den Gleichungen (103) und (106) auftretende Querdilatation  $\bar{d} - d$  des Parallelepipedes.

Führt man somit die Messung der Gangunterschiedsänderung  $\delta A$  bei verschiedenen Druck- und Beobachtungsrichtungen aus, indem man kristallographisch verschieden orientierte Parallelepipede verwendet, so erhält man eine Anzahl linearer Beziehungen zwischen den piezooptischen Konstanten  $q_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, \dots, 6$ ); ein weiteres System derartiger Beziehungen wird durch die diesen Druck- und Beobachtungsrichtungen entsprechende Messung einer der beiden durch Gleichung (106) gegebenen Werte  $\delta A'$  oder  $\delta A''$  geliefert.

Sind die piezooptischen Konstanten in dieser Weise bestimmt, so ergeben sich die elastooptischen Konstanten  $p_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, \dots, 6$ ) bei bekannten Elastizitätsmoduln  $c_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, \dots, 6$ ) mit Hilfe des ersten der beiden Gleichungssysteme (98).

b) Beobachtungen an optisch zweiachsigen Kristallen. Von den optisch zweiachsigen Kristallen, die sich nach Ziff. 42 auf die dort aufgeführten Gruppen 1 bis 3 verteilen, liegt bisher nur über den zur Gruppe 3 gehörenden, in der rhombisch-holoedrischen Kristallklasse kristallisierenden Topas eine Untersuchung von EPPENDAHL<sup>3)</sup> vor.

Bei diesem Kristall hat man gemäß dem Schema (101) für die piezooptischen Konstanten

$$\begin{aligned} q_{14} &= q_{15} = q_{16} = 0, & q_{24} &= q_{25} = q_{26} = 0, & q_{34} &= q_{35} = q_{36} = 0, \\ q_{41} &= q_{42} = q_{43} = q_{45} = q_{46} = 0, & q_{51} &= q_{52} = q_{53} = q_{54} = q_{56} = 0, \\ q_{61} &= q_{62} = q_{63} = q_{64} = q_{65} = 0, \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Ausführungen im Abschnitt Kristalloptik in Bd. XX (Kap. 11, Ziff. 31) ds. Handb.

<sup>2)</sup> Vgl. Ziff. 39.

<sup>3)</sup> R. EPPENDAHL, Ann. d. Phys. (4) Bd. 61, S. 591. 1920.

so daß die Gleichungen (96), bezogen auf die optischen Symmetrieachsen als Koordinatenachsen, die Gestalt annehmen

$$\begin{aligned} \frac{1}{\nu_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -(q_{11} P_{xx} + q_{12} P_{yy} + q_{13} P_{zz}), \\ \frac{1}{\nu_{22}^2} - \frac{1}{n_2^2} &= -(q_{21} P_{xx} + q_{22} P_{yy} + q_{23} P_{zz}), \\ \frac{1}{\nu_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= -(q_{31} P_{xx} + q_{32} P_{yy} + q_{33} P_{zz}), \\ \frac{1}{\nu_{23}^2} &= -q_{44} P_{yz}, \quad \frac{1}{\nu_{31}^2} = -q_{55} P_{zx}, \quad \frac{1}{\nu_{12}^2} = -q_{66} P_{xy}. \end{aligned}$$

Mit dem unter a) dieser Ziffer angegebenen Beobachtungsverfahren erhielt EPPENDAHL bei sibirischem Topas für die Wellenlänge  $\lambda_0 = 588 \text{ m}\mu$  (bezogen auf Vakuum) folgendes Wertsystem der piezooptischen Konstanten, wobei als Druckeinheit  $1 \text{ kg}/4 \text{ mm}^2$  angenommen ist:

$$\begin{aligned} q_{11} &= -0,504 \cdot 10^{-5}, & q_{21} &= +0,511 \cdot 10^{-5}, & q_{31} &= +0,369 \cdot 10^{-5}, \\ q_{12} &= +0,320 \cdot 10^{-5}, & q_{22} &= -0,583 \cdot 10^{-5}, & q_{32} &= +0,218 \cdot 10^{-5}, \\ q_{13} &= +0,222 \cdot 10^{-5}, & q_{23} &= +0,246 \cdot 10^{-5}, & q_{33} &= -0,447 \cdot 10^{-5}, \\ & & q_{44} &= -0,836 \cdot 10^{-5}, \\ & & q_{55} &= -0,229 \cdot 10^{-5}, \\ & & q_{66} &= -0,736 \cdot 10^{-5}, \end{aligned}$$

welches mit Hilfe der früher von VOIGT<sup>1)</sup> an demselben Material gemessenen Elastizitätsmoduln  $c_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, \dots, 6$ ) gemäß dem ersten der beiden Gleichungssysteme (96) für die elastooptischen Konstanten die Zahlen

$$\begin{aligned} \phi_{11} &= -0,085, & \phi_{21} &= +0,093, & \phi_{31} &= +0,095, & \phi_{44} &= -0,095, \\ \phi_{12} &= +0,069, & \phi_{22} &= -0,120, & \phi_{32} &= +0,085, & \phi_{55} &= -0,031, \\ \phi_{13} &= +0,052, & \phi_{23} &= +0,065, & \phi_{33} &= -0,083, & \phi_{66} &= -0,008 \end{aligned}$$

liefert.

Orientierende Beobachtungen bei den Wellenlängen  $\lambda_0 = 668 \text{ m}\mu$ ,  $502 \text{ m}\mu$  und  $447 \text{ m}\mu$  ließen erkennen, daß die piezooptischen und elastooptischen Konstanten des Topases deutliche Dispersion zeigen.

Das negative Vorzeichen sämtlicher  $\phi_{hh}$  und  $q_{hh}$  verleiht dem piezooptischen Verhalten des Topases ein eigenartiges Gepräge.

Von Folgerungen aus diesen Resultaten für spezielle Fälle sind folgende zu erwähnen, die von EPPENDAHL<sup>2)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurden.

Bei einem einseitigen Druck  $P$  in der  $xy$ -Ebene, dessen Richtung mit der positiven  $x$ -Achse den Winkel  $\varphi$  bildet, ergibt sich wegen

$$P_{xx} = P \cos^2 \varphi, \quad P_{yy} = P \sin^2 \varphi, \quad P_{zz} = P_{yz} = P_{zx} = 0, \quad P_{xy} = P \sin \varphi \cos \varphi$$

für das obige Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{1}{\nu_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -(q_{11} \cos^2 \varphi + q_{12} \sin^2 \varphi) P, \\ \frac{1}{\nu_{22}^2} - \frac{1}{n_2^2} &= -(q_{21} \cos^2 \varphi + q_{22} \sin^2 \varphi) P, \\ \frac{1}{\nu_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= -(q_{31} \cos^2 \varphi + q_{32} \sin^2 \varphi) P, \\ \frac{1}{\nu_{23}^2} &= \frac{1}{\nu_{31}^2} = 0, \quad \frac{1}{\nu_{12}^2} = -q_{66} \sin \varphi \cos \varphi P. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> W. VOIGT, Wied. Ann. Bd. 34, S. 981. 1888.

<sup>2)</sup> Vgl. R. EPPENDAHL, Ann. d. Phys. (4) Bd. 61, S. 624. 1920.



Mit Rücksicht auf die angegebenen numerischen Werte der piezooptischen Konstanten zeigt die Diskussion dieser Gleichungen, daß der Hauptbrechungsindex  $n_1$  bei  $\varphi = 0$  eine Verkleinerung erfährt, die mit zunehmendem Winkel  $\varphi$  abnimmt, bei einem Winkel von etwa  $51,5^\circ$  verschwindet und bei weiter wachsendem  $\varphi$  in eine Vergrößerung übergeht, die bei  $\varphi = 90^\circ$  ihren maximalen Wert erreicht; der Hauptbrechungsindex  $n_2$  dagegen erfährt bei  $\varphi = 0$  eine Vergrößerung, die bei zunehmendem  $\varphi$  abnimmt, bei einem Winkel von etwa  $45^\circ$  verschwindet und bei weiter zunehmendem  $\varphi$  in eine Verkleinerung übergeht. Bei  $\varphi = 0$  erfährt der Binormalenwinkel eine Zunahme, die bei wachsendem  $\varphi$  kleiner wird, bei einem Winkel  $\varphi$  von etwa  $47^\circ$  verschwindet und dann bei weiterer Vergrößerung von  $\varphi$  in Abnahme übergeht. Die Doppelbrechung wird bei  $\varphi = 0$  vergrößert, bleibt bei einem Winkel  $\varphi$  von etwa  $70^\circ$  ungeändert und wird bei weiterwachsendem  $\varphi$  verkleinert. Dieses eigenartige Oszillieren der mechanisch erzeugten Änderungen der Hauptbrechungsindizes bei Variationen des Druckes hat seinen Grund in dem erwähnten negativen Vorzeichen der  $q_{hh}$ . Diese geben auch zu ganz ähnlichen Verhältnissen in der  $yz$ - und der  $zx$ -Ebene Veranlassung; man erhält dort dieselben Resultate, nur mit etwas anderen numerischen Werten; so z. B. wird bei einseitigem Druck parallel zur  $z$ -Achse die Doppelbrechung etwas verringert.

Bei allseitig gleichem Druck ist

$$P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P; \quad P_{yz} = P_{zx} = P_{xy} = 0$$

und wir erhalten das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -(q_{11} + q_{12} + q_{13})P, \\ \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_2^2} &= -(q_{21} + q_{22} + q_{23})P, \\ \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= -(q_{31} + q_{32} + q_{33})P, \end{aligned}$$

welches zusammen mit den oben angegebenen numerischen Werten der piezooptischen Konstanten zu dem Ergebnis führt, daß bei allseitig gleichem Druck sämtliche Hauptbrechungsindizes des Topases abnehmen, bei allseitig gleichem Zuge dagegen zunehmen; Doppelbrechung und Binormalenwinkel werden, wie sich hieraus folgern läßt, bei allseitig gleichem Drucke etwas vergrößert.

Eine weitere Folgerung bezieht sich auf die Änderung der Hauptbrechungsindizes des Topases durch Erwärmung. Eine Temperaturänderung hat bekanntlich eine thermische Dilatation des betreffenden Kristalls und damit eine Änderung seiner Hauptbrechungsindizes zur Folge. Die Temperaturabhängigkeit der Hauptbrechungsindizes ist somit schon zum Teil durch die die Temperaturänderung begleitende Deformation bedingt, zum Teil wird sie durch eine direkte Einwirkung der Temperaturänderung auf das Brechungsvermögen hervorgerufen. Ist nämlich  $\vartheta$  die Temperatur,  $n_h$  ( $h = 1, 2, 3$ ) ein Hauptbrechungsindex,  $(dn_h/d\vartheta)$  der durch die thermische Dilatation bedingte Temperaturkoeffizient und  $\partial n_h/\partial \vartheta$  der reine Temperaturkoeffizient von  $n_h$ , so ist der von der Beobachtung unmittelbar gelieferte totale Temperaturkoeffizient des Brechungsindex durch

$$\frac{dn_h}{d\vartheta} = \left(\frac{dn_h}{d\vartheta}\right) + \frac{\partial n_h}{\partial \vartheta} \tag{107}$$

gegeben; der reine Temperaturkoeffizient  $\partial n_h/\partial \vartheta$  läßt sich somit berechnen, wenn der totale Temperaturkoeffizient  $dn_h/d\vartheta$  beobachtet und der durch die

thermische Dilatation bedingte Temperaturkoeffizient  $dn_n/d\vartheta$  aus dem elasto-optischen Verhalten bestimmt ist.

Die totalen Temperaturkoeffizienten des Topases sind nach den von OFFRET<sup>1)</sup> erhaltenen Beobachtungsergebnissen

$$\frac{dn_1}{d\vartheta} = +0,81 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{dn_2}{d\vartheta} = +0,90 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{dn_3}{d\vartheta} = +0,80 \cdot 10^{-5}.$$

Die durch thermische Dilatation bedingten Temperaturkoeffizienten berechnen sich andererseits aus den bekannten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Kristalls parallel zu den optischen Symmetrieachsen und den oben angegebenen elasto-optischen Konstanten; bei dieser Berechnung hat man in den auf die optischen Symmetrieachsen  $x, y, z$  bezogenen Gleichungen (96) an Stelle von  $u_{xx}, u_{yy}$  und  $u_{zz}$  die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten parallel zu den optischen Symmetrieachsen zu setzen und erhält so<sup>2)</sup>

$$\left(\frac{dn_1}{d\vartheta}\right) = -0,381 \cdot 10^{-6}, \quad \left(\frac{dn_2}{d\vartheta}\right) = -0,713 \cdot 10^{-6}, \quad \left(\frac{dn_3}{d\vartheta}\right) = -0,684 \cdot 10^{-6},$$

so daß sich für die gemäß Gleichung (107) ermittelten reinen Temperaturkoeffizienten des Topases die Werte

$$\frac{\partial n_1}{\partial \vartheta} = +0,85 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{\partial n_2}{\partial \vartheta} = +0,97 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{\partial n_3}{\partial \vartheta} = +0,87 \cdot 10^{-5}$$

ergeben.

c) Beobachtungen an optisch einachsigen Kristallen. Die optisch einachsigen Kristalle verteilen sich nach Ziff. 41 auf die dort angeführten Gruppen 4 bis 8. Ein optisch einachsiger Kristall wird durch einseitigen Druck optisch zweiachsig, und zwar ergibt eine einfache Betrachtung, daß der Binormalenwinkel  $O$  der Quadratwurzel aus dem Drucke  $P$  in erster Annäherung proportional ist<sup>3)</sup>.

Die Größe des Binormalenwinkels  $O$  des durch Druck optisch zweiachsig gewordenen Kristalls berechnet sich bei einem Druck senkrecht zur kristallographischen Hauptachse (optischen Achse des ursprünglich optisch einachsigen Kristalls) und bei bekannten elasto-optischen Konstanten  $q_{11}$  und  $q_{12}$  zu<sup>4)</sup>

Tabelle 30. Binormalenwinkel des durch Druck senkrecht zur optischen Achse optisch zweiachsig gemachten Quarzes (nach POCKELS).  $P$  Druck,  $O$  Binormalenwinkel des durch Druck optisch zweiachsig gemachten Kristalls.

$P$ (kg/qm <sup>2</sup> )	$O$	
	beobachtet	berechnet
1,64	3° 43'	3° 44'
2,46	{ 4° 40'	4° 38'
	{ 4° 28'	

$$\sin \frac{O}{2} = \sqrt{\left| \frac{q_{12} - q_{11}}{n_1^2 - n_3^2} \right| P},$$

wobei  $n_1$  den ordentlichen und  $n_3$  den außerordentlichen Hauptbrechungsindex des Kristalls im undeformierten Zustande bedeutet; diese Beziehung wird durch die von POCKELS<sup>5)</sup> und BEAULARD<sup>6)</sup> an

<sup>1)</sup> A. OFFRET, Bull. Soc. minéral. Bd. 13. 1890.

<sup>2)</sup> R. EPPENDAHL, Ann. d. Phys. (4) Bd. 61, S. 625. 1920.

<sup>3)</sup> F. POCKELS, N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 8, S. 263. 1891. Die älteren, von H. BÜCKING (ZS. f. Krist. Bd. 7, S. 555. 1883) angestellten Messungen sind in Übereinstimmung mit diesem Proportionalitätsgesetz.

<sup>4)</sup> F. POCKELS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 11, S. 747. 1903; Lehrbuch der Kristalloptik, S. 485. Leipzig 1906.

<sup>5)</sup> F. POCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 298. 1889; Lehrbuch der Kristalloptik, S. 486. Leipzig 1906.

<sup>6)</sup> F. BEAULARD, Ann. de la faculté des Scienc. de Marseille Bd. 3 (1), S. 118. 1893; Journ. de phys. (3) Bd. 2, S. 459. 1893.

Quarz ausgeführten Messungen gut bestätigt, wie aus Tabelle 30 ersichtlich ist.

Die erste Mittellinie<sup>1)</sup> des durch einseitigen Druck optisch zweiachsig gewordenen Kristalls fällt jedoch nicht mit der optischen Achse des ursprünglich optisch einachsigen Kristalls zusammen, sondern erfährt eine kleine Drehung aus dieser Lage, welche durch die beiden ersten der Formeln (100) bestimmt wird. Legt man die  $z$ -Achse des optischen Symmetrieachsensystems  $x, y, z$  parallel zur optischen Achse des ursprünglich optisch einachsigen Kristalls und bildet die senkrecht zur  $z$ -Achse liegende Druckrichtung mit der  $x$ -Achse den Winkel  $\varphi$ , so erfolgt die Drehung um eine Gerade, welche mit der  $x$ -Achse den Winkel  $2\varphi$  bildet; der Betrag der Drehung wird (unabhängig von  $\varphi$ ) näherungsweise durch

$$\frac{q_{41}}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_3^2}}$$

gegeben, ist also nur bei den Kristallen der Gruppen 4 und 5 von Null verschieden. Bei normal zu einer Symmetrieebene gerichtetem Druck ( $\varphi = 0$ ) findet demnach die Drehung um die Druckrichtung, d. h. in jener Symmetrieebene statt; ebenso erfolgt bei parallel zu einer Symmetrieebene liegendem Druck die Drehung in dieser Symmetrieebene. Die Messung dieser Drehungen wurde von PÖCKELS<sup>2)</sup> bei Quarz durchgeführt; die Beträge der Drehungen betragen bei den benutzten Drucken bis zu 11 Bogenminuten und stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten Werten überein.

Liegt die Druckrichtung senkrecht zur optischen Achse, so ergibt sich für die Lage der Binormalenebene des durch den Druck optisch zweiachsig gewordenen Kristalls durch eine leichte Berechnung<sup>3)</sup>, daß zwei Fälle zu unterscheiden sind, je nachdem  $q_{11} < q_{12}$  oder  $q_{11} > q_{12}$  ist. Bei  $q_{11} < q_{12}$  liegt die Binormalenebene parallel zur Druckrichtung bei einem positiv einachsigen Kristall, dagegen senkrecht zur Druckrichtung bei einem negativ einachsigen Kristall; bei  $q_{11} > q_{12}$  ist das Verhalten gerade umgekehrt<sup>4)</sup>. Die von PÖCKELS<sup>5)</sup> bei Quarz und Kalkspat angestellten Beobachtungen sind ebenfalls in Übereinstimmung mit dieser Folgerung.

Messungen der elastooptischen und piezooptischen Konstanten wurden bisher nur bei den Kristallen Quarz, Kalkspat und Beryll ausgeführt, von welchen die beiden ersten der Gruppe 5 und letzterer der Gruppe 8 angehört.

$\alpha$ ) Beobachtungen an Kristallen der Gruppe 5. Von den Kristallen der Gruppe 5 hat PÖCKELS<sup>6)</sup> Quarz und Kalkspat eingehend untersucht, von

<sup>1)</sup> Die erste Mittellinie eines optisch zweiachsigen Kristalls ist bekanntlich die Halbierungslinie des spitzen Winkels, den die Binormalen miteinander bilden.

<sup>2)</sup> F. PÖCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 303. 1889. Bei Kalkspat ist diese Drehung auch bei größeren Drucken so klein, daß ihre Messung unsicher wird; vgl. F. PÖCKELS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 11, S. 747 u. 748. 1903.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. F. PÖCKELS, Lehrbuch der Kristalloptik, S. 485. Leipzig 1906.

<sup>4)</sup> Dieses Verhalten war den älteren Beobachtern (F. MOIGNO u. J. SOLEIL, C. R. Bd. 30, S. 361. 1850; F. PFAFF, Pogg. Ann. Bd. 107, S. 333. 1859; Bd. 108, S. 598. 1859) nicht bekannt, welche aus ihren (an Quarz, Kalkspat, Beryll, Turmalin, Apophyllit, Zirkon und Mellit angestellten) Beobachtungen empirisch schlossen, daß die für  $q_{11} < q_{12}$  bestehende Beziehung stets gültig ist; in Wirklichkeit liegen die Verhältnisse so, daß der Fall  $q_{11} < q_{12}$  der in der Natur vorherrschende ist.

<sup>5)</sup> F. PÖCKELS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 11, S. 747. 1903; Lehrbuch der Kristalloptik, S. 484. Leipzig 1906.

<sup>6)</sup> F. PÖCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 265. 1889 (Quarz); Ann. d. Phys. (4) Bd. 11, S. 726. 1903 (Kalkspat); Lehrbuch der Kristalloptik, S. 482—484. Leipzig 1906 (zusammenfassende Darstellung).

welchen ersterer der trigonal-enantiomorphen und letzterer der trigonal-holoedrischen Kristallklasse angehört. Bei diesen Kristallklassen haben wir nach dem Schema (101)

$$\begin{aligned} q_{15} &= q_{16} = 0, \\ q_{21} &= q_{12}, \quad q_{22} = q_{11}, \quad q_{23} = q_{13}, \quad q_{24} = -q_{14}, \quad q_{25} = q_{26} = 0, \\ q_{32} &= q_{31}, \quad q_{34} = q_{35} = q_{36} = 0, \\ q_{42} &= -q_{41}, \quad q_{43} = 0, \quad q_{45} = q_{46} = 0, \\ q_{51} &= q_{52} = q_{53} = q_{54} = 0, \quad q_{55} = q_{44}, \quad q_{56} = 2q_{41}, \\ q_{61} &= q_{62} = q_{63} = q_{64} = 0, \quad q_{65} = q_{14}, \quad q_{66} = q_{11} - q_{12}, \end{aligned}$$

und da bei optisch einachsigen Kristallen

$$n_1 = n_2$$

ist, falls die optische Achse parallel zur  $z$ -Achse des optischen Symmetrieachsensystems gelegt wird, so nehmen die auf die optischen Symmetrieachsen bezogenen Grundgleichungen (97) die Form an

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -(q_{11}P_{xx} + q_{12}P_{yy} + q_{13}P_{zz} + q_{14}P_{yz}), \\ \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -(q_{12}P_{xx} + q_{11}P_{yy} + q_{13}P_{zz} - q_{14}P_{yz}), \\ \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= -\{q_{31}(P_{xx} + P_{yy}) + q_{33}P_{zz}\}, \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= -\{q_{41}(P_{xx} - P_{yy}) + q_{44}P_{yz}\}, \quad \frac{1}{v_{31}^2} = -\{q_{44}P_{zz} + 2q_{41}P_{xy}\}, \\ \frac{1}{v_{12}^2} &= -\{q_{14}P_{zz} + (q_{11} - q_{12})P_{xy}\}; \end{aligned}$$

mit dem unter a) dieser Ziffer besprochenen Beobachtungsverfahren erhielt POCKELS für die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \text{ m}\mu$  die in Tabelle 30 angegebenen piezo-optischen Konstanten, wobei  $1 \text{ kg}/1 \text{ mm}^2$  als Druckeinheit gewählt ist. Mit Hilfe der durch die Messungen VOIGTS<sup>1)</sup> bekannten Elastizitätsmoduln von Quarz und Kalkspat und dem ersten der beiden Gleichungssysteme (98) erhält man für die elasto-optischen Konstanten Werte, die gleichfalls in Tabelle 31 zusammengestellt sind.

Tabelle 31. Piezooptische und elasto-optische Konstanten von Quarz und Kalkspat (nach POCKELS).

	Piezooptische Konstanten							
	$q_{11} \cdot 10^6$	$q_{12} \cdot 10^6$	$q_{13} \cdot 10^6$	$q_{14} \cdot 10^6$	$q_{31} \cdot 10^6$	$q_{33} \cdot 10^6$	$q_{44} \cdot 10^6$	$q_{41} \cdot 10^6$
Quarz	+10,9	+24,6	+19,3	-0,95	+27,2	+1,8	-9,91	-3,14
Kalkspat	-6,0	+9,0	+24,8	-10,9	+15,5	+4,4	+3,4	+6,6
	Elasto-optische Konstanten							
	$p_{11}$	$p_{12}$	$p_{13}$	$p_{14}$	$p_{31}$	$p_{33}$	$p_{44}$	$p_{41}$
Quarz	0,138	0,250	0,259	-0,029	0,258	0,098	-0,0685	-0,042
Kalkspat	0,095	0,189	0,215	-0,006	0,309	0,178	-0,090	+0,010

Wir betrachten jetzt noch einige spezielle Fälle.

<sup>1)</sup> W. VOIGT, Wied. Ann. Bd. 31, S. 495 u. 701. 1887 (Quarz); Bd. 39, S. 412. 1890 (Kalkspat).

Bei einseitigem Druck  $P$  parallel zur optischen Achse haben wir, falls diese in Richtung der  $z$ -Achse des optischen Symmetrieachsensystems liegt,

$$P_{xx} = P_{yy} = 0, \quad P_{zz} = P, \quad P_{yz} = P_{zx} = P_{xy} = 0,$$

so daß unsere Gleichungen zur Bestimmung der  $\nu_{hl}$  ( $h, l = 1, 2, 3$ ) jetzt lauten

$$\frac{1}{\nu_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} = \frac{1}{\nu_{22}^2} - \frac{1}{n_2^2} = -q_{13}P, \quad \frac{1}{\nu_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} = -q_{33}P,$$

$$\frac{1}{\nu_{23}^2} = \frac{1}{\nu_{31}^2} = \frac{1}{\nu_{12}^2} = 0;$$

mit Hilfe der in Tabelle 30 angegebenen Werte für  $q_{13}$  und  $q_{33}$  folgt, daß einseitiger Druck parallel zur optischen Achse sowohl bei Quarz als auch bei Kalkspat den ordentlichen Hauptbrechungsindex erheblich stärker vergrößert als den außerordentlichen; er vermindert somit die Doppelbrechung beim Quarz und verstärkt sie beim Kalkspat.

Bei allseitig gleichem Drucke  $P$  ist

$$P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P, \quad P_{yz} = P_{zx} = P_{xy} = 0$$

zu setzen und man erhält als Bestimmungsgleichungen für die  $\nu_{hl}$

$$\frac{1}{\nu_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} = \frac{1}{\nu_{22}^2} - \frac{1}{n_2^2} = -(q_{11} + q_{12} + q_{13})P, \quad \frac{1}{\nu_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} = -(2q_{31} + q_{33})P,$$

$$\frac{1}{\nu_{23}^2} = \frac{1}{\nu_{31}^2} = \frac{1}{\nu_{12}^2} = 0;$$

mit Hilfe der Zahlenwerte der Tabelle 30 für  $q_{11}$ ,  $q_{12}$ ,  $q_{13}$ ,  $q_{31}$  und  $q_{33}$  folgt, daß allseitig gleicher Druck die Hauptbrechungsindizes vergrößert, und zwar beim Quarz beide Hauptbrechungsindizes nahezu in gleichem Maße, beim Kalkspat den ordentlichen stärker.

Wir bestimmen jetzt noch die reinen Temperaturkoeffizienten der Hauptbrechungsindizes. Kennt man nämlich die elastooptischen Konstanten und die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur optischen Achse, so kann man die durch thermische Dilatation bedingten Temperaturkoeffizienten ( $dn_1/d\vartheta$ ) und ( $dn_3/d\vartheta$ ) der Hauptbrechungsindizes  $n_1$  und  $n_3$  berechnen<sup>1)</sup>, welche zusammen mit den durch die Beobachtung unmittelbar gelieferten totalen Temperaturkoeffizienten  $dn_1/d\vartheta$  und  $dn_3/d\vartheta$  gemäß Gleichung (107) die reinen Temperaturkoeffizienten  $\partial n_1/\partial\vartheta$  und  $\partial n_3/\partial\vartheta$  liefern.

So z. B. ist (für die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \mu\mu$ , bezogen auf Vakuum) bei Quarz, falls man die Werte für  $\frac{dn}{d\vartheta}$  und  $\frac{dn_3}{d\vartheta}$  den Beobachtungen von MICHELI<sup>2)</sup> und die für  $\left(\frac{dn_1}{d\vartheta}\right)$  und  $\left(\frac{dn_3}{d\vartheta}\right)$  der Untersuchung von POCKELS<sup>3)</sup> entnimmt,

$$\frac{dn_1}{d\vartheta} = -6,50 \cdot 10^{-6}, \quad \frac{dn_3}{d\vartheta} = -7,54 \cdot 10^{-6};$$

$$\left(\frac{dn_1}{d\vartheta}\right) = -12,80 \cdot 10^{-6}, \quad \left(\frac{dn_3}{d\vartheta}\right) = -14,10 \cdot 10^{-6};$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial\vartheta} = +6,30 \cdot 10^{-6}, \quad \frac{\partial n_3}{\partial\vartheta} = +6,56 \cdot 10^{-6}.$$

<sup>1)</sup> Über diese Berechnung vgl. S. 845.

<sup>2)</sup> F. J. MICHELI, Ann. d. Phys. (4), Bd. 7, S. 788. 1902.

<sup>3)</sup> F. POCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 305. 1889.

Bei Kalkspat erhält man, unter Zugrundelegung der von REED<sup>1)</sup> stammenden Werte für  $\frac{dn_1}{d\vartheta}$  und  $\frac{dn_3}{d\vartheta}$ , sowie der Angaben von PÖCKELS<sup>2)</sup> über  $\left(\frac{dn_1}{d\vartheta}\right)$  und  $\left(\frac{dn_3}{d\vartheta}\right)$  für dieselbe Wellenlänge

$$\begin{aligned}\frac{dn_1}{d\vartheta} &= 0,69 \cdot 10^{-6}, & \frac{dn_3}{d\vartheta} &= 10,57 \cdot 10^{-6}; \\ \left(\frac{dn_1}{d\vartheta}\right) &= -8,9 \cdot 10^{-6}, & \left(\frac{dn_3}{d\vartheta}\right) &= -1,9 \cdot 10^{-6}, \\ \frac{\partial n_1}{\partial \vartheta} &= +9,6 \cdot 10^{-6}, & \frac{\partial n_3}{\partial \vartheta} &= +12,5 \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

β) Beobachtungen an Kristallen der Gruppe 8. Von den Kristallen der Gruppe 8 ist bis jetzt nur Beryll untersucht worden<sup>3)</sup>, welcher der hexagonal-holoedrischen Kristallklasse angehört. Bei dieser haben wir gemäß dem Schema (103)

$$\begin{aligned}q_{14} &= q_{15} = q_{16} = 0, \\ q_{24} &= q_{12}, \quad q_{22} = q_{11}, \quad q_{23} = q_{13}, \quad q_{24} = q_{25} = q_{26} = 0, \\ q_{32} &= q_{31}, \quad q_{34} = q_{35} = q_{36} = 0, \\ q_{41} &= q_{42} = q_{43} = q_{45} = q_{46} = 0, \\ q_{51} &= q_{52} = q_{53} = q_{54} = 0, \quad q_{55} = q_{44}, \quad q_{56} = 0, \\ q_{61} &= q_{62} = q_{63} = q_{64} = q_{65} = 0, \quad q_{66} = q_{11} - q_{12},\end{aligned}$$

und da wieder

$$n_1 = n_2$$

ist, so nehmen die auf das optische Symmetrieachsensystem  $x, y, z$  bezogenen Grundgleichungen (99) die Form an

$$\begin{aligned}\frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -(q_{11}P_{xx} + q_{12}P_{yy} + q_{13}P_{zz}), \\ \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n_1^2} &= -(q_{12}P_{xx} + q_{11}P_{yy} + q_{13}P_{zz}), \\ \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n_3^2} &= -(q_{31}P_{xx} + q_{32}P_{yy} + q_{33}P_{zz}), \\ \frac{1}{v_{23}^2} &= -q_{44}P_{yz}, \quad \frac{1}{v_{31}^2} = -q_{44}P_{zx}, \quad \frac{1}{v_{12}^2} = -(q_{11} - q_{12})P_{xy}.\end{aligned}$$

Mit Hilfe der unter a) dieser Ziffer besprochenen Beobachtungsmethode erhielt EPPENDAHL<sup>4)</sup> für die Wellenlänge  $\lambda_0 = 588 \text{ m}\mu$  (bezogen auf Vakuum) die folgenden Werte der piezooptischen Konstanten, wobei wieder  $1 \text{ kg}/1 \text{ mm}^2$  als Druckeinheit angenommen ist:

$$\begin{aligned}q_{11} &= -0,349 \cdot 10^{-5}, & q_{12} &= +0,581 \cdot 10^{-5}, & q_{13} &= +0,725 \cdot 10^{-5}, \\ q_{31} &= +0,914 \cdot 10^{-5}, & q_{33} &= -0,418 \cdot 10^{-5}, & q_{44} &= -2,28 \cdot 10^{-5};\end{aligned}$$

<sup>1)</sup> J. O. REED, Wied. Ann. Bd. 65, S. 707. 1898.

<sup>2)</sup> F. PÖCKELS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 11, S. 749. 1903.

<sup>3)</sup> F. PÖCKELS, N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 8, S. 255. 1894; R. EPPENDAHL, Ann. d. Phys.

(4) Bd. 61, S. 632. 1920.

<sup>4)</sup> Vgl. das Zitat in der vorhergehenden Anmerkung.

zusammen mit den durch die Messungen VOIGTS<sup>1)</sup> bekannten Elastizitätsmoduln des Berylls und des ersten der beiden Gleichungssysteme (98) werden dann für die elastooptischen Konstanten die Werte

$$\begin{aligned} \rho_{11} = +0,0099, & \quad \rho_{12} = +0,175, & \quad \rho_{13} = +0,191, & \quad \rho_{31} = +0,313, \\ & \quad \rho_{33} = +0,023, & \quad \rho_{44} = -0,152 \end{aligned}$$

erhalten.

d) Beobachtungen an kubischen Kristallen. Die kubischen Kristalle gehören nach der Zusammenstellung der Ziff. 42 sämtlich der Gruppe 9 an. Nach dem Schema (104) haben wir jetzt

$$\begin{aligned} q_{13} = q_{12}, & \quad q_{14} = q_{15} = q_{16} = 0, \\ q_{21} = q_{12}, & \quad q_{22} = q_{11}, & \quad q_{23} = q_{12}, & \quad q_{24} = q_{25} = q_{26} = 0, \\ q_{31} = q_{12}, & \quad q_{32} = q_{12}, & \quad q_{33} = q_{11}, & \quad q_{34} = q_{35} = q_{36} = 0, \\ q_{41} = q_{42} = q_{43} = q_{45} = q_{46} = 0, \\ q_{51} = q_{52} = q_{53} = q_{54} = 0, & \quad q_{55} = q_{44}, & \quad q_{56} = 0, \\ q_{61} = q_{62} = q_{63} = q_{64} = q_{65} = 0, & \quad q_{66} = q_{44}, \end{aligned}$$

und da bei kubischen Kristallen

$$n_1 = n_2 = n_3 = n$$

ist, so nehmen die Grundgleichungen (97) die Form an<sup>2)</sup>

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{v_{11}^2} - \frac{1}{n^2} &= -\{q_1 P_{x'x'} + q_2 (P_{x'x'} + P_{y'y'} + P_{z'z'})\}, \\ \frac{1}{v_{22}^2} - \frac{1}{n^2} &= -\{q_1 P_{y'y'} + q_2 (P_{x'x'} + P_{y'y'} + P_{z'z'})\}, \\ \frac{1}{v_{33}^2} - \frac{1}{n^2} &= -\{q_1 P_{z'z'} + q_2 (P_{x'x'} + P_{y'y'} + P_{z'z'})\}, \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

$$\frac{1}{v_{23}^2} = -q_3 P_{y'z'}, \quad \frac{1}{v_{31}^2} = -q_3 P_{z'x'}, \quad \frac{1}{v_{12}^2} = -q_3 P_{x'y'},$$

wobei zur Abkürzung

$$q_1 = q_{11} - q_{12}, \quad q_2 = q_{12}, \quad q_3 = q_{44}$$

gesetzt ist; mit Hilfe dieser Werte geht dann das zweite der beiden Gleichungssysteme (98), nachdem es in analoger Weise auf das kubische System spezialisiert wurde, in das System

$$q_1 = (\rho_{11} - \rho_{12})(s_{11} - s_{12}), \quad q_3 = \rho_{44}s_{44}, \quad q_2 = \rho_{11}s_{12} + \rho_{12}(s_{11} + s_{12}) \quad (109)$$

über, wobei die Größen  $s_{11}$ ,  $s_{12}$  und  $s_{14}$  wieder die Elastizitätsmoduln des betreffenden kubischen Kristalls bedeuten.

Da die Hauptbrechungsindizes im deformierten Zustande nach (108) verschieden sind, so folgt hieraus, daß ein kubischer Kristall durch Deformation im allgemeinen optisch zweiachsig wird<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> W. VOIGT, Wied. Ann. Bd. 31, S. 474. 1887.

<sup>2)</sup> Bei kubischen Kristallen ist bei jeder beliebigen Lage des Koordinatensystems  $x', y', z'$  stets  $\frac{1}{n_{23}^2} = \frac{1}{n_{31}^2} = \frac{1}{n_{12}^2} = 0$ .

<sup>3)</sup> Dieses Verhalten wurde schon von W. WERTHEIM (C. R. Bd. 33, S. 576. 1851; Bd. 35, S. 276. 1852) bei Alaun beobachtet.

Bezüglich der Lage des optischen Symmetrieachsensystems und der Binormalen des durch Druck oder Deformation optisch zweiachsig gewordenen kubischen Kristalls ist folgendes zu bemerken<sup>1)</sup>:

Setzt man die durch die Gleichungen (108) bestimmten Werte für die Größen  $1/\nu_{hl}^2$  ( $h, l = 1, 2, 3$ ) in die Gleichungen (94) an Stelle der dort auftretenden Größen  $1/n_{hl}^2$  ein, so folgt mit Rücksicht auf (93), daß nur Glieder übrigbleiben, die dem Druck proportional sind; die Lage des optischen Symmetrieachsensystems des durch Druck optisch zweiachsig gewordenen ursprünglich kubischen Kristalls ist demnach bei derselben Art der Druckverteilung (bzw. Deformation) von dem Betrage des Druckes (bzw. der Deformation) unabhängig.

Die Binormalen eines optisch zweiachsigen Kristalls liegen bekanntlich<sup>2)</sup> stets in einer optischen Symmetrieebene symmetrisch zu den optischen Symmetrieachsen, und die Größe des Binormalenwinkels  $O$  wird durch

$$\sin \frac{O}{2} = \sqrt{\frac{\frac{1}{\nu_1^2} - \frac{1}{\nu_2^2}}{\frac{1}{\nu_1^2} - \frac{1}{\nu_3^2}}}$$

bestimmt, wobei  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  die Hauptbrechungsindizes des Kristalls sind und  $\nu_2$  der Größe nach zwischen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  liegt. Man erhält nun die Größen  $1/\nu_1^2$ ,  $1/\nu_2^2$  und  $1/\nu_3^2$ , indem man (vgl. Ziff. 41 a) die aus den Gleichungen (108) folgenden Werte  $1/\nu_{hl}^2$  in die Gleichungen (93) an Stelle der dort auftretenden Größen  $1/n_{hl}^2$  einsetzt. Es ergibt sich dann, daß die Differenzen

$$\frac{1}{\nu_1^2} - \frac{1}{\nu_2^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\nu_1^2} - \frac{1}{\nu_3^2}$$

homogene lineare Funktionen des Druckes sind; ihr Verhältnis und damit auch der Binormalenwinkel  $O$  ist folglich ebenfalls bei derselben Art der Druckverteilung von dem Betrage des Druckes unabhängig.

Weiter folgt aus dieser Berechnung, daß sowohl die Lage der optischen Symmetrieachsen als auch der Binormalen des durch Druck optisch zweiachsig gewordenen ursprünglich kubischen Kristalls nur von dem Verhältnis der beiden piezooptischen Konstanten  $q_1$  und  $q_3$

$$\frac{q_3}{q_1} = \kappa$$

abhängt.

Im Falle einseitigen Druckes hängen demnach diese Lagen nur von der Richtung des Druckes ab; man erhält nach PÖCKELS eine ausreichende Übersicht über den Verlauf der Erscheinungen, wenn man die Druckrichtung zuerst einen halben Quadranten einer Würfelfläche und dann einen Quadranten einer dazu senkrechten Rhombendodekaederfläche des kubischen Kristalls durchlaufen läßt.

Wir wählen jetzt das Koordinatensystem  $xyz$  so<sup>3)</sup>, daß die  $xy$ -Ebene parallel zu einer Würfelfläche des kubischen Kristalls liegt, und bezeichnen die Halbierungslinie des von der  $+x$ -Achse und der  $+y$ -Achse gebildeten Winkels mit  $+d$ ;  $+d$  ist dann offenbar die Normale einer senkrecht zur  $xy$ -Ebene liegenden

<sup>1)</sup> F. PÖCKELS, Wied. Ann. Bd. 39, S. 440. 1890; Lehrbuch der Kristalloptik, S. 476 bis 481. Leipzig 1906.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu den Abschnitt Kristalloptik (Kap. 11) in Bd. XX ds. Handb.

<sup>3)</sup> Bei einem kubischen Kristall kann bekanntlich die Lage des optischen Symmetrieachsensystems beliebig gewählt werden.



Rhombendodekaederfläche. Durch die Richtung  $+d$  und die positive  $z$ -Achse wird ein Quadrant einer Ebene bestimmt, die parallel zu einer zweiten, ebenfalls senkrecht zur  $xy$ -Ebene liegenden Rhombendodekaederfläche liegt.

Nach dem eben Gesagten soll nun die Druckrichtung, ausgehend von der Richtung der  $+x$ -Achse, zuerst den halben Quadranten  $(+x, +d)$  und dann den Quadranten  $(+d, +z)$  durchlaufen; bezeichnen wir den Winkel, den die Druckrichtung mit der positiven  $z$ -Achse bildet, mit  $\psi$  und den Winkel, den ihre Projektion auf die  $xy$ -Ebene mit der positiven  $x$ -Achse bildet, mit  $\varphi$ , so nehmen dann  $\psi$  und  $\varphi$  der Reihe nach folgende Werte an:

1.  $\psi = 0$ ;  $\varphi$  von 0 bis  $\pi/4$ ;
2.  $\varphi = 0$ ;  $\psi$  von 0 bis  $\pi/2$ .

Aus dem Gleichungssystem (108) folgt, daß zwei optische Symmetrieachsen des durch Druck optisch zweiachsig gewordenen Kristalls im Falle 1 in der  $xy$ -Ebene und im Falle 2 in der  $d, z$ -Ebene liegen. Liegt die Druckrichtung im Falle 1 parallel zur  $x$ -Achse bzw. im Falle 2 parallel zur  $z$ -Achse, so fällt eine dieser beiden optischen Symmetrieachsen mit ihr zusammen; bezeichnen wir nun den Winkel, den diese optische Symmetrieachse im Falle 1 mit der positiven  $x$ -Achse bildet, mit  $\xi$ , und den Winkel, den sie im Falle 2 mit der positiven  $z$ -Achse bildet, mit  $\zeta$ , so folgen aus den Gleichungen (94) mit Rücksicht auf (108) die Beziehungen

$$\operatorname{tg} 2\xi = \kappa \operatorname{tg} 2\varphi, \quad \operatorname{tg} 2\zeta = \frac{4\kappa \sin 2\psi}{1 - \kappa + (3 + \kappa) \cos 2\psi}.$$

Hat man hieraus die Winkel  $\xi$  und  $\zeta$  berechnet, so kann man nach Ziff. 41 a) die Hauptbrechungsindizes und damit auch den Binormalenwinkel  $O$  des durch Druck optisch zweiachsig gewordenen Kristalls ermitteln. Die Lage der Binormalenebene und die Größe des Binormalenwinkels ist für die verschiedenen Lagen des Druckes in Tabelle 32 zusammengestellt; man ersieht hieraus, daß bezüglich der optischen Wirkung des einseitigen Druckes vier Typen kubischer Kristalle zu unterscheiden sind, die sich durch den Wert des Verhältnisses  $\frac{q_3}{q_1} = \kappa$  unterscheiden.

Aus den Ausdrücken für den Binormalenwinkel  $O$  folgt weiter folgendes: Bei den Typen I und II verschwindet  $O$  für  $\varphi = 0$  oder  $\psi = 0$  oder  $\psi = \arccos \sqrt{\frac{1}{3}}$ ; bei den Typen III und IV verschwindet  $O$  für  $\psi = \arccos \sqrt{\frac{1}{3}}$  und wird gleich  $\pi$  für  $\varphi = 0$ . Hieraus ergibt sich, daß kubische Kristalle durch einseitigen Druck optisch einachsig werden, wenn die Druckrichtung parallel einer Würfelnormale oder parallel einer Oktaedernormale liegt; dabei ist das Vorzeichen der Doppelbrechung bei Kristallen der Typen I und II für beide Druckrichtungen dasselbe, bei Kristallen der Typen III und IV das entgegengesetzte.

Jede andere einseitige Druckrichtung macht den kubischen Kristall optisch zweiachsig. Dabei fällt nur dann eine optische Symmetrieachse des zweiachsig gewordenen Kristalls in die Druckrichtung, wenn letztere parallel zur Normale  $d$  einer Rhombendodekaederfläche liegt; die vier Typen zeigen dann folgendes Verhalten:

Typus I. Die Binormalenebene liegt in der  $d, x$ -Ebene und bildet mit  $d$  den Winkel  $\arcsin \sqrt{\frac{\kappa - 1}{2\kappa}}$ .

Typus II. Die Binormalenebene liegt in der  $d, z$ -Ebene und bildet mit  $d$  den Winkel  $\arcsin \sqrt{\frac{1 - \kappa}{1 + \kappa}}$ .

Tabelle 32. Optisches Verhalten kubischer Kristalle bei einseitigem Druck (nach PÖCKELS).

Typus	Druckrichtung parallel der Würfelfläche (+x, +y)	Druckrichtung parallel der Rhombendodekaederfläche (+d, +z)	
	$0 < \varphi < \frac{\pi}{4}$	$0 < \psi < \arccos\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\arccos\sqrt{\frac{1}{3}} < \psi < \frac{\pi}{2}$
I $\kappa > 1$	$0 < \xi < \frac{\pi}{4}$ $\xi > \varphi$ Binormalenebene parallel zur Würfelfläche (+x, +y) $\sin^2 \frac{O}{2} = \frac{\cos 2\varphi - \cos 2\xi}{2 \cos 2\varphi}$	$0 < \zeta < \arccos\sqrt{\frac{1}{3}}$ $\zeta > \psi$ Binormalenebene parallel zur Rhombendodekaederfläche (+d, +z) $\sin^2 \frac{O}{2} = \frac{\sin \zeta \sin(\zeta - \psi)}{\cos \psi}$	$\arccos\sqrt{\frac{1}{3}} < \zeta < \frac{\pi}{2}$ $\zeta > \psi$ Binormalenebene senkrecht zur Rhombendodekaederfläche (+d, +z) $\sin^2 \frac{O}{2} = \operatorname{tg} \zeta \operatorname{tg}(\varphi - \zeta)$
II $0 < \kappa < +1$	$0 < \xi < \frac{\pi}{4}$ $\xi < \varphi$ Binormalenebene senkrecht zur Würfelfläche (+x, +y) $\sin^2 \frac{O}{2} = \operatorname{tg}(\varphi + \xi) \operatorname{tg}(\varphi - \xi)$	$0 < \zeta < \arccos\sqrt{\frac{1}{3}}$ $\zeta < \psi$ Binormalenebene senkrecht zur Rhombendodekaederfläche (+d, +z) $\sin^2 \frac{O}{2} = \operatorname{tg} \zeta \operatorname{tg}(\psi - \zeta)$	$\arccos\sqrt{\frac{1}{3}} < \zeta < \frac{\pi}{2}$ $\zeta > \psi$ Binormalenebene parallel zur Rhombendodekaederfläche (+d, +z) $\sin^2 \frac{O}{2} = \frac{\sin \zeta \sin(\zeta - \psi)}{\cos \psi}$
III $-1 < \kappa < 0$	$0 > \xi > -\frac{\pi}{4}$ $-\xi < \varphi$ Binormalenebene und $\sin^2 \frac{O}{2}$ wie bei II	$\frac{\pi}{2} > \zeta > \arccos\sqrt{\frac{1}{3}}$ $\frac{\pi}{2} - \zeta < \psi < \zeta$ Binormalenebene und $\sin^2 \frac{O}{2}$ wie bei I	$\arccos\sqrt{\frac{1}{3}} > \zeta > 0$ $\zeta < \psi$ Binormalenebene und $\sin^2 \frac{O}{2}$ wie bei I
IV $\kappa < -1$	$0 > \xi > -\frac{\pi}{4}$ $-\xi > \varphi$ Binormalenebene und $\sin^2 \frac{O}{2}$ wie bei I	$0 < \psi < \frac{1}{2} \arccos \frac{\kappa + 3}{\kappa - 1} < \psi < \frac{\pi}{2}$ $\frac{\pi}{2} > \zeta > \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{-\kappa\sqrt{2}}{\sqrt{-(1+\kappa)}} < \xi < \frac{\pi}{2}$ $\zeta > \psi$ , wenn $\psi < \arccos\sqrt{\frac{1}{3}}$ ; $\zeta < \psi$ , wenn $\psi > \arccos\sqrt{\frac{1}{3}}$ Binormalenebene und $\sin^2 \frac{O}{2}$ wie bei I	

Typus III. Die Binormalenebene liegt senkrecht zu  $d$ ; der Winkel, den die Binormalen mit der  $z$ -Achse bilden, ist  $\frac{\pi}{2} - \arcsin \sqrt{\frac{1+\kappa}{1-\kappa}}$ .

Typus IV. Die Binormalenebene liegt in der  $d, x$ -Ebene und bildet mit  $d$  den Winkel  $\frac{\pi}{2} - \arcsin \sqrt{\frac{\kappa-1}{\kappa+1}}$ .

PÖCKELS<sup>1)</sup> hat die in den Gleichungen (108) und (109) auftretenden piezo- und elasto-optischen Kristalle bei einer Anzahl kubischer Kristalle nach dem unter a) dieser Ziffer angegebenen Meßverfahren bestimmt; von diesen Kristallen gehören Steinsalz, Kaliumalaun und Ammoniumalaun zu Typus II, Flußspat zu Typus II und Sylvin zu Typus IV. Die Werte der piezo- und elasto-optischen

<sup>1)</sup> F. PÖCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 372. 1889; Bd. 39, S. 440. 1890; N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 8, S. 218. 1891.

Konstanten sind, soweit sie von POCKELS ermittelt werden konnten, in Tabelle 33 zusammengestellt; die Angaben beziehen sich auf die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \text{ m}\mu$  (bezogen auf Vakuum) und bei den piezooptischen Konstanten auf  $1 \text{ kg}/1 \text{ mm}^2$  als Druckeinheit

Tabelle 33. Piezooptische und elastooptische Konstanten bei kubischen Kristallen (nach POCKELS).

Typus	Kristall	Piezooptische Konstanten				Elastooptische Konstanten		
		$q_1 \cdot 10^5$	$q_3 \cdot 10^5$	$\kappa = \frac{q_3}{q_1}$	$q_2 \cdot 10^5$	$p_{11} - p_{12}$	$p_{12}$	$p_{44}$
I	Steinsalz . .	-1,183	-0,833	+0,704	+1,43	-0,0408	+0,178	-0,0108
	Kaliumalaun	-4,30	-0,455	+0,106				
	Ammoniumalaun . . .	-4,462	-0,774	+0,173				
III	Flußspat . .	-1,420	+0,685	-0,482	+1,134	-0,1722	+0,228	+0,0236
IV	Sylvin . . .	+1,67	-4,22	-2,525		+0,0595		-0,0276

Das verschiedene Verhalten, welches Steinsalz, Flußspat und Sylvin bei durch einseitigen Druck erzeugter Doppelbrechung zeigen, je nachdem die Druckrichtung senkrecht zu einer Würfel-, Oktaeder- oder Rhombendodekaederfläche liegt, ist aus Tabelle 34 zu ersehen, in welcher  $O$  wieder den Binormalenwinkel des durch den Druck optisch zweiachsig gewordenen Kristalls bedeutet.

Tabelle 34. Doppelbrechung von Steinsalz, Flußspat und Sylvin bei einseitigem Druck (nach POCKELS).

Druckrichtung	Steinsalz	Flußspat	Sylvin
Würfelnormale	Negativ einachsig	Negativ einachsig	Positiv einachsig
Oktaedernormale	Negativ einachsig	Positiv einachsig	Negativ einachsig
Normale einer Rhombendodekaederfläche	Negativ zweiachsig, Binormalenebene die zur Druckrichtung parallele Rhombendodekaederfläche, 1. Mittellinie <sup>1)</sup> parallel zur Druckrichtung; $O = 4^\circ 20'$ .	Negativ zweiachsig, Binormalenebene die zur Druckrichtung senkrechte Rhombendodekaederfläche, 1. Mittellinie <sup>1)</sup> die zur Druckrichtung senkrechte Rhombendodekaedernormale; $O = 72^\circ 10'$ .	Positiv zweiachsig, Binormalenebene die zur Druckrichtung parallele Würfelfläche, 2. Mittellinie <sup>1)</sup> parallel zur Druckrichtung; $O = 66^\circ 46'$ .

Wir betrachten jetzt noch den reinen Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex kubischer Kristalle. Kennt man die elastooptischen Konstanten  $p_{11}$  und  $p_{12}$  sowie den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Kristalls, so kann man den durch die thermische Dilatation bedingten Temperaturkoeffizienten ( $dn/d\vartheta$ ) seines Brechungsindex  $n$  berechnen<sup>2)</sup>; dieser liefert dann zusammen mit dem durch die Beobachtung unmittelbar gelieferten totalen Temperaturkoeffizienten ( $dn/d\vartheta$ ) gemäß Gleichung (107) den reinen Temperaturkoeffizienten  $\partial n/\partial\vartheta$ .

So z. B. erhielt man bei Steinsalz für die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \text{ m}\mu$  (bezogen auf Vakuum), falls man die Beobachtungen von PULFRICH und POCKELS<sup>3)</sup> zugrunde legt,

$$\frac{dn}{d\vartheta} = -3,739 \cdot 10^{-5}, \quad \left(\frac{dn}{d\vartheta}\right) = -3,72 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{\partial n}{\partial\vartheta} = -0,019 \cdot 10^{-5};$$

<sup>1)</sup> Die erste Mittellinie halbiert den spitzen und die zweite Mittellinie den stumpfen Winkel der Binormalen.

<sup>2)</sup> Über die Berechnung vgl. S. 845.

<sup>3)</sup> C. PULFRICH, Wied. Ann. Bd. 45, S. 609. 1892 (Bestimmung von  $dn/d\vartheta$ ); F. POCKELS, ebenda Bd. 39, S. 463. 1890 [Berechnung von  $(dn/d\vartheta)$ ].

bei Flußspat erhält man für die nämliche Wellenlänge bei Benutzung der Angaben von PULFRICH und PÖCKELS<sup>1)</sup>

$$\frac{dn}{d\vartheta} = -1,205 \cdot 10^{-5}, \quad \left(\frac{dn}{d\vartheta}\right) = -1,35 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{\partial n}{\partial \vartheta} = +0,144 \cdot 10^{-5};$$

die reinen Temperaturkoeffizienten dieser beiden kubischen Kristalle sind also sehr klein.

**44. Einfluß der Deformation auf die Lichtausbreitung bei optisch aktiven Kristallen.** Bei optisch aktiven Kristallen ist die Einwirkung einer mechanischen Deformation auf die Aktivität bis jetzt nur bei Quarz untersucht worden.

Nach den Beobachtungen von MACH und MERTEN<sup>2)</sup> behält Quarz, der durch einen einseitigen Druck senkrecht zur optischen Achse optisch zweiachsig gemacht wurde [vgl. Ziff. 43 c,  $\alpha$ ], sein Drehungsvermögen unverändert bei, d. h. es tritt eine einfache Überlagerung der optischen Aktivität und der durch den einseitigen Druck hervorgerufenen Doppelbrechung ein; dieses Resultat wird durch die von MONNORY<sup>3)</sup> und BEAULARD<sup>4)</sup> ausgeführten Messungen bestätigt. Aus diesen Beobachtungen folgt somit, daß der durch einseitigen Druck senkrecht zur optischen Achse deformierte Quarz sich in optischer Hinsicht wie ein aktiver optisch zweiachsiger Kristall<sup>5)</sup> verhält, dessen Drehungsvermögen in den beiden Binormalenrichtungen denselben Betrag und Sinn besitzt wie ursprünglich in Richtung der optischen Achse<sup>6)</sup>.

**45. Deformationsdoppelbrechung bei isotropen Körpern.** Als speziellsten Fall betrachten wir in dieser und den folgenden Ziffern die Deformationsdoppelbrechung homogener fester, isotroper Körper. Meistens sind allerdings die so bezeichneten Körper nicht isotrop im eigentlichen Sinne, sondern Aggregate von regellos verteilten Kristallbrocken; bei einer solchen quasi-isotropen Substanz (z. B. dem aus geschmolzener Quarzmasse erstarrten sog. Quarzglas oder amorphem Quarz) ist die Deformationsdoppelbrechung wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Kristallbrocken durch einseitigen Druck oder Zug eine regelmäßige Anordnung erfahren, wodurch eine Art Formdoppelbrechung entsteht, der sich dann noch die Eigen- und Deformationsdoppelbrechung der einzelnen Kristallbrocken überlagert<sup>7)</sup>.

Andere schlechtweg als homogen und isotrop bezeichnete Körper bestehen aus einem innigen Gemisch zweier verschiedener Phasen mit verschiedenen elasto-optischen und piezo-optischen Konstanten; dieser Fall trifft wahrscheinlich bei Glas zu<sup>8)</sup>.

Trotzdem wollen wir im folgenden die in den bisherigen Ziffern zur Beschreibung der Deformationsdoppelbrechung bei Kristallen benutzte phänomenologische Darstellung auch für isotrope Körper spezialisieren, da sich hierdurch

<sup>1)</sup> C. PULFRICH, Wied. Ann. Bd. 45, S. 609. 1892 (Bestimmung von  $dn/d\vartheta$ ); F. PÖCKELS, ebenda Bd. 37, S. 389. 1889 [Berechnung von  $(dn/d\vartheta)$ ].

<sup>2)</sup> E. MACH u. J. MERTEN, Wiener Ber. (2) Bd. 72, S. 315. 1875; Pogg. Ann. Bd. 156, S. 639. 1875.

<sup>3)</sup> MONNORY, Journ. de phys. (2) Bd. 9, S. 277. 1890; C. R. Bd. 112, S. 428. 1891.

<sup>4)</sup> F. BEAULARD, Ann. de la faculté des Scienc. de Marseille Bd. 3 (1), S. 118. 1893; Journ. de phys. (3) Bd. 2, S. 459. 1893.

<sup>5)</sup> Über das Verhalten der aktiven, optisch zweiachsigen Kristalle vgl. den Abschnitt Kristalloptik (Kap. 11, Abschn. III) in Bd. XX ds. Handb.

<sup>6)</sup> Reproduktionen photographischer Aufnahmen der Interferenzerscheinungen, welche deformierter Quarz im polarisierten Lichte zeigt, finden sich bei H. HAUSWALDT, Interferenzerscheinungen im polarisierten Lichte, photographisch aufgenommen. Neue Folge. Taf. 73. Magdeburg 1904; 3. Reihe, Taf. 24 u. 25. Magdeburg 1908.

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu auch Ziff. 53.

<sup>8)</sup> Vgl. hierzu Ziff. 48a).

eine in vielen Fällen zutreffende Wiedergabe der Beobachtungen ermöglicht, die bisher bei quasiisotropen Körpern (namentlich bei Glas) angestellt wurden.

a) Die elasto- und piezooptischen Konstanten bei isotropen Körpern. Um das System der elastooptischen und piezooptischen Konstanten bei isotropen Körpern zu erhalten, hat man die für kubische Kristalle geltenden Gleichungen (108) und die ihnen entsprechenden aus den Gleichungen (96) folgenden Beziehungen noch der weiteren Bedingung zu unterwerfen, daß sie sich bei einer beliebigen Drehung des Koordinatensystems nicht ändern; diese Bedingung liefert für die piezooptischen und elastooptischen Konstanten des Schemas (104) die Beziehungen<sup>1)</sup>

$$\left. \begin{array}{ccccccc}
 \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{12} & 0 & 0 & 0 & \\
 \rho_{12} & \rho_{11} & \rho_{12} & 0 & 0 & 0 & \\
 \rho_{12} & \rho_{12} & \rho_{11} & 0 & 0 & 0 & \\
 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(\rho_{11} - \rho_{12}) & 0 & 0 & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(\rho_{11} - \rho_{12}) & 0 & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(\rho_{11} - \rho_{12}) & \\
 \\ 
 q_{11} & q_{12} & q_{12} & 0 & 0 & 0 & \\
 q_{12} & q_{11} & q_{12} & 0 & 0 & 0 & \\
 q_{12} & q_{12} & q_{11} & 0 & 0 & 0 & \\
 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(q_{11} - q_{12}) & 0 & 0 & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(q_{11} - q_{12}) & 0 & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(q_{11} - q_{12}) & 
 \end{array} \right\} \quad (110)$$

Wie man sieht, reduziert sich bei einem isotropen Körper die Gesamtzahl der elastooptischen und piezooptischen Konstanten, die bei den kubischen Kristallen noch je drei betragen hat, auf je zwei.

Aus historischen Gründen und um Übereinstimmung mit den numerischen Beobachtungsdaten von NEUMANN<sup>2)</sup> zu erhalten, ist es üblich, nicht die Parameter

$$\rho_{11}, \rho_{12} \quad \text{und} \quad q_{11}, q_{12}$$

einzuführen, sondern die aus ihnen abgeleiteten Werte

$$\rho = \frac{n}{2} \rho_{12}, \quad \rho' = \frac{n}{2} \rho_{11}, \quad q = \frac{n^2}{2} q_{12}, \quad q' = \frac{n^2}{2} q_{11},$$

wobei  $n$  den Brechungsindex des undeformierten isotropen Körpers bedeutet;  $\rho$  und  $\rho'$  bzw.  $q$  und  $q'$  heißen die NEUMANN'schen elastooptischen bzw. piezooptischen Konstanten.

Ermittelt man die Hauptbrechungsindizes des deformierten isotropen Körpers gemäß Ziff. 41a, so folgt mit Rücksicht auf die Gleichungen (108) und (110), daß ein isotroper Körper bei einseitigem Druck doppelbrechend wird wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Druckrichtung liegt.

Ist  $\nu_s$  der Brechungsindex des durch Druck doppelbrechend gewordenen, ursprünglich isotropen Körpers für eine monochromatische linear polarisierte Welle, die senkrecht zur Druckrichtung fortschreitet und auch senkrecht zu ihr schwingt, und bedeutet  $\nu_p$  den Brechungsindex für eine senkrecht zur Druckrichtung fortschreitende und parallel zu ihr schwingende, linear polarisierte

<sup>1)</sup> F. PÖCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 160. 1889.

<sup>2)</sup> F. NEUMANN, Abhandlgn. d. Berl. Akad. 1841 (2), S. 40; Pogg. Ann. Bd. 54, S. 449. 1841; ges. Werke Bd. 3 S. 81, Leipzig 1912.

Welle von derselben Wellenlänge (bezogen auf Vakuum), so erhält man durch einfache Berechnung<sup>1)</sup>

$$\left. \begin{aligned} \nu_s &= \pm n \left[ 1 + \frac{P}{E} \left\{ \mu \left( 1 - \frac{1}{n} \right) + (1 - \mu) \phi - \mu \phi' \right\} \right], \\ \nu_p &= \pm n \left[ 1 + \frac{P}{E} \left\{ \mu \left( 1 - \frac{1}{n} \right) + \phi' - 2\mu \phi \right\} \right]; \end{aligned} \right\} \quad (111)$$

Hierin stellt  $P$  den Betrag des ausgeübten einseitigen Druckes pro Flächeneinheit,  $E$  den Elastizitätsmodul und  $\mu$  das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation des isotropen Körpers dar<sup>2)</sup>; in beiden Formeln ist das obere oder untere Vorzeichen zu nehmen, je nachdem es sich um einseitigen Druck oder einseitigen Zug handelt.  $\nu_s$  entspricht offenbar dem ordentlichen und  $\nu_p$  dem außerordentlichen Hauptbrechungsindex eines optisch einachsigen Kristalls.

Die Stärke der Doppelbrechung, die durch den einseitigen Druck oder Zug entsteht, wird durch die Differenz  $\nu_p - \nu_s$  der beiden Brechungsindizes  $\nu_p$  und  $\nu_s$  gegeben; für diese folgt aus (109)

$$\nu_p - \nu_s = \pm \frac{nP}{E} (1 + \mu) (\phi' - \phi). \quad (112)$$

b) Beobachtungen über die elastooptischen und piezooptischen Konstanten isotroper Körper. Aus Gleichung (111) folgt, daß die NEUMANNschen elastooptischen Konstanten  $\phi$  und  $\phi'$  ermittelt werden können, wenn sowohl die Differenz  $\nu_p - \nu_s$  der Hauptbrechungsindizes des durch einseitigen Druck optisch einachsig gewordenen Körpers als auch das Verhältnis  $\frac{\nu_p - n}{\nu_s - n}$  der absoluten Änderungen des Brechungsindex  $n$  des isotropen Körpers bestimmt wird<sup>3)</sup>.

Erstere Bestimmung erfolgt in der Weise, daß man eine planparallele Schicht des zu untersuchenden isotropen und als durchsichtig vorausgesetzten Körpers von der Dicke  $d$  einem einseitigen Drucke bzw. Zuge parallel zu den ebenen Begrenzungsflächen unterwirft und eine ebene, linear polarisierte, monochromatische Welle von der Wellenlänge  $\lambda_0$  senkrecht auf die eine dieser Begrenzungsflächen fallen läßt; der Schwingungsrichtung der auffallenden linear polarisierten Welle wird das Azimut  $\pi/4$  gegen die Druck- bzw. Zugrichtung gegeben und bei der austretenden elliptisch polarisierten Welle der gemäß Gleichung (112) durch

$$\Delta = \pm \frac{dnP}{\lambda_0 E} (1 + \mu) (\phi' - \phi)$$

bestimmte, in Wellenlängen ausgedrückte Gangunterschied gemessen, den die parallel und senkrecht zur Druckrichtung schwingenden Komponenten des Lichtvektors besitzen. Die Messung dieses Gangunterschiedes erfolgt mit Hilfe einer der bekannten Kompensationsmethoden<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> F. PÖCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 390. 1889.

<sup>2)</sup> Statt Elastizitätsmodul und Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation kann man auch Kompressionsmodul und Starrheitsmodul einführen; vgl. W. KÖNIG, Boltzmannfestschr. S. 837. Leipzig 1904.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu die analogen Bemerkungen in Ziff. 43a.

<sup>4)</sup> Über die Kompensationsmethoden zur Messung dieser Gangunterschiede verweisen wir auf den Abschnitt über die Messung von Phasendifferenzen elliptisch polarisierten Lichtes in Bd. XIX (Kap. 28) ds. Handb. Ein speziell für den hier besprochenen Fall geeignetes Verfahren hat F. E. WRIGHT (Journ. Washington Acad. Bd. 4, S. 594. 1914) angegeben; über eine namentlich für dünne Glasschichten brauchbare Methode, die z. B. bei gefärbten Gläsern anwendbar ist, vgl. TAFFIN, C. R. Bd. 173, S. 1347. 1921.

Das Verhältnis  $\frac{\nu_p - n}{\nu_s - n}$  läßt sich mit Hilfe eines Interferenzialrefraktors bestimmen<sup>1)</sup>, indem man mit diesem die absoluten Änderungen  $\nu_p - n$  und  $\nu_s - n$  des Brechungsindex  $n$  einzeln mißt<sup>2)</sup>. Hierbei wird die planparallele Schicht des betreffenden isotropen, durchsichtigen Körpers in den Gang des einen der beiden zur Interferenz gelangenden Strahlenbündels gebracht. Die Beleuchtung erfolgt mit monochromatischem Lichte, welches durch einen Polarisator linear polarisiert gemacht wird, und zwar im Prinzip so, daß die Richtung des Lichtvektors parallel bzw. senkrecht zur Richtung des einseitigen Druckes liegt, durch den der Körper doppelbrechend gemacht wird.

Die älteren Versuche zur Bestimmung der elastooptischen und piezooptischen Konstanten isotroper Körper von NEUMANN<sup>3)</sup>, WERTHEIM<sup>4)</sup>, MACH<sup>5)</sup> und KERR<sup>6)</sup> haben heute nur noch historisches Interesse<sup>7)</sup>. Genauere Messungen der elasto- und piezooptischen Konstanten sind bei Gläsern von PÖCKELS<sup>8)</sup> sowie von TWYMAN und PERRY<sup>9)</sup> durchgeführt worden. Tabelle 35 enthält eine Zusammenstellung dieser Konstanten für die von PÖCKELS untersuchten Jenaer Glassorten (mit I bis VII bezeichnet), wobei auch der Brechungsindex  $n$  im undefor mierten Zustande sowie die Werte des Elastizitätsmoduls  $E$  und des Verhältnisses  $\mu$

Tabelle 35. Elastooptische und piezooptische Konstanten Jenaer Gläser (nach PÖCKELS).

