

ERGEBNISSE DER EXAKTEN
NATURWISSENSCHAFTEN

ACHTER BAND



VERLAG VON JULIUS SPRINGER • BERLIN

ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON DER
SCHRIFTFLEITUNG DER „NATURWISSENSCHAFTEN“

ACHTER BAND

MIT 123 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1929

ISBN-13:978-3-642-93855-9 e-ISBN-13:978-3-642-94255-6
DOI: 10.1007/978-3-642-94255-6

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.

	Seite
Kopff , Professor Dr. A., Berlin-Dahlem. Probleme der fundamentalen Positionsastonomie	1
Benedicks , Professor Dr. C., Stockholm. Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität.	25
Boegehold , Dr. H., Jena. Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit ABBE	69
Hund , Professor Dr. F., Leipzig. Molekelbau	147
Brüche , Dr. E., Berlin. Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln	185
Kneser , Dr. H. O., Marburg. Der aktive Stickstoff.	229
Estermann , Dr. I., Hamburg. Elektrische Dipolmomente von Molekülen	258
Sack , Dr. H., Leipzig. Dipolmoment und Molekularstruktur	307
Halpern , Dr. O., Leipzig und Thirring , Professor Dr. Hans, Wien. Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. II. Teil. Die Weiterentwicklung seit 1926	367
Inhalt der Bände 1—8 I. Namenverzeichnis	509
II. Sachverzeichnis	511

Probleme der fundamentalen Positionsastronomie.

Von **A. KOPFF**, Berlin-Dahlem.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Probleme der modernen Astronomie.	1
II. Das fundamentale Koordinatensystem der Astronomie	3
III. Die Gewinnung der einzelnen Sternkataloge	6
IV. Die Bildung eines Fundamentalkataloges	9
V. Die Bedeutung des Fundamentalsystems für die Astronomie . . .	14
VI. Die gegenwärtigen Bestrebungen zur Verbesserung der Fundamentalsysteme	20

I. Probleme der modernen Astronomie.

Die Astronomie hat den Vorteil, daß sie sich nicht nur des Interesses breiterer Bildungsschichten erfreuen kann, sondern daß sie auch in ihrer Entwicklung von den Nachbarwissenschaften stark beachtet wird. Gerade gegenwärtig befinden wir uns in einer Zeit lebhafter und fruchtbringender Wechselwirkung von Physik und Astronomie. Die Atomtheorie erst hat eine sichere Deutung der Spektren der Himmelskörper ermöglicht. Dabei sind die physikalischen Verhältnisse im Kosmos von denen im Laboratorium so verschieden, daß die astronomische Beobachtung für die Physik eine ganz wesentliche Erweiterung der Erfahrungstatsachen bedeutet und dadurch eine unabhängige Prüfung der im Laboratorium gewonnenen Gesetzmäßigkeiten möglich macht.

Freilich stehen wir in dieser Zusammenarbeit erst am Anfang, und es ist, wenigstens für den Astronomen, keineswegs überraschend, wenn neuerdings aus den Kreisen der Physik heraus eine stärkere Kritik der astronomischen Arbeiten auf diesen Gebieten einsetzt. Die Anwendung von Laboratoriumsgesetzen auf kosmische Probleme bedeutet eine ungeheuerere Extrapolation, von der wir nicht wissen, wie weit sie zulässig ist. Kommen wir hierbei zu Widersprüchen mit der physikalischen Erfahrung, so zeigt dies nur, daß unser Wissen zur Deutung der kosmischen Erscheinungen noch nicht hinreicht. Erinnern wir uns im besonderen an die Frage des Aufbaues der Sterne. Wir gelangen unter naheliegenden Annahmen über die Konstitution des Sternes als eines im Strahlungsgleichgewicht sich befindenden Gasballes zu gewissen Forderungen über die im Sterninnern notwendigen Energiequellen. Stehen diese Forde-

rungen mit unserer gegenwärtigen Kenntnis der Natur der Energiequellen in Widerspruch, so ist damit ein Angriffspunkt aufgedeckt, sowohl zur weiteren Klärung der Voraussetzungen der Theorie als auch zur Nachprüfung der Deutung der physikalischen Tatsachen selbst. Durch eine fortgesetzte Zusammenarbeit zwischen Physik und Astronomie sind auf diese Weise für beide Wissenschaften wesentliche Fortschritte zu erwarten.

Doch erweckt ein solch enges Zusammenarbeiten mit einer Nachbarwissenschaft auch erhebliche Bedenken. Jede Wissenschaft hat ein Eigenleben, das sie nicht einseitig nach einer Richtung hin entwickeln darf, ohne daß sie auf die Dauer im ganzen Schaden leidet. Die Astronomie scheint augenblicklich von dieser Gefahr nicht frei zu sein. Betrachten wir einen Augenblick ihre Entwicklung in den letzten hundert Jahren. Wir bemerken in den Problemen einen Übergang vom Planetensystem zum Sternsystem. Diese Entwicklung ist eine durchaus natürliche, nicht von außen aufgedrängte. Wir kennen das Planetensystem im ganzen, können die Bewegungen mit großer Genauigkeit vorhersagen; keinerlei wesentliche Überraschungen sind zu erwarten. Freilich hat die Relativitätstheorie gezeigt, daß die Frage nach der Gültigkeit des NEWTONSchen Gravitationsgesetzes sogar für das Sonnensystem noch keineswegs als erledigt anzusehen ist. Noch harret die Theorie der großen, sowie der kleinen Planeten und der Satelliten des weiteren Ausbaues. Eine Fülle dringender und interessanter Probleme liegt vor. Aber in gewissem Sinn ist innerhalb des Planetensystems unsere Neugierde befriedigt. Wir können uns der größeren Aufgabe des Sternsystems zuwenden.

Das Problem ist hier ein zweifaches. Wir fragen nach dem statischen Aufbau und der Dynamik des ganzen kosmischen Systems, und wir fragen nach dem physikalischen Aufbau und der Entwicklung des einzelnen Himmelskörpers. Wenn wir die so oft mißbräuchlich angewandten Bezeichnungen Astronomie und Astrophysik hier benutzen wollen, würde der erste Problemkreis der Astronomie, der zweite der Astrophysik angehören. Beide stehen in enger Verbindung miteinander und unterscheiden sich vielfach nicht einmal durch die Arbeitsmethoden. Die Ausmessung von Sternspektren z. B. dient in gleicher Weise astronomischen wie astrophysikalischen Problemen. Die Zusammenhänge zwischen den beiden Teilgebieten der Astronomie sind aber vielfach noch tiefere. So ist der räumliche Aufbau der Sterne für die einzelnen Spektraltypen verschieden; oder wir müssen, um ein anderes Beispiel zu nennen, die trigonometrischen Parallaxen der planetarischen Nebel bestimmen, um die Vorgänge beim Leuchten dieser Körper ergründen zu können.

Das Problem, das die Physik interessiert, ist also nur ein Teil des großen Problems des Sternsystems. Wir müssen alle Teile vorwärts

treiben, wenn wir nicht Gefahr laufen wollen, daß einmal die Aufgaben an verschiedenen Stellen zugleich zum Stocken kommen. Diese Möglichkeit kann gerade bei der Astronomie leichter als bei anderen Wissenschaften eintreten. Hier besteht ja nicht die Möglichkeit des Experimentierens; die Beobachtungsdaten müssen vielmehr oft in ausgedehnten Beobachtungsreihen gesammelt werden, die an größere Zeitintervalle gebunden sind. Dabei ist es selbstverständlich, daß die Beobachtungen einer bestimmten Fragestellung dienen müssen; aber die Frage nach dem Aufbau des Sternsystems ist ebenso wichtig, wie die nach dem Aufbau des einzelnen Sternes, und die Beobachtungen sind gleich wertvoll, ob sie dem ersten oder zweiten Problemkreis angehören. Auf dem Gebiet der Erforschung des Sternsystems kennen wir nicht moderne und unmoderne Probleme. Es besteht kein Unterschied, ob ein Astronom am Meridiankreis Positionen bestimmt, oder ob er mit Photometer und Spektrograph arbeitet. Vielleicht ist es von Interesse, gerade an einer zentralen Aufgabe der Astronomie, derjenigen der fundamentalen Positionsbestimmung, zu zeigen, wie heute noch die Arbeiten am Meridiankreis (bzw. am Passageninstrument und Vertikalkreis) zu den modernsten gehören, die wir durchführen können, und wie deren Bedeutung sogar weit über die engeren Probleme des Sternsystems hinausreicht.

II. Das fundamentale Koordinatensystem der Astronomie.

Das fundamentale Koordinatensystem bildet in der Astronomie die Grundlage für die Erforschung aller Vorgänge im Weltall; wir brauchen es zur räumlichen Festlegung aller kosmischen Erscheinungen und Bewegungen. Nun fehlen aber im Weltenraum unveränderliche Punkte, auf die wir die Koordinaten der Gestirne beziehen könnten, ganz. Wir müssen also ein Koordinatensystem durch Definition in bezug auf die bewegten Körper des Kosmos festlegen.

Hierbei bestehen zweierlei Möglichkeiten¹. Wir können die Gewinnung eines auf die *Sterne* gegründeten, rein empirischen Systems anstreben und es dadurch definieren, daß in ihm die Sterne relativ zueinander im Durchschnitt ruhen sollen. Wegen der geringen Geschwindigkeit der Sterne im Vergleich zu ihrer Entfernung hat ein solches System als Grundlage der heliozentrischen oder geozentrischen Koordinaten durchaus einen bestimmten Sinn. Wir können auch versuchen, das fundamentale System theoretisch auf den Grundlagen der *Newtonschen Mechanik* aufzubauen. In ihm müßten dann die gesamten Bewegungen der Körper des Planetensystems restlos durch die NEWTONSche Mechanik innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler dargestellt werden; wir kämen also

¹ Enzyklop. der Math. Wiss. 6, 2, Nr. 1.

mit fortschreitender Beobachtungsgenauigkeit dem Inertialsystem der klassischen Mechanik immer näher, vorausgesetzt, daß diese zur Darstellung der Erscheinungen hinreicht.

Da wir von der rotierenden Erde aus beobachten, ist der Himmelsäquator für die Beobachtungen die natürliche Fundamentalebene des Systems, und nur für besondere Zwecke gehen wir zu anderen Koordinaten über. Doch selbst innerhalb des Planetensystems behalten wir jetzt vielfach das äquatoriale System für die ersten Bahnbestimmungen und für die Berechnung spezieller Störungen bei, wenn wir auch für die allgemeinen Störungen von dem Vorteil der kleinen Neigungen der Planetenbahnen gegen die Ekliptik Gebrauch machen müssen. Als Nullrichtung in der Äquatorebene wählen wir diejenige nach dem Frühlingspunkt, der durch die Schnittlinie zwischen der Ebene des momentanen Äquators und der von den kurzperiodischen Schwankungen befreiten Ebene der Erdbahn festgelegt wird. Beide Ebenen, und damit auch der Frühlingspunkt selbst, zeigen zeitliche Lageänderungen, welche durch die Störungen verursacht sind, die von den Planeten auf die Bewegung der Erde in ihrer Bahn, sowie von Sonne und Mond auf den Erdkörper ausgeübt werden (Präzession und Nutation).

Das so definierte System des Äquators ist nun zu den der direkten Beobachtung zugänglichen Himmelskörpern in Beziehung zu setzen. Als solche bieten sich die Fixsterne von selbst dar, deren Koordinaten relativ zu Äquator und Frühlingspunkt zu bestimmen sind. Die Deklinationen sowohl wie die *Differenzen* der Rektaszensionen können wir allein aus den Beobachtungen der Sterne herleiten. Die Lage des Frühlingspunktes (d. h. des Nullpunktes der Rektaszensionen) ist durch Sonnenbeobachtungen zu ermitteln. Wir haben also in der Tat die Möglichkeit, auf rein empirischem Weg ein auf den Beobachtungen der Sterne und der Sonne aufgebautes Fundamentalsystem festzulegen.

Andererseits aber gibt uns die NEWTONSche Mechanik auch die Möglichkeit, die Änderungen der Lage von Äquator und Frühlingspunkt theoretisch zu ermitteln. Wir könnten also von einem gegebenen Anfangszustand ausgehend, für den eine gewisse Gruppe von Sternen mit dem Fundamentalsystem verbunden ist, die Lage des Koordinatensystems zu diesen Sternen für die Folgezeit berechnen. Hierbei ist allerdings angenommen, daß wir die Eigenbewegungen der Sterne aus den Beobachtungen kennen.

In Wirklichkeit benutzen wir in der Astronomie keine der beiden angegebenen Methoden zur Aufstellung eines Fundamentalsystems; das letztere ist vielmehr ein gemischtes. Der wesentliche Grund für diese Wahl liegt in folgendem. Wir können die Bewegung des Äquators und Frühlingspunktes theoretisch aus den bekannten Massen des Sonnensystems nur soweit hinreichend darstellen, als es sich um die kleinen Glieder von Präzession und Nutation handelt. Die rechnerische Ermitt-

lung dieser Glieder ist sogar derjenigen auf rein empirischem Weg überlegen. Aber unsere Kenntnis vom Massenaufbau des Erdinnern reicht keineswegs hin, um die gesamte Lageveränderung der Rotationsachse des Erdellipsoids mit der den astronomischen Beobachtungen entsprechenden Genauigkeit herzuleiten. Wir sind gerade für die Bestimmung der Hauptglieder der Präzession und Nutation, die durch die Konstante der Präzession bzw. Nutation festgelegt sind, auf den empirischen Weg angewiesen. So kommen wir für die Festlegung des fundamentalen Koordinatensystems zu einer Kombination der beiden Methoden.

Bei der Bestimmung der *Präzessionskonstante* (von der Nutation können wir hier absehen, da diese ja eine verhältnismäßig kurze Periode hat, und ein Fehler in der Konstante bei der Festlegung des Fundamentalsystems eine untergeordnete Rolle spielt) tritt nun eine sehr erhebliche Komplikation auf. Wären die Sterne unter sich und gegen die Sonne von einer relativen Bewegung frei, so wäre die Änderung der Koordinaten der Sterne eine reine Erscheinung der Präzession und Nutation. Aber die Sterne bewegen sich selbst, und zwar ist diese „Eigenbewegung“ eine zweifache: einmal infolge der Bewegung der Sonne eine scheinbare, parallaktische, und dann eine dem einzelnen Stern zugehörige, pekulare Eigenbewegung. Die Beobachtung liefert jedoch nicht die Eigenbewegung, sondern lediglich die gesamte Änderung der sphärischen Koordinaten. Es bleibt Aufgabe der weiteren Bearbeitung, die Präzessionsbewegung des Koordinatensystems, bzw. deren Hauptglied von der parallaktischen und pekuliaren Bewegung zu trennen. Diese Aufgabe ist streng nicht zu lösen; wir müssen uns vielmehr mit einer Annäherung an die Wirklichkeit begnügen. Der Beobachtung zugänglich ist ja immer nur eine begrenzte Gruppe von Sternen, sodaß die Bestimmung der Präzessionskonstante nicht zu einem absoluten Wert führen kann. Dieser wird von der Auswahl der bei der Bestimmung benutzten Sterne abhängen, ebenso wie wir auch nicht die Bewegung der Sonne im Weltraum, sondern nur deren Bewegung in bezug auf die gerade ausgewählte Gruppe von Sternen festlegen können.

Die Bestimmung der Präzessionskonstante gibt die erste Grundlage des Fundamentalsystems. Hinzu kommen geschlossene Beobachtungsreihen von Sternörter zu verschiedenen Zeiten (Sternkataloge), welche die Änderung dieser Örter festzulegen gestatten, und zwar die Änderungen, wie sie durch die Verlagerung des Koordinatensystems sowohl wie durch die Eigenbewegungen bedingt sind. Als „Eigenbewegung“ betrachten wir dabei denjenigen Teil der allein beobachtbaren Gesamtänderung, der nach Abzug des durch die Präzessionsbewegung bestimmten Teiles übrig bleibt. Die Eigenbewegung ist also ihrem Betrag nach an die Präzessionskonstante gebunden. Eine Trennung in eine parallaktische und eine pekulare Bewegung findet hierbei nicht statt. Kennt man die Örter und Eigenbewegungen einer Anzahl von Sternen, bezogen auf das System

des Äquators, und kennt man die zeitlichen Änderungen des letzteren, so hat man damit ein fundamentales Koordinatensystem der Astronomie gewonnen. Wie schon hervorgehoben, können die kleineren Änderungen des Systems mittels der bekannten Massen der Körper des Sonnensystems rechnerisch hergeleitet werden. Sieht man von der Nutationskonstante ab, so kann man also sagen, daß ein Fundamentalsystem in der Astronomie für einen bestimmten Zeitpunkt (Äquinoktium) durch die Koordinaten und Eigenbewegungen einer ausgewählten Gruppe von Sternen in bezug auf den Äquator und durch die Präzessionskonstante festgelegt ist. Man bezeichnet die Gesamtheit dieser Größen als Fundamentalkatalog, mit dessen Entstehung wir uns im folgenden beschäftigen wollen.