I, II, . . . Nummern der Glassorten;  $E$  Elastizitätsmodul;  $\mu$  Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation;  $p$  und  $p'$  NEUMANNsche elastooptische Konstanten;  $q$  und  $q'$  NEUMANNsche piezooptische Konstanten.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$E$	7940	4800	5470	6100	5470	5500	5035
$\mu$	0,187	0,274	0,250	0,222	0,224	0,239	0,26
$n$	1,5123	1,5075	1,5452	1,5700	1,6440	1,7510	1,9625
$p$	0,178	0,182	0,187	0,195	0,204	0,202	0,218
$p'$	0,097	0,110	0,118	0,135	0,160	0,182	0,237
$q \cdot 10^6$	5,67	3,33	6,85	12,55	20,7	27,3	48,5
$q' \cdot 10^6$	24,1	26,9	31,3	31,3	36,8	35,1	38,7

<sup>1)</sup> Über die Messung kleiner Änderungen des Brechungsindex eines Körpers mit Hilfe des Interferenzialrefraktors vgl. Bd. XX (Kap. 1) ds. Handb.

<sup>2)</sup> Andere Methoden zur Messung der absoluten Änderungen des Brechungsindex  $\nu_p - n$  und  $\nu_s - n$  stammen von F. NEUMANN und L. N. G. FILON.

Bei NEUMANN (vgl. die Literaturangaben S. 857, Anm. 2) werden die Beugungsfransen beobachtet, die von zwei nebeneinander liegenden Öffnungen erzeugt werden, wobei vor jeder Öffnung eine Platte des zu untersuchenden Glases steht; beide Platten sind gleich dick und es werden die Verschiebungen der Beugungsfransen gemessen, welche eintreten, wenn die eine Platte gepreßt wird.

FILON [Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 79, S. 440. 1907; Bd. 83, S. 572. 1910] dagegen hat einen gebogenen Glasstab von rechteckigem Querschnitt senkrecht zur Biegeebene beleuchtet und direkt die verschiedenen Ablenkungen ermittelt, welche die Wellennormalen der beiden im Glasstab fortschreitenden, senkrecht zueinander polarisierten Wellen erfahren haben, nachdem sie in den Außenraum getreten sind.

<sup>3)</sup> F. NEUMANN, Abhandlgn. d. Berl. Akad. 1841 (2), S. 40; Pogg. Ann. Bd. 54, S. 449. 1841; Ges. Werke Bd. III, S. 41. Leipzig 1912.

<sup>4)</sup> W. WERTHEIM, C. R. Bd. 32, S. 289. 1851; Ann. chim. phys. (3) Bd. 40, S. 156. 1854.

<sup>5)</sup> E. MACH, Pogg. Ann. Bd. 146, S. 313. 1872.

<sup>6)</sup> J. KERR, Phil. Mag. (5) Bd. 26, S. 321. 1888.

<sup>7)</sup> Diese älteren Beobachter vermochten keine genauen Bestimmungen der elasto-optischen und piezooptischen Konstanten durchzuführen, da ihnen die Werte des Elastizitätsmoduls und des Verhältnisses der Querkontraktion zur Längsdilatation fehlten. Die Vorzeichen von  $p$  und  $p'$  sind übrigens von NEUMANN und MACH infolge eines Irrtums falsch angegeben; vgl. F. PÖCKELS, Wied. Ann. Bd. 37, S. 351. 1889.

<sup>8)</sup> F. PÖCKELS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 745. 1902; Bd. 9, S. 220. 1902; Bd. 11, S. 651.

<sup>9)</sup> F. TWYMAN u. J. W. PERRY, Proc. Phys. Soc. Bd. 34, S. 151. 1922.

der Querkontraktion zur Längsdilatation aufgenommen sind; die Zahlen für  $n$ ,  $p$ ,  $p'$ ,  $q$  und  $q'$  beziehen sich auf die Wellenlänge  $\lambda_0 = 590 \text{ m}\mu$  (bezogen auf Vakuum), die für  $E$ ,  $q$  und  $q'$  außerdem auf  $1 \text{ kg/mm}^2$  als Druckeinheit.

Mit zunehmender Fabrikationsziffer (I, II, ...) nimmt der Bleigehalt der Gläser zu und aus Tabelle 35 folgt daher, daß die Konstanten  $p$  und  $p'$  mit dem Bleigehalt gleichzeitig wachsen, während die Differenz  $p' - p$  zuerst negativ ist, mit stärkerem Bleigehalt zunimmt und schließlich positiv wird<sup>1)</sup>; dasselbe gilt auch für das Vorzeichen der Doppelbrechung des durch einseitigen Druck optisch einachsigt gemachten Körpers, da dieses nach Gleichung (112) durch  $p' - p$  bestimmt wird.

Das Vorzeichen der Differenz  $q' - q$  stimmt, wie man aus der Tabelle sieht, mit dem der Differenz  $p' - p$  überein.

$p$ ,  $p'$ ,  $q$  und  $q'$  sind mit der Temperatur veränderliche Materialkonstanten; diese Temperaturveränderlichkeit wurde quantitativ noch nicht bestimmt, dagegen hat FILON<sup>2)</sup> die Temperaturabhängigkeit der beiden durch (111) gegebenen Brechungsindizes  $\nu_s$  und  $\nu_p$  gemessen und verschieden groß gefunden.

c) Änderung des Brechungsindex des isotropen Körpers durch allseitig gleiche Deformation. Wir betrachten jetzt die Wirkung eines allseitig gleichen Druckes oder Zuges auf das optische Verhalten eines isotropen Körpers.

Bei allseitig gleicher Kompression oder Dilatation gilt bekanntlich für die Verzerrungskomponenten

$$u_{x'x'} = u_{y'y'} = u_{z'z'} = \frac{k}{3},$$

wobei  $k$  die kubische Dilatation bedeutet. Bestimmt man nun die drei Hauptbrechungsindizes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  des in dieser Weise deformierten, ursprünglich isotropen Körpers gemäß Ziff. 41 a, so folgen mit Rücksicht auf die Gleichungen (104) und (110) die Beziehungen<sup>3)</sup>

$$\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = n \left\{ 1 \mp \frac{1}{3} (p' + 2p) k \right\},$$

wobei das obere Vorzeichen für eine allseitig gleiche Kompression und das untere für eine allseitig gleiche Dilatation gilt; aus der Gleichheit der drei Hauptbrechungsindizes im deformierten Zustande folgt, daß der isotrope Körper bei allseitig gleicher Dilatation oder Kompression optisch isotrop bleibt.

Bezeichnen wir mit  $\delta$  die Dichte des undeformierten isotropen Körpers, so folgt für die Änderung seines Brechungsindex  $n$  aus der letzten Gleichung bei einer allseitig gleichen Dilatation die Beziehung

$$\delta \frac{\partial n}{\partial \delta} = \frac{n}{3} (p' + 2p). \quad (113)$$

Diese Beziehung liefert die Möglichkeit, die bekannten, größtenteils empirischen Formeln für den Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Dichte zu prüfen, von welchen namentlich folgende drei in Betracht kommen:

$$\frac{n-1}{\delta} = \text{konst. (GLADSTONE-DALESche Formel),} \quad (\text{I})$$

$$\frac{n^2-1}{\delta} = \text{konst. (NEWTONSche Formel),} \quad (\text{II})$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\delta} = \text{konst. [LORENZ-LORENTZsche Formel<sup>4)</sup>];} \quad (\text{III})$$

<sup>1)</sup> Über die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gläser vgl. außer der erwähnten Arbeit von PÖCKELS noch E. ZSCHIMMER u. H. SCHULZ, Ann. d. Phys. (4) Bd. 42, S. 345. 1913; L. H. ADAMS u. E. D. WILLIAMSON, Journ. Washington Acad. Bd. 9, S. 609. 1919.

<sup>2)</sup> L. N. G. FILON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 89, S. 587. 1914.

<sup>3)</sup> F. PÖCKELS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 766. 1902.

<sup>4)</sup> Über die LORENZ-LORENTZsche Formel vgl. das Kapitel über elektromagnetische Lichttheorie in Bd. XX ds. Handb.



nach (I) müßte

$$\delta \frac{\partial n}{\partial \delta} = n - 1,$$

sein, nach (II) hätte man

$$\delta \frac{\partial n}{\partial \delta} = \frac{n^2 - 1}{2n}$$

und nach (III) wäre

$$\delta \frac{\partial n}{\partial \delta} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{\sigma n}.$$

Nach den an Gläsern angestellten Beobachtungen von PÖCKELS<sup>1)</sup> und BERNDT<sup>2)</sup> besitzt keine dieser Formeln vollständige Gültigkeit. Die beste Annäherung liefert, wie die Tabelle 36 zeigt, die NEWTONSche Formel, die schlechteste die LORENZ-LORENTZsche Formel; in dieser Tabelle beziehen sich die Nummern auf die nämlichen Glassorten wie in Tabelle 35.

Tabelle 36. Abhängigkeit des Brechungsindex isotroper Körper (Gläser) von der Dichte (nach PÖCKELS).

$\delta$  Dichte;  $n$  Brechungsindex, II, III, . . . Nummern der Glassorten; (I) GLADSTONE-DALESche Formel; (II) NEWTONSche Formel; (III) LORENZ-LORENTZsche Formel.

$\delta \frac{\partial n}{\partial \delta}$	II	III	IV	V	VI	VII
Beobachtet	0,358	0,392	0,485	0,512	0,600	0,865
Berechnet nach (I)	0,508	0,545	0,570	0,644	0,751	0,9625
„ „ (II)	0,4215	0,450	0,467	0,518	0,590	0,726
„ „ (III)	0,600	0,66	0,695	0,814	0,997	1,414

d) Reiner Temperaturkoeffizient des Brechungsindex. Die bei einer Änderung der Temperatur  $\vartheta$  eintretende Änderung des Brechungsindex  $n$  eines isotropen Körpers wird zum Teil durch die die Temperaturänderung begleitende Dichteänderung hervorgerufen; zum Teil wird sie aber durch eine von der Temperatur direkt hervorgerufene Änderung des Brechungsindex veranlaßt. Bezeichnen wir, wie früher<sup>3)</sup>, mit

$$\left(\frac{dn}{d\vartheta}\right) = \frac{\partial n}{\partial \delta} \frac{d\delta}{d\vartheta},$$

den durch die Dichteänderung bedingten Temperaturkoeffizient, mit  $\partial n/\partial \vartheta$  den durch die direkte Einwirkung der Temperatur auf den Brechungsindex bedingten Temperaturkoeffizient und mit  $dn/d\vartheta$  den durch die Beobachtung unmittelbar gelieferten totalen Temperaturkoeffizient, so haben wir analog Gleichung (107) die Beziehung

$$\frac{dn}{d\vartheta} = \left(\frac{dn}{d\delta}\right) + \frac{\partial n}{\partial \vartheta}; \quad (114)$$

für den reinen Temperaturkoeffizient erhält man daher aus den Gleichungen (113) und (114) den Ausdruck

$$\frac{\partial n}{\partial \vartheta} = \frac{dn}{d\delta} - \frac{\partial n}{\partial \delta} \frac{d\delta}{d\vartheta} = \frac{dn}{d\delta} + n(p' + 2p)\alpha,$$

wobei  $\alpha$  den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des isotropen Körpers bedeutet.

<sup>1)</sup> F. PÖCKELS, Ann. d. Phys. Bd. 7, S. 766. 1902.

<sup>2)</sup> G. BERNDT, ZS. f. Instrkde. Bd. 40, S. 57. 1923.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu die entsprechenden Betrachtungen bei Kristallen in Ziff. 43.

Mit Hilfe dieser Beziehung hat POCKELS<sup>1)</sup> aus den beobachteten Werten  $dn/d\vartheta$ ,  $n$ ,  $\rho$ ,  $\rho'$  und  $\alpha$  den reinen Temperaturkoeffizienten  $\partial n/\partial\vartheta$  für eine Anzahl Glassorten ermittelt; derselbe erwies sich stets als positiv und war um so größer, je stärker der Bleigehalt der betreffenden Glassorte war.

**46. Dispersion der elastooptischen und piezooptischen Konstanten der isotropen Körper.** Die elastooptischen und piezooptischen Konstanten hängen auch bei isotropen Körpern<sup>2)</sup> von der Wellenlänge des Lichtes ab; diese Dispersion ist innerhalb eines engen Bereichs des sichtbaren Spektralgebietes für einige Glassorten von POCKELS<sup>3)</sup> gemessen worden, und es hat sich dabei gezeigt, daß sie beträchtlich von der Zusammensetzung des Glases abhängt.

Mit den elastooptischen Konstanten  $\rho$  und  $\rho'$  besitzt natürlich auch die durch Gleichung (112) gegebene Stärke der durch einseitigen Druck erzeugten Doppelbrechung Dispersion<sup>4)</sup>; dieselbe ist bei einer Anzahl Glassorten im sichtbaren Spektralbereiche von FILON<sup>5)</sup> gemessen und durch empirische Formeln dargestellt worden. Bei Kronglas läßt sie sich nach HENRIOT<sup>6)</sup> durch eine der HAVELOCKschen Beziehung (54) analoge Formel

$$\nu_p - \nu_s = c \frac{(n^2 - 1)^2}{n}$$

darstellen, wobei  $c$  eine von der (auf Vakuum bezogenen) Wellenlänge  $\lambda_0$  des auffallenden Lichtes unabhängige Konstante ist und  $n$  den Brechungsindex des ursprünglich isotropen Körpers bedeutet; bei Gelatine ist dagegen nach den Beobachtungen von REEB<sup>7)</sup> diese Beziehung nicht streng gültig und wird mit besserer Annäherung durch den Ausdruck

$$\nu_p - \nu_s = cn(n^2 - 1)^3$$

ersetzt<sup>8)</sup>.

**47. Zeitliche Nachwirkungserscheinungen bei der Deformationsdoppelbrechung.** Die Doppelbrechung, welche bei homogenen Körpern (wie z. B. Gläsern) durch einseitigen Druck oder Zug erzeugt wird, tritt momentan mit der Deformation ein und verschwindet gleichzeitig mit ihr; zeitliche Nachwirkungserscheinungen treten hier nicht auf<sup>9)</sup>, und es findet daher auch, wie FILON und JESSOP<sup>10)</sup> gezeigt haben, während der Deformation keine Zunahme der Doppelbrechung statt.

Dieses Fehlen der zeitlichen Nachwirkung hat zur Folge, daß die durch Deformation erzeugte Doppelbrechung auch bei periodischen Schwankungen der Deformation letzteren momentan folgt; in der Tat konnten KUNDT<sup>11)</sup> und KÖNIG<sup>12)</sup>

<sup>1)</sup> F. POCKELS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 768. 1902.

<sup>2)</sup> Über die Dispersion der elastooptischen und piezooptischen Konstanten der Kristalle vgl. oben.

<sup>3)</sup> F. POCKELS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 7, S. 764. 1902.

<sup>4)</sup> Die ältere Angabe von W. WERTHEIM [Ann. chim. phys. (3) Bd. 12, S. 156. 1854], daß die durch Deformation hervorgerufene Doppelbrechung von der Wellenlänge des Lichtes unabhängig ist, hat sich als unrichtig herausgestellt.

<sup>5)</sup> N. G. FILON, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 11, S. 478. 1902; Bd. 12, S. 55. 1903; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 79, S. 200. 1907; Phil. Trans. (A) Bd. 207, S. 263. 1907.

<sup>6)</sup> E. HENRIOT, C. R. Bd. 174, S. 1477. 1921.

<sup>7)</sup> O. REEB, Ann. d. Phys. (4) Bd. 71, S. 451. 1923.

<sup>8)</sup> Gelatine ist allerdings kein homogener Körper, sondern eine gallertartig erstarrte kolloidale Lösung (Gel); vgl. Ziff. 52.

<sup>9)</sup> Im Gegensatz zu gewissen Gelen (vgl. vorletzte Anm.), die (wie z. B. Zelluloid) aus einer homogenen plastischen Komponente mit eingelagerten kristallinen Bausteinen besteht (vgl. Ziff. 52).

<sup>10)</sup> L. N. G. FILON u. H. T. JESSOP, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 101, S. 165. 1922; Phil. Trans. (A) Bd. 223, S. 89. 1922.

<sup>11)</sup> A. KUNDT, Pogg. Ann. Bd. 123, S. 541. 1864.

<sup>12)</sup> W. KÖNIG, Ann. d. Phys. (4) Bd. 11, S. 842. 1903.

feststellen, daß die Doppelbrechung, welche durch die periodisch erfolgten Deformationen eines in Longitudinalschwingungen versetzten Glasstabes hervorgerufen wird<sup>1)</sup>, sich ebenfalls periodisch ändert und dieselbe Periode besitzt wie die Deformationen.

Die zeitlichen Nachwirkungen sind aber nur dann nicht vorhanden, wenn sich der Körper im völlig festen Zustande befindet; wird er aber (z. B. durch Erhitzen) plastisch gemacht, so treten zeitliche Nachwirkungserscheinungen auf, und zwar nimmt die durch Deformation erzeugte Doppelbrechung im Laufe der Zeit ab, falls sie einen gewissen Betrag überschritten hat. Für diese zeitliche Abnahme fand TAFFIN<sup>2)</sup> auf empirischem Wege die Beziehung

$$\log \frac{\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\Delta_0}}{\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\Delta}} = \frac{t}{T},$$

wobei  $\Delta$  und  $\Delta_0$  die Größe der durch die Deformation erzeugten Doppelbrechungen zu den Zeiten  $t$  und  $0$  bedeuten; die Werte  $\varepsilon$  und  $T$  hängen von der Temperatur  $\vartheta$  ab, und zwar ist

$$\varepsilon = c_1 e^{c_2(\Theta - \vartheta)}, \quad T = c_3 (\Theta - \vartheta),$$

wobei  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  und  $\Theta$  von der Temperatur unabhängige Materialkonstanten sind. Diese Beziehung wurde von TAFFIN bei einem Glase von spezieller Zusammensetzung, welches durch Erhitzen auf  $410^\circ\text{C}$  plastisch geworden war, geprüft und bestätigt.

#### 48. Doppelbrechung gekühlter und ungleichmäßig erwärmter Gläser.

a) Doppelbrechung gekühlter Gläser. Bekanntlich sind fast alle Gläser doppelbrechend, falls sie beim Erstarren aus der Schmelze nicht unter ganz besonderen Maßnahmen gekühlt worden sind; die Ursache hiervon ist, daß die Erstarrung der Glasschmelze im allgemeinen lokal ungleichmäßig schnell erfolgt und hierdurch innere Spannungen entstehen, welche eine Deformationsdoppelbrechung hervorrufen.

Diese Doppelbrechung der Gläser wurde zuerst von SEEBECK<sup>3)</sup> beobachtet, bald nachher von BREWSTER<sup>4)</sup> hinsichtlich ihrer Ursachen richtig erklärt und von NEUMANN<sup>5)</sup> in einer grundlegenden Arbeit eingehend studiert; später wurde sie von MACÉ DE LÉPINAY<sup>6)</sup> und CZAPSKI<sup>7)</sup> weiter untersucht.

CZAPSKI fand, daß schnell gekühlte, dicke Glasplatten sich in einem Spannungszustande befinden, bei dem die mittleren Schichten radial gedehnt und die äußeren komprimiert sind; dazwischen befinden sich Schichten, die sich isotrop verhalten. Infolge dieses Spannungszustandes nimmt der Brechungsindex des Glases von der Mitte nach der Oberfläche der Platte stetig zu, und zwar verschieden stark, je nachdem das hindurchgeschickte linear polarisierte Licht parallel oder senkrecht zur Plattenebene schwingt. Die Änderung der Brechungsindizes infolge der inneren Spannungen kann nach CZAPSKI in einer

<sup>1)</sup> Die Doppelbrechung, welche bei einem in Longitudinalschwingungen versetzten Glasstabe auftritt, wurde zuerst durch J. B. BIOT [Ann. chim. phys. (2) Bd. 13, S. 151. 1820] nachgewiesen.

<sup>2)</sup> TAFFIN, C. R. Bd. 174, S. 36 u. 159. 1922.

<sup>3)</sup> A. SEEBECK, Schweigers Journ. Bd. 7, S. 252 u. 382. 1813; Bd. 11, S. 471. 1814; Bd. 12, S. 1. 1814.

<sup>4)</sup> D. BREWSTER, Phil. Trans. 1815, S. 1; 1816, S. 46.

<sup>5)</sup> F. NEUMANN, Pogg. Ann. Bd. 54, S. 455. 1841.

<sup>6)</sup> J. MACÉ DE LÉPINAY, C. R. Bd. 84, S. 1024. 1877; Ann. chim. phys. (5) Bd. 19, S. 5. 1880.

<sup>7)</sup> S. CZAPSKI, Wied. Ann. Bd. 42, S. 319. 1891.

und derselben Platte von ca. 3 cm Dicke eine Einheit der vierten Dezimale betragen, bei verschiedenen Glasstücken, die von derselben Schmelze herrühren, sogar eine Einheit der dritten Dezimale<sup>1)</sup>.

Wie die von FILON und HARRIS<sup>2)</sup> an einem unter Druck gekühlten Glasstück ausgeführten Messungen gezeigt haben, ist die Erklärung dieser inneren Restspannungen in den gewöhnlichen Gläsern, die man durch verhältnismäßig schnelles Kühlen aus der Schmelze gewinnt, nur möglich, wenn man annimmt, daß das Glas aus zwei Phasen mit verschiedenen elasto-optischen Konstanten besteht; die eine der beiden Phasen ist bei höherer Temperatur fest und bei dieser Temperatur viskos in die andere, plastisch gewordene Phase eingelagert. Für diese Auffassung spricht auch die von HARRIS<sup>3)</sup> beobachtete zeitliche Veränderung der elasto-optischen und piezo-optischen Konstanten des Glases bei gewöhnlicher Temperatur<sup>4)</sup>.

Umgekehrt kann auch die Beobachtung der durch die Restspannungen verursachten Doppelbrechung zur Untersuchung des Kühlvorganges in Gläsern benutzt werden<sup>5)</sup>.

b) Doppelbrechung ungleichmäßig erwärmter Gläser. Auch bei ungleichmäßiger Erwärmung eines Glases entstehen infolge der ungleichförmigen Dilatation mechanische Spannungen im Inneren, die eine Deformationsdoppelbrechung hervorrufen. Diese Erscheinungen sind zuerst von NEUMANN<sup>6)</sup> theoretisch untersucht worden; später wurden sie ungefähr im selben Umfange, anscheinend in Unkenntnis der NEUMANNschen Abhandlung, von Lord RAYLEIGH<sup>7)</sup> behandelt.

Die von NEUMANN und RAYLEIGH<sup>8)</sup> betrachteten Probleme sind folgende:

1. Berechnung der Spannungen und der durch sie erzeugten Doppelbrechung in einer Platte, die von zwei unendlich ausgedehnten Ebenen begrenzt ist und in der die Temperatur nur senkrecht zu den Begrenzungsebenen variiert. Hierbei wurde sowohl der Fall eines zur Mittelebene der Platte symmetrischen als auch der eines beliebigen Temperaturgefälles untersucht; im letzteren Falle wurden auch die durch das Temperaturgefälle eintretenden Krümmungen der Platte, die einen teilweisen Ausgleich der Spannungen hervorrufen, berücksichtigt.

2. Berechnung der Spannungen und der dadurch erzeugten Doppelbrechung in einer ebenen Platte mit konzentrischer Temperaturverteilung.

Bei dem ersten Problem hat RAYLEIGH auch den nicht stationären Temperaturzustand behandelt und dabei den allgemeinen Fall angenommen, daß die Temperaturverteilung der Platte in Richtung ihrer Dicke anfangs eine beliebige ist und die beiden Begrenzungsebenen der Platte dauernd auf konstanten Temperaturen gehalten werden. Die hierbei gewonnenen Resultate wurden dann

<sup>1)</sup> Über eine Anordnung zur Untersuchung der durch Restspannungen in optischen Gläsern hervorgerufenen Doppelbrechung vgl. H. SCHULZ, ZS. f. Instrkde. Bd. 33, S. 205 S. 247. 1913 sowie Bd. XIX (Kap. 28, Ziff. 14) ds. Handb.

<sup>2)</sup> L. N. G. FILON u. F. C. HARRIS, Proc. Roy. Soc. London Bd. 103, S. 561. 1923.

<sup>3)</sup> F. C. HARRIS, Proc. Roy. Soc. London Bd. 106, S. 718. 1924.

<sup>4)</sup> Die Beobachtungen von HARRIS über die zeitliche Veränderung der elasto- und piezo-optischen Konstanten des Glases erstreckten sich über 20 Jahre.

<sup>5)</sup> L. H. ADAMS u. E. D. WILLIAMSON, Journ. Frankl. Inst. Bd. 190, S. 597 u. 835. 1920; S. ENGLISH u. W. TURNER, Journ. Soc. Glass. Techn. Bd. 2, S. 90. 1920; A. R. TOOL u. J. VALASEK, Scient. Pap. Bureau of Stand. Bd. 15, S. 537. 1920; F. WEIDERT u. G. BERNDT, ZS. f. techn. Phys. Bd. 1, S. 51. 1920.

<sup>6)</sup> F. NEUMANN, Abhandlgn. d. Berl. Akad. 1841 (2), S. 230; Ges. Werke Bd. 3 S. 235. Leipzig 1912.

<sup>7)</sup> Lord RAYLEIGH, Arch. Néerland. (2) Bd. 5, S. 32. 1900; Phil. Mag. (6) Bd. 1, S. 169. 1901.

<sup>8)</sup> F. NEUMANN betrachtete den Fall allseitig begrenzter Platten, RAYLEIGH den idealisierten Fall unendlich ausgedehnter Platten.

auf den spezielleren Fall angewandt, daß die Temperatur der Platte anfangs überall konstant ist und die beiden Begrenzungsebenen gleichzeitig auf dieselbe höhere Temperatur gebracht werden; es folgt dann nach RAYLEIGH, daß die Temperatur in der Platte nach längerer Zeit wieder konstant wird, und daß während dieses Ansteigens der Temperatur in der Platte Spannungen und damit verbundene Doppelbrechungen auftreten, die ein Maximum erreichen und dann wieder abfallen. Die Zeit, nach der dieses Maximum eintritt, beträgt nach RAYLEIGH'S Berechnung bei einer Glasplatte von 1 cm Dicke 7,5 Sekunden.

**49. Technische Anwendung der Deformationsdoppelbrechung zur Ermittlung der Spannungsverteilung in einem deformierten Körper.** Die Messung der Deformationsdoppelbrechung eines durchsichtigen isotropen Körpers und ihrer lokalen Veränderung gestattet, die Spannungsverteilung in dem betreffenden deformierten Körper zu ermitteln. Dieses Verfahren kann dazu benutzt werden, um die mit Hilfe der Elastizitätstheorie berechnete Spannungsverteilung experimentell nachzuprüfen, die in einem isotropen Körper von bestimmter Form bei einer bestimmten Deformation auftritt; man kann es aber auch dazu verwenden, um derartige Spannungsverteilungen in denjenigen Fällen zu ermitteln, bei welchen die elastizitätstheoretische Berechnung der Spannungsverteilung sich wegen der komplizierten Gestalt des Körpers mathematisch nicht mehr durchführen läßt.

Die Versuchsanordnung, die man bei Ausführung dieser Methode zu benutzen pflegt, ist im Prinzip dieselbe, wie sie bei der Untersuchung der Interferenzerscheinungen von Kristallplatten im parallelen polarisierten Lichte verwendet wird<sup>1)</sup>; man bringt somit die betreffende Platte, deren Spannungszustand bestimmt werden soll, zwischen gekreuzte Polarisatoren und beleuchtet mit parallelem Lichte. Die Methode ist daher, wie man ohne weiteres einsieht, auf die Untersuchung ebener Spannungszustände beschränkt; für das Studium dreidimensionaler Spannungszustände ist sie nicht verwendbar.

Die Spannungsverteilung in einem deformierten Körper ist bekanntlich bestimmt, wenn man in jedem Punkte Richtungen und Beträge der Hauptspannungen<sup>2)</sup> kennt; um diese mit Hilfe der Deformationsdoppelbrechung bei einem ebenen System zu ermitteln, kann man folgendermaßen verfahren:

1. Bestimmung der Richtungen der Hauptspannungen. Die Richtungen der Hauptspannungen kann man für einen bestimmten Punkt ermitteln, indem man um den betreffenden Punkt ein kleines Gebiet der Platte ausblendet und die Platte in ein solches Azimut zwischen die gekreuzten Nicols bringt, daß das ausgeblendete Gesichtsfeld größte Helligkeit zeigt. Da das ausgeblendete, doppelbrechende Gebiet wie eine optisch einachsige Kristallplatte wirkt, so bilden in dieser Stellung seine Hauptschwingungsrichtungen mit den Schwingungsrichtungen der Nicols die Azimute  $\pm \pi/4$ ; die Hauptspannungsrichtungen, die mit den Hauptschwingungsrichtungen zusammenfallen, sind damit für den betreffenden Punkt gefunden<sup>3)</sup>. Durch Wiederholung dieses Verfahrens von Punkt zu Punkt erhält man dann die Hauptspannungsrichtungen für sämtliche Punkte des ebenen Spannungssystems.

Eine andere Methode besteht darin<sup>4)</sup>, daß man diejenige Kurvenschar in der Plattenebene zu bestimmen sucht, für deren Punkte die Hauptspannungen

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber den Abschnitt Kristalloptik in Bd. XX (Kap. 14) ds. Handb.

<sup>2)</sup> Zu jedem Punkte des Spannungstensorfeldes gehört bekanntlich eine zentrische Fläche zweiten Grades (Spannungstensorfläche), deren Achsen durch ihre Richtungen und Größen die Hauptspannungen in dem betreffenden Punkte darstellen.

<sup>3)</sup> H. STEINHEIL, Einige Fälle von Doppelbrechung in kreisförmigen Glasscheiben. Dissert. Gießen 1920; H. RIETH, Ann. d. Phys. (4) Bd. 79, S. 145. 1926.

<sup>4)</sup> H. SIEDENTOPF, ZS. d. österr. Ingen.- u. Arch.-Ver. Bd. 33, S. 469. 1906.

dieselbe Richtung haben. Man erhält diese Kurven, indem man die gekreuzten Polarisatoren gemeinsam dreht und zu jeder Stellung derselben die Lage der dunkeln Interferenzlinien aufzeichnet, die das Gesichtsfeld durchziehen. Aus diesen Kurven gleicher Hauptspannungsrichtung kann man dann die beiden orthogonalen Kurvenscharen, deren Tangenten die Hauptspannungsrichtungen liefern, durch graphische Integration finden.

2. Bestimmung der Beträge der Hauptspannungen. Die Beträge der beiden Hauptspannungen in einem Punkte erhält man, indem man ihre Differenz und ihre Summe getrennt ermittelt. Die Bestimmung der Differenz erfolgt durch Verwendung einer empirisch gefundenen Beziehung, nach welcher die Größe der Doppelbrechung in dem betreffenden Punkte der Differenz der Hauptspannungen proportional ist. Zur Bestimmung der Summe der Hauptspannungen sind verschiedene Methoden angegeben worden; eine dieser Methoden besteht z. B. darin, daß man die Querkontraktion an der betreffenden Stelle mißt<sup>1)</sup>, doch existieren auch rein optische Methoden<sup>2)</sup>.

Bezüglich der Einzelheiten dieser Bestimmungsmethoden und ihrer Anwendung auf spezielle Fälle verweisen wir auf die zusammenfassende Darstellung bei M. WÄCHTLER<sup>3)</sup>, in welcher auch die sehr zerstreute Literatur vollständig nachgewiesen wird.

**50. Dichroismus infolge einseitiger Deformation.** Daß durch einseitige Deformation (Zug oder Druck) Dichroismus hervorgerufen werden kann, ist von KUNDT<sup>4)</sup> bei Kautschuk gefunden worden; allerdings ist Kautschuk kein homogener Körper, sondern ein Mischkörper, bestehend aus einer homogenen, plastischen Masse, in welcher kleine Kriställchen eines zweiten Körpers eingebettet sind (vgl. Ziff. 54).

Später wurde ein künstlich erzeugter Dichroismus von LASAULX<sup>5)</sup> bei den plastischen, in der kubischen Kristallklasse kristallisierenden Silberhaloiden beobachtet, wenn dieselben einseitigem Drucke ausgesetzt waren<sup>6)</sup>.

Der Dichroismus, der nach den Beobachtungen von AMBRONN<sup>7)</sup> bei einem auf Zelluloidfilm niedergeschlagenen Silberspiegel auftritt, wenn der Film beträchtlich deformiert wird, beruht nach BERGHOLM<sup>8)</sup> auf Rissen, die bei stärkerer Deformation des Zelluloidfilmes in der Silberschicht eintreten und eine Gitterwirkung hervorrufen.

<sup>1)</sup> M. MESNAGER, Ann. d. Ponts et Chaussées Bd. 4, S. 128. 1901; Bd. 16, S. 133. 1913.

<sup>2)</sup> N. G. L. FILON, Engineering Bd. 116, S. 511. 1923.

<sup>3)</sup> M. WÄCHTLER, Über die Anwendung der akzidentellen Doppelbrechung zum Studium der Spannungsverteilung in beanspruchten Körpern. (Zusammenfassender Bericht.) Phys. ZS. Bd. 29, S. 497—534. 1928.

<sup>4)</sup> A. KUNDT, Pogg. Ann. Bd. 151, S. 126. 1874.

<sup>5)</sup> A. v. LASAULX, Sitzungsber. d. schles. Ges. f. vaterl. Kultur. 1879. S. 171.

<sup>6)</sup> Der Dichroismus, welchen D. BREWSTER [Rep. Brit. Assoc. (Notices and Abstracts) 1846, S. 7], W. HAIDINGER (Wiener Ber. Bd. 8, S. 97. 1852; Bd. 36, S. 183. 1859) und M. v. SEHERR THOSS (Wied. Ann. Bd. 6, S. 270. 1879) an auf Glas gestrichenen, breiartigen Farbstoffen nachgewiesen haben, beruht wahrscheinlich auf einer beim Aufstreichen eintretenden Parallelorientierung ursprünglich regellos liegender, dichroitischer Kriställchen. Dieser Dichroismus besitzt Dispersion und zeigt bei einer bestimmten Wellenlänge des auffallenden Lichtes ein Maximum; zu beiden Seiten dieses Maximums besitzt die Differenz der Brechungsindizes der stärker und der schwächer absorbierten Komponente verschiedene Vorzeichen, und zwar ist diese Differenz positiv bzw. negativ, je nachdem die Wellenlänge des Lichtes größer bzw. kleiner ist als die dem Maximum des Dichroismus entsprechende (H. ZOCHER u. F. C. JACOBY, Kolloidchem. Beih. Bd. 24, S. 365. 1927; H. ZOCHER u. K. COPER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 195. 1928.)

<sup>7)</sup> H. AMBRONN u. R. ZSIGMONDY, Leipziger Ber. Bd. 51, S. 13. 1899; H. AMBRONN, Phys. ZS. Bd. 8, S. 665. 1907.

<sup>8)</sup> C. BERGHOLM, Uppsala Univ. Årsskr. 1915 (Mat. och Naturw.) Nr. 1, S. 64.

## b) Formdoppelbrechung.

**51. Allgemeines über Formdoppelbrechung.** Sind in einem homogenen Körper gleichgestaltete, regelmäßig geformte Teilchen eines anderen homogenen Körpers in bestimmter regelmäßiger Anordnung eingebettet, so besitzt der Mischkörper, wie WIENER<sup>1)</sup> gezeigt hat, eine Doppelbrechung, welche auch dann auftritt, wenn jeder der beiden Körper für sich allein isotrop ist. Diese Doppelbrechung, welche von der regelmäßigen Anordnung der eingebetteten, gleichartigen Teilchen hervorgerufen wird und von den Brechungsindizes der beiden Einzelkörper (Komponenten) sowie von der Größe der eingebetteten Teilchen abhängt, bezeichnet man im Gegensatz zur eigentlichen Doppelbrechung als Formdoppelbrechung; dieselbe zeigt verschiedenes optisches Verhalten, je nachdem beide Komponenten durchsichtig sind oder eine bzw. beide Komponenten Absorption besitzen.

a) Formdoppelbrechung bei nichtabsorbierenden Komponenten. Wir behandeln zunächst den Fall, daß beide Komponenten nichtabsorbierend sind.

$\alpha$ ) Stäbchendoppelbrechung. Sind die eingebetteten Teilchen parallel gerichtete Zylinder von gleichen Dimensionen, so spricht man nach WIENER<sup>2)</sup> von Stäbchendoppelbrechung. Bei der Stäbchendoppelbrechung verhält sich der Mischkörper stets wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Richtung der Zylinderachse liegt, ganz gleichgültig ob der Brechungsindex  $n'$  der eingelagerten Zylinder größer oder kleiner ist als der Brechungsindex  $n''$  des Körpers, in dem sie sich befinden.

Ist nun  $n_1$  der Brechungsindex des Mischkörpers für eine monochromatische, linear polarisierte, senkrecht zur ausgezeichneten Richtung fortschreitende ebene Welle, deren Schwingungsrichtung senkrecht zu dieser Richtung liegt, und bedeutet  $n_2$  den Brechungsindex für eine derartige Welle, deren Schwingungsrichtung parallel zur ausgezeichneten Richtung gerichtet ist, so hat man nach WIENER

$$n_1 = n'' \sqrt{\frac{(v' + 1) n'^2 + v'' n''^2}{(v' + 1) n''^2 + v'' n'^2}}, \quad n_2 = \sqrt{v' n'^2 + v'' n''^2}.$$

Hierin bedeutet  $v'$  das relative Volumen der eingebetteten, zylindrischen Teilchen und  $v''$  dasjenige des zweiten Körpers, in welchem sich diese Teilchen befinden, so daß zwischen  $v'$  und  $v''$  der Zusammenhang

$$v' + v'' = 1$$

besteht;  $n_1$  wäre dann im Sinne der Kristalloptik als ordentlicher und  $n_2$  als außerordentlicher Hauptbrechungsindex des Mischkörpers zu bezeichnen.

Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist (unabhängig von  $n'$ ,  $n''$ ,  $v'$  und  $v''$ ) in jedem Falle  $n_1 < n_2$ ; die Stäbchendoppelbrechung ist also (im Sinne der kristallographischen Bezeichnung) stets positiv.

Die Stäbchendoppelbrechung verschwindet nur dann, wenn eingebettete Teilchen und Einbettungsmedium gleiche Brechungsindizes besitzen ( $n' = n''$ ); in diesem Falle wird nämlich  $n_1 = n_2$ .

Die WIENERSchen Formeln der Stäbchendoppelbrechung werden durch die Untersuchungen FICKERS<sup>3)</sup> über die Dielektrizitätskonstanten von Mischkörpern bestätigt.

$\beta$ ) Lamellendoppelbrechung. Sind die Teilchen, die in dem homogenen Körper eingebettet sind, parallel liegende, gleichartige Plättchen, so spricht man

<sup>1)</sup> O. WIENER, Phys. ZS. Bd. 5, S. 332. 1904; Leipziger Abhandlgn. Bd. 32, Nr. 6, S. 507. 1912.

<sup>2)</sup> O. WIENER, Leipziger Ber. Bd. 62, S. 256. 1910.

<sup>3)</sup> E. FICKER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 31, S. 365. 1909.

von Lamellendoppelbrechung. Ist die Dicke der Plättchen (Lamellen) klein gegen die Wellenlänge des auffallenden Lichtes und bedeutet wieder  $n'$  den Brechungsindex der eingelagerten plattenförmigen Teilchen, ferner  $n''$  den Brechungsindex des Körpers, in dem sie eingebettet sind, so verhält sich der Mischkörper (unabhängig von dem Vorzeichen der Differenz  $n'' - n'$ ) stets wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse senkrecht zur Ebene der (parallel orientierten) Plättchen liegt<sup>1)</sup>. Haben  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $v'$  und  $v''$  dieselbe Bedeutung wie unter  $\alpha$ ), so hat man nach WIENER<sup>2)</sup>

$$n_1 = \sqrt{v' n' + v'' n''}, \quad n_2 = \frac{n' n''}{\sqrt{v' n''^2 + v'' n'^2}};$$

da, wie sich leicht zeigen läßt, unabhängig von  $n'$ ,  $n''$ ,  $v'$  und  $v''$ , stets  $n_1 > n_2$  ist, so ist die Lamellendoppelbrechung (im Sinne der kristallographischen Bezeichnung) stets negativ.

Bei Gleichheit der Brechungsindizes der eingebetteten Lamellen und des Einbettungsmediums ( $n' = n''$ ) wird auch  $n_1 = n_2$ , d. h. die Lamellendoppelbrechung verschwindet dann.

Diese von WIENER gegebene Theorie der Lamellendoppelbrechung ist durch die Untersuchungen von FRIEDEL<sup>3)</sup> experimentell bestätigt worden. FRIEDEL hat durch Kathodenzerstäubung abwechselnde Schichten von Jodsilber und Silberjodür<sup>4)</sup> hergestellt und deren Dicken sowie die Doppelbrechung des Lamellensystems gemessen; es ergab sich qualitative und quantitative Übereinstimmung mit der WIENERSchen Theorie, wenigstens dann, wenn die Dicken der Lamellen zwischen 15,9 und 42,5  $m\mu$  lagen.

Die optischen Anomalien, welche zuweilen bei gewissen kubischen und optisch einachsigen, isomorphen Mischkristallen auftreten, müssen wahrscheinlich auf geschichteten Aufbau und dadurch erzeugte Lamellendoppelbrechung zurückgeführt werden<sup>5)</sup>.

b) Formdoppelbrechung bei absorbierenden Komponenten. Die Erscheinung der Formdoppelbrechung wird, wie WIENER<sup>6)</sup> gezeigt hat, sehr kompliziert, wenn eine oder auch beide Komponenten des Mischkörpers Absorption besitzen; die Doppelbrechung tritt in diesem Falle auch dann auf, wenn die Brechungsindizes der beiden Komponenten gleich sind. Während bei verschwindender Absorption die Stäbchendoppelbrechung stets positiv und die Lamellendoppelbrechung stets negativ ist, ist bei nichtverschwindender Absorption bei beiden Arten von Formdoppelbrechung sowohl positives, als auch negatives Vorzeichen möglich. Besitzen die Komponenten Absorption, so kann beim Mischkörper auch Dichroismus auftreten, und zwar kann dieser auch dann vorkommen, wenn keine Doppelbrechung vorhanden ist; umgekehrt ist auch Doppelbrechung bei fehlendem Dichroismus möglich.

Die von WIENER gewonnenen Ergebnisse über die Formdoppelbrechung bei absorbierenden Komponenten sind in Übereinstimmung mit den Beobachtungen,

1) F. BRAUN, Phys. ZS. Bd. 5, S. 199. 1904; O. WIENER, Phys. ZS. Bd. 5, S. 332. 1904.

2) O. WIENER, Phys. ZS. Bd. 5, S. 332. 1904.

3) O. FRIEDEL, Leipziger Ber. Bd. 57, S. 315. 1905; Ann. d. Phys. (4) Bd. 18, S. 1031. 1905.

4) Diese Materialien wurden gewählt, um Schichten mit merklich verschiedenen Brechungsindizes  $n'$  und  $n''$  zu erhalten; die Schichten wurden erhalten, indem auf einer Glasplatte abwechselnd Silber und Kupfer durch kathodische Zerstäubung niedergeschlagen und dann das ganze System jodiert wurde.

5) Vgl. hierzu F. PÖCKELS, Lehrbuch der Kristallographie, S. 488. Leipzig 1906.

6) O. WIENER, Kolloidchem. Beih. Bd. 23, S. 189. 1926.



die AMBRONN<sup>1)</sup> über den (meist mit Doppelbrechung verbundenen) Dichroismus bei angefärbten Geweben angestellt hat.

**52. Doppelbrechung sehr dünner Metallschichten.** Durch Kathodenzerstäubung hergestellte Metallschichten sind, wie KUNDT<sup>2)</sup> zuerst fand, doppelbrechend. KUNDT nahm an, daß diese Erscheinung auf einer regelmäßigen Anordnung der Metallteilchen beruht<sup>3)</sup>, durch welche dann eine Art Stäbchendoppelbrechung hervorgerufen wird. BRAUN<sup>4)</sup> hielt die beobachtete Doppelbrechung für eine durch die Struktur der Metallschicht bedingte Gitterwirkung<sup>5)</sup>; nach BERGHOLM<sup>6)</sup> muß man diese Gitterwirkung auf ultramikroskopische Risse zurückführen, die senkrecht zur Bewegungsrichtung verlaufen, welche die auffallenden Metallpartikel bei der Herstellung der Schicht besaßen.

Dünne Eisenfolien, die durch Destillation von einem Glühfaden im Vakuum erhalten werden, besitzen nach den Beobachtungen von CAU<sup>7)</sup> Doppelbrechung und Dichroismus, welche aber verschwinden, wenn linear polarisiertes Licht einfällt, dessen Schwingungsrichtung parallel zur Achse der Folie (d. h. zur Projektion der Richtung des erzeugenden Glühfadens auf die Folie) liegt; ein analoger Effekt wie im durchgehenden findet auch im reflektierten Lichte statt. Doppelbrechung und Dichroismus besitzen Dispersion, die von CAU im mittleren Teil des sichtbaren Spektrums gemessen wurde; beide sollen nach CAU durch eine Orientierung der Metallatome verursacht werden, die beim Verdampfungsprozeß durch das Magnetfeld des Glühfadens bewirkt wird.

### 53. Zusammenwirken von Formdoppelbrechung und Eigendoppelbrechung.

Gewisse nichteinheitliche Körper, bei welchen in einem homogenen, isotropen Medium kleine Teilchen eines zweiten, anisotropen Körpers eingebettet sind, zeigen bei regelmäßiger Anordnung dieser Teilchen eine Formdoppelbrechung, der sich die Eigendoppelbrechung der eingebetteten Teilchen überlagert<sup>8)</sup>; die Formdoppelbrechung ist bei stäbchenförmigen Teilchen die positive Stäbchendoppelbrechung (vgl. Ziff. 50a,  $\alpha$ ), bei plattenförmigen Teilchen die negative Lamellendoppelbrechung (Ziff. 50a,  $\beta$ )<sup>9)</sup>. Das Zusammenwirken von Form- und Eigendoppelbrechung erklärt, daß sich bei manchen dieser Mischkörper das Vorzeichen der Doppelbrechung mit dem Mischungsverhältnis ändert, während dasselbe bei alleinigem Vorhandensein von Form- oder Eigendoppelbrechung unabhängig vom Mischungsverhältnis sein mußte.

Auf dieses Zusammenwirken von Form- und Eigendoppelbrechung ist z. B. die schon von NÄGELI<sup>10)</sup> gefundene Tatsache zurückzuführen, daß Schießbaumwolle bei schwacher Nitrierung positiv und bei höherer Nitrierung negativ doppelbrechend ist; je nach dem Grade der Nitrierung erhält man für alle Wellen-

<sup>1)</sup> H. AMBRONN, Göttinger Nachr. 1919, S. 316.

<sup>2)</sup> A. KUNDT, Wied. Ann. Bd. 27, S. 59. 1885.

<sup>3)</sup> Die nämliche Ansicht glaubten H. KÄMPF [Ann. d. Phys. (4) Bd. 16, S. 308. 1905] und H. RUMPELT [ebenda (4) Bd. 28, S. 621. 1909] aus ihren Beobachtungen sich bilden zu müssen.

<sup>4)</sup> F. BRAUN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 16, S. 240. 1905.

<sup>5)</sup> Die gitterförmige Struktur der kathodenzerstäubten Metallschichten hat zuerst M. TÖPLER (Wied. Ann. Bd. 65, S. 873. 1898) bemerkt.

<sup>6)</sup> C. BERGHOLM, Uppsala Univ. Årsskr. 1915 (Math. och Naturw.), Nr. 1, S. 59.

<sup>7)</sup> M. CAU, C. R. Bd. 186, S. 1293. 1928; Bd. 188, S. 57 u. 246. 1929.

<sup>8)</sup> H. AMBRONN, Kolloid-ZS. Bd. 20, S. 173. 1917; A. FREY, Kolloidchem. Beih. Bd. 20, S. 209. 1925; A. MÖHRING, ebenda Bd. 23, S. 162. 1926.

<sup>9)</sup> A. FREY, Kolloidchem. Beih. Bd. 20, S. 209. 1925.

<sup>10)</sup> C. NÄGELI, Die Stärkekörner, morphologische, physiologische, chemisch-physikalische und botanische Monographie S. 322. Zürich 1858; Münchener Ber. 1862(1) S. 308; Theorie der Gärung. Ein Beitrag zur Molekularphysiologie. S. 97 u. 121. München 1879; Die Micellartheorie. Herausgeg. von H. Frey, Leipzig 1928 (= Ostwald's Klassiker der exakt. Wissensch. Nr. 227.

längen des Lichtes Übergänge von der positiven Doppelbrechung der reinen Zellulose<sup>1)</sup> bis zur negativen Doppelbrechung der höchsten Nitrierungsstufen, und zwar sowohl beim Nitrierungs- als auch beim Denitrierungsvorgang<sup>2)</sup>.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Zelloidin<sup>3)</sup>, das aus reiner Nitrozellulose von hoher Nitrierungsstufe besteht und mit einer Flüssigkeit durchtränkt ist; hier findet ein Zusammenwirken von negativer Eigendoppelbrechung mit der positiven Stäbchendoppelbrechung statt<sup>4)</sup>. Das Vorzeichen der Doppelbrechung ist verschieden, je nach dem Brechungsindex der Flüssigkeit, mit dem die Durchtränkung erfolgt. Bei sehr großem und sehr kleinem Brechungsindex der Durchtränkungsflüssigkeit ist die Doppelbrechung für alle Wellenlängen des hindurchgehenden Lichtes positiv, während sie, falls der Brechungsindex der Durchtränkungsflüssigkeit bei 1,53 liegt, für alle Wellenlängen negativ wird; für zwei Werte des Brechungsindex (die bei etwa 1,45 und 1,65 liegen) verschwindet die Doppelbrechung für eine bestimmte Wellenlänge.

Ein weiteres Beispiel bieten die Chitinfibrillen des Hummerpanzers, die negative Eigendoppelbrechung besitzen, welche von einer erheblich stärkeren positiven Stäbchendoppelbrechung überlagert wird<sup>5)</sup>.

Auf ein Zusammenwirken von Form- und Eigendoppelbrechung ist wahrscheinlich die von ROHMANN untersuchte Doppelbrechung des Lanolins zurückzuführen<sup>6)</sup>.

Durch Färbung eines Mischkörpers mit zusammenwirkender Form- und Eigendoppelbrechung kann unter Umständen Dichroismus auftreten, der, wie die Untersuchung von NEUBERT<sup>7)</sup> bei gefärbten Gelen (gallertartig erstarrten kolloidalen Lösungen) gezeigt haben, wahrscheinlich durch gerichtete Adsorption der an und für sich dichroitischen Farbstoffmoleküle entsteht.

Besitzen, wie bei Schießbaumwolle und Zelloidin, Form- und Eigendoppelbrechung entgegengesetzte Vorzeichen, so zeigt die durch Überlagerung der beiden Einzeldoppelbrechungen entstehende resultierende Doppelbrechung ein anomales Verhalten der Dispersion<sup>8)</sup>, indem sie sich nicht monoton mit der Wellenlänge ändert, sondern für eine bestimmte Wellenlänge verschwindet und zu beiden Seiten dieser Wellenlänge entgegengesetztes Vorzeichen besitzt<sup>9)</sup>; demzufolge tritt auch im polarisierten Lichte eine Abweichung von der sog. normalen Reihenfolge der Interferenzfarben auf<sup>10)</sup>.

**54. Deformationsdoppelbrechung bei Mischkörpern mit zusammenwirkender Form- und Eigendoppelbrechung.** Die in Ziff. 52 besprochenen Mischkörper, welche aus einer homogenen, isotropen Komponente und darin eingelagerten kleinen anisotropen Teilchen bestehen, zeigen bei Deformation eine

<sup>1)</sup> H. AMBRONN, Über die Änderung des optischen Verhaltens der Zellulose bei der Nitrierung, S. 18. Dissert. Jena 1914.

<sup>2)</sup> Ähnlich wie bei der Nitrierung verhält sich die Zellulose bei Azetylierung (A. MÖHRING, Kolloidchem. Beih. Bd. 23, S. 152. 1926).

<sup>3)</sup> H. AMBRONN, ZS. f. wiss. Mikrosk. Bd. 32, S. 43. 1915; Göttinger Nachr. 1919, S. 299.

<sup>4)</sup> H. AMBRONN, Kolloid-ZS. Bd. 44, S. 1. 1928.

<sup>5)</sup> A. MÖHRING, Kolloidchem. Beih. Bd. 23, S. 162. 1926.

<sup>6)</sup> H. ROHMANN, Phys. ZS. Bd. 20, S. 256. 1921; Bd. 23, S. 39. 1922.

<sup>7)</sup> H. NEUBERT, Kolloidchem. Beih. Bd. 20, S. 244. 1925.

<sup>8)</sup> H. AMBRONN, Über die Änderung des optischen Verhaltens der Zellulose bei der Nitrierung. Dissert. Jena 1914; Kolloid-ZS. Bd. 18, S. 90 u. 273. 1916; Göttinger Nachr. 1919, S. 299.

<sup>9)</sup> Vgl. hierüber den Abschnitt Kristalloptik in Bd. XX (Kap. 11, Ziff. 26) ds. Handb. Dieses Verhalten ist analog wie bei Mischkristallen, deren Komponenten entgegengesetztes Vorzeichen der Doppelbrechung besitzen (vgl. H. AMBRONN, ZS. f. Krist. Bd. 52, S. 48. 1913, sowie Bd. XX [Kap. 11, Ziff. 111] ds. Handb.).

<sup>10)</sup> Über die analogen Abweichungen von der normalen Reihenfolge der Interferenzfarben bei Kristallen vgl. Bd. XX (Kap. 11, Ziff. 88d) ds. Handb.

Doppelbrechung, welche sich von der Deformationsdoppelbrechung der homogenen Körper in bemerkenswerter Weise unterscheidet. Die meisten diesbezüglichen Untersuchungen wurden an Gelen angestellt, d. h. an gallertartig erstarrten kolloidalen Lösungen (z. B. erstarrten wässrigen Gelatinelösungen oder Nitroglycerinlösungen der Nitrozellulose); vielfach diente auch Zelluloid als Untersuchungssubstanz, das bekanntlich aus Nitrozellulose besteht, die bei der Fabrikation innig mit Kampfer vermischt wird.

Sind die eingebetteten Teilchen, wie z. B. bei Kirsch- und Tragantgummi<sup>1)</sup>, im undeformierten Zustande regellos gelagert, so werden sie infolge der Deformation ausgerichtet, wodurch eine Formdoppelbrechung entsteht<sup>2)</sup>; bei Mischkörpern, welche bereits im undeformierten Zustande eine regelmäßige Lagerung der eingebetteten, anisotropen Teilchen besitzen, tritt zu der gleichzeitig vorhandenen Form- und Eigendoppelbrechung noch die Deformationsdoppelbrechung der Mischungskomponenten hinzu<sup>3)</sup>.

Durch die Deformation kann bei manchen Mischkörpern auch ein Dichroismus hervorgerufen werden, wie die von KUNDT<sup>4)</sup> bei Kautschuk angestellten Beobachtungen gezeigt haben.

a) Abhängigkeit der Deformationsdoppelbrechung von der Größe der Deformation. Bei kleinen Deformationen, die innerhalb der Elastizitätsgrenze bleiben, besteht ebenso wie bei den homogenen Körpern (vgl. Ziff. 39) in den meisten Fällen proportionaler Zusammenhang zwischen der Deformation und der durch sie hervorgerufenen Doppelbrechung; dieses „normale“ Verhalten ist bei Zelluloid von ROSSI<sup>5)</sup>, RAMSPECK<sup>6)</sup>, FILON und JESSOP<sup>7)</sup> und COKER<sup>8)</sup>, bei Phenolit von TUZI<sup>9)</sup> und bei Gelatine von LEICK<sup>10)</sup> und KÖNIG<sup>11)</sup> nachgewiesen worden. Eine Ausnahme bildet jedoch z. B. Kautschuk, bei dem nach ROSSI<sup>12)</sup> die Proportionalität zwischen Deformation und Doppelbrechung nur bei zunehmender einseitiger Dilatation besteht, nicht aber bei abnehmender, bei welcher die Doppelbrechung kleiner wird; bei plastischem Kautschuk (d. h. bei Kautschuk, der bei Belastung keine endliche Deformation bekommt, sondern dessen Dehnung eine Funktion der Zeit ist) ist nach den Beobachtungen von VAN GEEL und EYMERS<sup>13)</sup> die Proportionalität bei ganz kleinen Anfangsdeformationen noch nicht vorhanden.

Bei stärkeren Deformationen, bei welchen die Elastizitätsgrenze des Mischkörpers überschritten wird, ist der Zusammenhang zwischen Deformation und

<sup>1)</sup> Die Deformationsdoppelbrechung von Kirsch- und Trabantgummi wurde zuerst von E. v. EBNER [Wiener Ber. (2a) Bd. 97, S. 39. 1888] untersucht.

<sup>2)</sup> H. AMBRONN, Wied. Ann. Bd. 38, S. 159. 1889; Ber. d. Botan. Ges. Bd. 7, S. 183. 1889. Für den Fall der Formdoppelbrechung bei Mischkörpern bieten auch Kunstseidefasern ein Beispiel, die im undeformierten Zustande nicht doppelbrechend sind (O. FAUST, Kolloid-ZS. Bd. 41, S. 54. 1927).

<sup>3)</sup> Der durch diese Deformation doppelbrechend gemachte Mischkörper verhält sich in vielen Fällen in optischer Hinsicht entweder wie ein optisch einachsiger Kristall, zuweilen aber (wie z. B. Kautschuk; vgl. M. KRÖGER, Kolloid-ZS. Bd. 45, S. 52. 1928) wie ein optisch zweiachsiger Kristall.

<sup>4)</sup> A. KUNDT, Wied. Ann. Bd. 27, S. 59. 1885.

<sup>5)</sup> P. ROSSI, Rend. di Napoli (3) Bd. 16, S. 181. 1910.

<sup>6)</sup> A. RAMSPECK, Ann. d. Phys. (4) Bd. 74, S. 722. 1924.

<sup>7)</sup> N. G. L. FILON u. H. T. JESSOP, Phil. Trans. (A) Bd. 223, S. 89. 1923.

<sup>8)</sup> E. G. COKER, Gen. Electr. Rev. Bd. 24, S. 455. 1921.

<sup>9)</sup> Z. TUZI, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio Bd. 7, S. 79. 1927.

<sup>10)</sup> A. LEICK, Über die künstliche Doppelbrechung und Elastizität von Gelatineplatten, S. 28. Dissert. Greifswald 1903.

<sup>11)</sup> W. KÖNIG, Boltzmann-Festschr., S. 832. Leipzig 1904.

<sup>12)</sup> P. ROSSI, Cim. (5) Bd. 20, S. 226 u. 268. 1910; Rend. di Napoli (3) Bd. 16, S. 125 u. 142. 1910.

<sup>13)</sup> W. C. v. GEEL u. J. G. EYMERS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 240. 1929.

Doppelbrechung meist sehr kompliziert. Bei Gelatine soll zwar nach LEICK<sup>1)</sup> Proportionalität zwischen Deformation und Doppelbrechung bestehen, doch konnte v. BJERKÉN<sup>2)</sup> keinen so einfachen Zusammenhang feststellen; auch bei Zellulose ist dieser sehr verwickelt<sup>3)</sup>. Bei elastischem Kautschuk (d. h. bei Kautschuk, der bei bestimmter Belastung nach kurzer Zeit eine bestimmte Deformation bekommt und nach der Entlastung nach kurzer Zeit in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt) kann man nach VAN GEEL und EYMERS<sup>4)</sup> bei Dehnungen, die bis zu 70% gehen, die entstandene Deformationsdoppelbrechung vollständig durch die Annahme erklären, daß die eingebetteten anisotropen Teilchen eine Ausrichtung erfahren; man erhält dann für den Gangunterschied  $\Delta$  in seiner Abhängigkeit von der Spannung die von ORNSTEIN<sup>5)</sup> hergeleitete Beziehung

$$\Delta = A \left( 1 - \frac{3}{b} \coth b + \frac{3}{b^2} \right),$$

in welcher  $A$  eine Konstante bedeutet und  $b$  der Spannung proportional ist. Überschreitet die Dehnung 70%, so tritt Proportionalität zwischen Deformation und Doppelbrechung ein. Es ist nun bemerkenswert, daß nach den Untersuchungen von KATZ<sup>6)</sup> bei Röntgenaufnahmen bei Dehnungen unterhalb 70% nur ein amorpher Ring zu beobachten ist, während oberhalb dieses Punktes, also im Proportionalitätsbereiche, Kristallinterferenzen auftreten, deren Intensität mit der Dehnung zunimmt.

b) Zeitliche Nachwirkungserscheinungen. Während die Deformationsdoppelbrechung bei einheitlichen Körpern keine zeitlichen Nachwirkungserscheinungen zeigt, ist eine solche bei den Mischkörpern mit gleichzeitig zusammenwirkender Form- und Eigendoppelbrechung vorhanden<sup>7)</sup>. Bei Zelluloid z. B. erreicht nach den Beobachtungen von RAMSPECK<sup>8)</sup> die Doppelbrechung beim Eintreten der Deformation nicht sofort ihren endgültigen Wert, sondern erst nach einer bestimmten Zeit, und zwar tritt bei konstanter einseitiger Dilatation im Laufe der Zeit eine Abnahme, bei konstanter einseitiger Belastung eine Zunahme der Doppelbrechung ein. Bei wiederholten konstanten einseitigen Dilatationen wird die zeitliche Abnahme der Deformationsdoppelbrechung nach RAMSPECK immer stärker; während die Doppelbrechung dabei bei gewöhnlichem Zelluloid stets positiv bleibt, wird sie bei kampherreichem Zelluloid schließlich negativ.

RAMSPECK hat aus seinen an Zelluloid und Gelatine angestellten Versuchen geschlossen, daß die zeitliche Veränderung der Deformationsdoppelbrechung einen exponentiellen Verlauf zeigt, falls die Deformation innerhalb der Elastizitäts-

<sup>1)</sup> A. LEICK, Über die künstliche Doppelbrechung und Elastizität von Gelatineplatten. Dissert. Greifswald 1903.

<sup>2)</sup> P. v. BJERKÉN, Wied. Ann. Bd. 43, S. 808. 1891.

<sup>3)</sup> P. ROSSI, Rend. di Napoli (3) Bd. 16, S. 206. 1910; M. WÄCHTLER, Kolloidchem. Beih. Bd. 20, S. 158. 1924; Phys. ZS. Bd. 29, S. 508. 1928; S. R. SAVUR, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 109, S. 338. 1928.

<sup>4)</sup> W. C. v. GEEL u. J. G. EYMERS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 244. 1929.

<sup>5)</sup> L. S. ORNSTEIN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 74, S. 445. 1924. Diese Beziehung hat ORNSTEIN hergeleitet, um die Änderung der Doppelbrechung zu erklären, welche gewisse Flüssigkeiten im mesomorphen Aggregatzustande (sog. flüssige Kristalle) in einem äußeren Magnetfeld erfahren, wobei angenommen wurde, daß das Magnetfeld eine orientierende Wirkung auf die anisotropen Partikel der Flüssigkeit ausübt; in obigem Ausdruck ist dann  $b$  eine der magnetischen Feldstärke proportionale Größe.

<sup>6)</sup> J. R. KATZ, Naturwissensch. Bd. 13, S. 410. 1925.

<sup>7)</sup> Messungen der zeitlichen Nachwirkungen wurden zuerst von R. REIGER (Innere Reibung plastischer und fester Körper. Dissert. Erlangen 1901) bei Kolophonium-Wachs, Gelatine und Kirschgummi ausgeführt.

<sup>8)</sup> A. RAMSPECK, Ann. d. Phys. (4) Bd. 74, S. 727. 1924.

grenze bleibt; nach FILON und JESSOP<sup>1)</sup> folgt sie jedoch keinem so einfachen Gesetz. Aus ihren Beobachtungen folgt, daß die Änderung der Doppelbrechung schließlich verschwindet und die Doppelbrechung selbst einen Grenzwert erreicht, während RAMSPECK einen solchen nicht feststellen konnte; er fand vielmehr bei konstanter Belastung selbst nach einer Woche eine geringe Zunahme der Doppelbrechung.

Wird die Deformation beseitigt, so verschwindet die durch sie hervorgerufene Doppelbrechung nicht sofort; der ursprüngliche isotrope Zustand tritt vielmehr erst nach einiger Zeit ein.

c) Vorzeichen der Deformationsdoppelbrechung. Das Vorzeichen der Deformationsdoppelbrechung bei Mischkörpern kann, je nach dem Mischungsverhältnis, verschieden sein.

Eingehend ist in dieser Hinsicht Zelluloid von AMBRONN<sup>2)</sup>, WÄCHTLER<sup>3)</sup> und RAMSPECK<sup>4)</sup> im undeformierten Zustande untersucht worden. Zelluloid, welches im undeformierten Zustande zunächst optisch isotrop ist, zeigt bei einseitiger Dilatation innerhalb der Elastizitätsgrenze eine positive Doppelbrechung, welche bei stärkeren, die Elastizitätsgrenze überschreitenden Dilatationen das Vorzeichen wechselt und schließlich als Resteffekt bestehen bleibt. Löst man nun den Kampfer aus dem Zelluloid heraus, so wird die Doppelbrechung wieder positiv, kehrt aber ihr Vorzeichen erneut um, wenn man wieder festen Kampfer einlagert, indem man das erst entkämpferte Zelluloid längere Zeit in einer gesättigten Lösung liegen läßt, die Kampfer im Überschuß enthält.

Bei Zelluloidin ist das Vorzeichen der Deformationsdoppelbrechung von dem Brechungsindex der Flüssigkeit abhängig, mit welcher der Körper durchtränkt ist<sup>5)</sup> (vgl. auch Ziff. 52).

d) Resteffekte. Die Mischkörper mit gleichzeitig vorhandener Form- und Eigendoppelbrechung zeigen, wenn sie deformiert werden und die Deformation dann wieder beseitigt wird, in vielen Fällen eine mit Doppelbrechung verbundene Restdeformation.

Diese Resteffekte wurden bei Zelluloid von RAMSPECK<sup>6)</sup> bei einseitiger Dilatation untersucht. Danach ist die von der Restdeformation herrührende Restdoppelbrechung zunächst positiv, steigt nach einiger Zeit bis zu einem Maximum an, um dann zuerst schnell und später langsamer abzufallen und schließlich in negative Werte überzugehen; bei kleinen Wellenlängen des hindurchgehenden Lichtes erfolgt dieser Vorzeichenwechsel schneller als bei großen. Der

Tabelle 37. Restdeformationsdoppelbrechung bei Zelluloid (nach RAMSPECK).

Zeit in Stunden	Restdehnung (in %)	Restdoppelbrechung (die Zahlen sind proportional dem gemessenen Gangunterschied)				
		$\lambda_0 = 650$	$\lambda_0 = 589$	$\lambda_0 = 540$	$\lambda_0 = 500$	$\lambda_0 = 465$
0	27,5	34	25	9	-23	-57
1,5	27,0	21	14	-1	-34	-72
5,5	26,3	10	6	-13	-38	-80
21,0	26,0	-2	-8	-21	-50	-89
70,0	26,0	-9	-14	-29	-51	-90

<sup>1)</sup> N. G. L. FILON u. H. T. JESSOP, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 101, S. 165. 1922; Phil. Trans. (A) Bd. 223, S. 89. 1922.

<sup>2)</sup> H. AMBRONN, Leipziger Ber. Bd. 63, S. 249. 1911.

<sup>3)</sup> M. WÄCHTLER, Kolloidchem. Beih. Bd. 20, S. 158. 1924.

<sup>4)</sup> A. RAMSPECK, Ann. d. Phys. (4) Bd. 74, S. 725. 1924.

<sup>5)</sup> H. AMBRONN, Göttinger Nachr. 1919, S. 299.

<sup>6)</sup> A. RAMSPECK, Ann. d. Phys. (4) Bd. 74, S. 738. 1924.

Betrag der Restdoppelbrechung ist um so größer, je weniger Kampfer das Zelluloid enthält. Dieses Verhalten ist aus Tabelle 37 zu ersehen, die der Abhandlung von RAMSPECK entnommen ist und in der  $\lambda_0$  die Wellenlänge der benutzten Lichtart in  $m\mu$  (bezogen auf Vakuum) bedeutet.

e) Dispersionserscheinungen. Die Dispersion der Deformationsdoppelbrechung ist bei Zelluloid bei schwacher Deformation, die nicht weit über die Elastizitätsgrenze hinausgeht, sehr gering und von AMBRONN<sup>1)</sup> und RAMSPECK<sup>2)</sup> untersucht worden; die Doppelbrechung besitzt nach diesen Beobachtern bei einseitiger Dilatation innerhalb der Elastizitätsgrenze für alle Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereiches positives Vorzeichen, und zwar ist sie im blauen Spektralbereiche größer als im roten.