III. Die Gewinnung der einzelnen Sternkataloge.

Zur Schaffung eines Fundamentalsystems oder Fundamentalkatalogs brauchen wir möglichst fehlerfreie Beobachtungsreihen von Rektaszensionen und Deklinationen einer größeren Anzahl von Sternen für weit auseinander liegende Epochen bezogen auf den wirklichen Äquator und Frühlingspunkt. Die Beobachtungen, welche diesen Anforderungen nur in mehr oder weniger großer Annäherung zu genügen vermögen, werden fast ausschließlich mit dem Meridiankreis erhalten, der für die Beobachtung der Rektaszensionen durch die Uhr ergänzt wird. Wenn neuerdings auch die Konstruktion der Instrumente und Uhren einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht hat, so müssen wir doch gerade für die Herstellung von Fundamentalkatalogen zu älteren Beobachtungsreihen zurückgreifen. Hier ist eine sorgfältige Diskussion der *Fehlerquellen*, auf die im folgenden kurz hingewiesen sei, von besonderer Wichtigkeit.

Bei den Rektaszensionen, die aus der zeitlichen Reihenfolge der Durchgänge der Gestirne durch den Meridian ermittelt werden, liegt die Hauptschwierigkeit in der Überbrückung größerer Zeitintervalle von der Dauer von mehreren Stunden bis zu einem Tag oder sogar darüber. Die großen Intervalle kommen vor allem dann in Frage, wenn es sich um die Bestimmung einer Kette von Hauptsternen längs des Äquators handelt, die im Anschluß an die Sonne das Rektaszensionssystem in seinem ganzen Verlauf festlegen sollen, und an welche dann andere Sterne angeschlossen werden. Hierbei macht sich der Einfluß der Temperaturänderungen auf Instrument und Uhr besonders geltend und führt zu täglichen und jährlichen Perioden in den Beobachtungsreihen, die dann als periodische Fehler nach der Rektaszension in den einzelnen Katalogen zutage treten. Da gerade in früheren Jahren (z. B. bei den Greenwicher Beobachtungsreihen) sich oft ein Katalog auf den Grundlagen des vorhergehenden aufbaute, hat es viele Jahrzehnte gedauert, ehe es gelang, die durch die ältesten Kataloge in die Rektaszensionen

hineingetragenen periodischen Fehler durch neue Beobachtungen abzuschleifen. Zu diesen durch Instrument und Uhr bedingten Fehlern kommen noch die der Person des Beobachters. Die Koinzidenzen zwischen Sternen und Mikrometerfäden werden von verschiedenen Beobachtern und für verschiedene Objekte in oft recht verschiedener Weise bestimmt; auch der Unterschied in der Art der Beleuchtung der Meßvorrichtungen bzw. der Unterschied zwischen den Beobachtungen am Tag- und Nachthimmel macht sich in den Beobachtungsreihen stark bemerkbar.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Beobachtungen der Deklinationen, die aus Messungen der Zenitdistanzen im Meridian erhalten werden. Hier tritt zu der Änderung des Instrumentes durch die Temperatur noch dessen Deformation durch die Schwerkraft als ganz wesentlicher Faktor hinzu. Durchbiegung des Fernrohres und des Kreises sind Instrumentalfehler, von deren Beherrschung wir noch recht weit entfernt sind. Gerade in letzter Zeit hat man diesem die Beobachtungen stark verfälschenden Einfluß der „Biegung“ besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Wie auch sonst vielfach bei der Bestimmung instrumenteller Fehler in der Astronomie wendet man hierbei zwei verschiedene Arten von Verfahren an, die jedoch sehr häufig zu widersprechenden Resultaten führen. Die eine Gruppe von Methoden sucht die Fehler auf rein physikalischem Weg zu bestimmen; meist zeigt sich dabei aber, daß die erreichte Genauigkeit in der Fehlerbestimmung in keiner Weise derjenigen entspricht, die dann bei den astronomischen Messungen selbst erreicht werden soll. Die zweite Gruppe von Methoden ermittelt die Fehler aus astronomischen Beobachtungen, ist aber oft schwerer durchzuführen und nicht frei von Voraussetzungen. Für die Bestimmung der Biegung eines Meridianinstrumentes im besonderen bedient man sich einmal geeigneter Hilfsinstrumente, meist der im Meridian aufgestellten Kollimatoren. Man hat neuere Meridiankreise aber auch so konstruiert, daß man den Objektiv- und Okularteil vertauschen kann; bei Beobachtungen in beiden Lagen hebt sich im Mittel die Biegung heraus, vorausgesetzt, daß sie einen regelmäßigen, durch Fourier-Reihen darstellbaren Verlauf hat. Beim Vergleich größerer Messungsreihen untereinander zeigt sich jedoch, daß beide Methoden nicht hinreichen, um den Einfluß der Biegung auf die Deklinationen unschädlich zu machen.

Erhebliche Schwierigkeiten bei der Bestimmung eines Deklinationensystems liegen auch in der Refraktion. Die Theorien der Refraktion, auf Grund deren die für die praktische Benutzung bestimmten Refraktionstabellen berechnet sind, haben alle mehr oder weniger interpolatorischen Charakter. Unter Benutzung der Gasgesetze bauen wir, von dem am Erdboden beobachteten Zustand ausgehend, eine Atmosphäre auf und berechnen für die jeweiligen Verhältnisse den Weg, den ein Lichtstrahl vom Eintritt in die Atmosphäre bis zum Objektiv des Fernrohres zurücklegt. Dieser berechnete Weg wird mit dem wirklichen nicht völlig

übereinstimmen, weil über den Zustand vor allem der höheren Luftschichten Annahmen von zum Teil stark hypothetischer Natur gemacht werden müssen. Um eine Annäherung an die Wirklichkeit zu schaffen, werden die Konstanten der Theorie teilweise aus den Beobachtungen selbst bestimmt: die Refraktionskonstante aus Beobachtungen der Zenitdistanzen derselben Sterne in oberer und unterer Kulmination, und vielfach auch der Wert der Luftdichte aus Beobachtungen bei stark extremen Bodentemperaturen. Ganz neuerdings erst hat P. HARZER¹ den Versuch gemacht, die Refraktionstheorie der Wirklichkeit stärker anzupassen. Bisher war als Näherung immer angenommen worden, daß demselben Zustand am Boden auch derselbe Zustand der ganzen Atmosphäre entspricht. HARZER benutzt nun zum erstenmal die Ergebnisse der Drachen- und Ballonaufstiege. Es zeigt sich, daß außer den mit den Zuständen am Boden parallel laufenden Änderungen in höheren Schichten dort noch weitere Schwankungen von täglicher und jährlicher Periode vorhanden sind, die bei der gegenwärtigen Beobachtungsgenauigkeit wenigstens für die größeren Zenitdistanzen in Frage kommen. Eine wohl auch merkbare Abhängigkeit des Refraktionsbetrages vom jeweiligen Witterungscharakter hat in den neuen Tafeln von HARZER noch keine Berücksichtigung gefunden. Zu diesen allgemeinen Einflüssen kommen noch solche lokaler Art; das umgebende Gelände bis auf größere Entfernungen hin und die engeren örtlichen Verhältnisse (Saalrefraktion) können einen recht merklichen Einfluß auf den Weg des Lichtstrahles ausüben. So ist die Bestimmung der Refraktion eine außerordentlich verwickelte Aufgabe, von deren Lösung wir noch erheblich entfernt sind. Vor allem zeigen die älteren Deklinationsreihen ausgesprochene Schwankungen periodischen Charakters, die nach der Rektaszension laufen, und die durch die Unsicherheiten in der Bestimmung der täglichen und jährlichen Änderungen der Refraktion bedingt sind. Man wird heute das Fehlen solcher Schwankungen innerhalb eines Katalogs als ein wesentliches Kriterium für die Güte der Deklinationsreihe ansehen dürfen.

Um diese verschiedenartigen Schwierigkeiten zu umgehen, die gerade bei der Bestimmung der Deklinationen sich in starkem Maße geltend machen, hat man zu dem Ausweg gegriffen, Deklinationsbeobachtungen unter anderen Bedingungen und mit andersartigen Instrumenten auszuführen. Durch Beobachtung mittels eines im ersten Vertikal aufgestellten Durchgangsinstrumentes kann man die Messung von Differenzen der Zenitdistanzen auf eine Bestimmung von Zeitdifferenzen zurückführen. Man kann sich also von den Teilungsfehlern des Kreises und von den Fehlern der Biegung frei machen. Eine andere in den letzten Jahren von der Sternwarte in Leiden weiter verfolgte Methode bestimmt mittels eines azimutal aufgestellten Instrumentes die Deklinationen durch gleichzeitige Messung von Azimut und Zenitdistanz von Sternen

¹ Publ. der Sternwarte in Kiel. XIII und XIV. 1922—24.

in der Nähe des Horizontes. Durch geeignete Anlage der Beobachtungen kann man den Einfluß der Fehler der Zenitdistanzen und damit der Refraktion stark herabdrücken. Doch beschränkt sich der Vorteil dieser Methoden für einen Beobachtungsort immer nur auf Deklinationsstreifen von engerer Begrenzung, und man muß, wie es von Leiden aus auch geplant ist, durch geeignete Wahl mehrerer Beobachtungsstationen den ganzen Bereich des Fixsternhimmels zu erfassen suchen. Alle solche Beobachtungsreihen sind als Ergänzung zu den Meridiankreisreihen sehr wertvoll, weil sie die Beobachtungsbedingungen stark zu variieren gestatten, und damit wenigstens teilweise zur Aufklärung der systematischen Fehler der einzelnen Verfahren beizutragen vermögen. Die Hauptmasse der Beobachtungen wird aber auch in Zukunft dem Meridiankreis verbleiben. Er gestattet die Bestimmung beider Koordinaten bei geringstem Zeitaufwand und ermöglicht in einfachster Weise den Anschluß der Sternbeobachtungen an die Sonne und damit den Übergang zu einem absoluten Rektaszensionssystem.

Daß bei der Beobachtung der Sonne zu den bereits genannten Schwierigkeiten noch neue hinzutreten, die von der Beschaffenheit des Sonnenbildes herrühren, bedarf kaum der Erwähnung. Die Beobachtung des punktförmigen Sternes am Nachthimmel einerseits, und die der Sonnenscheibe am Taghimmel andererseits, führt zu stark ausgesprochenen persönlichen Fehlern, die wir erst in den letzten Jahrzehnten zu meistern anfangen.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln bei der Beobachtung und aller Sorgfalt bei der Diskussion des Materials werden wir die Forderung, ein fehlerfreies System von Rektaszensionen und Deklinationen zu erhalten, niemals voll erfüllen können. Der Vergleich von irgend zwei Beobachtungsreihen zeigt immer wieder Abweichungen, die darauf hinweisen, daß jede Beobachtungsreihe ein in sich abgeschlossenes System darstellt, das „System des Instrumentes und Beobachters“, und es bleibt der weiteren Bearbeitung vorbehalten, dann solche Systeme zu einem Fundamentalsystem zusammenzufassen.

IV. Die Bildung eines Fundamentalkataloges.

Die Herstellung eines Fundamentalkataloges aus einer Reihe von einzelnen Sternkatalogen kann sich in mannigfacher Weise vollziehen; auch hier sollen wieder nur die Prinzipien, die dabei maßgebend sind, dargelegt werden. Der einzelne Sternkatalog gibt die aus einer Anzahl von Beobachtungen hergeleiteten Örter einer Auswahl von Sternen für eine gewisse Epoche, die für jeden Stern verschieden ist und der Mitte der Zeiten der Einzelbeobachtungen entspricht. Die Örter beziehen sich auf eine mittlere Lage von Äquator und Frühlingspunkt (das Äquinoktium) und gelten für das System des Instrumentes und Beobachters.

Teilweise werden auch die Örter mittels bekannter Eigenbewegungen auf eine gemeinsame Epoche gebracht, jedoch wird hierdurch immer ein fremdes Element in den Katalog getragen.

Das System des Katalogs kann mehr oder weniger selbständig sein. Wir besitzen Kataloge, die völlig unabhängig von vorhergehenden Katalogen sind, bei denen also keine fremden Beobachtungen, sei es der Sonne oder irgendwelcher bereits fundamental festgelegter Sterne, benutzt sind. Doch sind solche Kataloge äußerst selten. Meist lehnen sich die Kataloge in irgendeiner Weise an vorhergehende Beobachtungen an. Schon die Übernahme der Refraktionskonstante aus anderweitigen Bestimmungen bedeutet eine solche Anlehnung. Ebenso wird häufig auf eine unabhängige Verbesserung des Frühlingspunktes verzichtet, und statt dessen der Anschluß an ein fundamentales Rektaszensionssystem gesucht. Ein großer Teil unserer Sternkataloge ist rein differentiell an schon bestehende Fundamentalsysteme angeschlossen, womit aber noch keineswegs gesagt ist, daß das System des Instrumentes mit dem gewählten Fundamentalsystem nun wirklich identisch ist. Die Örter der photographischen Kataloge sind ebenfalls auf streng differentiellern Weg aus am Meridiankreis beobachteten Sternörtern erhalten.

Ein Vergleich zweier Sternkataloge zeigt nun, auch im Fall differentieller Anschlüsse derselben, wesentliche Unterschiede in den angegebenen Koordinaten. Sehen wir von der Eigenbewegung der Sterne ganz ab, vergleichen also nur solche Kataloge, die zur gleichen Epoche gewonnen sind, so zeigen sich einmal individuelle Abweichungen, die von den zufälligen Fehlern der einzelnen Beobachtung herrühren. Vor allem aber treten systematische Fehler auf, die meist, bei guten Katalogen wenigstens, einen verhältnismäßig einfachen Verlauf haben. In beiden Koordinaten zeigen sich Abweichungen der Kataloge voneinander, die sowohl mit der Rektaszension als auch mit der Deklination variieren; man kann sie tabellarisch durch je eine Tafel mit doppeltem Eingang (nach Rektaszension und Deklination) darstellen. Doch zeigen die Abweichungen meist noch einen besonderen Charakter. Zuzufolge den früher (S. 6) auseinander gesetzten Gründen ist der Verlauf nach Rektaszension von wenigstens genähert periodischem Charakter. Mittelt man deshalb die Abweichungen über alle Rektaszensionen, so erhält man zunächst einen mittleren Verlauf nach Deklination, über den sich dann aus den Resten hergeleitete, nun nach Rektaszension laufende Zusätze lagern. Man bezeichnet diese Abweichungen gewöhnlich mit $\Delta\alpha_\delta$, $\Delta\alpha_\alpha$ bzw. $\Delta\delta_\delta$, $\Delta\delta_\alpha$. Sie rühren, wie bereits ausgeführt wurde, von systematischen, durch die Beobachtung nicht erfaßbaren Aufstellungsfehlern des Instrumentes und unbekanntem Einflüssen der Refraktion her, teils liegen persönliche Fehler des Beobachters vor (S. 7). Diese letzteren Fehler physiologischer Natur äußern sich besonders darin, daß Sterne von verschieden großer Helligkeit von den einzelnen Beobachtern in

systematisch verschiedener Weise beobachtet werden, und man kommt auf diese Weise zu Unterschieden $\Delta\alpha_m$ und $\Delta\delta_m$, die eine Abhängigkeit der Katalogunterschiede allein von der scheinbaren Größe m der Sterne angeben (Helligkeitsgleichung). Man legt deshalb neuerdings auf genaue Größenangaben in den Sternkatalogen erhöhtes Gewicht und begnügt sich nicht mit rohen Helligkeitsschätzungen. So hat vor allem F. KÜSTNER in dem großen Katalog von 1900 die Sternhelligkeiten in einem exakten photometrischen System festgelegt. Daß unabhängig von den Positionsbestimmungen in photometrischen Katalogen die Sternhelligkeiten in aller erreichbaren Genauigkeit gegeben werden, sei hier nur erwähnt.