Bei Deformationen, welche die Elastizitätsgrenze überschreiten, verhält sich die Dispersion umgekehrt, indem die Doppelbrechung für die kürzeren Wellenlängen kleiner ist als für die größeren Wellenlängen; auch die oben unter d) erwähnte Restdeformationsdoppelbrechung des Zelluloids zeigt diesen umgekehrten Verlauf der Dispersion, und zwar sowohl bei kampferreichem, als auch bei entkämpferem Zelluloid.

**55. Erzeugung von Doppelbrechung durch Belichtung.** Gewisse lichtempfindliche Schichten werden bei Bestrahlung mit polarisiertem Lichte optisch anisotrop, eine Erscheinung, die wahrscheinlich auf Formdoppelbrechung zurückzuführen ist.

Bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Lichte werden Photochlorid- und Farbstoffschichten, wie WEIGERT<sup>3)</sup> gezeigt hat, doppelbrechend und dichroitisch; diese Erscheinung bezeichnet man als Photoanisotropie und Photodichroismus. Durch nachträgliches Betrachten photoanisotrop gemachter Schichten oder ihrer Kopien im linear polarisierten Lichte läßt sich die Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes erkennen; besitzt nämlich die Schwingungsrichtung bei der Erregung und Betrachtung gleiche Lage, so erscheint die Schicht hell, bei gekreuzten Schwingungsrichtungen ist sie dagegen dunkel. Sowohl die Photoanisotropie als auch der Photodichroismus hängen von der Dauer der erregenden Belichtung ab und beruhen auf der Entstehung anisotroper, optisch einachsiger Gebilde, deren optische Achse parallel zur Schwingungsrichtung des erregenden, linear polarisierten Lichtes liegt; beide ändern sich mit der Wellenlänge des erregenden, linear polarisierten Lichtes, und zwar nehmen sie im Gegensatz zu fast allen anderen photochemischen Vorgängen mit wachsender Wellenlänge zu.

Der Effekt ist, wie WEIGERT<sup>4)</sup> in einer eingehenden Untersuchung gezeigt hat, äußerst kompliziert und läßt sich in drei Unterabteilungen zerlegen, die von WEIGERT als primäre, sekundäre und induzierte Photoanisotropie (bzw. Photodichroismus) bezeichnet werden. Die primäre Erscheinung ist die, welche sich unter geeigneten Umständen in einer Photosilber enthaltenden Schicht im langwelligen (roten), linear polarisierten Lichte ausbildet. Wird nun die den primären Effekt zeigende Schicht in irgendeiner Weise weiter behandelt, so verändert sich auch der Effekt oder verschwindet, ähnlich, wie sich photographische Kopien durch verschiedene photographische Nachbehandlungen in ihrer Farbe ändern; bleibt aber der Effekt bei einer derartigen Nachbehandlung, allerdings

<sup>1)</sup> H. AMBRONN, Leipziger Ber. Bd. 63, S. 249 u. 402. 1911.

<sup>2)</sup> A. RAMSPECK, Ann. d. Phys. (4) Bd. 74, S. 733. 1924.

<sup>3)</sup> F. WEIGERT, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 479, 615 u. 623. 1919; ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 1. 1920; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 357. 1920; Ann. d. Phys. (4) Bd. 63, S. 681 bis 724. 1920; Naturwissensch. Bd. 9, S. 583. 1921 (Zusammenfassung mit Literatur).

<sup>4)</sup> F. WEIGERT, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 377. 1929.

verändert, erhalten, so heißt er sekundär. Im sekundären photoanisotropen und photodichroitischen System fällt die „optische Achse“ noch mit der ursprünglichen, der primären Photoanisotropie zusammen, eine Änderung der Farbennuance des Photosilbers bei entsprechender Änderung der Wellenlänge des erregenden Lichtes (sog. Farbenanpassung) ist aber nicht mehr vorhanden.

Wird eine stark primäre photodichroitisch gemachte Schicht nachträglich mit natürlichem kurzwelligem Lichte beleuchtet, so bildet sich neues Photosilber, und dieses ist jetzt dichroitisch, obgleich es gar nicht durch linear polarisiertes Licht entstanden ist; seine „optische Achse“ hat dieselbe Richtung wie bei der primär photodichroitischen Schicht. Diese neue Art von sekundärem Photodichroismus bezeichnet WEIGERT<sup>1)</sup> als induzierten Photodichroismus; er kommt offenbar dadurch zustande, daß der sich neu bildenden färbenden Substanz durch das schon vorhandene, primär photoanisotrope System eine bestimmte Richtung aufgezwungen wird.

Bei Bestrahlung einer geeignet hergestellten Photochloridschicht mit zirkular polarisiertem Lichte tritt nach den Beobachtungen von ZOCHER und COPER<sup>2)</sup> zirkulare Doppelbrechung und zirkularer Dichroismus ein, d. h., die Schicht besitzt dann für rechts- und linkszirkular polarisierte Wellen verschieden starke Brechungsindizes und verschieden starke Absorptionsindizes. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge ist dieselbe wie bei der mit linear polarisiertem Lichte erregten Photoanisotropie.

### c) Strömungsdoppelbrechung.

**56. Allgemeines über Strömungsdoppelbrechung.** Unter Strömungsdoppelbrechung versteht man die bei einer strömenden Flüssigkeit mit innerer Reibung auftretende Doppelbrechung.

Diese kann entweder darauf beruhen, daß die betreffende reine (d. h. keine fremden Teilchen enthaltende), Flüssigkeit mit innerer Reibung sich so bewegt, daß ihre verschiedenen Teile verschiedene Geschwindigkeiten besitzen; dieser Fall, bei dem die in der zähen Flüssigkeit auftretenden inneren Spannungen eine Orientierung der anisotropen Moleküle hervorrufen (vgl. Ziff. 56), ist eine Doppelbrechung, welche der reinen Deformationsdoppelbrechung der isotropen festen Körper [vgl. 39a)] entspricht. Andererseits ist eine Strömungsdoppelbrechung auch bei Flüssigkeiten mit eingebetteten kleinen Teilchen (z. B. kolloidalen Lösungen) möglich, bei welchen eine Ausrichtung dieser Teilchen stattfindet, wodurch dann eine Stäbchendoppelbrechung<sup>3)</sup> hervorgerufen wird<sup>4)</sup>; dieser Fall wird in Ziff. 59 behandelt.

Die Strömungsdoppelbrechung wurde zuerst von MAXWELL<sup>5)</sup> bei Kanadabalsam beobachtet und später von KUNDT<sup>6)</sup> bei einer Anzahl Flüssigkeiten eingehend untersucht. KUNDT ließ<sup>7)</sup> einen massiven Metallzylinder innerhalb eines

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 389. 1929.

<sup>2)</sup> H. ZOCHER u. K. COPER, Berl. Ber. 1925, S. 426–431; ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 313. 1928.

<sup>3)</sup> Über die Stäbchendoppelbrechung vgl. Ziff. 50a, a).

<sup>4)</sup> E. KRÜGER (ZS. f. phys. Chem. Bd. 109, S. 438. 1924) hat aus dem in manchen Fällen auftretenden negativen Vorzeichen dieser Doppelbrechung geschlossen, daß es sich um keine Stäbchendoppelbrechung handeln könne; eine solche ist aber sehr wohl möglich, falls die Teilchen Absorption besitzen (vgl. Ziff. 50b).

<sup>5)</sup> J. CL. MAXWELL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 22, S. 46. 1873; Scient. Pap. Bd. 2, S. 379. Cambridge 1890.

<sup>6)</sup> A. KUNDT, Wied. Ann. Bd. 13, S. 110. 1881.

<sup>7)</sup> Diese Versuchsanordnung war schon vorher von MAXWELL angegeben worden; vgl. das Zitat der vorletzten Anmerkung.

feststehenden Hohlzylinders rotieren, wobei der Raum zwischen beiden Zylindern von der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgefüllt war, deren zylindrische Schichten damit verschiedene Geschwindigkeiten erhielten. Die entstehende Doppelbrechung ist nach den Beobachtungen KUNDT'S für Lichtstrahlen, welche parallel zur Rotationsachse fortschreiten, um so größer, je weiter die Strahlen von der Rotationsachse entfernt sind; sie nimmt außerdem mit der Rotationsgeschwindigkeit des rotierenden Metallzylinders zu.

Das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung kann in bezug auf die Zugrichtung sowohl positiv als auch negativ sein; bei positiver Doppelbrechung besitzt die strömende Flüssigkeit für eine parallel zur Zugrichtung schwingende, linear polarisierte monochromatische Welle einen größeren Brechungsindex als für eine senkrecht dazu schwingende, bei negativer Doppelbrechung ist das Verhalten umgekehrt<sup>1)</sup>.

Die Strömungsdoppelbrechung ist später wiederholt eingehend untersucht worden<sup>2)</sup>. Die gelegentlich vertretene Auffassung, daß sie nur dann auftreten kann, wenn die betreffende strömende Flüssigkeit nach Art einer kolloidalen Lösung kleine fremde Teilchen eingebettet enthält<sup>3)</sup>, hat sich als nicht richtig erwiesen; vielmehr konnten VORLÄNDER und WALTER<sup>4)</sup> durch eine eingehende Untersuchung feststellen, daß auch bei ganz reinen Flüssigkeiten, bei welchen die suspendierten Teilchen durch Destillation im Vakuum entfernt wurden, Strömungsdoppelbrechung vorhanden sein kann<sup>5)</sup>.

**57. Molekulare Theorie der Strömungsdoppelbrechung reiner Flüssigkeiten.** a) Grundvorstellungen der molekularen Theorie der Strömungsdoppelbrechung. Eine molekulare Theorie der Strömungsdoppelbrechung reiner Flüssigkeiten ist von RAMAN und KRISHNAN<sup>6)</sup> gegeben worden<sup>7)</sup> unter der Annahme, daß die Moleküle der betreffenden Flüssigkeit in optischer Hinsicht anisotrop sind und eine nichtsphärische Gestalt besitzen; unter der Einwirkung einseitiger mechanischer Spannungen tritt dann eine (teilweise) regelmäßige Ausrichtung der Moleküle und damit eine optische Anisotropie der ursprünglich isotropen Flüssigkeit ein. Die Vorstellungen, welche RAMAN und KRISHNAN ihrer Theorie im einzelnen zugrunde legten, sind folgende:

1) Die Existenz von sowohl positiver als auch negativer Strömungsdoppelbrechung wurde zuerst von K. UMLAUF (Wied. Ann. Bd. 45, S. 304. 1892) festgestellt, der fand, daß Tragant- und Kirschgummi sich bezüglich des Vorzeichens der Strömungsdoppelbrechung entgegengesetzt verhalten wie die von KUNDT untersuchten Flüssigkeiten; letztere waren (in dem oben angegebenen Sinne) sämtlich positiv doppelbrechend.

2) Über Versuchsanordnungen zur Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung vgl. außer der vorher erwähnten klassischen Abhandlung von KUNDT insbesondere: K. UMLAUF, Wied. Ann. Bd. 45, S. 304. 1892; V. BIERNACKI, Phys. ZS. Bd. 6, S. 730. 1905; E. KRÜGER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 109, S. 438. 1924; D. VORLÄNDER u. R. WALTER, Phys. ZS. Bd. 25, S. 571. 1924; ZS. f. phys. Chem. Bd. 118, S. 1. 1925.

3) Diese Auffassung vertritt z. B. Y. BJÖRNSTÄHL, Experimental studies on the accidental double refraction in colloids with special reference to the structure of the colloidal particle, S. 141. Dissert. Upsala 1924.

4) D. VORLÄNDER u. R. WALTER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 118, S. 1. 1925.

5) Die Strömungsdoppelbrechung ganz reiner Flüssigkeiten wird nach VORLÄNDER und WALTER nur dann merklich, wenn die innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit nicht zu klein ist; auf diesen Umstand ist wahrscheinlich zurückzuführen, daß die älteren Versuche von J. E. ALMY [Phil. Mag. (6) Bd. 44, S. 499. 1897] und B. V. HILL [ebenda (5) Bd. 48, S. 485. 1899], die Strömungsdoppelbrechung bei Wasser und verdünnten Lösungen nachzuweisen, ohne Erfolg blieben.

6) C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. (7) Bd. 5, S. 769. 1928.

7) Eine ältere, phänomenologische Theorie rührt von L. NATANSON [Krakauer Anzeiger 1901, S. 61; ZS. f. phys. Chem. Bd. 39, S. 355. 1901; Phil. Mag. (6) Bd. 2, S. 469. 1901] her; vgl. hierzu C. ZAKRZEWSKI, Krakauer Anzeiger 1904, S. 50; S. ZAREMBA, Journ. de phys. (4) Bd. 3, S. 606. 1904.



Aus der klassischen Hydrodynamik der reibenden Flüssigkeiten ergibt sich bekanntlich<sup>1)</sup>, daß bei einer stationären, zirkularen Strömung zwischen zwei unendlich langen, coaxialen Zylindern die Differenz der Winkelgeschwindigkeit zwischen zwei unendlich benachbarten zylindrischen Flüssigkeitsschichten mit wachsendem Radius der beiden Schichten abnimmt. Infolge der verschiedenen Geschwindigkeiten zweier derartiger benachbarter Schichten tritt dann eine tangentielle Spannung auf, die durch einen Zug und einen dazu senkrechten Druck ersetzt werden kann, wobei die Richtungen von Zug und Druck unter  $\pm \frac{\pi}{4}$  gegen die tangentielle Richtung geneigt sind; der Zug ruft in jedem Volumelement der Flüssigkeit ein Maximum der Dilatation, der Druck ein Maximum der Kompression hervor. Ist  $v$  die Geschwindigkeit eines Volumelementes,  $r$  sein Abstand von der Zylinderachse und  $\eta$  der Reibungskoeffizient der Flüssigkeit, so hat man für den Betrag des Zuges bzw. Druckes der auf das Volumelement wirkt,

$$\eta \frac{v}{r}; \quad (115)$$

hierbei bedeutet  $\frac{v}{r}$  den radialen Geschwindigkeitsgradienten am Orte des Volumelementes.

Unter diesen mechanischen Einwirkungen erfährt nun ein bestimmtes Molekül von länglich-ellipsoidischer Gestalt eine gewisse Ausrichtung derart, daß seine Längsachse in die Zugrichtung und seine kleinste Achse in die Druckrichtung zu liegen kommt. Dieser Ausrichtung wirkt aber die Wärmebewegung der Moleküle entgegen, wobei sich schließlich ein statistisches Gleichgewicht herstellt, für dessen Berechnung [ähnlich wie bei der zur Erklärung des elektrooptischen Kerreffektes herangezogenen molekularen Orientierungstheorie<sup>2)</sup>] von RAMAN und KRISHNAN der MAXWELL-BOLTZMANNsche Ansatz für das statistische Gleichgewicht von Partikeln, die unter einem Potential stehen, benutzt wird.

b) Statistischer Ansatz der molekularen Theorie der Strömungsdoppelbrechung. Um die Lage eines Flüssigkeitsmoleküls festzulegen, wählen wir ein raumfestes, rechtwinkliges Rechtssystem  $xyz$ , dessen positive  $z$ -Achse parallel zur Richtung des Zuges und dessen positive  $x$ -Achse parallel zur Richtung des Druckes liegt, die am Orte des Moleküls herrschen; die  $y$ -Achse liegt dann parallel zur Zylinderachse (Rotationsachse). Die Achsenrichtungen des Ellipsoides, welches die Gestalt des Moleküls darstellt, bilden ein zweites rechtwinkliges Rechtssystem  $\xi, \eta, \zeta$ , dessen Orientierung in bezug auf  $x, y, z$  durch die EULERSchen Winkel  $\Theta, \Phi, \Psi$  bestimmt sind; die Richtungskosinus  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3$  der beiden Koordinatensysteme ergeben sich somit aus dem Schema

	$\xi$	$\eta$	$\zeta$
$x$	$\alpha_1 = \cos \Theta \cos \Phi \cos \Psi$ $-\sin \Phi \sin \Psi$	$\alpha_2 = -\cos \Theta \cos \Phi \sin \Psi$ $-\sin \Phi \cos \Psi$	$\alpha_3 = \sin \Theta \cos \Phi$
$y$	$\beta_1 = \cos \Theta \sin \Phi \cos \Psi$ $+\cos \Phi \sin \Psi$	$\beta_2 = -\cos \Theta \sin \Phi \sin \Psi$ $+\cos \Theta \cos \Psi$	$\beta_3 = \sin \Theta \sin \Phi$
$z$	$\gamma_1 = -\sin \Phi \cos \Psi$	$\gamma_2 = \sin \Theta \sin \Psi$	$\gamma_3 = \cos \Theta$

Für den MAXWELL-BOLTZMANNschen Ansatz (8) haben wir die potentielle Energie  $u$  des Moleküls durch seine Lagekoordinaten  $\Theta, \Phi, \Psi$  im festen Koordi-

<sup>1)</sup> G. G. STOKES, Trans. Cambr. Phil. Soc. Bd. 8, S. 112. 1845; Math. and Phys. Pap. Bd. 1, S. 102. Cambridge 1902.

<sup>2)</sup> Vgl. Ziff. 8.

natensystem  $xyz$  auszudrücken. Diese Energie setzen RAMAN und KRISHNAN proportional dem Ausdruck

$$\eta \frac{v}{\gamma} \cdot \frac{1}{N}, \quad (116)$$

wobei  $\eta \frac{v}{\gamma}$  den Betrag des durch (115) gegebenen Zuges bzw. Druckes und  $N$  die Gesamtzahl der Moleküle pro Volumeinheit bedeutet; in der Tat hat, wie man aus (116) leicht folgern kann, dieser Ausdruck die Dimension einer Energie, und der zu (116) noch hinzutretende Proportionalitätsfaktor muß eine nur von den EULERSchen Winkeln  $\Theta$ ,  $\Phi$ ,  $\Psi$  abhängende, physikalisch dimensionslose Größe sein. Da nach der Voraussetzung die Ausrichtung des Moleküls durch seine nichtsphärische Gestalt bedingt wird, und da die positive und negative Richtung einer jeden Molekülachse  $\xi$ ,  $\eta$  oder  $\zeta$  einander gleichwertig sind, so muß der Ausdruck für  $u$  und somit auch der Proportionalitätsfaktor ungeändert bleiben, falls das Molekül um jede der Achsen  $\xi$ ,  $\eta$  und  $\zeta$  um  $180^\circ$  gedreht wird.

Betrachten wir zunächst nur die Wirkung des Zuges parallel zur  $z$ -Achse, so können wir für  $u$  den Ansatz

$$u = -(\omega_1 \gamma_1^2 + \omega_2 \gamma_2^2 + \omega_3 \gamma_3^2) \eta \frac{v}{\gamma} \frac{1}{N} \quad (117)$$

machen, wobei die Größen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$  von der speziellen ellipsoidischen Gestalt des Moleküls abhängen; sind  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  die Längen der Achsen dieses Molekülellipsoides, so ergibt sich durch eine besondere Betrachtung unter der Annahme, daß jedes Molekül das folgende berührt, die Beziehung

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{a_1 - a_2} = \frac{\omega_2 - \omega_3}{a_2 - a_3} = \frac{\omega_3 - \omega_1}{a_3 - a_1} = \frac{3}{a_1 + a_2 + a_3}. \quad (118)$$

Der durch (117) gegebene Wert von  $u$  ist nun bei der Berechnung der statischen Mittelwerte in den MAXWELL-BOLTZMANNschen Ansatz (8) einzuführen.

c) Berechnung der Strömungsdoppelbrechung. Um die Doppelbrechung zu berechnen, die durch die Ausrichtung der Moleküle infolge der Strömung hervorgerufen wird, betrachten wir zunächst wieder nur die Wirkung des Zuges parallel zur  $z$ -Achse. Die optischen Symmetrieachsen  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  des (als rhombisch-symmetrisch vorausgesetzten) Moleküls werden im allgemeinen mit seinen geometrischen Symmetrieachsen  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  nicht zusammenfallen; wenn daher das elektrische Feld einer Lichtwelle parallel einer geometrischen Symmetrieachse (z. B. parallel zur  $\xi$ -Achse) liegt, so wird das im Molekül durch dieses Feld erzwungene elektrische Moment nicht parallel zu jener Symmetrieachse gerichtet sein. Wir bezeichnen die nach den Achsen  $\xi$ ,  $\eta$  und  $\zeta$  genommenen Komponenten des elektrischen Moments, das im Molekül durch ein parallel zur  $\xi$ -Achse gerichtetes elektrisches Feld von der Stärke 1 erzwungen wird, mit  $\varphi_{11}$ ,  $\varphi_{12}$  und  $\varphi_{13}$ ;  $\varphi_{21}$ ,  $\varphi_{22}$ ,  $\varphi_{23}$  und  $\varphi_{31}$ ,  $\varphi_{32}$ ,  $\varphi_{33}$  sollen die entsprechenden Komponenten des im Molekül erzwungenen elektrischen Momentes sein, wenn das elektrische Feld von der Stärke 1 parallel zur  $\eta$ -Achse bzw. parallel zur  $\zeta$ -Achse liegt.  $\varphi_{11}$ ,  $\varphi_{12}$ ,  $\dots$ ,  $\varphi_{33}$  sind offenbar proportional den nach den Koordinatenachsen  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  genommenen Komponenten des optischen Tensors  $w_{11}$ ,  $w_{12}$ ,  $\dots$ ,  $w_{33}$  [vgl. Ziff. 8e)], und zwar ist

$$\varphi_{nl} = e^2 w_{nl}(h, l = 1, 2, 3), \quad (119)$$

wobei  $e$  die in Ziff. 8b) besprochene Bedeutung hat; wir haben somit

$$\varphi_{nl} = \varphi_{nl}(h, l = 1, 2, 3).$$

Es sind jetzt die beiden Fälle getrennt zu betrachten, daß die elektrische Feldstärke  $\mathcal{E}$  einer senkrecht zur  $y$ -Achse (Zylinderachse)

auffallenden monochromatischen, linear polarisierten Lichtwelle entweder parallel oder senkrecht zur Zugrichtung liegt.

Liegt  $\mathcal{E}$  parallel zur Zugrichtung, d. h. parallel zur  $z$ -Achse, und bezeichnen wir die nach der  $z$ -Achse genommene Komponente des elektrischen Moments, das durch  $\mathcal{E}$  im Molekül erzwungen wird, mit  $\mu_p |\mathcal{E}|$ , so haben wir

$$\mu_p |\mathcal{E}| = (\varphi_{11} \gamma_1^2 + \varphi_{22} \gamma_2^2 + \varphi_{33} \gamma_3^2 + 2 \varphi_{23} \gamma_2 \gamma_3 + 2 \varphi_{31} \gamma_3 \gamma_1 + 2 \varphi_{12} \gamma_1 \gamma_2) |\mathcal{E}|$$

und somit

$$\mu_p = \varphi_{11} \gamma_1^2 + \varphi_{22} \gamma_2^2 + \varphi_{33} \gamma_3^2 + 2 \varphi_{23} \gamma_2 \gamma_3 + 2 \varphi_{31} \gamma_3 \gamma_1 + 2 \varphi_{12} \gamma_1 \gamma_2. \quad (120)$$

Der über alle Moleküle erstreckte Mittelwert von  $\mu_p$  wird durch

$$\bar{\mu}_p = \frac{\iiint e^{-\frac{u}{k\vartheta}} \mu_p \sin \Theta \, d\Theta \, d\Phi \, d\Psi}{\iiint e^{-\frac{u}{k\vartheta}} \sin \Theta \, d\Theta \, d\Phi \, d\Psi}$$

gegeben: Hierin hat man für  $u$  den durch (117) und für  $\mu_p$  den durch (120) gegebenen Wert einzusetzen, sowie die Richtungskosinus  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  mit Hilfe des obigen Schemas durch  $\Theta, \Phi$  und  $\Psi$  auszudrücken;  $k$  bedeutet die BOLTZMANNsche Konstante,  $\vartheta$  die absolute Temperatur. Die Integrationen sind über sämtliche überhaupt möglichen Lagen der Moleküle zu erstrecken, d. h. die Grenzen gehen für  $\Theta$  von 0 bis  $\pi$ , für  $\Phi$  von 0 bis  $2\pi$  und für  $\Psi$  ebenfalls von 0 bis  $2\pi$ . Führt man die Rechnung durch, so erhält man

$$\bar{\mu}_p = \frac{\varphi_{11} \varphi_{22} \varphi_{33}}{3} + 2 g \eta \frac{v}{r} \cdot \frac{1}{N}, \quad (121)$$

wobei

$$g = \frac{1}{45 k \vartheta} [(\omega_1 - \omega_2)(\varphi_{11} - \varphi_{22}) + (\omega_2 - \omega_3)(\varphi_{22} - \varphi_{33}) + (\omega_3 - \omega_1)(\varphi_{33} - \varphi_{11})] \quad (122)$$

gesetzt ist.

Liegt im zweiten Falle die elektrische Feldstärke  $\mathcal{E}$  der auffallenden, linear polarisierten Lichtwelle senkrecht zur Zugrichtung, d. h. parallel zur  $x$ -Achse, und bezeichnen wir die nach der  $x$ -Achse genommene Komponente des elektrischen Momentes, das durch  $\mathcal{E}$  im Molekül erzwungen wird, mit  $\mu_s |\mathcal{E}|$ , so haben wir

$$\mu_s |\mathcal{E}| = (\varphi_{11} \alpha_1^2 + \varphi_{22} \alpha_2^2 + \varphi_{33} \alpha_3^2 + 2 \varphi_{23} \alpha_2 \alpha_3 + 2 \varphi_{31} \alpha_3 \alpha_1 + 2 \varphi_{12} \alpha_1 \alpha_2) |\mathcal{E}|$$

und demnach

$$\mu_s = \varphi_{11} \alpha_1^2 + \varphi_{22} \alpha_2^2 + \varphi_{33} \alpha_3^2 + 2 \varphi_{23} \alpha_2 \alpha_3 + 2 \varphi_{31} \alpha_3 \alpha_1 + 2 \varphi_{12} \alpha_1 \alpha_2.$$

Für den über sämtliche Moleküle erstreckten Mittelwert  $\bar{\mu}_s$  erhalten wir durch eine ähnliche Rechnung wie vorhin

$$\bar{\mu}_s = \frac{\varphi_{11} + \varphi_{22} + \varphi_{33}}{3} - g \eta \frac{v}{r} \frac{1}{N}, \quad (123)$$

wobei  $g$  wieder durch (122) gegeben ist. Aus (121) und (123) ergibt sich

$$\bar{\mu}_p - \bar{\mu}_s = 3 g \eta \frac{v}{r} \frac{1}{N}. \quad (124)$$

Bisher haben wir nur die Wirkung des Zuges vom Betrage  $\eta \frac{v}{r}$  parallel zur  $z$ -Achse ins Auge gefaßt. Die Wirkung eines parallel zur  $x$ -Achse liegenden Druckes vom gleichen Betrage läßt sich in ganz analoger Weise ermitteln, indem

man ihn als einen negativen Zug vom Betrage  $\eta \frac{v}{r}$  parallel zur  $x$ -Achse betrachtet; wir erhalten dann für seine optische Wirkung

$$\bar{\mu}_s - \bar{\mu}_p = -3g\eta \frac{v}{r} \frac{1}{N}, \quad (125)$$

wobei die Indizes  $s$  (senkrecht) und  $p$  (parallel) sich wieder auf die  $z$ -Achse (Zugrichtung) beziehen.

In Wirklichkeit sind Zug und Druck gleichzeitig vorhanden. Für diesen Fall ergibt sich die entsprechende Differenz  $\bar{\mu}_p - \bar{\mu}_s$  durch Summierung der durch (124) und (125) dargestellten Differenzen  $\bar{\mu}_p - \bar{\mu}_s$ . Wir erhalten somit bei Überlagerung von Zug und Druck

$$\bar{\mu}_p - \bar{\mu}_s = 6g\eta \frac{v}{r} \frac{1}{N}. \quad (126)$$

Hieraus können wir das Gesetz der Strömungsdoppelbrechung gewinnen. Wir bezeichnen den Brechungsindex der Flüssigkeit für eine senkrecht zur  $y$ -Achse fortschreitende und parallel zur  $z$ -Achse schwingende, monochromatische, linear polarisierte Welle mit  $n_p$ , den Brechungsindex für eine gleichartige, aber parallel zur  $x$ -Achse schwingende Welle mit  $n_s$ . Bevor die zirkuläre Strömung der Flüssigkeit eingesetzt hat, sind die Moleküle der Flüssigkeit ganz regellos verteilt; in diesem isotropen Zustande haben wir für den Brechungsindex  $n$  der Flüssigkeit

$$n = n_p = n_s;$$

außerdem gilt dann für  $n$  die aus (35) und (119) folgende Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \bar{\mu}, \quad (127)$$

wobei offenbar

$$\bar{\mu} = \frac{\varphi_{11} + \varphi_{22} + \varphi_{33}}{3} \quad (128)$$

ist.

Da nun die Differenzen  $n_p - n$  und  $n_s - n$  jedenfalls klein sind, so folgt aus (127) und die analogen, für  $n_p$  und  $n_s$  geltenden Beziehungen

$$n_p - n_s = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \frac{\bar{\mu}_p - \bar{\mu}_s}{\bar{\mu}};$$

oder mit Rücksicht auf (125)

$$n_p - n_s = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n} \frac{g}{\bar{\mu}} \eta \frac{v}{r} \frac{1}{N}. \quad (129)$$

Die Gleichung stellt das Gesetz der Strömungsdoppelbrechung dar.

d) MAXWELLSche Konstante. Aus Gleichung (129) folgt mit Rücksicht auf die Beziehungen (128), (118) und (122), daß das Gesetz der Strömungsdoppelbrechung auch in der Form geschrieben werden kann

$$n_p - n_s = M \eta \frac{v}{r},$$

wobei

$$M = \frac{1}{5Nk\vartheta} \cdot \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n} \frac{(a_1 - a_2)(\varphi_{11} - \varphi_{22}) + (a_2 - a_3)(\varphi_{22} - \varphi_{33}) + (a_3 - a_1)(\varphi_{33} - \varphi_{11})}{(a_1 + a_2 + a_3)(\varphi_{11} + \varphi_{22} + \varphi_{33})} \quad (130)$$

gesetzt ist. Die Größe (130) wird von RAMAN und KRISHNAN als MAXWELLSche Konstante bezeichnet; wie man sieht, hängt sie außer von der Temperatur  $\vartheta$  der Flüssigkeit und ihrem Brechungsindex  $n$  im isotropen Zustande noch von der geometrischen und optischen Anisotropie des Flüssigkeitsmoleküls ab; erstere

wird durch die Ellipsoidachsen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , letztere durch die den Komponenten des optischen Tensors proportionalen Größen  $\varphi_{11}$ ,  $\varphi_{22}$ ,  $\varphi_{33}$  bestimmt.

**58. Experimentelle Prüfung der molekularen Theorie der Strömungsdoppelbrechung.** Die Ergebnisse der Theorie von RAMAN und KRISHNAN werden durch die bisherigen Beobachtungen im wesentlichen bestätigt; zur Prüfung kommen namentlich die schon erwähnten Untersuchungen in Frage, die von VORLÄNDER und WALTER<sup>1)</sup> bei 172 verschiedenen Flüssigkeiten angestellt worden sind.

a) Lage der Hauptschwingungsrichtungen. Zunächst folgt aus der Theorie das schon von KUNDT<sup>2)</sup> bei den meisten der von ihm untersuchten Flüssigkeiten festgestellte Verhalten, daß die Hauptschwingungsrichtungen der doppelbrechend gewordenen Flüssigkeit in jedem Volumelement senkrecht zueinander stehen und unter  $\pm \pi/4$  gegen die Tangentialebene der Flüssigkeitsbewegung geneigt sind<sup>3)</sup>.

b) Stärke der Doppelbrechung. Für die Stärke der Doppelbrechung ergibt die Theorie, daß sie gemäß Gleichung (129) der Rotationsgeschwindigkeit der Flüssigkeit proportional ist; eine solche Proportionalität wurde in der Tat von DE METZ<sup>4)</sup> gefunden und später wiederholt bestätigt. Ausnahmen, welche gelegentlich festgestellt wurden, scheinen auf Abweichungen der Stromlinien von der theoretisch vorausgesetzten Gestalt oder auf einer durch die Bewegung hervorgerufenen Temperaturerhöhung der Flüssigkeit zu beruhen.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stärke der Doppelbrechung nach der Theorie wegen der damit verbundenen starken Abnahme des Reibungskoeffizienten  $\eta$  sehr schnell ab, während die direkte Abhängigkeit der MAXWELLSchen Konstante  $M$  von der Temperatur gemäß Gleichung (130) nur unerheblich ist; auch diese Folgerung aus der Theorie wird durch die bisher gewonnenen Beobachtungsergebnisse gestützt.

c) Vorzeichen der Doppelbrechung. Das Vorzeichen der Doppelbrechung wird nach (130) durch den Faktor

$$(a_1 - a_2) (\varphi_{11} - \varphi_{22}) + (a_2 - a_3) (\varphi_{22} - \varphi_{33}) + (a_3 - a_1) (\varphi_{33} - \varphi_{11})$$

bestimmt; dieser ist aber positiv bzw. negativ, je nachdem die Faktoren der Produkte

$$(a_1 - a_2) (\varphi_{11} - \varphi_{22}), (a_2 - a_3) (\varphi_{22} - \varphi_{33}), (a_3 - a_1) (\varphi_{33} - \varphi_{11})$$

gleiche bzw. entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, d. h. je nachdem die nach den Achsen des ellipsoidischen Moleküls genommenen Hauptkomponenten des optischen Tensors hinsichtlich ihrer Beträge in gleicher bzw. umgekehrter Reihe aufeinander folgen wie die Achsen des Ellipsoides hinsichtlich ihrer Längen. Da nun das chemische Molekül im allgemeinen als ein Ellipsoid angesehen werden kann, das aus angenähert isotropen dielektrischem Material besteht, so wird verständlich, daß die meisten der von VORLÄNDER und WALTER untersuchten Flüssigkeiten positives Vorzeichen der Doppelbrechung besitzen; negatives Vorzeichen zeigten nur die Natrium- und Kaliumsalze einiger höheren Fettsäuren, während die entsprechenden Säuren selbst positives Vorzeichen haben.

d) Einfluß der Gestalt der Moleküle. Bezüglich des Einflusses der Gestalt der Moleküle ergibt sich aus der Theorie, daß die Strömungsdoppelbrechung bei stark länglicher Gestalt am größten und bei sphärisch-symmetrischer

<sup>1)</sup> D. VORLÄNDER u. B. WALTER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 118, S. 1. 1925.

<sup>2)</sup> A. KUNDT, Wied. Ann. Bd. 13, S. 110. 1881.

<sup>3)</sup> Über die hydrodynamischen Ursachen für die zuweilen beobachteten Abweichungen vgl. TH. SCHWEDOFF, Journ. de phys. (3) Bd. 1, S. 49. 1892.

<sup>4)</sup> G. DE METZ, Wied. Ann. Bd. 35, S. 497. 1888.

Gestalt am geringsten ist. Dieses Ergebnis steht ebenfalls im Einklang mit den Beobachtungen von VORLÄNDER und WALTER; dieselben fanden nämlich, daß die Verlängerung der Kette in der Fettsäurereihe die MAXWELLSche Konstante vergrößert, während sie bei Eintritt von Seitenketten in das Molekül herabgesetzt wird.

e) Einfluß der optischen Anisotropie. Aus Gleichung (130) ergibt sich, daß die MAXWELLSche Konstante bei einem Molekül mit gegebener Gestalt des Ellipsoids bei zunehmender optischer Anisotropie und bei zunehmendem Brechungsindex zunimmt. In der Tat zeigen auch die Beobachtungen von VORLÄNDER und WALTER, daß die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, bei welchen man aus den Beobachtungen über den Depolarisationsfaktor des in der Flüssigkeit seitlich zerstreuten Lichtes<sup>1)</sup> auf eine starke optische Anisotropie der Moleküle schließen muß, eine große MAXWELLSche Konstante besitzen.

f) Dispersion der Strömungsdoppelbrechung. Die Dispersion der Strömungsdoppelbrechung wird nach Gleichung (129) durch den Ausdruck  $\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n}$  gegeben. Dieses Dispensionsgesetz wurde bis jetzt experimentell noch nicht geprüft; jedoch ist die Existenz einer Dispersion der Strömungsdoppelbrechung qualitativ festgestellt.

g) Numerische Werte der Doppelbrechung. Die numerische Berechnung der MAXWELLSchen Konstante erfordert nach Gleichung (130) die Kenntnis des Brechungsindex der Flüssigkeit, ihres Molekulargewichtes und ihrer Dichte, sowie der optischen Anisotropie und der geometrischen Form ihrer Moleküle.

Die optische Anisotropie der Moleküle läßt sich nun aus Messungen über den Depolarisationsfaktor des in der Flüssigkeit zeitlich zerstreuten Lichtes vollständig bestimmen, wenn die optische Tensorfläche eine Rotationsfläche ist<sup>2)</sup>; anderenfalls kann sie aus derartigen Messungen wenigstens abgeschätzt werden. Die geometrische Gestalt des Moleküls läßt sich wenigstens näherungsweise durch chemische Überlegungen und mittels Röntgenanalyse ermitteln.

Bei den meisten der bisher auf Strömungsdoppelbrechung untersuchten Flüssigkeiten sind bis jetzt allerdings noch keine Beobachtungen über Lichtzerstreuung angestellt worden. Für den speziellen Fall des *n*-Octylalkohols konnten jedoch RAMAN und KRISHNAN die Berechnung der MAXWELLSchen Konstante durchführen; sie erhielten den Wert

$$M = 0,125 \cdot 10^{-9},$$

was in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus den Beobachtungen von VORLÄNDER und WALTER folgenden Wert

$$M = 0,13 \cdot 10^{-9}$$

ist.

**59. Strömungsdoppelbrechung bei kolloidalen Lösungen.** Strömende kolloidale Lösungen können Doppelbrechung zeigen, die zuweilen mit einem Dichroismus verbunden ist. Die erste diesbezügliche Beobachtung stammt von COTTON und MOUTON<sup>3)</sup>, welche fanden, daß beim Herumrühren in einer Eisenoxydhydratsole, die sich zwischen gekreuzten Nicols in paralleler Beleuchtung befindet, eine Aufhellung des Gesichtsfeldes eintritt. Eingehend wurde die Strömungsdoppelbrechung kolloidaler Lösungen zuerst von DIESELHORST, FREUNDLICH und LEONHARDT<sup>4)</sup> studiert, deren grundlegenden Abhand-

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber Ziff. 10b.

<sup>2)</sup> Vgl. die vorhergehende Anmerkung.

<sup>3)</sup> A. COTTON u. H. MOUTON, Ann. chim. phys. (8) Bd. 11, S. 186. 1907.

<sup>4)</sup> H. DIESELHORST, H. FREUNDLICH u. W. LEONHARDT, Elster-Geitel-Festschr. S. 453. Braunschweig 1915; Phys. ZS. Bd. 16, S. 419. 1915.

lung sich dann weitere Untersuchungen von KRUYT<sup>1)</sup>, REINDERS<sup>2)</sup> und BJÖRNSTÅHL<sup>3)</sup> anschlossen<sup>4)</sup>.

Eine strömende kolloidale Lösung, die Doppelbrechung zeigt, verhält sich wie ein optisch einachsiger Kristall. Dieses Verhalten ist experimentell von DIESSELHORST, FREUNDLICH und LEONHARDT<sup>5)</sup> nachgewiesen worden, welche zeigen konnten, daß eine strömende Vanadinpentoxydsole im konvergenten polarisierten Lichte Interferenzerscheinungen zeigt, welche den bei einer Platte eines optisch einachsigen Kristalls auftretenden ganz analog sind; außerdem vermochten sie nachzuweisen, daß eine Vanadinpentoxydsole beim Strömen durch ein Rohr mit dreiseitigem Querschnitt sich in optischer Hinsicht ebenso verhält wie ein Prisma aus einem optisch einachsigen Kristall, dessen optische Achse parallel zur Prismenkante liegt.

Nach BJÖRNSTÅHL<sup>6)</sup> verhält sich eine lyophobe kolloidale Lösung<sup>7)</sup> mit Strömungsdoppelbrechung wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zur Strömungsrichtung liegt; bei lyophilen kolloidalen Lösungen mit Strömungsdoppelbrechung ist dagegen die „optische Achse“ gegen die Strömungsrichtung geneigt, und zwar beträgt der Neigungswinkel bei hoher Konzentration der dispersen Phase 45° und nähert sich dann bei abnehmender Konzentration dem Werte 0.

Die Ursache für die Strömungsdoppelbrechung<sup>8)</sup> der kolloidalen Lösungen liegt darin, daß die sich bei der Strömung ausbildenden Flüssigkeitsschichten verschiedene Geschwindigkeiten besitzen und der Geschwindigkeitsgradient auf die in der Flüssigkeit befindlichen Teilchen der dispersen Phase ein orientierendes Kräftepaar ausübt, falls die Teilchen längliche (etwa rotationsellipsoidische) Gestalt besitzen; die Teilchen stellen sich dann mit ihren Längsachsen in Richtung der Strömung ein, wodurch eine Art Stäbchendoppelbrechung<sup>9)</sup> entsteht. Hierzu kann im Falle einer kristallinen Struktur der Teilchen noch deren Eigendoppelbrechung hinzutreten, oder es kann infolge der Strömung eine Deformation der Teilchen eintreten, die dann bei denselben eine Deformationsdoppelbrechung hervorruft. In den meisten Fällen handelt es sich um eine Superposition dieser Erscheinungen<sup>10)</sup>.

Beim Aufhören der Strömung verschwindet die Strömungsdoppelbrechung, da die Ausrichtung der Teilchen durch die Einwirkung der BROWN-

<sup>1)</sup> H. R. KRUYT, Versl. Akad. Wetensch. Amsterdam Bd. 24, S. 1664. 1916.

<sup>2)</sup> W. REINDERS, Versl. Akad. Wetensch. Amsterdam Bd. 25, S. 25. 1916.

<sup>3)</sup> Y. BJÖRNSTÅHL, Experimental studies on the accidental double refraction in colloids with special reference to the structure of the colloidal particle, S. 130—150. Dissert. Upsala 1924.

<sup>4)</sup> Die Strömungsdoppelbrechung kolloidaler Lösungen läßt sich zum Studium der Strömungslinien benutzen; vgl. R. H. HUMPHRY, Proc. Phys. Soc. London Bd. 35, S. 217. 1923.

<sup>5)</sup> H. DIESSELHORST, H. FREUNDLICH u. W. LEONHARDT, Elster-Geitel-Festschr., S. 453. Braunschweig 1915; H. DIESSELHORST u. H. FREUNDLICH, Phys. ZS. Bd. 16, S. 419. 1915.

<sup>6)</sup> Y. BJÖRNSTÅHL, Experimental studies on the accidental double refraction in colloids with special reference to the structure of the colloidal particle, S. 139. Dissert. Upsala 1924.

<sup>7)</sup> Unter einer lyophoben kolloidalen Lösung versteht man eine solche, bei der die disperse Phase kein Dispersionsmittel enthält (z. B. Goldsole); bei den lyophilen kolloidalen Lösungen dagegen nimmt die disperse Phase gewisse Mengen des Dispersionsmittels auf (z. B. Gelatinesole).

<sup>8)</sup> Über eingehende Darstellung des Zustandekommens der Strömungsdoppelbrechung bei kolloidalen Lösungen vgl. A. PONTREMOLI, Mem. R. Accad. Lincei Bd. 13, S. 593. 1921; Y. BJÖRNSTÅHL, Experimental studies on the accidental double refraction in colloids with special reference to the structure of the colloidal particle, S. 144. Dissert. Uppsala 1924.

<sup>9)</sup> Über Stäbchendoppelbrechung vgl. Ziff. 50a,  $\alpha$ .

<sup>10)</sup> A. PONTREMOLI, Mem. R. Accad. Lincei Bd. 13, S. 593. 1921; D. GRAFFI, Lincei Rend. (6) Bd. 3, S. 28. 1926; A. PONTREMOLI, ebenda S. 75.

schon Bewegung zerstört wird und außerdem eine evtl. durch die Strömung hervorgerufene Deformation der Teilchen verschwindet.

Bei Metallsolen hängt es ganz von der Art der Herstellung ab, ob sie Strömungsdoppelbrechung besitzen oder nicht. Das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung scheint nach den Beobachtungen von BJÖRNSTÅHL<sup>1)</sup> bei Metallsolen stets negativ zu sein, während es bei anderen Solen (z. B. Vanadin-pentoxydsole) positiv ist. Bei den lyophilen kolloidalen Lösungen hängt das Vorzeichen der Doppelbrechung offenbar von der Konzentration der dispersen Phase ab; bei diesen ist das ganze Verhalten der Strömungsdoppelbrechung übrigens höchst instabil und ändert sich beträchtlich mit der Zeit, der Temperatur und durch mechanische Einwirkungen (z. B. Filtrieren).

Metallsolen zeigen nach BJÖRNSTÅHL deutliche Dispersion der Strömungsdoppelbrechung; diese ist z. B. bei Goldsole im roten Spektralbereich sehr groß, im violetten dagegen verschwindend klein.

Einen die Strömungsdoppelbrechung begleitenden Dichroismus konnte BJÖRNSTÅHL bei Goldsolen mit größerem Teilchendurchmesser (100 m $\mu$  und mehr) feststellen; bei der Wellenlänge  $\lambda_0 = 590$  m $\mu$  (bezogen auf Vakuum) wurde eine senkrecht zur Strömungsrichtung schwingende linear polarisierte Welle stärker absorbiert als die parallel zu ihr schwingende.

Die mit Dichroismus verbundene<sup>2)</sup> Strömungsdoppelbrechung, welche die kolloidalen Lösungen gewisser organischer Farbstoffe (z. B. von Benzopurpurin) unter geeigneten Bedingungen zeigen, kann, wie ZOCHER<sup>3)</sup> beobachtet hat, durch Erwärmen zum Verschwinden gebracht und weiterhin durch Elektrolytzusatz wieder hervorgerufen werden. Die Temperatur, bei der die Strömungsdoppelbrechung verschwindet, hängt von der Konzentration der dispersen Phase, dem Elektrolytgehalt, dem Alter und der Vorbehandlung der kolloidalen Lösung ab. Zur Erklärung dieser Erscheinung hat man nach FREUNDLICH, SCHUSTER und ZOCHER<sup>4)</sup> anzunehmen, daß in diesen Solen längliche Teilchen entstehen; dieselben bilden sich offenbar durch geordnete Koagulation, die von der ungeordneten gewöhnlichen Koagulation unterschieden werden muß. Das Maximum der Strömungsdoppelbrechung, das bei einem bestimmten Elektrolytgehalt auftritt, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei höherem Elektrolytgehalt die geordnete Koagulation gegenüber der ungeordneten zurückbleibt.

<sup>1)</sup> Y. BJÖRNSTÅHL, Experimental studies on the accidental double refraction in colloids with special reference to the structure of the colloidal particle, S. 140 u. 142. Dissert. Upsala 1924.

<sup>2)</sup> H. ZOCHER u. F. C. JACOBY, Kolloidchem. Beih. Bd. 24, S. 365. 1927.

<sup>3)</sup> H. ZOCHER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 293. 1921.

<sup>4)</sup> H. FREUNDLICH, C. SCHUSTER u. H. ZOCHER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 105, S. 119. 1923.



Kapitel 20.

# Einführung in die Beugungstheorie der optischen Instrumente.

Von

FELIX JENTZSCH, Jena.

Mit 15 Abbildungen.

## A. Grundlagen.

**1. Abbildung im Sinne der Wellentheorie.** Ziel und Aufgabe jeder optischen Vorrichtung ist es, reelle Bildpunkte zu erzeugen. Bei sog. „objektiven“ Anordnungen liegen sie auf einer Auffangfläche (Projektionswand, photographische Schicht, Thermosäule od. dgl.). Bei „subjektiver“ Beobachtung ist das Auge stets mit in die optische Vorrichtung als ein Teil davon einzubeziehen. Die reellen Bildpunkte liegen dann auf der Netzhaut.

Ein reeller Bildpunkt bedeutet im Sinne der Strahlenoptik, daß ein konvergierendes Strahlenbündel, im Sinne der Wellenoptik, daß konvergierende Wellenflächen auftreten. Wenn das Licht eine endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit hat, so erreicht der von einem leuchtenden Punkt ausgehende Impuls nach einer gewissen Zeit in einem homogenen<sup>1)</sup>, isotropen Medium sowie in den (nicht optisch drehenden) Kristallen des regulären Systems die Punkte einer jenen Lichtpunkt als Mittelpunkt umgebenden Kugelfläche. Diese Fläche ist eine divergierende Wellenfläche. Dreht man die Bewegungsrichtung um, so hat man eine konvergierende Wellenfläche, die sich auf einen Punkt, den Bildpunkt, hin zusammenzieht. Diese auf HUYGENS zurückgehende Vorstellung ist offenbar ganz unabhängig von irgendwelchen speziellen Vorstellungen über die Art der fortschreitenden Lichterregung und über die Natur ihres Trägers.

Ist das optische Instrument „fehlerfrei“, so schneidet sich das von einem Objektpunkt ausgehende Strahlenbündel im Bildraum abermals in einem Punkt. Die Wellenfläche ist dann eine Kugelfläche.

Ist das Instrument nicht „fehlerfrei“, schneiden sich also die zu einem Objektpunkt gehörenden Bildstrahlen nicht alle in einem Bildpunkte, so weicht die Wellenfläche mehr oder minder von der Kugelform ab. Diese Abweichungen nennt man „Wellenaberrationen“. Der Zusammenhang zwischen den Aber-

---

<sup>1)</sup> Im strengen Sinne des Wortes gibt es kein „homogenes“ Medium, da die Materie bekanntlich von körniger Beschaffenheit ist und mindestens die Atome selbst als Inhomogenitäten aufzufassen sind. Doch soll ein Medium dann als homogen bezeichnet werden, wenn es sich auf Strecken von der Größenordnung einer Wellenlänge in seinen optischen Eigenschaften nicht merklich ändert. Ein und dasselbe Medium kann also für elektrische Wellen oder im ultraroten Spektralgebiet durchaus „homogen“, im Violett oder extremen Ultraviolett dagegen inhomogen sein. Der Fall inhomogener Medien soll in diesem Kapitel nicht behandelt werden.

rationen der geometrischen Optik und diesen Wellenaberrationen ist in Band XVIII dieses Handbuchs in Ziff. 171 auf Seite 272—285 eingehend erörtert worden.

Unter Abbildung im physikalischen Sinne hat man also den Vorgang zu verstehen, daß die von einem leuchtenden Punkte ausgehende Kugelwelle durch das optische System in eine andere Kugelwelle umgestaltet wird, wie das in Abb. 1 angedeutet ist. Ist diese zweite Welle konvex, so hat man eine reelle,

ist sie konvex, eine virtuelle Abbildung vor sich.

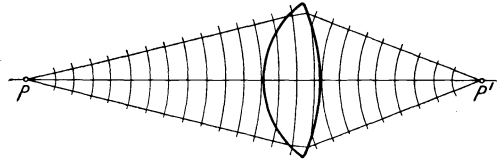


Abb. 1. Abbildung mittels Wellenflächen.

Der leuchtende Objektpunkt sendet nun Licht nach allen Seiten aus, nicht nur in die Öffnung des optischen Instrumentes. Würde der Bildpunkt ebenfalls Licht von allen Seiten erhalten, d. h. würde die auf ihn konvergierende Kugelwelle

eine Vollkugel sein, so würde auch er ein mathematischer Punkt sein in demselben Sinne, wie es der leuchtende Objektpunkt ist. Da aber dieser Fall sich nicht verwirklichen läßt, sondern in allen optischen Instrumenten immer nur Ausschnitte aus der Vollkugel zur Bildentstehung beitragen, so ist wegen dieser Begrenzung die ideale Abbildung gestört und kein wirklich punktförmiges Abbild zu erwarten. Vielmehr entsteht statt dessen ein mehr oder weniger heller Fleck und in seiner näheren Umgebung abwechselnd mehrmals Dunkelheit und abermals Helligkeit. Der zentrale Fleck vertritt die Stelle des geometrischen Bildes und kann als das „physikalische Bild“ der punktförmigen Lichtquelle bezeichnet werden. Die ihn umgebenden Zonen sind im Sinne der Strahlenoptik eine „Störung“ des Bildes. Wenn die wirksame Wellenfläche kreisförmig begrenzt ist, wie es für die optischen Instrumente die Regel ist, so zeigen sich in einer zur Achse senkrechten Ebene konzentrische helle und dunkle Kreisringe, deren Intensität mit wachsendem Abstände von dem zentralen Fleck schnell abnimmt. Je enger man die Begrenzung des wirksamen Teils der Wellenfläche macht, um so größer wird sowohl der zentrale Lichtfleck wie der Durchmesser der ihn umgebenden Ringe, um so flacher wird also auch der Abfall der Intensität von der Mitte des zentralen Lichtflecks nach außen hin. Andererseits, je größer die die Wellenfläche begrenzende Öffnung (Apertur) des optischen Systems ist, um so steiler wird dieser Abfall der Lichtintensität. Bei großer Öffnung stimmen daher das geometrische und das physikalische Bild besser überein als bei kleiner Öffnung.

Wenn das Instrument nicht „fehlerlos“ ist und die auf den Bildpunkt konvergierende Welle also von der Kugelform abweicht, so beobachtet man charakteristische Abweichungen der Beugungsfigur von ihrer Normalform. Solange aber die Wellenfläche eine Rotationsfläche bleibt, ist die Beugungsfigur auch bei einem mit irgendwelchen Aberrationen behafteten Instrument symmetrisch zu ihrer Achse.

Das nähere Studium dieser Beugungserscheinungen in ihrer Abhängigkeit von der Konstruktion des Instrumentes sowie der Erscheinungen, die auftreten, wenn mehrere Objektpunkte und also auch mehrere Bildpunkte eng benachbart sind, bildet den Inhalt der „Beugungstheorie der optischen Instrumente“.

**2. Analytische Darstellung des Wellenvorganges.** Für unser Auge ist jede Lichterscheinung außer durch ihre geometrischen Verhältnisse und ihren wahrnehmbaren („makroskopischen“) Ablauf in der Zeit charakterisiert durch eine Qualität, die Farbe, und eine Quantität, die Helligkeit oder Intensität. Bei der Fortpflanzung bzw. Ausbreitung des Lichtes in einem absorptionslosen

Medium ändert sich nur seine Intensität. Die Farbe bleibt dabei unverändert, wenigstens wenn man sich auf mittlere Intensitäten beschränkt und die Erscheinungen der Blendung bei sehr großen und die des Dämmerungssehens bei sehr geringen Helligkeiten oder Beleuchtungsstärken ausschließt. Wird nicht subjektiv beobachtet, sondern die Stärke des Lichtes durch eine Energiemessung<sup>1)</sup> mittels eines objektiven Verfahrens bestimmt, fällt diese Beschränkung, wenigstens im Prinzip, fort. Für alle folgenden Betrachtungen genügt es deshalb, von vornherein einfarbiges<sup>2)</sup> (monochromatisches) Licht zugrunde zu legen.

Dann lassen sich sämtliche Erscheinungen durch eine einzige Zustandsgröße  $\varphi$  ausdrücken, die eine Funktion nur von Zeit und Ort ist,  $\varphi = F(r, t)$ , wo also  $r$  die Entfernung des Beobachtungs- oder Bezugspunktes von einem beliebigen aber zweckmäßig zu wählenden Ausgangspunkt ist. Worin diese Zustandsgröße besteht, mag ganz unerörtert bzw. unentschieden bleiben, wie überhaupt die folgenden Entwicklungen sich von jeder speziellen Lichttheorie fernhalten sollen.

Wenn man den Versuch macht, eine mathematische Darstellung des Lichtvorganges nur auf experimentelle Tatsachen zu begründen, so genügen vier bzw. fünf einfache Erfahrungssätze:

1. Das Licht pflanzt sich mit endlicher, konstanter Geschwindigkeit fort. Hieraus folgt zunächst, daß die Funktion  $F$ , die noch gänzlich unbekannt ist, jedenfalls das Argument  $\left(t - \frac{r}{c}\right)$  oder  $\left(t + \frac{r}{c}\right)$  enthält, wo  $c$  eine positive oder negative Konstante bedeutet (falls nämlich das Medium isotrop und homogen ist). Denn betrachten wir das in einem durchsichtigen, isotropen Medium von einer Lichtquelle ausgehende Licht in solcher Entfernung von ihr, daß die Wellenflächen als eben angesehen werden können, so müssen die verschiedenen, noch unbekannt, fortgepflanzten Zustände  $\varphi$  sich jedenfalls auf Strecken, die klein gegen den Abstand der Lichtquelle sind, mit unveränderter Stärke fortpflanzen. In diesem Falle wird man also, wenn  $\varphi_1 = F(t, r)$  der Wert der Funktion zu einer bestimmten Zeit und an einem bestimmten Orte und  $\varphi_2 = F(t + \Delta t, r + \Delta r)$  der Wert zu einer benachbarten Zeit an einem benachbarten Orte ist, verlangen müssen, daß sich das Verhältnis von  $\Delta t$  und  $\Delta r$  so bestimmen läßt, daß  $\varphi_1 = \varphi_2$  wird, d. h. zu einer anderen Zeit muß die Lichtfunktion an einem anderen Orte denselben Wert besitzen wie zur ersten Zeit am ersten Orte. Diese Forderung wird befriedigt durch die Ansätze

$$F\left(t - \frac{r}{c}\right) = F\left(t + \Delta t - \frac{r + \Delta r}{c}\right)$$

oder auch

$$G\left(t + \frac{r}{c}\right) = G\left(t + \Delta t + \frac{r + \Delta r}{c}\right).$$

Für beide Ansätze folgt dann nämlich  $\Delta t = \pm \frac{\Delta r}{c}$  und  $c = \pm \frac{\Delta r}{\Delta t}$  ist die konstante Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes.  $F$  stellt eine Erregung dar, die sich in positiver,  $G$  eine solche, die sich in negativer Richtung fortbewegt. Die Funktionen  $F$  und  $G$  enthalten die Zeit nur in der obigen Verbindung. Dagegen können sie natürlich noch von der Raumkoordinate allein abhängen.

<sup>1)</sup> Es sei noch angemerkt, daß man an die Stelle einer Energiemessung, wenigstens theoretisch, auch eine dynamische Messung des Lichtdruckes setzen könnte.

<sup>2)</sup> Die vielfach gebrauchte Bezeichnung „homogen“ für einfarbiges Licht sollte man aufgeben und in der Optik das Wort „homogen“ nach dem Vorbilde von W. VOIGT für solche Lichtwellen vorbehalten, die gleichmäßig mit Energie belegt sind, bei denen also die Flächen gleicher Phase mit den Flächen gleicher Amplitude zusammenfallen.

Das Licht ist also stets darzustellen als

$$\begin{aligned} \varphi &= F\left(t - \frac{r}{c}\right) \quad \text{oder} \quad \varphi = G\left(t + \frac{r}{c}\right) \\ \text{oder allgemeiner} \\ \varphi &= F\left(t - \frac{r}{c}\right) + G\left(t + \frac{r}{c}\right). \end{aligned} \quad (1)$$

Das gilt für beliebige Werte von  $\Delta t$ , d. h. für alle Zeiten, wenn nur die Lichtgeschwindigkeit  $c$  eine Konstante ist.

Die Tatsache, daß zur Darstellung der Lichtvorgänge derartige Funktionen erforderlich sind, erlaubt sofort eine weitere wichtige Beziehung herzuleiten. Will man die Zustandsgröße  $\varphi$  nach einer der Variablen differenzieren, so hat man zunächst nach dem Argument  $\left(t - \frac{r}{c}\right)$  bzw.  $\left(t + \frac{r}{c}\right)$  und dann das Argument nach der betreffenden Variablen zu differenzieren. Bezeichnet man mit  $F'$  bzw.  $G'$  die Differentialquotienten von  $F$  bzw.  $G$  nach ihrem Argument, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial r} &= -\frac{1}{c} F' + \frac{1}{c} G', \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= F' + G'. \end{aligned}$$

Differenziert man ein zweites Mal, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} &= +\frac{1}{c^2} F'' + \frac{1}{c^2} G'', \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} &= F'' + G''. \end{aligned}$$

Dann kann man  $F''$  und  $G''$  eliminieren und erhält

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2}. \quad (2)$$

Diese Gleichung nennt man die „Wellengleichung“, obwohl sie an sich mit einem Wellenvorgang gar nichts zu tun hat, sondern jeden sich mit konstanter Geschwindigkeit ausbreitenden Vorgang darstellt<sup>1)</sup>. Sie tritt außer in der Optik noch an zahlreichen anderen Stellen der Physik auf. Bemerkenswert ist, daß entsprechend der Ableitung die Funktionen  $F$  und  $G$  nur die Argumente  $\left(t - \frac{r}{c}\right)$  bzw.  $\left(t + \frac{r}{c}\right)$  zu enthalten brauchen, im übrigen aber ganz beliebig sein dürfen. Differenziert man statt nach der Richtung  $r$  nach den einzelnen Koordinaten, wobei  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  ist, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} &= \frac{x^2}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{r^2 - x^2}{r^3} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} \\ \text{und entsprechend} \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} &= \frac{y^2}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{r^2 - y^2}{r^3} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} &= \frac{z^2}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{r^2 - z^2}{r^3} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \end{aligned}$$

folglich

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2}.$$

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung „Wellengleichung“ wird sofort verständlich, wenn man den Begriff der „Welle“ von dem der Periodizität löst, und als „Welle“ auch die Ausbreitung eines einmaligen Erschütterungsstoßes bezeichnet.

Gleichung (2), die Wellengleichung, kann man also auch schreiben:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = c^2 \Delta \varphi. \quad (2a)$$

Wie schon oben bemerkt, könnte die Zustandsgröße des Lichtes außer von dem die Zeit enthaltenden Argument auch noch von der Raumkoordinate allein abhängen. In der Tat entsprechen die bisherigen Ausdrücke nur einem sich geradlinig in einer Richtung fortpflanzenden Vorgang (parallele Strahlen, ebene Wellen). Ein sich von einem Zentrum aus kugelförmig ausbreitender Vorgang wird dargestellt durch

$$\psi = \frac{\varphi}{r} = \frac{1}{r} \cdot F\left(t - \frac{r}{c}\right).$$

Auch dieser Ansatz genügt, wie man sich durch Ausdifferenzieren leicht überzeugt, der Wellengleichung (2a). Es ist:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{c^2}{r} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial r^2}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial r} = -\frac{x}{r^3} \cdot F + \frac{x}{r^2} \cdot \frac{\partial F}{\partial r}, \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= -\frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \cdot F + \frac{r^2 - 3x^2}{r^4} \cdot \frac{\partial F}{\partial r} + \frac{x^2}{r^3} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} \end{aligned}$$

und entsprechende Ausdrücke für  $\partial^2 \psi / \partial y^2$  und  $\partial^2 \psi / \partial z^2$ . Durch Addition dieser Ausdrücke erhält man

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

also wieder

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = c^2 \Delta \psi.$$

Alle bisherigen Versuche haben bestätigt, daß die Geschwindigkeit  $c$  unabhängig von der Intensität und in vollkommen durchsichtigen Medien (interstellarer Raum) auch unabhängig von der Farbe ist.

2. Das Licht ist eine Schwingungserscheinung (Interferenz). Zugrunde liegt die Erfahrungstatsache, daß es Interferenzerscheinungen gibt, d. h. daß Licht plus Licht bisweilen nicht vermehrtes Licht, sondern Dunkelheit erzeugt. Eine von zwei Teilstrahlenbüscheln gleichzeitig beleuchtete Aufnahmefläche ist in solchen Fällen nicht gleichmäßig beleuchtet, sondern zeigt Stellen von Dunkelheit und Helligkeit, die mit einer räumlichen Periode einander abwechseln. Die dunklen Stellen erhalten weniger Licht, als ein einzelnes Teilbüschel liefern würde. Die hellen Stellen sind heller als die Summe der beiden Teilhelligkeiten. Es ist also zunächst, wenn wir mit  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die interferierenden Teilstrahlen kennzeichnen und  $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$  setzen, sicherlich  $\varphi$  eine periodische Funktion. Das kann aber nur sein, wenn auch  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  für sich allein periodische Funktionen sind. Ob dabei der Lichtvorgang ein mit der Zeit periodisch wechselnder Zustand ist oder etwa in einer nur räumlich periodischen Erscheinung besteht, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Eine räumliche Periode, die allerdings bei jeder Interferenzanordnung eine andere Größe haben kann, läßt sich stets leicht messen. Man findet dann, daß bei derselben Anordnung die Größe dieser Periode für die verschiedenen Farben verschieden ist. Der Urheber des fundamentalen Gedankens der Periodizität war NEWTON<sup>1)</sup>: „In einem

<sup>1)</sup> ISAAC NEWTON, Opticks or a treatise of light, Liber II, Pars III., Prop. XII. London 1704; vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 97, S. 61.

gegebenen Zeitpunkt wiederholen sich längs eines jeden Strahles in gleichen Intervallen die gleichen Zustände (Dispositionen).“ Allerdings nahm er entgegen unseren heutigen Anschauungen an, es handle sich um periodische „Anwendungen“ der von ihm hypothetisch eingeführten Lichtpartikel. Er schied aber streng zwischen der Hypothese der Lichtpartikel und der von dieser Hypothese unabhängigen Folgerung der Periodizität aus den beobachteten Erscheinungen.

Für eine irgendwie periodische Funktion muß gelten

$$f(x) = f(x + T) = f(x + 2T) = f(x + 3T) = \dots \quad (3)$$

Eine partikuläre Lösung dieser allgemeinen Funktionalgleichung ist sicher

$$f(x) = e^{\alpha x},$$

da augenscheinlich gilt

$$e^{\alpha x} = e^{\alpha(x+T)} = e^{\alpha(x+2T)} \dots,$$

falls  $\alpha$  der Bedingung genügt  $e^{\alpha T} = 1$ . Daraus folgt  $\alpha T = 2n\pi i$  und  $\alpha = \frac{2n\pi i}{T}$ , wobei  $n$  eine beliebige positive oder negative ganze Zahl bedeutet. Trennt man in  $e^{\alpha x} = \cos \frac{2n\pi x}{T} + i \sin \frac{2n\pi x}{T}$  den reellen vom imaginären Teil, so hat man nunmehr bereits zwei partikuläre Lösungen. Eine weitere Verallgemeinerung ergibt sich, wenn diese beiden Lösungen mit beliebigen Konstanten  $A$  und  $B$  multipliziert werden. Die allgemeine Lösung unserer Funktionalgleichung (3) ist die Summe aller dieser  $2n$  partikulären Lösungen

$$f(x) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \cos \frac{2n\pi x}{T} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot \sin \frac{2n\pi x}{T},$$

d. h. eine FOURIERSche Reihe<sup>1)</sup>.

Für die Darstellung der Zustandsgröße des Lichtes kann man die Konstante  $A_0$  fortlassen, da sie nur ein dem Lichtvorgang überlagertes Feld bedeuten würde. Dieses Feld, das, wie aus anderen Gründen folgt, ein elektrisches (oder magnetisches) wäre, würde sich durch seine ponderomotorische Wirkung auf einen geladenen Probekörper (Elektron) nachweisen und so von der eigentlichen optischen Erscheinung abtrennen lassen. Es genügt also, wenn man diese FOURIERSche Reihenentwicklung auf Gleichung (1) anwendet, der Ansatz:

$$\varphi = \sum_n A_n \cdot \cos \frac{2n\pi}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right) + \sum_n B_n \cdot \sin \frac{2n\pi}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right). \quad (4)$$

Die einzelnen Glieder dieser Reihe sind zwar harmonische Funktionen, doch folgt daraus keineswegs, daß die Lichtwelle Sinuswellen enthält, denn man kann bekanntlich durch eine FOURIERSche Reihe jede beliebige Funktion darstellen. Die Größe  $\varphi$  nimmt jedesmal dann wieder denselben Wert an, wenn durch Ablauf der Zeit oder Veränderung des Ortes die Größe  $\frac{n}{T} \left( t - \frac{r}{c} \right)$  gleich einer ganzen Zahl geworden ist. Betrachten wir die Erscheinung an einem festgehaltenen Ort zu verschiedenen Zeiten, so erhalten wir nach einer gewissen Zeit  $\tau = t_1 - t_2$  wieder gleiche Funktionswerte. Diese Zeit  $\tau$ , die man die Schwingungsdauer nennt, ist gegeben durch

$$\tau_n = \frac{T}{n}.$$

<sup>1)</sup> Vgl. dieses Handb. Bd. III, Artikel LENSE, S. 268ff.

Betrachten wir umgekehrt die Lichtzustände zu einer und derselben bestimmten Zeit, aber an verschiedenen Orten, so erhält man die gleichen Funktionswerte an Orten, die um eine Strecke  $\lambda = r_1 - r_2$  voneinander entfernt sein mögen. Diese Strecke nennt man die Wellenlänge  $\lambda$ . Sie ist gegeben durch

$$\lambda_n = \frac{T \cdot c}{n}.$$

Zwischen Schwingungsdauer, Wellenlänge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit besteht also die Beziehung

$$\lambda_n = \tau_n \cdot c.$$

Führt man die Größen  $\tau_n$  und  $\lambda_n$  in Gleichung (4) ein, so erhält man

$$\varphi = \sum_n A_n \cdot \cos 2\pi \left( \frac{t}{\tau_n} - \frac{r}{\lambda_n} \right) + \sum_n B_n \cdot \sin 2\pi \left( \frac{t}{\tau_n} - \frac{r}{\lambda_n} \right). \quad (5)$$

Es sei besonders hervorgehoben, daß die Begriffe der Wellenlänge und Schwingungsdauer ganz unabhängig von der Form der Schwingung sind. Wenn sich also während der Fortpflanzung die Wellenform ändert, wie das z. B. bei einer Wellengruppe, die sich in einem dispergierenden Medium fortbewegt, der Fall ist, so ändert das nichts an den Wellenlängen der einzelnen Teilschwingungen.

Die Funktion  $\varphi$  wird nach Gleichung (5) durch Übereinanderlagerung von unendlich vielen Sinusschwingungen erzeugt, deren Perioden alle ganzzahligen Vielfachen einer Grundperiode sind. Sie stellt also ein diskontinuierliches Spektrum dar, was offensichtlich dem physikalischen Vorgang nicht entspricht. Die Koeffizienten  $A$  und  $B$  lassen sich in bekannter Weise durch Integrale darstellen. Ist nun die Funktion  $\varphi(r, t)$  im Intervall  $(-\infty, +\infty)$  gegeben und ist sie in jedem endlichen Intervall „stückweise glatt“ (vgl. ds. Handb. Bd. III, Kap. 1. Ziff. 12), so kann man die Summen durch Integrale ersetzen und erhält statt einer FOURIER-Reihe ein FOURIERSches Integral. Dann stellt dieses ein kontinuierliches Spektrum dar und die Periode der einzelnen Schwingungen durchläuft alle Werte von 0 bis  $\infty$ . Es beteiligen sich aber nur die Perioden, für die  $\varphi$  endliche Werte annimmt.

Das FOURIERSche Integral als Ausdruck für die Lichtbewegung setzt sich also aus unendlich vielen einzelnen harmonischen Schwingungen zusammen, von denen jede ihre besondere Wellenlänge hat. Andererseits weiß man aus den einfachen Interferenzversuchen, daß den verschiedenen Farben verschiedene räumliche Perioden, nunmehr also „Wellenlängen“, entsprechen. Es liegt deshalb nahe, die harmonischen Einzelschwingungen je einer Farbe zuzuordnen und die Zustandsgröße für homogenes (einfarbiges) Licht als einfache harmonische Schwingung anzusetzen

$$\varphi = A \cos 2\pi \left( \frac{t}{\tau} - \frac{r}{\lambda} \right) + B \sin 2\pi \left( \frac{t}{\tau} - \frac{r}{\lambda} \right). \quad (6)$$

Es ist das im Grunde eine Hypothese, die schwer zu beweisen, vielleicht prinzipiell unbeweisbar ist. Oft wird als Stütze die angebliche Tatsache angeführt, daß eine homogene Spektralfarbe nicht weiter zerlegbar sei. Doch ist es bisher experimentell nicht gelungen, eine wirklich homogene Farbe herzustellen. Viele Autoren halten das für eine prinzipielle Unmöglichkeit. Für die Zulässigkeit obiger Hypothese spricht aber vor allem, daß alle aus ihr gezogenen Folgerungen bisher zu keinem Widerspruch mit der Erfahrung führten. Sie wurde zuerst ausgesprochen von dem Mathematiker LEONHARD EULER, der von etwa 1760 ab die Äthertheorie von HUYGENS wieder aufnahm und die NEWTONSche Emissionstheorie bekämpfte. Er verband zwar den Grundgedanken der Pe-

riodizität mit der Wellentheorie, sprach auch deutlich aus, daß jeder Farbe Schwingungen von ganz bestimmter Schwingungszahl zuzuschreiben seien<sup>1)</sup>, doch fand er merkwürdigerweise nicht den Übergang zum Interferenzprinzip. Dies blieb THOMAS YOUNG<sup>2)</sup> vorbehalten, der die ersten Werte von Lichtwellenlängen berechnete.

Ferner wäre zu bemerken, daß die oben gegebene Darstellung irgendeiner Lichtschwingung durch eine FOURIERSche Reihe bzw. ein FOURIERSches Integral zwar mathematisch zulässig ist, daß aber den dabei auftretenden Sinusschwingungen keine unmittelbare physikalische Bedeutung zukommt. Denn die Auflösung der gegebenen unbekanntenen Schwingung in Sinusschwingungen (die sog. harmonische Analyse) hängt durchaus ab von der Größe der Grundperiode  $T$  der FOURIERSchen Reihe. Es ist sogar in keiner Weise gesagt, daß im Licht eines größeren Spektralbereiches überhaupt eine Periodizität bemerkbar ist. Erst das optische Instrument (brechender Körper, Gitter usw.) bzw. unser Auge bewirkt die Auflösung in harmonische Schwingungen. Faßt man, wie das in einigen englischen Arbeiten geschieht, spektral inhomogenes Licht als eine unregelmäßige Folge von Impulsen auf, so würde nach dieser Anschauung beispielsweise die Wirkung eines Gitters darin bestehen, daß es einen Impuls in periodisch aufeinanderfolgende Stöße verwandelt. Für durch irgendeine Vorrichtung, z. B. eine schnell rotierende Lochscheibe, modulierte Lichtschwingungen gilt das Entsprechende.

Es ist experimentell nicht möglich, so vollständig spektral homogenes Licht herzustellen, daß sich die FOURIERSche Reihe bzw. das FOURIERSche Integral auf ein einziges Glied, eine einzige Ordnungszahl  $n$ , reduziert. Vielmehr haben auch die schärfsten Spektrallinien eine meßbare spektrale Breite, so daß ihnen immer noch eine sehr große Zahl von Teilschwingungen zukommt, die allerdings sämtlich nahezu die gleiche Schwingungsdauer besitzen. Es ist denkbar, ja ziemlich wahrscheinlich, daß ein einzelner Elementarprozeß der Lichterregung eine streng monochromatische Schwingung liefert. Dann wäre die tatsächlich beobachtete Abweichung von der Monochromasie letzten Endes darauf zurückzuführen, daß man niemals Licht beobachten kann, das nur von einem einzigen Elementarprozeß eines ruhenden Strahlers herrührt, sondern daß stets sehr zahlreiche bewegte Erschütterungszentren gleichzeitig wirken. Hierin liegt der Hauptunterschied der Lichtoptik gegenüber den elektrischen Wellen der drahtlosen Telegraphie. Wenn man trotz dieser Bedenken die Wellenfunktion „einfarbiges“ Lichtes als eine einzige Sinusschwingung ansetzt, so kann man sich damit helfen, für die Amplitude und die Phasenkonstante (vgl. S. 893) anzunehmen, daß sie nicht streng konstant sind, sondern sich zwar verhältnismäßig langsam, aber im allgemeinen unregelmäßig ändern, und zwar um so langsamer, je homogener das Licht ist.

Geht man aber auf den Ursprung der Strahlung, also irgendeinen atomaren Prozeß zurück und macht sich klar, daß die dabei erregte Strahlung, obwohl sie streng monochromatisch ist, wohl schwerlich die Regelmäßigkeit einer einfachen Sinusschwingung haben wird, sondern eine sog. Wellengruppe mit besonders gestaltetem „Kopf“ und „Auslauf“ ist, so erkennt man, daß der ganze heute

<sup>1)</sup> L. EULER, Briefe an eine deutsche Prinzessin über verschiedene Gegenstände aus der Physik und Philosophie, Bd. I, S. 94. Leipzig 1773. Dort heißt es im 28. Brief vom 15. Juli 1760 wörtlich: „Jede einfache Farbe, um sie von den zusammengesetzten zu unterscheiden, ist an eine gewisse Anzahl von Schwingungen gebunden, die in einer gewissen Zeit geschehen; so daß die und die Zahl die rote Farbe bestimmt, eine andere die gelbe, eine dritte die blaue, noch eine andere die violette, welches die einfachen Farben sind, wie der Regenbogen sie uns vorstellt.“

<sup>2)</sup> THOMAS YOUNG, A course of lectures on natural philosophy and the mechanical arts. London 1807 (39. Vorlesung).



übliche Wellenbegriff einer neuen Durcharbeitung bedarf. Man wird kaum gut tun, eine derartige elementare Wellengruppe, wie jetzt gebräuchlich (z. B. ds. Handb. Bd. XIX, S. 896—899), als entstanden aus Dispersion und Interferenz irgendwelcher postulierten, aber physikalisch nicht vorhandenen, reinen Sinuswellen aufzufassen. Sondern man wird eine neue Wellenkinematik brauchen, die von vornherein von einer derartigen Wellengruppe als der elementaren Schwingungsform ausgeht. Interessante Ansätze in dieser Richtung findet man bei ULLER<sup>1)</sup>. Doch ist hier nicht der Ort näher darauf einzugehen.

Gleichung (6) wird handlicher, wenn man noch  $\frac{2\pi}{\tau} = \nu$  und  $\frac{2\pi}{\lambda} = k$  setzt.

Die Größe  $\nu$  nennt man auch die Frequenz der Welle. Sie kommt späterhin nicht mehr in Betracht. Von der Größe  $k$  dagegen, die man am besten als „Wellenzahl“ bezeichnet, ist es gut, sich klarzumachen, daß sie im Bereich des sichtbaren Spektrums immer eine große Zahl ist, und zwar von der Größenordnung  $10^4$ , wenn man alle auftretenden Strecken in Zentimetern mißt. Für die *D*-Linie ist  $k = 10660$ . Mit dieser Festsetzung lautet Gleichung (6)

$$\varphi = A \cos(\nu t - kr) + B \sin(\nu t - kr).$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich durch Einführung anderer Konstanten für *A* und *B*. Setzt man

$$\frac{B}{A} = \operatorname{tg} \delta \quad \text{und} \quad A^2 + B^2 = A'^2,$$

so wird

$$A = A' \cos \delta \quad \text{und} \quad B = A' \sin \delta,$$

folglich

$$\varphi = A' [\cos(\nu t - kr) \cos \delta + \sin(\nu t - kr) \sin \delta]$$

oder auch

$$\varphi = A \cdot \cos[\nu t - kr - \delta], \tag{7}$$

wobei der jetzt überflüssige Index an *A* fortgelassen ist. Statt dessen kann man auch die Form gebrauchen

$$\varphi = A \sin(\nu t - kr - \delta), \tag{7}$$

da man ja durch freie Verfügung über den Nullpunkt der Zeitrechnung das Argument der trigonometrischen Funktion bzw.  $\delta$  stets um  $\pi/2$  ändern kann.

*A* nennt man die Amplitude, das gesamte Argument des Winkels heißt die Phase der Schwingung,  $\delta$  ist die Phasenkonstante. Mit Hilfe der EULERSchen Formel  $e^{ix} = \cos x + i \sin x$  kann man die beiden Formen der Gleichung (7) zusammenfassen in:

$$\varphi = A \cdot e^{i(\nu t - kr - \delta)}. \tag{8}$$

Diese Schreibweise empfiehlt sich deshalb besonders, weil sich mit komplexen Exponentialfunktionen häufig bequemer rechnen läßt als mit reellen trigonometrischen Formeln. Dabei muß man sich dessen bewußt bleiben, daß eine Gleichung zwischen komplexen Größen gleichbedeutend ist mit zwei Gleichungen zwischen reellen Größen. Beide Gleichungen enthalten eine physikalische Aussage. Für die Intensität ist aber nur der absolute Betrag (die sog. „Norm“) der komplexen Größe maßgebend, so daß man sich, wenn, wie meist der Fall, nur nach der Intensität gefragt wird, auf den reellen Teil der mit Verwendung dieses komplexen Ansatzes erhaltenen Endformeln beschränken kann. Es wird also die reelle Schwingung als der reelle Teil einer komplexen Schwingung aufgefaßt.

<sup>1)</sup> K. ULLER, Gerlands Beiträge zur Geophysik Bd. 18, S. 398—414. 1929 und an vielen anderen Stellen.

Das gelegentlich übliche Zeichen  $\mathfrak{R}$  oder „pars realis“ kann man der Kürze wegen fortlassen.

Führt man diesen aus der Erfahrungstatsache der Interferenz gewonnenen Ausdruck (8) in die aus der Existenz einer Lichtgeschwindigkeit gefolgerte Wellengleichung (2) ein, so entsteht die sog. Schwingungsgleichung. Es ist nach Gleichung (8)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = i\nu\varphi \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -\nu^2 \varphi,$$

so daß die Wellengleichung übergeht in

$$c^2 \Delta \varphi = -\nu^2 \varphi$$

und, wenn man beachtet, daß  $\frac{\nu}{c} = k$  [die Wellenzahl] ist, in

$$\Delta \varphi + k^2 \varphi = 0. \quad (9)$$

Auch diese Schwingungsgleichung (9) tritt noch an zahlreichen anderen Stellen der Physik auf. Die Lösung eines jeden optischen Problems muß, wenn sie richtig ist, diese Differentialgleichung (9) befriedigen. Es sei hervorgehoben, daß in der Schwingungsgleichung weder die Zeit noch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, sondern nur die Wellenzahl bzw. Wellenlänge auftritt.

Bei den Lichtschwingungen ist die Schwingungsdauer sehr klein, so daß das menschliche Auge nicht imstande ist, den raschen Phasenwechseln zu folgen. Man kann also nur zeitliche Mittelwerte wahrnehmen, auf die die Phase ohne Einfluß ist. Das einzige, was sich bei monochromatischer Strahlung beobachten läßt, ist die Intensität oder vielmehr etwas genauer ausgedrückt, die Beleuchtungsstärke eines Flächenelementes, so daß also die gemessene oder empfundene Helligkeit, d. h. die Beleuchtungsstärke der Netzhaut, der photographischen Schicht oder des sonstigen Meßinstrumentes nur von der Amplitude allein abhängen kann. Diese Mittelwerte werden gebildet über Zeiten, die zwar sehr groß gegenüber der Dauer einer Schwingung sind, aber doch nur kleine Bruchteile einer Sekunde dauern. Es versteht sich keineswegs von selbst, daß die Ergebnisse dieser Mittelwertbildung ganz unabhängig von der Länge der gemittelten Zeit sind. Es ist das vielmehr eine besondere Eigentümlichkeit der optischen Wellen bzw. aller optischen Meßanordnungen.

Die oben beschriebene Grundtatsache der Interferenz vermag aber die Vorgänge in einem System von Lichtwellen noch in einer anderen Hinsicht aufzuklären. Es zeigen sich nämlich Interferenzen (d. h. Helligkeitsschwankungen) nur innerhalb des Raumgebietes, das von beiden (bzw. mehreren) Teilstrahlenbüscheln durchsetzt wird. Untersucht man das eine oder andere von ihnen in Gebieten, die außerhalb des Kreuzungsbereiches liegen, so findet man an jeder Stelle dieselbe Intensität und Farbe. Daraus kann man schließen, daß die Interferenzen durch ein einfaches Zusammenwirken der beiden an sich ungeänderten Wellenzüge zustande kommen und daß nicht etwa eine wirkliche Veränderung der Schwingung jedes einzelnen vorliegt.

Es ist also möglich, die Zustandsfunktionen  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \dots$  so zu wählen, daß der Zustand, der durch Zusammenwirken mehrerer Schwingungen entsteht, einfach durch die algebraische Summe der für die verschiedenen Wellen charakteristischen Zustandsfunktionen gegeben ist. Man nennt das das Prinzip der Superposition.

Wichtig ist die Umkehrung, daß hiernach jede optische Schwingung in Teilschwingungen aufgelöst werden kann.

Für die später aufzustellenden Differentialgleichungen der Lichtbewegung folgt hieraus, daß sie linear sein müssen.

3. Die Zustandsgröße des Lichtes ist eine Vektorgröße (Polarisation). Betrachtet man einen durch einen sog. dichroitischen Kristall, z. B. Turmalin, hindurchgegangenen oder an einem Spiegel unter geeignetem Winkel (sog. Polarisationswinkel) reflektierten Lichtstrahl durch einen zweiten ebensolchen Kristall hindurch oder über einen zweiten Spiegel hinweg, so zeigt es sich, daß die Lichtstärke sich verändert, wenn man den Kristall bzw. den Spiegel um die Richtung des zwischen den beiden Vorrichtungen verlaufenden Lichtstrahls als Drehachse dreht. Dasselbe zeigt sich, wenn man jeden der beiden Teilstrahlen, in die ein Strahlenbündel beim Durchgang durch einen doppelbrechenden Körper im allgemeinen zerfällt, für sich allein untersucht. Es kann also die Lichterregung um die Fortpflanzungsrichtung herum in diesen Fällen nicht gleichmäßig verteilt sein. Licht läßt sich mithin durch Reflexion, Brechung oder Absorption in einen Zustand versetzen, in dem es in einer bestimmten, zur Fortpflanzungsrichtung senkrechten (transversalen) Richtung andere Eigenschaften hat als in allen anderen ebenfalls transversalen Richtungen. Diese bevorzugte transversale Richtung nennt man Polarisationsrichtung, die Reflexionsebene der Lichtstrahlen deren Polarisationsebene. Wäre das Licht eine rein longitudinale Schwingung, so könnte eine solche Polarisierbarkeit nicht auftreten.

Es ist also nicht möglich, die Erscheinung des Lichts in jedem Augenblick an jedem Punkt durch eine einzige Zahl, nämlich den numerischen Wert der einen Funktion, darzustellen. Es kann nicht in periodischen Schwingungen einer skalaren Größe, etwa in periodischen Schwankungen der Energie, bestehen. Vielmehr besitzt es Eigenschaften, durch welche ihm eine bestimmte Orientierung im Raum zukommt, d. h. also vektorielle Eigenschaften.

Eine vollständige Darstellung der Zustandsgröße der Lichtbewegung oder, wie wir nunmehr sagen können, des Lichtvektors, würde also etwa lauten

$$\left. \begin{aligned} \varphi_x &= A_x \cos(\nu t - kx - \delta_x) \\ \varphi_y &= A_y \cos(\nu t - ky - \delta_y) \\ \varphi_z &= A_z \cos(\nu t - kz - \delta_z). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Der absolute Betrag dieses Vektors ist dann nach bekannten Rechenregeln

$$|\varphi| = \sqrt{A_x^2 + A_y^2 + A_z^2}.$$

Treffen zwei Lichtwirkungen in einem Punkt zusammen, so erhält man den die Gesamtwirkung darstellenden Vektor durch die geometrische Addition der beiden Einzelvektoren.

Aus der Tatsache, daß es Polarisationserscheinungen gibt, folgt also noch nicht, daß das Licht eine rein transversale Schwingung ist. Vielmehr könnte es unbeschadet seiner Polarisierbarkeit noch eine longitudinale Komponente haben.

4. Die Lichtschwingungen erfolgen transversal zur Fortpflanzungsrichtung. Schaltet man in eine Anordnung, die zwei Lichtstrahlen zur Interferenz bringt, derartige Polarisationsvorrichtungen ein, so zeigt sich, daß die Interferenzerscheinung verschwindet, wenn die beiden Teilstrahlen senkrecht zueinander polarisiert sind, d. h. die oben definierte Polarisationsebene des einen Strahles senkrecht auf der des andern steht. Die Beleuchtungsstärke ist dann auf der ganzen von den beiden Teilbüscheln beleuchteten Auffangfläche gleich, und zwar gleich der Summe der beiden Teilintensitäten. Dies führt zu einer weiteren Vereinfachung der darstellenden Funktionen. Denn das Ausbleiben der Interferenz bedeutet, daß es für die Gesamtwirkung der beiden einzelnen Lichtstrahlen in diesem Falle gleichgültig ist, ob sie eine Phasendifferenz  $A = \delta_1 - \delta_2$  gegeneinander haben oder nicht bzw. wie groß dieselbe ist.

Addiert man ganz allgemein zwei Vektoren der obigen Art von derselben Periode und Fortpflanzungsrichtung, aber beliebiger Phasendifferenz, so wird der resultierende Vektor nur dann unabhängig von  $\lambda$ , wenn eine longitudinale Komponente fehlt und außerdem eine der beiden denkbaren transversalen Komponenten gleich Null zu setzen ist<sup>1)</sup>. Würde nämlich die zweite Bedingung nicht erfüllt sein, so könnte sich ein polarisierter Lichtstrahl nicht als vollständig symmetrisch in bezug auf die Polarisationssebene erweisen, wie es tatsächlich der Fall ist. Man kann demnach vollkommen polarisiertes Licht darstellen durch eine lineare transversale Schwingung eines Vektors. In den Gleichungen (10) ist dann also  $\delta_x = \delta_y = \delta_z$  zu setzen. Bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems braucht man statt dreier Vektorenkomponenten nur eine.

Aus anderen Gründen folgt bekanntlich, daß die Lichtwellen elektromagnetische Wellen sind. In diesen pflanzen sich zweierlei Vektorschwingungen fort, die in isotropen Medien beide transversal und zueinander senkrecht sind: die elektrische und die magnetische Feldstärke. Mit denselben sind aber noch zwei andere Vektoren verknüpft, die sich in isotropen Medien zwar nur durch ihre Größe, in Kristallen aber auch durch ihre Richtung von den erstgenannten unterscheiden: die elektrische bzw. magnetische Verschiebung oder Induktion. Bei den hohen Frequenzen der Lichtwellen können allerdings die beiden magnetischen Vektoren praktisch immer als identisch angesehen werden. Nach der elektromagnetischen Lichttheorie würde die elektrische Feldstärke senkrecht, die magnetische parallel zur Polarisationssebene sein, wie sie seit alters in der Kristalloptik experimentell definiert ist. Man muß aber im übrigen daran festhalten, daß unzweideutig und unabhängig von jeder prinzipiellen Lichttheorie nur die Lage der Polarisationssebene, nicht die Richtung des Lichtvektors definiert ist.

Hält man sich weiterhin frei von den speziellen Theorien der Elektrodynamik, so müßte man nun vorsichtig schließen, daß die Transversalität der Schwingungen und die Nichtexistenz einer longitudinalen Komponente nur für vollständig polarisiertes Licht bewiesen sei und die Frage, wie es sich bei unpolarisiertem oder natürlichem Licht verhält, noch offen bleibt. Man kann aber leicht zeigen, daß auch in natürlichem Licht keine longitudinale Komponente vorhanden sein kann. Denn wäre das der Fall, so müßte dieser longitudinale Anteil, da er im polarisierten Licht nicht vorhanden ist, beim Durchgang durch den doppelbrechenden Kristall oder bei der Reflexion unter dem Polarisationswinkel irgendwie verlorengehen, und schließlich auf irgendeine Weise wahrnehmbar werden. Etwas Derartiges ist aber nicht bekannt. Insbesondere zeigen Intensitätsmessungen, daß eine etwaige longitudinale Komponente in natürlichem Licht keinesfalls einen nennenswerten Energiebetrag enthalten könnte. Endlich verhält sich natürliches Licht gegenüber einem Polarisator, in welches Azimut man seine Polarisationssebene auch drehen mag, ganz gleich. Deshalb genügt es für die Darstellung natürlichen Lichts, dasselbe anzusehen als polarisiertes Licht, in welchem die Polarisationsrichtung und -art (d. h. Lage und Gestalt der Schwingungsellipse) fortwährend sehr rasch wechselt. Die Geschwindigkeit dieses Wechsels ist zwar so groß, daß sie für die Empfindlichkeit des Auges und der Instrumente nicht nachweisbar ist, aber andererseits muß sie gering gegenüber der Schwingungsdauer der Lichtwellen sein, so daß man auch in natürlichem

<sup>1)</sup> Dies wurde zuerst von FRESNEL 1824 [Ann. chim. phys. (2) Bd. 17, S. 179; Oeuvres compl. Bd. 1, S. 394 u. 629. Paris 1866] veröffentlicht. Die dafür grundlegenden Beobachtungen stellte er schon 1816 an. Seine Beweisführung ist jedoch fehlerhaft. Sie wurde von VERDET 1851 [Ann. chim. phys. (3) Bd. 34, S. 377–383] berichtigt. Vgl. VERDET-EXNER, Die Wellentheorie des Lichtes Bd. I, S. 350–353. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1881.

Licht noch eine sehr große Zahl gleichgerichteter aufeinanderfolgender Schwingungen hat. Sonst wäre nicht zu verstehen, warum man auch im natürlichen Licht noch Interferenzen bei großen Gangunterschieden beobachten kann.

5. Die allgemeinen Differentialgleichungen der Lichtbewegung in absorptionsfreien Medien. Aus der Transversalität der Schwingungsrichtung folgt, wenigstens für ebene, homogene Wellen sofort, daß

$$\operatorname{div} \varphi = \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_y}{\partial y} + \frac{\partial \varphi_z}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

sein muß. Denn wenn eine longitudinale Komponente fehlt, (Fortpflanzungsrichtung sei die  $x$ -Achse) ist  $\varphi_x = 0$  und  $\frac{\partial \varphi_x}{\partial x} = 0$  und wegen der gleichmäßigen Energiebelegung der ebenen Wellenfläche auch

$$\frac{\partial \varphi_y}{\partial y} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varphi_z}{\partial z} = 0.$$

Für inhomogene Wellen ergibt sich zwar schließlich dieselbe Bedingung (11), doch ist sie da nicht ohne weiteres in die Augen springend.

Gleichung (11) ist zusammen mit der Wellengleichung (2), die nach ihrer Ableitung für jede der drei Komponenten einzeln gilt,

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial t^2} = c^2 \Delta \varphi_x, \quad \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial t^2} = c^2 \Delta \varphi_y, \quad \frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial t^2} = c^2 \Delta \varphi_z,$$

ausreichend, um die allgemeinen Differentialgleichungen der Lichtbewegung im leeren Raum aufzustellen.

Führt man nämlich der Symmetrie wegen  $\varphi_x$  mit, obwohl es bei transversalen Wellen verschwindet, so hat man mit Hilfe der Divergenzbedingung (11)

$$\Delta \varphi_x = \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial z^2} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \varphi_y}{\partial y} + \frac{\partial \varphi_z}{\partial z} \right) + \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial z^2}$$

oder anders geordnet

$$\Delta \varphi_x = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \varphi_x}{\partial z} - \frac{\partial \varphi_z}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \varphi_y}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_x}{\partial y} \right)$$

und entsprechende Gleichungen für  $\varphi_y$  und  $\varphi_z$ . Definiert man also einen neuen Hilfsvektor  $\mathfrak{A} = \operatorname{rot} \varphi$  oder in Komponentenschreibweise

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_x &= \frac{\partial \varphi_z}{\partial y} - \frac{\partial \varphi_y}{\partial z} \\ \mathfrak{A}_y &= \frac{\partial \varphi_x}{\partial z} - \frac{\partial \varphi_z}{\partial x} \\ \mathfrak{A}_z &= \frac{\partial \varphi_y}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_x}{\partial y}, \end{aligned} \quad (12)$$

so ergeben sich aus den drei Wellengleichungen die drei ganz symmetrischen Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial t^2} &= c^2 \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial t^2} &= c^2 \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial t^2} &= c^2 \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Identifiziert man also den Lichtvektor  $\varphi$  mit der Verschiebung eines Punktes in einem nichtstarran Medium, so wird der Vektor  $\mathfrak{A}$  nach einem bekannten Satze aus der Theorie deformierbarer Körper gleich dem Doppelten der Drillung von

$\varphi$ . Die Gleichungen (13) stimmen dann mit denen überein, die für die Bewegung eines elastischen, isotropen, aber inkompressiblen Körpers gelten. Diese Beziehung gestattet, die Lichterscheinungen als auf den Schwingungen eines hypothetischen, elastischen Mediums beruhend anzusehen (Theorie des Lichtäthers).

Man kann nun die Differentialgleichungen (12) und (13) noch in bemerkenswerter Weise umgestalten, wenn man einen weiteren Hilfsvektor  $\mathfrak{B} = \frac{1}{c} \cdot \dot{\varphi}$  einführt, der in Komponentenschreibweise definiert sei durch

$$\mathfrak{B}_x = \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi_x}{\partial t}, \quad \mathfrak{B}_y = \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi_y}{\partial t}, \quad \mathfrak{B}_z = \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi_z}{\partial t}.$$

Dann wird aus dem System (12)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial t} &= \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial y \cdot \partial t} - \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial z \cdot \partial t} = c \left( \frac{\partial \mathfrak{B}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{B}_y}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial t} &= c \left( \frac{\partial \mathfrak{B}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{B}_z}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial t} &= c \left( \frac{\partial \mathfrak{B}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{B}_x}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

oder in Vektorform geschrieben

$$\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} = c \cdot \text{rot } \mathfrak{B}. \quad (14a)$$

Das Gleichungssystem (13) geht dann über in

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial t^2} &= \frac{\partial \mathfrak{B}_x}{\partial t} = c \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial \mathfrak{B}_y}{\partial t} &= c \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial \mathfrak{B}_z}{\partial t} &= c \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

oder in Vektorform geschrieben:

$$\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} = -c \cdot \text{rot } \mathfrak{A}. \quad (15a)$$

Die Gleichungen (14) bzw. (14a) und (15) bzw. (15a) sind identisch mit den MAXWELLSchen Grundgleichungen der Elektrodynamik für den leeren Raum. Den Vektor  $\mathfrak{A}$  hätte man dann als elektrische Feldstärke, den Vektor  $\mathfrak{B}$  als magnetische Feldstärke zu deuten. Bekanntlich ist diese Beziehung die Grundlage der elektromagnetischen Theorie des Lichtes.

Für die gewöhnliche, skalare Beugungstheorie (KIRCHHOFFSche Formel) kommen diese Differentialgleichungen nicht in Betracht, wohl aber muß man für die strengere Beugungstheorie, in der die Polarisationserscheinungen zu berücksichtigen sind, auf sie zurückgehen (vgl. Ziff. 6).

Im absorptionsfreien Raume gelangt man bei Benutzung des Vektors  $\mathfrak{A}$  zu denselben Gesetzen wie mit Hilfe des Vektors  $\mathfrak{B}$ . Beide sind hier ganz gleichberechtigt.

Treten aber absorbierende Medien auf, so muß man Gleichung (14a) noch durch ein weiteres Glied ergänzen und die Vektoren  $\mathfrak{A}$  und  $\mathfrak{B}$  sind nicht mehr gleichberechtigt.

6. Die Intensität ist dem Quadrat der Amplitude des Lichtvektors proportional. Wie schon unter 2. dieser Ziffer ausgeführt, kann die Intensität des Lichtes bzw. die Helligkeit nur von der Amplitude allein abhängen, und zwar setzt man sie dem Quadrat derselben proportional  $J \propto A^2$ . Dieser Satz ist in gewissem Sinne keine selbständige Erfahrungstatsache, sondern

folgt bereits aus Satz 4. Seien  $a$  und  $b$  die Amplituden zweier senkrecht zueinander polarisierter Strahlen. Sei ferner der Helligkeitseindruck bzw. die Intensität irgendeine Funktion  $f(a)$  und  $f(b)$  dieser Amplituden. Dann muß als Maß der Gesamthelligkeit, da die Einzelhelligkeiten sich in diesem Fall einfach addieren,  $f(a) + f(b)$  genommen werden. Nun setzen sich bekanntlich zwei senkrecht zueinander linear polarisierte Schwingungen im allgemeinen zu einer elliptischen Schwingung zusammen, wobei Form und Lage der Schwingungsellipse von der Phasendifferenz abhängen, die beide gegeneinander haben. Ist diese Phasendifferenz  $= \pm \frac{\pi}{2}$ , so geht die elliptische in eine lineare Schwingung über, deren Amplitude  $\sqrt{a^2 + b^2}$  ist. Die Helligkeit wird also in diesem Falle gemessen durch  $f(\sqrt{a^2 + b^2})$ . Da aber die Intensität im Falle senkrecht zueinander polarisierter Strahlen nicht von der Phase abhängen soll, müssen beide Ausdrücke einander gleich sein:

$$f(a) + f(b) = f(\sqrt{a^2 + b^2}).$$

Die einfachste Lösung<sup>1)</sup> dieser Funktionalgleichung ist, daß die unbestimmte Funktion  $f$  das Quadrat bedeutet. Denn dann ist

$$a^2 + b^2 = (\sqrt{a^2 + b^2})^2.$$

Die Intensität ist also, bis auf eine multiplikative Konstante, die nur vom Maßsystem abhängt, also auch Eins gesetzt werden kann, gleich dem Quadrat der Amplitude. Nebenbei folgt aus dieser Ableitung, daß, wenn man eine beliebige Schwingung (linear, elliptisch, zirkular) in zwei zueinander senkrechte Komponenten zerlegt, die Intensität gleich der Summe der Amplitudenquadrate der Komponenten ist. Dagegen hängt die Intensität einer einzelnen Komponente natürlich von der Wahl des Koordinatensystems ab. Die Lichtintensität wird also nicht durch einen Vektor dargestellt, sondern durch einen Tensor zweiter Stufe<sup>2)</sup>.

Für die elastische Theorie folgt der Ansatz  $J \propto A^2$  aus mechanischen Analogien, etwa mit dem Pendel, bei dem die kinetische Energie proportional zum Quadrat seiner jeweiligen Geschwindigkeit ist, woraus folgt, daß ihr Mittelwert proportional zum Quadrat der Amplitude ist. Als Maß der Strahlungsintensität, d. h. der Beleuchtungsstärke einer Fläche, dient also die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer zur Fortpflanzungsrichtung senkrechten Ebene hindurchgehende lebendige Kraft. In der Tat kann man ohne weiteres die Intensität proportional zur Energiedichte setzen, da letztere aus rein geometrischen Gründen wie  $1:r^2$  abnimmt und erstere nach einer grundlegenden photometrischen Erfahrungstatsache ebenfalls mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt.

<sup>1)</sup> Übrigens läßt sich leicht zeigen, daß diese Lösung, wenn überhaupt eine stetige und differenzierbare Funktion vorliegt, auch die einzige ist. Differenziert man die Funktionalgleichung einmal nach  $a$  und ebenso nach  $b$ :

$$f'(a) = \frac{a f'(\sqrt{a^2 + b^2})}{\sqrt{a^2 + b^2}} \quad \text{und} \quad f'(b) = \frac{b f'(\sqrt{a^2 + b^2})}{\sqrt{a^2 + b^2}},$$

so sieht man, daß

$$\frac{f'(a)}{a} = \frac{f'(b)}{b} = \frac{f'(\sqrt{a^2 + b^2})}{\sqrt{a^2 + b^2}}$$

ist, also, da  $a$  und  $b$  ganz beliebig waren,  $\frac{f'(a)}{a} = \text{konst.}$  Integriert  $f(a) = \text{konst.} \cdot a^2 + c'$  und ebenso  $f(b) = \text{konst.} \cdot b^2 + c'$ . Beim Einsetzen dieser Lösung in die Funktionalgleichung sieht man, daß die Integrationskonstante verschwinden muß.

<sup>2)</sup> Vgl. M. PLANCK, Theoretische Optik, S. 19. Leipzig 1927.

Die elektromagnetische Lichttheorie identifiziert den Lichtvektor mit einer elektrischen Feldstärke<sup>1)</sup>, woraus ebenfalls folgt, daß die Intensität proportional zum Mittelwert von  $\mathfrak{E}^2$ , d. h. zum Quadrat der Amplitude ist. Bekanntlich ist mit einer elektrischen Schwingung stets auch eine senkrecht dazu stehende magnetische Schwingung verbunden. Man hat also hier die Wahl, ob man außer  $\mathfrak{E}^2$  etwa noch  $\mathfrak{H}^2$ , die Energiedichte  $W = \frac{1}{2} (\epsilon \mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)$  oder den Energiestrom  $\mathfrak{S} = c[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]$  als Maß der Lichtintensität einführen will. Bei ebenen oder nahezu ebenen Wellen liefern alle diese Ausdrücke denselben Wert. In einigen Fällen, vor allem bei inhomogenen Wellen, wie sie z. B. bei der Totalreflexion im dünneren Medium auftreten, fallen aber die nach diesen verschiedenen Ausdrücken berechneten Intensitäten verschieden aus. Bei der photographischen Platte sowie bei subjektiver Beobachtung mißt man wohl immer den Mittelwert  $\mathfrak{E}^2$ , mit Thermosäule und Bolometer den Energiestrom  $\mathfrak{S}$ . Bei Interferenz- und Beugungserscheinungen kommt es übrigens niemals auf die absoluten Werte der Energie, sondern stets nur auf Relativzahlen an, so daß dieser Unterschied ziemlich belanglos ist.

Wünscht man zu der Beziehung  $J \propto A^2$  ohne Zuhilfenahme einer speziellen Theorie zu gelangen und ist auch von der oben aufgestellten, aus der Nichtinterferenz senkrecht zueinander polarisierter Strahlen folgenden Funktionalgleichung nicht befriedigt, so kann man als weitere grundlegende Erfahrungssache das experimentell bewiesene MALUSSCHE Gesetz einführen, d. h. eine quantitative Auswertung der unter 3. eingeführten Polarisierbarkeit des Lichtes. Nennt man die über zwei parallel stehende Polarisationspiegel hinweg gespiegelte Lichtintensität  $J_0$  und dreht die beiden Spiegel um den Azimutwinkel  $\varphi$  gegeneinander, so beobachtet man jeweils nur noch die Intensität  $J = J_0 \cdot \cos^2 \varphi$  (MALUS 1811). Nun wird dabei der Lichtvektor augenscheinlich in die beiden Komponenten  $A \cos \varphi$  und  $A \sin \varphi$ , in der und senkrecht zur Polarisationsrichtung, zerlegt, von denen die zweite gar nicht reflektiert wird, also nur die erste zur Wirkung kommt. Auch dann folgt  $J \propto A^2$ .

Aus dem auf eine dieser Arten gewonnenen Satz 6 folgt eine weitere Umgestaltung der analytischen Darstellung des Lichtvorganges. Denn da  $J = \frac{J_0}{r^2}$  ist und  $\propto A^2$  sein soll, muß man  $A = \frac{A_0}{r}$  setzen. Der zuletzt erhaltene Ausdruck (8) ist also noch durch den Faktor  $1/r$  zu ergänzen

$$\varphi_r = \frac{A}{r} \cdot e^{i(\nu t - kr - \delta)}. \quad (16)$$

Die Strecke  $r$  ist dann die Entfernung der Beobachtungsstelle von der Lichtquelle bzw. von der Stelle einer vorhandenen Wellenfläche, von der aus die Wirkung einer Elementarwelle berechnet werden soll.

Um die allein meßbaren Intensitätsgrößen zu erhalten, hat man am Schluß jeder Untersuchung das Quadrat der komplexen Größe  $\varphi$  zu bilden, aber nur den reellen Teil davon zu verwenden. Nun ist aber die komplexe Schreibweise ohne weiteres zulässig nur im linearen Gebiet, nicht bei Produkten oder Quadraten. Denn das Produkt der reellen Teile zweier komplexen Größen ist verschieden von dem reellen Teil ihres Produktes. Am einfachsten erhält man nach bekannten Rechenregeln den reellen Teil des Quadrates von  $\varphi$ , indem man  $\varphi$  mit der kon-

<sup>1)</sup> Das ist nicht ohne weiteres selbstverständlich. Vielmehr ist der Lichtvektor  $\varphi$  zunächst nur als eine Komponente des HERTZSCHEN Vektors zu deuten, wobei dann zur Ermittlung der Intensitätsgrößen noch ziemlich umständliche Differentialoperationen vorzunehmen wären. Solange aber die auftretenden Wellenformen wenigstens in kleinen Bereichen als eben angesehen werden können, darf man ohne Bedenken  $|\varphi|^2$  als relatives Maß für die Helligkeit betrachten; vgl. J. PICHT, Ann. d. Phys. Bd. 77, § 9, S. 714—716. 1925.



jugiert komplexen Größe  $\varphi^*$  multipliziert. Bezeichnet man den Exponenten vorübergehend mit  $x$ , so wird also

$$J = \varphi \cdot \varphi^* = \left(\frac{A}{r} \cdot e^{+ix}\right) \cdot \left(\frac{A}{r} \cdot e^{-ix}\right) = \frac{A^2}{r^2}.$$

### 3. Vereinfachung der Voraussetzungen für die Behandlung der Beugung.

Die in vorstehender Ziffer entwickelten Begriffe enthalten, abgesehen von gewissen Kohärenzproblemen, die in Abschnitt G behandelt werden, alles, was für die Behandlung optischer Probleme an eigentlich optischen Kenntnissen erforderlich ist. Unzureichend wird diese Darstellung erst dann, wenn es sich um den Anschluß optischer Materialkonstanten an elektromagnetische bzw. chemische Größen handelt.

Diese Begriffe wurden aus 4 bzw. 5 Erfahrungstatsachen abgeleitet. Für die Beugungstheorie aber und besonders für die der optischen Instrumente braucht man noch nicht einmal sämtliche dieser Grundtatsachen.

a) Zunächst ist allgemein in diesem Falle die Kenntnis einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit durchaus überflüssig. Das folgt ohne weiteres schon daraus, daß die Zeit nur in dem Phasenglied auftritt, dieses aber in die allein meßbaren Intensitäten, d. h. Mittelwerte des Amplitudenquadrats, nicht eingeht. Allerdings hängen alle Interferenz- und Beugungserscheinungen von Differenzen der Phasen ab, die an sich die Zeit enthalten, doch übersieht man leicht, daß sie sich dabei stets heraushebt. Da das ausnahmslos der Fall ist, weshalb soll man die Zeit (und also auch die Schwingungsdauer) überhaupt erst einführen? Auch in der alle Beugungserscheinungen beherrschenden Schwingungsgleichung (9) tritt ja die Zeit, wie schon oben bemerkt, nicht auf.

Für die Behandlung von Interferenz- und Beugungserscheinungen kann man daher die Erfahrungssätze 1 und 2 der Ziff. 2 zusammenfassen bzw. ersetzen durch den Satz:

1. Das Licht ist eine räumlich periodische Erscheinung. Bei der Zusammensetzung irgendwelcher Lichtstrahlen oder -wellen kommt es nur darauf an, ob die Abstände des Bezugspunktes vom Anfangspunkt ganze Vielfache einer Größe  $\lambda$  sind oder ob noch ein Rest bleibt, d. h. maßgebend ist der Quotient  $r/\lambda$ .

b) Ferner braucht man für die Behandlung der praktisch wichtigsten Beugungsfragen, genauer: solange die KIRCHHOFFSche Formel noch anwendbar ist, (vgl. Ziff. 6), nicht zu wissen, daß das Licht eine transversale Schwingung ist, ja man braucht im allgemeinen nicht einmal seine vektoriellen Eigenschaften. Allerdings ist das nur mit Einschränkung richtig, nämlich nur solange, als man beugende Öffnungen bzw. Körper hat, die klein gegen die Wellenlänge sind. Beim Durchgang durch sehr enge Spalte sowie bei der Beugung um einen sehr dünnen Draht oder überhaupt kleine Körper kommt der Unterschied zwischen der senkrecht und der parallel schwingenden Komponente sehr wohl zur Geltung.

Daß aber für die Beugung, von obigen Grenzfällen abgesehen, die Transversalität nicht in Betracht kommt, zeigt am deutlichsten die Akustik. Die longitudinalen Schallwellen werden in den gewöhnlichen Fällen ebenso gebeugt wie die transversalen Lichtwellen. Von gewissen Fällen der mikroskopischen Abbildung abgesehen genügt also für die Behandlung der Beugung in optischen Instrumenten eine rein skalare Theorie.

Die Grundtatsachen 3 und 4 aus Ziff. 2 können hier also zunächst ganz außer Betracht bleiben.

c) Unumgänglich ist dagegen der Erfahrungssatz  $J \propto A^2$ . Man kann ihn in geeigneter Umformung jetzt folgendermaßen aussprechen:

2. Die Intensität ist das Quadrat einer räumlich periodischen Größe. Zur analytischen Darstellung dieser vereinfachten Formulierung geht man auf Gleichung (8) bzw. (16) zurück und schreibt

$$\varphi = \frac{A}{r} \cdot e^{-i(kr+\delta)} \cdot e^{i\vartheta t} = u \cdot e^{i\vartheta t}. \quad (16a)$$

Soll nun, wie bei allen Beugungsproblemen der Fall, die Zusammenwirkung mehrerer Lichtstrahlen der gleichen Frequenz untersucht werden, so kann man das die Zeit enthaltende Glied vor das Summenzeichen herausziehen

$$\sum \varphi = e^{i\vartheta t} \sum \frac{A}{r} \cdot e^{-i(kr+\delta)} = e^{i\vartheta t} \sum u.$$

Wenn man jetzt quadriert bzw. mit der konjugiert komplexen Größe multipliziert, um die Intensität zu erhalten, so fällt das Zeitglied stets fort. Es genügt also zur Behandlung der Beugung der Ansatz

$$u = \frac{A}{r} \cdot e^{-i(kr-\delta)}.$$

Dieser Ausdruck ist komplex. Definiert man zwei Größen  $C$  und  $S$  als seinen reellen und imaginären Teil, setzt also  $u = C + iS$ , so ist die Intensität, da ja nur der reelle Teil von  $u^2$  in Betracht kommt, einfach  $J = C^2 + S^2$ . Wie man sieht, sind  $C$  und  $S$  stets Kosinus bzw. Sinus desselben Arguments

$$C = \frac{A}{r} \cos(kr + \delta),$$

$$S = \frac{A}{r} \sin(kr + \delta).$$

Man kann also  $C$  und  $S$  als zwei senkrecht zueinander schwingende lineare Wellen auffassen, die in der Phase um  $\pi/2$  bzw.  $\lambda/4$  gegeneinander verschoben sind.

**4. Das HUYGENS-FRESNELSCHE PRINZIP.** Unter der Beugung des Lichtes versteht man jede Abweichung von dem geometrischen Strahlenverlauf, wie er sich aus dem geradlinigen Schattenwurf irgendwelcher Blenden sowie aus Reflexion und Brechung an Spiegeln, Linsen, Prismen berechnen läßt.

Eine anschauliche Erklärung für das Auftreten solcher Abweichungen kann man etwa folgendermaßen geben. Geht von irgendeinem Erregungszentrum eine Kugelwelle nach Ziff. 1 aus und betrachtet man eine bestimmte Lage derselben, so mag man sich vorstellen, daß von jedem ihrer Punkte eine neue Elementarwelle ausgeht. Zu jedem beliebigen, außerhalb der primären Wellenfläche liegenden Bezugspunkt werden, wenn kein materielles Hindernis dazwischen liegt, diese sämtlichen Elementarwellen hingelangen, jedoch nach Durchlaufen ganz verschiedener Entfernungen und demzufolge mit ganz verschiedenen Phasen. Die Lichtwirkung in diesem Aufpunkt ergibt sich dann einfach aus der Summation aller dieser unendlichen vielen Elementarwellen.

Ist kein Hindernis für allseitig freie Ausbreitung vorhanden und spielt sich der Vorgang in einem homogenen und isotropen Medium ab, so ist die durch alle Punkte gleicher Intensität gelegte Fläche abermals eine Kugelfläche, und zwar konzentrisch zu der, von der wir ausgingen (vgl. Abb. 2).

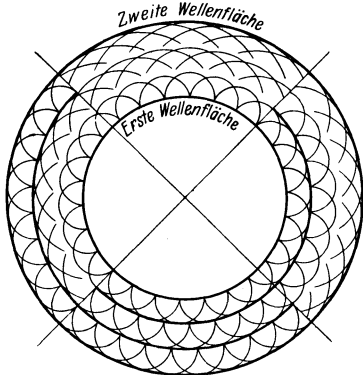


Abb. 2. Ausbreitung des Lichtes in einem ungestörten Raume. — In den vier Quadranten findet die Ausbildung der zweiten Wellenfläche auf vier verschiedene Arten statt.

Ist aber die freie Ausbreitung irgendwie behindert, z. B. durch einen lichtundurchlässigen oder auch nur lichtschwächenden Schirm mit einer oder mehreren Öffnungen (übrigens das einfachste optische Instrument, das sich denken läßt), so wird es in dem durch den Schirm von der Lichtquelle getrennten Raumteil Stellen geben, in denen die Summe aller positiven Amplituden ebenso groß wie die Summe aller negativen Amplituden ist. Dort kommt keine Lichterregung zustande. Es herrscht dort Dunkelheit.

Betrachtet man in Abb. 3 den Strahlenkegel  $ABC$ , so würden im Sinne der geometrischen Optik die Gerade  $AB$  und  $AC$  eine scharfe Grenze von Licht und Dunkelheit bedeuten. In Wirklichkeit findet sich aber auch außerhalb dieses Kegels Licht, und innerhalb des Kegels ist die Intensität nicht überall gleich stark, sondern es finden sich, besonders in der Nähe der Grenzlinien, Schwankungen in der Lichtstärke. Beides sind Beugungserscheinungen, die sich leicht dadurch erklären, daß die Elementarwellen überall hin, also natürlich auch in den geometrischen Schattenraum, eindringen, und daß sich zwar in der Mitte des Strahlenkegels durch das Zusammenwirken äußerst vieler Elementarwellen alle Unterschiede der Weglänge ausgleichen, daß aber am Rande dies augenscheinlich nicht mehr der Fall sein kann, da den einseitig von der Mitte der anquellenden Elementarwellen das Gegengewicht, eine Gegenwirkung fehlt. Weit außerhalb des Strahlenkegels, tief im Schattenraum, löschen sich durch Interferenz alle Elementarwellen gegenseitig aus.

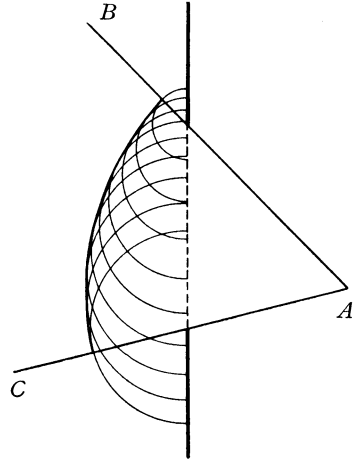


Abb. 3. Ausbreitung des Lichtes durch eine Schirmöffnung hindurch.

Die vorstehend geschilderte Idee der Elementarwellen macht den eigentlichen Inhalt des von CHRISTIAN HUYGENS<sup>1)</sup> aufgestellten Prinzips aus. Er erklärte damit zunächst nur den Vorgang der Lichtausbreitung sowie das Zustandekommen von Brechung, Spiegelung und Doppelbrechung. Über diese Grundgedanken sagt HUYGENS wörtlich<sup>2)</sup>: „Hinsichtlich der Fortpflanzung dieser Wellen ist ferner noch zu bedenken, daß jedes Teilchen des Stoffes, in welchem eine Welle sich ausbreitet, nicht nur dem nächsten Teilchen, welches in der von dem leuchtenden Punkte aus gezogenen geraden Linie liegt, seine Bewegung mitteilen muß, sondern notwendig allen übrigen davon abgibt, welche es berühren und sich seiner Bewegung widersetzen. Daher muß sich um jedes Teilchen eine Welle bilden, deren Mittelpunkt dieses Teilchen ist.“

Es ist interessant, daß HUYGENS selbst zwar das Übergreifen der Elementarwellen in den Schattenraum betonte, es aber nicht zur Erklärung der damals schon bekannten Beugungserscheinungen benutzte<sup>3)</sup>. Ebenso wenig dachte HUYGENS selbst an eine Interferenz seiner Elementarwellen. Er begnügte sich damit, die einhüllende Enveloppe aller Elementarwellen als die neue Wellenfläche des

<sup>1)</sup> HUYGENS trug seine Ideen 1676 in der französischen Akademie vor, aber erst 1690 ließ er sie in seinem Buch: *Traité de la lumière* im Druck erscheinen; vgl. CHR. HUYGENS, *Abhandlung über das Licht*. Ostwalds Klassiker Nr. 20.

<sup>2)</sup> CHRISTIAN HUYGENS, I. c. S. 23, übersetzt von E. LOMMEL.

<sup>3)</sup> Das wäre psychologisch nur verständlich, wenn man annimmt, daß HUYGENS das Wesentliche der Beugungserscheinungen nicht in der allgemeinen Aufhellung des Schattengebietes, sondern in dem periodischen Wechsel von Hell und Dunkel an der Grenze des Schattenraumes erblickte.

Gesamtvorganges zu beschreiben. Erst AUGUSTIN FRESNEL<sup>1)</sup> verband das inzwischen von THOMAS YOUNG in die Optik eingeführte Interferenzprinzip mit dem HUYGENSSchen Prinzip der Elementarwellen und gelangte so zu der vorstehend gegebenen Erklärung der Beugung. Man sollte deshalb nicht von dem HUYGENSSchen, sondern nur von dem HUYGENS-FRESNELSchen Prinzip sprechen.

**5. Die KIRCHHOFFSche Formel.** Erst lange nach HUYGENS und FRESNEL im Jahre 1882 gab GUSTAV KIRCHHOFF<sup>2)</sup> eine strenge mathematische Formulierung ihrer Ideen. Er erkannte, daß die anschauliche Beschreibung durch Elementarwellen gar nicht nötig ist, sondern daß das HUYGENS-FRESNELSche Prinzip im Grunde nichts weiter aussagt, als das Prinzip der Nahewirkung, im Gegensatz zur unvermittelten Fernwirkung. Nach dem Grundgedanken des Nahewirkungsprinzips kann in irgendeiner Stelle des Raumes eine Wirkung nur auftreten, wenn ihre Ursache entweder innerhalb einer um den Bezugspunkt gelegten geschlossenen Fläche liegt (Umwandlung einer Energieform in eine andere) oder aber durch diese Fläche hindurchgegangen ist. Schließt man die Existenz von Quellpunkten irgendwelcher Art innerhalb der geschlossenen Fläche aus, so muß man demnach jede optische Erscheinung innerhalb einer geschlossenen Fläche berechnen können, wenn man den Lichtvektor auf der Fläche und sein Gefälle nach innen hin kennt. Selbstverständlich ist dieser Gedankengang auch auf andere physikalische Vorgänge anwendbar.

Sei nun  $\partial F/\partial x$  eine eindeutige Funktion der drei Koordinaten, die sich zu jedem Element  $d\tau$  des von der geschlossenen Fläche umgrenzten Raumes zu jedem benachbarten Element hin stetig ändert, so gilt nach einer bekannten Integraltransformation, die man auch als ersten GREENSchen Satz bezeichnet,

$$\int \frac{\partial F}{\partial x} \cdot d\tau = - \int F \cdot \cos(nx) d\sigma.$$

Dabei bedeutet  $d\sigma$  ein Oberflächenelement des betrachteten Raumes und  $n$  die nach innen gerichtete Normale. Setzt man sodann die Funktion  $F(xy)$  in der Form ein

$$F = u \frac{\partial v}{\partial x} \quad \text{bzw.} \quad u \frac{\partial v}{\partial y} \quad \text{bzw.} \quad u \frac{\partial v}{\partial z},$$

wobei  $u$ ,  $\frac{\partial v}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial v}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial v}{\partial z}$  stetig und eindeutig sein müssen, so liefert die Anwendung des ersten GREENSchen Satzes auf die partiellen Ableitungen von  $F$ :

$$\int \frac{\partial}{\partial x} \left( u \frac{\partial v}{\partial x} \right) d\tau = \int \left[ \frac{\partial u}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} + u \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right] d\tau = - \int u \frac{\partial v}{\partial x} \cdot \cos(nx) \cdot d\sigma$$

und entsprechend für  $y$  und  $z$ . Durch Addition dieser drei Gleichungen folgt dann weiter:

$$\int \left[ \frac{\partial u}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \cdot \frac{\partial v}{\partial z} + u \Delta v \right] d\tau = - \int v \frac{\partial u}{\partial n} \cdot d\sigma.$$

Vertauscht man jetzt die Bedeutung von  $u$  und  $v$ , so ergibt sich

$$\int \left[ \frac{\partial v}{\partial x} \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \cdot \frac{\partial u}{\partial z} + v \Delta u \right] d\tau = - \int u \frac{\partial v}{\partial n} \cdot d\sigma.$$

<sup>1)</sup> A. FRESNEL, Ann. chim. phys. Bd. 11, S. 246–296 u. 337–378, 1819; vgl. besonders S. 282ff. Auch in Ostwalds Klassiker Nr. 215, S. 67ff.

<sup>2)</sup> G. KIRCHHOFF, Berl. Ber. v. 22. Juni 1882, S. 641; Wied. Ann. Bd. 18, S. 663–695. 1883; Ges. Abhdlg., Nachtrag herausgeg. von L. BOLTZMANN, S. 22–54 (bei Barth 1891).

Subtrahiert man beide Gleichungen voneinander, so fallen die ersten Glieder des Raumintegrals fort und man erhält den sog. zweiten GREENSchen Satz der Potentialtheorie

$$\int [u \Delta v - v \Delta u] d\tau = - \int \left[ u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right] \cdot d\sigma. \quad (17)$$

Diesen schon lange bekannten Satz wandte nun KIRCHHOFF auf den Lichtvektor an. Befriedigen die beiden Funktionen  $u$  und  $v$ , die man z. B. als die ungebeugte und die gebeugte Lichtwelle deuten kann, die Schwingungsgleichung (9), ist also  $\Delta u = -k^2 u$  und  $\Delta v = -k^2 v$ , so verschwindet das Raumintegral identisch und man erhält

$$\int \left( u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right) \cdot d\sigma = 0. \quad (18)$$

Setzt man für die gebeugte Welle  $v = \frac{e^{-ikr}}{r}$ , so würde im Bezugspunkte  $r = 0$ , da er natürlich als innerhalb der Integrationsfläche liegend anzunehmen ist, die Funktion  $v$  weder endlich noch stetig sein<sup>1)</sup>. Man muß also den Punkt  $P$  ( $r = 0$ ) bei der Integration mittels einer um ihn gelegten kleinen Kugel abtrennen. Zu der gesamten Oberfläche, über die zu integrieren ist, gehört dann auch die Oberfläche der kleinen Kugel. Ihr Anteil an dem Integral berechnet sich in genau der gleichen Weise, wie das in der Potentialtheorie erfolgt, zu  $-4\pi u_P$ , so daß Gleichung (18) übergeht in

$$u_P = \frac{1}{4\pi} \int \left[ u \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{e^{-ikr}}{r} \right) - \frac{e^{-ikr}}{r} \cdot \frac{\partial u}{\partial n} \right] \cdot d\sigma, \quad (19)$$

wobei das Integral nunmehr nur über die äußere Oberfläche zu erstrecken ist. Das ist die KIRCHHOFFSche Formel. Man kann mit ihrer Hilfe den Wert des Lichtvektors  $u$  für irgendeinen Punkt im Innern eines abgeschlossenen Raumes ausdrücken durch das Integral über die Oberfläche des Raumes.

Zur Ausführung der Integration muß natürlich  $u$  und  $\partial u / \partial n$  auf jedem Punkt der Oberfläche bekannt sein. Da die Lichtquelle außerhalb der Integrationsfläche liegt, hat man in der Tat eine mathematische Formulierung des HUYGENSchen Prinzips vor sich insofern, als sich die Wirkung in  $P$  zusammensetzt aus den Wirkungen (sekundären Elementarwellen), die von einer die Lichtquelle und den Bezugspunkt voneinander trennenden Fläche ausgehen. Verlegt man einen Teil der Integrationsfläche auf eine Kugel vom Radius  $R$  um den Punkt  $P$ , so wird beim Übergang zu  $R = \infty$  der Anteil der unendlich fernen Kugel verschwinden. Infolgedessen genügt es in der KIRCHHOFFSchen Formel die Integration auf eine die Lichtquelle vom Bezugspunkt trennende Fläche zu erstrecken, gleichgültig ob sie geschlossen ist oder aber ins Unendliche verläuft.

Mathematisch ist das bisher völlig exakt. Will man aber diese KIRCHHOFFSche Formel zur Berechnung von Beugungserscheinungen benutzen, so stößt man auf eine eigentümliche Schwierigkeit. Das Problem der Beugung läßt sich im allgemeinen so formulieren, daß man einen für Licht undurchlässigen Schirm mit einer oder mehreren Öffnungen von bestimmter Form und Lage einer gegebenen Lichtquelle gegenübergestellt annimmt und dann nach der Lichtintensität an irgendeinem Punkte  $P$  hinter dem Schirm fragt. Im Unendlichen kann man zwar sicher  $u = 0$  und  $\frac{\partial u}{\partial n} = 0$  setzen. Welche Werte aber soll man in der Öffnung und auf dem Beugungsschirm in der Nähe der Öffnung annehmen?

KIRCHHOFF hilft sich sehr elegant und bequem, indem er für die Öffnung selbst diejenigen Werte von  $u$  und  $\partial u / \partial n$  einsetzt, die diese Funktionen hätten, wenn

<sup>1)</sup> Statt der Funktion  $\frac{e^{-ikr}}{r}$  könnte man auch  $\frac{\cos kr}{r}$  setzen. Der Ersatz durch  $\frac{\sin kr}{r}$  dagegen wäre unzulässig. Vgl. auch S. 914.

kein Schirm vorhanden wäre und sich das Licht ungehindert ausbreiten könnte, und ferner für die Schattenseite des Schirmes überall  $u = 0$  und  $\frac{\partial u}{\partial n} = 0$  annimmt. Setzt man also ihm folgend  $u = \frac{e^{-ikr_0}}{r_0}$ , wo  $r_0$  der Abstand von der Lichtquelle ist, so wird

$$u_P = \frac{1}{4\pi} \int \left[ \frac{e^{-ikr_0}}{r_0} \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{e^{-ikr}}{r} \right) - \frac{e^{-ikr}}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{e^{-ikr_0}}{r_0} \right) \right] \cdot d\sigma, \quad (20)$$

und statt über eine geschlossene Fläche hat man die Integration nur über die beugende Öffnung auszuführen.

Die mit dieser KIRCHHOFFSchen Annahme gefundenen Ergebnisse werden im allgemeinen durch das Experiment gut bestätigt, wenn man von extremen Lagen des Bezugspunktes absieht und sich auf beugende Öffnungen beschränkt, die groß gegen die Wellenlänge des verwendeten Lichtes sind.

Übrigens sieht man leicht, daß nichts im Wege steht, die HUYGENSSche Fläche verschiedene Lagen annehmen zu lassen, wenn nur ihre Umrandung unverändert bleibt. Man denke sich nämlich den den Bezugspunkt enthaltenden Raum von irgendein angrenzenden Stück erweitert oder verkleinert. Wenn dann dieser neue Raumteil keine Lichtquellen enthält, so wird das über die Oberfläche erstreckte Integral gemäß Gleichung (18) gleich Null sein. In dem gemeinsamen Oberflächenstück weist die Normale für beide Räume nach entgegengesetzten Seiten, so daß dieser Teil der Gesamtoberfläche keinen Beitrag zu dem gesamten Oberflächenintegral liefert. Hieraus folgt der für die physikalische Theorie der optischen Abbildung wichtige Satz, daß man an Stelle der Fläche der Beugungsöffnung auch die oft bequemere Wellenfläche setzen kann, die durch die Umrandung der Öffnung geht und nach dem Bildpunkt zu konvergiert. Streng gilt das nur für axiale Bildpunkte, während es für Randpunkte des Bildfeldes nicht immer Wellenflächen, d. h. Flächen konstanter Phase, geben wird, die auch wirklich durch alle Punkte des Öffnungsrandes durchgehen. Insofern man sich auf FRAUNHOFERSche Beugung, d. h. bei optischen Instrumenten auf konjugierte Bildebenen (vgl. Ziff. 10) beschränkt, fällt jedoch dieses Bedenken für außeraxiale Bildpunkte fort.

Da die Integrationsfläche beliebig liegen darf und der Wert des Integrals also nur von der Umrandung der Fläche abhängt, darf man stets das Flächenintegral in ein Linienintegral umwandeln und kann statt von einer „beugenden Öffnung“ ebensogut von einer „beugenden Randlinie“ sprechen. Es scheint, daß diese Umformung zuerst von R. STRAUBEL<sup>1)</sup> veröffentlicht wurde. Doch ist die viel umfangreichere, nahezu gleichzeitige Veröffentlichung von G.A. MAGGI<sup>2)</sup> sicherlich unabhängig davon. Da im allgemeinen ein Linienintegral mathematisch leichter zu handhaben ist als ein Flächenintegral, könnte man denken, daß sich aus dieser Umformung des KIRCHHOFFSchen Integrals Vorteile bei Behandlung spezieller Beugungsprobleme gewinnen lassen. Doch ist diese so naheliegende Frage erst 1917 von A. RUBINOWICZ<sup>3)</sup> wieder aufgegriffen und seitdem mehrfach behandelt worden, worüber auf S. 908 berichtet wird.

**6. Mathematische und physikalische Bedenken gegen die KIRCHHOFFSchen Annahmen.** Die KIRCHHOFFSche Formel ist an sich einwandfrei und wäre auch ohne weiteres auf alle Beugungserscheinungen anzuwenden, wenn man einen unabhängigen Weg hätte, um die erforderlichen Werte von  $u$  und  $\partial u / \partial n$  auf Schirm

<sup>1)</sup> R. STRAUBEL, Über die Berechnung der FRAUNHOFERSchen Beugungserscheinungen durch Randintegrale, mit besonderer Berücksichtigung der Theorie der Beugung im Heliometer. Dissert. Jena 1888 (63 Seiten).

<sup>2)</sup> G. MAGGI, Ann. di Matem. (2) Bd. 16, S. 21, 1888/89 (bes. II. Teil § 6).

<sup>3)</sup> A. RUBINOWICZ, Ann. d. Phys. Bd. 53, S. 257–278. 1917.

und Beugungsöffnung direkt zu bestimmen. Das ist aber nicht der Fall. Die mathematischen Schwierigkeiten, die sich aus den zwar sehr praktischen, vielleicht auch naheliegenden, im Grunde aber doch willkürlichen KIRCHHOFFSchen Annahmen ergeben, wurden zuerst von E. MAEY<sup>1)</sup>, wenigstens teilweise hervorgehoben und dann von A. SOMMERFELD<sup>2)</sup> eingehend erörtert. Zunächst liefert die KIRCHHOFFSche Annahme am Rande der beugenden Öffnung Unstetigkeiten für  $u$  und  $\partial u/\partial n$ , die doch bei Ableitung der Formel ausdrücklich ausgeschlossen wurden. Ferner lehrt die nähere Theorie der Differentialgleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$ , daß es keineswegs erlaubt ist, sowohl für  $u$  als auch für  $\partial u/\partial n$  beliebige Werte auf der Oberfläche vorzuschreiben. Vielmehr gehören, wenn die Werte von  $u$  auf der ganzen Oberfläche vorgeschrieben sind, bereits, von gewissen Mehrdeutigkeiten abgesehen, ganz bestimmte Werte  $\partial u/\partial n$  dazu, die allein mit den angenommenen Werten von  $u$  verträglich sind, die aber erst bekannt werden, wenn man die Fortsetzung der Funktion durch den ganzen abgeschlossenen Raum hindurch schon gefunden hat. So setzt die Anwendbarkeit der KIRCHHOFFSchen Formel im Grunde schon jedesmal die Lösung der Aufgabe voraus.

Es ist höchst erstaunlich und scheint auf einen noch nicht ganz bekannten tieferen Zusammenhang zu deuten, wenn trotz dieser mathematischen Bedenken die Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung so befriedigend ist.

Nun gibt es aber auch physikalische Bedenken. Denn ein absolut lichtundurchlässiger Schirm (ob er vollständig schwarz oder vollkommen reflektierend sein soll, scheint nicht ganz festzustehen), dessen Dicke aber zugleich verschwindend klein ist, wie es doch die KIRCHHOFFSche Theorie voraussetzt, ist nicht zu realisieren, stets wird der Schirm eine gewisse endliche Dicke haben, so daß sich die Frage erhebt, welchen Einfluß etwa das Querprofil der Umrandung der Öffnung hat. Stets wird auch der Schirm aus einem Material mit ganz bestimmten optischen Eigenschaften (Brechungsindex und Absorptionskoeffizient, die beide Dispersion zeigen) bestehen, und es zeigt sich experimentell, daß ein beträchtlicher Einfluß des Materials auf die Beugungserscheinung besteht, während doch in der KIRCHHOFFSchen Formel die physikalische Beschaffenheit des Beugungsschirmes gar nicht erörtert wird.