Sind nun die Sternkataloge nicht gleichzeitig beobachtet, so ist ein Vergleich der Systeme der einzelnen Kataloge zunächst gar nicht möglich. Wir müssen vielmehr die Eigenbewegungen der einzelnen Sterne berücksichtigen und stehen mit deren Bestimmung bereits am Beginn der Aufgabe, die zur Bildung eines Fundamentalkataloges führt. Zwei zeitlich auseinander liegende Kataloge liefern uns die Eigenbewegungen nur dann fehlerfrei, wenn wir die systematischen Fehler der Kataloge schon kennen. Andernfalls sind auch die daraus hergeleiteten Eigenbewegungen selbst noch mit unbekanntem systematischen Fehlern behaftet. Man kann dann nur anstreben, durch ein Näherungsverfahren ein solches System von Örtern und Eigenbewegungen zu ermitteln, das sich einer Gesamtheit von vorliegenden Sternkatalogen möglichst gut anschmiegt. Von besonderem Wert für die Bestimmung von Eigenbewegungen sind deshalb auch solche Kataloge, die zu verschiedenen Zeiten mit demselben Instrument unter denselben äußeren Bedingungen entstanden sind. Hier ist anzunehmen, daß die systematischen Fehler der einzelnen Kataloge sich nur wenig voneinander unterscheiden, also von geringem Einfluß auf die Eigenbewegungen sind. Solche Beobachtungsreihen liegen z. B. in Greenwich und Pulkowa vor. Man könnte von diesen Eigenbewegungen ausgehend, dann durch ein Näherungsverfahren die Örter und Eigenbewegungen weiter verbessern. Doch soll dieser heute sehr wohl gangbare Weg nicht weiter verfolgt werden.

Wir wollen vielmehr in großen Zügen betrachten, in welcher Weise A. AUWERS durch die Kombination zahlreicher einzelner Sternkataloge zur Herstellung eines Fundamentalkataloges gekommen ist, den er dann weiter verbessert hat. Das Verfahren von AUWERS ist in vielen Einzelheiten historisch durch die besondere Art des zuerst nur lückenhaft vorhandenen Materials bedingt. Die Anfänge des Fundamentalkataloges von AUWERS gehen auf das Jahr 1869 zurück; Vorarbeiten liegen zum Teil noch etwas früher. Damals fing das Vorbild von BESSEL, dem wir die Einleitung einer neuen Epoche in der Bestimmung fundamentaler Sternpositionen verdanken, gerade an sich auszuwirken. Die ersten großen Reihen fundamental bestimmter Sternörter liegen vor (vor allem

die Kataloge Pulkowa 1845, 1865 und in Arbeit 1871). AUWERS nahm zunächst der Geschlossenheit wegen das System der Pulkowaer Rektaszensionen und Deklinationen für 1865 als System für seinen Fundamentalkatalog an. Um andere Kataloge aus etwa derselben Zeit damit vergleichen zu können, mußte er sich die Werte der Eigenbewegungen wenigstens in guter Annäherung verschaffen. Hierbei kam ihm ein glücklicher Umstand sehr zustatten. Hundert Jahre vorher hatte J. BRADLEY in Greenwich fundamentale Beobachtungen von einer für die damalige Zeit ganz außergewöhnlichen Genauigkeit angestellt, und ähnliche, allerdings weniger genaue Beobachtungen liegen aus etwa derselben Zeit von TOBIAS MAYER in Göttingen vor. AUWERS hat zunächst die Beobachtungen von BRADLEY einer neuen Bearbeitung unterzogen und konnte aus den mehr als hundert Jahren (im Mittel 114 Jahre) auseinander liegenden Beobachtungen von BRADLEY und Pulkowa 1865 Eigenbewegungen herleiten, die trotz der systematischen Fehler wenigstens für einige Jahrzehnte als hinreichend anzusehen waren. Diese Eigenbewegungen dienten dazu, die bereits erwähnten, in den sechziger und siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts entstandenen Kataloge auf das gemeinsame System von Pulkowa 1865 zu reduzieren. Der auf diese Weise entstandene erste Fundamentalkatalog von AUWERS (FC) beruht also in den Örtern auf einer beschränkten Anzahl gut ausgewählter Kataloge aus der Mitte des 19. Jahrhunderts, während die Eigenbewegungen die unter Benutzung der Beobachtungen von BRADLEY hergeleiteten sind.

Hiermit war eine Grundlage geschaffen, die AUWERS in den nächsten Jahrzehnten durch die Hinzunahme der neu entstehenden, sowie der aus der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts herrührenden Sternkataloge weiter ausbauen konnte. Jeder der Kataloge konnte nun mit dem Fundamentalkatalog für die Zeit der Beobachtungsepoche des Einzelkataloges verglichen und die Beziehung zum FC-System hergeleitet werden. Die Reduktion aller Kataloge auf dasselbe System gab die Möglichkeit, für jeden Stern die individuelle Verbesserung von Ort und Eigenbewegung im System des FC zu berechnen und lieferte schließlich auch die Grundlage für eine Verbesserung des Systems des FC selbst, der inzwischen von AUWERS auf den südlichen Sternhimmel ausgedehnt worden war. Während der FC sich im System noch auf Pulkowa aufgebaut hatte, führte nun AUWERS ein wahrscheinlichstes System ein, das sich der Gesamtheit der einzelnen voneinander unabhängigen Instrumentalsysteme am besten anschmiegte. Allerdings überwiegen auch hier noch die Reihe der bis 1892 reichenden Pulkowaer Kataloge, denen bei der Mittelbildung ein besonders hohes Gewicht gegeben wurde. Der so um die Jahrhundertwende entstandene „Neue Fundamentalkatalog“ von AUWERS (NFK) mit 925 Sternen hat noch heute vollen Wert als fundamentales Koordinatensystem und bildet gegenwärtig noch die Grundlage der Sternephemeriden des Berliner Astronomischen Jahrbuches.

Freilich machen sich teilweise, besonders im systematischen Verhalten des Kataloges, bei der heutigen Beobachtungsgenauigkeit schon merkliche Abweichungen fühlbar. Es schien deshalb, nachdem ein Vierteljahrhundert neuer Beobachtungen vorliegt, an der Zeit, den NFK einer Revision zu unterziehen. Zwei Gründe sind hierfür maßgebend. Einmal bedeuten die Beobachtungen des letzten Vierteljahrhunderts außerordentlich viel für die Sicherung der individuellen Eigenbewegungen und damit für die Sicherheit des Fundamentalsystems. Die Eigenbewegungen des NFK bauten sich zu einem erheblichen Teil noch auf den vor 1860 liegenden Beobachtungen auf, deren systematisches Verhalten wir im allgemeinen doch recht wenig kennen. Jetzt aber liegen gute Beobachtungsreihen vor, die, wenn man etwa von 1860 ab rechnet, über einen Zeitraum von 60 Jahren recht gleichmäßig verteilt sind. Dieses Material ist dem sich noch stark auf BRADLEY stützenden erheblich überlegen; denn dort hatten wir nur einen einzigen Katalog, der zeitlich zwar weit zurückliegt, aber doch ganz isoliert steht. Der zweite Grund für die Revision des NFK ist ein mehr äußerlicher. Nach einer Zwischenzeit von etwa einem halben Jahrhundert hat eine Anzahl deutscher Institute, sowie die russische Hauptsternwarte in Pulkowa sich entschlossen, die Kataloge der Astronomischen Gesellschaft zu wiederholen. Diese Kataloge enthalten die genauen Örter der Sterne bis zur neunten Größe und bilden damit die erste Grundlage für eine Untersuchung der Bewegungen dieser Sterne. Eine Wiederholung in angemessenem Zeitraume war von vornherein in Aussicht genommen, da erst hierdurch auch die ältere Beobachtungsreihe ihren Wert erhält. Für diese Wiederholung, die mit Hilfe photographischer Aufnahmen (unter Zwischenschaltung eines ausgedehnten Netzes von am Meridiankreis zu bestimmenden Anhaltsternen) hergestellt werden soll, ist ein möglichst gesichertes Bezugssystem zu beschaffen, und es schien deshalb auch dadurch der geeignete Zeitpunkt zu der wünschenswerten Verbesserung des AUWERSschen Fundamentalsystems gekommen zu sein. Sie wird zur Zeit am Astronomischen Recheninstitut in Berlin-Dahlem durchgeführt.

Bei dem hohen Wert, der dem NFK immer noch zukommt, war es zweifellos am richtigsten, den von AUWERS eingeschlagenen Weg weiter fortzusetzen. Die in der Zwischenzeit neu hinzugekommenen Kataloge waren also wiederum mit dem Fundamentalkatalog zu vergleichen, um die Systemunterschiede zu ermitteln. Eine neue Verbesserung der individuellen Örter und Eigenbewegungen im System des NFK war vorzunehmen, und schließlich war der Versuch zu machen, auf Grund des neuen Materials das System selbst zu verbessern. Die individuelle Verbesserung der Örter ist nahezu fertiggestellt und hat gezeigt, daß die Örter und Eigenbewegungen der Sterne des Nordhimmels schon von AUWERS mit großer Sicherheit ermittelt worden sind; die Verbesserungen der Sterne des Südhimmels sind naturgemäß in vielen Fällen erheblich

größer. Die systematische Verbesserung des NFK stößt auf bedeutende Schwierigkeiten. Der Zeitraum der letzten 25 Jahre ist zu kurz, um auf dem hier gesammelten Material eine Verbesserung der Eigenbewegungen aufbauen zu können. Es genügt zwar im ganzen zu einer Korrektur des Systems in der Gegenwart; für die Eigenbewegungen muß man jedoch wieder auf das ältere Material zurückgreifen. Freilich gestatten die neuen Beobachtungen, jenes Material mit schärferer Kritik zu behandeln, als dies AUWERS selbst möglich war. Aber immer noch fehlt uns in wichtigen Fällen ein tieferer Einblick in die systematischen Beobachtungsfehler, die jenen älteren Katalogen anhaften und von denen auch unsere besten modernen Reihen noch durchaus nicht frei sind. Auf weitere Einzelheiten zur Verbesserung des NFK wird im Abschnitt VI (S. 20) eingegangen werden.

Neben dem NFK von AUWERS steht als wichtigster Fundamentalkatalog der „Preliminary General Catalogue“ von LEWIS BOSS, der aus ähnlichem Material wie der NFK aufgebaut ist. Er ist erst um 1900 entstanden und ist in seinem Aufbau geschlossener als der NFK. Er enthält eine bedeutend höhere Zahl von Sternen (6188) und damit für viele Zwecke ein umfassenderes Material, besonders für die statistische Untersuchung der Eigenbewegungen der helleren Sterne. Allerdings verliert er damit zugleich an Sicherheit, da für eine so große Sternzahl die Eigenbewegungen gegenwärtig nicht mit der letzten Genauigkeit ermittelt werden können. Hier ist dem NFK der Vorzug zu geben. Dies auch noch aus einem anderen Grund. Die Kontrolle der Orte eines Fundamentalkataloges durch regelmäßig sich wiederholende Beobachtungsreihen (von jeweils etwa acht Einzelbeobachtungen für jeden Stern) ist nur bei einer beschränkteren Anzahl von Sternen praktisch durchführbar.

Zu erwähnen sind schließlich noch zwei weitere Fundamentalkataloge. Der eine wurde kurz vor 1900 von NEWCOMB für die American Ephemeris geschaffen, hat aber nur vorübergehende Bedeutung gehabt. Der andere ist der gerade jetzt von W. S. EICHELBERGER hergestellte Katalog, der gegenwärtig als Grundlage für die Sternephemeriden des Nautical Almanac von Greenwich sowie Washington, der *Connaissance des Temps* und einiger anderer Ephemeriden dient. Er beruht für die Orte auf je zwei modernen Katalogen von Washington und der Kap-Sternwarte und stützt sich für die Eigenbewegungen auf den Fundamentalkatalog von L. BOSS. Der Katalog von EICHELBERGER hat also einen noch durchaus vorläufigen Charakter.

V. Die Bedeutung des Fundamentalsystems für die Astronomie.

Wir haben ein Fundamentalsystem als die Gesamtheit einer Gruppe von Sternen bezeichnet, für welche die Orte und Eigenbewegungen

einschließlich der Präzessionskonstante gegeben sind. Dieses Fundamentalsystem bildet die Grundlage für die Untersuchung aller Bewegungsvorgänge im Kosmos; es ist der Repräsentant des durch die jeweilige Lage von Äquator und Frühlingspunkt für ein beliebiges Äquinoktium festgelegten Koordinatensystems.

Zunächst können auf differentiellem Weg an den Fundamentalkatalog (FK) durch visuelle oder photographische Beobachtungen weitere Sterne angeschlossen werden. Eine Wiederholung solcher Beobachtungen gibt dann die Möglichkeit, die Eigenbewegungen schwächerer Sterne im System des Fundamentalkataloges herzuleiten, um auf diese Weise zur Kenntnis der absoluten Eigenbewegungen des ganzen Sternsystems zu kommen. Die bereits S. 13 erwähnte Wiederholung der Kataloge der Astronomischen Gesellschaft soll ja gerade die Grundlage für die Ermittlung der Eigenbewegungen der schwächeren Sterne bieten. Dabei ist stets zu beachten, daß die Sicherheit unserer Kenntnisse der Eigenbewegungen der Sterne überhaupt in letzter Linie von der Zuverlässigkeit des Fundamentalsystems abhängt. Daß freilich durch die differentiellen Anschlußbeobachtungen der schwächeren Sterne an die des FK neue systematische Fehler entstehen, läßt sich heute immer noch nicht vermeiden.

Eine Frage drängt sich nun hier zunächst auf. Können wir gegenwärtig die Eigenbewegungen der Sterne überhaupt mit solcher Sicherheit bestimmen, wie es für das Studium der Bewegungsverhältnisse im Universum notwendig ist? Vor allem für die schwachen Sterne ist eine solche Fragestellung durchaus notwendig, da hier wegen der Kleinheit der Eigenbewegungen diese schließlich durch die Beobachtungsfehler völlig verfälscht werden können. KAPTEYN und VAN RHIJN¹ haben diese Frage in den letzten Jahren angeschnitten. Es kommt freilich bei den Untersuchungen über die Bewegungsgesetze der Sterne im ganzen oder ausgewählter Sterngruppen nicht auf die einzelne Eigenbewegung an; wir fragen deshalb auch nach der Genauigkeit, die wir für die einzelne Eigenbewegung erreichen müssen, damit der Mittelwert der Eigenbewegungen einer Sterngruppe für statistische Untersuchungen brauchbar ist. Stellt man die Forderung, daß der wahrscheinliche Fehler der mittleren Eigenbewegung einer Gruppe von 100 Sternen unter einem Zehntel des Wertes selbst liegt, so sind gegenwärtig nur die Eigenbewegungen der Sterne bis zur siebenten Größe (also wenig unterhalb des Helligkeitsbereiches unserer Fundamentalkataloge) genügend genau bekannt. Für die schwächeren Sterne besitzen wir nur in einigen Ausnahmefällen eine hinreichende Kenntnis der Größe der Eigenbewegungen. Die Photographie ermöglicht uns allerdings in allernächster Zukunft (sobald die Zeitdifferenz gegen die älteren Aufnahmen hinreichend groß geworden

¹ 3. Report on the Progress of the Plan of Selected Areas. Groningen 1923.

ist) eine sehr genaue Bestimmung der relativen Eigenbewegungen der Sterne verschiedener Helligkeiten der einzelnen Platten. Um aber zu absoluten Eigenbewegungen zu kommen, bedürfen wir immer wieder des Anschlusses an die gut gesicherten Eigenbewegungen eines Fundamental-kataloges. Gegenwärtig ist unsere Kenntnis der Bewegungen schwacher Sterne jedenfalls noch außerordentlich lückenhaft.