Glücklicherweise zeigt aber das Experiment weiter, daß, wenn man sich auf kleine Beugungswinkel beschränkt, dies alles keinen Einfluß hat, übrigens auch nur, wenn der Bezugspunkt hinreichend weit entfernt von der Beugungsöffnung ist.

Den bei großen Beugungswinkeln auftretenden Einfluß von Material und Randprofil untersuchten experimentell A. GOUY<sup>3)</sup>, M. WIEN<sup>4)</sup>, HURMUCESCU<sup>5)</sup>, E. MAEY<sup>1)</sup>, J. M. KUEHNE<sup>6)</sup>, F. JENTZSCH<sup>7)</sup>. Letzterer wies nach, daß auch die mathematisch strenge Theorie von SOMMERFELD mit den Beobachtungen nicht übereinstimmt.

Für die Theorie der optischen Instrumente spielen diese Abweichungen nur im Mikroskop eine Rolle. Hier allerdings, wo noch die Beugung an Objekten,

<sup>1)</sup> E. MAEY, Über die Beugung des Lichtes an einem graden, scharfen Schirmrande. Königsberger Dissert. 39 Seiten, 1893; ferner auch Wied. Ann. Bd. 48, S. 69—104. 1893. Eine historische Bemerkung in Ann. d. Phys. Bd. 73, S. 16—20. 1923.

<sup>2)</sup> A. SOMMERFELD, Göttinger Nachr. 1894, S. 340/41; vgl. auch K. SCHWARZSCHILD, Mathem. Ann. Bd. 55, S. 178/79. 1902.

<sup>3)</sup> A. GOUY, C. R. Bd. 96, S. 697—699. 1883; Bd. 98, S. 1573—1575. 1884; Bd. 100, S. 977—979. 1885; Ann. chim. phys. Bd. 8, S. 145—192. 1886.

<sup>4)</sup> M. WIEN, Berl. Ber. 1885, S. 817; ferner: Untersuchungen über die bei der Beugung des Lichtes auftretenden Absorptionserscheinungen. Berl. Dissert. 30 Seiten, 1886; Wied. Ann. Bd. 28, S. 117—130. 1886.

<sup>5)</sup> HURMUCESCU, C. R. Bd. 114, S. 465—468. 1892.

<sup>6)</sup> J. M. KUEHNE, Phys. Rev. Bd. 19, S. 379—380. 1922.

<sup>7)</sup> F. JENTZSCH, Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 292—312. 1927.

die meistens nur von der Größenordnung der Wellenlänge sind, hinzukommt, kann man die KIRCHHOFFSche Theorie nur mit größter Vorsicht bzw. gar nicht anwenden; höchstens in gewissen einfachen Fällen von periodischen Strukturen.

Auch für die in der Spektroskopie üblichen Gitter ist die KIRCHHOFFSche Theorie nicht rechtmäßig anwendbar. Dazu sind die Furchen viel zu schmal. Deshalb stimmen zwar die auf diese Weise berechneten geometrischen Lagebeziehungen, nicht aber die Intensitätsverhältnisse mit der Beobachtung überein. Die bei Gittern stets auftretenden Polarisationserscheinungen bleiben nach KIRCHHOFF gänzlich unerklärt.

In der KIRCHHOFFSchen Theorie spielt die Polarisation des Lichtes überhaupt keine Rolle, während das Experiment zwar für kleine Winkel bestätigt, daß die Schwingungsrichtung des Lichtes belanglos ist (übrigens auch nur für große Öffnung), für größere Winkel aber einen geradezu ausschlaggebenden Einfluß der Schwingungsrichtung zeigt.

Die KIRCHHOFFSche Theorie ist also skalar. Für größere Winkel sowie für beugende Hindernisse, die nicht groß gegen die Wellenlänge sind, ist sie zu ersetzen durch eine vektorielle Beugungstheorie, wie sie sich durch direkte Umformung der MAXWELLSchen Gleichungen gewinnen läßt.

Auch die Erscheinung der Polarisation durch Beugung spielt bei den optischen Instrumenten, wenn man etwa von extrem engen Spalten in der Spektroskopie absieht, nur eine Rolle bei der mikroskopischen Abbildung. Für diese allerdings muß daran festgehalten werden, daß die skalare KIRCHHOFFSche Theorie keine geeignete Grundlage ist, um etwa auch nur das Auflösungsvermögen zu bestimmen, von Feinheiten der Abbildung ganz zu schweigen.

Eine gewisse Weiterentwicklung der KIRCHHOFFSchen Theorie versucht RUBINOWICZ<sup>1)</sup>, indem er zunächst für die in der Beugungsöffnung geltenden unbekanntenen Werte des Lichtvektors und seines Gefälles setzt:

$$u = u_E + u_B \quad \text{und} \quad \frac{\partial u}{\partial n} = \frac{\partial u_E}{\partial n} + \frac{\partial u_B}{\partial n},$$

wobei  $u_E$  die „einfallende“ Lichtwelle und  $u_B$  die Beugungswelle bedeutet. Das einfallende Licht  $u_E$  wird dann innerhalb des Kegels, der durch alle durch die Lichtquelle und den Rand der Beugungsöffnung gehenden Geraden bestimmt ist, durch  $u_E = \frac{e^{-ikr_0}}{r_0}$  gegeben sein, während außerhalb dieses Kegels  $u_E = 0$  ist.  $u_E$  ist also auf der „Schattengrenze“ unstetig.

Da  $u = u_E + u_B$  laut Voraussetzung eine im ganzen Raume, also auch über die Schattengrenze hinweg stetige Funktion sein soll,  $u_E$  aber hier einen Sprung erleidet, so muß auch  $u_B$  hier einen Sprung haben, der den von  $u_E$  gerade kompensiert. Nun wandelt RUBINOWICZ, und das ist das Neue an seiner Darstellung, das nach Abspaltung von  $u_E$  übrigbleibende Flächenintegral der strengen KIRCHHOFFSchen Formel in ein Linienintegral um. Das Ergebnis, dessen Ableitung bei ihm selbst nachzulesen wäre, ist

$$u = u_E + \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik(\varrho_0 + \varrho)}}{\varrho_0 \cdot \varrho} \cdot \frac{\cos(n\varrho)}{1 + \cos(n\varrho_0)} \cdot \sin(\varrho ds) \cdot ds,$$

<sup>1)</sup> A. RUBINOWICZ, Ann. d. Phys. Bd. 53, S. 257—278. 1917; Bd. 73, S. 339—364. 1924; Bd. 74, S. 459—460. 1924; Bd. 81, S. 140—154. 1926. Ähnliche Entwicklungen brachte auch F. KOTTLER, ebenda Bd. 70, S. 405—456. 1922; Bd. 71, S. 457—508. 1923; Bd. 75, S. 634—652. 1924. Ihm widersprach W. v. IGNATOWSKY, ebenda Bd. 77, S. 589—643. Man vgl. auch dazu die MACDONALDSchen Formeln: K. M. MACDONALD, Electrical Waves, Cambridge 1902, S. 16—17 und auch Phil. Trans. Bd. 212, S. 299—337. 1913 sowie H. BATEMAN, Phil. Mag. Bd. 46, S. 177. 1922.



wobei  $ds$  ein Element der Randkurve der Beugungsöffnung bedeutet,  $\varrho_0$  und  $\varrho$  die Entfernung von Lichtquelle und Bezugspunkt bis zum Randelement  $ds$  sind und  $n$  die auf  $ds$  und  $\varrho$  senkrecht stehende in den Innenraum des Lichtkegels weisende Richtung ist.

Man kann daher die gesamten Beugungserscheinungen auch auffassen als zusammengesetzt aus den Wellen des geometrischen Strahlenverlaufs und aus Wellen, die sich von dem beugenden Rande aus senkrecht zu ihm ausbreiten, im Falle eines geradlinigen Randstückes also aus Zylinderwellen. Man nähert sich damit wieder der alten Auffassung von THOMAS YOUNG, allerdings mit dem bemerkenswerten Unterschied, daß nunmehr die Phase richtig herauskommt.

YOUNG hatte die Beugungsstreifen aus der Interferenz der direkten Strahlen mit den am Rande reflektierten erklärt, wobei er allerdings annahm, daß von den Kanten Kugelwellen ausgehen. Dann aber sollten die Beugungserscheinungen von Form und Material des Randes abhängen, was nach alten Versuchen von FRESNEL<sup>1)</sup> in weitem Umfange nicht der Fall ist. ARKADIEW<sup>2)</sup> hat diese Versuche 1913 photographisch wiederholt und bestätigt, daß in der Tat eine Abhängigkeit nicht nachzuweisen ist, wenn der Krümmungsradius des beugenden Randes von 40 m bis herab zu etwa  $1 \mu$  (also im Verhältnis 1:10 Millionen) verändert wird. Doch trifft das nur für kleine Beugungswinkel und für große Abstände von der beugenden Kante bzw. Öffnung zu. Untersucht man die Beugungsfransen in einer Entfernung von nur einigen Millimetern von der Kante, so zeigt sich doch ein sehr erheblicher Einfluß des Krümmungsradius, auch schon bei kleinen Beugungswinkeln, wie BRUSH<sup>3)</sup> und BASU<sup>4)</sup> nachgewiesen haben. Theoretische Entwicklungen darüber gab CHINMAYAM<sup>5)</sup>.

FRESNEL schloß aus seinen Versuchen, daß an der Erzeugung der Beugungsstreifen nicht nur die an dem Rand selbst unmittelbar anliegenden Teile der Wellenfläche teilnehmen, sondern auch mehr von ihm entfernte Gebiete. Nach der oben wiedergegebenen Umformung von RUBINOWICZ gelangt man aber auf einem Umwege doch wieder zu der nur wenig modifizierten Auffassung von YOUNG.

So läßt sich z. B. das FRAUNHOFERSche Beugungsbild eines Spaltes auffassen als entstanden aus der Interferenz der beiden von seinen Rändern ausgehenden Zylinderwellen. Man erkennt dann sofort anschaulich, daß es im wesentlichen mit dem eines undurchsichtigen Streifens gleicher Breite identisch sein muß (BABINET-sches Prinzip vgl. Ziff. 8); kurzum eine ganze Reihe der altbekannten Beugungsversuche erfährt durch diese Erkenntnis eine neue und einfache Deutung<sup>6)</sup>.

1) A. FRESNEL, Oeuvr. compl. Bd. 1, S. 232 u. 239.

2) W. ARKADIEW, Phys. ZS. Bd. 14, S. 832–835. 1913.

3) C. F. BRUSH, Proc. Amer. Phil. Soc. Bd. 52, S. 276–282. 1913.

4) NALINIMOHAN BASU, Phil. Mag. Bd. 35, S. 79–97. 1918.

5) T. K. CHINMAYAM, Phil. Mag. Bd. 37, S. 9–32. 1919.

6) Schon vor RUBINOWICZ hat E. MAEY (Über die Beugung des Lichtes an einem graden scharfen Schirmrande, Königsberger Dissert. 1893; vgl. bes. S. 26) Entwicklungen gebracht, die nahezu auf das gleiche wie der Grundgedanke von RUBINOWICZ herauslaufen. Insbesondere hat schon MAEY darauf hingewiesen, daß die alte Auffassung vom leuchtenden Schirmrande, abgesehen von einem Phasenfaktor, richtig ist. Die Existenz einer von einer gradlinigen Beugungskante ausgehenden Zylinderwelle folgt auch aus der strengen funktionentheoretischen Lösung eines speziellen Beugungsproblems von A. SOMMERFELD, Göttinger Nachr. 1894, S. 267; Math. Ann. Bd. 47, S. 317–374. 1896; Proc. Math. Soc. London Bd. 28, S. 395 bis 429. 1897; ZS. f. Math. u. Phys. Bd. 46, S. 11–97. 1901. Weitere Literatur: H. POINCARÉ, Acta mathematica Bd. 16, S. 297–339. 1892; Bd. 20, S. 313–355. 1897; H. S. CARSLAW, Proc. Math. Soc. London Bd. 30, S. 121–163. 1899; LAMB, ebenda (2) Bd. 14, S. 190. 1906; W. G. BICKLEY, Phil. Mag. Bd. 39, S. 668–672. 1920.

Die Sichtbarmachung dieser Randwellen gelang zuerst E. MAEY<sup>1)</sup>. Eine sehr elegante objektive Versuchsanordnung gab A. KALASCHNIKOFF<sup>2)</sup> an. Die Randwellen sind leicht zu beobachten, wenn man das direkte Licht abblendet, also die übliche Dunkelfeldbeleuchtung anwendet<sup>3)</sup>. Es zeigt sich, daß nicht alle Teile der Beugungsränder gleichstark leuchten, sondern nur diejenigen, für die die Winkel  $(r, ds)$  und  $(\varrho, ds)$  gleichgroß sind, die also dieselbe Lage einnehmen, wie sie eine gewöhnliche Spiegelung erfordern würde (sog. Gesetz der Reflexionskegel). Man kann also in der Tat die Beugung mit gewisser Einschränkung als eine Art Reflexion an den Schirmrändern auffassen. RUBINOWICZ hat allgemeine Betrachtungen darüber angestellt, für welche Bezugspunkte im Beugungsraum diese Randwellen etwa eine besonders starke Wirkung hervorrufen könnten. Es wird das augenscheinlich dort sein, wo sich zwei oder mehrere Reflexionskegel schneiden.

Ist die Beugungsöffnung von einer ebenen Kurve begrenzt und wird von einer ebenen Welle senkrecht getroffen, so wird jedes Randelement nur in der zu ihm senkrechten Ebene reflektieren können. Ein Maximum der Beugungsintensität wird im Schnittpunkt mehrerer solcher Ebenen auftreten, d. h. über den Krümmungsmittelpunkten des betrachteten Kurvenstücks. Die Punkte stärkster Beleuchtung liegen also auf dem über der Evolute der Randkurve senkrecht errichteten Zylinder. RUBINOWICZ hat theoretisch gezeigt, daß diese hier skizzierte Bedingung nur eine Annäherung ist. MITRA<sup>4)</sup> hat experimentell bestätigt, daß z. B. in der Beugungsfigur einer elliptischen Öffnung die Evolute scharf hervortritt. C. V. RAMAN<sup>5)</sup> und BECKNELL und COULSON<sup>6)</sup> zeigten dasselbe an einer schräggestellten Kreisscheibe. Übrigens kann man auch den hellen Fleck im Zentrum der von einer kreisförmigen Scheibe bzw. Öffnung hervorgerufenen Beugungserscheinung als Hervortreten des Krümmungsmittelpunktes auffassen. Ähnliche Erscheinungen treten stets auf, wenn die beugende Öffnung oder der Schirm schräg zur Achse der beobachtenden Instrumente liegt. In den FRAUNHOFERSCHEN Beugungserscheinungen (vgl. Ziff. 9) zeigen sich die Evoluten im allgemeinen nicht, da ihre Winkelausdehnung dann meist außerordentlich klein ist.

Hervorzuheben ist auch eine scheinbar aus der KIRCHHOFFSCHEN Formel nicht ableitbare Unsymmetrie der ganzen Beugungserscheinung, wenn das beleuchtende Licht fast streifend auf die Beugungsöffnung auftrifft. Augenscheinlich versagen für so große Winkel die Grundlagen der KIRCHHOFFSCHEN Theorie. Theoretische Ausführungen über diesen Fall gaben RAMAN<sup>7)</sup> und MITRA<sup>8)</sup>. Experimentelles Material lieferten MITRA<sup>9)</sup> und CHAKRAVARTY<sup>10)</sup>.

<sup>1)</sup> E. MAEY, Königsberger Dissert. 1893.

<sup>2)</sup> A. KALASCHNIKOFF, Journ. Russ. phys. chem. Ges. Bd. 44 (phys. Teil) S. 133. 1912.

<sup>3)</sup> Zum Beispiel SUDHANSUKUMAR BANERJI, Phil. Mag. Bd. 37, S. 112—128. 1919; ferner S. K. MITRA, Proc. Indian Ass. for the Cultiv. of Sc. Calcutta Bd. 6, S. 1—18, 1920. Eine Diskussion über eine ähnliche Beugungserscheinung an einer einzelnen Kante führten K. NOACK, (ZS. f. phys. u. chem. Unterr. Bd. 35, S. 24—25. 1922; Phys. ZS. Bd. 23, S. 228—229. 1922; Bd. 24, S. 495—500. 1923; Bd. 25, S. 18—19. 1924) und E. MAEY (ZS. f. phys. u. chem. Unterr. Bd. 36, S. 96—102. 1923; Phys. ZS. Bd. 25, S. 17—18. 1924); vgl. auch R. E. MAIER, ebenda Bd. 23, S. 389 bis 390. 1922.

<sup>4)</sup> SISIR KUMAR MITRA, Phil. Mag. Bd. 38, S. 289—301. 1919.

<sup>5)</sup> C. V. RAMAN, Phys. Rev. Bd. 13, S. 259—260. 1919.

<sup>6)</sup> G. G. BECKNELL u. J. COULSON, Phys. Rev. Bd. 20, S. 594—600 und 607—612. 1922; Bd. 21, S. 430. 1923.

<sup>7)</sup> C. V. RAMAN, Phil. Mag. Bd. 12, S. 494—498. 1906; Bd. 17, S. 204—216. 1907; Bd. 21, S. 618—626. 1911.

<sup>8)</sup> SISIR KUMAR MITRA, Phil. Mag. Bd. 37, S. 50—61. 1919.

<sup>9)</sup> SISIR KUMAR MITRA, Phil. Mag. Bd. 35, S. 112—119. 1918.

<sup>10)</sup> BROJENDRA NATH CHAKRAVARTY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 99, S. 503—511. 1921.

Überträgt man diese Erfahrungen auf das Mikroskop mit seiner hohen Apertur, so ist zum mindesten klar, daß die Beugungsfigur eines kleinen, senkrecht zur Achse des Mikroskops liegenden Objektes bei schiefer Beleuchtung ganz anders als bei senkrechter Beleuchtung ausfallen wird. Auch sei schon hier bemerkt, daß die Existenz der Randwellen eine wichtige Rolle bei der mikroskopischen Abbildung, besonders auch bei größeren Gittern, spielt.

Bei einer Fortführung des neuen Gedankens, daß bei der Beugung die auftretende Randwelle als eine Art Reflexion aufgefaßt werden kann, hält JENTZSCH es für möglich oder sogar für wahrscheinlich, daß man zu einer Darstellung kommen kann, die auch den Einfluß des Materials des beugenden Schirmes sowie die tatsächlich beobachteten Polarisationserscheinungen mit umfaßt. Letzteres deshalb, weil für die senkrecht und parallel schwingenden Komponenten die Reflexionskoeffizienten verschieden sind. Einen interessanten Ansatz in dieser Richtung haben bereits RAMAN und KRISHNAN<sup>1)</sup> veröffentlicht.

Die obenerwähnten mathematischen Bedenken gegen die übliche Anwendung der KIRCHHOFFSchen Formel auf die Beugungserscheinungen lassen sich physikalisch etwa folgendermaßen ausdrücken. In einer gewissen sogar kleinen Entfernung von dem beugenden Rande ist es sicher zulässig dem Lichtvektor  $u$  auf der Schattenseite des Schirmes den Wert Null und in der Öffnung den Wert beizulegen, der bei ungehinderter Ausbreitung des Lichtes gelten würde, aber innerhalb eines Streifens von etlichen Wellenlängen (?) Breite zu beiden Seiten des beugenden Randes ist das nicht zulässig. Denn das auf die Außen- bzw. Lichtseite des Beugungsschirmes auftreffende Licht löst dort gemäß der Grundanschauung von HUYGENS Elementarwellen aus, die nach JENTZSCH gewissermaßen um den Rand herum bis auf die Schattenseite schlagen, so daß dort in einem schmalen Bereich  $u \neq 0$  bzw. in einem entsprechenden Bereich der freien Öffnung  $u \neq u_E$  ist. Je größer die Beugungsöffnung im ganzen ist, um so weniger wird diese Randzone und damit eine Abweichung von der KIRCHHOFFSchen Auffassung zur Geltung kommen.

Auch hier wäre wieder die Bemerkung zu machen, daß für die optischen Instrumente mit Ausnahme gewisser Fälle der mikroskopischen Abbildung diese Überlegung nicht in Betracht kommt. Alle diese Fragen treten eben nur bei großen Beugungswinkeln bzw. sehr kleinen Hindernissen der freien Ausbreitung auf. Deshalb genügt es vorläufig durchaus, allen Betrachtungen über die Beugungserscheinungen in optischen Instrumenten die KIRCHHOFFSche Formulierung des HUYGENSSchen Prinzips in der Form (19) bzw. (20) zugrunde zu legen.

## B. Allgemeine Sätze über die Lichtbeugung in optischen Instrumenten.

**7. Das allgemeine Beugungsproblem.** Führt man zunächst die Differentiation unter dem Integralzeichen aus und bedenkt, daß  $n$  die nach innen gerichtete Normale ist, so erhält man

$$\frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{e^{-ikr}}{r} \right) = e^{-ikr} \left( \frac{-ik}{r} - \frac{1}{r^2} \right) \frac{\partial r}{\partial n} = \frac{e^{-ikr}}{r} \left[ + ik + \frac{1}{r} \right] \cdot \cos(nr).$$

Nunmehr wird Gleichung (20)

$$u_P = \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{-ik(r+r_0)}}{r_0 \cdot r} \left[ ik[\cos nr] - \cos(nr_0) \right] + \frac{\cos(nr)}{r} - \frac{\cos(nr_0)}{r_0} \cdot d\sigma. \quad (21)$$

<sup>1)</sup> C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 116, S. 254–267. 1927.

Die Klammer unter dem Integral enthält Glieder von ganz verschiedenen Größenordnungen, da die Wellenzahl  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  eine sehr große Zahl ist und  $\frac{1}{r}$  sowohl wie  $\frac{1}{r_0}$  kleine Größen sind. Wenn also, wie vorausgesetzt war, die auftretenden Entfernungen groß gegen die Wellenlängen sind, so kann man die letzten Glieder der Klammer vernachlässigen und erhält

$$u_P = \frac{i}{2\lambda} \int \frac{e^{-ik(r+r_0)}}{r r_0} [\cos(nr) - \cos(nr_0)] \cdot d\sigma. \quad (22)$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn man die beugende Öffnung zwar groß gegen die Wellenlänge, aber ihre linearen Abmessungen (wenigstens in der Bezugsebene) als klein gegen die Abstände  $r_0$  und  $r$  annehmen darf. Dann werden sich auch die Winkel  $(nr_0)$  und  $(nr)$  über die Öffnung hinweg so wenig verändern, daß man das Klammerglied und den Nenner als konstant vor das Integral ziehen und schreiben kann

$$u_P = \frac{i[\cos(nr) - \cos(nr_0)]}{2\lambda r r_0} \int e^{-ik(r+r_0)} \cdot d\sigma. \quad (23)$$

Den Exponenten darf man natürlich nicht als konstant ansehen, da es hier nicht auf die prozentische Änderung über die Öffnung hinweg, sondern wegen der räumlichen Periodizität auf die Quotienten  $r/\lambda$  und  $r_0/\lambda$  ankommt.

Wie in Ziff. 5 gezeigt wurde, ist die beugende Öffnung bereits durch ihre Randkurve definiert, während sonst die Lage der Integrationsfläche  $\sum$  (der Inbegriff aller Elemente  $d\sigma$ ) willkürlich ist. In den optischen Instrumenten ist die beugende Öffnung fast stets von einer ebenen Kurve berandet. Dann verlegt man zweckmäßig  $\sum$  in diese Ebene. Ausnahmen sind in der Literatur, wie es scheint, nur behandelt worden von NAGAOKA<sup>1)</sup>, der die Beugungswirkung eines gradlinigen Spaltes auf einem Kreiszyylinder, also eine von einer Raumkurve begrenzte Beugungsöffnung behandelte. Es ergab sich übrigens nichts wesentlich anderes.

Ferner tritt ein besonderer Fall bei der Betrachtung von Bildpunkten außerhalb der optischen Achse, am Rand des Gesichtsfeldes auf. Dort kann es vorkommen, etwa bei einem aus mehreren Linsen bestehenden, sehr lang gebauten optischen System, daß das einen seitlich liegenden Bildpunkt erzeugende Strahlenbündel auf der einen Seite durch den Rand einer Linse (oder Blende), auf der anderen durch den Rand einer anderen Linse (oder Blende) begrenzt wird. Man nennt das „Vignettierung“, die bei modernen photographischen Objektiven mit großem Gesichtsfeld sogar die Regel ist. Dann ist die Integrationsfläche keine Ebene. Derartige Fälle sind bisher noch nicht näher untersucht worden. Doch dürften sie wenigstens prinzipiell durch eine ältere Untersuchung von QUET<sup>2)</sup> erledigt sein, der Beugungserscheinungen durch zwei Schirme, von denen der eine in den Schatten des anderen eingreift, behandelte. PRASAD<sup>3)</sup> beobachtete die Lichtbeugung an einer Mehrzahl von parallelen Kanten, von denen jede aus dem geometrischen Schatten der vorhergehenden ein wenig hervorragt.

Im allgemeinen genügt es aber jedenfalls, die Randkurven der Beugungsöffnung als eben anzunehmen.

Liegt die Lichtquelle im Unendlichen, so daß ebene Wellen auf die Beugungsöffnung auffallen, wie es z. B. im Fernrohr verwirklicht ist, so wird in Gleichung (23)  $\cos(nr_0) = -1$ . Sei ferner der Winkel, den die Beob-

<sup>1)</sup> H. NAGAOKA, Journ. Coll. Sc. Imp. Univ. Japan Bd. 4, S. 301–322. 1891.

<sup>2)</sup> QUET, Ann. chim. phys. Bd. 46, S. 385–415. 1856. Deutsch abgedruckt in ZS. f. Math. u. Phys. Bd. 2, S. 28–49. 1857; vgl. bes. Teil II.

<sup>3)</sup> CHADI PRASAD, Phys. Rev. Bd. 13, S. 27–33. 1919.

achtungsrichtung mit der auf der Beugungsöffnung errichteten Normale bildet, der sog. „Beugungswinkel“ mit  $\vartheta$  bezeichnet, so wird

$$\frac{\cos(nr) - \cos(nr_0)}{2} = \cos^2 \frac{\vartheta}{2},$$

und wir haben

$$u_P = \frac{i}{\lambda \cdot r \cdot r_0} \cdot \cos^2 \frac{\vartheta}{2} \int e^{-ik(r+r_0)} \cdot d\sigma. \quad (24)$$

Genau der gleiche Ausdruck ergibt sich, wenn die Lichtquelle im Endlichen liegt, aber die Beugungserscheinung im Unendlichen beobachtet wird, etwa mittels eines unmittelbar hinter der Beugungsöffnung aufgestellten Fernrohrs. Augenscheinlich kann dabei die Beugungsöffnung auch mit der Eintrittspupille des Fernrohrs selbst zusammenfallen.

Ist keiner der beiden Grenzfälle gegeben, so kann man doch, da sich die ganze Beugungserscheinung, soweit sie beachtenswerte Intensität hat, in der Nachbarschaft der direkt durch die Öffnung hindurchgehenden Strahlen abspielt, immerhin meist  $\cos(nr) = -\cos(nr_0) = \cos\delta$  setzen und erhält dann

$$u_P = \frac{i \cos\delta}{\lambda r r_0} \int e^{-ik(r+r_0)} \cdot d\sigma. \quad (25)$$

Wird  $\cos(nr_0) = +\cos(nr)$ , so verschwindet der ganze Ausdruck für  $u_P$ , d. h. nach rückwärts wird kein Licht gebeugt. Die Welle schreitet nur nach einer Richtung fort. In diesem Ergebnis liegt ein wesentlicher Vorzug, den die KIRCHHOFFSche Formulierung gegenüber der primitiven Anschaulichkeit der HUYGENSschen Elementarwellen aufweist. Früher vermochte man nicht einzusehen, warum die von einer Wellenfront ausgehenden Elementarwellen nicht nach beiden Seiten der Ausgangswelle neue Wellenfronten erzeugen.

Wir haben, von der allgemeinen KIRCHHOFFSchen Formulierung des HUYGENSschen Prinzips ausgehend, nunmehr schon so viele Vereinfachungen eingeführt, daß die Frage auftauchen könnte, ob man nicht mit einer direkten anschaulichen Benutzung der HUYGENSSchen Grundvorstellung der Elementarwellen ebenso weit gelangt. Bis auf einen konstanten Faktor ist das in der Tat der Fall.

Wir denken uns also (vgl. Abb. 4) zwischen einer punktförmigen Lichtquelle  $A$  und dem Bezugspunkt  $B$  einen hinreichend großen lichtundurchlässigen Schirm mit irgendeiner kleinen Öffnung. Nach den Grundanschauungen des HUYGENS-FRESNELSchen Prinzips muß man dann augenscheinlich die von allen Elementen der Öffnung ausgehenden Elementarwellen bis zum Bezugspunkt verfolgen und dort summieren. Herrscht in einem kleinen Element  $d\sigma$  dieser Öffnung die Amplitude  $A'$ , so wird der Beitrag, den dieses Element zu der Lichtwirkung in  $B$  beisteuert

$$du = \frac{A'}{r} e^{-i(kr + \delta_1)} \cdot d\sigma.$$

Für die Amplitude  $A'$  in  $d\sigma$  haben wir, wenn  $A_0$  die Amplitude im Abstand 1 von der Lichtquelle ist, augenscheinlich

$$A' = f \cdot \frac{A_0}{r_0} \cdot e^{-i(kr_0 + \delta_0)},$$

wobei der Faktor  $f$  darauf hinweisen soll, daß noch irgendwie der Neigung der Fahrstrahlen  $r$  und  $r_0$  gegen die Fläche der Beugungsöffnung Rechnung zu tragen ist. Wenn man nun noch die beiden Phasenkonstanten  $\delta_0$  und  $\delta_1$  zusammenfaßt und  $\delta_0 + \delta_1 = \delta$  setzt und über die ganze Öffnung integriert, so hat man

$$u = A_0 \int \frac{f}{r r_0} \cdot e^{-i[k(r+r_0) + \delta]} \cdot d\sigma.$$

Wenn die Dimensionen der beugenden Öffnung zwar groß gegen die Wellenlänge, aber klein gegen die Entfernungen von Lichtpunkt und Bezugspunkt angenommen werden können, so ändern sich die Winkel, die die beiden Fahrstrahlen mit der Ebene der Beugungsöffnung bilden, über die Öffnung hinweg so unmerklich wenig, daß der Ausdruck  $f$  als konstant anzusehen ist und demnach vor das Integral gezogen werden kann. Ebenso folgt aus der Größenfestsetzung für die Beugungsöffnung, daß man auch den Nenner vor das Integral ziehen kann. Wir fassen alle vor dem Integral stehenden Größen zu einer neuen allgemeinen Proportionalitätskonstante  $f_0$  zusammen, die wir auch, da uns ja Absolutwerte nicht interessieren, gleich Eins setzen könnten. Es bleibt

$$u = f_0 \int e^{-i[k(r_0 + r) + \delta]} \cdot d\sigma.$$

Die strenge KIRCHHOFFSche Formel liefert also über diese elementare Betrachtung hinaus nur noch an Stelle der unbekanntenen Größe  $f_0$  eine wohldefinierte Funktion

$$f_0 = \frac{i}{2\lambda r r_0} [\cos(nr_0) - \cos(nr)].$$

Das Auftreten der imaginären Einheit bedeutet dabei, daß gegenüber einem  $\cos$ -Glied der elementaren Theorie vielmehr der Sinus stehen muß, d. h. eine Phasenverschiebung um  $\pi/2$ . Die elementare FRESNELSche Theorie liefert nämlich gegenüber der KIRCHHOFFSchen Formel eine falsche Phase. Die Erfahrung bestätigt die KIRCHHOFFSche Formel.

**8. Reziprozitätssätze. Das BABINETsche Theorem.** Betrachtet man nochmals Gleichung (23), so sieht man, daß sie in  $r$  und  $r_0$  vollkommen symmetrisch ist. Vertauscht man also Lichtquelle und Bezugspunkt miteinander, wobei sich auch die Richtung der positiven Normalen umkehrt, so ergibt sich der wichtige, zuerst von ausgesprochene, Reziprozitätssatz: Die Helligkeit, die eine in  $A$  befindliche Lichtquelle in  $B$  hervorruft, findet sich in  $A$ , wenn der Ort der Lichtquelle nach  $B$  verlegt wird. Der Satz ist umfassender als der HELMHOLTZsche Umkehrsatz der geometrischen Optik, wo Entsprechendes nur für einander kollinear konjugierte Punkte gilt. Wird er auf optische Instrumente angewandt, so stellt er das genaue wellenoptische Analogon zu dem HELMHOLTZschen Satze dar.

Eine andere bemerkenswerte Reziprozität hat BABINET<sup>1)</sup> zuerst nur für FRAUNHOFERSche Beugungserscheinungen ausgesprochen. Von LOMMEL<sup>2)</sup> wurde sein Satz verallgemeinert und lautet nun: „Die Beugungserscheinungen einer Öffnung und die eines der Öffnung gleichen undurchsichtigen Schirmes stimmen überein.“ Man kann das BABINETsche Theorem folgendermaßen begründen: Wenn die Beugungsöffnung sehr groß ist, so wird überhaupt keine Beugungsfigur, sondern nur das geometrisch-optische Bild der Lichtquelle wahrzunehmen sein. Für diesen Fall sei der Lichtvektor in einem außerhalb des geometrischen Bildes liegenden Bezugspunkt  $u = u_1 \rightarrow 0$ . Sodann sei ein Teil dieser sehr großen Öffnung durch einen sehr viel kleineren Schirm abgeblendet. Jetzt sei im Bezugspunkte  $u = u_2$ . Drittens möge eine Beugung erfolgen an einer Öffnung, die nach Lage und Größe mit diesem Schirm übereinstimmt. Jetzt sei im Bezugspunkt  $u = u_3$ . Dann wird  $u_2 + u_3 = u_1$  sein. Und da laut Voraussetzung  $u_1 \rightarrow 0$  wird, folgt, daß in einiger Entfernung vom geometrisch-optischen Bild gilt

$$|u_2|^2 = |u_3|^2,$$

d. h. die Beugungsbilder einer Öffnung und eines gleichgestalteten Schirmes stimmen überein, außer in der Umgebung des Bildes der Lichtquelle.

<sup>1)</sup> A. BABINET, C. R. Bd. 4, S. 638—648. 1837.

<sup>2)</sup> E. v. LOMMEL, Grunerts Archiv Bd. 36, S. 385. 1861.

Der Versuch bestätigt diese Schlußfolgerung durchaus. Eine kleine runde Scheibe und eine kreisförmige Öffnung geben außer in der Achse überall dieselben (nicht etwa komplementäre) Beugungsfiguren. In der Achse besteht bekanntlich der Unterschied, daß hinter einem Schirm auf allen Punkten der Achse stets Licht vorhanden ist, hinter einer Öffnung aber abwechselnd Helligkeit und Dunkelheit, je nach der Entfernung des Bezugspunktes von der Öffnung. Diese Erscheinung gab Anlaß zu einer berühmten Kontroverse zwischen POISSON und FRESNEL. Aus der FRESNELSchen Zonenkonstruktion (vgl. ds. Handb. Bd. XX, S. 35) zog zuerst POISSON die Folgerung, daß danach ja hinter einem kreisrunden Schirm, den man zentrisch in die Verbindungslinie von Lichtquelle und Beobachtungspunkt gebracht hat, auf allen Punkten dieser Linie Helligkeit herrschen müsse, sogar bis dicht an den Schirm heran, wo doch augenscheinlich alles Licht abgescrimt sei. Diese Folgerung schien ihm so widersinnig, daß er damit die FRESNELSche Auffassung widerlegt zu haben glaubte. Als aber FRESNEL<sup>1)</sup> und später ARAGO<sup>2)</sup> und ABRIA<sup>3)</sup> daraufhin das Experiment wirklich ausführten, fand man überraschenderweise, daß tatsächlich auch diese Folgerung richtig ist<sup>4)</sup>.

Das BABINETSche Prinzip bleibt nach P. EPSTEIN<sup>5)</sup> auch in der nach der Methode der krummlinigen Koordinaten entwickelten strengen vektoriiellen Beugungstheorie erhalten, nur mit einer kleinen Modifikation, die dadurch bedingt ist, daß hier ja die Polarisationsverhältnisse zu berücksichtigen sind. Danach stimmt die Beugungsfigur etwa an einem Draht für die parallel zur Achse schwingende Komponente überein mit der an einem gleichgroßen Spalt für die senkrecht schwingende Komponente und umgekehrt. W. v. IGNATOWSKY<sup>6)</sup> bestreitet die Allgemeingültigkeit dieser Beziehung. Doch scheint FISCHER<sup>7)</sup> neuerdings dies elektromagnetische Analogon zum BABINETSchen Prinzip wenigstens für ebene Gitter allgemein bewiesen zu haben.

Das BABINETSche Prinzip kann in der Theorie der optischen Instrumente mit Vorteil verwendet werden für die Betrachtung mancher Anwendungen der astronomischen Fernrohre, bei denen Teile der Objektivöffnung abgedeckt werden, sowie ferner in der mikroskopischen Abbildung, dort, wo es sich um die Beugungsfigur handelt, die von undurchsichtigen oder halbdurchlässigen kleinen Partikeln erzeugt wird.

**9. FRESNELSche und FRAUNHOFERSche Beugungserscheinungen.** Der in Ziff. 7 erhaltene Ausdruck (23) für das allgemeine Beugungsproblem bildet nun den Ausgangspunkt für jede wellenoptische Behandlung einer optischen Abbildung. Stets kann man das abbildende System als Beugungsöffnung in einer undurchsichtigen Fläche auffassen, weil ja zu dem Bildpunkt nur solches Licht gelangt oder gelangen sollte, das durch die Öffnung hindurchgegangen ist.

Bedenken könnte erregen, daß über die Größe der Beugungsöffnung früher festgesetzt wurde, daß sie zwar groß gegen die Wellenlänge, aber klein gegen die

<sup>1)</sup> A. FRESNEL, Mémoire sur la diffraction de la lumière, Preisschrift 1818, Nachtrag Note I; Oeuvres complètes Bd. 1, S. 365–372.

<sup>2)</sup> ARAGO, Mémoire sur la diffraction, S. 460. Deutsch in Pogg. Ann. Bd. 30, S. 235. 1833.

<sup>3)</sup> Mc. ABRIA, Journ. Math. de Liouville Bd. 4, S. 248. 1838.

<sup>4)</sup> Übrigens hatte schon DESLISLE (Mém. de l'anc. Acad. des scienc. 1715, S. 166) das Vorhandensein eines hellen Fleckes in der Mitte des Schattens eines kleinen, kreisrunden Schirmes bemerkt. Doch war sein Versuch zu Poissons Zeiten schon wieder in Vergessenheit geraten.

<sup>5)</sup> P. EPSTEIN, Enzykl. d. math. Wissensch. Bd. V, Art. 24, S. 510–511. Leipzig: B. G. Teubner 1915.

<sup>6)</sup> W. v. IGNATOWSKY, Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 622 (Anmerkung). 1925.

<sup>7)</sup> W. FISCHER, Math. Ann. Bd. 101. 1929.

auftretenden Entfernungen  $r_0$  und  $r$  sein soll. Denn die letztere Bedingung ist beim Mikroskop auf der Seite der Lichtquelle bzw. des Objektes und bei den modernen lichtstarken Photoobjektiven auf der Bildseite nicht erfüllt. In der Tat erfordern diese Fälle besondere Überlegungen, die in Ziff. 22 angestellt werden. Zunächst soll aber an der

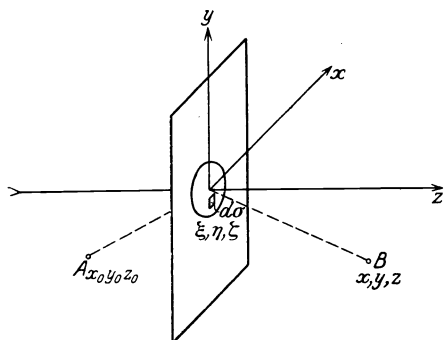


Abb. 4. Das allgemeine Beugungsproblem.

Annahme festgehalten werden, daß die Strecken  $r_0$  und  $r$  groß gegen die Beugungsöffnung vom Durchmesser  $d$  sind, daß also die Aperturwinkel  $d/r_0$  und  $d/r$  kleine Größen sind. Dann kann man für  $r_0$  und  $r$  Reihenentwicklungen benutzen. Die Ebene der beugenden Öffnung sei als  $xy$ -Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems gewählt (vgl. Abb. 4). Die positive Richtung der  $z$ -Achse sei nach der Seite des Beugungspunktes bzw. Bildpunktes hin gerichtet. Das Element  $d\sigma$  in der Beugungsöffnung habe die

$$r_0^2 = (x_0 - \xi)^2 + (y_0 - \eta)^2 + z_0^2,$$

$$r^2 = (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + z^2.$$

Koordinaten  $\xi, \eta, \zeta$ , der Lichtpunkt  $x_0 y_0 z_0$ , der Beugungspunkt  $x y z$ . Dann wird zunächst

$$R_0^2 = x_0^2 + y_0^2 + z_0^2,$$

$$R^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Dann hat man

$$r_0^2 = R_0^2 - 2(\xi x_0 - \eta y_0) + \xi^2 + \eta^2,$$

$$r^2 = R^2 - 2(\xi x - \eta y) + \xi^2 + \eta^2.$$

Und wenn man noch zur Abkürzung

$$\alpha_0 = \frac{-x_0}{R_0}, \quad \beta_0 = \frac{-y_0}{R_0}, \quad \alpha = \frac{x}{R}, \quad \beta = \frac{y}{R}$$

setzt, wobei also die  $\alpha_0, \beta_0, \alpha, \beta$  Maßzahlen für die objektseitigen und bildseitigen Gesichtsfeldwinkel sind

$$r_0 = R_0 \sqrt{1 + \frac{2(\alpha_0 \xi + \beta_0 \eta)}{R_0} + \frac{\xi^2 + \eta^2}{R_0^2}},$$

$$r = R \sqrt{1 - \frac{2(\alpha \xi + \beta \eta)}{R} + \frac{\xi^2 + \eta^2}{R^2}}.$$

Nach Entwicklung der Wurzeln kommt dann

$$r_0 + r = R_0 + R + f(\xi \eta),$$

wobei

$$f(\xi \eta) = \xi(\alpha - \alpha_0) + \eta(\beta - \beta_0) + \frac{\xi^2 + \eta^2}{2} \left( \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) - \frac{(\xi^2 + \eta^2)^2}{8} \left( \frac{1}{R_0^3} + \frac{1}{R^3} \right) + \dots$$

$$- \frac{1}{2} \left[ \frac{(\alpha_0 \xi + \beta_0 \eta)^2}{R_0} + \frac{(\alpha \xi + \beta \eta)^2}{R} \right] + \frac{1}{2} \left[ \frac{(\alpha_0 \xi + \beta_0 \eta)^3}{R_0^3} - \frac{(\alpha \xi + \beta \eta)^3}{R^3} \right]. \quad (26)$$



Nummehr wird Gleichung (25), wenn man den konstanten Teil von  $r_0 + r$  vor das Integralzeichen zieht

$$u_P = \frac{i \cos \delta}{\lambda r_0 r} \cdot e^{-ik(R_0 + R)} \int e^{-ikf(\xi\eta)} \cdot d\sigma. \quad (27)$$

Die mathematische Behandlung dieses allgemeinen Beugungsintegrals gestaltet sich verschieden, je nach der Größe der Entfernungen  $R_0$  und  $R$  der Lichtquelle und des Bezugspunktes von der Beugungsöffnung. Sind diese nämlich so groß, daß man die quadratischen und höheren Glieder in  $f(\xi\eta)$  fortlassen kann und unter dem Integralzeichen im Exponenten nur eine lineare Funktion verbleibt, so ist die analytische Behandlung ganz wesentlich vereinfacht. Man spricht dann von **FRAUNHOFERSchen** Beugungserscheinungen. In allen anderen Fällen spricht man von **FRESNELSchen** Beugungserscheinungen. Bei ihnen kann man die linearen Glieder von  $f(\xi\eta)$  zum Wegfall bringen, indem man den Koordinatenanfangspunkt in den Punkt der Beugungsebene verlegt, in dem die gerade Verbindungslinie von der Lichtquelle zum Bezugspunkt die Ebene trifft. Ferner wird die Projektion dieser Verbindungslinie auf die Beugungsebene zur  $x$ -Achse gewählt. Dann ist  $\alpha_0 = -\alpha$  und  $\beta_0 = -\beta$ , so daß die linearen Glieder verschwinden.

**10. Übersicht über die Art der in optischen Instrumenten auftretenden Beugungserscheinungen.** Das Licht in optischen Instrumenten ist niemals streng monochromatisch, auch kommt es nur in astronomischen Fernrohren bei der Beobachtung von Fixsternen und kleinen Planetoiden von einer punktförmigen Lichtquelle her. Während die mangelnde Monochromasie nach den Ausführungen von Ziff. 2 keine besonderen Bedenken erregen kann, bedarf die andere Tatsache, daß man nämlich stets endlich ausgedehnte Lichtquellen bzw. Objekte hat, um so mehr der ernstesten Überlegung. Besteht zwischen der Strahlung der einzelnen Punkte (1, 2, 3 . . .) des Objektes irgendein Phasenzusammenhang, ist sie also „kohärent“, so sind wegen des linearen Charakters der Grundgleichungen der Lichtbewegung die Größen  $u_1, u_2, u_3 \dots$  die sich nach der **KIRCHHOFFSchen** Formel für verschiedene Lichtquellen an ein und derselben Beobachtungsstelle ergeben, einfach zu addieren. Die Intensität ist dann  $J_{\text{coh}} = [u_1 + u_2 + u_3 + \dots]^2$ . Strahlen aber die einzelnen Punkte inkohärent, so sind die einzelnen  $u_1, u_2, u_3$  zwar genau so wie im anderen Falle zu berechnen, die Intensität ist aber durch  $J_{\text{incoh}} = u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots$  gegeben. Einige allgemeine Ausführungen hierüber finden sich in dem Artikel von **JENTZSCH** (ds. Handb. Bd. XVIII, Kap. 1, Ziff. 170, S. 268–272). Spezielle Fälle werden für das Fernrohr in diesem vorliegenden Artikel in Abschnitt G und für das Mikroskop in Abschnitt K behandelt.

Da aber die Beugungserscheinung für die einzelnen Punkte unter allen Umständen zuerst zu berechnen ist, und nur die Art der Summierung verschieden ist, soll zunächst immer eine punktförmige Lichtquelle vorausgesetzt werden.

Welcher von beiden Fällen von Beugung, ob **FRAUNHOFERSche** oder **FRESNELSche**, in einem optischen Instrument jeweils in Betracht kommt, hängt ganz von der Verwendungsart ab.

Hinter jeder beugenden Öffnung sind natürlich an und für sich alle möglichen Beugungsinterferenzen vorhanden. Es kommt aber nur darauf an, welche davon in der Bildebene auftreten.

**FRAUNHOFERSche** Beugung wird immer dann vorliegen, wenn  $R_0 = R = \infty$  ist. Dann liegt die Lichtquelle in unendlicher Ferne, die einfallende Welle ist eben und die Beobachtung könnte dort stattfinden, wo die von der beugenden Öffnung nach irgendeiner Richtung unter sich parallel ausgehenden Elementar-

strahlen zur Interferenz kommen. Letzteres wird verwirklicht, wenn hinter die beugende Öffnung ein optisches System gebracht und die Beobachtung in dessen Brennebene angestellt wird<sup>1)</sup>. Das optische System muß dabei natürlich „fehlerfrei“ sein, d. h. durch dasselbe dürfen keine neuen Gangunterschiede in die Strahlenbündel hineingebracht werden. Beobachtet man also die Beugungsfigur eines Sternes oder einer fernen irdischen Lichtquelle mit einem Fernrohr, so hat man in der Brennebene die FRAUNHOFERSche Beugungsfigur. Im Laboratorium wird die Verlagerung der Lichtquelle ins Unendliche dadurch bewirkt, daß sie in den Brennpunkt eines weiteren optischen Systems gebracht wird, das nun seinerseits ebene Wellen, d. h. parallele Strahlen durch die Beugungsöffnung schickt. Die bequemste Versuchsanordnung wäre also etwa ein Spektrometer, dessen Kollineator und Fernrohr beide auf unendliche Entfernung eingestellt sind und den Beugungsschirm zwischen sich enthalten.

Natürlich kann man auch Kollineator- und Fernrohrobjektiv zusammen als ein optisches System (vgl. Abb. 5) auffassen. Daraus folgt allgemein, daß man FRAUNHOFERSche Beugungserscheinungen bei jedem optischen System zu erwarten hat, wenn man in der zur Lichtquelle als Objekt konjugierten Bildebene beobachtet. Allerdings ist dann

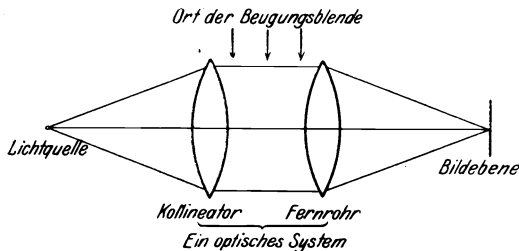


Abb. 5. Realisierung der FRAUNHOFERSchen Beugung.

der Beugungsschirm weder in der Eintritts- noch in der Austrittspupille aufzustellen, sondern dort, wo innerhalb des Systems der Strahlenverlauf achsenparallel geworden ist. Oft ist eine solche Stelle wirklich vorhanden. Meist ist sie dann auch zugänglich.

Für die mikroskopische Abbildung folgt daraus der bemerkenswerte Satz, daß auch

sie als FRAUNHOFERSche Beugungserscheinung aufzufassen ist, wenn das Objekt als Lichtquelle betrachtet werden kann. Letzteres ist insbesondere bei jeder Art von Dunkelfeldbeleuchtung sowie bei der Ultramikroskopie der Fall. Die für die Beugung maßgebende Öffnung liegt dann dort, wo nach der bekannten ABBESchen schematischen Zerlegung „Mikroskop = Lupe + Fernrohr“ der Lupenteil und das ideelle Fernrohr zusammenstoßen. Es muß noch hervorgehoben werden, daß zur Erfüllung der Bedingung  $R_0 = R = \infty$  letzten Endes ein optisches System überhaupt nicht erforderlich ist. Man muß nur auf einem Auffangschirm beobachten, der hinreichend weit von der beugenden Öffnung entfernt ist. Bei Beobachtung mit Röntgenstrahlen ist das die Regel.

Die Entfernung des Bezugspunktes von der Beugungsöffnung ist hinreichend groß, wenn der Wegunterschied zwischen einem vom Rand der Öffnung zu einem Punkte des Auffangschirmes gehenden Strahl und dem vom Mittelpunkt der Öffnung zu demselben Punkte des Auffangschirmes gehenden Strahl höchstens gleich  $\lambda/4$  ist (vgl. Ziff. 31). Bezeichnet also  $p$  (Pupille) den Halbmesser der Öffnung, so muß verlangt werden, daß  $R > \frac{2p^2}{\lambda}$  ist. Im sichtbaren Licht ergibt sich für  $2p = 1$  mm als geringster Abstand des Auffangschirmes von der Öffnung  $R = \text{ca. } 1$  m. Entsprechend findet man für die Beobachtung mit freiem Auge

<sup>1)</sup> Dies ist die zuerst (schon vor FRESNEL) von FRAUNHOFER angewandte Beobachtungsmethode. Denkschr. d. Münch. Akad. d. Wiss. Bd. 8. 1821/22; Gesammelte Schriften, herausgegeben von E. v. LOMMEL, S. 51. München 1888. Auch Ostwalds Klassiker Nr. 150.

( $2\phi = 4-5$  mm), daß eine punktförmige Lichtquelle im Abstände  $R_0 = 16$  m bzw. 25 m als „unendlich weit entfernt“ betrachtet werden kann.

Häufig findet man in optischen Werken behauptet, daß FRAUNHOFERSche Beugung immer auch dann auftritt, wenn  $\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} = 0$  wird, also für  $R_0 = -R$ . Man sieht aber leicht, daß dann in  $f(\xi, \eta)$  zwar alle Glieder mit  $(\xi^2 + \eta^2)^n$  verschwinden, aber andere höhere Glieder noch übrigbleiben. Es wird, wenn wir die Entwicklung bis zur 3. Potenz treiben, für diesen Fall:

$$f(\xi\eta) = \xi(\alpha - \alpha_0) + \eta(\beta - \beta_0) + \frac{(\alpha_0\xi + \beta_0\eta)^2}{2R} \left(1 - \frac{\alpha_0\xi + \beta_0\eta}{R}\right) + \frac{(\alpha\xi + \beta\eta)^2}{2R} \left(1 - \frac{\alpha\xi + \beta\eta}{R}\right),$$

so daß bei kleineren und mittleren Werten von  $R_0$  und  $R$  bzw. sehr großen Gesichtsfeldwinkeln, d. h. wenn man sehr weit seitlich von geometrisch-optischen Bildpunkten beobachtet, sich  $f(\xi, \eta)$  keineswegs auf die linearen Glieder beschränkt. Ist aber die beugende Öffnung sehr klein bzw. sind  $R_0$  und  $R$  nicht nur entgegengesetzt gleich, sondern auch beide groß, oder endlich kommt es nur auf ganz geringe Gesichtsfeldwinkel an, so genügt in der Tat bereits die Bedingung  $\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} = 0$ , um FRAUNHOFERSche Beugung zu erhalten. Auch hier hat man zu beachten, daß es nicht auf die relative Größe der höheren Glieder gegenüber dem linearen Glied ankommt, sondern auf ihre absolute Größe bzw. ihre Größe gegenüber der Wellenlänge. Man hat dann zunächst formal zwei Fälle zu unterscheiden:

1.  $R_0 = -R$ ;  $R_0 < 0$ . Dann wendet die auf den Beugungsschirm einfallende Kugelwelle ihre konvexe Seite nach der Fortpflanzungsrichtung. Die zur Interferenz kommenden Elementarstrahlenbündel gehen von der beugenden Öffnung so aus, als kämen sie von dem Punkt einer Ebene, die durch die Lichtquelle selbst als Mittelpunkt der Kugelwelle gelegt ist. Dieser Fall tritt z. B. dann ein, wenn man die beugende Öffnung vor das auf den Lichtpunkt akkommodierte Auge hält. Eine objektive Verwirklichung wäre es, wenn man mit einem optischen System ein Bild der Lichtquelle entwirft, in der Bildebene beobachtet und den Beugungsschirm zwischen Lichtquelle und System aufstellt.

2.  $R_0 = -R$  und  $R_0 > 0$ . Die einfallende Kugelwelle ist nach der Fortpflanzungsrichtung hin konkav, der Auffangsschirm geht durch ihren Mittelpunkt.

Dieser Fall wird genau wie in Fall 1 verwirklicht, nur daß der Beugungsschirm jetzt zwischen optischem System und Auffangsschirm steht.

Wie man sieht, ist es also unter diesen Umständen, wenn nur die Winkelgrößen  $\alpha_0, \beta_0, \alpha, \beta$  hinreichend klein sind, nicht erforderlich, den Beugungsschirm an einen bestimmten Ort des Strahlengangs zu stellen, sondern als Beugungsschirm wird dann einfach die maßgebende Aperturbende für die Abbildung der Lichtquelle wirken. Damit findet dann auch der Fall seine Erledigung, daß innerhalb des abbildenden Systems eine Stelle telezentrischen Strahlenganges garnicht wirklich vorhanden ist, was bei der Unstetigkeit der Strahlneigungen leicht vorkommt. Falls es nur auf die Bedingung  $R_0 = R = \infty$  ankäme, könnte das Bedenken erregen.

Sämtliche betrachteten Verwirklichungen der FRAUNHOFERSchen Beugung haben miteinander gemeinsam, daß bei ihnen die Erscheinung in der zur Lichtquelle konjugierten Bildebene betrachtet wird. Man könnte also auch sagen, daß jede Beugungsfigur, die sich bei scharfer Einstellung zeigt, eine FRAUNHOFERSche ist, d. h. daß bei Auswertung der Beugungsintegrale die linearen Glieder genügen,

daß aber FRESNELSche Beugung stattfindet bzw. die quadratischen und höheren Glieder zu berücksichtigen sind, wenn man nicht auf die Bildebene einstellt.

Sowie man also, etwa in einem astronomischen Fernrohr, das Okular aus der günstigsten Einstellebene verschiebt, tritt ein prinzipiell anderer Fall ein. Wie JENTZSCH<sup>1)</sup> gezeigt hat, ist die zulässige Verschiebung der Einstellebene bei jedem optischen System gegeben durch

$$\xi = \pm \frac{\lambda}{4(1 - \cos u)},$$

wo  $u$  den bildseitigen Aperturwinkel des Systems bedeutet. Dann berechnet sich für ein Öffnungsverhältnis 1:12 (Fernrohr) und eine Wellenlänge von  $0,5 \mu$  unabhängig von dem absoluten Ausführungsmaßstab des Systems und seiner besonderen Bauart  $\xi = \pm 0,13 \text{ mm}$  und bei einem Öffnungsverhältnis 1:3,5 (lichtstarke photographische Objektive) für die gleiche Wellenlänge  $\xi = \pm 0,013 \text{ mm}$ . Im allgemeinen wird es kaum möglich sein bei subjektiver Beobachtung die Einstellung mit solcher Genauigkeit vorzunehmen, so daß also bei Fernrohren und noch weniger bei photographischen Objektiven nur äußerst selten die FRAUNHOFERSche Beugungserscheinung rein beobachtet wird. Bei Mikroskopen (falls das Objekt als Lichtpunkt betrachtet werden kann) liegen die Verhältnisse günstiger, da die bildseitige Apertur hier noch wesentlich kleiner ist. Bei ihnen müßte das Okular auf etwa  $\pm 1-2 \text{ mm}$  genau eingestellt werden, was leicht möglich ist.

Man könnte also sehr wohl FRAUNHOFERSche Beugungserscheinungen als akkommodierte (soll heißen „scharf eingestellte“) Beugungserscheinungen und die FRESNELSchen als nichtakkommodierte Beugungserscheinungen bezeichnen. Die einen gehen stetig in die anderen über.

Anders ausgedrückt: die Wirkungen einer seitlich begrenzten, konkaven Kugelwelle auf die Punkte einer durch den Mittelpunkt der Kugel senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Welle gelegten Ebene heißen FRAUNHOFERSche Beugung, die Wirkungen derselben Welle in allen anderen Punkten heißen FRESNELSche Beugung. Letztere ist also das Umfassendere. Die FRAUNHOFERSche Beugung ist ein Spezialfall der FRESNELSchen.

FRESNELSche Beugung liegt ferner, abgesehen von einer unscharfen Einstellung, dann vor, wenn  $R_0$  und  $R$  oder eines von beiden verhältnismäßig klein sind. Die FRESNELSchen Beugungsstreifen treten daher meist so nahe an der beugenden Öffnung auf, und liegen dann so eng beieinander, daß man zu ihrer Beobachtung schon seit FRESNELS Vorbild eine Lupe anwendet.

Dieser Fall ist in der Mikroskopie stets dann gegeben, wenn man nicht gerade einen Selbstleuchter beobachtet, sondern das Objekt von einer anderen Lichtquelle her, auf die nicht eingestellt ist, beleuchtet wird. Bekanntlich ist dies die überwiegend übliche Beobachtungsmethode in der Mikroskopie. Da die sog. „Tiefenschärfe“ der Mikroskope besonders bei stärkerer Vergrößerung sehr gering ist, jedenfalls weit kleiner als die übliche, ja sogar die mögliche Dicke der Präparate, befinden sich meist wesentliche Teile des Präparates außerhalb der Einstellebene. Diese Präparatteile wirken nun beugend auf das beleuchtende Lichtbündel und erzeugen FRESNELSche Interferenzen, die oft gerade in der zur Netzhaut bzw. zur Mattscheibenebene konjugierten Ebene des Objektraumes liegen, so daß das Mikroskop als Ganzes wie die FRESNELSche Lupe wirkt. Gewissermaßen unfreiwillig beobachtet man also häufig bei irgendeiner mikroskopischen Untersuchung gleichzeitig FRESNELSche Beugungserscheinungen an nicht scharf eingestellten Objektteilen, was natürlich störend und verwirrend wirkt und schon oft zu merkwürdigen Irrtümern Anlaß gegeben hat.

<sup>1)</sup> F. JENTZSCH, ds. Handb. Bd. XVIII, S. 280–281. 1927.

Es ist deshalb zu verstehen, wenn frühere Autoren gelegentlich die FRAUNHOFERSchen Beugungserscheinungen als „teleskopische“, die FRESNELSchen als „mikroskopische“ Beugung bezeichnet haben.

Endlich muß wohl noch auch an dieser Stelle erwähnt werden, daß durch das Okular und das Auge des Beobachters keine weitere Veränderung der Beugungserscheinung hervorgerufen wird. Alles was in der Brennebene bzw. Bildebene des Objektivs auftritt, wird durch das Okular und die optisch wirksamen Flächen des Auges auf die Netzhaut projiziert.

Beide zusammen müssen als „fehlerfreies“ System aufgefaßt werden. Näheres darüber findet man in Ziff. 57, wo die Beugungstheorie der Lupe behandelt wird.

**11. Die Helligkeit von Beugungsbildern.** Als photometrische Grundgröße im eigentlichen Sinne muß man den Lichtstrom  $\Phi$  ansehen, d. h. die Energie, die von einer Lichtquelle aus durch einen bestimmten Querschnitt in einer bestimmten Zeit hindurchfließt. Hat man eine sehr kleine, punktförmige Lichtquelle, die in den Raumwinkel  $d\omega$  den Lichtstrom  $d\Phi$  entsendet, so ist ihre Lichtstärke definiert durch die Gleichung

$$J = \frac{d\Phi}{d\omega}.$$

Diese Lichtstärke braucht nicht von der Richtung unabhängig zu sein, vielmehr wird sie das bei irdischen Lichtquellen in Wirklichkeit niemals sein. Insbesondere ist bei flächenhafter Lichtquelle  $J$  auch dann nicht konstant, wenn die Lichtquelle aus lauter Punkten aufgebaut ist, für die einzeln  $J$  unabhängig von der Richtung ist.

Da aber die Änderung der Lichtstärke mit dem Winkel meist verhältnismäßig langsam erfolgt, kann man trotzdem für optische Instrumente, die wie Auge, Fernrohr, photographisches Objektiv usw. nur einen ziemlich kleinen Winkelbereich aufnehmen, im allgemeinen  $J$  als konstant, d. h. unabhängig von der Richtung ansehen (abgesehen von gewissen Funkelerscheinungen). Bei Instrumenten, die wie das Mikroskop von dem beobachteten, als Lichtquelle dienenden, Objekt einen großen Winkelbereich aufnehmen, muß man aber diese Winkelabhängigkeit berücksichtigen.

Trägt man auf alle von einem Punkt ausgehenden Richtungsstrahlen die Lichtstärke für die jeweilige Richtung in relativem Maß auf, so entsteht das sog. „Strahlungsdiagramm“. Bei beleuchteten kleinen Partikeln ist es im allgemeinen sehr unregelmäßig geformt und hängt unter anderem stark von den optischen Konstanten des Partikels und der Wellenlänge, mit der beleuchtet wird, ab. Die von einem solchen Partikel ausgehende Welle hat natürlich im allgemeinen Kugelform, ist aber nicht gleichmäßig mit Energie belegt.

Für die mikroskopische Abbildung ist also zu beachten, daß die von dem Objektpunkte etwa auf den Rand des Objektivs fallende Strahlung eine andere Intensität haben kann, als die auf die Mitte auftreffende.

Weiter kann der Fall eintreten, daß, abgesehen von einer primären ungleichmäßigen Energiebelegung der von einem Objektpunkt ausgehenden Kugelwelle, noch eine sekundäre Ungleichmäßigkeit dadurch hervorgerufen wird, daß die einzelnen Teile der Welle auf ihrem Weg durch das optische System verschiedene Reflexions- und Absorptionsverluste erleiden. Dann ist unter Umständen zwar die Beleuchtungsstärke auf der Beugungsöffnung konstant, die austretende konkave Welle aber dennoch ungleichmäßig mit Energie belegt. Besonders bemerkenswert ist dabei der Fall eines Prismenspektralapparates, bei dem die durch die Basis des Prismas laufenden Strahlen oft bis zur Wirkungslosigkeit geschwächt sind. Aber auch bei gewöhnlichen Fernrohr- und Mikroskopobjektiven

sind die absorbierenden Flintglaslinsen am Rande meist wesentlich dicker als in der Mitte, auch sind die Reflexionsverluste wenigstens bei zentriertem System am Rande im allgemeinen wegen der größeren Einfallswinkel höher als in der Mitte, so daß fast stets die Energiebelegung am Rande schwächer als in der Mitte ist.

Die Beugungserscheinungen werden durch derartige Ungleichmäßigkeiten sehr erheblich beeinflußt. Deshalb wurde ihre Besprechung in diesem Artikel nach diesem, gegenüber anderen Bearbeitungen des Gebiets neuen, Gesichtspunkte getrennt.

In Abschnitt C werden zunächst nur Wellen mit gleichmäßiger Energiebelegung behandelt. Der Einfluß einer ungleichmäßigen Energiebelegung wird im Abschnitt E untersucht.

In dieser Ziffer soll diese sekundäre Ungleichmäßigkeit gar nicht beachtet und die Lichtquelle als punktförmig angesehen werden mit einer nach allen Richtungen gleichen Intensität, d. h. die zugrunde gelegte Kugelwelle sei „homogen“.

Fällt der von ihr ausgehende Lichtstrom auf eine Fläche, so wird sie beleuchtet. Die Stärke der Beleuchtung  $E$  wird definiert durch die Gleichung

$$E = \frac{d\Phi}{dF}.$$

Rein geometrisch ist nun das Element des Raumwinkels  $d\omega = \frac{dF}{r^2}$ , so daß für die Beleuchtungsstärke auch geschrieben werden kann

$$E = \frac{J}{r^2},$$

d. h. das bekannte Entfernungsgesetz.

Bisweilen, besonders in älteren Arbeiten wird statt des Wortes „Beleuchtungsstärke“ vielmehr das Wort „Lichtstärke“ gebraucht. Wenn auch beide Größen einander proportional sind, so ist eine solche Vermengung doch unpraktisch, weil das Wort „Lichtstärke“ auch als Eigenschaft der Lichtquelle selbst gebraucht wird und hierfür vorbehalten bleiben sollte. Man erhält annähernd den richtigen Sinn, wenn man in jenen Arbeiten zu dem Worte „Lichtstärke“ jedesmal ergänzt „an dieser Stelle“, „an diesem Orte“. Richtig definiert ist nur das Wort bzw. der Begriff „Beleuchtungsstärke“. In diesem Artikel wird bisweilen seiner Kürze wegen das Wort „Helligkeit“ als gleichbedeutend mit Beleuchtungsstärke gebraucht, weil in der Tat der Reiz, den wir als Helligkeit empfinden, immer proportional zur Beleuchtungsstärke ist. Das Wort Intensität, das seines internationalen Charakters wegen auch im Deutschen oft gebraucht wird, deckt meistens denselben Begriff wie Beleuchtungsstärke bzw. Helligkeit.

Liegt das Flächenelement  $dF$  nicht senkrecht zur Strahlrichtung, sondern um einen Winkel  $i$  dagegen geneigt, so gilt die angegebene Beleuchtungsstärke nur für seine Projektion auf die zum Strahl senkrechte Ebene. Auf dem Flächenelement selbst wird dann die Beleuchtung

$$E = \frac{J \cdot \cos i}{r^2}$$

hervorgehoben. Liegt also die Lichtquelle nicht auf der durch die Mitte einer Beugungsöffnung senkrecht zu ihrer Ebene gelegten Geraden, so wird die von ihr hervorgebrachte Beleuchtungsstärke an den beiden Seiten der Öffnung verschieden sein, falls der Abstand  $r$  klein ist. Doch kommt das nur bei FRESNELscher Beugung in Betracht. Liegt die Lichtquelle sehr weit ab, wie es bei der FRAUNHOFERSchen Beugung vorausgesetzt ist, so wird sich der Winkel  $i$  über die Beugungsöffnung hinweg nicht ändern und die Beleuchtungsstärke ist auf der Beugungsöffnung konstant.

Zur Beurteilung der Beugungswirkung einer bestimmten optischen Anordnung ist es nicht erforderlich, die Größe der Beleuchtungsstärke absolut oder in irgendwelchen technischen Einheiten zu kennen, vielmehr genügt es stets, ihren Wert auf der Beugungsöffnung selbst als Einheit zu nehmen. Wir setzen also

$$E_0 = \frac{1}{r^2}$$

und beziehen alle Helligkeitswerte auf  $E_0$ .

Trotzdem mag es interessant sein, die Beleuchtungsstärke und damit auch die Amplitude der Lichtschwingung, deren Quadrat ja der Helligkeit proportional ist, wenigstens einmal auf absolute Einheiten zurückzuführen. Leicht ist es natürlich, eine bestimmte Strahlung in Energiemaß auszudrücken, z. B. als cal. bzw. Erg pro qcm und sec oder als Watt pro qcm. Bekanntlich strahlt die Sonne der Erde eine Energie von 2,1 cal. pro qcm und Minute zu, so daß ein qcm pro sec  $1,47 \cdot 10^6$  Erg erhält.

Man kann aber auch direkt die elektrische Feldstärke erhalten, die einer bestimmten Beleuchtungsstärke entspricht, wenn man die Beziehung  $u = \frac{E^2}{8\pi}$  benutzt, wobei  $u$  die Energiedichte und  $E$  den Mittelwert der Feldstärke bedeuten. Wird der Energiestrom  $S$  der Strahlung in einem Medium vom Brechungsindex  $n$  gemessen, so ist die Energiedichte  $S \cdot n/c$ , also die elektrische Feldstärke der Strahlung

$$E^2 = \frac{8\pi}{c} \cdot n S = 8,38 \cdot 10^{-10} n S.$$

Mit den obigen Zahlen für die Solarkonstante findet man dann

$$E = 3,504 \cdot 10^{-2} \text{ elektrost. Einheiten} = 10,5 \text{ Volt/cm,}$$

also ein hohes Vielfaches der in der drahtlosen Telegraphie ankommenden Feldstärken. Die Feldstärke der magnetischen Schwingung würde etwa 19% der Horizontalintensität des Erdmagnetismus bei Berlin sein.

Der durch die gesamte Beugungsöffnung  $F$  hindurchtretende Lichtstrom  $\Phi_0 = E_0 F$  muß sich nach dem Energiegesetz in dem gesamten Beugungsbild wiederfinden. Seine Dichte ist aber sehr ungleichmäßig. Meist begnügt man sich zwar damit, die relative Helligkeitsverteilung innerhalb des Beugungsbildes zu untersuchen, wobei man dann die Helligkeit der Mitte als Einheit wählt, doch erscheint es nicht unwichtig, zunächst einmal die Helligkeit in der Mitte der Beugungsfigur auf die in der Ebene der Beugungsöffnung herrschende Beleuchtungsstärke zurückzuführen, zumal sich dabei eine sehr wesentliche Abweichung von den Resultaten der geometrischen Optik ergeben wird.

Nimmt man zur Vereinfachung an, daß der Lichtpunkt und also auch sein geometrisch optisches Bild, d. h. das Zentrum der Beugungserscheinung auf der Achse des optischen Systems liegen, so verschwindet in Gleichung (27) der Beugungswinkel  $\delta$ . Außerdem fallen in  $f(\xi\eta)$  die Größen  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  fort, die die seitliche Lage der Lichtquelle messen und statt  $r_0$  hat man jetzt  $R_0$  zu schreiben. Für die Lichtbewegung im Bezugspunkte, der als in der Bildebene liegend angenommen werden soll, so daß in  $f(\xi\eta)$  nur die linearen Glieder in Betracht kommen, ergibt sich dann nach Gleichung (27)

$$u_P = \frac{i}{\lambda R_0 \cdot r} e^{-ik(R_0+R)} \int e^{-ik(\xi\alpha+\eta\beta)} \cdot d\sigma. \quad (28)$$

Liegt der Bezugspunkt ebenfalls auf der Achse, so wird für ihn  $\alpha = \beta = 0$  und statt  $r$  ist nunmehr  $R$  zu schreiben. Das Integral wird also  $\int e^0 \cdot d\sigma = F$ , wenn mit  $F$  die Größe der beugenden Öffnung, hier also die Öffnungsblende des Systems,

bezeichnet wird. Die Helligkeit wird in diesem Falle also unabhängig von der speziellen Form der Öffnung. Nach Ziff. 2, Satz 6 ist die Beleuchtungsstärke gleich dem Quadrat von  $u_p$ . Man erhält also

$$E = \frac{F^2}{\lambda^2 R_0^2 R^2}, \quad (29)$$

und wenn man die Beleuchtungsstärke auf der Öffnungsblende  $E_0 = \frac{1}{R_0^2} = 1$  setzt, so wird

$$E = \frac{F^2}{\lambda^2 R^2}. \quad (29a)$$

Das Resultat wirkt einigermaßen überraschend<sup>1)</sup>, da doch der in das System eintretende Energiestrom nur proportional zur Öffnung selbst und nicht zu ihrem Quadrat ist. Man kann sich aber das Ergebnis etwa in der Weise verständlich machen, daß bei festgehaltenem  $R$  und z. B. verdoppelter Öffnungsgröße zwar auch doppelt soviel Energie eintritt, daß aber gleichzeitig das Beugungsbild sich auf die Hälfte seines früheren Durchmessers zusammenzieht, so daß die Dichte des Energiestromes, also die Beleuchtungsstärke in der Achse, in der Tat in dem angegebenen Maße gesteigert wird (vgl. Ziff. 17).

Betrachtet man als Beispiel ein astronomisches Fernrohr, so ist für  $R$  die Brennweite  $f$  zu setzen und die Eintrittsfläche ist  $F = \pi \cdot \phi^2$ , wenn  $\phi$  der Halbmesser des Objektivs bzw. seiner Eintrittspupille ist. Als Bild eines Sternes gilt dann das zentrale Beugungsscheibchen. Dessen mittlere Helligkeit ist also

$$E = E_0 \cdot \frac{\pi^2 \phi^4}{\lambda^2 f^2}, \quad (30)$$

d. h. proportional zur vierten Potenz des Objektivdurchmessers! Den Quotient  $\varepsilon = \frac{E}{E_0}$  könnte man wohl, STREHL<sup>2)</sup> folgend, als „Lichtverdichtungsfaktor“ bezeichnen. Einige numerische Beispiele für die Wellenlänge  $\lambda = 0,55 \mu$  mögen seine Bedeutung klarstellen. Für das menschliche Auge von  $2\phi = 4 - 5 \text{ mm}$  und  $f = 17 \text{ mm}$ <sup>3)</sup> wird  $\varepsilon = 1,8 - 2,8 \cdot 10^6$ . Für ein kleines astronomisches Fernrohr von  $2\phi = 10 \text{ cm}$  und  $f = 100 \text{ cm}$  erhält man  $\varepsilon = 2 \cdot 10^8$  und endlich für ein Ries fernrohr von  $2\phi = 2 \text{ m}$  und  $f = 20 \text{ m}$ ,  $\varepsilon = 8,15 \cdot 10^{10}$ . Von Lichtverlusten in den Instrumenten durch Reflexion und Absorption ist natürlich dabei abgesehen. Die beugungstheoretischen Helligkeiten verhalten sich also in diesen drei Beispielen wie 1:113:45 000. Nach der geometrischen Optik würde sich die Helligkeit für punktförmige Lichtquellen einfach wie die Quadrate der Objektivdurchmesser<sup>4)</sup> verhalten, wobei allerdings vorausgesetzt ist, daß die Austrittspupille des Fernrohrs kleiner als die Eintrittspupille des Auges ist. Auch sei von der Mosaikstruktur der Netzhaut abgesehen. Für dieselben drei Beispiele ergäbe sich dann 1:625:250 000. JENTZSCH machte darauf aufmerksam, daß also die übliche Auffassung der Astronomen über die Helligkeitssteigerung in Fernrohren durch Vergrößerung ihres Objektivdurchmessers einer starken Berichtigung bedarf

<sup>1)</sup> Gleichung (23) bringt auch R. GANS in seiner Arbeit „Mikroskopische Probleme“ (Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 11. 1925). Er scheint sie ursprünglich für neu gehalten zu haben, schreibt sie dann aber in einer Anmerkung K. STREHL (1894) zu. In Wirklichkeit findet sie sich zuerst bei AIRY (Pogg. Ann. Bd. 45, S. 92. 1835) und weiter fast in der gesamten einschlägigen Literatur.

<sup>2)</sup> K. STREHL, Die Beugungstheorie des Fernrohrs. Teil I, 135 Seiten. Teubner 1894; vgl. S. 27. Teil II ist nicht erschienen.

<sup>3)</sup> Eine Berücksichtigung des von Eins verschiedenen Brechungsindex im Innern des Auges ist hier unnötig.

<sup>4)</sup> Vgl. P. DRUDE, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl. 1906, S. 84.



und Schlußfolgerungen insbesondere über die Vermehrung der beobachtbaren Sternzahl mit großer Vorsicht aufzunehmen sind.

Hat man keine punktförmige, sondern eine flächenförmige Lichtquelle, so würde nach den Gesetzen der geometrischen Optik die Helligkeit in einem Fernrohr sein

$$E = E_0 \cdot \frac{\pi p^2}{f^2}.$$

Beugungstheoretisch folgt, wie aus Ziff. 42 und 43 vorweggenommen sei, daß die Helligkeit des geometrisch-optischen Bildes für ein selbstleuchtendes ausgedehntes Objekt mit dem Faktor  $[1 - J_0^2 - J_1^2]$  und für ein beleuchtetes ausgedehntes Objekt mit dem Faktor  $[1 - J_0^2]$  zu multiplizieren ist.  $J_0$  und  $J_1$  sind dabei die BESSELSchen Funktionen vom Argument  $z = \frac{2\pi \cdot p \sigma}{\lambda \cdot f}$ , wobei  $p$  den Halbmesser des Objektivs,  $f$  die Brennweite und  $\sigma$  den Abstand des betrachteten Bildpunktes von der Achse bedeuten. Für  $z$  ist dabei der Wert einzusetzen, der sich für den Rand des geometrisch-optischen Bildes der flächenhaften Lichtquelle ergibt.

Sehr bemerkenswert ist ferner noch die in Gleichung (30) zum Ausdruck kommende Abhängigkeit von der Wellenlänge. Im Zentrum eines Beugungsbildes ist der Lichtverdichtungsfaktor für Blau und Violett wesentlich größer, als für Rot. Die weitverbreitete Ansicht, daß im Brennpunkt, d. h. im Mittelpunkt des einem selbstleuchtenden Punkt entsprechenden Beugungsscheibchens sämtliche Farben in demselben Stärkenverhältnis vertreten sind wie in der Lichtquelle selbst, ist irrig. Wie JENTZSCH hervorgehoben hat, darf man deshalb bei der Konstruktion optischer Instrumente nicht die Kurve der relativen Augenempfindlichkeit zugrunde legen, wie sie bei freiem Auge gefunden worden ist, sondern hat die Relativwerte durch  $\lambda^2$  zu dividieren. Das Maximum der Sichtbarkeitskurve verschiebt sich dann von etwa  $\lambda = 0,555 \mu$  nach Blau hin bis etwa  $\lambda = 0,550 \mu$ . Außerdem wird aber der Abfall nach Violett hin wesentlich flacher.

Besonders wichtig ist das für photographische Methoden, wird doch im Ultraviolett der Lichtverdichtungsfaktor bereits viermal größer als im Gelbrot.

Ferner sei an dieser Stelle wenigstens hingewiesen auf die Bedeutung des beugungstheoretischen Lichtverdichtungsfaktors für die Konstruktion von Kondensoren für die Ultramikroskopie.

**12. Allgemeine Sätze über Ähnlichkeit in Beugungsfiguren.** In vorstehender Ziffer sind zuletzt die Änderungen im Beugungsbild besprochen worden, die sich bei einer Änderung der vor dem Integral stehenden Faktoren ergeben. Sie gelten für jede Art von Beugung und betreffen nur gleichmäßige Helligkeitsänderungen.

Bei FRAUNHOFERSchen Beugungserscheinungen lassen sich leicht einige einfache Sätze auch für Veränderungen angeben, die in dem unter dem Integralzeichen stehenden Ausdruck vorgenommen werden, also Veränderung der Lichtverteilung betreffen.

In dem Exponenten der Gleichung (21)

$$k \cdot f(\xi \eta) = \frac{2\pi}{\lambda} [\xi(\alpha - \alpha_0) + \eta(\beta - \beta_0)]$$

waren  $\xi$  und  $\eta$  die Koordinaten der Beugungsöffnung,  $\alpha_0 = \frac{-x_0}{R_0}$  und  $\beta_0 = \frac{-y_0}{R_0}$  die der Lichtquelle,  $\alpha = \frac{x}{R}$  und  $\beta = \frac{y}{R}$  die des Bezugspunktes in der Bildebene.

Augenscheinlich kann man jede Änderung einer oder mehrerer der auftretenden Größen durch entsprechende Änderung anderer Größen kompensieren, so daß der Exponent als Ganzes unverändert und die Helligkeit dieselbe bleibt.

Daraus ergibt sich im einzelnen:

1. Geht man bei ein und derselben Beugungsöffnung zu einer anderen Wellenlänge  $\lambda' = m\lambda$  über, so wird, wenn die Lichtquelle auf der Achse liegt, also  $\alpha_0 = \beta_0 = 0$  ist, für  $x' = mx$  und  $y' = my$  wieder alles wie vorher sein, d. h. die Beugungsfiguren, die man bei Anwendung einfarbigen Lichtes verschiedener Wellenlängen erhält, sind einander ähnlich und ihr lineares Größenverhältnis in der Bildebene ist das der Wellenlänge.

Liegt die Lichtquelle nicht auf der Achse, so gilt das entsprechende für

$$\alpha' - \alpha_0 = m(\alpha - \alpha_0) \quad \text{und} \quad \beta' - \beta_0 = m(\beta - \beta_0).$$

Für außersaxiale Bildpunkte hat man also diejenige Intensität, die für die Wellenlänge  $\lambda$  bei  $x$  und  $y$  vorhanden war, nunmehr für die Wellenlänge  $\lambda'$ , da  $R_0 = -R$ , bei

$$x' = mx - (m - 1)x_0 \quad \text{und} \quad y' = my - (m - 1)y_0.$$

2. Wird die Beugungsöffnung verändert, etwa in  $\xi' = m\xi$  und  $\eta' = n\eta$ , so erhält man (jetzt liege die Lichtquelle wieder auf der Achse) für  $x' = \frac{1}{m}x$  und  $y' = \frac{1}{n}y$  wieder denselben Wert des Exponenten. Wird speziell  $m = n$ , so heißt das: Ähnliche, aber ungleich große Beugungsöffnungen geben ähnliche Beugungsfiguren, deren lineare Größenverhältnisse das Umgekehrte der linearen Größenverhältnisse der Öffnungen sind.

3. Sind  $m$  und  $n$  verschieden, so heißt das: Vergrößert man die Abmessungen der beugenden Öffnung in einer Richtung auf das  $m$ fache, so verkleinern sich die Abmessungen der Beugungsfigur in derselben Richtung auf den  $m$ ten Teil. Nach diesem Satz kann man leicht von der Beugungsfigur einer bestimmten Öffnung zu der einer anders geformten Öffnung übergehen, sofern sie sich durch lineare Transformation aus ihr ergibt, beispielsweise von einem Quadrat zu einem Rechteck oder zu einem Parallelogramm. Auch kann man auf diese Weise die Beugungsfigur einer elliptischen Öffnung aus der eines Kreises berechnen (vgl. Ziff. 23).

4. Bei einer Veränderung der Beugungsöffnung geht die Integrationsvariable  $d\sigma = d\xi d\eta$  über in  $d\sigma' = m \cdot n \cdot d\xi d\eta$ . Die Helligkeit wird demnach

$$E' = m^2 n^2 \cdot E.$$

Ändert sich also z. B. die Beugungsöffnung derart, daß sämtliche Ordinaten mit einem konstanten Faktor  $m$  multipliziert erscheinen, während die Abszissen ungeändert bleiben, so wird für einen festgehaltenen Punkt der Bildebene die Helligkeit  $m^2$ mal so groß, als sie vorher war.

5. Wird die Beugungsöffnung parallel mit sich selbst um die Strecke  $a$  verschoben, so ändert sich zwar der Exponent in Gleichung (27) um

$$ik[a_x(\alpha - \alpha_0) + a_y(\beta - \beta_0)],$$

der Ausdruck für die Helligkeit  $|u_P|^2$  bleibt aber ungeändert. Bei einer derartigen Verschiebung der Beugungsöffnung ändert sich also die Beugungsfigur nicht.

Die vorstehenden Sätze sind sämtlich, mehr oder minder deutlich, zuerst von dem englischen Astronomen BRIDGE<sup>1)</sup> ausgesprochen worden und werden in älteren Werken<sup>2)</sup> meist als die „Theoreme von BRIDGE“ bezeichnet. Eine etwas

<sup>1)</sup> I. BRIDGE, Phil. Mag. (4) Bd. 16, S. 321–328. 1858; Ann. chim. phys. (5) Bd. 58, S. 112.

<sup>2)</sup> E. VERDET, Leçons d'optique physique. Bd. I u. II. Paris 1869–1870. Deutsche Bearbeitung von K. EXNER, Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes. Bd. I, S. 228–230. Vieweg 1881.

allgemeinere Darstellung, die auch zum Teil für FRESNELSche Beugung gilt, gab A. KÖNIG<sup>1)</sup>.

KIRCHHOFF<sup>2)</sup> bringt in seinen Vorlesungen über mathematische Optik die Berechnung einer elliptischen Öffnung aus einem Kreis und schreibt sie v. LOMMEL zu. Doch ist das wohl ein Irrtum. Sie findet sich schon bei BRIDGE selbst, und ausführlicher bei VERDET.

**13. Symmetrierscheinungen in Beugungsfiguren.** Jede Beugungsfigur hat — auch bei beliebiger Form der Beugungsöffnung — ein Symmetriezentrum, und zwar liegt es im Ort des geometrisch optischen Bildes der Lichtquelle. Den Beweis führt man leicht, indem man in Ausdruck (26) die Vorzeichen von  $(\alpha - \alpha_0)$  und  $(\beta - \beta_0)$  umkehrt. Dann ändert sich augenscheinlich der Wert von  $|u_P|^2$  nicht.

Daher müssen zwei verschiedene Beugungsöffnungen, die durch Drehung um  $180^\circ$  auseinander hervorgehen, dieselben Beugungsfiguren ergeben. Als Nullpunkt der Koordinaten hat man natürlich den Drehpunkt zu wählen. Dann werden die zugehörigen Werte von  $u_P$  konjugiert komplex und die Helligkeit bleibt unverändert. Im Beugungsbild eines gleichschenkligen Dreiecks kann man daher nicht erkennen, ob die Grundlinie oder die Spitze des Dreiecks unten liegt.

Hat die beugende Öffnung selbst bereits eine Symmetrielinie, so entstehen also im Beugungsbild zwei Symmetrielinien, von denen die eine der der Beugungsöffnung parallel, die andere senkrecht zu ihr steht. Die Beugungsfigur eines gleichseitigen Dreiecks zeigt deswegen nicht eine trigonale, sondern eine hexagonale Symmetrie.

Die allgemeine Formulierung ist zuerst von R. STRAUBEL<sup>3)</sup> ausgesprochen und bewiesen worden. „Besitzt die Beugungsöffnung  $n$  Symmetrieachsen, so besitzt die Beugungsfigur deren  $2n$ .“

Zerlegt man den Ausdruck (27) in seinen reellen und imaginären Teil, etwa

$$u_P = C + iS,$$

so ist die Helligkeit

$$E = C^2 + S^2.$$

In der Beugungsfigur können mithin Stellen vollkommener Dunkelheit nur dann auftreten, wenn sowohl der reelle als auch der imaginäre Teil des Exponenten im Ausdruck (27) verschwinden. Die Koordinaten  $\alpha$  und  $\beta$  müssen also zwei Bedingungen erfüllen, so daß es im allgemeinen höchstens Punkte verschwindender Helligkeit gibt.

Es läßt sich aber leicht zeigen, daß, wenn die Beugungsöffnung ein Symmetriezentrum besitzt, der imaginäre Teil für alle Werte von  $x$  und  $y$  verschwindet, wenn man nur das Symmetriezentrum der Beugungsöffnung zum Nullpunkt der Koordinaten wählt. Im imaginären Teil ist wesentlich das Integral

$$s = \int \sin k[\xi(\alpha - \alpha_0) + \eta(\beta - \beta_0)] \cdot d\xi d\eta,$$

wobei nur die Größen  $\xi$  und  $\eta$  variabel sind, die nach den gemachten Annahmen zweimal mit dem gleichen Werte, aber entgegengesetztem Vorzeichen auftreten. Bei der Integration zwischen gegebenen Grenzen tritt also  $|\cos z - \cos(-z)|$  auf, so daß das ganze Integral verschwindet.

Um in der Beugungsfigur einer Öffnung mit Symmetriezentrum die Helligkeit Null werden zu lassen, brauchen also, da  $S$  immer verschwindet, die Koordi-

<sup>1)</sup> A. KÖNIG, Beiträge zur Theorie der Fresnelschen Beugungsspektren. Jenaer Dissert. 1895, bes. S. 8–9.

<sup>2)</sup> G. KIRCHHOFF, a. a. O. S. 96.

<sup>3)</sup> Vgl. R. STRAUBEL, Jenaer Dissert. 1888, S. 5 und ausführlicher in Ann. d. Phys. Bd. 56, S. 746–761. 1895. Der Satz ist später von J. SCHEINER und S. HIRAYAMA (Abhandlgn. d. Berl. Akad. 1894, Anhang) als neu beansprucht worden, jedoch zu Unrecht.

naten  $x$  und  $y$  des Beugungspunktes nur eine Bedingungsgleichung,  $C = 0$ , zu erfüllen, so daß man in solchen Fällen Linien verschwindender Intensität findet.

Hat eine Beugungsöffnung kein Symmetriezentrum, so gibt es in der Beugungsfigur demnach keine Linien vollkommener Dunkelheit, sondern nur relative Minima, abgesehen von etwa vorhandenen Schnittpunkten der beiden Systeme von Nulllinien.

Nach einem Satz von STRAUBEL<sup>1)</sup> ist aber möglich, auch bei asymmetrischer Beugungsöffnung die beiden Nulllinien getrennt darzustellen und sogar physikalisch zu realisieren und einzeln experimentell zu untersuchen. Man braucht nur die betreffende Öffnung zur Mittelpunktfigur zu ergänzen, d. h. eine zur ursprünglichen Öffnung gleiche, um zwei zueinander senkrechte Achsen umgeklappte hinzuzufügen und dann dem die beiden Öffnungen durchsetzenden Licht eine solche Phasenverschiedenheit zu geben, daß für je zwei zusammengehörige Komponenten der Vergrößerungsunterschied  $\lambda/2$  oder ein ungerades Vielfaches davon beträgt.

Eine wichtige Anwendung findet dieser Satz beim Heliometer mit seinen beiden halbkreisförmigen Öffnungen. Für diesen speziellen Fall ist ein entsprechender Satz bereits vor STRAUBEL von BRUNS<sup>2)</sup> angegeben worden.

Natürlich kann man obigen Satz von STRAUBEL auch auf Öffnungen anwenden, die bereits ein Symmetriezentrum besitzen und deren Beugungserscheinung schon an sich nur eine Helligkeitskomponente hat. Es zeigt sich dann, daß die der einfachen (nicht ergänzten) Öffnung entsprechende Beugungsfigur von einem System äquidistanter Nulllinien durchschnitten wird, das auf der Verbindungslinie der beiden Öffnungen senkrecht steht. Die Orte dieser Nulllinie hängen natürlich von der Phasendifferenz ab, die man den beiden Öffnungen bzw. den beiden Teilen einer Öffnung erteilt hat. Diese Anwendung des STRAUBELschen Satzes, die er übrigens schon selbst gegeben hat, ist nicht unwichtig, weil man auf diese Weise bei Mittelpunktöffnungen Streifensysteme zum Verschwinden bringen kann.

Endlich mag noch in dieser Ziffer — wenn auch keine eigentliche Symmetrierscheinung — ein Satz von ABBE hervorgehoben werden, den STRAUBEL<sup>3)</sup> erwähnt: Mag eine Beugungsöffnung beschaffen sein wie sie wolle, — sobald irgendwelche gradlinige Beugungsstrecken vorhanden sind, tritt in der Beugungsfigur die gleiche Anzahl von Lichtschweifern, senkrecht zur Richtung dieser gradlinigen Stücke, auf<sup>4)</sup>. Diese allgemeine Bemerkung ist oft in der Mikroskopie und auch bei anderer Gelegenheit wertvoll, wenn aus dem Aussehen der Beugungsfigur Rückschlüsse auf die unbekannte Gestalt des beugenden Gegenstandes gezogen werden sollen.

## C. Eine kreisförmig begrenzte, gleichmäßig mit Energie belegte Kugelwelle.

Die in Abschnitt B besprochenen Überlegungen mehr allgemeiner Natur sollen nun auf bestimmte Aufgaben angewandt werden, wie sie sich in den optischen Instrumenten finden.

<sup>1)</sup> R. STRAUBEL, a. a. O. S. 748.

<sup>2)</sup> H. BRUNS, Astron. Nachr. Bd. 104, Nr. 2473, S. 1—8. 1883; vgl. auch R. STRAUBEL, ebenda Bd. 139, S. 225—240. 1895.

<sup>3)</sup> R. STRAUBEL, a. a. O. S. 758.

<sup>4)</sup> Weitere Literatur dazu bei J. LARMOR. Prov. Cambridge Phil-Soc. Bd. 21, S. 410. 1923. E. E. WITMER, Phys. Rev. Bd. 25, S. 896. 1925.

Bei weitem der wichtigste Fall ist der einer kreisförmigen Beugungsöffnung. In den ersten Ziffern dieses Abschnittes werden die Verhältnisse in der Brennebene bzw. Bildebene, in den nächsten die außerhalb der Brennebene besprochen.

**14. Die AIRYSche Formel.** Der Astronom HALLEY<sup>1)</sup> war wohl der erste, dem auffiel, daß in stark vergrößernden Fernrohren das Bild eines Fixsternes nicht als Punkt erscheint, sondern als eine kreisförmige Scheibe. Schon er selbst sowie andere ältere Beobachter<sup>2)</sup> stellten fest, daß diese Scheibe je nach der Helligkeit des Sternes verschieden groß erscheint und von mehr oder weniger zahlreichen Ringen umgeben ist. J. HERSCHEL<sup>3)</sup>, der die Priorität dieser Beobachtung seinem Vater WILLIAM HERSCHEL<sup>4)</sup> seit 1782 zuschreibt, führte sie wohl als erster auf die Beugung zurück, konnte aber die verschiedene Größe der zentralen Lichtscheibe, die ihm ganz besonders bei verschiedenen hellen Doppelsternen auffiel, nicht erklären. Als neue Beobachtung fügte er noch hinzu, daß sowohl Zentralfleck wie Ringe an den Rändern rötlich gefärbt seien.

FRAUNHOFER<sup>5)</sup> stellte nur fest, daß, wenn das Licht durch kreisförmige Öffnungen gebeugt wird, der Durchmesser der auftretenden farbigen Ringe sich umgekehrt wie die Durchmesser der Öffnungen verhalten.

Der erste, der das Problem mathematisch behandelte und die Lichterscheinungen in der durch den Brennpunkt einer Kugelwelle gelegten achsensenkrechten Ebene allgemein untersuchte, war AIRY<sup>6)</sup>. Schon vor ihm (seit 1833), in der Veröffentlichung aber etwas später, jedoch sicher unabhängig hat auch SCHWERD<sup>7)</sup> diese Aufgabe behandelt. SCHWERD berechnete die FRAUNHOFERSchen Beugungserscheinungen für viele verschiedene Formen von Öffnungen und Systeme von mehreren Öffnungen, wählte aber nur geradlinig begrenzte. Dann werden nämlich die Beugungsintegrale stets einfache algebraische Funktionen von trigonometrischen Größen und sind leicht zu lösen, während der Kreis höhere mathematische Hilfsmittel erfordert. Deshalb ersetzte er den Kreis durch ein 180-Eck, was übrigens genügte, zahlenmäßige Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit zu ergeben. SCHWERD verglich seine Rechnungen mit den Messungen FRAUNHOFERS und fand Übereinstimmung bis in das kleinste Detail. In Wirklichkeit leistet die Rechnung natürlich mehr, als die besten Beobachtungen und die genauesten Messungen ergeben können. KNOCHENHAUER<sup>8)</sup> übertrug wohl zuerst die Ergebnisse von SCHWERD in eine dem Problem angemessene Darstellung durch Reihen, womit er sich AIRY näherte. Seine Darstellung ist in die Lehrbücher

<sup>1)</sup> E. HALLEY, Phil. Trans. Bd. 31, S. 3. 1720.

<sup>2)</sup> UHSER, Irish Trans. 1788.

<sup>3)</sup> J. F. HERSCHEL, „Light“ in Encyclopädia Metropolitana Bd. III, S. 491ff., übers. von J. C. F. SCHMIDT als selbständiges Werk „Vom Licht“. Cotta 1831, S. 415—421; vgl. auch Pogg. Ann. Bd. 23, S. 281—290. 1831, mit einer Anmerkung von POGGENDORFF über den Einfluß des Funkelns der Sterne auf die Beugung. Vgl. dazu ARAGO, Ann. chim. phys. Bd. 26, S. 435.

<sup>4)</sup> WILLIAM HERSCHEL, Phil. Trans. R. S. London 1805, S. 5.

<sup>5)</sup> J. FRAUNHOFER, Astron. Nachr. Bd. 1, S. 58. 1823.

<sup>6)</sup> G. B. AIRY, Trans. Cambr. Phil. Soc. Bd. 5, S. 283. 1834; deutsch in Pogg. Ann. Bd. 45, S. 86—95. 1838.

<sup>7)</sup> F. M. SCHWERD, Die Beugungserscheinungen, aus den Fundamentalgesetzen der Undulationstheorie analytisch entwickelt und in Bildern dargestellt. 152 Seiten mit 18 zum Teil illuminierten Tafeln. Mannheim 1835, s. bes. S. 67—75. Es sei besonders auf die schönen graphischen Darstellungen der Intensitätsverteilung hingewiesen. SCHWERD ersetzte die Kreisform durch ein reguläres 180-Eck, das er durch parallele Sehnen in trapezförmige Streifen zerlegte. A. GRIMPE prüfte diese Rechnung in seiner Dissertation (Ein Beitrag zur Theorie der durch eine kreisförmige Öffnung erzeugten Beugungserscheinungen. 33 Seiten. Kiel 1890) nach, indem er das Vieleck in kongruente Dreiecke zerlegte.

<sup>8)</sup> K. W. KNOCHENHAUER, Pogg. Ann. Bd. 41, S. 103—110. 1837; Bd. 43, S. 286—292. 1838; auch in einem Buch: Die Undulationstheorie des Lichtes. 206 Seiten. Berlin 1839, S. 22—24.

übergegangen. Spätere Autoren — es seien WILDE<sup>1)</sup>, FOUCAULT<sup>2)</sup>, GOEDECKER<sup>3)</sup>, DAWES<sup>4)</sup>, ANDRÉ<sup>5)</sup>, STRUVE<sup>6)</sup>, BRUNS<sup>7)</sup>, DELSAULX<sup>8)</sup> und LOMMEL<sup>9)</sup> genannt — beschäftigten sich weiter mit dieser Aufgabe. Auch ist sie in zahlreichen Lehr- und Handbüchern<sup>10)</sup> behandelt worden, ohne daß jedoch, trotz mancherlei Unterschiede, etwas wesentlich Neues beigebracht wurde.

Es sei zunächst die auf AIRY und KNOCHENHAUER zurückgehende Darstellung mittels Reihen wiedergegeben. Dazu wird von vornherein der Ausdruck 26 in seine zwei Teile zerlegt:

$$C = \int \cos k[\xi(\alpha - \alpha_0) + \eta(\beta - \beta_0)] \cdot d\sigma,$$

$$S = \int \sin k[\xi(\alpha - \alpha_0) + \eta(\beta - \beta_0)] \cdot d\sigma,$$

und zunächst bewiesen, daß das Integral  $S$  verschwindet, was nach den Ausführungen von Ziff. 13 selbstverständlich ist, da ja der Kreis eine Mittelpunktfigur ist. Führt man nun auf der Beugungsöffnung vom Halbmesser  $p$  (= Pupille) Polarkoordinaten ein:

$$\xi = \rho \cos \omega \quad \text{und} \quad \eta = \rho \sin \omega,$$

so wird

$$d\sigma = d\xi d\eta = \rho d\rho d\omega.$$

Ferner seien auch im Gesichtsfeld des Fernrohrs Polarkoordinaten eingeführt durch

$$k(\alpha - \alpha_0) = r \cos \omega' \quad \text{und} \quad k(\beta - \beta_0) = r \sin \omega',$$

dann wird

$$C = \iint \cos[r \cos \omega' \cdot \rho \cos \omega + r \sin \omega' \cdot \rho \sin \omega] \cdot \rho d\rho d\omega$$

oder mit eingesetzten Grenzen:

$$C = \int_0^p \int_{\omega'}^{\omega'+2\pi} \cos[r\rho \cos(\omega - \omega')] \cdot \rho d\rho d\omega = \int_0^p \int_0^{2\pi} \cos(r\rho \cos \omega) \cdot \rho d\rho d\omega.$$

Dies Integral läßt sich durch Reihenentwicklung berechnen. Denn es ist,

$$\cos(r\rho \cos \omega) = 1 - \frac{r^2 \rho^2 \cos^2 \omega}{1 \cdot 2} + \frac{r^4 \rho^4 \cos^4 \omega}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} + \dots + (-1)^n \frac{(r\rho)^{2n} \cdot \cos^{2n} \omega}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot 2n}$$

1) E. WILDE, Pogg. Ann. Bd. 79, S. 219—224. 1850.

2) L. FOUCAULT, Ann. d'Observ. de Paris Bd. 5. 1858.

3) E. GOEDECKER, Mathematische Untersuchungen der Diffraktionserscheinungen einer kreisförmigen Öffnung. Göttinger Dissert. 1869. 15 Seiten.

4) W. R. DAWES, Mem. Roy. Astron. Soc. Bd. 35, S. 158. 1866.

5) CH. ANDRÉ, Etude de la diffraction dans les Instruments d'Optique, son influence dans les observations astronomiques. Dissert. Paris 1876. 82 Seiten (Thèse Nr. 376).

6) HERMANN STRUVE, Über den Einfluß der Diffraction an Fernrohren auf Lichtscheiben. 104 Seiten. Mem. de l'Acad. sc. de St. Pétersbourg Bd. 30, No. 8. 1882. Über die allgemeinen Beugungsfiguren an Fernrohren. Ebenda Bd. 34, No. 5, 15 Seiten. 1886; ferner Ann. d. Phys. Bd. 17, S. 1008—1016. 1882.

7) H. BRUNS, Astron. Nachr. Bd. 104, S. 1. 1883.

8) J. DELSAULX, Ann. Soc. scientif. Bruxelles Bd. 7, S. 249—254. 1883.

9) E. v. LOMMEL, Grunerts Arch. Bd. 36, S. 385. 1861; ZS. f. Math. u. Phys. Bd. 15, S. 141—169. 1870; Abhandlgn. d. Bayr. Akad. d. Wiss., II. Abt., Bd. 15, S. 233—328. 1884.

10) Z. B. bei F. W. G. RADICKE, Handbuch der Optik, 2 Bde., Berlin 1839, vgl. Bd. II, S. 81—83, und im Handwörterbuch der Chemie und Physik, Bd. I, S. 282. Berlin 1842. E. VERDET, Leçons d'optique physique, Bd. I u. II. Paris 1869—1870 (= Oeuvres compl. Bd. 5 u. 6); deutsch als „Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichts“ von K. EXNER, Bd. I, S. 203—207. Vieweg 1881. F. NEUMANN, Vorlesungen über theoretische Optik, hrsg. von E. DORN. Teubner 1885, vgl. bes. S. 83—90. Lord RAYLEIGH, Wave theory. § 13. Encyclopädia Britannica Bd. 24, 1888, abgedruckt in Scient. Pap. Bd. 3, S. 87—100. M. E. MASCART, Traité d'optique Bd. I, vgl. S. 308—314. Paris: Gauthiers-Villars 1889. G. KIRCHHOFF, Vorlesungen über mathematische Optik, hrsg. von K. HENSEL. Teubner 1895, vgl. bes. S. 91—95.

und man kann leicht Glied für Glied integrieren. Nun läßt sich schreiben

$$\cos^m \omega d\omega = \cos^{m-1} \omega d(\sin \omega).$$

Durch partielle Integration folgt dann

$$\begin{aligned} \int \cos^m \omega d\omega &= \cos^{m-1} \omega \cdot \sin \omega + (m-1) \int \sin^2 \omega \cos^{m-2} \omega d\omega \\ &= \cos^{m-1} \omega \cdot \sin \omega + (m-1) \left[ \int \cos^{m-2} \omega d\omega - \int \cos^m \omega d\omega \right]. \end{aligned}$$

Also

$$m \int \cos^m \omega d\omega = \cos^{m-1} \omega \cdot \sin \omega + (m-1) \int \cos^{m-2} \omega d\omega.$$

Führt man diese Integration zwischen den Grenzen 0 und  $2\pi$  aus, so verschwindet das erste Glied und es bleibt

$$\int_0^{2\pi} \cos^m \omega d\omega = \frac{m-1}{m} \int_0^{2\pi} \cos^{m-2} \omega d\omega.$$

Bei fortgesetzter Anwendung dieser so gewonnenen Rekursionsformel bleibt zuletzt rechts das Integral

$$\int_0^{2\pi} \cos^0 \omega d\omega = 2\pi$$

übrig. Daher wird endlich

$$\int_0^{2\pi} \cos^{2n} \omega d\omega = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2 \cdot 4 \cdots 2n} \cdot 2\pi.$$

Mit Hilfe dieser Formel wird dann bei gliedweiser Integration

$$C = \int_0^p \varrho d\varrho \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot (r\varrho)^{2n} \cdot \frac{2\pi}{(2 \cdot 4 \cdots 2n)^2} = 2\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot r^{2n}}{(2 \cdot 4 \cdots 2n)^2} \int_0^p \varrho^{2n+1} \cdot d\varrho.$$

Jetzt enthalten alle Summenglieder nur noch leicht integrierbare algebraische Funktionen, so daß man erhält:

$$C = 2\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2 \cdot 4 \cdots 2n)^2} \cdot \frac{r^{2n} \cdot p^{2n+2}}{2n+2}.$$

Führen wir noch ein  $z = rp$ , so kann man das Resultat auch schreiben

$$C = 2\pi p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot z^{2n}}{(2 \cdot 4 \cdots 2n)^2 \cdot (2n+2)},$$

oder

$$C = 2\pi p^2 \left[ \frac{1}{2} - \frac{z^2}{2^2 \cdot 4} + \frac{z^4}{(2 \cdot 4)^2 \cdot 6} - \frac{z^6}{(2 \cdot 4 \cdot 6)^2 \cdot 8} \pm \cdots \right]. \quad (31)$$

Dieser meist als AIRYSche Reihe bezeichnete Ausdruck (bisweilen auch nach KNOCHENHAUER benannt) ist konvergent für jeden beliebigen Wert von  $z$ . Er eignet sich besonders zur Auswertung von  $C$  für kleine Werte von  $z$ . Für große wählt man besser semikonvergente Reihen wie sie von anderen Autoren<sup>1)</sup> angegeben wurden. Man sieht leicht, daß für wachsende  $z$  sich abwechselnd positive und negative Werte von  $C$  ergeben und zwar gibt es unendlich viele Zeichenwechsel,

1) Z. B. GILBERT.

die sämtlich bei positiven und reellen Werten von  $z$  liegen. Da die Helligkeit proportional zu  $C^2$  ist, hat man also für wachsende  $z$  abwechselnd helle und dunkle Gebiete.

Anscheinend hat LOMMEL<sup>1)</sup> als erster erkannt, daß die AIRYSche Reihe in einer nahen Beziehung zu den inzwischen, nicht zuletzt von LOMMEL selbst, näher erforschten BESSELSchen Funktionen steht.

Man sieht das leicht, wenn man in den Ausdruck 25 unmittelbar Polarkoordinaten einführt. Dann wird, wenn die vor dem Integral stehenden Glieder zur Abkürzung mit  $K$  bezeichnet werden,

$$u_P = K \int_0^p \int_0^{2\pi} e^{i r \varrho \cos \omega} \cdot \varrho d\varrho d\omega.$$

Die BESSELSche Funktion nullter Ordnung ist aber definiert durch<sup>2)</sup>

$$J_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i x \cos \omega} \cdot d\omega,$$

so daß wird

$$u_P = 2\pi K \int_0^p J_0(r\varrho) \cdot \varrho d\varrho.$$

Ferner ist aus der Theorie der BESSELSchen Funktionen bekannt<sup>3)</sup>

$$\int_0^p x J_0(x) dx = p J_1(p),$$

so daß man weiter schreiben kann

$$u_P = \frac{2\pi K}{r^2} \int_0^p (r\varrho) J_0(r\varrho) \cdot r d\varrho = \frac{2\pi K}{r^2} \cdot (r p) \cdot J_1(rp).$$

Also

$$u_P = 2\pi p^2 K \cdot \frac{J_1(rp)}{rp} = \pi p^2 K \frac{2 \cdot J_1(z)}{z}, \quad (32)$$

übereinstimmend mit Gleichung (31), da sich aus der Definitionsgleichung der BESSELSchen Funktionen<sup>4)</sup> der  $\nu$ ten Ordnung

$$J_\nu(z) = \frac{z^\nu}{2^\nu \Gamma(\nu+1)} \left[ 1 - \frac{z^2}{2(2\nu+2)} + \frac{z^4}{2 \cdot 4(2\nu+2)(2\nu+4)} \mp \dots \right]$$

für  $\nu = 1$  ergibt:

$$J_1(z) = \frac{z}{2} \left[ 1 - \frac{z^2}{2 \cdot 4} + \frac{z^4}{2 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 6} - \frac{z^6}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8} \pm \dots \right].$$

Die Helligkeitsverteilung im axialen Beugungsbild einer punktförmigen Lichtquelle ist also gegeben durch

$$E = |u_p|^2 = \text{konst.} \left( \frac{2J_1(z)}{z} \right)^2. \quad (33)$$

<sup>1)</sup> E. LOMMEL, Über die Anwendung der Besselschen Funktionen in der Theorie der Beugung. ZS. f. Math. u. Phys. Bd. 15, S. 141–169. 1870. Vielleicht hat diesen Zusammenhang auch schon F. NEUMANN in seinen Vorlesungen vom S.-S. 1866 gebracht, wie man aus dem Vorwort des Herausgebers (E. DORN) schließen könnte.

<sup>2)</sup> Z. B. RIEMANN-WEBER, Die Differential- und Intergalggleichungen der Mechanik und Physik. 7. Aufl. von FRANK und v. MISES. Bd. I, S. 329, Formel (12). Berlin: Julius Springer 1925.

<sup>3)</sup> Z. B. RIEMANN-WEBER, S. 331, Formel (16).

<sup>4)</sup> Z. B. ds. Handb. Bd. III, Artikel LENSE, S. 276, Gleichung (46).



Dieser Ausdruck sollte seiner ungemainen Wichtigkeit wegen als die AIRYSche Formel der Beugungstheorie bezeichnet werden.

Führt man noch die Konstante auf die ursprünglichen Größen zurück, so ergibt sich

$$\text{konst.} = \pi^2 p^4 K^2 = \frac{\pi^2 p^4}{\lambda^2 R_0^2 R^2} = E_0 \cdot \frac{\pi^2 p^4}{\lambda^2 R^2},$$

so daß endgültig geschrieben werden kann

$$E = E_0 \cdot \frac{\pi^2 p^4}{\lambda^2 R^2} \left( \frac{2J_1(z)}{z} \right)^2 = E_0 \cdot \frac{p^2}{\sigma^2} \cdot (J_1(z))^2, \quad (33a)$$

wodurch sich die Helligkeit in jedem Punkte der Bildebene auf die Beleuchtungsstärke  $E_0$  in der Beugungsöffnung zurückführen läßt. Die vor dem AIRYSchen Ausdruck stehende Größe ist numerisch dieselbe wie die in Ziff. 11 besprochene. Im allgemeinen interessieren aber nicht die absoluten Werte der Helligkeit, sondern nur die Größe der Beugungsfigur und die Helligkeitsverteilung in ihr. Setzt man die jeweilige Helligkeit in der Mitte der Beugungsfigur gleich Eins, so lautet dann die AIRYSche Formel

$$E = \left( \frac{2J_1(z)}{z} \right)^2. \quad (33b)$$

Die Beibehaltung des Zahlfaktors 2 ist erforderlich, damit für die Mitte selbst  $E = 1$  herauskommt, denn für  $z = 0$  wird

$$\frac{J_1(z)}{z} = \frac{1}{2}.$$

**15. Die optische Einheit.** Die Variable  $z$  war  $z = r\phi$ , wo  $\phi$  der Radius der Objektivöffnung und  $r$  bestimmt ist durch

$$r^2 = k^2 [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2],$$

wobei die Größen  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  die Einfallrichtung des Lichtes und  $\alpha$  und  $\beta$  die Richtung bezeichneten, für die die Helligkeit der Beugungserscheinung berechnet werden soll.

Beschränkt man sich zunächst auf den axialen Bildpunkt, so ist  $\alpha_0 = \beta_0 = 0$ , d. h. das Licht fällt senkrecht auf die kreisförmige Beugungsöffnung auf. Dann wird auch die Beugungsfigur Kreisform haben und wegen der allseitigen Symmetrie genügt es, die Helligkeitsverteilung auf einem Durchmesser des Kreises zu bestimmen. Es sei derjenige gewählt, für den  $\beta = 0$  wird. Dann ist

$$\alpha = \frac{x}{R} = \sin \varphi,$$

wo  $\varphi$  der sehr kleine Winkel ist, unter dem der Abstand des Bezugspunktes vom Brennpunkte vom Objektiv aus erscheint. Die Funktionsvariable  $z$  wird also

$$z = k\phi \cdot \sin \varphi \quad (34)$$

oder auch, wenn man jetzt den Abstand des Bezugspunktes von der Mitte der Beugungsfigur mit  $\sigma = \sqrt{x^2 + y^2}$  bezeichnet, wegen  $\sin \varphi = \frac{\sigma}{f}$ ,

$$z = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{\phi \sigma}{f}. \quad (34a)$$

Für gleiche Werte von  $z$  ist die Helligkeit bis auf den früher berechneten, von der Öffnungsfläche des Systems abhängenden Proportionalitätsfaktor dieselbe. Auch hieraus ergeben sich die bereits in Ziff. 12 besprochenen Ähnlichkeitssätze.

Beim Vergleich optischer Systeme von verschiedenem Maßstabe sowie für verschiedene Wellenlängen bezieht man deshalb vorteilhaft alle Aussagen auf die

Größen  $z$ . Man nennt sie auch „Optische Einheiten“ (o. E.). Es sind Winkelgrößen. Die linearen Dimensionen  $\sigma$  im Beugungsbild selbst, denen eine optische Einheit entspricht, sind sehr verschieden.

Es seien zwei Beispiele betrachtet.

1. Für das unbewaffnete menschliche Auge ( $2\phi = 4 - 5$  mm,  $f = 17$  mm) entspricht eine optische Einheit auf der Netzhaut einem linearen Abstand von

$$\sigma = \frac{\lambda f}{2\pi \phi} = 0,88 - 0,70 \mu \quad \text{für rotes Licht} \quad (\lambda = 0,650 \mu)$$

und

$$\sigma = 0,61 - 0,49 \mu \quad \text{für violettes Licht} \quad (\lambda = 0,450 \mu).$$

Da der Durchmesser eines Zapfenelements der Netzhaut durchschnittlich  $3,0 \mu$  beträgt, könne wir also mit freiem Auge höchstens Abstände erkennen, die etwa  $3,4$  o. E. im Rot bzw.  $4,9$  o. E. im Violett entsprechen. In Ziff. 53 wird der Zusammenhang dieses Ergebnisses mit der Sehschärfe unseres Auges besprochen werden.

2. Für ein astronomisches Fernrohr [ $2\phi = 10$  cm,  $f = 100$  cm] entspricht einer optischen Einheit auf der Bildebene, in die wir uns etwa eine photographische Platte gebracht denken, ein linearer Abstand von

$$\sigma = 2,07 \mu \quad \text{für rotes Licht}$$

$$\sigma = 1,43 \mu \quad \text{für violettes Licht.}$$

Auch hier reicht die Korngröße der photographischen Platte im allgemeinen nicht aus, eine einzelne o. E. zu erkennen.

Wird ein optisches Instrument vor das Auge gesetzt, so bleibt nach der HUYGENS-HELMHOLTZschen Gleichung der Ausdruck  $\frac{\phi \cdot \sigma}{f}$  bei der Abbildung konstant. Der Wert  $z$ , d. h. die optische Einheit, bleibt also ebenfalls ungeändert. Die Lichtverteilung ist in allen Bildebenen dieselbe, wenn man sie in o. E., aber natürlich verschieden, wenn man sie in absoluten Maßen (cm, mm) mißt. Für  $\phi$  ist in solchen Fällen natürlich nur die wirklich ausgenutzte Pupille des Auges, d. h. so lange nicht die sog. Normalvergrößerung überschritten wird, die Austrittspupille des Instruments einzusetzen.

Daraus ergeben sich leicht die folgenden Sätze<sup>1)</sup>: a) Vergrößert man das vom Fernrohrobjektiv entworfene Bild durch ein Okular, so wächst der einer o. E. entsprechende Abstand auf der Netzhaut proportional zur Okularvergrößerung. b) Führt man in das Okular noch eine Mikrometerablesung ein, so ist die einer o. E. entsprechende Mikrometerablesung der Fernrohröffnung umgekehrt proportional.

**16. Größe und Helligkeit der Beugungsringe.** Die Helligkeit in der Beugungsfigur und insbesondere die Lage der dunklen Ringe hängt vom Verlauf der Funktion  $\left(\frac{2J_1(z)}{z}\right)^2$  ab. Leider geben die Funktionentafeln von JAHNKE und EMDE<sup>2)</sup> nur die Funktion  $J_1(z)$  selbst an. Wenn es auch leicht ist, sie jedesmal durch ihr halbes Argument zu dividieren und dann zu quadrieren, so sei doch zur Bequemlichkeit nachstehende Tabelle 1 wiedergegeben, die einen Auszug aus der von LOMMEL gegebenen darstellt. In Spalte 1 sind die optischen Einheiten  $z$ , in Spalte 2 die AIRYSche Funktion  $C = \frac{2J_1(z)}{z}$  und in Spalte 3 als relatives Maß

<sup>1)</sup> A. KÜHL, Die Reduktion von Fernrohrbeobachtungen wegen Kontrastfehler. Seeliger-Festschrift S. 377. Berlin: Julius Springer 1924.

<sup>2)</sup> E. JAHNKE und F. EMDE, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven. Teubner 1909.

für die Helligkeit  $C^2$  angegeben. In Abb. 6 ist noch der Verlauf von  $C$  und  $C^2$  für die Mitte der Beugungserscheinung und in Abb. 7 im hundertfachen Maßstabe der Abb. 6 für die ersten fünf Beugungsringe graphisch dargestellt.

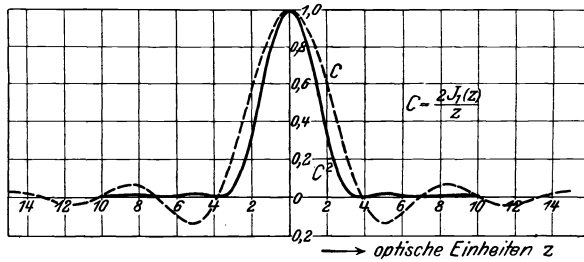


Abb. 6. Helligkeitsverteilung in der Brennebene eines kreisförmig begrenzten Objektivs.

Die BESSELSchen Funktionen sind periodisch und wechseln in jeder Periode zweimal ihr Vorzeichen. Sie haben also, ebenso wie die trigonometrischen Funktionen, unendlich viele reelle, aber keine imaginären Wurzeln.

Tabelle 1.  $C = \frac{2}{z} J_1(z)$ .

Die ersten 6 Nullstellen der Helligkeit sind in Tabelle 2 noch besonders zusammengestellt<sup>1)</sup>. Sie entsprechen den Wurzeln der Gleichung  $J_1(z) = 0$  mit Ausnahme der Wurzel  $z = 0$

Tabelle 2. Lage der Nullstellen  $C^2 = 0$ .

- 1. dunkler Ring  $\bar{z} = 3,8317 = 1,2197 \cdot \pi$
- 2. „ „  $\bar{z} = 7,0156 = 2,2331 \cdot \pi$
- 3. „ „  $\bar{z} = 10,1735 = 3,2383 \cdot \pi$
- 4. „ „  $\bar{z} = 13,3237 = 4,2411 \cdot \pi$
- 5. „ „  $\bar{z} = 16,4706 = 5,2428 \cdot \pi$
- 6. „ „  $\bar{z} = 19,6159 = 6,2439 \cdot \pi$

Man ersieht aus dieser Reihe, daß ein Näherungswert der  $n$ ten Wurzel gleich  $(n + \frac{1}{4}) \pi$  sein wird. Dies ist in der Tat um so genauer, je größer  $n$  ist. Zwischen je zwei dunklen Ringen liegt ein Maximum der Helligkeit. Die Lage dieser Maxima für die ersten 5 Ringe gibt:

Tabelle 3. Lage der Maxima.

- 1. heller Ring  $\bar{z} = 5,1356 = 1,6347 \cdot \pi$
- 2. „ „  $\bar{z} = 8,4172 = 2,6793 \cdot \pi$
- 3. „ „  $\bar{z} = 11,6199 = 3,6987 \cdot \pi$
- 4. „ „  $\bar{z} = 14,7959 = 4,7097 \cdot \pi$
- 5. „ „  $\bar{z} = 17,9598 = 5,7168 \cdot \pi$

$z$	$C$	$C^2$	$z$	$C$	$C^2$
0,0	+1,0000	100,00%	6,2	-0,0751	0,56%
0,2	+0,9950	99,00	6,4	-0,0567	0,32
0,4	+0,9801	96,07	6,6	-0,0379	0,14
0,6	+0,9557	91,54	6,8	-0,0192	0,04
0,8	+0,9221	85,03	7,0	-0,0013	0,00
1,0	+0,8801	77,46	7,2	+0,0151	0,03
1,2	+0,8305	68,97	7,4	+0,0296	0,09
1,4	+0,7742	59,94	7,6	+0,0419	0,18
1,6	+0,7124	50,75	7,8	+0,0516	0,27
1,8	+0,6461	41,75	8,0	+0,0587	0,34
2,0	+0,5767	33,26	8,2	+0,0629	0,40
2,2	+0,5043	25,55	8,4	+0,0645	0,42
2,4	+0,4335	18,79	8,6	+0,0634	0,40
2,6	+0,3622	13,12	8,8	+0,0600	0,36
2,8	+0,2926	8,56	9,0	+0,0545	0,30
3,0	+0,2260	5,11	9,2	+0,0473	0,22
3,2	+0,1633	2,67	9,4	+0,0386	0,15
3,4	+0,1054	1,11	9,6	+0,0291	0,08
3,6	+0,0530	0,28	9,8	+0,0189	0,04
3,8	+0,0067	0,004	10,0	+0,0087	0,01
4,0	-0,0330	0,11	10,2	-0,0013	0,00
4,2	-0,0660	0,44	10,4	-0,0107	0,01
4,4	-0,0922	0,85	10,6	-0,0191	0,04
4,6	-0,1115	1,24	10,8	-0,0263	0,07
4,8	-0,1244	1,55	11,0	-0,0321	0,10
5,0	-0,1310	1,72	11,2	-0,0345	0,12
5,2	-0,1320	1,74	11,4	-0,0379	0,14
5,4	-0,1279	1,64	11,6	-0,0440	0,16
5,6	-0,1194	1,53	11,8	-0,0394	0,15
5,8	-0,1073	1,15	12,0	-0,0372	0,14
6,0	-0,0922	0,85			

Auch hier ist ein ähnlicher Näherungswert leicht anzugeben, nämlich  $(n + \frac{3}{4}) \cdot \pi$  für große  $n$ , der allerdings langsamer als der der dunklen Ringe erreicht wird.

<sup>1)</sup> Die ersten 50 Wurzeln der Gleichung  $J_1(z) = 0$  sind bei JAHNKE und EMDE auf S. 123 angegeben.

Die Grenzwerte  $(n + \frac{1}{4})$  bzw.  $(n + \frac{3}{4})$  für  $\frac{z}{\pi} = \frac{2p\sigma}{f}$  stellen nun nichts anderes dar, als den Gangunterschied zwischen den beiden äußersten vom Ob-

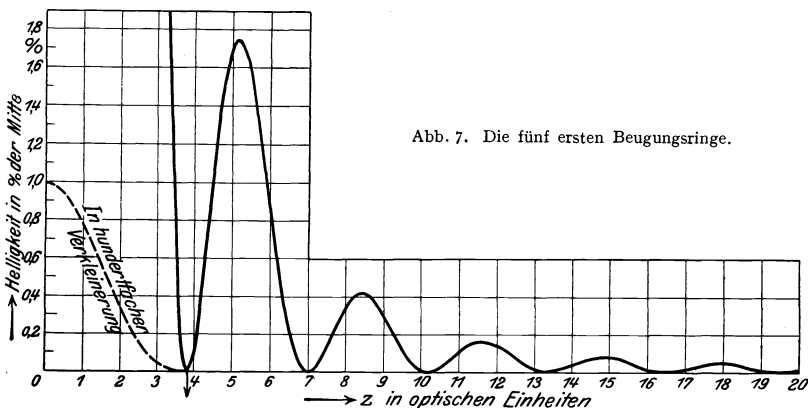


Abb. 7. Die fünf ersten Beugungsringe.

jektiv kommenden Randstrahlen auf ihrem Wege bis zum Bezugspunkte, ausgedrückt in Wellenlängen, wie aus Abb. 8 hervorgeht. Augenscheinlich ist

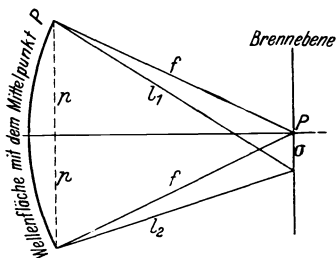


Abb. 8. Zur Berechnung des Gangunterschiedes zweier Randstrahlen.

$$l_1^2 = (p + \sigma)^2 + f^2$$

und

$$l_2^2 = (p - \sigma)^2 + f^2,$$

also

$$l_1^2 - l_2^2 = (l_1 - l_2)(l_1 + l_2) = 4p\sigma,$$

und da mit großer Annäherung  $l_1 + l_2 = 2f$  gesetzt werden kann, kommt

$$l_1 - l_2 = \frac{2p\sigma}{f}.$$

Es entstehen also dunkle Ringe an den Stellen der Brennebene, für die der Gangunterschied der Randstrahlen  $1,22 \lambda$ ,  $2,23 \lambda$ ,  $3,23 \lambda$  usw. beträgt und helle Ringe, so oft dieser Gangunterschied  $1,63 \lambda$ ,  $2,68 \lambda$ ,  $3,70 \lambda$  usw. beträgt. In der Tat folgt aus der Theorie der BESSELSchen Funktionen ganz allgemein, daß der Unterschied zweier aufeinanderfolgender Wurzeln der Gleichung  $J_\nu(z) = 0$  sich der Grenze  $\pi$  nähert<sup>1)</sup>.

Eine sehr naheliegende elementare Überlegung würde Dunkelheit erwarten lassen, wenn der Gangunterschied der Randstrahlen eine halbe Wellenlänge beträgt, d. h. also für

$$\frac{2\pi\sigma}{f} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \lambda$$

oder

$$\bar{z} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi.$$

Infolge der Mitwirkung der nicht in der Zeichenebene verlaufenden Strahlen tritt aber Dunkelheit schon in etwas kleinerer seitlicher Entfernung vom Brennpunkt auf.

<sup>1)</sup> Z. B. FRANK-MISES, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, 7. Aufl. des Riemann-Weber, Bd. I, S. 339. Berlin: Julius Springer 1925.

Die Lage der hellen und dunklen Beugungsringe in den Tabellen 2 und 3 ist der grundlegenden Tabelle 1 bzw. großen Tafeln<sup>1)</sup> der BESSELSchen Funktionen entnommen. Man kann aber auch von der allgemeinen Differentialformel für BESSELSche Funktionen erster Art beliebiger Ordnung Gebrauch machen<sup>2)</sup>.

$$\frac{\partial}{\partial z} [z^{-\nu} \cdot J_{\nu}(z)] = -z^{-\nu} J_{\nu+1}(z),$$

also speziell für die Nullstellen der ersten Ordnung setzen

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{J_1(z)}{z} \right) = -\frac{J_2(z)}{z} = 0.$$

Die gesuchten Extremalstellen von  $C^2$  treten also für die Werte von  $z$  auf, für die  $J_2(z) = 0$  ist. Nun ist aber<sup>3)</sup>

$$J_2(z) = \frac{2J_1(z)}{z} - J_0(z),$$

so daß im Falle eines Maximums oder Minimums

$$\frac{2J_1(z)}{z} = J_0(z)$$

sein muß. Zur Kontrolle der Extremwerte der Helligkeit kann man also auch aus einer Tafel der  $J_0(z)$  diejenigen Werte von  $z$  entnehmen, für die  $J_0(z)$  den gleichen Wert wie unser  $C$  in Tabelle 1 annimmt.

Wie man übrigens beim Vergleich der Tabellen 2 und 3 sieht, liegen die Stellen maximaler Helligkeit nicht genau in der Mitte zwischen je zwei dunklen Ringen, sondern etwas nach innen verschoben.

Tabelle 4. Unsymmetrie der Beugungsringe.

Mitte zwischen	1. u. 2. dunklem Ring	$z = 5,42$	1. heller Ring	$z = 5,13$
„ „	2. u. 3. „ „	$z = 8,59$	2. „ „	$z = 8,42$
„ „	3. u. 4. „ „	$z = 11,75$	3. „ „	$z = 11,62$
„ „	4. u. 5. „ „	$z = 14,89$	4. „ „	$z = 14,80$
„ „	5. u. 6. „ „	$z = 18,04$	5. „ „	$z = 17,96$

Doch wird nach außen hin die Helligkeitsverteilung immer symmetrischer.

Die Größe der Helligkeitsmaxima in den einzelnen Ringen kann man ebenfalls aus Tabelle 1 leicht entnehmen. Es ergibt sich

Tabelle 5. Maximale Helligkeit der Beugungsringe.

Zentralscheibe	$C^2 = 100,000\% = 1$		
1. heller Ring	$1,750\% = \frac{1}{57}$	$= 100,00\%$	
2. „ „	$0,416\% = \frac{1}{241}$	$= 23,74\%$	
3. „ „	$0,160\% = \frac{1}{625}$	$= 9,15\%$	
4. „ „	$0,078\% = \frac{1}{1284}$	$= 4,46\%$	
5. „ „	$0,044\% = \frac{1}{2288}$	$= 2,51\%$	

Die maximale Helligkeit in den Beugungsringen nimmt also nach außen hin sehr schnell ab und zwar so rasch, daß man meist nur die durch den ersten dunklen

<sup>1)</sup> R. v. MISES, Verzeichnis berechneter Funktionentafeln. Berlin 1928.

<sup>2)</sup> Z. B. FRANK-MISES, Bd. I, S. 331, Gleichung (17).

<sup>3)</sup> Das folgt aus der allgemeinen Rekursionsformel  $\frac{2\nu}{z} \cdot J_{\nu}(z) = J_{\nu-1}(z) + J_{\nu+1}(z)$ ; vgl. FRANK-MISES, Bd. I, S. 330, Gleichung (15b).

Ring begrenzte zentrale Scheibe wahrnimmt, die dann als das „Bild“ der Lichtquelle angesprochen wird. Auf diese Weise erhalten die Ausführungen von Ziffer 1 eine nachträgliche Begründung.

Ein angenähertes Gesetz dieser Helligkeitsabnahme ergibt sich leicht, wenn man von der asymptotischen Darstellung der BESSELSchen Funktionen für große Argumente ausgeht, die für die Funktionen erster Ordnung lautet<sup>1)</sup>:

$$J_1(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cdot \sin\left(z - \frac{\pi}{4}\right),$$

folglich

$$C^2 = \left(\frac{2J_1(z)}{z}\right)^2 = \frac{8}{\pi \cdot z^3} \sin^2\left(z - \frac{\pi}{4}\right).$$

Ist nun  $\bar{z}$  einer der Werte, der  $C$  zu einem Maximum macht, so liegt bei hinreichend großem  $z$  nach einer früheren Bemerkung das nächste Maximum bei  $\bar{z} + \pi$  und hat den Wert

$$C_1^2 = \frac{8}{\pi} \cdot \frac{\sin^2\left(z - \frac{\pi}{4}\right)}{(z + \pi)^3}.$$

Es verhält sich demnach

$$C^2 : C_1^2 = \frac{1}{z^3} : \frac{1}{(z + \pi)^3},$$

d. h. die Helligkeits-Maxima verhalten sich nahezu umgekehrt wie die dritten Potenzen der zugehörigen Gangunterschiede der Randstrahlen. Nach Tabelle 3 ergibt sich also für die ersten 5 hellen Ringe angenähert das Verhältnis

$$\frac{1}{16^3} : \frac{1}{27^3} : \frac{1}{37^3} : \frac{1}{47^3} : \frac{1}{57^3}.$$

Es ergibt sich so, daß zwar das erste Maximum nur 1,75% des Zentralflecks ausmacht, aber das zweite bereits 20,8% (nach der strengen Formel 23,7%) des ersten, das dritte 38,8% des zweiten, ferner z. B. das achte 69,3% des siebenten Maximums. Die Helligkeitsabnahme verlangsamt sich also sehr rasch.

Denkt man sich die Beleuchtungsstärken in einem rechtwinkligen Diagramm als Funktion der optischen Einheit aufgetragen und die Zeichnung um die Achse rotiert, so entsteht ein Körper, der in der Mitte eine hohe steile „Kuppe“ zeigt, die von niedrigen Ringwällen umgeben ist, deren Höhe nach außen hin sehr schnell abnimmt. Die Ringwälle sind auf der Innenseite etwas steiler als auf der Außenseite. Man nennt dies Modell wohl auch das „Lichtgebirge“.

Die Sichtbarkeit der Beugungsringe ist nicht nur durch ihre relativ zur Zentralscheibe geringe Helligkeit, sondern auch durch ihre geringe Breite erschwert. Mit unbewaffnetem Auge kann man sie überhaupt nicht sehen, sondern nur das zentrale Beugungsscheibchen als Bild der fernen Lichtwelle wahrnehmen.

Der Durchmesser dieser zentralen Beugungsscheibe bzw. des ersten dunklen Ringes ist  $2 \cdot 3,83 = 7,66$  o. E. Sie erscheint also einem Auge von 4 bis 5 mm Pupillendurchmesser bei der Wellenlänge  $\lambda = 0,55 \mu$  unter der Winkelgröße

$$\vartheta = \frac{\sigma}{f} = \frac{7,66\lambda}{2\pi p} = 3,35 \cdot 10^{-4} \text{ abs.} = 69'' \text{ bzw. } 55'',$$

was gerade an der Auflösungsgrenze des menschlichen Auges liegt.

Der Durchmesser des zweiten dunklen Ringes ist  $2 \cdot 7,016 = 14,03$  o. E. Seine gesamte Winkelgröße ist also  $126''$  bzw.  $101''$ . Die Breite des hellen Ringes

<sup>1)</sup> Z. B. P. SCHAFFHEITLIN, Theorie der Besselschen Funktionen. Teubner 1908, S. 42.

zwischen den beiden dunklen erscheint also wie  $\frac{126'' - 69''}{2} = 28,5''$  bei 4 mm Pupillendurchmesser bzw.  $23''$  bei 5 mm Pupillendurchmesser. Er bleibt also in der Tat bei unbewaffnetem Auge unsichtbar.

Wird aber die wirksame Eintrittspupille des Auges auf 1 mm Durchmesser verkleinert, indem etwa die Fernrohrvergrößerung auf das vier- bzw. fünffache der Normalvergrößerung erhöht wird, so wird dieser erste helle Ring mit  $115''$  sichtbar. Die mittlere Scheibe ist dann  $275''$  groß, und der zweite helle Ring würde unter dem Winkel  $\lambda(\bar{z}_3 - \bar{z}_2) = 114''$  erscheinen, also ebenso wie alle höheren Ringe sichtbar werden können.

Da die Helligkeit der Ringe etwa vom zweiten oder dritten an nur noch langsam abnimmt, so kann man, wenn nur die Versuchsbedingungen es erlauben diese inneren Ringe gut zu sehen, meist auch noch gleich sehr viel weitere wahrnehmen. Im Laboratorium gelangt man mit monochromatischen Lichtquellen ohne große Schwierigkeit bis zu ca. 20, gelegentlich auch bis zu ca. 30 Ringen. Theoretisch gibt es unendlich viele Beugungsringe. Das von einem Stern durch ein Fernrohrobjektiv aufgenommene Licht breitet sich also auf die gesamte Brennebene aus, ja sogar noch auf die innere Wandung des Tubus.