Aber auch die Sicherheit der Eigenbewegungen der Fundamental-kataloge läßt noch sehr zu wünschen übrig. Von großer Genauigkeit sind zweifellos die relativen Eigenbewegungen innerhalb des Systems, aber es zeigt sich immer wieder, wie wichtig das Studium der systematischen Fehler ist, mit denen die Eigenbewegungen auch der besten Fundamentalsysteme noch behaftet sind. Auf diesen Umstand hat H. C. KAPTEYN¹ in einer seiner letzten Arbeiten besonders eindringlich hingewiesen. Er beschäftigte sich im besonderen mit dem BOSS-System; seine Untersuchungen gelten aber fast unverändert auch für das von AUWERS. Seit längerer Zeit war es aufgefallen, daß die Bestimmung des Apex der Sonnenbewegung zu stark verschiedenen Werten führt, wenn man einerseits von den beobachteten scheinbaren Eigenbewegungen an der Sphäre, andererseits von den Radialgeschwindigkeiten ausgeht. Die Deklination des Sonnenapex zeigte zwischen beiden Methoden eine Differenz von etwa 10° . Die beste Bestimmung des Apex aus den Radialgeschwindigkeiten, die von W. W. CAMPBELL aus 1193 Sternen, ergab eine Deklination von $+25^\circ,3$; ein Mittelwert aus den Bestimmungen von BOSS und EDDINGTON aus den Eigenbewegungen des BOSS-Kataloges dagegen führte auf $+35^\circ,2$. KAPTEYN konnte nun zuerst zeigen, daß dieser Unterschied zum Verschwinden gebracht werden kann, wenn man den Eigenbewegungen des BOSS-Kataloges in Deklination einen systematischen Fehler von der Form $G \cos \delta$ zuschreibt, wo G etwa den Betrag $+0,013$ hat. Auf einen solchen Fehler schienen auch eine Reihe von Beobachtungen von fundamentalen Deklinationen wirklich hinzuweisen.

Die nachfolgenden Untersuchungen haben diese Vermutung von KAPTEYN im ganzen bestätigt. Die Nachprüfung ist auf zwei verschiedenen Wegen erfolgt. Einmal ist am DUDLEY-Observatory in Albany sowohl von H. RAYMOND² als auch von B. BOSS und H. JENKINS³ das Verhalten des Deklinationssystems des BOSS-Kataloges auf Grund von ausgedehnten Beobachtungsreihen am Meridiankreis von neuem untersucht worden. Es ergaben sich recht merkliche Verbesserungen, die für die Sternörter in der Äquatorgegend auf etwa $\frac{2}{10}$ Bogensekunden (Äquin. 1900) anwachsen und für die hundertjährigen Eigenbewegungen teilweise den Betrag von $\frac{1}{2}$ Bogensekunde übersteigen; die letzteren

¹ *Bullet. Astron. Institutes of Netherl.* 1, 69. 1922.

² *Astronom. Journ.* 36, 129. 1926.

³ *Astronom. Journ.* 37, 173. 1927.

Beträge haben freilich nicht den einfachen Verlauf $G \cos \delta$, entsprechen aber doch dem Sinn nach den von KAPTEYN geforderten Verbesserungen. Vielleicht sind die angegebenen Beträge noch zu klein. W. S. EICHELBERGER¹ erhält z. B. für die Verbesserungen der Deklinationen des BOSS-Systems für 1925 in der Nähe des Äquators Beträge von etwa $\frac{1}{2}$ Sekunde und ebenso auch größere Werte für die Verbesserungen der Eigenbewegungen. Doch dürften, wie man gelegentlich vermutet, wesentlich größere Fehler des BOSS-Systems kaum anzunehmen sein. Für den Neuen Fundamentalkatalog von AUWERS stellen sich die Beträge durchweg kleiner.

Die Verbesserungen der Eigenbewegungen sind dann, wenigstens der Größenordnung nach, von einer ganz anderen Seite her bestätigt worden. Die verwendete Methode geht in ihrem Prinzip wieder auf H. C. KAPTEYN zurück. Die Aufnahmen, die man gegenwärtig mit langbrennweitigen Fernrohren herstellt, um die Parallaxen heller Sterne im Anschluß an eine Gruppe schwacher Sterne zu bestimmen, geben bei einer Zwischenzeit von nur wenigen Jahren bereits gesicherte Werte der relativen Eigenbewegung der schwachen Sterne gegen den hellen Zentralstern. Ist letzterer ein BOSS-Stern, so ist dessen absolute Eigenbewegung bis auf den erst noch zu bestimmenden systematischen Fehler bekannt. Man kann nun die wirkliche Eigenbewegung des Zentralsternes (d. h. die Summe aus der BOSS-Eigenbewegung und der unbekanntenen Korrektur) der Summe aus der beobachteten relativen Eigenbewegung und der ebenfalls unbekanntenen parallaktischen Bewegung einer Gruppe schwacher Sterne gleichsetzen. Durch geeignete Kombination der einzelnen Gruppen läßt sich die unbekanntene parallaktische Bewegung eliminieren, und man kommt so zu einem Wert für die Verbesserung des Deklinationssystems. Das Beobachtungsmaterial reicht gegenwärtig allerdings zu einer praktischen Durchführung der Methode noch nicht aus. P. J. VAN RHIJN und P. VAN DE KAMP², sowie neuerdings B. J. BOK³ haben jedoch die Methode noch etwas modifiziert und erhalten aus gewissen Sterngruppen durch ein Näherungsverfahren Verbesserungen, welche die von RAYMOND und BOSS ermittelten durchaus bestätigen.

Wichtig ist nun, daß die Bestimmung des Sonnenapex mit den systematisch verbesserten Eigenbewegungen zu einer Deklination geführt hat, die mit der aus den Radialgeschwindigkeiten ermittelten in viel besserer Übereinstimmung als früher steht. Dies zeigen vor allem die Untersuchungen von R. E. WILSON⁴, der die Apexbestimmung auf Grund der von RAYMOND durchgeführten Verbesserung der Deklinationen des BOSS-Systems durchgeführt hat. Er hat vor allem für die Radialgeschwindigkeiten und die Eigenbewegungen dieselbe Gruppe von Sternen

¹ Astronom. Papers of Am. Ephem. and Nautical Alm. 10, 1. 1925.

² Bull. Astron. Institutes of Netherl. 1, 209. 1923.

³ Ebenda 5, 1. 1928.

⁴ Astronom. Journ. 36, 138. 1926.

ausgewählt, um auf diese Weise durch beide Methoden wirklich vergleichbare Werte zu erhalten, und in der Tat ergibt sich als Apex aus einer Gesamtheit von über 2000 Sternen

mittels der Radialgeschwindigkeiten: $A=270^{\circ}9$ $D=+27^{\circ}2$,

mittels der Eigenbewegungen: $A=270^{\circ}8$ $D=+27^{\circ}0$.

Eine wesentliche Ursache für die Unstimmigkeiten in der Bestimmung des Sonnenapex war also in den systematischen Fehlern des Deklinationssystems zu suchen, und wir erkennen an diesem besonders auffallenden Beispiel, wie die Sicherung des Fundamentalsystems die erste Grundforderung für alle stardynamischen Untersuchungen ist. Fehler im Fundamentalkatalog übertragen sich auch immer wieder auf die differentiell angeschlossenen schwachen Sterne und verfälschen hier wegen der Kleinheit der Eigenbewegungen die Ergebnisse noch viel stärker als es bei den hellen Sternen des Fundamentalsystems schon der Fall ist.

Aber auch für den engeren Bereich des Planetensystems bedeutet eine immer weiter gehende Verbesserung des Fundamentalsystems eine dringende Notwendigkeit. In wesentlichen Fragen der Himmelsmechanik ist ein Fortschritt nur durch eine Erhöhung der Genauigkeit der Sternörter zu erlangen. Dies gilt sowohl für die einzelnen Örter als auch für das systematische Verhalten des zugrunde liegenden Fundamentalsystems im ganzen. Der Sternkatalog, an den auf differentiellem Weg die Körper des Sonnensystems angeschlossen werden, bildet ja das fundamentale Koordinatensystem für alle Bewegungsvorgänge innerhalb dieses Systems.

Zunächst tritt uns hier eine ganz prinzipielle Frage entgegen. Im zweiten Abschnitt wurde hervorgehoben, wie das in der Astronomie verwendete Fundamentalsystem sich nur zum Teil auf der NEWTONschen Mechanik aufbaut, wie es aber in seinem wesentlichen Teil als rein empirisches System anzusehen ist, weil vor allem die Präzessionskonstante sich allein auf Beobachtungen gründet. Reicht nun die NEWTONsche Mechanik zur Darstellung der Bewegungsvorgänge im Planetensystem hin, so muß innerhalb des Bereiches der Beobachtungsfehler das empirische System dennoch mit dem Inertialsystem zusammenfallen. Vor längerer Zeit bereits hat jedoch E. ANDING gezeigt, daß beide Systeme nicht identisch sind, sondern daß bei der Darstellung der beobachteten Bewegung der Planeten Reste verbleiben. Diese weisen auf eine Drehung des empirischen durch die NEWCOMBSche Präzessionskonstante festgelegten Koordinatensystems gegen das Inertialsystem hin, die um den Pol der Ekliptik mit einer Geschwindigkeit von etwa 7 Bogensekunden im Jahrhundert erfolgt. Eine Verbesserung der Präzessionskonstante in diesem Betrag wäre mit den Beobachtungen nicht vereinbar. Es ist vielmehr von J. BAUSCHINGER¹ dargelegt worden, daß diese Dre-

¹ Enzykl. d. Math. Wissensch. 6, 2, Nr. 17.

hung nicht zutage tritt, sobald man für die Bewegungsvorgänge innerhalb des Planetensystems die NEWTONSche Mechanik durch die der allgemeinen Relativitätstheorie ersetzt. So ist also eine möglichst genaue Festlegung des fundamentalen Koordinatensystems schon für die weitere Diskussion des Gültigkeitsbereiches der NEWTONSchen Mechanik von wesentlicher Bedeutung.

Im einzelnen zeigen dann auch die numerischen Untersuchungen der Störungstheorie, daß eine weitere Klärung der Bewegungsverhältnisse der Planeten nur durch eine Steigerung der Beobachtungsgenauigkeit, d. h. aber in erster Linie durch eine Verbesserung der Örter der Anschlußsterne zu erreichen ist. Dies ergibt sich unter anderem aus den umfangreichen Rechnungen, die neuerdings H. OSTEN¹ für die Planeten (447) Valentine und (11) Parthenope ausgeführt hat. Mit Recht weist OSTEN darauf hin: ein „Fortschritt in der Erkenntnis kann heute schwerlich mehr aus den Bogenminuten herausgeholt werden, sondern aus den Bogensekunden und deren Bruchteilen“. Letztere sind aber selbst in den Fundamentalkatalogen noch nicht als gesichert anzusehen. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse vor allem auch für die kleinen Planeten noch wesentlich ungünstiger. Denn hier sind die Örter zum weitaus größten Teil an die alten Beobachtungen der Kataloge der Astronomischen Gesellschaft angeschlossen, für welche die Kenntnis der Eigenbewegungen äußerst lückenhaft ist, und deren System keineswegs festliegt. So darf man sich nicht wundern, wenn bei der rechnerischen Darstellung der Beobachtungen ungeklärte Reste bleiben, und wenn einer Verbesserung der Planetenmassen, deren genaue Kenntnis zur Prüfung der Frage nach der Gültigkeit der NEWTONSchen Mechanik notwendig ist, erhebliche Schwierigkeiten im Wege stehen. Hier dürfte wohl durch die S. 13 erwähnte Wiederholung der Kataloge der Astronomischen Gesellschaft ein Fortschritt zu erwarten sein. Wie weit wir durch ausgedehnte Beobachtungsreihen einzelner, besonders geeigneter kleiner Planeten eine Verbesserung des Fundamentalsystems selbst erreichen können, ist eine Frage, der wir erhöhte Aufmerksamkeit zuwenden müssen.

Wie leicht die Unsicherheit der Sternörter zu Fehlschlüssen zu führen vermag, sei schließlich noch an einem besonders krassen Fall hervorgehoben. Der Komet 1886 I bereitete bei der definitiven Bahnrechnung erhebliche Schwierigkeiten, und A. SVEDSTRUP zeigte, daß man die Beobachtungen befriedigend darstellen kann, wenn man statt der gewöhnlichen Sonnenmasse eine verminderte Sonnenattraktion annimmt; dieses Resultat erregte zuerst großes Aufsehen, und die Untersuchung von SVEDSTRUP wurde sogar mit einem hervorragenden Preis ausgezeichnet.

¹ Astron. Nachr. 232, 225, 1928 und Astron. Abhandl. (Ergänzungshefte zu Astron. Nachr.) 5, Nr. 6. 1928.

Schließlich aber stellte es sich heraus¹, daß schon eine Neubearbeitung der zugrunde liegenden Sternörter vollkommen hinreichte, um die Kometenbewegung unter Annahme der gewöhnlichen Sonnenattraktion restlos zu erklären.

VI. Die gegenwärtigen Bestrebungen zur Verbesserung der Fundamentalsysteme.

Aus den vorstehenden Ausführungen dürfte wohl zu erkennen sein, daß die Verbesserung und der weitere Ausbau von Fundamentalkatalogen immer noch eine zentrale Aufgabe der Astronomie ist, und daß im Anschluß hieran die Sicherung eines Netzes schwächerer Sterne teils als Grundlage für die Untersuchung der Eigenbewegungen, teils für die der Bewegungsvorgänge im Planetensystem, zu den notwendigsten Forderungen der gegenwärtigen Astronomie gehört.

Der Hauptteil an der Lösung dieser Aufgabe fällt dem Beobachter zu, und zwar vor allem dem Beobachter am Meridiankreis, der durch fundamentale Beobachtungen die Hauptpunkte an der Sphäre in immer größerer Genauigkeit festzulegen suchen muß. Das engere Netz der Zwischensterne kann dann durch Anschlußmessungen erhalten werden, und hierzu wird schon jetzt in immer wachsendem Maße die Himmelsphotographie herangezogen. Betrachten wir lediglich die fundamentalen Messungen, so wird das Augenmerk sich noch mehr als bisher auf die *Ausschaltung systematischer Fehler* bei den Beobachtungen richten müssen; hier wird man in der nächsten Zukunft den eigentlichen Fortschritt zu erreichen suchen.

Die Zeit, in der der Meridiankreisbeobachter Massenarbeit anstrebe und durch eine solche auch Resultate von einem gewissen Wert erzielen konnte, ist vorüber. Heute kommt es in erster Linie darauf an, das äußerste an Genauigkeit zu leisten, was das Instrument zuläßt. Der Meridiankreis muß sich unter Ausschaltung veralteter Instrumente und unbrauchbarer Meridiansäle vor allem der absoluten astronomischen Ortsbestimmung zuwenden, wo er allein die Lösung der vorliegenden Aufgaben in größerem Ausmaße durchführen kann. Hier gilt es im Geist von BESSEL und GAUSS dadurch weiterzuarbeiten, daß die von diesen beiden Begründern der modernen Positionsastonomie aufgestellten Gesichtspunkte nun auf die in der Gegenwart für den Meridiankreisbeobachter bestehenden Probleme übertragen werden.

Schon GAUSS, der sich in der letzten Periode seines astronomischen Schaffens dem Meridiankreis zugewendet hat, betont, daß jedes einzelne Instrument ein besonderes Individuum ist, dessen Verhalten in allen Einzelheiten erst studiert werden muß, ehe die eigentlichen Beobach-

¹ REDLICH, E., Astron. Nachr. 187, 193. 1911.

tungen einsetzen können. Daß tatsächlich durch das genaue Studium des Verhaltens des Instrumentes ein Fortschritt in der Genauigkeit der Beobachtungsergebnisse zu erreichen ist, zeigt vor allem ein Umstand. Vergleicht man die Beobachtungsreihen der letzten 25 Jahre in bezug auf ihre Genauigkeit, so zeigt sich, daß ein größerer Fortschritt im ganzen bei den Deklinationen und nicht bei den Rektaszensionen erreicht worden ist. Das scheint auf den ersten Augenblick verwunderlich. Denn das Beobachtungsverfahren an sich ist bei den Deklinationen unverändert geblieben, während bei den Rektaszensionen durch die Einführung des selbstregistrierenden Mikrometers eine Steigerung der inneren Genauigkeit erlangt wurde. Nun ist aber der *Diskussion* gerade der Deklinationsbeobachtungen in den letzten Jahrzehnten die größte Sorgfalt zugewendet worden, und hierauf ist die Steigerung der Genauigkeit im ganzen zurückzuführen. Trotzdem ist das Deklinationssystem noch mit unbekanntem systematischen Fehlern behaftet, und seine weitere Sicherung bleibt immer noch eine der dringendsten, aber auch am schwierigsten zu lösenden Aufgaben.