**17. Beugungstheoretischer Wirkungsgrad eines idealen Objektivs.** Von der gesamten Lichtmenge, die von einer punktförmigen Lichtquelle aus in ein optisches System fällt, findet sich der größte Teil in der Zentralscheibe wieder und wird als Helligkeit des „Bildes“ empfunden, wobei der zentrale Lichtfleck als das physikalische Bild des Sternes (punktförmige Lichtquelle) betrachtet wird. Ein anderer Teil erzeugt die hellen Beugungsringe und geht dem „Bild“ verloren. Als Wirkungsgrad  $\eta$  eines Objektivs kann man das Verhältnis bezeichnen zwischen dem Lichtstrom, der die Brennebene innerhalb des Zentralscheibchens durchsetzt, und dem gesamten Lichtstrom, der überhaupt durch die Brennebene hindurchgeht. Letzterer ist natürlich nach dem Energiegesetz gleich dem Lichtstrom, der vom Objektiv aufgenommen bzw. hindurchgelassen wird. Der Wirkungsgrad  $\eta = 1$  kann niemals erreicht werden, solange die das Bild erzeugende Lichtwelle seitlich begrenzt ist.

Durch die geringen Werte der maximalen Helligkeit der Beugungsringe, die nach Tabelle 5 schon beim ersten nur 1,75% der maximalen Helligkeit der Zentralscheibe beträgt, könnte man leicht zu einer Unterschätzung der aus der zentralen Scheibe in die Ringe hinausgewanderten, also dem Bildpunkt verlorengehenden Lichtmenge gelangen. Doch fällt tatsächlich die in den Ringen befindliche Lichtmenge nicht unbeträchtlich ins Gewicht, weil sie eine viel größere Fläche bedeckt als die Zentralscheibe.

Der Lichtstrom, der eine in der Brennebene gelegene ringförmige Zone um die Mitte der Beugungsfigur durchsetzt, ist augenscheinlich

$$d\Phi = E \cdot 2\pi z dz,$$

wobei als Variable wieder die optische Einheit  $z$  benutzt ist, die ja proportional zum linearen Abstand  $\sigma$  von der Achse ist. Nun war nach der AIRYSchen Formel (33 b) die auf die Beleuchtungsstärke in der Beugungsöffnung bezogene Helligkeit

$$E = \left( \frac{2J_1(z)}{z} \right)^2.$$

Die über einen Ring mit den Radien  $z_1$  und  $z_2$  ausgebreitete Beleuchtungsstärke, d. h. der ihn durchsetzende Lichtstrom, ist also

$$\Phi = 8\pi \int_{z_1}^{z_2} \frac{J_1(z)^2}{z} \cdot dz.$$

Durch ein graphisches Annäherungsverfahren hat E. MASCART<sup>1)</sup> in seinem bekannten Lehrbuch berechnet und in einer Zahlentabelle angegeben, wieviel Licht auf die Zentralscheibe und die einzelnen Ringe entfällt. Doch ist seine Tabelle augenscheinlich falsch, da sich nach ihm für die gesamte Lichtmenge innerhalb der ersten 8 Ringe bereits 106,5% der überhaupt einfallenden Lichtmenge ergeben würde, was offenbar unmöglich ist.

STEINER<sup>2)</sup> hat sich zu dem gleichen Zwecke wie MASCART besondere Integraltafeln zurechtgemacht und auf diesem sehr mühsamen Wege in der Tat die richtigen Zahlenwerte erhalten.

Beiden Autoren ist aber entgangen, daß schon vor ihnen LORD RAYLEIGH<sup>3)</sup>, allerdings bei einer etwas unerwarteten Gelegenheit, eine sehr viel einfachere Lösung angegeben hat. Es ist nämlich<sup>4)</sup>

$$\frac{dJ_1(z)}{dz} = J_0(z) - \frac{J_1(z)}{z},$$

also

$$\frac{J_1(z)^2}{z} = J_0(z) \cdot J_1(z) - J_1(z) \cdot \frac{d}{dz} J_1(z),$$

und da ferner, wie schon auf S. 937 benützt,

$$J_1(z) = -\frac{d}{dz} J_0(z),$$

so wird

$$\frac{J_1(z)^2}{z} = -J_0(z) \cdot \frac{d}{dz} J_0(z) - J_1(z) \frac{d}{dz} J_1(z) = -\frac{1}{2} \frac{d}{dz} (J_0(z)^2 + J_1(z)^2).$$

Mithin ergibt sich für den Lichtstrom, der das Beugungsbild innerhalb eines mit dem Radius  $z$  geschlagenen Kreises durchsetzt (für  $z = 0$  wird  $J_1(z) = 0$  und  $J_0(z) = 1$ ):

$$\Phi_z = 8\pi \int_0^z \frac{J_1(z)^2}{z} dz = 4\pi [1 - J_0(z)^2 - J_1(z)^2].$$

Für  $z = \infty$  wird der Klammerausdruck gleich Eins, also

$$\Phi_\infty = 4\pi,$$

so daß man, bezogen auf die gesamte vom Objektiv kommende Lichtmenge als Einheit, für die auf einen Ring vom Halbmesser  $z$  fallende Lichtmenge hat

$$\Phi_z = 1 - J_0(z)^2 - J_1(z)^2. \quad (35)$$

Abb. 9 stellt den Verlauf von  $\Phi$  als Funktion von  $z$  dar<sup>5)</sup>. Wie man sieht, steigt das innerhalb von  $z$  befindliche Licht zuerst rasch an, hernach aber nicht mehr gleichmäßig, sondern treppenförmig weiter, um erst im Unendlichen den Wert von 100% zu erreichen. Jede Treppenstufe entspricht dem Hinzutreten eines Beugungsringes. Die gesamte im Zentralfleck, d. h. im „Bild“, angehäufte Lichtmenge und damit der theoretische Wirkungsgrad eines Objektivs beträgt

$$\eta_{\text{theoret}} = 83,776\% . \quad (36)$$

Durch keinerlei technische Hilfsmittel ist dieser Wert zu erhöhen. Wohl aber ist er in Wirklichkeit oft weit niedriger, z. B. beim Vorhandensein von Aberrationen, d. h. bei irgendwie deformierten Wellenflächen, vgl. Abschnitt F. Über dieses Resultat hinaus kann man mit Hilfe der Abb. 9 bequem übersehen, wie weit

1) E. MASCART, *Traité d'optique* Bd. 1, S. 313–314. 1889.

2) LUDWIG STEINER, *Math. u. Naturw. Berichte aus Ungarn* Bd. 11, S. 362–373. 1893.

3) LORD RAYLEIGH, *Phil. Mag.* Bd. 11, S. 214–218. 1881; *Scient. Pap.* Bureau of Stand. Bd. 1, S. 513–517.

4) Vgl. FRANK-MISES, *Differentialgleichungen usw.* Bd. 1, S. 331 (Formel 17).

5) H. NAGASKA (*Journ. Coll. Science University Tokyo* Bd. 9, S. 321–351. 1898) lieferte eine mathematische Untersuchung der Funktion  $y = J_0(z)^2 + J_1(z)^2$  mit umfangreichen Zahlentabellen und guten graphischen Darstellungen, die bis zur 28. Wurzel bei  $z = 88,75$  reichen.



bis zu einer betrachteten Stelle  $z$  das gesamte zur Verfügung stehende Licht ausgenutzt ist. Insbesondere sei darauf hingewiesen, wie klein der Betrag ist, den die äußeren Zonen des Zentralscheibchens selbst liefern, und wie sich auch innerhalb des Zentralscheibchens das Licht nach der Mitte hin bis zu einem gewissen Grad zusammenzieht. So enthält zwar der gesamte Zentralfleck von der Größe  $z = 3,838$  o. E. nur 83,8% des Lichtes, aber bei  $z = 3,0$  o. E. sind es auch schon

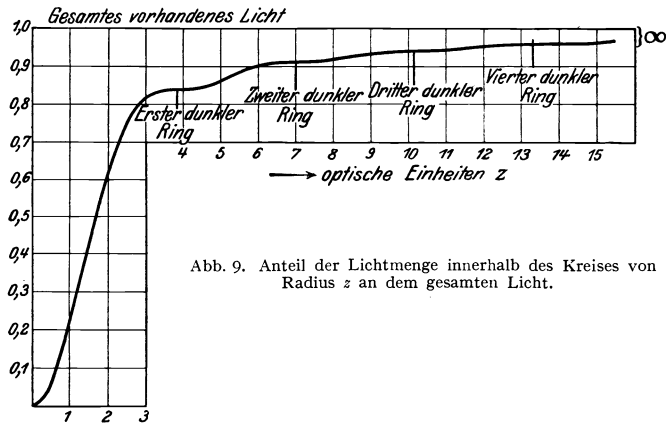


Abb. 9. Anteil der Lichtmenge innerhalb des Kreises von Radius  $z$  an dem gesamten Licht.

81,7%, also nur um 2,5% weniger als der Höchstbetrag. Welche Bedeutung das für die Beurteilung des Auflösungsvermögens eines Objektivs hat, wird in Ziff. 36 weiter besprochen.

Bedenkt man, daß für jeden dunklen Ring  $J_1(z) = 0$  wird, so gibt augenscheinlich

$$\Phi_{\bar{z}_n} = 1 - J_0(\bar{z}_n)^2 \tag{37}$$

an, wieviel Licht innerhalb des  $n$ ten Ringes liegt, und  $J_0(\bar{z}_n)^2$  selbst, wieviel davon noch außerhalb verbleibt.

Daraus berechnen sich folgende Tabellen:

Tabelle 6.

	Bezogen auf die gesamte Lichtmenge	Bezogen auf die Lichtmenge im Zentralfleck
Lichtmenge im Zentralfleck, d. h. innerhalb des ersten dunklen Ringes . . . . .	83,78 %	100,00 %
Lichtmenge außerhalb des ersten dunklen Ringes . . . . .	16,22	19,37
„ „ „ zweiten „ „ . . . . .	9,01	10,75
„ „ „ dritten „ „ . . . . .	6,23	7,44
„ „ „ vierten „ „ . . . . .	4,77	5,69
„ „ „ fünften „ „ . . . . .	3,86	4,61
„ „ „ sechsten „ „ . . . . .	3,24	3,87

Tabelle 7.

	Bezogen auf die gesamte Lichtmenge	Bezogen auf die Lichtmenge im Zentralfleck
Lichtmenge im Zentralfleck . . . . .	83,78 %	100,00 %
„ „ „ ersten hellen Ring . . . . .	7,22	8,62
„ „ „ zweiten „ „ . . . . .	2,77	3,31
„ „ „ dritten „ „ . . . . .	1,46	1,75
„ „ „ vierten „ „ . . . . .	0,91	1,08
„ „ „ fünften bis fünfzigsten hellen Ring . . . . .	3,46	4,13
„ „ „ außerhalb des fünfzigsten Ringes . . . . .	0,40	0,48
Zusammen	100,00	

Auch bei einem fehlerlosen, idealen Objektiv bleibt also ein Verlust von 16,2% oder fast  $\frac{1}{6}$  des gesamten Lichtes. Nur ca.  $\frac{5}{6}$  des Lichtes finden sich im physikalischen Bild, d. h. im zentralen Beugungsscheibchen wieder.

Denkt man sich die gesamte Lichtmenge des Beugungsbildes in der Brennebene gleichmäßig verteilt, mit einer durchschnittlichen Beleuchtungsstärke, wie sie dem Mittelpunkt des Beugungsscheibchens zukommt, so würde sich ein Scheibchen ergeben, dessen Halbmesser  $\bar{z}$  sich aus

$$\pi \bar{z}^2 = \Phi_\infty = 4\pi$$

zu  $z = 2,00$  o. E. errechnet<sup>1)</sup>, oder in Längeneinheiten  $\bar{\sigma} = \frac{\lambda f}{\pi p}$ . Gleiche Lichtmengen sind also etwa in linearen Abständen  $\sigma \propto \lambda$  oder auf Flächenstücken von der Größenordnung  $\lambda^2$  verteilt.

Bei einem Fernrohrobjektiv von  $2p = 10$  cm und  $f = 100$  cm errechnet sich ( $\lambda = 0,55 \mu$ ) dann der Durchmesser dieses Scheibchens zu  $17,5 \mu$ . Wird das Objektiv auf 1 mm abgeblendet, wächst das Beugungsscheibchen auf 1,75 mm.

Führt man aus Ziff. 11 den Lichtverdichtungsfaktor wieder ein, so ist der Lichtstrom durch dieses Ersatzscheibchen

$$\Phi = E \cdot \pi \bar{\sigma}^2 = E_0 \cdot \frac{\pi^2 p^4}{\lambda^2 f^2} \cdot \pi \cdot \frac{\lambda^2 f^2}{\pi^2 p^2} = E_0 \cdot \pi p^2,$$

d. h. gleich der Fläche der Objektivöffnung mal der dort herrschenden Beleuchtungsstärke — wie es auch sein muß, so daß also das Energiegesetz erfüllt ist, trotzdem die Helligkeit der Mitte proportional zu  $p^4$  war (vgl. Ziff. 11).

Fragt man nach der mittleren Helligkeit  $\bar{E}$  der Zentralscheibe, so findet man nach Tabelle 6 bzw. 2 aus

$$4\pi \cdot 0,8378 = \bar{E} \cdot \pi \cdot (3,837)^2.$$

$\bar{E}$  gleich 22,8% der maximalen Helligkeit.

Berücksichtigt man endlich nur die Lichtmenge, die sich innerhalb des Radius  $z = 3,0$  o. E. vorfindet, die ja nach obigen Ausführungen 97,5% der gesamten Lichtmenge des Zentralscheibchens ausmacht, so ergibt sich als mittlere Helligkeit dieses Bereichs  $\bar{E} = 36,3\%$  der maximalen Helligkeit (vgl. Abb. 9).

**18. Farberscheinungen bei der Beugung.** Bisher wurde nur die Helligkeitsverteilung bei monochromatischem Licht behandelt. Verwendet man weißes Licht, so ist zwar für jede beliebige Farbe die Helligkeitsverteilung genau die gleiche, wenn man sie auf die optische Einheit  $z$  bezieht, doch ist der Wert von  $z$  selbst von der Wellenlänge abhängig. Was man wissen will, ist die Beleuchtungsstärke, die verschiedene Farben in denselben linearen Abständen vom Brennpunkt, also für gleiche Werte von  $\sigma$ , hervorrufen. Da  $z = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{p\sigma}{f}$  war, so gilt

$$z_1 \lambda_1 = z_2 \lambda_2. \quad (38)$$

Um die Farbwirkung an einer bestimmten Stelle  $z$  bzw.  $\sigma$  beurteilen zu können, hat man für die Wellenlänge  $\lambda_1$  den entsprechenden Wert aus Tabelle 1 einzusetzen, aber für die Wellenlänge  $\lambda_2$  an derselben Stelle den Wert aus Tabelle 1, der sich für  $z_2 = z_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$  ergibt und ebenso für beliebige andere Farben. Es entstehen dann Mischfarben, ähnlich wie bei den Farben dünner Blättchen und dem Regenbogen<sup>2)</sup>. Doch dürfen die Intensitätskurven für zwei verschiedene Farben

<sup>1)</sup> Denkt man sich nur das Licht der Zentralscheibe gleichmäßig verteilt, so resultiert ein Halbmesser von  $\bar{z} = 1,831$  o. E.

<sup>2)</sup> Es sei daran erinnert, daß die Regenbogenfarben keineswegs, wie bei älteren Autoren und heute noch in manchen Schulbüchern zu lesen ist, mit den reinen Spektralfarben übereinstimmen.

nicht einfach so aufeinandergelegt werden, daß ihre Maxima zusammenfallen, da ja nach Ziff. 11 sich die Helligkeiten der Mitte, d. h. die Lichtverdichtungsfaktoren umgekehrt wie die Quadrate der Wellenlängen verhalten. Vielmehr sind die sämtlichen Werte der Kurve für  $\lambda_1$  gegenüber denen der Kurve für  $\lambda_2$  mit  $\lambda_1^2/\lambda_2^2$  zu multiplizieren. Es entstehen dann Verhältnisse, wie sie Abb. 10 wieder gibt, wo die Intensitätskurven für Rot, Grün und Blau unter Berücksichtigung der verschiedenen Mittelhelligkeiten übereinandergelegt sind.

Erschien die Lichtquelle weiß, so wird in der Beugungsfigur die Mitte der Zentralscheibe einen Überschuß von Blau und Violett, der Rand einen von Rot aufweisen. Dazwischen gibt es Stellen, für die die Beugungsfigur im einfachen Sinne achromatisch ist, d. h. die Helligkeitskurven für zwei ausgewählte Farben schneiden sich. Die Schnittpunkte verschiedener Farbenpaare liegen an verschiedenen Stellen  $z$ . Für die Lage dieser achromatischen Zone hat man den Ansatz

$$\frac{J_1(z_1)^2}{\lambda_1^2 z_1^2} = \frac{J_1(z_2)^2}{\lambda_2^2 z_2^2},$$

so daß sich wegen Gleichung (38) die Wellenlänge überhaupt weghebt, soweit sie als Faktor auftritt. Sie bleibt nur in dem Argument der BESSELSchen Funktion übrig. Die verbleibende Bedingungs Gleichung für die Achromasie einer Beugungsfigur

$$J_1(z) = \pm J_1(nz), \tag{39}$$

wobei  $n$  das Verhältnis der beiden Wellenlängen ist, für die achromatisiert werden soll, ist transzendent, aber graphisch oder mit Hilfe von Tabellen numerisch leicht zu behandeln.

Für die beiden Farben  $\lambda_1 = 0,450 \mu$  und  $\lambda_2 = 0,675 \mu$  und überhaupt für alle Farbpaare, deren Wellenlängen sich wie 2:3 verhalten, ergeben sich z. B. achromatische Stellen für  $z = 1,474; 3,15; 4,29$  o. E. Dann fällt ein Schnittpunkt aus, statt dessen gibt es einen größeren Bereich, in dem die beiden Kurven nahezu parallel verlaufen, und weitere Schnittpunkte bei  $z = 6,89; 7,89; 9,48; 10,60$  o. E. usw.

Diese Kurven und Angaben enthalten den objektiven Anteil der einzelnen Wellenlängen, bezogen auf gleiche Anfangswerte. Um den subjektiven Farbeindruck zu erhalten, wäre augenscheinlich noch die physiologische Empfindlichkeit für die einzelnen Farbkomponenten zu berücksichtigen bzw. ihre Zurückführung auf die Grundempfindungen vorzunehmen.

v. LOMMEL<sup>1)</sup> hat eine derartige Berechnung von Mischfarben mit Hilfe des NEWTONSchen Farbkreises durchgeführt, doch hat er bei der Anwendung

<sup>1)</sup> E. v. LOMMEL, Die Berechnung der Mischfarben. Abhandlgn. d. bayr. Akad. d. Wiss. II. Kl. Bd. 17, S. 494–515. 1891; vgl. besonders S. 511–514; s. auch Wied. Ann. Bd. 43, S. 473–497. 1891. Ferner Theorie der Dämmerungsfarben. Abhandlgn. d. bayr. Akad. d. Wiss. II. Kl. Bd. 19, S. 449–508. 1897; vgl. besonders S. 452 und Nachtrag dazu, ebenda Bd. 19, S. 737–747. 1899.

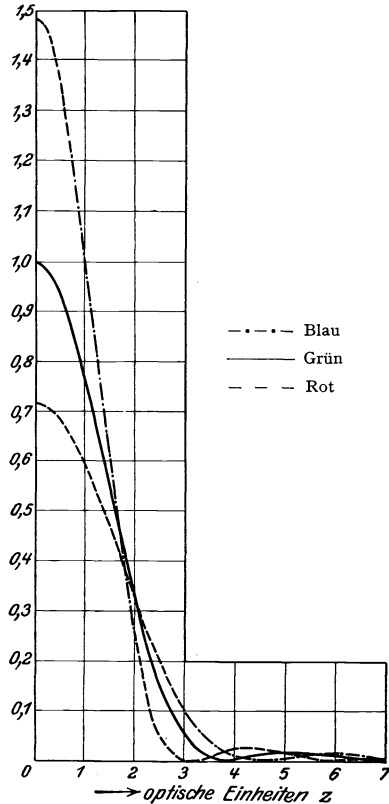


Abb. 10. Das Beugungsbild für drei verschiedene Farben.

seiner Formeln auf Beugungsphänomene als Lichtquelle eine endlich ausgedehnte große Scheibe zugrunde gelegt, so daß er die Abhängigkeit des Lichtverdichtungs-faktors von der Wellenlänge nicht zu berücksichtigen brauchte.

Dagegen findet sich bei MECKE<sup>1)</sup>, der die Kranzerscheinungen in homogenen Nebeln untersuchte, der richtige Ansatz. Er hat für acht geeignet gewählte Farben die Intensitätskomponenten für acht Stellen der Beugungsfigur berechnet, und zwar für  $z = 0$  bis  $z = 4,4$ . Legt man dann die drei Grundfarben des MAXWELLSCHEN Farbdreiecks zugrunde, so erhält man für jede Stelle  $z$  durch Addition der zugehörigen Komponenten eine Farbgleichung, die beispielsweise für  $z = 2,8$  lautet:

$$53,47R + 38,28G + 8,25V = 100,00,$$

die Weißgleichung für gleichen Violettgehalt würde lauten

$$5,25R + 8,37G + 8,25V = 21,87.$$

Für die Mischfarbe ergibt sich also, daß sie 21,87% Weiß und 78,13% Farbe enthält. In letzterer sind 48,22% Rot und 29,91% Grün vertreten, d. h. 0,62 Teile

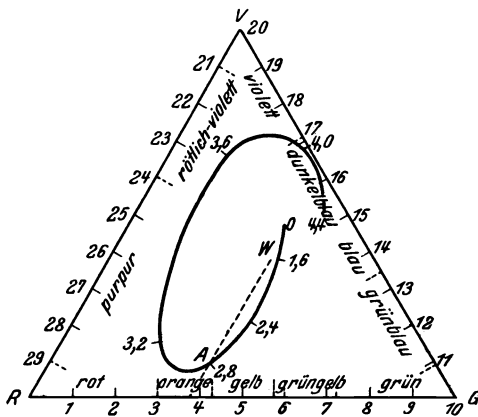


Abb. 11. Farbenkurve des Beugungsbildes im Farbdreieck. (Nach R. MECKE.)

Rot und 0,38 Teile Grün. Der Farbton für  $z = 2,8$  ist also ein tiefes Dunkelorange mit wenig Weiß. Trägt man nun den durch die Farbgleichung in Dreieckskoordinaten gegebenen Wert in das Farbdreieck ein und verbindet den entsprechenden Punkt  $A$  mit dem Weißpunkt  $W$ , so gibt der Schnittpunkt der über  $A$  hinaus verlängerten Geraden mit der Dreiecksseite direkt die Spektralfarbe, während der Punkt  $A$  selbst die Strecke im Verhältnis des Weiß- und Farbgehalts teilt, d. h. es ist  $WA:WF = 78,13$  und  $AF:WF = 21,87$ .

Auf diese Weise bestimmte MECKE die Farbenfolge in der Beugungserscheinung und erhielt so im Farbdreieck die in Abb. 11 dargestellte Kurve, in der die angeschriebenen Zahlen die optischen Einheiten  $z$  bedeuten.

Tabelle 8 gibt die Farbgleichungen und die aus ihnen berechneten Farbtöne.

Tabelle 8.

$z$	Rot	Grün	Violett	Intensität	Weiß %	Farbe %	Lage der reinen Farbe im Farbdreieck	Farbton
0,0	21,23	46,81	61,15	129,19	68,5	31,5	16,8	weißlichblau
1,6	11,78	19,89	19,10	50,77	96,6	3,4	13,5	weiß
2,4	4,97	5,51	2,72	13,20	54,6	45,4	4,6	hellgelb
2,8	2,606	1,866	0,402	4,874	21,9	78,1	3,8	dunkelorange
3,2	1,041	0,381	0,266	1,688	41,8	58,2	1,1	tiefrot
3,6	0,241	0,168	0,771	1,180	37,1	62,9	21,8	schwarzviolett
4,0	0,025	0,445	0,996	1,466	7,1	92,9	17,0	dunkelblau
4,4	0,093	0,691	0,784	1,568	24,7	75,3	15,4	dunkelblau

<sup>1)</sup> R. MECKE, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 471—500; Bd. 62, S. 263—648. 1920.

Für  $z = 1,6$  berührt die Kurve nahezu den Punkt  $W$ , dort wird man also als Gesamteindruck reines Weiß empfinden. Außerhalb sieht man dann zunächst Hellgelb geringer Sättigung, darauf Dunkelorange und endlich Tiefrot. Besonders bemerkenswert ist darauf der schroffe Farbenwechsel zwischen Rot und Violett, verbunden mit einer beträchtlichen Abnahme der Gesamtintensität, da ja dort die Farbe, für die wir die größte Empfindlichkeit haben, den ersten dunklen Ring zeigt. — Schon FRAUNHOFER benutzte übrigens diesen recht scharf erscheinenden Übergang vom roten zum blauen Ringe zur Ausmessung der Beugungsbilder im weißen Licht. — Im ersten Beugungsring zeigt sich dann auf der Innenseite ein lichtschwaches Violett, dem bis zum Ende der ersten Farbenordnung noch Blau und Grün folgen.

Entsprechendes gilt natürlich für jede in weißem Licht beobachtete Beugungserscheinung, z. B. auch für die eines Spaltes, sowie mit gewissen Einschränkungen auch beim Regenbogen. Bei letzterem kommt allerdings noch die Dispersion der Wassertröpfchen sowie die Reflexion an ihrer Oberfläche hinzu.

### 19. Beugungserscheinungen auf der Achse außerhalb der Brennebene.

Außerhalb der Brennebene hat man nach Ziff. 10 stets FRESNELSche Beugung. Man muß also auf Gleichung (27) zurückgehen

$$u_P = \frac{i \cdot \cos \delta}{\lambda r_0 r} \cdot e^{-ik(R_0 + R)} \int e^{-ikf(\xi\eta)} \cdot d\sigma$$

und in dem allgemeinen Ausdruck (26) für  $f(\xi\eta)$  die Glieder höherer Ordnung mit berücksichtigen. Liegt die punktförmige Lichtquelle auf der Achse, so ist für  $r_0$  vielmehr  $R_0$  zu setzen und  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  verschwinden. Betrachtet man zunächst nur auf der Achse liegende Bezugspunkte, d. h. nur die Mitte der jeweiligen Beugungsfigur, so verschwinden auch die Gesichtswinkel  $\alpha$  und  $\beta$ , und für  $r$  ist  $R$  zu setzen. Die Beugungsöffnung denken wir uns senkrecht zur Achse, so daß  $\cos \delta = 1$  ist. Dann wird

$$f(\xi\eta) = \frac{\xi^2 + \eta^2}{2} \left( \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right).$$

Führt man wieder wie in Ziff. 14 auf der Beugungsöffnung vom Halbmesser  $\rho$  Polarkoordinaten

$$\xi = \rho \cdot \cos \omega \quad \text{und} \quad \eta = \rho \cdot \sin \omega$$

ein und integriert gleich über  $\omega$ , so wird also

$$u_P = \frac{2\pi i}{\lambda R_0 R} \cdot e^{-ik(R_0 + R)} \int_0^p e^{-\frac{ik\rho^2}{2} \left( \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right)} \cdot \rho \, d\rho.$$

Das Integral läßt sich leicht ausführen und ergibt, wenn man noch die Wellenzahl  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  einsetzt,

$$\frac{\lambda R_0 R}{2\pi i (R_0 + R)} \left[ 1 - e^{-i \cdot \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{R_0 + R}{R_0 R} \cdot p^2} \right],$$

so daß als Vektor der Lichterregung kommt

$$u_P = \frac{1}{R_0 + R} \cdot e^{-ik(R_0 + R)} \left[ 1 - e^{-i \frac{\pi}{\lambda} \frac{R_0 + R}{R_0 R} \cdot p^2} \right].$$

Multipliziert man, um die Helligkeit zu erhalten, mit der konjugiert komplexen Größe, so erhält man endlich

$$E = \frac{2}{(R_0 + R)^2} \left[ 1 - \frac{e^{+i \frac{\pi}{\lambda} \frac{R_0 + R}{R_0 R} \cdot p^2} + e^{-i \frac{\pi}{\lambda} \frac{R_0 + R}{R_0 R} \cdot p^2}}{2} \right],$$

oder

$$E = \frac{4}{(R_0 + R)^2} \cdot \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{R_0 + R}{\lambda R_0 R} \cdot \rho^2\right). \quad (40)$$

Setzt man noch zur Abkürzung

$$\alpha = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{R_0 + R}{\lambda R_0 R} \cdot \rho^2,$$

so kann man auch schreiben:

$$E = \frac{\pi^2 \rho^4}{\lambda^2 R_0^2 R^2} \left(\frac{\sin \alpha}{\alpha}\right)^2. \quad (40a)$$

Diese Formel könnte man die POISSONSche Gleichung nennen, der<sup>1)</sup> sie schon 1823 als erster abgeleitet hat. Beobachtet man also eine punktförmige Lichtquelle durch irgendein optisches Instrument außerhalb der Brennebene, d. h. verschiebt man das Okular aus der scharfen Einstellung, so erhält man entsprechend dem sich ändernden  $R$  wechselnde Helligkeiten je nach dem Werte, mit dem  $\pi/2$  unter dem Sinus zu multiplizieren ist. Maxima findet man da, wo

$$\frac{R_0 + R}{R_0 R} \cdot \rho^2 = (2n + 1)\lambda \quad (41)$$

ist, Minima dort, wo derselbe Ausdruck gleich  $2n\lambda$  wird.

An den Minimalstellen ist die Intensität gleich 0, an den Maximalstellen 4mal größer, als sie in dieser Entfernung vom Lichtpunkt bei ungestörter Ausbreitung sein würde. Die Richtigkeit dieser Angaben hat schon FRESNEL<sup>2)</sup> selbst, nachdem er von POISSON darauf aufmerksam gemacht wurde, durch Beobachtungen im weißen Licht geprüft, später noch genauer ABRIA<sup>3)</sup>.

Wird ein Stern mit einem Fernrohr beobachtet, so bemerkt man beim Einschieben des Okulars aus der Scharfstellung fort, zunächst eine Vergrößerung des Zentralscheibchens, bis in seiner Mitte ein dunkler Punkt sichtbar wird, der sich bei fortgesetzter Einschiebung des Okulars zu einer dunklen Scheibe ausdehnt, bis dann wieder in deren Zentrum ein heller Punkt auftaucht usw. Diese Beobachtung ist zuerst von ARAGO<sup>4)</sup> gemacht worden.

Die Okularstellungen für zwei aufeinanderfolgende Maxima sind leicht anzugeben, wenn man Gleichung (41) nach  $R$  auflöst.

$$\frac{1}{R} = \frac{(2n + 1)\lambda}{\rho^2} - \frac{1}{R_0}$$

oder, da bei Beobachtung eines Sternes  $R_0 = \infty$  ist,

$$R_n = \frac{\rho^2}{(2n + 1)\lambda} \quad \text{und} \quad R_{n+1} = \frac{\rho^2}{(2n + 3)\lambda},$$

also

$$\Delta R_{\max} = \frac{\rho^2}{\lambda} \cdot \frac{2}{(2n + 1)(2n + 3)}.$$

Entsprechend findet man für die Okularverschiebungen, die ein Minimum liefern,

$$\Delta R_{\min} = \frac{\rho^2}{\lambda} \cdot \frac{1}{2n(n + 1)}.$$

Die Verschiebungen sind also nur von der Größe des Objektivs, nicht von seiner Brennweite abhängig, während natürlich der bequem beobachtbare Bereich der Zahlen  $n$  von der Brennweite abhängt. Bei einem Fernrohr von  $f = 1000$  mm möge die Öffnung auf  $2\rho = 4,92$  mm abgeblendet sein. Dann wird für  $\lambda = 0,55 \mu$

<sup>1)</sup> S. D. POISSON, Ann. chim. phys. (2) Bd. 22, S. 250–280. 1823.

<sup>2)</sup> A. FRESNEL, Oeuvr. compl. Bd. 1, S. 365–372.

<sup>3)</sup> MC ABRIA, Journ. Math. de Liouville Bd. 4, S. 248. 1838.

<sup>4)</sup> ARAGO, Oeuvr. compl. Bd. 7, S. 1.

die Zahl  $n = 5$ . Von hier ausgehend findet man das nächste Maximum bei einer Verschiebung von

$$\Delta R = \frac{p^2}{\lambda} \cdot \frac{2}{11 \cdot 13} = 154 \text{ mm},$$

d. h. 846 mm vom Objektiv entfernt. Dazwischen liegt ein Minimum bei  $R = 916$  mm, von dem man zum nächsten Minimum durch eine Verschiebung von  $\Delta R = 131$  mm gelangt usw. Je mehr man das Okular auf das Objektiv zu schiebt, um so dichter liegen die Wechsel von hellen und dunklen Mitten der Beugungsscheibchen beieinander.

Zieht man das Okular weiter hinaus in immer größere Entfernungen von der beugenden Öffnung, so gelangt man zu einer Grenze, jenseits welcher kein Wechsel der Maxima und Minima mehr stattfindet. Sie liegt, wie man leicht sieht, bei  $n = 0$ , d. h.  $R' = \frac{p^2}{\lambda}$ , im obigen Beispiel also bei  $R = 11$  m.

Da Sternenlicht nicht monochromatisch ist, beobachtet man beim Verschieben des Okulars farbige Stern,,bilder“. Der Verlauf des Farbenwechsels ist durch Gleichung (40) gegeben, d. h. er ist genau so wie die Farben dünner Blättchen, für die ja dieselbe Formel gilt — also anders als er in Ziff. 18 für den Farbverlauf senkrecht zur Achse berechnet wurde.

Endlich sei noch bemerkt, daß bei festgehaltenem Okular dieselbe Erscheinung auch bei einer Veränderung von  $R_0$  auftritt. Das geschieht bei astronomischen Beobachtungen in der Tat sehr häufig, wenn die Luft etwas unruhig ist. Das dann auftretende Funkeln oder Szintillieren der Sterne ist nichts anderes als eine Veränderung der Entfernung  $R_0$ , die dann eben nicht mehr als unendlich anzusetzen ist. Sehr empfindlich wird augenscheinlich die Okularstellung sein, bei der sich in der Mitte der Beugungsfigur ein größeres dunkles Scheibchen zeigt. Eine geringe Durchbiegung der vom Stern anlangenden Wellenfläche bewirkt dann ein Aufblitzen eines hellen Punktes in der Mitte des dunklen Fleckes (Prinzip des ARAGOSCHEN Szintillometers).

Gleichung (40a), die die Helligkeit der FRESNELSCHEN Beugungserscheinung einer kreisförmigen Öffnung für Achsenpunkte bestimmt, ist bis auf den Proportionalitätsfaktor identisch mit dem Ausdruck für die Helligkeit der FRAUNHOFERSCHEN Beugungserscheinung hinter einem beugenden geradlinigen Spalt  $E = \text{konst.} \cdot \frac{\sin^2 \alpha}{\alpha^2}$  (vgl. Ziff. 24). Ebenso wie dort ergibt sich also für die Extremwerte der Intensität durch Differentiation nach  $\alpha$

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 2 \cdot \frac{\sin \alpha}{\alpha} \cdot \frac{\alpha \cos \alpha - \sin \alpha}{\alpha^2} = 0.$$

Der erste Teil dieser Gleichung  $\frac{\sin \alpha}{\alpha} = 0$  bestimmt die Lage der Minima, der zweite  $\text{tg } \alpha = \alpha$  die Lage der Maxima. Eine graphische Bestimmung der Wurzeln dieser Gleichung findet man z. B. bei GREBE (dieses Handb. Bd. 20, S. 49). Die ersten 17 Wurzeln sind bei JAHNKE und EMDE<sup>1)</sup> angegeben. Setzt man die Helligkeit in der Brennebene = 100,0, so haben die auf der optischen Achse sich folgenden ersten fünf Maxima die Werte 4,72; 1,65; 0,83; 0,50; 0,34. Es sind also schon die ersten Maxima sehr klein gegen die Helligkeit im Brennpunkt selbst.

**20. Beugungserscheinungen außerhalb der Brennebene.** Bisher wurden die Beugungserscheinungen, die durch eine kreisförmige Öffnung hervorgebracht werden, nur für den speziellen Fall der FRAUNHOFERSCHEN Beugung, d. h. im

<sup>1)</sup> E. JAHNKE und F. EMDE, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven. Teubner 1909, s. S. 3.

konjugierten Bildpunkt sowie außerhalb der Bildebene für den Fall behandelt, daß der Bezugspunkt genau auf der Achse liegt. Das allgemeine Problem, also die Helligkeitsverteilung außerhalb der Brennebene um die Achse herum, ist zuerst von KNOCHENHAUER<sup>1)</sup> in Angriff genommen worden. Doch sind seine Formeln so weitschweifig und unübersichtlich, daß man keine allgemeinen Schlüsse aus ihnen ziehen kann. Dagegen ist es von LOMMEL<sup>2)</sup> 1884 gelungen, durch Heranziehung der BESSELSchen Funktionen bzw. neuer von LOMMEL selbst aufgestellter sog.  $U$ - und  $V$ -Funktionen, die sich aber als Reihen von BESSELSchen Funktionen darstellen lassen, das Problem übersichtlich und restlos zu klären. Ferner hat auch H. STRUVE<sup>3)</sup>, übrigens ohne Kenntnis der LOMMELschen Arbeit, das Problem der allgemeinen Beugungsfigur in Fernröhren behandelt, jedoch bei weitem weniger ausführlich als LOMMEL.

Am besten geht man bis auf Gleichung (25) in Ziff. 7 zurück, nimmt aber von vornherein an, daß die beugende Öffnung senkrecht zur Achse liegt, setzt also  $\cos(nr) = -\cos(nr_0) = +1$ . Dann ist

$$u_P = \frac{i}{\lambda} \int \frac{1}{r_0 r} \cdot e^{-ik(r_0+r)} \cdot d\sigma.$$

Führt man neben den rechtwinkligen Koordinaten der Abb. 4 noch Winkelkoordinaten  $\vartheta$  und  $\varphi$  ein, die den Mittelpunkt der einfallenden Kugelwelle zum Scheitel haben, so ist zunächst

$$r_0 = R_0 \quad \text{und} \quad d\sigma = R_0^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi,$$

so daß sich als Lichtvektor im Bezugspunkte ergibt

$$u_P = \frac{iR_0}{\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{\vartheta_1} \frac{1}{r} \cdot e^{-ik(R_0+r)} \cdot \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi.$$

Die Grenze  $\vartheta_1$  ist dabei der Winkel, den ein vom Bezugspunkte nach dem Rande der Öffnung gehender Strahl mit der Achse des Strahlenkegels bildet. Der Abstand  $r$  des Bezugspunktes von einem Element der Kugelwelle ist wie in Ziff. 9 gegeben durch:

$$r^2 = (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + z^2.$$

Sei nun  $x = \sigma \cdot \cos\varphi_0$  und  $y = \sigma \sin\varphi_0$ , ferner  $\xi = \varrho \cos\varphi$  und  $\eta = \varrho \cos\varphi$ , so wird

$$2(x\xi + y\eta) = 2\varrho\sigma \cos(\varphi - \varphi_0),$$

wobei wir nachträglich  $\varphi_0 = 0$  setzen können, da die von einer kreisförmigen Öffnung hervorgebrachte Beugungserscheinung jedenfalls nach allen Richtungen um die Bildmitte herum von gleicher Beschaffenheit sein wird.  $\sigma$  ist, wie früher, der lineare Abstand des Bezugspunktes von der Achse in einem beliebigen Azimut. Ferner sei  $b$  der Abstand der durch den Bezugspunkt gelegten achsensenkrechten Ebene vom Pol der Kugelwelle, so daß also  $z = b + R_0(1 - \cos\vartheta)$  ist. Dann wird:

$$r^2 = b^2 + \varrho^2 - 2\sigma\varrho \cos\varphi + 4R_0(R_0 + b) \sin^2 \frac{\vartheta}{2}.$$

Sei nun der Öffnungswinkel  $\vartheta$  so klein, daß man in einer Reihenentwicklung höhere Potenzen von der dritten an vernachlässigen darf, so wird

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\varrho^2}{4R_0},$$

<sup>1)</sup> K. W. KNOCHENHAUER: Die Undulationstheorie des Lichtes. Vgl. besonders S. 43 bis 48. Berlin 1839.

<sup>2)</sup> E. v. LOMMEL, Die Beugungserscheinungen einer kreisrunden Öffnung und eines kreisrunden Schirmchens, theoretisch und experimentell. Abhandlgn. bayer. Akad. d. Wiss., II. Kl. Bd. 15, S. 233–328. 1884.

<sup>3)</sup> H. STRUVE, Mém. d. l'acad. St. Pétersbourg. Bd. 34, No. 5, 15 Seiten. 1886.



und man hat

$$r = b + \frac{\varrho^2}{2b} - \frac{\sigma \cdot \varrho \cos \varphi}{b} + \frac{R_0 + b}{2R_0 b} \cdot \varrho^2,$$

und da  $R_0 \sin \vartheta = \varrho$  ist, endlich

$$u_P = \frac{2}{\lambda R_0 b} \cdot e^{-ik \left( R_0 + b + \frac{\varrho^2}{2b} \right)} \int_0^{2\pi} \int_0^p e^{-ik \left( \frac{R_0 + b}{2R_0 b} \varrho^2 - \frac{\sigma \cdot \varrho \cos \varphi}{b} \right)} \cdot \varrho d\varrho d\varphi,$$

also die Helligkeit im Bezugspunkte

$$E = \frac{1}{\lambda^2 R_0^2 b^2} (C^2 + S^2),$$

wobei

$$S = \int_0^{2\pi} \int_0^p \frac{\cos}{\sin} k \left( \frac{R_0 + b}{2R_0 b} \cdot \varrho^2 - \frac{\sigma \varrho \cos \varphi}{b} \right) \cdot \varrho d\varrho d\varphi. \quad (42)$$

Setzt man noch zur Abkürzung

$$k \frac{R_0 + b}{2R_0 b} = \frac{m}{2} \quad \text{und} \quad \frac{k\sigma}{b} = n, \quad (43)$$

so ist also

$$C = \int_0^{2\pi} \int_0^p \cos \left( \frac{m}{2} \varrho^2 - n \varrho \cos \varphi \right) \cdot \varrho d\varrho d\varphi. \quad (42a)$$

Entwickelt man den  $\cos$  nach dem trigonometrischen Additionstheorem und bedenkt, daß

$$\int_0^{2\pi} \sin(n \varrho \cos \varphi) d\varphi = 0$$

ist, so wird

$$C = \int_0^p \cos \frac{m}{2} \varrho^2 \cdot \int_0^{2\pi} \cos(n \varrho \cos \varphi) d\varphi \cdot \varrho d\varrho.$$

Nun ist bekanntlich, wie in Ziff. 14 schon benützt,

$$\int_0^{2\pi} \cos(n \varrho \cos \varphi) d\varphi = 2\pi J_0(n \varrho),$$

demnach

$$C = 2\pi \int_0^p J_0(n \varrho) \cos \left( \frac{m}{2} \varrho^2 \right) \cdot \varrho d\varrho$$

und entsprechend

$$S = 2\pi \int_0^p J_0(n \varrho) \sin \left( \frac{m}{2} \varrho^2 \right) \cdot \varrho d\varrho.$$

Diese transzendenten Integrale entwickelte LOMMEL durch fortgesetzte partielle Integration, wobei die schon aus Ziff. 14 bekannte Formel<sup>1)</sup>

$$\int_0^z z^\nu J_{\nu-1}(z) dz = z^\nu J_\nu(z)$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. FRANK-MISES Differentialgleichungen usw. Bd. 1, S. 331 [Gleichung (16)].

wiederholt gebraucht wird. Man erhält dann endlich, wenn noch zur weiteren Abkürzung

$$m\phi^2 = y \quad \text{und} \quad n\phi = z \quad (44)$$

gesetzt wird, als Resultat:

$$C = \pi\phi^2 \frac{\cos y/2}{y/2} \left[ \frac{y}{z} J_1(z) - \left(\frac{y}{z}\right)^3 J_3(z) + \left(\frac{y}{z}\right)^5 J_5(z) \mp \dots \right] \\ + \pi\phi^2 \frac{\sin y/2}{y/2} \left[ \left(\frac{y}{z}\right)^2 J_2(z) - \left(\frac{y}{z}\right)^4 J_4(z) + \left(\frac{y}{z}\right)^6 J_6(z) \mp \dots \right] \quad (45)$$

und entsprechend für S.

Als Definitionsgleichungen für die LOMMELSchen Funktionen  $U$  sei gesetzt:

$$U_1 = \frac{y}{z} J_1(z) - \left(\frac{y}{z}\right)^3 J_3(z) \pm \dots = \sum (-1)^r \cdot \left(\frac{y}{z}\right)^{2r+1} J_{2r+1}(z), \\ U_2 = \left(\frac{y}{z}\right)^2 J_2 - \left(\frac{y}{z}\right)^4 J_4(z) \pm \dots = \sum (-1)^r \cdot \left(\frac{y}{z}\right)^{2r+2} J_{2r+2}(z). \quad (46)$$

Die Reihen sind konvergent für alle Werte von  $y$  und  $z$ . Dann hat man schließlich

$$C = \frac{2\pi\phi^2}{y} \left( \cos \frac{y}{2} U_1 + \sin \frac{y}{2} U_2 \right), \\ S = \frac{2\pi\phi^2}{y} \left( \sin \frac{y}{2} U_1 - \cos \frac{y}{2} U_2 \right), \quad (47)$$

also für die Helligkeit des Bezugspunktes ( $yz$ )

$$E = \frac{4\pi^2\phi^4}{\lambda^2 R_0^2 b^2 y^2} [U_1^2 + U_2^2]. \quad (48)$$

Setzt man für  $y$  aus (44) bzw. (43) seinen Wert wieder ein, so wird die Proportionalitätskonstante  $\frac{4\pi^2\phi^4}{\lambda^2 R_0^2 b^2 y^2} = \frac{1}{(R_0 + b)^2}$ , wie es augenscheinlich auch sein muß.

Die geometrische Bedeutung der beiden Parameter  $y$  und  $z$  wird gut veranschaulicht, wenn man den Fall  $y = z$  betrachtet. Nach Gleichung (43) und (44) ist er gleichbedeutend mit der Proportion

$$\phi : \sigma = R_0 : R_0 + b.$$

Er bezieht sich also auf die Grenze des geometrischen Schattens, den ein Lichtpunkt von dem Rand der beugenden Öffnung entwirft. Zur Übertragung auf ein Objekt der Brennweite  $f$  hat man  $R = -f$  zu setzen, so daß obige Proportion wird  $\phi : \sigma = f : f - b$ . Der Fall  $y = z$  bedeutet dann also die Kegel­fläche, die geometrisch-optisch Licht von Dunkelheit trennen würde.  $y < z$  bezieht sich auf Punkte innerhalb und  $y > z$  auf Punkte außerhalb dieses Lichtkegels.

Für die Brennebene selbst wird  $y = 0$ , also auch  $m = 0$  und ferner

$$\left[ \frac{2}{y} \cdot U_1 \right]_{y=0} = \frac{2}{z} \cdot J_1(z) \quad \text{und} \quad \left[ \frac{2}{y} U_2 \right]_{y=0} = 0,$$

so daß

$$E = \frac{\pi^2\phi^4}{\lambda^2 R_0^2 b^2} \left( \frac{2U_1}{y} \right)^2 = E_0 \cdot \frac{\pi^2\phi^4}{\lambda^2 b^2} \left( \frac{2J_1(z)}{z} \right)^2$$

in Übereinstimmung mit der AIRYSchen Formel (33 a).

Für die Achse wird  $z = 0$ , also auch  $n = 0$  und ferner nach (46)

$$[U_1]_{z=0} = \sin \frac{y}{2},$$

$$[U_2]_{z=0} = 2 \sin^2 \frac{y}{4},$$

also

$$[U_1^2 + U_2^2]_{z=0} = 4 \sin^2 \frac{y}{4}$$

und

$$E = E_0 \frac{\pi^2 p^4}{\lambda^2 b^2} \left( \frac{\sin y/4}{y/4} \right)^2$$

in Übereinstimmung mit der POISSON-  
schen Formel (40a).

Für die Grenzkegelfläche  
(geometrischer Lichtkegel) wird  $y = z$ ,  
also

$$[U_1]_{y=z} = \frac{1}{2} \sin z$$

und

$$[U_2]_{y=z} = \frac{1}{2} (J_0(z) - \cos z),$$

daher

$$[U_1^2 + U_2^2]_{y=z} = \frac{1}{4} [1 + J_0(z)^2 - 2J_0(z) \cos z]$$

und

$$E = E_0 \frac{\pi^2 p^4}{\lambda^2 b^2 y^2} [1 + J_0(z)^2 - 2J_0(z) \cos z].$$

Auf der geometrischen Lichtgrenze kann also niemals Dunkelheit herrschen, denn hierzu wäre erforderlich, daß  $J_0(z) = \cos z \pm \sqrt{\cos^2 z - 1}$  würde, was unmöglich ist. Den Helligkeitsverlauf entlang der Schattengrenze zeigt Abb. 12.

Der allgemeine Fall, wie er in Gleichung (48) enthalten ist, wurde von LOMMEL eingehend diskutiert, nachdem er zu diesem Zweck umfangreiche Untersuchungen an seiner  $U$ -Funktion angestellt hatte. Wenn  $y < z$  ist, so ist Gleichung (48) auch in der Tat für eine numerische Behandlung recht geeignet, d. h. falls

$$\frac{R_0 + b}{R_0} < \sigma \quad \text{oder} \quad b < R_0(\sigma + 1)$$

ist. Für den umgekehrten Fall aber,  $y > z$ , ist eine andere Darstellung mittels der LOMMELschen  $V$ -Funktionen vorteilhafter. Man erhält dann:

$$\left. \begin{aligned} C &= \pi p^2 \left[ \frac{2}{y} \sin \frac{z^2}{2y} + \frac{\sin y/2}{y/2} \cdot V_0 - \frac{\cos y/2}{y/2} \cdot V_1 \right], \\ S &= \pi p^2 \left[ \frac{2}{y} \cos \frac{z^2}{2y} - \frac{\cos y/2}{y/2} \cdot V_0 - \frac{\sin y/2}{y/2} \cdot V_1 \right], \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

wobei die Funktionen  $V$  definiert sind durch:

$$\left. \begin{aligned} V_0 &= \sum (-1)^v \left( \frac{z}{y} \right)^{2v} \cdot J_{2v}(z) \\ V_1 &= \sum (-1)^v \left( \frac{z}{y} \right)^{2v+1} \cdot J_{2v+1}(z). \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

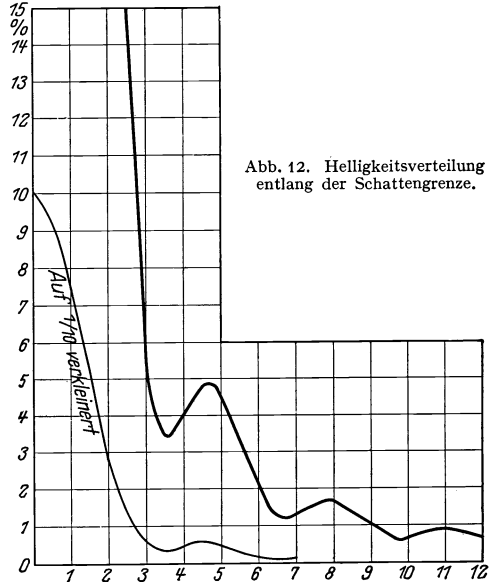


Abb. 12. Helligkeitsverteilung entlang der Schattengrenze.

Auch diese Reihen sind für alle Werte von  $\gamma$  und  $z$  konvergent. Die Intensität ist dann

$$E = \frac{1}{(R_0 + b)^2} \left[ 1 + V_0^2 + V_1^2 - 2V_0 \cdot \cos \frac{y^2 + z^2}{2y} - 2V_1 \sin \frac{y^2 + z^2}{2y} \right]. \quad (51)$$

Um sich einen Überblick über die sehr verwickelten Verhältnisse zu verschaffen, hat LOMMEL nach den Gleichungen (48) bzw. (51) die Helligkeit für eine große Zahl von Werten berechnet, nämlich für  $\gamma = \pi, 2\pi, 3\pi$  usw. bis  $10\pi$  und für die ganzzahligen Werte von  $z$  für  $z = 0$  bis  $z = 12$ , und seine Resultate in sehr umfangreichen Tabellen niedergelegt. Die von ihm mitgeteilten Kurven geben die Helligkeit als Funktion von  $z$  für die einzelnen Ebenen  $\gamma = \text{konst.}$ , so daß man nur schwer einen Überblick erhält, da man 10 Kurven miteinander vergleichen muß. Deshalb wurde auf ihre Wiedergabe verzichtet und statt dessen eine andere Darstellung gewählt, die man als Isophotendiagramm bezeichnen könnte (vgl. Abb. 13), und die einer Arbeit von BEREK<sup>1)</sup> entnommen ist. In

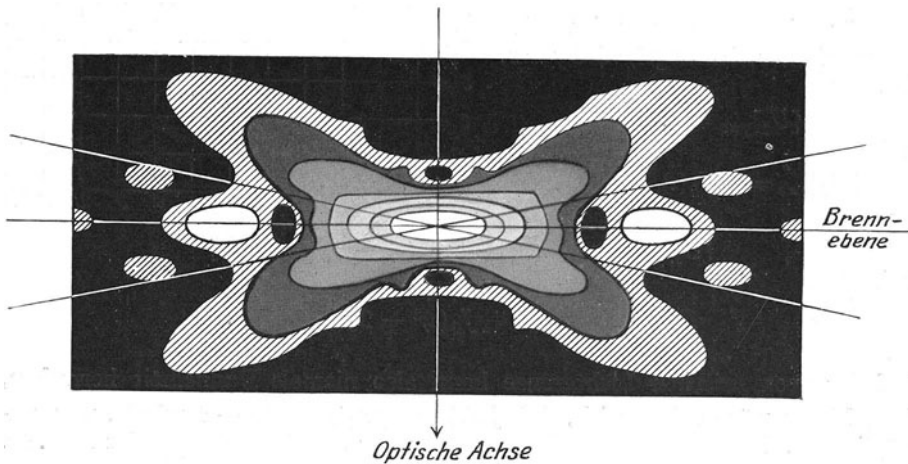


Abb. 13. Isophoten um einen Bildpunkt.

der  $yz$ -Ebene sind die Punkte gleicher Helligkeit durch Kurvenzüge verbunden. Wegen der Achsensymmetrie der Kugelwelle kann man sich die Figur um die Achse rotiert denken.

Um die Lage der Extrema der Helligkeit zu bestimmen, hat man aus Gleichung (48) unter Fortlassung überflüssiger Konstanten

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{1}{y^2} \left( U_1 \frac{\partial U_1}{\partial z} + U_2 \frac{\partial U_2}{\partial z} \right)$$

und da

$$\frac{\partial U_1}{\partial z} = -\frac{z}{y} U_2 \quad \text{und} \quad \frac{\partial U_2}{\partial z} = -\frac{z}{y} U_3,$$

folgt

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{z}{y^3} \cdot U_2 (U_1 + U_3) = 0.$$

Da sich ferner aus ihrer Definitionsgleichung für die  $U$ -Funktionen durch einfache Addition ergibt

$$U_1 + U_3 = \frac{y}{z} \cdot J_1(z),$$

wird schließlich

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{y^2} \cdot J_1(z) \cdot U_2. \quad (52)$$

<sup>1)</sup> M. BEREK. ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 421. 1926.

### Berichtigung

der Abbildung 13 auf Seite 952 des Kapitels 20: F. JENTZSCH, Beugungstheorie der optischen Instrumente.

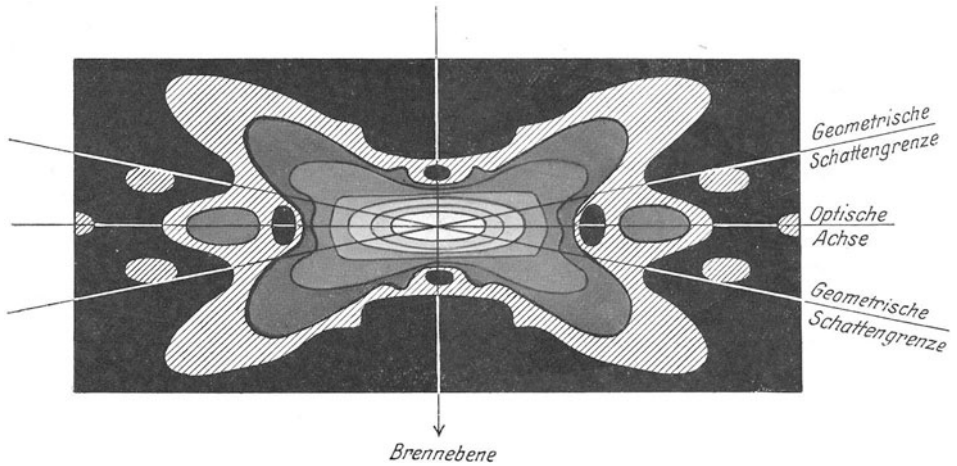


Abb. 13. Isophoten um einen Bildpunkt.

Wenn man im Mittelpunkt der Abbildung die Helligkeit gleich 100 setzt, so bedeuten die einzelnen Schraffierungen bzw. Tönungen: ganz dunkel:  $<1$ ; schraffiert:  $<2^{1/2}$ ; dann zunehmend:  $<5$ ;  $<10$ ;  $<25$ ;  $<50$ ;  $<75$ ;  $<100$ .



Brennpunktes erfaßt. Denn auch  $\gamma = 10\pi$  — weiter reichen die Rechnungen von LOMMEL nicht — bedeutet bei den praktisch üblichen Dimensionen nur eine ziemlich kleine Verschiebung der Einstellungsebene. Weitergehende Rechnungen würden auch wegen der dann immer langsamer werdenden Konvergenz der Reihen kaum mit den bisher besprochenen mathematischen Hilfsmitteln auszuführen sein.

Da aber bei verschiedenen astronomischen Anwendungen des Fernrohrs auch Einstellungen weit außerhalb der Brennebene in Betracht kommen, hat SCHWARZSCHILD<sup>1)</sup> einen anderen Ansatz mit Hilfe der bekannten Darstellung der BESSEL'schen Funktionen bei großem Argument bzw. der FRESNEL'schen Integrale durch semikonvergente Reihen gemacht. Es zeigt sich, daß das insofern erfolgreich ist, als man sich auf wenige Glieder der Reihenentwicklung beschränken kann, wenn man auf die Darstellung der mittleren Teile der Beugungsfigur, d. h. der Nähe der Achse verzichtet. Das ist aber kaum ein Nachteil, da man dort die LOMMEL'schen Formeln benutzen kann.

Als bequemes Argument seiner Entwicklungen nimmt SCHWARZSCHILD die Größe

$$p = \frac{\gamma_1}{2z_1 \sin \frac{\vartheta_1}{2}},$$

worin  $\gamma_1$  und  $z_1$  die Koordinaten des Bezugspunktes sind. Wie auch bisher ist dabei die  $x$ -Richtung als optische Achse des Objektivs angenommen.  $\vartheta_1$  ist der halbe Öffnungswinkel des Objektivs. Die dritte Koordinate des Bezugspunktes kann wieder fortgelassen werden, da offenbar die ganze Beugungsfigur symmetrisch zur Objektivachse ist.  $p$  ist proportional zum Abstand  $\gamma_1$  des Bezugspunktes von der Achse und wird nahezu 1 in der Grenze des geometrischen Strahlenkegels, der vom Objektiv zum Bildpunkt hinzielt.

Um die Restglieder der semikonvergenten Reihen hinreichend klein zu halten, erweist es sich als notwendig, zwei verschiedene Darstellungen zu wählen, die eine für eine mittlere ringförmige Zone, in der  $p$  weder der Null noch der Eins nahe kommt, und eine andere, die nur für großes  $p$  geeignet ist. Die ausführliche Wiedergabe der Rechnung mag unterbleiben. Physikalisch wichtig ist wohl in der Hauptsache nur die folgende Näherungsformel für die Helligkeit im mittleren Gebiet der Beugungsfigur

$$E = 1 - \left. \begin{aligned} & \sqrt{\frac{2}{\pi m p}} \cdot \frac{1}{1-p} \cos\left(\frac{m}{2}(1-p)^2 + \frac{\pi}{4}\right) \\ & - \sqrt{\frac{2}{\pi m p}} \cdot \frac{1}{1+p} \cdot \cos\left(\frac{m}{2}(1+p)^2 - \frac{\pi}{4}\right), \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

wobei  $m$  denselben Ausdruck wie bei LOMMEL bedeutet [vgl. Gleichung (43)].

Aus dieser Gleichung (53) liest man den Satz ab, daß sich der mittleren Intensität 1, wie sie bei geradliniger Fortpflanzung des Lichtes auftreten würde, zwei verschiedene Wellenzüge überlagern, deren einzelne Windungen nahezu die Form von Sinuskurven, aber verschiedene Wellenlänge und Amplitude haben. Die Amplitude dieser Helligkeitsschwankungen nimmt von innen nach außen bei der ersten Welle anfangs ab, dann zu, bei der zweiten Welle ständig ab. Die Intensität beträgt am Rande des geometrischen Bildes  $\frac{1}{4}$  der Durchschnittsintensität. Nach außen, in den geometrischen Schatten hinein, sinkt sie beständig und schnell ab. Nach innen hingegen wächst sie zunächst treppenförmig bis auf den Wert 1,46 an, sinkt dann wieder in eigenartigen Absätzen bis auf 0,78, um

<sup>1)</sup> K. SCHWARZSCHILD, Sitz.-Ber. d. bayer. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl. 1898, S. 271–294.

hierauf noch viele weitere kleine Schwankungen auszuführen. Die ganze Beugungsfigur erscheint daher umgeben von einem durch einen relativ dunklen Zwischenraum abgetrennten hellen Ring, der übrigens noch ganz innerhalb der geometrischen Grenze liegt. Am Rande des Beugungsbildes tritt also dieselbe Erscheinung auf, wie am Rande eines geradlinigen Schirmes. Das ist nicht weiter verwunderlich, da für großes  $m$  der Rand der kreisförmigen Öffnung augenscheinlich streckenweise nahezu durch einen geradlinigen Rand ersetzt werden kann.

Von den weiteren Einzelresultaten sei noch hervorgehoben, daß die scheinbare Breite der Beugungsringe, wie sie im mittleren Gebiet der Beugungsfigur auftreten, unabhängig ist von der Größe der Verschiebung der Einstellungsebene

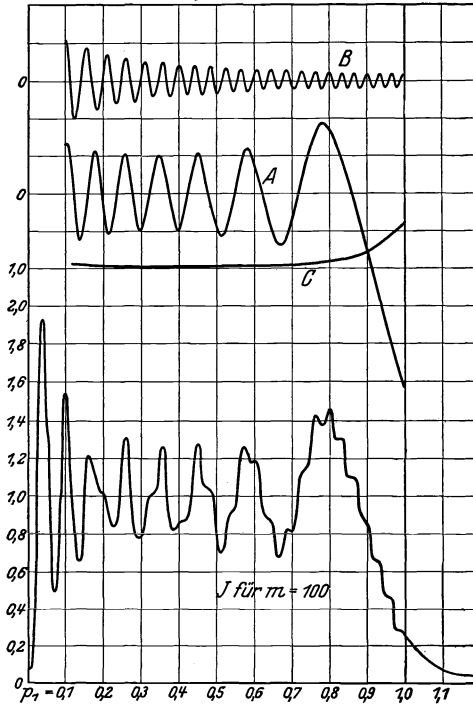


Abb. 15. Zusammensetzung der Beugungserscheinung aus Teilwellen.

aus der Brennebene. Am Rande der Beugungsfigur dagegen nehmen die Ringe mit wachsendem  $m$  an scheinbarer Breite und damit an Deutlichkeit zu.

SCHWARZSCHILD hat die strengen Formeln auf den Fall einer Verschiebung von 3 mm aus dem Brennpunkt eines Fernrohrs von 30 cm Öffnung und 3 m Brennweite angewandt und dabei die in Abb. 15 wiedergegebenen Kurven erhalten. Die Linienzüge A und B zeigen die beiden obenerwähnten Wellen. Sie überlagern sich der Kurve C, die etwa der mittleren Intensität 1 entspricht und ergeben so in der betreffenden Ebene die Intensität J. Für die Mitte des Beugungsbildes ( $p < 0,1$ ) hat SCHWARZSCHILD die Werte der Helligkeit natürlich nicht nach seinen, sondern nach den Formeln von LOMMEL berechnet. Die Grenze des geometrisch-optischen Bildes würde bei  $p = 1$  liegen.



## Sachverzeichnis.

- Abklingleuchten** 398.  
**Abschattierung der Banden** 495, 512.  
**Absorbierende Gruppen, Verkettung der** 96.  
**Absorptiometrische Effekte, Erklärung durch Verzerrung von Elektronenbahnen** 14.  
**Absorption** 17.  
—, angeregte 299.  
— des Azeton 35.  
—, Deformationsprozesse 53.  
—, Einfluß des Anions auf die 55.  
—, Einfluß des Kations auf die 55.  
—, Einfluß der Stellungsisomerie auf die 119.  
—, Einfluß von Zusätzen auf die 52.  
— von Farbgläsern 43, 182.  
— von Farbgläsern mit kolloidaler Färbung 183.  
— von Farbgläsern mit Ionenfärbung 182.  
— von optischem Glas 181.  
— des Jod 28.  
— von Jodion 63.  
— fester Körper 42, 165.  
— von Komplexionen 57.  
— der Metalloide 58.  
— von Rubinglas 184.  
— ausgewählter Stoffe 179.  
— von Stoffen mit polarem Charakter 57.  
— von Stoffen mit apolarem Charakter 87.  
—, Temperatureinfluß auf die 43.  
—, Ursache der 58.  
— aliphatischer Verbindungen 98, 101, 113.  
— und Konstitution 57.  
— und Konzentration 19.  
— und Reflexion von Metallen 187.  
— und Schichtdicke 19.  
— und Wertigkeit 60.  
**Absorptionsanalyse im Röntgengebiet** 680.  
**Absorptionsbanden, ultraviolette und infrarote** 18.  
**Absorptionsgefäße** 655.  
**Absorptionsindex** 165.  
**Absorptionskanten in der K-Reihe** 335.  
— in Röntgenspektren 332.  
**Absorptionskoeffizient** 165.  
**Absorptionskonstante** 165.  
**Absorptionskurve** 3.  
—, Formen der 15.  
— bei Temperatursteigerung 44.  
—, Veränderungen in den 16.  
**Absorptionslinien, Druckverbreiterung an** 432.  
**Absorptionsmechanismus** 16.  
**Absorptionsspektren** 1.  
—, Änderung beim Übergang in den flüssigen Zustand 7.  
—, Änderung beim Übergang von dem festen in den geschmolzenen Zustand 8.  
—, Analyse der 659.  
—, Ausmessung von 652.  
—, einseitige 1.  
—, zweiseitige 2.  
— in verschiedenen Aggregatzuständen 4, 7.  
— im festen Zustand 8.  
— im geschmolzenen Zustand 8.  
— in der L-Reihe 342.  
— von Lösungen und homogenen Stoffen 8.  
—, Arten von 1.  
**Absorptionsspektroskopie** 652.  
—, Anwendung der 161.  
— als analytisches Hilfsmittel 164.  
**Absorptionsvermögen** 1.  
**Abspaltungsenergien von Atomgruppen** 564.  
**Airy'sche Formel** 929, 950.  
**Akrolein** 106.  
**Aldehyde** 102, 106.  
**Aldoxime** 114.  
**Alkalibromide** 86.  
**Alkalien, Dissoziation der** 559.  
**Alkalihalogenide, Absorptionsband von** 176.  
**Alkalihaloide** 86.  
**Alkalitermen, Analogie zu Röntgentermen** 326.  
**Alkalimetallsalze** 58.  
**Alkannafarbstoffe** 164.  
**Alkannatinktur, Spektroskopische Reaktionen mit** 660.  
**Alkohole** 99.  
**Alloxantine** 145.  
**Allylalkohol** 99.  
**Allyl-azeton** 106, 107.  
**Allyl-essigsäure** 106.  
**Aluminium** 58.  
**Aluminium, Emissionsvermögen für** 215.  
**Aluminiumoxydische Leuchtdichte** 254.  
**Aluminiumoxyd, Strahlung des** 259, 261.  
**Ameisensäure** 106.  
**Amine** 113, 114, 122.  
—, aliphatische 114.  
**Aminoazobenzol** 156.  
**Aminoazoverbindungen, Salze der** 154.  
**Aminoessigsäure** 104.  
**Aminogruppe** 91.  
**Ammoniak** 113.  
**Ammoniakaten** 67.  
**Ammonium-Radikale** 145.  
**Ammoniumsalze, Innere Eigenfrequenzen von** 168.  
**Amphi-Naphthochinon** 90.  
**Ampholyte, Theorie der** 104.  
**Analogie zwischen Röntgen- und Alkalitermen** 326.  
**Analyse, quantitative** 679.  
**Anfangszustände der Emission** 466.  
**Anilin** 122, 123, 124.  
**Anione** 60.  
**Anionenradikale** 146.  
**Anisol** 6, 124.  
**Anomalien, optische, an Kristallen** 868.  
**Anregung des Hg-Spektrums** 481.  
— des Moleküls 562.  
—, stufenweise 301.  
—, thermische 466.  
**Anregungen und Ionisierung im Quecksilberdampf** 476.  
**Anregungsspannungen** 477.  
— -Messung von 473.  
— in einem Neon-Heliumgemisch 477.  
**Anregungsstufe** 470.