Neben dem Studium der Eigenart und neben der genauen Kontrolle des Verhaltens des Instrumentes während der Beobachtungen ist die scharfe Berücksichtigung der Refraktion am Beobachtungsort notwendig. Zweifellos ist der Meridiansaal ein ganz wesentlicher Bestandteil des gesamten Instrumentariums, der die Beobachtungen ausschlaggebend beeinflussen kann. Deshalb geht auch das Bestreben mehr und mehr dahin, den Einfluß des Saales durch besondere Konstruktionen möglichst auszuschalten und die meist recht zweifelhaften Diskussionen über Saalrefraktion überflüssig zu machen. Schwierigkeiten bleiben dann hier durch unsere Unkenntnis des Aufbaues der freien Atmosphäre immer noch genug bestehen. Daß die neuen Refraktionstabellen von P. HARZER, die zum erstenmal den wirklichen Zustand wenigstens der unteren Schichten der Atmosphäre in stärkerem Maße als bisher berücksichtigen, einen Fortschritt für die Verbesserung des Deklinationssystems bedeuten, wurde schon früher (S. 8) betont.

Ebenso bedeutungsvoll ist die genaue Kenntnis der besonderen Eigenart des Beobachters. Auch hier bedarf es eines noch eingehenderen Studiums des Verhaltens der systematischen Fehler. Von den Einflüssen der „Helligkeitsgleichung“ (vgl. S. 11) sucht man sich auf verschiedene Weise zu befreien. Durch Vorschalten von Gittern mit bekannter Durchlässigkeit hat man immer die Möglichkeit, die hellen Sterne auf die Größe der schwachen herabzudrücken. Trotz des völlig einwandfreien Vorbildes, das F. KÜSTNER bereits in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts gegeben hat, wird allerdings auch heute noch die Methode meist in unzulänglicher Weise angewendet. Es genügt nicht, die hellsten Sterne um einige Größenklassen abzuschwächen, sondern man gelangt zu einer wirklichen Elimination der Helligkeitsgleichung

nur dadurch, daß man die hellen Sterne in bekanntem Maße bis zur Größe der schwächsten Sterne hinab abblendet. Nur durch ein solches Verfahren ist eine interpolatorische Behandlung der Helligkeitsgleichung möglich. Daß man den systematischen Unterschieden zwischen den Tag- und Nachtbeobachtungen und zwischen den Beobachtungen der Sterne einerseits, der Sonne und Planeten andererseits erhöhte Aufmerksamkeit zuwendet, macht sich in den neueren großen Katalogen von fundamentalem Charakter mehr und mehr bemerkbar. Versuche sind auch im Gange, sich von den persönlichen Einflüssen des Beobachters beim Meridiankreis überhaupt möglichst zu befreien. Erinnerung sei nur an die Experimente von B. STRÖMGREN, die Durchgänge durch den Meridian lichtelektrisch zu registrieren. Hierher gehören auch die verschiedenen Bestrebungen zur photographischen Registrierung der Beobachtungen im Meridian.

Nicht immer wird man nun am Meridiankreis streng absolute Beobachtungen ausführen können. Sogar in der Mehrzahl der Fälle handelt es sich in irgendwelcher Richtung um Anschlußmessungen an ein bestehendes System, dessen teilweise Verbesserung durch die Beobachtungen anzustreben ist. Stets wird es hierbei darauf ankommen, die Beziehung des zugrunde liegenden Fundamentalsystems zu dem durch Instrument und Beobachter bedingten individuellen System (System des Instrumentes) möglichst sicher zu ermitteln. Dies ist ohne weiteres immer dann erreichbar, wenn nur Sterne des Fundamentalsystems beobachtet werden. Werden jedoch andere Sterne an ein solches System angeschlossen, so ist nach dem Vorbild von KÜSTNER die Beziehung zwischen Fundamentalsystem und System des Instrumentes durch besondere „Reihen“ festzulegen, innerhalb deren ausschließlich Fundamentalsterne über möglichst ausgedehnte Gebiete hinweg beobachtet werden. KÜSTNER hat dieses Verfahren zum erstenmal bei dem großen Bonner Katalog von 1900 in mustergültiger Weise durchgeführt, und er hat dadurch die Positionsastronomie auf eine neue Stufe der Genauigkeit gehoben. Daß selbst nach 30 Jahren das Verfahren nicht in der Regel, sondern nur ausnahmsweise durchgeführt wird, zeigt wieder einmal, wie die Pflege der „Tradition“ dem wirklichen Fortschritt so oft hinderlich im Wege steht.

In zweiter Linie ist es dann die Aufgabe des Bearbeiters, die einzelnen durch die Beobachtung erhaltenen Kataloge zu einem einheitlichen Fundamentalsystem zusammenzufassen. Da wir in den Systemen von AUWERS und BOSS bereits Fundamentalkataloge von hoher Genauigkeit besitzen, dürfte man sich, wie bereits S. 13 betont, in der Zukunft mit dem Ausbau dieser Systeme begnügen können, wenn auch von einzelnen Seiten die Auffassung vertreten wird, daß die Aufstellung eines gänzlich neuen Systems der Verbesserung bestehender Systeme vorzuziehen sei. Die Vorarbeiten jedoch, die in den bestehenden Fundamentalkatalogen

bereits niedergelegt wurden, sind so erheblich, daß man diese zweckmäßigerweise nicht beiseite schieben wird.

Die Hauptschwierigkeit sowohl bei der Verbesserung eines bestehenden Systems, als auch bei der Aufstellung eines neuen, liegt in der Bewertung des einzelnen Beobachtungskataloges in bezug auf sein systematisches Verhalten. Wenn wir einen Fundamentalkatalog als ein System auffassen, daß sich der Gesamtheit der vorhandenen Kataloge am besten anschmiegt, so dürfen wir hierbei die einzelnen Kataloge nicht als systematisch gleich gut ansehen. Diese sind vielmehr mit Fehlern systematischer Natur behaftet, über deren Ursachen wir vielfach gar nichts aussagen können. Infolge dieses Umstandes bleibt für die Bewertung der Kataloge nur ein rohes Abschätzungsverfahren übrig, auf Grund dessen AUWERS z. B. den Katalogen einfache Gewichtszahlen zuordnete. Auch heute besitzen wir noch kein Mittel, um über dieses Verfahren im wesentlichen hinauszukommen. Wir haben allerdings durch die vorhandenen Fundamentalkataloge bereits Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit der neu hinzukommenden Kataloge. Wir bemerken, daß gerade die am sorgfältigsten beobachteten modernen Kataloge häufig in derselben Weise systematisch von den bestehenden Fundamentalkatalogen abweichen und dürfen daraus wohl mit Recht schließen, daß die Ursache hierfür in den Fehlern der Fundamentalkataloge zu suchen sind. Es ist also damit eine Möglichkeit der Verbesserung der letzteren wirklich gegeben. Zum Teil aber streuen diese Abweichungen so stark, daß wir auch gegenwärtig noch auf eine rohe Abschätzung angewiesen bleiben, und daß unter Umständen eine einfache Mittelung zwischen den am sorgfältigsten beobachteten und diskutierten Einzelkatalogen als letzter Ausweg übrig bleibt. Im ganzen kann man jedoch sagen, daß die Beobachtungen der letzten 25 Jahre sehr wohl imstande sind, die *Orter* unserer Fundamentalkataloge für die Gegenwart zu verbessern. Weniger günstig liegen die Verhältnisse für die Verbesserung der *Eigenbewegungen*. Hier reicht der Zeitraum von einem Vierteljahrhundert zu einer Verbesserung keineswegs aus. Wir sind hier ganz wesentlich auf die Beobachtungen mit angewiesen, die auch schon früher bei der Herleitung des Fundamentalsystems herangezogen wurden. Daß wir zum Teil wenigstens die Möglichkeit haben, das systematische Verhalten der älteren Kataloge sicherer zu beurteilen, als dies früher möglich war, wurde schon S. 14 erwähnt, und so können wir hoffen, durch eine bessere Bewertung einzelner Kataloge auch die Eigenbewegungen systematisch stärker zu sichern. Von diesen Gesichtspunkten aus hat z. B. neuerdings A. KAHRSTEDT eine Verbesserung der Eigenbewegungen des Neuen Fundamentalkataloges von AUWERS in Rektaszension durchzuführen unternommen.

Man wird freilich bei der bloßen Verbesserung eines vorhandenen Fundamentalkataloges nicht stehen bleiben dürfen, sondern wird ver-

suchen müssen, ihn den bestehenden Bedürfnissen in immer weiterem Umfang anzupassen. Dabei zeigt sich vor allem ein Mangel, der den gegenwärtig vorhandenen Fundamentalkatalogen durchweg anhaftet. Es fehlen in ihnen die schwächeren Sterne zwischen der sechsten und neunten Größenklasse, und dieser Nachteil wird in den letzten Jahren immer stärker empfunden. Besonders aus einem Grund. Für die weitere Untersuchung des Aufbaues und der dynamischen Verhältnisse des Universums ist ja die genaue Kenntnis der Eigenbewegungen von ausschlaggebender Bedeutung. Das Studium der Eigenbewegungen der schwächeren Sterne, etwa von der neunten Größe abwärts, nun kann sich auf die Ergebnisse der Photographie gründen. Wir besitzen jetzt bereits für einzelne ausgewählte Felder relative Eigenbewegungen der Sterne zehnter Größe und darunter und werden in kurzer Zeit durch das Material der Selected Areas von KAPTEYN eine wesentlich größere Kenntnis erlangen. Wir kennen ebenso mit ausreichender Genauigkeit die Eigenbewegung der hellsten Sterne bis zur sechsten Größe. Dazwischen klafft eine Lücke, die wesentlich daher rührt, daß uns die Kenntnis der systematischen Fehler der älteren Kataloge gerade für die Sterne der zwischenliegenden Größen fehlt. Diese systematischen Fehler sind erst dann festzustellen, wenn wir in unseren Fundamentalkatalogen wenigstens eine Anzahl schwächerer Sterne aufgenommen haben.

Auch wenn in Zukunft photographische Aufnahmen mit weit größerem Gesichtsfeld als bisher mit hinreichender Genauigkeit sich werden ausmessen lassen, sind die Sterne zwischen der sechsten und neunten Größe in einem Fundamentalkatalog von ausschlaggebendem Wert. Denn man wird für weitere photographische Anschlüsse gerade diese und nicht die schwer meßbaren Sterne der gegenwärtigen Fundamentalkataloge als Anhaltsterne heranziehen. Eine Erweiterung des Fundamentalsystems nach der angegebenen Richtung hin ist also eine dringende Notwendigkeit, und erste Vorarbeiten für ihre Durchführung beim Fundamentalkatalog von AUWERS sind bereits in Angriff genommen worden.

Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität.

Von C. BENEDICKS, Stockholm.

Mit 29 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	26
II. Geschichtliches betr. Thermoströme im einmetallischen Kreise . .	26
1. Vermeintliche Vorläufer von SEEBECK	26
2. I. Periode. Einmetallische Forschungen SEEBECKS u. a.	27
3. II. Periode. Flüssiges Metall. — „MAGNUS-Gesetz“.	27
4. III. Periode. Zweifel am MAGNUS-Satz.	29
III. Untersuchungen v. C. BENEDICKS über den thermoelektrischen Homogeneffekt	31
1. Phoretische Auffassung der metallischen Leitung	31
2. Versuche über Thermoströme im festen i. metallischen Kreis . .	33
3. Versuche über Thermoströme im flüssigen i. metallischen Kreis.	40
4. Vorläufiges Übersichtsschema über Thermoelektrizität	42
IV. Einwände, bzw. Bestätigungen des thermoelektrischen Homogeneffektes	42
1. Die ersten Einwände.	42
2. Bestätigung des Vorkommens von Thermoströmen im flüssigen Metall	43
3. Weitere Einwände	45
4. Weitere Bestätigungen	46
5. Einige weitere Arbeiten	48
V. Phänomenologische Darstellung der thermoelektrischen Effekte. .	49
1. Einleitung.	49
2. Phänomenologische Darstellung der thermoelektrischen Effekte	49
VI. Untersuchungen v. C. BENEDICKS über den elektrothermischen Homogeneffekt	54
1. Einleitung	54
2. Versuche mit festem Metall.	54
3. Versuche mit flüssigem Quecksilber	56
4. Elektrothermischer Inversionspunkt.	56
5. Einfluß der Temperatur	59
6. Proportionalität zur Stromdichte	59
7. Homogeneffekt und THOMSON-Effekt	60
8. Einfluß der Länge einer Drosselstelle	61
9. Homogeneffekt eines Leiters gleichmäßigen Durchschnittes . .	62
10. Temperaturdifferenz proportional zur Spannungsdifferenz . . .	63
VII. Phoretische Elektronentheorie erfordert elektrothermischen Homogeneffekt	64
Schlußbemerkung	66
Literaturverzeichnis	66

[Zahlen wie (36) beziehen sich auf das Literaturverzeichnis.]

I. Einleitung.

Das Gebiet der Thermoelektrizität besitzt noch den Reiz des unvollständig Erforschten. Es haben sich die bedeutendsten Theoretiker des 19. und 20. Jahrhunderts mit diesen Fragen eingehend beschäftigt, ohne daß eine zufriedenstellende Theorie zustande gekommen wäre, wie dies stets dann der Fall ist, wenn die grundlegenden Kenntnisse mangelhaft sind. Dieser Mangel ist besonders an folgenden Tatsachen kenntlich: Während im zweimetallischen Kreis der SEEBECK-Effekt die Umkehrung des PELTIER-Effektes darstellt, wurde im einmetallischen Kreise ein zu erwartender Effekt, welcher die Umkehrung des THOMSON-Effektes darstellen würde, von dem *Gesetz von MAGNUS* entschieden verneint.

Aufgabe des Folgenden ist es zunächst, den Werdegang der bisherigen Auffassungen bezüglich der Möglichkeit eines solchen Effektes — d. h. des Entstehens von Thermoströmen im homogenen, einmetallischen Kreis — kurz zu schildern. Dann soll eine Darstellung gegeben werden der verschiedenen thermoelektrischen Arbeiten des Verfassers, durch welche, wie es ihm scheint, die fragliche Vervollständigung auf diesem Gebiete vorläufig erreicht worden ist. Im nächsten Abschnitt sollen einerseits die Einwände, andererseits die Bestätigungen berücksichtigt werden. Das 5. und 6. Kapitel bringt eine phänomenologische Übersicht über thermoelektrische Effekte und berichtet über die vom Verfasser ausgeführten *elektrothermischen*¹ — d. h. *invers thermoelektrischen* — Arbeiten. Schließlich sollen die Erscheinungen vom Standpunkt der phoretischen Elektronentheorie erläutert werden.

Außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt alles, was sich bezieht auf die Bestimmung der Konstante der bisherigen thermoelektrischen Effekte für verschiedene Metalle und Legierungen, deren Abhängigkeit von äußeren Faktoren usw., sowie rein theoretische Arbeiten.

II. Geschichtliches betreffend Thermoströme im einmetallischen Kreise.

1. **Vermeintliche Vorläufer von Seebeck.** Im Schrifttum findet sich die Angabe², es wären thermoelektrische Erscheinungen schon vor SEEBECK (1821) beobachtet worden: von J. W. RITTER 1798 (1) und J. SCHWEIGER 1810 (2). Eine Nachprüfung der Spannungsempfindlichkeit des damaligen Galvanometers, des Froschpräparates, hat aber ergeben, daß die Reizschwelle eines frischen nach RITTER hergestellten Froschpräparates etwa bei 25 Millivolt liegt (C. BENEDICKS [42a]). Dieser Wert ist entschieden höher als die bei dem benutzten Metalle (Zink) auch in oxy-

¹ Die Benennung schon von LE ROUX (l. c.) gebraucht.

² WIEDEMANN, G.: Die Lehre von der Elektrizität, 2. Aufl., 2, 291. Braunschweig 1894. — PETERS, FR.: Thermoelmente und Thermosäulen, S. 1. Halle a. S. 1908.

diertem Zustande (ohne Flüssigkeit) zu beobachtenden Thermospannungen (maximal 9 Millivolt). Die von den genannten Autoren beobachteten Ausschläge sind auf die Temperaturveränderlichkeit der (elektrolytischen) Potentiale Metall/Flüssigkeit zurückzuführen. TH. J. SEEBECK (3, 4) ist deshalb mit vollem Recht als der Entdecker der Thermoelektrizität anzusprechen, d. h. zunächst des Entstehens elektrischer Ströme in einem zweimetallischen Kreise bei unsymmetrischer Erhitzung der beiden Berührungsstellen (SEEBECK-Effekt).

2. I. Periode. Forschungen Seebecks und seiner nächsten Nachfolger (1821—1833) an einmetallischen Kreisen. SEEBECK hatte ebenfalls Beobachtungen angestellt an einmetallischen („einfachen“) Kreisen und hob hervor, daß Metalle, welche als homogen galten, ebenso Thermostrome („magnetische Polarisierung durch Temperaturdifferenz“) ergaben, wie zweimetallische Kreise, nur wäre zu ihrer Entstehung „eine bedeutend stärkere partielle Temperaturerhöhung“ nötig. Es wurde die Entstehung eines durch die Magnetnadel festzustellenden Thermostromes beobachtet „wenn das eine glühend gemachte Ende eines nicht oxydierbaren Metallbogens mit dem anderen kalten Ende in Berührung gebracht wurde“.

Diese Beobachtungen SEEBECKS schienen bald vergessen zu sein, denn gewöhnlich wird A. C. BECQUEREL 1823 (5, 6) angeführt als der erste, welcher an einmetallischen Kreisen Thermostrome beobachtet hat. Er lehrte, daß in einer metallischen Substanz ein (schroffes) Temperaturgefälle eine elektrische Spannungsdifferenz hervorrufen könne.

In demselben Jahre (1823) meinte J. K. YELIN (7) bewiesen zu haben, daß alle Metalle thermoelektrisch wirken, während H. C. OERSTED (8) — welcher die Benennung „thermo-elektrischer Kreis“ einführte — Thermostrome im einmetallischen Kreise auf kristallinische oder andere Heterogenität zurückführte. Dieser ersten Periode, in der man im allgemeinen geneigt war, die Realität von Thermostromen im homogenen Kreise anzunehmen, gehören weiter L. NOBILI 1828 (9) und W. STURGEON 1831 (10, 11) an.

3. II. Periode. Heranziehen von flüssigem Metall; Entstehung des „Magnusschen Gesetzes“ (um 1835—1885). Es läßt sich eine zweite Periode (um 1835 bis 1885) abtrennen, welche durch das Einbeziehen von flüssigem Metall gekennzeichnet werden kann: nur so ließen sich die frühzeitig beobachteten, dem Arbeiten mit festem Metalle anhaftenden Fehlerquellen in bezug auf Heterogenität und innere Spannungen vermeiden. Bemerkenswert ist schon die Aussage von J. P. EMMET 1834 (12): „Diese Resultate beweisen . . . daß die Metalle fähig sind, einen der beiden Elektrizitätszustände anzunehmen je nach der Richtung des Wärmeflusses; die Wirkung einer Kombination von verschiedenen Metallen wird von diesen elementaren Kräften abhängig sein.“ Diese Worte stellen eine Präzisierung der Annahme BECQUERELS dar.

Großen Einfluß übte das von C. MATTEUCI 1837 (13) erhaltene Resultat aus, daß Hg keine thermoelektrischen Ströme abgibt. P. O. C. VORSSELMANN DE HEER 1840 (14) erhielt bei Hg ein positives Resultat. Dies Ergebnis wurde aber von F. C. HENRICI 1850 (15) auf Erhitzung der Zuleitungsdrähte zurückgeführt. Ihm schien übrigens die Annahme zu gewagt, daß die Thermostrome, die im homogenen Kreise entstehen, ebensowohl mit dem Wärmestrom, als gegen ihn verlaufen.

Sehr sorgfältige Versuche wurden dann von H. G. MAGNUS 1851 (17) angestellt. Mit einem für diese Zeit sehr empfindlichen Galvanometer war es nicht möglich, bei Hg einen Thermostrom zu erhalten; im festen Metall beobachtete Ausschläge wurden ausschließlich einer Heterogenität zugeschrieben.

Von den nachfolgenden Forschern, A. F. SVANBERG 1851 (18, 19), R. FRANZ 1851 (20, 21), R. ADIE 1852 (22), J. M. GAUGAIN 1853 (23, 24), wiederholte und bestätigte der letztere das Resultat von MAGNUS bezüglich Hg .

Von grundlegender Bedeutung für die Thermoelektrizität ist die Entdeckung der „elektrischen Mitführung von Wärme“ durch W. THOMSON (Lord KELVIN 1856 [25]), und zwar vor allem weil festgestellt wurde, daß diese Mitführung in gewissen Metallen (Cu) in der elektrischen Stromrichtung stattfindet, in anderen aber (Fe , Pt) merkwürdigerweise in der entgegengesetzten Richtung. *Erst dadurch wurde die Möglichkeit geschaffen, eine rationelle Auffassung betreffend Thermostrome im einmetallischen Kreis zu erhalten.*

Der schwerstwiegende Einwand (HENRICI; MAGNUS, GAUGAIN) gegen die BECQUERELSche Auffassung war der, daß es unwahrscheinlich sei, daß der Wärmestrom einen elektrischen Strom erzeugen sollte, der in verschiedenen Metallen richtungsverschieden wäre. Durch die Feststellung THOMSONS wurde dieser Einwand hinfällig.

Einen stärkeren Einfluß auf die Entwicklung übte jedoch, wie es scheint, die Feststellung THOMSONS aus, daß zwei sonst identische Drähte, von denen der eine, wenn auch nur vorübergehend, mechanisch beansprucht wird, Thermostrome ergeben. Außerdem nahm THOMSON 1854¹ das Resultat von MAGNUS bezüglich des Nichtvorhandenseins von Thermostromen in homogenen Metallen als eine der Grundlagen seiner Theorie über Thermoelektrizität an.

Es sei an dieser Stelle an die Entdeckung von PELTIER 1834 erinnert. Der PELTIER-Effekt, d. h. eine kalorisch feststellbare „Mitführung der Wärme“ in einem zweimetallischen Kreise, stellt die genaue Umkehrung des SEEBECK-Effektes dar. Der Gedanke an eine Umkehrbarkeit muß demnach auch für den einmetallischen Kreis nahe liegen.

¹ THOMSON, W.: Mathem. a. physical papers. I. Cambridge 1882, S. 246; OSTWALDS Klassiker Nr 193, S. 83.

Es ist das Verdienst von F. P. LE ROUX 1867 (26), den THOMSON-Effekt durch Messungen an verschiedenen Metallen festgestellt zu haben. Er hat sich viel mit der Frage nach Thermoströmen im einmetallischen Kreise beschäftigt. In den Vordergrund schob er dabei eine neue Fehlerquelle: die bei der Erhitzung entstehenden inneren Spannungen.

F. KOHLRAUSCH 1875 (27) nahm an, „daß mit einem Wärmestrom in bestimmtem von der Natur des Leiters abhängigem Maße ein elektrischer Strom verbunden sei“. Es gelang aber KOHLRAUSCH nicht, diese Annahme experimentell zu stützen: „es scheint . . . , als ob die direkte erfahrungsmäßige Prüfung an der Unmöglichkeit scheitert, über die Oberflächentemperatur eines Körpers im ersten Augenblick nach der Berührung mit einem zweiten Körper von anderer Temperatur etwas bestimmtes auszusagen.“

KOHLRAUSCHS Annahme wurde von ihm als Grundlage für eine Theorie des PELTIER-Effektes benutzt. Abgelehnt wurde sie namentlich von R. CLAUSIUS¹ und E. BUDDE².

J. L. HOORWEG 1880 (28) studierte die Thermostrome, die in einem langen Draht bei asymmetrischer Erhitzung zustande kommen, und führte sie auf „zeitweise Strukturverschiedenheiten“ zurück; in ähnlicher Weise betrachtete er den THOMSON-Effekt als durch vorübergehende Strukturverschiedenheiten vorgetäuscht.

Auch R. OVERBECK 1884 (29) führt den Thermostrom im einmetallischen Kreis ausschließlich auf Heterogenitäten zurück.

F. BRAUN 1885 (30) bemerkt, daß die früheren Versuche an flüssigem Metall sämtlich mit *Hg* ausgeführt worden waren. Versuche, die er deshalb mit bei Zimmertemperatur flüssigem Amalgam (1 Teil *Pb* + 1 *Bi* + 3 *Hg*) anstellte, ergaben jedoch keine Thermospannung, die mehr als 0,5 Mikrovolt betragen hätte — was die Grenze des Meßbaren darstellte.

Durch den negativen Befund von BRAUN erschienen die früheren ähnlichen Resultate für flüssiges, also sicher homogenes, Metall in dem Maße sichergestellt, daß E. MASCART und J. JOUBERT 1886 (32) in ihrem bekannten Handbuch auf Grund des negativen Ergebnisses ein zweites Grundgesetz der Thermoelektrizität aufstellten. Dieses „Gesetz“ oder dieser „Satz von MAGNUS“ besagte: „In einem homogenen Kreis kommen permanente Ströme nie vor bei noch so variierender Gestalt und Temperaturverteilung des Leiters“³.

4. III. Periode. Zweifel am „Magnus-Gesetz“ (seit 1898). Längere Zeit hindurch behielt das MAGNUS-Gesetz allgemeine Gültigkeit. Erst um

¹ CLAUSIUS, R.: Pogg. Ann. 160, 420 (1877). Die mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl. II, S. 334. Braunschweig 1879. Vgl. auch WIEDEMANN, G.: Die Lehre von der Elektrizität 2, 383. Braunschweig 1894.

² BUDDE, E.: Wied. Ann. 21, 277 (1884); 25, 564 (1885); 30, 664 (1887). Vgl. KOHLRAUSCH, F.: Ebenda 23, 477 (1884).

³ a. a. O.: 1. Ed., S. 298; 2. Ed., S. 316.

1900 beginnt eine dritte Periode, gekennzeichnet durch Auftauchen von Zweifeln an der Richtigkeit des „MAGNUS-Gesetzes“.

Anzuführen sind hier zwei Arbeiten von B. ROSING 1898 (33) und von H. EGG-SIEBERG 1900 (34). Beide Verfasser lehnen sich an die Theorie von KOHLRAUSCH an; die angeführten Versuche sind aber wenig beweisend. Besonders gilt dies von denen des zuletztgenannten Verfassers. Als Stütze für seine Behauptung betreffend das Auftreten von Thermoströmen im einmetallischen Kreise wird angeführt, daß Thermoströme entstehen, wenn eine Flamme an einem ausgespannten Eisendraht entlanggeführt wird, dessen Enden galvanometrisch verbunden sind. Es ist geradezu für dieses Gebiet charakteristisch, daß diese Wirkung — die von der bekannten Allotropie des Eisens verursacht wird — immer noch aufs neue beschrieben wird (BECQUEREL 1829, HENRICI 1850, GAUGAIN 1858 [für Zn], LE CHATELIER 1886, TROUTON 1887, BARRETT 1900; als allotrope Bestimmungsmethode BENEDICKS 1916; EVE 1923, MCALISTER 1925).

Es soll um dieselbe Zeit E. T. W. RASCH das Auftreten von Thermoströmen im homogenen Kreise beobachtet haben¹.

Schließlich wurden von H. HÖRIG 1913 (35) Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob zwischen warmem und kaltem Metall eine meßbare Potentialdifferenz vorhanden ist. Das Resultat blieb negativ. Dabei muß aber beachtet werden, daß die Meßgenauigkeit für den fraglichen Zweck ungenügend war.

Von dieser eben erwähnten Periode läßt sich sagen, daß ein, wenn auch spärliches, kritisches Interesse hervortrat, die Richtigkeit des „Satzes von MAGNUS“ nachzuprüfen, ohne daß dabei etwas wesentlich Neues gefunden wurde.

Eingehendere Angaben über die benutzte Methodik usw. können hier leider nicht gemacht werden, wenngleich sie viel Bemerkenswertes bieten würden².

Es muß nur noch hinzugefügt werden, daß aus dem oben Angeführten hervorgeht, wie wenig Beweiskraft den bisherigen experimentellen Befunden zugesprochen werden kann. An festem Metall, an dem ein schroffes Temperaturgefälle leicht herzustellen ist, wurden Thermoströme immer beobachtet, aber verschiedenen Fehlerquellen zugeschrieben —z. B. dem von der Erhitzung stets bedingten inneren Spannungszustand. Bei flüssigem Quecksilber, bei dem diese Fehlerquellen ausgeschlossen sind, waren die Resultate zwar negativ; das kann aber wohl davon abhängen, daß ein Temperaturgefälle von derselben Schroffheit wie bei dem festen Metall nicht erreichbar ist.

¹ Nach mündlicher Angabe von Ingenieur J. HÄRDÉN.

² Hingewiesen wird hier auf die ausführliche Darstellung des Verf. (42 b).

III. Thermoelektrische Arbeiten von C. BENEDICKS.

1. Die phoretische Grundauffassung der Leitung. Eine systematische Durcharbeitung des ganzen Beobachtungsmaterials bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle zeigte, daß die gaskinetische Elektronentheorie den tatsächlichen Verhältnissen keineswegs entspricht. In mancher Richtung klärend wirkt dagegen eine — an frühere Ausführungen des Verfassers betreffend Konstitution der festen Körper (Agglomerationstheorie)¹ sich anlehrende — *phoretische* Auffassungsweise, welche besagt, daß die *metallische Leitung dadurch zustande kommt, daß die Elektronen unter Einwirkung eines elektrischen Feldes von Atom zu Atom übergehen bei den Zusammenstößen der Atome*².

Als Beleg für die Fruchtbarkeit dieser Auffassung — welche sich für das Weitere von grundlegender Bedeutung erweisen wird — sei folgendes angeführt: Die

elektrische Leitfähigkeit κ ist für einen rationellen Vergleich der verschiedenen Metalle durchaus ungeeignet. Statt dessen ist die „atomare Leitfähigkeit“ κ_{At} einzuführen, d. h. die „Leitfähigkeit pro Atom“, welche erhalten wird,

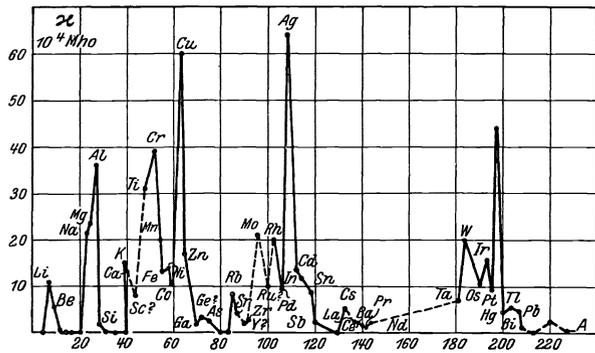


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit κ als Funktion von Atomgewicht A . Unübersichtlich!

wenn κ durch die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter dividiert wird, d. h. durch den Quotienten $\frac{s}{A}$ aus spez. Gewicht s und Atomgewicht A :

$$\kappa_{At} = \kappa \frac{A}{s}.$$

Während κ , gegen A abgetragen, ein unübersichtliches Bild ergibt (Abb. 1), wobei die guten Leiter Cu , Ag , Au von den übrigen Metallen weit abstehen, ist κ_{At} übersichtlicher. Nach der phoretischen Auffassung muß aber in κ_{At} die *Schwingungszahl* (Frequenz) ν des Metalles als Faktor eingehen, d. h. wir müssen schreiben können

$$\kappa_{At} = C \cdot \nu,$$

wo der Faktor C *atomare elektrische Leitungskapazität* bedeutet. Diese Größe stellt etwa das Maß der Leichtigkeit dar, mit der ein Atom Elek-

¹ BENEDICKS, C.: Ann. Physik 42, 133 (1913). C. r. Acad. Sci. Paris 156, 1526 (1913).

² BENEDICKS, C.: Jb. Radioakt. u. Elektronik 13, 351 (1916).

tronen aufzunehmen bzw. abzugeben fähig ist; sie steht offenbar zur Elektroaffinität des Atoms in naher Beziehung.