- Anthrazenbanden 587.  
 Antiauxochrome 151.  
 Anthramin 92.  
 Anthrazen 92, 131, 135.  
 Äquinoktium, Bewegung des 689.  
 Äquipotentialglühelektrode 469.  
 Aquoverbindungen 63.  
 Assoziationsgrad 48.  
 Atome und Ionen mit Valenzelektronen 320.  
 Atomkomplexe 44.  
 Atomzustände, metastabile 299.  
 Äther 113.  
 $\beta$ -Äthoxy-kroton 109.  
 Äthoxy-krotonsäureester 109.  
 Äthylalkohol 99.  
 Äthylen 98, 100.  
 Äthylenband 108.  
 Äthylenbindung 98.  
 Äthylenchromophor 107.  
 Äthylengruppen 87.  
 Äthylenverbindungen 116.  
 Äthylnitrat 82.  
 Äthyl-trithiokohlensäure 139.  
 Auerstrumpf, Strahlung des 250, 260.  
 —, Strahlungsintensität eines 257.  
 Auerstrumpfgewebe 256.  
 Aufbauprinzip, BOHRSCHE 303.  
 Aufspaltung, Anomale 295.  
 —, Magnetische der Linsen 374.  
 — der Balmerlinien 395.  
 — in polarisierten Komponenten 415.  
 — und Feldstärke 397, 418.  
 Auswahlprinzip 501.  
 — -Regeln 283.  
 Auswahlregel, Anwendung der 630.  
 — der azimutalen Quanten 280.  
 — und Rotationsfrequenzen 628.  
 Autokomplexbildung 68.  
 Auxin 130.  
 Auxochrome 90, 97, 144.  
 —, amphotere 151.  
 —, positivierende 151.  
 —, negativierende 151.  
 —, Verteilungssatz der 720.  
 Auxochrome Gruppen 91.  
 Azenaphthen 136.  
 Azetaldehyd 102.  
 Azetanilid 123, 124.  
 Azetessigester 108, 109, 110.  
 Azeton 101, 105, 107.  
 Azeton, Absorption des 35.  
 Azetonyl-azeton 105.  
 Azetophenon 97, 126.  
 Azetylazeton 110.  
 Azetylen 98.  
 Azetyloxindon 50.  
 Azi-Azetessigestersalz. 140.  
 Azi-Dinitrosalze 140.  
 Azi-Trinitrosalze 140.  
 Azobenzol 91, 127.  
 Azochromophore 127.  
 Azodicarbonsäureester 88.  
 Azogruppen 87.  
**B**ABINETSCHES Prinzip 909, 915.  
 — Theorem 914.  
 Bahnimpuls, Normale Präzession des 366.  
 Balmerlinien, Feinstruktur der 306.  
 Balmerserie 274.  
 —, graphisch dargestellt 277.  
 — des Wasserstoffs 273.  
 Banden, Abschattierung der 495, 512.  
 —, Aufbau der 495.  
 —, Einordnung der 510.  
 —, Struktur der 512.  
 —, kontinuierliche, in den Ramanspektren 622.  
 —, ultrarote 503.  
 Bandenkonvergenz 555.  
 Bandenlinien, Intensitäten der 461.  
 —, Intensitätsverteilung der 524.  
 Bandenspektren 1, 4, 493.  
 Bandenspektrum, Aussehen 493.  
 Bandenspektren mit Feinstruktur 12.  
 —, Serienkonstanten der 545.  
 —, Starkeffekt bei 427.  
 — und chemische Konstitution 536.  
 Bandensysteme 498.  
 —, Aufbau der 498.  
 Bandenterme 519.  
 Bandenträger 537.  
 Bandenverschiebung nach kurzen Wellen 34.  
 Bariumbogenspektrum 286.  
 Bathochrome 2.  
 Bathochromeeffekte 138, 139.  
 Bathochromie 138.  
 BEERSCHES Gesetz 17, 20, 51, 55, 162.  
 —, Ungültigkeit des 25.  
 Beleuchtungsstärke 922, 923.  
 Benzalanilin 88.  
 Benzaldehyd 126.  
 Benzaurin 130.  
 Benzil 88.  
 Benzilkalium 144.  
 p-Benzochinon 111, 112.  
 Benzoessäure 125, 139.  
 Benzoessäure-äthylester 125.  
 Benzoessäureester 97.  
 Benzol 115, 130.  
 Benzolfluoreszenz 586.  
 Benzol, Bandenfluoreszenz 579.  
 —, COTTONSCHE Konstante 817.  
 —, Fluoreszenz des 585, 717.  
 Benzol-azophenol 127, 128.  
 Benzoldampf 116.  
 Benzolderivate 115.  
 Benzoldiazoniumsalze 128.  
 Benzonitril 97.  
 Benzophenon 88, 127.  
 Benzophenon-natrium 144.  
 Benzophenon-phenylimin 88.  
 Bergmannserie 279 287, 297.  
 Bernsteinsäure 106.  
 Berylliumoxyd, Durchlässigkeit von 246.  
 —, Emissionsvermögen von 246.  
 —, Leuchtdichte von 255.  
 —, Strahlung des 261.  
 BESSELSCHES Funktionen 925, 932, 937, 938.  
 Beugung, Behandlung der 901.  
 —, mikroskopische 921.  
 —, teleskopische 921.  
 —, Problem der 905, 911.  
 —, Vereinfachung der Voraussetzungen für die Behandlung der 901.  
 Beugungsbild, Färbung des 943.  
 —, FRAUNHOFERSCHES 909.  
 Beugungsbilder, Helligkeit der 921.  
 Beugungerscheinungen 900, 901.  
 —, akkommodierte 920.  
 —, nichtakkommodierte 920.  
 — außerhalb der Brennebene 947.  
 — auf der Achse außerhalb der Brennebene 945.  
 — weit außerhalb des Brennpunktes 952.  
 Beugungsfiguren, Ähnlichkeit in 925.  
 —, Symmetrieerscheinungen in 927.  
 Beugungsintensität, Maximum der 910.  
 Beugungsöffnung 910, 926.  
 —, Form der 927.

- Beugungsöffnung, Randkurven der 912.  
 Beugungsproblem, allgemeines 911.  
 Beugungsraum, Lage der Minima und Maxima im 951.  
 Beugungsringe 936.  
 —, Größe der 934.  
 —, Helligkeit der 934, 939.  
 —, Maximale Helligkeit der 937.  
 —, Lage der Maxima in 936.  
 —, Lage der Nullstellen in 935.  
 —, Unsymmetrie der 937.  
 Beugungstheorie, vektorielle 908.  
 Beugungstheorie der optischen Instrumente, Einführung in die 885.  
 Beugungswelle 908.  
 Bibisphenylenäthen 88.  
 Bildpunkte, Betrachtung von 912.  
 Bildtelegraphie 741.  
 Bindungsenergien 565.  
 Biolumineszenzbanden 600.  
 Biolumineszenzspektren 599.  
 Biphenylen-biphenyl-methyl 143.  
 Biphenylenpropylen 88.  
 Blei, Isotopie des 571.  
 Bleichlorid, Eigenfrequenz von 169.  
 Blutlösungen 659.  
 Blutspektrum 654.  
 Bogenspektrum des Eisens 290.  
 Bohr'sches Aufbauprinzip 303.  
 Bohr'sche Tabelle der Besetzungszahlen 304.  
 Boltzmannfaktor 524.  
 Bor, Isotopie des 569.  
 Bornylen 98.  
 Borsäurephosphoreszenz 587.  
 BOUGNER-LAMBERTSches Gesetz 165.  
 Brechungsexponent und Dielektrizitätskonstanten 243.  
 Brechungsindex isotroper Körper (Gläser), Abhängigkeit von der Dichte 861.  
 — von Kristallen, Temperaturkoeffizient 849, 855, 861.  
 p-Bromphenyloximidooxazon 142.  
 Bromsäure 84.  
 BÜRGER-DORGELOSche Summenregel 444.  
 Butadien 104.  
 Butylalkohol 99.
- Cadmium** 58.  
 Cäsiumbogenspektrum 284.  
 Ceroxyd, Leuchtdichte von 255.  
 Chalcon 89.  
 Chemiluminiszenzmethode 562.  
 Chinhydrone 153.  
 Chinolen III 112.  
 Chinone, Spektren der 10.  
 Chinon 91, 92, 111, 112, 113, 147.  
 o-Chinon 90, 113.  
 p-Chinon 90.  
 Chinonkalium 144.  
 Chlordioxyds. 84.  
 Chloressigsäure 139.  
 Chloroform 113.  
 Chromogene 88.  
 — mit mehreren Chromophoren 104.  
 Chromoisomerie 141.  
 Chromophore 32, 57, 87, 90.  
 —, Farbänderung durch neue Gruppen 90.  
 Chromsalze 65.  
 —, chemische Natur der 90.  
 Chromophorionen 33.  
 Chromophortheorie 97.  
 —, ursprüngliche 87.  
 —, weitere Entwicklung der 94.  
 Chromotropie 141, 143.  
 Chrysen 136.  
 Cinnamyliden-malonsäure 140.  
 Cinnamylidenreihe 140.  
 Citraconsäure 106.  
 Cobalt 59.  
 Cobaltsalze 49, 52, 65, 69.  
 Coniin 137.  
 Corioliskraft 366.  
 Cotton-Mouton-Effekt 808.  
 —, Erklärung des 813.  
 —, Konstante 809, 817.  
 CORRON-MOUTONSche Konstante 809, 817.  
 — —, Berechnung der 816.  
 — —, Messung der 810.  
 — —, numerische Werte der 812.  
 Cupritetraminkomplex 52.  
 Cupfersalze 69.  
 Cuprisalze 70.  
 Cyanin, Reflexionsvermögen von 170.  
 Cyclohexadien 116.  
 Cyclohexen 117.
- Dampf- und Lösungsspektren** 10.  
 Dämpfungstensor 749.  
 Dampfspektren 579.  
 Dampfspektren aromatischer Verbindungen 579.
- Deformation, Absorptionsändernder Einfluß der 13.  
 Deformationsdoppelbrechung 833.  
 Dekalin 134.  
 DESLANDRESSche Gesetze 494, 512.  
 Deformationsdoppelbrechung bei isotropen Körpern 856.  
 — bei Mischkörpern 870.  
 —, zeitliche Nachwirkung 862, 872.  
 Diäthyl-azetessig 109.  
 Dialkyl-azetessigester 110.  
 Diallyl 104.  
 Diamine 114.  
 o-Diamino-stilben 92.  
 Diäthyl-keten 108.  
 Diäthyl-trithiokarbonat 139.  
 Diazetyl 105, 111, 112.  
 Diazokörper-Anti 128.  
 Diazokörper-Syn 128.  
 Diazomethan 88.  
 Diazoniumsalze 128.  
 Dibenzalazeton 89.  
 Dibenzoylmethan 91.  
 Dichlor-azoxybenzol 89.  
 Dichroismus im elektrischen Feld 782.  
 — infolge einseitiger Deformation 866.  
 Didymgläser, Fluoreszenz der 605.  
 Differentialgleichungen, allgemeine, der Lichtbewegung in absorptionsfreien Medien 897.  
 Dijod-azoxybenzol 89.  
 $\alpha$ -Diketone 105.  
 $\gamma$ -Diketone 105.  
 $\beta$ -Diketone 106, 108.  
 $\beta$ -Diketoverbindungen 110.  
 Di-Lithiumviolurat 142.  
 Dimetall-violurate 142.  
 Dimethylanilin 122.  
 2, 3-Dimethylbutadien 97, 104.  
 Dimethyl-fulven 105.  
 Dimethyloxalat 103.  
 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dimethyl-stilben 121.  
 1, 2, 4-Dimethylxylidin IV 123.  
 Dinaphtylen-diphenylenäthen 88.  
 Dinitromethan 140, 141.  
 Dinitroparaffine 140.  
 Dioxychinonnatrium 112.  
 Diphenyl 136.  
 Diphenochinon 91.  
 Diphenol 91.  
 Diphenyl- $\beta$ -Naphthylmethyl 144.  
 p-Diphenyl-chinomethan 90.  
 Diphenyl-fulven 88.

- Diphenyl-hexatrien 89, 136.  
 Diphenyl-keton 90.  
 Diphenyl-methan 129.  
 Diphenyl-phenoxy-methyl 143.  
 Diphenyl-tetraketon 88.  
 Diphenyl-triketone 88, 91.  
 Dipolcharakter der Lösungsmittel 32.  
 Dipolmoment 504.  
 Dipropargyl 105.  
 Dispersion 17.  
 — der elasto-optischen und piezo-optischen Konstanten der isotropen Gläser 862.  
 — des elektrischen Spektrums 785.  
 Dispersionsnetz, HARTMANN-SCHES 665.  
 Dispersionstheorie für den Raman-Effekt 627.  
 Dissoziation der Alkalien 559.  
 — der Halogene 558.  
 — der Sauerstoffgruppe 559.  
 — des Wasserstoffs 557.  
 — durch Kernschwingung 554.  
 — durch Rotation 563.  
 —, elektrolytische, Einfluß der 45.  
 Dissoziationsenergie 553, 557.  
 Dissoziationsenergien von polaren Molekülen 561.  
 — homologer Verbindungen 564.  
 Doppelbindungen 93.  
 Doppelbrechung gekühlter und ungleichmäßig erwärmter Gläser 863.  
 —, akzidentelle 724.  
 —, besondere Fälle 724.  
 —, Form- 867.  
 — von Gläsern 863.  
 — sehr dünner Metallschichten 869.  
 — durch Belichtung 874.  
 — durch Deformation 833.  
 — durch Strömung 875.  
 — von Steinsalz, Flußspat und Sylvit bei einseitigem Druck 855.  
 — zur Ermittlung der Spannungsverteilung in einem deformierten Körper 865.  
 —, elektrische 724, 789.  
 — — heterogener Flüssigkeiten 802.  
 — — kolloidaler Lösungen 805.  
 Doppelbrechung, elektrische, disperser Systeme 725, 802.  
 — —, TYNDALLScher Nebel 807.  
 —, magnetische 808.  
 Dopplereffekt 430.  
 Druckleuchten 398.  
 Druckspektren 649.  
 Druckverbreiterung 430, 433.  
 — an Absorptionslinien 432.  
 Druckverschiebung 435.  
 — der Hg-Linien 436.  
 DRÜDESCHES Gesetz 188.  
 DUANE-HUNTSCHES Gesetz 358.  
 Dublett der Erdalkalihalogene 550.  
 —, irreguläre 326, 343.  
 —, magnetisches 364.  
 —, reguläre 343.  
 — —, Gesetz der 328.  
 —, relativistisches 364.  
 —, zusammengesetztes 285.  
 Dublett-Abstand bei den Alkalien 365.  
 — beim Wasserstoff 363.  
 Dublettaufspaltung 362.  
 Dublettserien 284.  
 Dublettsysteme 278.  
 Dubletterme 291, 362, 363.  
 Durchlässigkeit von Metallen 216.  
 Durchlassungsvermögen 1.  
 Dunkelfeldbeleuchtung 910.  
 Effekt zweiter Ordnung 404.  
 K-Effekt 702.  
 Eigendoppelbrechung und Formdoppelbrechung 869.  
 Eigenfrequenzen der Ammoniumsalze 168.  
 — von Bleichlorid 169.  
 — im Sichtbaren 168.  
 — im Ultravioletten 168.  
 —, innere verschiedener Schemate 167.  
 —, ultrarote 166.  
 —, violette, in Absorption 169.  
 —, Berechnung aus optischen Konstanten 170.  
 — — aus den Dispersionsformeln 170.  
 —, Beziehungen zu Körperkonstanten 171.  
 — bei Zerstörung der Kristallstruktur 176.  
 — und spezifische Wärme 172.  
 Einkristalle, Strahlung der 247.  
 Einlinienspektrum 575, 577.  
 Eisen 59.  
 —, Reflexionsvermögen für Eisenkarbonat, Eigenfrequenzen von 173.  
 Eisenmultipletts 295.  
 —, Intensitäten des 453.  
 Eisensalz 65.  
 Eisenspektrum 289.  
 Elastizitätskoeffizienten 834.  
 Elastizitätsmodule 834.  
 Elastooptik 835.  
 Elastooptische Konstanten bei kubischen Kristallen 855.  
 — — bei isotropen Körpern 857, 862.  
 Elektrolyte 77.  
 —, Optik der 77.  
 —, Theorie der 77.  
 Elektron, rotierendes, Hypothese des 305.  
 Elektronenaffinitätsspektren 638.  
 Elektronenquellen 467.  
 Elektronenschalen, abgeschlossene 362.  
 Elektronenschwingsbänder 510.  
 Elektronenspin 361.  
 Elektronenstoßanregung, Spektroskopische Beobachtung 478.  
 Elektronenstoßmethoden 467.  
 —, Ergebnisse der 483.  
 Elektronenstoßversuche 301.  
 Elektronenterme, Systematik der 515.  
 Elementarwellen 902, 903, 911.  
 —, sekundäre 905.  
 —, Übergreifen in den Schattensraum 903.  
 Elemente, K-Reihe der 336.  
 Emission bei plötzlichen Feldänderungen 409.  
 — des Magnesiumoxyds 206.  
 Emissionsbänder, kontinuierliche, der Halogene 640.  
 Emissionsfaktor 230.  
 Emissionsspektren 663.  
 Emissionsspektroskopie 661.  
 Emissionsvermögen 199, 204.  
 — von Gold 223.  
 — von Kohle 243.  
 — von Metallen 232.  
 — von Molybdän 222, 226.  
 — von Nickel 225.  
 — von Platin 223.  
 — nichtleitender Stoffe 203.  
 — von Tantal 222, 226.  
 — von Wolfram 226.  
 — von Zirkon 222.  
 —, theoretisches und experimentelles 208.  
 —, Winkelabhängigkeit des 202.  
 — und Emissionswinkel 199.

- Emissionsvermögen und Temperatur 221.  
 Emissionsvorgang für die Röntgenlinien 331.  
 Empfindlichkeit, magnetische 532.  
 Enantiomorphie, tetragonale 841.  
 —, trigonale 840.  
 Energiestufen 463.  
 — bei Absorption 464.  
 — bei Emission 464.  
 — bei Fluoreszenz 464.  
 — in Spektren 463.  
 Energieverluste stoßender Elektronen 473.  
 Enolform 109.  
 Entkopplung der Impulse 519.  
 Erbiumoxyd, Emissionsvermögen von 246.  
 —, Strahlung des 196, 259.  
 —, Strahlungsintensität von 245.  
 Erdalkalisulfidphosphore 603.  
 Erdalkalimetalle 58.  
 Erdmetalle und Chrom, Fluoreszenz der 591.  
 Erhitzung in Flammen 252.  
 Ester 73.  
 —, Absorption der 73.  
 Essigsäure 103, 106.  
 Eugenol 120.  
 Extinktionsindex 165.  
 Extinktionskoeffizient 165.  
 —, BUNSENSCHER 658.  
 Extinktionskurve 3.  
 Extinktionsvermögen 1.  
 Farbe fester Stoffe 39.  
 — höherer Ordnung 2.  
 — in weiterem Sinne 3.  
 Farbdreieck 944.  
 Farbenfolge in der Beugungserscheinung 944.  
 Farbenkreis, NEWTONSCHER 943.  
 Farberhöhung 2, 64.  
 Farberscheinungen bei der Beugung 942.  
 Farbstoffe, Analyse der 660.  
 Farbstofflösungen, Fluoreszenz 598.  
 —, Fluoreszenzbanden von 598.  
 Farbvertiefung 2.  
 Feinstruktur 497.  
 — der Balmerlinien 306.  
 — der Banden 519.  
 Feld, molekularelektrisches, Wirkung des 430.  
 Feldstärke, elektrische 923.  
 — der magnetischen Schwingung 923.  
 Ferrozyanide 50.  
 Feuerfliege, Lumineszenz 599.  
 Flash-Spektrum 698.  
 Fluoren 136.  
 Fluoreszenz, Einfluß des Lösungsmittels 712.  
 — bei nichtaromatischen Verbindungen 722.  
 — im elektrischen Feld 393.  
 —, sensibilisierte 465, 466, 576.  
 — und Absorption 711.  
 — und chemischer Bau 715.  
 — und elektrolytische Dissoziation 714.  
 — und chemische Konstitution 710.  
 — und Konzentration 711.  
 Fluoreszenzauslöschung und Molekularleitfähigkeit 715.  
 Fluoreszenzerscheinungen bei Lösungen 710.  
 Fluoreszenzmethode 562.  
 Fluoreszenzspektren 721.  
 Fluoreszenzstrahlung 465.  
 Flußspat 180.  
 —, Doppelbrechung bei einseitigem Druck 855.  
 — -Lumineszenz 595.  
 Formdoppelbrechung 867.  
 — und Eigendoppelbrechung 869.  
 FRANCK und HERTZSCHE Anordnung 471.  
 FRAUNHOFERSCHE Beugung 922.  
 — —, Realisierung der 918.  
 FRAUNHOFERSCHES Beugungsbild 909.  
 FRAUNHOFERSCHE Beugungserscheinungen 910, 917, 918.  
 FRESNELSCHE Beugung 920, 922, 945.  
 — Beugungserscheinungen 917, 920.  
 — Beugungsstreifen 920.  
 — Gesetz 833.  
 — Lupe 920.  
 — Zonenkonstruktion 915.  
 FREMYSCHER Salze 145.  
 Fuchsin, Reflexion und Absorption von 168.  
 Fulgide 90.  
 Fulven 88.  
 Fumarsäure 106.  
 Funkenlinien 334.  
 Funkenspektren, alkalische 311.  
 Funkenspektrum des Heliums 308.  
 Furan 136, 137.  
 Gadolinium, Lumineszenz 593.  
 Gangunterschied, Messung des 842.  
 Gasspektren 4.  
 Gasspektren, kontinuierliche 634.  
 Gesamtemissionsvermögen 199.  
 — nach der MAXWELLSCHEN Theorie 219.  
 —, senkrecht zur Oberfläche 221.  
 — von Platin 221.  
 — von Wolfram 223.  
 — und Temperatur 221.  
 Gesamtintensität von Komponenten im Starkeffekt 397.  
 Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers 200.  
 — der Kohle 242.  
 — der Metalle 216.  
 —, gemessene und berechnete Werte 220.  
 — nach der MAXWELLSCHEN Theorie 219.  
 — und Temperatur 227, 228.  
 Gesetz, BEERSCHES 17, 20.  
 —, LAMBERTSCHES 19.  
 — der übereinstimmenden Effekte 420.  
 — der regulären Dubletts 328.  
 Gesetze für die Strahlung metallischer Oberflächen 227.  
 Gitterspektroskop 653.  
 Gittertheorie der Eigenfrequenzen 172.  
 —, Doppelbrechung 863.  
 Gläser, farbige, Absorption der 43.  
 Glykolsäure 104.  
 Glyoxal 111, 112.  
 Gold, Emissionsvermögen von 223.  
 —, —, spektrales von 224.  
 —, Reflexionsvermögen 210.  
 GRAMONTSCHER letzte Linien 665.  
 GRENSCHER Satz 904.  
 Grenzabsorptionskurve 3.  
 — nach HARTLEY-BABY 3.  
 Grenzabsorptionsmessung 3.  
 Grenzalkohole 99.  
 Grenzkontinua 637.  
 Grenzkontinuum des Atoms 637.  
 — des Moleküls 637.  
 Grenzverdünnung, Begriff der 654.  
 Grundterm, Bestimmung des 298.

- Grundtypen 497.  
 $^3P$   $^3P'$ -Gruppen 317.
- Halbwertsbreite** von  $H\alpha$  433.  
**Halochromie** 146.  
 — der Karbonylverbindungen 147.  
 — in Triphenylmethanreihe 148.  
**Halochromieerscheinungen** 147.  
**Halogenverbindungen** 548.
- Halogenalkyle** 100.  
**Halogenwasserstoffe**, Absorptionsspektren der 86.  
**Halogenwasserstoffsäuren** 85.  
**Hämatin** 659.  
**Hämatoporphyrinspektrum** 660.  
**Hämochromogen** 660.  
**Hämoglobin** 659.  
**Handgitterspektroskop** 653.  
**Handspektroskop** 656.  
**Hantelmodell** eines zweiseitigen Moleküls 499.  
**HARTLEY-BABY**, Grenzabsorptionskurve 3.  
**HARTMANN'SCHES** Dispersionsnetz 665.  
**Hauptbrechungsindizes**, Temperaturkoeffizienten 849.  
**Hauptbrechungsindizes** 835.  
 —, Bestimmung der 837.  
 — deformierter Kristalle 837.  
**Hauptserien** 278.  
**Hauptspektren** 589.  
**HAVELOCKSCHES** Gesetz 775.  
**He-Funkenspektrum** 407.  
**Heizung**, elektrische, eines Hilfsmaterials 252.  
**Helianthinindikator** 158.  
**Helium I** 315.  
**Helligkeit** 922.  
 — von Beugungsbildern 921.  
 —, Extremwerte der 937.  
**Helligkeitsverteilung** im axialen Beugungsbild 932.  
 — in der Brennebene eines kreisförmig begrenzten Objektivs 935.  
 — entlang der Schatten-grenze 953.  
**HELMHOLTZ-KETTELERSCHES** Formel 97.  
**Hemiedrie**, monokline 840.  
 —, rhombische 840.  
 —, tetragonale 841.  
 —, trikline 840.  
**Hemimorphie**, monokline 840.  
 —, rhombische 840.  
 —, tetragonale 841.  
 —, trigonale 840.  
**Hexamethylbenzol** 118.  
**Hexan** 113.
- Hexandampf** 98.  
**Hexatrien** 117.  
**Hohlkathode** 391.  
**Hohlraumstrahlung** 196, 199.  
**Holoedrie**, monokline 840.  
 —, rhombische 840.  
 —, tetragonale 841.  
 —, trigonale 840.  
 —, trikline 840.  
**HOLTZMARKSCHES** Theorie 432.  
**Homochinon** 113.  
**Homochromie** 141.  
**HÜFNER'SCHES** Prisma 656.  
**HUYGENSSCHE** Fläche 906.  
**HUYGENSSCHES** Prinzip 904.  
**HUYGENS-FRESNELSCHES** Prinzip 902, 904, 913.  
**HUYGENS-HELMHOLTZSCHE** Gleichung 934.  
**Hydrate** 67.  
**Hydrazobenzol** 91, 128.  
**Hydridspektren** 541.  
**Hydrochinon** 91, 111, 112.  
**Hydrochinondikarbonsäure-ester** 141.  
**Hydroxoniumsalze**, Absorptionsspektren der 85, 86.  
**Hydroxylgruppe** 91.  
**p-Hydroxy-triphenyl-karbinol** 130.  
**Hypsochromeffekte** 139.  
 — der Methyle 123, 162.  
**Hypsochromie** 138.
- Imino-violursäuren** 143.  
**Impulse**, Entkoppelung der 519.  
**Indikatoren**, Theorie der 157.  
**Inkohärenz** der Ramanstrahlung 619.  
**Innerkomplexsalze** 142.  
**Instrumente**, Einführung in die Beugungstheorie optischer 885.  
**Intensität**, Abhängigkeit von der Anregungsspannung 357.  
 —, Interkombinationen 455.  
 — der Komponenten bei neuen Linien 424.  
**Intensitäten** nach dem Korrespondenzprinzip 376.  
 —, relative, der Starkeffekt-komponenten 402.  
 — in komplizierteren Spektren 454.  
 — im Starkeffekt 397.  
 —, wechselnde 528, 546.  
**Intensitätsdissymmetrie** 402.  
 — der Komponenten 399.  
**Intensitätsfolge**, wechselnde 523.  
**Intensitätsformeln** 445, 452.  
 —, Abweichungen von den 452.
- Intensitätsformeln**, exakte 377.  
 —, Experimentelle Bestätigungen bei Bandenspektren 527.  
 — für die Zeemankomponenten 459.  
**Intensitätsmessungen** in Röntgenspektren 355.  
**Intensitätsregeln** 296, 376, 440.  
 — der Multipletts 441.  
 —, Theorie der 448.  
**Intensitätsverhältnisse** der Balmerlinien 400.  
 — der Triplets 296, 441.  
**Intensitätsverlauf** innerhalb der Linienserien 462.  
 — der Serien einer Bande 524.  
**Intensitätsverteilung** der Banden, Theorien 530.  
 — der Banden, Theorie nach CONDON 530.  
 — der Banden, Theorie nach FRANCK 530.  
 — der Banden, Theorie nach LENZ 530.  
 — der Banden im Bandensystem 528.  
 — der Bandenlinien 524.  
 — in der Hg-Linie 624.  
 — in Multipletts 448.  
 — in den Ramanspektren 617.  
**Interferenz** 889.  
**Interkombinationsbeziehungen** 513.  
**Interkombinationslinien** 288, 289.  
**Intervallfaktor** 371.  
 — in starkem Feld 379.  
**Intervallregel** 294, 370.  
**Intervallverhältnisse** 294.  
**Ionenabsorption** 61.  
**Ionendeformation** und Absorption 13.  
**Ionenfarbe** 45, 50.  
**Ionisation** in Neon 478.  
**Ionisierungsgrenze** 463.  
**Ionisierungsspannung** 301, 474.  
**Iso-Eugenol** 120.  
**Isonitrile** 114.  
**Isonitroverbindungen** 114.  
**Iso-Safrol** 120.  
**Isotopen**, spektroskopisch festgestellte 573.  
**Isotopenbestimmungen**, spektroskopische 569.  
**Isotopennachweis**, spektroskopischer 565.  
**Isotopie** 548.  
 —, Schwingungseffekt der 568.

- Isotopieeffekte 566, 572.  
Itaconsäure 106.
- Jod, Absorption des 28.  
Jodäthyl 100.  
Jodbenzol 118.  
Jodionen 54.  
Jodsäure 84.  
Jodsilber 62.  
Johanniskäfer-Lumineszenz 600.
- Kadmiumjodid** 62.  
**Kalium-äthyltrithiokarbonat** 139.  
**Kaliumjodid** 54.  
**Kaliummetabisulfit**, Absorptionsspektren von 85.  
**Kaliumselenate** 167.  
**Kalkspat**, Konstanten des deformierten 848.  
**Kalziumnitrat** 55.  
**Kalziumviolurat** 56.  
**Kamphen** 98.  
**Kanalstrahlenlumineszenz** 605.  
**Kanalstrahl-Lumineszenzbanden** des Stickstoffs 583.  
**Kanalstrahlmethode** 389.  
**Kantenschema** 510.  
— des Cyanspektrums 510.  
**Karbonsäuren** 68, 103, 139.  
—, farbiger Salze 68.  
**Karbonsäurechromophor** 101, 103, 107.  
**Karbonsäuregruppen** 87.  
**Karbonsäureverbindungen** 125, 147.  
**Karoluszelle** 741.  
**Kathodenstrahlenerhitzung** 252.  
**Kathodolumineszenz** des Gadoliniums 592.  
**Kationenradikale** 146.  
**KAUFFMANN**, Theorie von 31.  
**KAYSER** und **RUNGE**, Serienformeln 275.  
**Kernfrequenzen** homologer Halogenverbindungen 550.  
**Kernschwingungen** 551.  
— der Benzolderivate 553.  
— mehratomiger Moleküle 503.  
—, Theorie der 501.  
— homologer Verbindungen 549.  
**Kernschwingungseffekt** 567.  
**KERR**, Fundamentalversuch von 725.  
**Kerreffekt**, Anwendung, technische, des 741.  
—, Ausbildung, zeitliche, des 788.
- Kerreffekt**, Dispersion des 773.  
— und Dichroismus 753.  
—, Gesetze des 753.  
— bei aktiven Körpern 763.  
— bei Kristallen 790.  
— bei Kristallen, Symmetrieverhältnisse 791.  
—, Nachweis des 727.  
—, Theorie des 743.  
—, erweiterte Theorie 755.  
—, Trägheit des 784.  
—, elektrooptischer 724.  
**KERRSches Gesetz** 729.  
**KERRsche Konstante** 728.  
— —, absolute 729.  
— —, Berechnung der 757.  
— — und Dichte 768.  
— — und chemische Konstitution 767.  
— —, Messung, absolute der 730.  
— —, Messung, relative der 736.  
— —, numerische Werte der 738.  
— — und Temperatur 769.  
**Ketoform** 109.  
**Ketonband** 108.  
**Ketone** 106, 108, 147.  
**Ketoxime** 114.  
**KETTLER-HELMHOLTzsche Formeln** 60.  
**KIRCHHOFFsche Beugungstheorie** 910.  
**KIRCHHOFFsches Gesetz** 202.  
**KIRCHHOFFsche Formeln** zur Berechnung von Beugungserscheinungen. Mathematische und physikalische Bedenken gegen 906.  
**KIRCHHOFFsche Formulierung** des HUYGENSchen Prinzips 913.  
**Kohle**, Gesamtstrahlung der 242.  
—, Strahlung der 241.  
**Kohlenoxydhämoglobin** 659.  
**Kohlensäuremolekül**, Gestalt des 550.  
**Kohlenwasserstoffe**, aromatische 129.  
—, ungesättigte 121.  
**Kolloidale Lösungen**, Strömungsdoppelbrechung 882.  
**Komplexsalze** 49, 64.  
—, innere 70.  
—, Kristallviolett 150.  
**Kombination** 282.  
**<sup>2</sup>P<sup>2</sup>P'-Kombinationen** 320.  
**Kombinationen heteromorphe** 324.  
—, isomorphe 324.
- Kombinationsbeziehungen** 513.  
— bei Banden mit Feinstruktur 515.  
**Kombinationsprinzip** 374.  
— der azimutalen Quanten 280.  
**Kombinationsschema** mehrfacher Terme nach LANDÉ 442.  
**Kombinationsstreuung** 607.  
**Komplexbildung** bei Salzen seltener Erden 66.  
**Komplexsalze** 65.  
— innere, Absorption der 70.  
—, Spektroskopie der 65.  
**Komponenten** von H. 401.  
**Konstanten**, elektrooptische der Kristalle 798.  
—, optische, Temperaturabhängigkeit der 188.  
**Konstanz**, optische 45, 48, 49.  
**Konstitution**, Bestimmung der chemischen 161.  
**Konvergenzgrenze** 463.  
**Konvergenzstelle** 554.  
**Konvergenzstellen** von Bandfolgen 635.  
— von Linienserien 635.  
**Koordinationsverbindungen** 49.  
**Kopplungseffekt** 430.  
**Kopplungsverhältnisse**, normale 369.  
**Körperfarbe** 3.  
**KRAMERS-PAULISCHE Formel** 521.  
**Kranzerscheinungen** in homogenen Nebeln 944.  
**Kreiselektron** 361.  
**Kreiselimpuls**, anomale Präzession des 367.  
**Kristall**, elastooptische Konstanten des 837.  
— piezooptische Konstante des 837.  
**Kristalle**, Eigenfrequenzen von 173.  
— ohne Ionengitter 178.  
—, Meßmethoden von Konstanten 841.  
**Kristalle**, kubische 851.  
**Kristallklassen**, elastooptische Konstanten der 839.  
**Kristallphosphore** 601.  
—, Lumineszenz der 600.  
**Krotonsäure** 106.  
 **$\alpha$ -Krotonsäure** 106.  
**Kubische Kristalle** 851.  
**Kugelwelle**, kreisförmig begrenzte 928.  
**KUNDTsche Regel** 26, 27.  
**Kunzit**, Phosphoreszenzbanden des 604.

- Kupfer, Reflexionsvermögen für 212.  
 Kupferhalogenide, Spektren der 548.  
 Kupferverbindungen, Isotopie der 571.  
 Kuppe 938.
- LAMBERTSches Gesetz 19,199.  
 LAMBERT-BEERSches Gesetz 20.  
 Lamellendoppelbrechung 867.  
 Lamorpräzession 366.  
 — Termtable 291, 293.  
 LANDÉSche Intervallregeln 370.  
 Längseffekt 390.  
 Lanthan 58.  
 Leitvermögen und optische Konstanten 188.  
 LENARDSche Methode zur Messung von Ionisierungs-  
 spannungen 475.  
 LENARDSches Verfahren 474.  
 Lenardphosphore 601.  
 Leuchtdichte für Molybdän 205.  
 — des Tantal 206.  
 — von Wolfram 194, 205.  
 Leukoverbindungen 91, 127.  
 Licht, Abbildung durch eine Schirmöffnung 903.  
 — als räumlich periodische Erscheinung 901.  
 — Polarisierbarkeit des 900.  
 — Schwingungsrichtung des 908.  
 Lichtablenkung im Schwerefeld der Sonne 690.  
 Lichtabsorption, Abhängigkeit vom Medium 52.  
 Lichtausbreitung bei optisch-aktiven Kristallen, Einfluß der Deformation 856.  
 Lichtausbreitung im deformierten Kristall 834.  
 — in einem ungestörten Raume 902.  
 Lichtbeugung, allgemeine Sätze über 911.  
 Lichtbewegung in absorptionsfreien Medien, Differentialgleichungen der 897.  
 — im leeren Raum, Differentialgleichungen der 897.  
 Lichterscheinungen 898.  
 Lichtgebirge 938.  
 Lichtmenge innerhalb des Kreises 941.  
 Lichtquelle, punktförmige 932.  
 — im Unendlichen 912.  
 Lichtrelais 741.  
 Lichtstärke 922.
- Lichtverdichtungsfaktor 924.  
 Lichtwelle, einfallende 908.  
 Linien, neue, Auftreten von 434.  
 —, neue, Auftreten beim Starkeffekt 412.  
 Linie, weiße 354.  
 Linienaufspaltung, elektro-  
 dynamische 407.  
 — im mittleren Feld 382.  
 Linienbreite 577.  
 — der Ramanspektren 622.  
 Linienintensitäten der P-D-...  
 Terme bei Bandenspek-  
 tren 525.  
 — der S-Terme 527.  
 Linienemission fester Verbindungen durch Kanalstrahlen 606.  
 Linienserie 273.  
 —, Intensitätsverlauf innerhalb der 461.  
 Linienspektren, Analyse der 273.  
 —, Bau der 273.  
 Linienspektren, Übersicht über die bekannten 303.  
 Lithium II 315.  
 Lithiumbogenspektrum 278.  
 Lösungsmittel, Dipolcharakter der 32.  
 Lösungsmittelleffekte 37.  
 Lösungsmittelinfluß 26, 103.  
 — auf Absorption 26, 97.  
 — bei Salzen und Komplexsalzen 36.  
 Lösungsspektren 1, 57, 587, 588, 598.  
 —, Abhängigkeit der 19.  
 —, Allgemeines über 11.  
 —, Vergleich mit denen der homogenen Stoffe 8.  
 — aromatischer Verbindungen 586.  
 Lösungsspektrum, Analyse eines 16.  
 LOMMELSche Funktionen 949, 950.  
 Lo SURDO, Anordnung für Starkeffekt 390.  
 Lumineszenzspektren 574.  
 — mehratomiger Dämpfe 577.  
 — des Samariums 593.  
 — von festem Stickstoff 582.
- Magnesium-Ammoniumchromat, Eigenfrequenzen von 174.  
 Magnesiumoxyd, Durchlässigkeit von 246.  
 —, Leuchtdichte von 255.  
 —, Strahlung des 261.  
 Magnetrotationspektren nach Wood 536.
- Malachitgrün 151.  
 Maleinaldehyd 89.  
 Malonsäure 106.  
 MALUSSches Gesetz der Polarisierbarkeit des Lichtes 900.  
 Mangansalze 65.  
 MAXWELLSche Konstante 880.  
 Merkaptan 139.  
 Merkurijodid 64.  
 Merkurperihel, Bewegung des 684.  
 Mesityloxyd 97, 107.  
 Metalle, Durchlässigkeit 216.  
 —, Gesamtstrahlung der 216, 219.  
 —, Strahlung der 207.  
 Metallabsorption 186.  
 Metallketyde 144.  
 Metallreflexion 187, 206.  
 Metallschichten, Verhalten dünner 188.  
 Metastabilität 299, 489.  
 Methämoglobin 659.  
 Methoden von H. HERTZ 477.  
 Methode von Lo SURDO 390.  
 Methylalkohol 99.  
 Methylbenzoat 120.  
 Methylenchinone 112.  
 Methyl-naphthalin 132.  
 $\beta$ -Methylnaphthalin 132.  
 $\alpha$ -Methylstilben 121.  
 p-Methylstilben 121.  
 Methylorange als Azindikator 158.  
 Mikroskope, Tiefenschärfe der 920.  
 Mischphosphor 594.  
 Mischkörper, Deformationsdoppelbrechung 870.  
 Molarextinktion 3, 14, 36.  
 Molekeln, mehratomige 550.  
 Moleküle, homöopolare 615.  
 —, Metastabile Zustände bei 492.  
 Molekül, Zerfallsenergien des 556.  
 Molekülkonstanten 540.  
 Molekular-disperse Systeme 1.  
 Molekulare Theorie der Strömungsdoppelbrechung reiner Flüssigkeiten 876.  
 —, experimentelle Prüfung 881.  
 — von Mischkörpern 872.  
 Molrefraktion 162.  
 Molybdän, Emissionsvermögen des 214, 222, 226.  
 —, Feinstrukturkomponenten des 626.  
 —, Leuchtdichte für 205.  
 Momentverschluß, optischer 742.



- Monochromate 49.  
 Mono-Dimethylviolurat 142.  
 MOSELEYSches Gesetz 330.  
 Multipletts, Intensitätsverteilung in 448, 449.  
 —, Struktur der 289.  
 Multiplettlinien, Intensitäten der 450.  
 Multiplettstruktur 289.  
 — bei normaler Koppelung 369.  
 Multipletterme 369.  
 —, Magnetische Aufspaltung der 371.  
 —, Normale 361.
- Na**-azetat 103.  
 Nachwirkungserscheinungen bei der Deformationsdoppelbrechung 862.  
 — — von Mischkörpern 872.  
 Naphthalin 131.  
 Naphthalindampf 11.  
 $\alpha$ -Naphthalin-diazoniumchlorid 128.  
 Naphthoesäuren 134, 139.  
 Naphthole 133.  
 Naphthylamine 133, 134.  
 Natriumbisulfid, Absorptionsspektren von 85.  
 Natriumpikrat 53.  
 Nebenquantenzahl 291.  
 Nebenserien 278.  
 Neodymoxyd, Emissionsspektrum der 244.  
 —, Strahlung des 247.  
 Neonspektrum 289, 454.  
 —, Terme des 322.  
 Nernststift, Strahlung des 247.  
 Neutralsalzwirkungen 87.  
 NEWTONScher Farbenkreis 943.  
 Nickel 59.  
 Nickelsalze 49, 65.  
 Nickel, Emissionsvermögen des 209, 225.  
 —, Reflexionsvermögen für 212.  
 Nickelstahl, Emissionsvermögen des 209.  
 Nioboxyd, Strahlung des 244.  
 Nitraniline 125.  
 Nitration 54.  
 Nitrobenzol 97, 115, 125.  
 Nitronaphthaline 134.  
 Nitrile 114, 134.  
 Nitromethan 141.  
 Nitroniumsalsalze 81.  
 Nitroniumsulfat 81.  
 o-Nitrophenol 92.  
 Nitrosobenzol 89, 91.  
 Nitrosobutans 115.  
 Nitroso-dimethylanilin 146.  
 Nitrosogruppen 87.
- Nitrosotertiärbutan 89.  
 Nitroso-tert.-isopropylazeton 114.  
 Nitrosoverbindungen 113, 114, 124.  
 Nitrotoluole 125.  
 Niveauschema der Röntgenlinien 331.  
 Niveauewerte  $\nu/R$  339.  
 Nordlichtlinien 581, 582.  
 Normalspektren 9.  
 Nullstellen, Lage der 935.
- O**berflächenfarbe 4, 166.  
 Oberschwingungen 174.  
 Objektiv, Auflösungsvermögen eines 941.  
 —, ideales, Beugungstheoretischer Wirkungsgrad eines 939.  
 Öffnung, beugende 906.  
 Okular 946, 947.  
 Okularstellungen 946.  
 Opaleszenz, kritische 619.  
 Optische Einheit 933.  
 Optische Instrumente, Einführung in ihre Beugungstheorie 885.  
 Optische Konstanz 45, 48.  
 — —, Erklärung nach HANTZSCH 46.  
 Orientierungstheorie, molekulare, beim Kerreffekt 745.  
 Oszillator, anharmonischer 174.  
 Oxalsäure 106, 139.  
 Oxalkylgruppen 92.  
 Oximinoketone 141.  
 Oxindonsalze 50.  
 Oxoniumsalze 131.  
 Oxyazobenzol 138.  
 Oxyde, Bandenspektren der 244.  
 —, Strahlung der 197, 258, 259, 261, 264.  
 —, Strahlung in Wasserstofflampe 261.  
 —, Strahlungsintensität von 257.  
 —, Strahlungsmessungen an 261.  
 — und Nitride 543.  
 Oxydskelette, Reflexionsvermögen für 249.  
 Oxyhämoglobin 659.
- P**antochromie 141, 142, 143.  
 Parameter, optischer 835.  
 Paramorphie, tetragonale 841.  
 —, trigonale 840.  
 Pararosanilin 151.  
 PASCHENSche Hohlkathode 391.  
 Paschen-Serie 281.
- Paschen-Back-Effekt 378.  
 — der Dubletterme 367.  
 Paschen-Back-Terme 374.  
 PAULISches Prinzip 314.  
 Perchlorate 58.  
 Perchlorsäure 81.  
 Perioden, die ersten beiden großen 323.  
 Permanenz der Summen 378.  
 Perylen 136.  
 Phenanthren 135.  
 Phenanthrenchinon 88.  
 Phenole 124.  
 Phenolaldehyden 141.  
 Phenol + Na-Alkoholat 124.  
 Phenolphthalein als Indikator 160.  
 Phenylazetat 120.  
 Phenylbiphenyl-C-Naphthylmethyl 144.  
 Phenyllessigsäuremethylester 125.  
 Phenylhydroxylamin 91.  
 Phenylloximinooxazolone 142.  
 Phenylpropionsäure 125.  
 Phoron 89, 97, 107.  
 — I 112.  
 Phosphoreszenz, progressive 589.  
 Photometerkurve des Raman-spektrums 618.  
 Phthalein als Indikator 159.  
 Piezooptik 835.  
 Piezooptische Konstanten bei kubischen Kristallen 855.  
 — — bei isotropen Körpern 857, 862.  
 Pigmentfarben 166.  
 Pinen 98.  
 Piperidin 114, 137.  
 Piperidoessigsäure 104.  
 Platin, Emissionsvermögen 204, 223.  
 —, Gesamtmissionsvermögen 221.  
 —, Reflexionsvermögen für 210.  
 Platinsilber, Emissionsvermögen des 209.  
 Platinzyanür, Lumineszenzbanden von 604.  
 Pleochroismus 173.  
 — bei Kristallen 184.  
 POISSONSche Gleichung 946.  
 Polarisation 895.  
 Polarisation des Lichtes 908.  
 — in den Ramanspektren 620.  
 Polarisationsgrad, Berechnung des 633.  
 — beim Ramaneffekt 621, 633.  
 Polarisationsrichtung 900.  
 Polarisierbarkeit des Lichtes 900.

- Poleffekt 436, 439.  
 — und Starkeffekt 437.  
 Polynitroverbindungen 125, 140.  
 Propoxyd 89.  
 Potentiale, kritische 485.  
 Potentialfunktion des Moleküls 501.  
 Prädissoziation 563.  
 — von Molekülen 564.  
 Prädissoziationszustand 12.  
 Präzessionskonstanten 689.  
 PRÆRSONSche Regel beim Starkeffekt 416.  
 $\alpha$ -norm.-Propyl-piperidin 137.  
 Pseudobasen 155.  
 Pseudokantenspektren 493.  
 Pseudosäuren 140.  
 Pseudosalze 61.  
 Purpurinfarbstoffe 164.  
 Pyridin 6.  
 Pyridone 137.  
 Pyrometrie, optische 196.  
 Pyrrol 136, 137.
- Quanten** 283.  
 Quantentheorie des Serienschemas 283.  
 Quantenzahlen, innere 291, 361.  
 — —, Auswahlregel 285.  
 — —, Tabelle der 292.  
 Quartette 293.  
 Quarz 180.  
 —, Absorption von kristallisiertem 177.  
 —, Binormalenwinkel des 846.  
 —, deformierter 846.  
 —, geschmolzener 181.  
 —, Ramanlinien von 178.  
 —, Ramanspektrum des 610, 614.  
 —, Ramanstrahlung 621.  
 —, Kohärenz der Ramanstrahlung des 622.  
 —, Polarisation der Ramanstrahlung des 621.  
 —, Reflexion von 176.  
 —, Reflexionsvermögen im Ultrarot nach RUBENS 614.  
 Quecksilber 58.  
 Quecksilberbogenspektrum 289.  
 Quecksilberdampf, Anregungsspannungen in 474.  
 —, Lichtelektrische Kurve in 477.  
 Quecksilberjodid 62.  
 Quereffekt 389.  
 Quintette 293.
- Radialgeschwindigkeiten** der weißen Nebel 707.
- Radikale, Spektren** der freien 143.  
**RAMAN**, Versuchsanordnung nach 608.  
 Ramanbanden 625.  
 Ramanereffekt 509.  
 —, Analogon zum 625.  
 —, Analogon im Gebiet der Röntgenstrahlen 625.  
 —, Auswahlregel 627.  
 —, Dispersionstheorie 627.  
 — bei Kristallen 177.  
 Ramanlinien, von C-H-Bindung herrührende 612.  
 —, Ultrarote Banden und 628.  
 Ramanspektrum 607, 625.  
 — des Quarzes 610, 614.  
 —, Beispiele typischer 609.  
 — von flüssigem O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 616.  
 —, Frequenzdifferenzen in 612.  
 —, Intensitätsverteilung in 617.  
 —, Kontinuierliche Banden in den 622.  
 —, Linienbreite der 622.  
 — als Molekülphänomen 611.  
 —, Photometerkurve des 618.  
 —, Polarisation in den 620.  
 —, Polarisationsgrad von 621.  
 — des Toluols 609.  
 — des Wassers 623.  
 — und Resonanzspektrum 632.  
 — und ultrarote Banden 613.  
 Ramanstrahlung, Inkohärenz der 619.  
 — des Quarzes, Kohärenz der 622.  
 — des Quarzes, Polarisation der 621.  
 Randlinie, beugende 906.  
 Randstrahlen, Berechnung des Gangunterschiedes zweier 935.  
 Randwellen, Sichtbarmachung der 910, 911.  
 Raumladeeffekte 469.  
 Reaktionsprozesse 640.  
 Reflexion, metallische 166.  
 —, Absorption und Durchlässigkeit 202.  
 Reflexionsvermögen 1.  
 — der Metalle 207.  
 — von verschiedenen Metallen 187.  
 — des Quarzes im Ultrarot nach RUBENS 614.  
 — und Emissionsvermögen 198.  
 — und Temperatur 197.  
 K-Reihe der Elemente 336.  
 L-Reihe 341, 345, 346, 347.  
 M-Reihe 348.
- M- und N-Reihe 348.  
 N-Reihe 349.  
 Relativintensität der Komponenten 399.  
 Relativitätstheorie, experimentelle Prüfung der 683.  
 —, kosmologische Folgerungen der 706.  
 — und Fixsternwelt 702.  
 Resonanzlinie 300, 301, 575.  
 — und Bogenspektrum des Ca 479.  
 Resonanzspannung 575.  
 Resonanzspektren 547, 577.  
 Resonanzspektrum des J<sub>2</sub> 578.  
 Restdoppelbrechung bei Mischkörpern 873.  
 Restlinien, Eigenschaften der 669.  
 — nach TWYMAN 666.  
 Reststrahlen 167.  
 Reststrahlenmaxima verschiedener Chloride 167.  
 Reziprozitätssätze 914.  
 Rhodanwasserstoff, Absorptionsspektren von 85.  
 RIRZSches Prinzip 282.  
 Röntgenlinien, Emissionsvorgang für 331.  
 —, Niveauschema der 331.  
 Röntgenspektrum 829.  
 —, kontinuierliches 358.  
 — und chemische Bindung 350.  
 Röntgenstrahlen, weiche 489.  
 Röntgentermen, Analogie zu Alkalitermen 326.  
 Rosamin 151.  
 Rotationsenergie mehratomiger Moleküle 500.  
 Rotations-Ramanspektrum 630.  
 Rotationsschwingungsspektren 503, 506.  
 Rotationsschwingungsspektrum der Halogenwasserstoffbanden 507.  
 — des Methans 508.  
 — des Wassers 506.  
 Rotationsspektren 503, 504.  
 — mehratomiger Moleküle 505.  
 Rotationsspektrum des Ammoniaks 505.  
 — des Wassermoleküls 505.  
 Rotator, Theorie des 499.  
 Rotverschiebung in der Sonnenmitte 700.  
 — der Linien des Sonnenspektrums 697.  
 — am Sonnenrande 700.  
 Rubin, Durchlässigkeit von 192.

- Rubin, Phosphoreszenzbanden des 603.  
 —, Reflexionsvermögen von 249.  
 —, Strahlung des 193.  
 Rubinkristalle, Durchlässigkeit von 248.  
 —, Emissionsvermögen der 248.  
 RUNGESche Regel 280.  
 RYDBERG-SCHÜSTERSche Regel 279.  
 RYDBERG, Serienformel 275.  
 Rydbergtablelle 276.
- Safrol 120.  
 Salpetersäure, Absorption der 79.  
 Salpetersäuren 79, 81.  
 Salzbildung, optische Effekte der 139.  
 Salze 61, 73.  
 —, Absorption der 73.  
 Cu-Salze 51.  
 —, merichinoide 154.  
 Salzhydrate 63.  
 Samariumlumineszenz 593.  
 Samariumphosphore 603.  
 Saphir, Emissionskurve 192.  
 —, Strahlung des 193.  
 Sauerstoffgruppe, Dissoziation der 559.  
 Sauerstoffsalze der Alkalien 87.  
 Sauerstoffsäuren 83.  
 Säureamide 114.  
 Säuren 73.  
 —, Absorption der 73, 79.  
 —, anorganische 81.  
 —, anorganische, Messungen der 79.  
 —, chemische, Theorie der 78.  
 —, mehrbasische 106.  
 —, schweflige 84.  
 —, ungesättigte 106.  
 —, unterbromige 83, 84.  
 —, unterchlorige 83.  
 —, verschieden starke 51.  
 Schalenaufbau der Atome 542.  
 Schattengrenze 908.  
 Schichtdicke, Einfluß der 655.  
 Schmelztemperatur und Eigenschwingung 172.  
 SCHÜSTERSche Regel 280.  
 Schwerefeld der Sonne 691.  
 Schwefelhaltige Gruppen 87.  
 Selendioxyd 85.  
 Serien, Berechnung der 276.  
 K-Serie 333.  
 L-Serie 340.  
 Seriendarstellung nach MADELUNG 277.  
 Serienformeln 274.  
 —, KAYSER und RUNGE 275.
- Seriengesetze, ältere, bei den Bandenspektren 494.  
 Seriegrenze 274.  
 Serienkonstanten der Bandenspektren 545.  
 Seriensysteme 278.  
 Sextette 293.  
 Silber, Durchlässigkeit von 191.  
 —, Emissionsvermögen des 209.  
 —, Reflexionsvermögen für 211.  
 Silikatgläser-Lumineszenzspektren von 605.  
 Siliziumoxyd, Strahlung des 261.  
 Singulettserien 278.  
 Singulettssystem 278.  
 Singuletterme 291.  
 Siriusbegleiter der 704.  
 Solvatation 27.  
 Solvate 27.  
 Sonnenspektrum, Rotverschiebung der Linien des 699.  
 Spannungsverteilung in einem deformierten Körper, durch Doppelbrechung ermittelt 863.  
 Spektren der Achterperioden 321.  
 Spektralanalyse 652.  
 —, qualitative 663.  
 —, quantitative 669, 679.  
 —, quantitative, Ergebnisse der 675.  
 —, quantitative, Grenzen der 677.  
 — fester Körper 672.  
 —, Flammen 661.  
 —, Funkenstrecke 662.  
 —, Lichtbogen 662.  
 —, Normalisierung 670.  
 —, Vakuumröhren 662.  
 — im Röntgengebiet 678.  
 Spektren der Achtzehnerperioden 323.  
 —, diffuse 649.  
 — der Elemente der ersten Vertikalreihe 310.  
 —, kontinuierliche, kosmische 651.  
 —, kontinuierliche, des Quecksilbers 642.  
 —, kontinuierliche, anderer Elemente 648.  
 —, Theorien der kontinuierlichen 635.  
 — der Kupferhalogenide 548.  
 —, normale, der Atome mit zwei Valenzelektronen 313.  
 —, normale, der Ionen mit zwei Valenzelektronen 313.
- Spektren der freien Radikale 143, 145.  
 — und atomare Energie 463.  
 Spektrophotometrie 657.  
 — und Konstitution 660.  
 Spektroskopische Bestimmung von Trennarbeiten 553.  
 Spinimpuls 362.  
 Spiralnebel 707.  
 Stäbchendoppelbrechung 867.  
 STARK-Anordnung 390.  
 Starkeffekt 389.  
 — in Absorption 392.  
 — bei Absorptionsbanden 186.  
 — der Balmerlinien 393.  
 — bei Bandenspektren 427.  
 — bei großen Feldstärken 425.  
 — der He-Linien 412.  
 — im He<sup>+</sup>-Spektrum 407.  
 — an Helium 422.  
 — an den Hg-Linien 414.  
 — der Kaliumlinien 419.  
 — in elektrischen und magnetischen Feldern 429.  
 — quadratischer 419, 421.  
 —, Auftreten neuer Linien beim 412.  
 —, Intensitäten der Komponenten 397.  
 — und Druckverbreiterung 432.  
 — und Feldstärke 397.  
 — und Verbreiterung 431.  
 Starkeffekttypen 415, 416, 417.  
 STEFAN-BOLTZMANN'Sches Gesetz 199.  
 Steinsalz 179.  
 —, Doppelbrechung bei einseitigem Druck 855.  
 —, Eigenfrequenzen von 171.  
 —, Maxima der Absorption 171.  
 Sternfeld einer totalen Sonnenfinsternis 693.  
 Stickstoff, fester 581.  
 Stickstoffderivate 145.  
 Stickstoff-Kohlenstoffgruppierungen 87.  
 Stickoxydisulfonsaures Natrium 89.  
 Stilben 92, 121.  
 Störungen 514.  
 Störungseffekt 51.  
 Stöße, elastische 470.  
 Stoffe, mehrfarbige 20.  
 STOKES'Sche Regel 510.  
 Storyl 121.  
 Stoß zweiter Art 576, 466.  
 Stoßanregung 465.

- Stoßdämpfung 430.  
 Strahlung, Änderung durch Beimengungen 250.  
 —, Änderung mit der Erhitzungsart 252.  
 —, charakteristische 329.  
 — der Metalle 207.  
 — nichtmetallischer Körper 240.  
 — im Raum 201.  
 —, thermische 198.  
 Strahlungsbegrenzung und Oberflächenstrahlung 202.  
 Strahlungsdiagramm 921.  
 Strahlungseigenschaften und Temperatur 247.  
 Strahlungsgesetze, Konstanten der 231.  
 Strahlungsintensität bei Flammenerhitzung 195.  
 — und Materialstruktur 193.  
 — und Oberfläche 193.  
 Strahlungstemperatur von Oberflächen 195.  
 Streifenspektren 1.  
 Streulicht im Ramanspektrum 625.  
 Streustrahlung, inkohärente 607.  
 Strömungsdoppelbrechung 875.  
 —, Berechnung 878.  
 —, Molekulare Theorie der 876.  
 — kolloidaler Lösungen 882.  
 —, Dispersion der 884.  
 Subtraktionsfarben 166.  
 Summen, Permanenz der 378.  
 Summenregel 445, 458, 524.  
 — nach BURGER-DORGELO 444.  
 g-Summenregel 378.  
 Sylvin 180.  
 —, Doppelbrechung bei einseitigem Druck 855.  
 —, Eigenfrequenzen von 171.  
 Symmetrie der Moleküle 97.  
 Symmetrieachsensystem im deformierten Kristall 838.  
 — und Deformation 834.  
 System, hexagonales 841.  
 —, kubisches 841.  
 Systeme, molekular-disperse 1.  
 — höherer Multiplizität 289.  
 Tantal, Emissionsvermögen von 222, 226.  
 —, Leuchtdichte 206.  
 —, Reflexionsvermögen 214.  
 Tauchbahn 365.  
 Temperatur, Einfluß der 39.  
 —, — auf die Absorption 39.  
 — und Absorption 184.  
 Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenzen 174.  
 — vom Winkel 204.  
 Temperatureffekte in Absorption 40.  
 Temperatureinfluß auf die Absorption 42.  
 — der Absorption fester Körper 42.  
 Temperaturklassen 301.  
 —, KINGSche 301.  
 Temperaturkoeffizient des Brechungsindex 845.  
 — der Gesamtstrahlung 230.  
 — an Molybdän 229.  
 — an Tantal 229.  
 — an Wolfram 229.  
 Temperaturkoeffizient des Brechungsindex in Kristallen 849, 855, 861.  
 Temperaturleuchten 574.  
 Temperaturmessung durch Reflexion 198.  
 — aus Schmelzpunkten 198.  
 Temperaturstrahlung fester Körper 190.  
 —, Einfluß der Oberfläche und der Materialstruktur 191.  
 Termanordnung, regelrechte 365.  
 Terme, antisymmetrische, bei Bandenspektren 522.  
 —, Bestimmung der, durch Elektronenstoß 300.  
 —, Bezeichnungen der 291.  
 —, magnetische Aufspaltung der 361.  
 — des Neonspektrums 322.  
 —, regelrechte und verkehrte 296.  
 —, symmetrische bei Bandenspektren 522.  
 —, Trennung der 515.  
 —, verschobene 317.  
 —, verschobene, Deutung der 318.  
 Termdefekt 419.  
 Termfolgen 277.  
 d-Termfolgen 286.  
 f-Termfolgen 286.  
 p-Termfolgen 286.  
 s-Termfolgen 286.  
 Termfolgen der natriumähnlichen Reihe 312.  
 — eines Singulettsystems 282.  
 Termform, Bestimmung der 294.  
 Termgröße, Bestimmung der 298.  
 Termordnung, verkehrte 365.  
 Termschema des Heliumspektrums 411.  
 Tetartoedrie, tetragonale 841.  
 —, trigonale 840.  
 Tetrahydrofuran 90.  
 Tetralin 134.  
 Tetraoxybenzochinon 92.  
 Tetraphenyl-zyklo-pentadienons 152.  
 Theoreme von BRIDGE 926.  
 Theorie von KAUFFMANN 31.  
 Thermochromie 39.  
 Thioalkohole 139.  
 Thiophen 136, 137.  
 Thiosäuren 139.  
 Thoroxyd, Reflexionsvermögen von 249.  
 —, Strahlung des 196, 258, 261.  
 Thoroxyd-Ceroxydskelette, Emissionsvermögen 254.  
 Tiefenschärfe der Mikroskope 920.  
 Titan-Multiplett von 449.  
 Titanbogenspektrum 302.  
 Titanoxyd, Strahlung des 193, 254.  
 Toluchinon 111.  
 Toluol, Ramanspektrum des 609.  
 m-Toluidin 122.  
 p-Toluidin 122.  
 o-Toluidin in Hexan 122.  
 Toluol 120, 130.  
 Topas, Hauptbrechungsindizes 845.  
 Trägheitsmomente 499, 543, 546, 550, 551.  
 Trägheitsmomentbestimmungen 539, 541.  
 Trennungsenergien des Sauerstoffs 565.  
 Trichloressigsäure 103.  
 p-Trichlor-triphenyl-methyl 143.  
 p-Trijod-triphenylkarboniumsulfat 143.  
 p-Trijod-triphenyl-methyl 143.  
 Trikriokohlensäure 139.  
 Trimethyl-äthylen 98.  
 Trinitrobenzol 118.  
 Trinitromethan 141.  
 Triphenyl-azetophenon 127.  
 Triphenylcarboniumsulfat 143, 144.  
 Triphenyl-chlormethane 150.  
 Triphenylkarbinol 129.  
 Triphenyl-methan 129.  
 Triphenylmethanderivate 149.  
 Triphenylmethanfarbstoffe 149, 154.  
 Triphenylmethanreihe 148.  
 Triphenylmethyl 143, 149.  
 Triphenylmethylbromid 153.  
 Triphenyl-methyl-carbonsäurechlorid 143.  
 Triphenylmethylchlorid 129.

- Triphenyl-vinylalkohol 127.  
 Triplette 293.  
 —, Intensitätsverhältnisse 441.  
 Triplettserien 286.  
 Triplettssysteme 278.  
 Triplettterme 291.  
 p-Tritolyl-methyl 143.
- Über-Bergmannterme** 280.  
 Übergangswahrscheinlichkeit 465.  
 Überkreuzkombinationen 515.  
 ULBRICHTSche Kugel 199.  
 Ultrarote Banden 503.  
 Untersuchungsmethoden für Strahlung 258.  
 Uranglas, Fluoreszenzbande des 605.  
 Uranoxyd, Strahlung des 197.  
 Uransalze, Fluoreszenz bei 590.  
 Uranylsalze 49.  
 —, Fluoreszenz bei 590.
- Vanadium**, Multiplett von 449.  
 Variochromie 141.  
 Verbreiterung und Stark-effekt 431.  
 Vergleichsspektrum 656.  
 Verschiebung im elektrischen Feld 421.  
 Verschiebungen, radikale, in Nähe der Sonne 694, 696.  
 Verschiebungssatz 517.  
 Vignettierung 912.  
 Violursäure 141, 142.  
 Vorspektra 586, 588.
- Wasser-Ramanspektrum** des 623.
- Wasserstoff, molekularer 485.  
 — und Helium 538.  
 Wasserstofflinien, Starkeffekt an 403.  
 Wasserstoffmolekülonen, Bildung durch Elektronenstoß 483.  
 Wasserstoffspektrum, kontinuierliches 645.  
 Wechselsatz und Verschiebungssatz bei Bandenspektren nach MECKE 515.  
 Wellenvorgang, analytische Darstellung des 886, 897.  
 Wellenzahlen des Eisens, Schema der 290.  
 Widerstand und Temperatur 221.  
 WIENSches Verschiebungsgesetz 202.  
 WIEN-PLANCKSches Strahlungsgesetz 200.  
 Willemit, Phosphoreszenzbanden des 603.  
 Winkelabhängigkeit des Emissionsvermögens 202.  
 Wolfram, Emissionsvermögen von 226.  
 —, Gesamtemissionsvermögen von 222.  
 —, Leuchtdichte für 205.  
 —, Reflexionsvermögen 198, 213.  
 —, Strahlung des 259.  
 Wolframate, Phosphoreszenzbanden der 604.
- p-Xylochinon 111.  
 Xylole 120.
- Yttriumoxyd**, Emissionsvermögen von 246.
- Zeemaneffekt** 360.  
 — an Absorptionsbanden 186.  
 —, anomaler 295, 360.  
 —, Anomalität des 361.  
 — an Bandenspektren 531.  
 — bei Bandenspektren, Theorie des 532.  
 — bei Bandenspektren, experimentelle Prüfung der Theorie des 534.  
 — der Dubletterme 368.  
 — bei mittleren Feldstärken 381.  
 —, Intensitäten der Komponenten beim 456.  
 — der Linien 374.  
 —, normaler 360.  
 —, Struktur der 456.  
 Zeemanterme 361.  
 Zeemanzerlegung der D-Linie 456.  
 Zerfallsenergien des Moleküls 556.  
 Zerfallsleuchten 638.  
 Zerfallsspektren des Moleküls 639.  
 Zimtsäure 126.  
 Zink 58.  
 Zinkjodid 62.  
 Zirkon, Emissionsvermögen von 222, 246.  
 Zirkonoxyd, Leuchtdichte von 255.  
 —, Strahlung des 261.  
 Zodiakallicht 690.  
 Zustandsgröße des Lichtes 895.  
 Zyanbenzol 119.  
 Zyklohexan 98, 134.  
 Zyklohexanon 102.  
 Zyklopentadienring 105.