Die elektrische Leitungskapazität

$$C = \kappa_{At}/\nu$$

muß nach der phoretischen Anschauungsweise eine rationelle Vergleichsgröße sein. Da ν nunmehr gut bekannt ist, läßt sich C leicht auswerten. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, ist die somit erhaltene Übersichtlichkeit eine geradezu überraschende; tatsächlich dürfte keine andere Eigenschaft bekannt sein, welche der Anordnung der Elemente im periodischen System in so hohem Maße entspricht. Besonders charakteristisch ist die Höhe

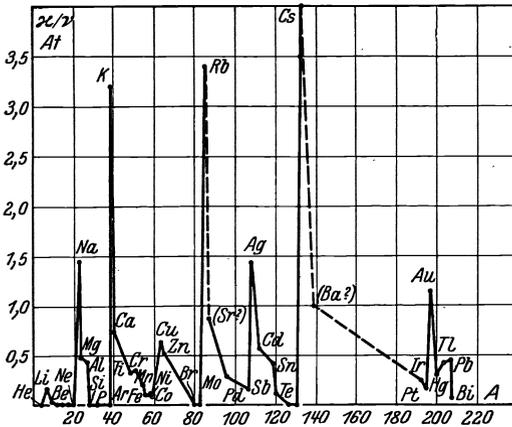


Abb. 2. Elektrische Leitungskapazität κ_{At}/ν als Funktion von Atomgewicht A .

thermischer und elektrischer Leitfähigkeit phoretisch herzuleiten; die Ableitung dieses Gesetzes ist ja die Hauptleistung der gaskinetischen Elektronentheorie.

Um der fraglichen — in sich nur sehr groben — Proportionalität theoretisch Rechnung zu tragen, stellte Verfasser² 1916 die — wohl recht kühne — Hypothese auf, es wäre „die hohe Wärmeleitfähigkeit der guten Elektrizitätsleiter etwa durch eine *innere THOMSON-Wärme* zu erklären: ähnlich wie in einem heterogenen, ungleich temperierten Leiter durch PELTIER-Effekt ein gesteigerter Temperatenausgleich zustande kommt, würde wohl auch in einem homogenen, ungleich temperierten Leiter durch THOMSON-Effekt ein erhöhter Temperatenausgleich zustandekommen können; die betreffenden elektrischen Ströme würden dabei zwar

¹ Nähere Einzelheiten: Siehe C. BENEDICKS Jb. Radioakt. u. Elektronik 13, 351 (1916). Weitere Ausführungen, insbesondere mit der Verbesserung, daß κ (bei Zimmertemperatur) durch eine Temperaturfunktion ersetzt wurde, bei E. GRÜNEISEN: Verh. dtsch. physik. Ges. 20, 53 (1918).

² BENEDICKS, C.: I. c. S. 367.

der C bei Alkalimetallen — was offenbar mit ihrer großen Elektroaffinität in wässrigen Lösungen zusammenhängt¹.

Andere Vorteile der phoretischen Anschauung beziehen sich auf Temperaturabhängigkeit (spez. Supraleitung), Druckeinfluß, Natur der JOULE-Wärme.

Vorerst erschien es indessen unmöglich, das „WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz“ der Proportionalität zwischen

sehr stark, aber wohl etwa als Mikro-Wirbelströme auftreten, so daß man ihre Existenz bis jetzt noch nicht hat feststellen können“.

Diese Annahme, welche die Existenz der vom MAGNUSSchen Satze in Abrede gestellten Thermostrome im homogenen Metall voraussetzt, bildete den Ausgangspunkt der Experimentaluntersuchungen, welche vom Verfasser namentlich in den Jahren 1916 bis 1921 ausgeführt wurden (36—41).

2. Untersuchungen über Thermostrome im homogenen, einmetallischen Kreise. a) *Versuche betreffend die Beziehung zwischen Wärmeleitung und Heterogeneffekten.* Die Inangriffnahme der experimentellen Arbeit schloß sich der besprochenen Fragestellung unmittelbar an.

Der erste Schritt war der experimentelle Nachweis, daß in einer zusammengesetzten Platte eine meßbare Vergrößerung des Wärmetransport durch den SEEBECK-PELTIER-Effekt tatsächlich stattfindet. Ein Konstantan- und ein Cu-Band wurden so gebogen, wie es Abb. 3 zeigt. Die Bänder waren längs AB dünn verlötet, längs BC durch ein dünnes Glimmerblatt isoliert. Wenn ein in B angebrachter Cu-Draht D durch ein Flämmchen E erhitzt worden ist, zeigt das Thermoelement I, II, daß die Strecke AB thermisch merkbar besser leitet als BC — was ja auf Grund der Theorie zu erwarten war.

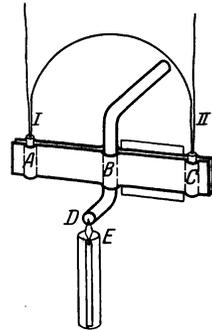


Abb. 3. Wärmeleitung einer heterogenen Platte, durch isoliertes Aufteilen erniedrigt.

In ähnlicher Weise wurde gezeigt, daß ein aus Cu und Fe (der Länge nach) zusammengesetzter Stab merklich besser leitet, wenn die Hälften sich berühren, als wenn sie isoliert sind; in dem Fall kommen die fraglichen wärmetransportierenden SEEBECK-Ströme nicht zustande.

b) *Versuche betreffend die Beziehung zwischen Wärmeleitung und Homogeneffekt.* Ist nun die vorher geäußerte Vermutung richtig, dann muß auch für einen homogenen Leiter die Wärmeleitfähigkeit merkbar herabgesetzt werden, wenn durch genügende Unterteilung dafür gesorgt wird, daß die angenommenen Thermostrome stark geschwächt werden.

Von der großen Anzahl der mit aller kritischen Sorgfalt ausgeführten Versuche sei folgendes erwähnt (Abb. 4):

C ist ein Cu-Block, an den ein Bündel A aus durch Emaille isoliertem, 0,07 mm Cu-Draht und ein massives Cu-Rohr A' von demselben Cu-Gewicht und äußeren Durchmesser angelötet sind; B, B' sind zwei angelötete Cu-Blöckchen, die Lötstelle eines Thermoelementes enthaltend. A, A' sind in identischer Weise bedeckt; sie haben dieselbe elektrische Leitfähigkeit (A jedoch absichtlich ein wenig höher als A'). C wird erhitzt mittels einer Mikroflamme C; da es schwierig ist, dieselbe streng symmetrisch anzubringen, werden die Temperaturdifferenzen

($t_{B'} - t_B$) bei verschiedenen Lagen (L) der Flamme bestimmt. Aus den beiden unten dargestellten Beobachtungsreihen geht hervor, daß $t_{B'}$ stets höher ist als t_B ; bei zentraler Lage beträgt die gefundene Temperaturdifferenz etwa $2,5-3^{\circ}\text{C}$. Es besitzt also *der massive Leiter eine entschieden höhere Wärmeleitfähigkeit als der unterteilte*, obgleich die einzelnen Drähte nicht feiner waren als $0,07\text{ mm}$.

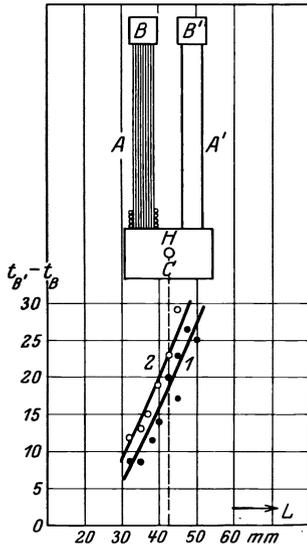


Abb. 4. Wärmeleitung eines isolierten Cu-Drahtbündels A ist geringer als die eines massiven Cu-Rohres A' derselben Masse.

Dies ergibt eine Stütze unserer Ausgangsannahme, daß ein Teil der Wärmeleitfähigkeit der Metalle zurückzuführen ist auf Thermostrome, welche durch den THOMSON-Effekt einen Wärmetransport hervorbringen¹.

c) *Die Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit und THOMSON-Koeffizienten.* Wenn dem so ist, dann können wir weiter folgern, daß unter sonst ähnlichen Umständen der von den Thermostromen besorgte Wärmetransport *mit der Größe des THOMSON-Koeffizienten ansteigen muß*. Daß dies tatsächlich zutrifft, geht aus Abb. 5 hervor, welche entstanden ist auf Grund eines Aufsatzes von J. RADAKOVITS².

Als Abszissen sind die THOMSON-Koeffizienten σ der absoluten Größe nach aufgeführt, als Ordinaten die Wärmeleitfähigkeit k .

¹ LANGEL, J. W.: D.R.P. Nr. 329 545 Kl. 21 b 1920, gab an, daß bei geringem Querschnitt eines Drahtes der Wärmedurchgang, nicht zu πr^2 , sondern zu πr^4 proportional wäre.

² RADAKOVITS, J.: Physik. Z. 8, 505 (1907).

Wenn abgesehen wird von *Bi* und *Sb*, welche ja etwa als Halbmetalle zu betrachten sind, ist es auffallend, daß *Pb* die niedrigste Wärmeleitfähigkeit besitzt unter sämtlichen Metallen. Anscheinend hängt dies damit zusammen, daß für *Pb* sehr annähernd $\sigma = 0$ ist: ein durch (ungleichmäßig erhitztes) *Pb* verlaufender elektrischer Strom transportiert eben keine Wärme. Von diesem — so zu sagen — Nullpunkt der metallischen Wärmeleitung steigt k mit σ symbat, und es ist auffallend, daß die Zunahme von k viel größer ist für die guten Leiter *Ag*, *Cu*, *Al* als für die elektrisch weniger gut leitenden Metalle *Cd*, *Zn*, wie dies zu erwarten war.

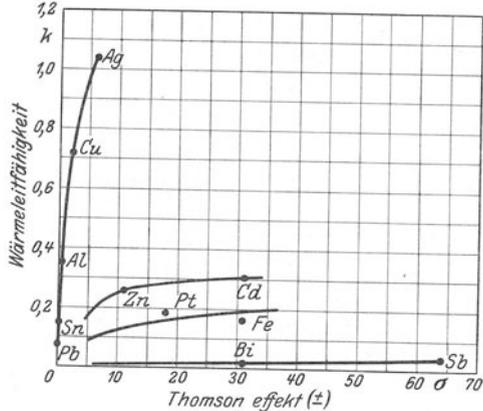


Abb. 5. Wärmeleitfähigkeit k als Funktion von THOMSON-Koeffizienten.

Im folgenden soll ein späteres Resultat erwähnt werden, welches in gleicher Richtung auf die Rolle der Thermoströme in der metallischen Wärmeleitung hinweist (S. 47).

d) *Direkter elektromagnetischer Nachweis der Thermoströme im festen homogenen Metalle.* Die bisherigen Untersuchungen ergaben nur *indirekte* Beweise für die Existenz der vermuteten Thermoströme. Es handelt sich jetzt um ihren *direkten Nachweis*. Leitender Gesichtspunkt war dabei, zunächst nur eine Methodik zu benutzen, bei der eventuelle Resultate nicht etwa auf ein- unbekannte Oberflächenschichte usw. zurückgeführt werden könnten. Es wurde ein unsymmetrisch zu erhaltender flacher Leiter in einem Magnetfeld aufgehängt; ein zustandekommender Thermoström muß dann — wie in Boys' Radiometer — Ausschläge ergeben. Das aufgehängte System ist in Abb. 6 dargestellt. Ein dünner Streifen (*Cu*; *Pb*; Konstantan) ist wie *a* zugeschnitten und oben bzw. unten senkrecht umgebogen. Zwei solche (spiegelbildliche) Streifen wurden mit Glasdrähten so angebracht, wie

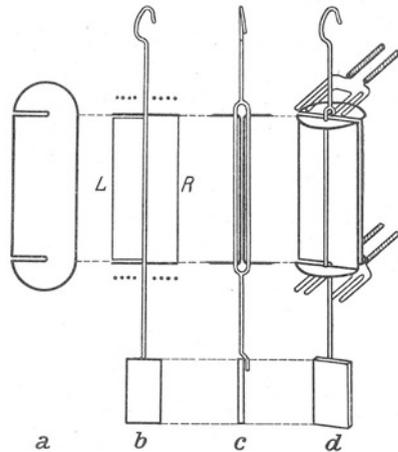


Abb. 6. Im Magnetfelde aufgehängter Leiter, bei unsymmetrischer Erhitzung Thermoströme ergebend.

zugeschnitten und oben bzw. unten senkrecht umgebogen. Zwei solche (spiegelbildliche) Streifen wurden mit Glasdrähten so angebracht, wie

an c und d ersichtlich; unten ist ein Spiegel vorhanden. Die umgebogenen Halbkreise könnten oben oder unten mittels der bei d sichtbaren Heizdrähte erwärmt werden. Das Temperaturgefälle mußte bei R schroffer ausfallen als bei L (b); ein elektrischer Wirbelstrom ist demgemäß zu erwarten. Fehlerquellen, wie eine Schraubenwirkung von aufsteigenden Luftströmen, wurde sorgfältig aufgesucht und ausgeschaltet.

Sehr regelmäßige Ausschläge wurden erhalten; für Konstantan waren sie entgegengesetzt denen für Cu . Das wichtigste Resultat war die im folgenden erläuterte nahe Beziehung zum THOMSON-Effekt.

In nachstehender Zusammenstellung sind angegeben die bei einem Magnetfelde von 1400 Gauß (und konstanter Intensität der Erhitzung) erhaltenen Ausschläge; zugefügt sind die THOMSON-Koeffizienten der betreffenden Metalle.

	σ Thomsonkoeffizienten, Mikrokal. pro Coul. Grad	Ausschläge der Thermoströme im homogenen Metall, mm
Cu	+ 0,38	+ 25
Pb	+ 0,043	+ 1,2
Konstantan . .	- 5,5	- 93

Es besteht demgemäß eine auffallende Parallelität zwischen dem THOMSON-Effekte und dem thermoelektrischen Effekt des betreffenden Metalles, was zu erwarten war.

e) *Direkte galvanometrische Versuche. — Drosselprinzip.* Der nächste Schritt war der Nachweis von Thermoströmen im homogenen Kreise mittels des Galvanometers. Es war von vornherein einleuchtend, wenigstens in Anbetracht der historischen Entwicklung, daß wirklich beweisende Versuche an festen Metallen kaum zu erreichen sind, da ja eine solche Heterogenitätsquelle wie „durch die Erhitzung erzeugte mechanische Spannungen“ offenbar nie ausgeschlossen werden kann. Es war aber aus diesem Grunde nötig, die gesuchten Thermoströme *so kräftig wie nur möglich zu erzeugen.*

Die nötige Vorbedingung schien offenbar folgende zu sein: Es muß im homogenen Kreis — z. B. in einem über dem Galvanometer geschlossenen Cu -Draht — die Temperaturverteilung eine solche sein, daß der Kreis an einer Stelle einen *so schroffen Temperaturgradienten aufweist, wie nur möglich.*

Wenn a und d (Abb. 7) die konstante Temperatur T_1 der Drahtenden darstellt, muß erwartet werden, daß, bei gegebener Höchsttemperatur T_2 , eine Temperaturverteilung wie $abcd$ wirksam ist.

Das somit nötige, schroffe Temperaturgefälle bc ist nun einfach dadurch zu erhalten, daß *der Leiter eine scharfe Verjüngung oder Drosselung aufweist.* Dies kann dadurch erzielt werden, daß der Draht ab-

geschnitten wird, die Enden sphärisch geformt und dann in Berührung gebracht werden (wie bei θ angegeben).

Es muß aber zu genau demselben Ergebnis führen, wenn die beiden zylindrischen Enden gekreuzt aneinandergelegt werden.

Durch dieses *Drosselprinzip* haben wir auf die Methode zurückgegriffen, welche von den meisten der älteren Forscher — oft als die einzige — benutzt wurde; diese *Methode des Drosselkreuzes* ist tatsächlich von folgenden Forschern benutzt worden: BECQUEREL, YELIN, NOBILI, EMMET, MATTEUCCI, HENRICI, MAGNUS, GAUGAIN, LE ROUX, KOHLRAUSCH, ROSING, EGG-SIEBERG u. a.

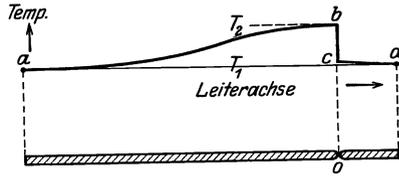


Abb. 7. Versinnlichung des Drosselprinzipes.

Von dieser Methode ist nicht viel zu erhoffen, da zu viele Fehlerquellen mitwirken können, wie 1. Bildung einer Oxydschicht, 2. eine durch Kaltbearbeitung oder andere Umstände hervorgebrachte, abweichende Oberflächenbeschaffenheit usw.

Wenn trotzdem diese Methode herangezogen wurde, geschah es, weil die Art der Anwendung erheblich verbessert werden kann: einmal kann man Stoffe benutzen, welche nicht oxydieren, wie Graphit, Au, Pt; weiter kann man dafür sorgen, daß eine Kaltbearbeitung nicht zu befürchten ist. Als besonders geeignet in dieser Hinsicht ist ebenfalls Graphit zu bezeichnen, wo eine Kaltbearbeitung kaum auftritt (58)¹.

Bei Pt läßt sich ein Drosselkreuz ausglühen, so daß die Drähte zusammenschweißen und etwaige Wirkung der Kaltbearbeitung zu vernachlässigen ist.

Unter den ausgeführten Versuchen seien nur folgende hier erwähnt.

Ein Drosselkreuz aus reinem ACHESON-Graphit (Enddurchmesser 2 mm) ergibt, wenn das eine freie Ende durch eine Bunsenflamme erhitzt, das andere — lose aufliegende — nur durch die Luft gekühlt wird, eine stationäre Spannung von 10,7 Millivolt, während ein Pt-PtRh-Thermoelement bei derselben Temperatur 8 Millivolt ergibt.

Die in einem gedrosselten homogenen Kreis aus Graphit auftretende Thermospannung übertrifft also sogar den im heterogenen Pt-PtRh-Kreis erhaltenen SEEBECK-Effekt (etwa im Verhältnis 1,3:1).

f) *Thermosäule aus Graphit.* — *Drosselkreuz aus Pt.* Dieser Umstand wurde benutzt, um eine *Thermosäule* zu bauen, die ausschließlich aus Graphit besteht. Die erhaltene EMK dieser Thermosäule, deren Konstruktion aus Abb. 8 ersichtlich ist, war so erheblich, daß sie an einem gewöhnlichen Präzisions-Volt- und Amperemesser abzulesen war.

An einem Drosselkreuz aus 0,25 mm Pt-Draht (Abb. 9, oben), wurden die unten angegebenen regelmäßigen Galvanometerausschläge erhalten,

¹ Vgl. RINNE, F.: Zbl. Mineral. usw. 1924, 513.

wenn eine (zu diesem Zweck konstruierte) minimale Mikroflamme unter dem Kreuze von a zu b und weiter von b zu c geführt wurde (100 mm entspricht $5,3 \cdot 10^{-6}$ Volt).

In diesem Falle waren die Drähte frei, nur leise gegeneinander gepreßt.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die unter sonst konstanten Bedingungen erhaltenen Thermokräfte mit zunehmender Größe der Kontaktfläche schnell abnehmen (vgl. Abb. 10), wo P die momentane Belastung darstellt, α die Thermoausschläge).

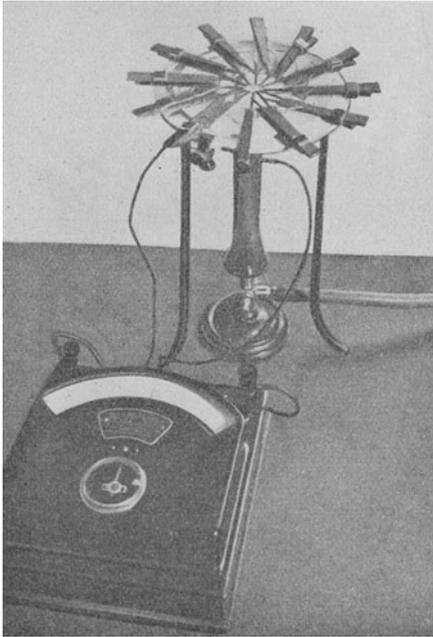


Abb. 8.

Thermosäule aus homogenem Graphit.

Die ersichtliche, schnelle Abnahme von α bei steigendem P wäre nicht zu erwarten, wenn die Wirkung von einer fremden Oberflächenschicht herrührte.

Bemerkenswert waren die Resultate, die mit einem aus 0,05 mm Pt-Draht hergestellten Drosselkreuze erhalten wurden. Die Ausschläge hatten ganz den Charakter wie die in Abb. 9; die Wirkung ist außerordentlich regelmäßig auch dann, wenn die untergestellte Mikroflamme das Kreuz zum Glühen bringt. Es wäre wohl sinnlos, in diesem Falle anzunehmen, daß die Thermowirkung dadurch zustandekommt, daß in dem glühenden 0,05 mm Drahte „Wärmeverbreitungsspannungen“ entstehen!

Außerordentlich große Thermokräfte, etwa 19 Millivolt, ergibt ein Drosselkreuz aus 0,2 mm WOLFRAM-Draht. In diesem Falle wird eine Oxydschicht gebildet. Es konnte aber festgestellt werden, daß das Oxyd thermoelektrisch unwirksam ist (nur verursacht es einen Widerstand, welcher die Ausschläge allmählich vermindert).

g) *Einfluß einer Oxydschicht.* Wenn demgemäß für W eine dünne Oxydschicht belanglos ist, ist dies keineswegs für jedes Material der Fall.

Bezeichnen wir als *positiven* Thermostrom den, der im *Galvanometer* vom heißen zum kalten Metall geht, in dem also im schroffen Temperaturgefälle die Elektronen sich in derselben Richtung bewegen wie die Wärme.

Es zeigt sich dann, daß Kupfer immer positive Ausschläge ergibt, auch wenn eine dünne Oxydschicht vorhanden ist. Bei dickeren Oxydschichten bekommt man aber deutlich *negative* Ausschläge.

Tantal ergibt bei reiner Oberfläche kräftige *negative* Ausschläge, bei auch nur dünner Oxydbelegung aber *positive*, geringere Ausschläge.

Eisen verhält sich bisweilen *negativ*, eine Oxydschicht ergibt aber sehr leicht *positive* Ausschläge.

Natrium ist stark *negativ*, in oxydiertem Zustande aber schwach *positiv*.

Es ist verhältnismäßig einfach, die Einwirkung einer Oxydschicht zu eliminieren. Wenn der Galvanometer empfindlich ist — so daß

auch bei größerer Berührungsfläche Ausschläge entstehen — braucht man nur die zusammengedrückten Drahtenden gegeneinander zu reiben, um die Oxydwirkung auszuschalten.

h) Vorzeichen der Thermokräfte in einigen Metallen und Legierungen. Für Cu-, Pb-Konstantan wurde festgestellt,

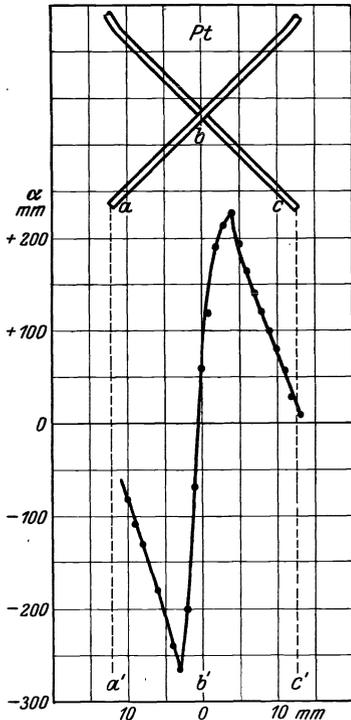


Abb. 9. Festes Drosselkreuz aus Pt.

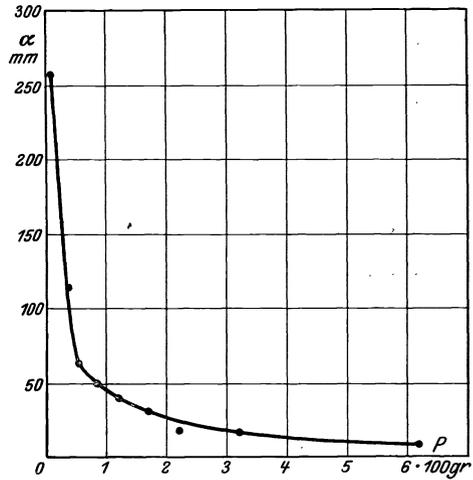


Abb. 10. Abnahme des Thermostromes α eines Drosselkreuzes bei vergrößerter Kontaktfläche (Belastung ϕ).

daß das Vorzeichen des Effektes mit demjenigen des THOMSON-Koeffizienten übereinstimmt (S. 36). Es ist aber wichtig zu erfahren, ob dies ein allgemeingültiges Gesetz ist. Nun sind die THOMSON-Koeffizienten nur für eine beschränkte Zahl von Metallen gemessen worden. Bekanntlich sind die THOMSON-Koeffizienten aber nach W. THOMSON symbar mit dem thermoelektrischen Koeffizienten β , definiert dadurch, daß die Thermokraft eines Metalles gegen Pb als $\alpha + \beta t$ geschrieben wird. Nach der Zusammenstellung von K. BAEDER¹ sind in der folgenden Tabelle die

¹ BAEDER, K.: Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. S. 66. Braunschweig 1911.

Tabelle 1. Vorzeichen des Effektes bei Zimmertemperatur.

Stoff	Thermoelekt. Koeffizienten		Gef. Vorzeichen des Effektes	Bemerkungen
	α	β		
<i>Na</i>	-	-	-	Oxyd ergibt + - mit „Schmirgel“ geriebene Oberfläche ergibt oft -
<i>Cu</i>	+	+	+	
<i>Ag</i>	+	+	+	
<i>Au</i>	+	+	+	
<i>Mg</i>	-	+	+	
<i>Zn</i>	+	+	+	(vgl. späteren Abschnitt!)
<i>Cd</i>	+	+	+	
<i>Hg</i>	-	-	-	
<i>Al</i>	-	+	+	
<i>C</i> , Graphit . . .	-	(-)	-	
<i>C</i> , Bogenkohle .	+		-	Oxyd ergibt +
<i>Si</i> (Kristall) . .	+	(-)	-	
<i>Sn</i>	-	+	+	
<i>Pb</i>		+	+	
<i>Ta</i>	-		-	
<i>Bi</i>	-	-	-	Oxyd ergibt +
<i>W</i>			+	
<i>Fe</i> , rein			+	
<i>Fe</i> , C-Gehalt . .	+	-	-	
<i>Co</i>	-	-	-	
<i>Ni</i>	-	-	-	Konstantan . .
<i>Pd</i>	-	-	-	
<i>Pt</i>	-	-	-	
Chromnickel				
10% <i>Cr</i>	+	+	+	
Manganin	+	+	+	
<i>PtIr</i> 20%	+	(+)	+	
<i>PtIr</i> 25%	+	+	+	
<i>PtRh</i> 10%	+	-	-	

Vorzeichen von β — sowie auch von α — angegeben. Eingetragen sind weiter die Vorzeichen des Effektes für verschiedene Stoffe, wie sie durch die Methode des Drosselkreuzes, mit einem empfindlichen Galvanometer (und einer Mikroflamme) leicht zu bestimmen sind.

Bezüglich Materialangabe usw. ist auf das Original (39) zu verweisen.

Die Parallelität zwischen dem Vorzeichen von β und dem Vorzeichen des thermoelektrischen Effektes ist eine auffallende.

3. Untersuchungen über Thermostrome im flüssigen Quecksilber.

a) *Einleitung*. Durch die vorangehenden Versuche dürfte die Existenz der Thermostrome im homogenen, unsymmetrisch erhitzten Metall wenigstens als recht plausibel erscheinen. Sicher bewiesen wird sie aber nur dann sein, wenn auch im flüssigen Metall Thermostrome beobachtet

werden¹. Es wurden deshalb Versuche mit flüssigem Metall, insbesondere *Hg* angestellt, obgleich es von vornherein klar war, daß solche Versuche sehr schwierig sind.

b) *Existenz, bzw. negatives Vorzeichen des Effektes in Hg*. In einem geeigneten dünnwandigen Glasgefäß (Abb. 11) wurde eine unsymmetrisch zu erhaltende, dünne Quecksilbermasse im Magnetfelde aufgehängt, wie bei dem unter III 2d angeführten Versuche. Es wurden, z. B. im Felde $H = 500$ Gauß, Ausschläge von etwa 19 mm erhalten; die absolute Größenordnung war ungefähr dieselbe wie bei *Cu* (striker Vergleich ausgeschlossen!). Dieser Versuch (vom 14. Dez. 1916) wurde als Beweis dafür betrachtet, daß der Effekt auch in Quecksilber auftritt.

Bezüglich des Zeichens des Effektes ergab sich durchweg, daß es dem des *Cu* entgegengesetzt, dem des Konstantans gleichgerichtet war.

Nach dem für *Hg* angegebenen Werte des THOMSON-Koeffizienten war gerade das Entgegengesetzte zu erwarten. Nach K. BAEDER² sind diese Koeffizienten: für *Hg* + 1,62, *Cu* + 0,38, Konstantan — 5,50 (Mikrocal/Coulomb. Grad). Diese auffallende Unstimmigkeit konnte durch wiederholte sowie abgeänderte Versuche nicht beseitigt werden: das gefundene Vorzeichen des Thermoeffektes in *Hg* wurde durchweg als ein negatives festgestellt. Es blieb keine andere Möglichkeit übrig, als die Annahme, daß der THOMSON-Koeffizient des benutzten *Hg* nicht positiv sondern negativ sei. Eine für diesen Zweck vorgenommene Bestimmung ergab, daß der THOMSON-Koeffizient tatsächlich ein negativer sei, während ein Kontrollversuch für *Cu* das positive Zeichen ergab.

Ein Zurückgreifen auf die Originalliteratur ergab, daß sämtliche frühere Forscher für *Hg* ebenfalls das negative Vorzeichen gefunden hatten. Es war also in der benutzten — sonst sorgfältigen — Zusammenstellung ein Vorzeichenfehler vorhanden! Die Diskrepanz war somit in die schönste Harmonie übergegangen.

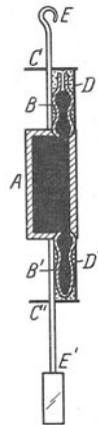


Abb. 11. Im Magnetfelde aufgehängter *Hg*-Streifen, bei Erhitzung Thermoströme ergebend.

¹ Obgleich W. THOMSON durch sorgfältige Experimentaluntersuchungen die reale Existenz des von ihm theoretisch erschlossenen elektrothermischen Effektes bewiesen hatte (1856), und obgleich der Effekt, wie oben angeführt, für eine ganze Anzahl Metalle von LE ROUX (1867) gemessen worden war, bestand lange Zeit hindurch Zweifel daran, daß der THOMSON-Effekt etwas grundsätzlich neues wäre (CLAUSIUS u. a.). Erst nachdem HAGA (1887) die Existenz des THOMSON-Effektes an einem flüssigem Metall, *Hg*, festgestellt hatte, konnte den Einwänden jeder sachliche Grund entzogen werden. Vgl. HAGA, H.: Wied. Ann. 32, 131 (1887).

² a. a. O., S. 76.

Es wurden weiter einige Versuche gemacht, die Thermoströme mit dem Galvanometer nachzuweisen, und zwar mittels einer Glaskapillare, die in seitlicher Richtung ausgezogen wurde, so daß eine scharfe, dünnwandige Drosselstelle entstand¹. Man glaubte Ausschläge von der Größenordnung $20 \cdot 10^{-8}$ Volt wahrzunehmen; mit Sicherheit nachgewiesen wurde jedoch nur, daß die Wärmeleitung des die Drosselstelle umgebenden Mediums ihre Wirkung stark herabsetzt.

4. Vorläufiges Übersichtsschema über Thermoelektrizität. Wer sich eingehend mit dem gesamten Material beschäftigen will, sei auf das Original (39) verwiesen. Die Hauptschlußfolgerung war die, daß der lange Zeit hindurch bestrittene, nunmehr wohl als festgestellt anzusehende Effekt den Komplex der übrigen drei thermoelektrischen Effekte „in recht symmetrischer Weise“ vervollständigt, so daß folgendes Übersichtsschema gegeben werden konnte:

Vorläufiges Übersichtsschema über Thermoelektrizität.

	Anzahl im Leiterkreis vorhandener Metalle (Stoffe)	
	1 (homogener Kreis)	2 (heterogener Kreis)
Unsymmetrische Temperaturverteilung ergibt elektrischen Strom	BENEDICKS (1916)	SEEBECK (1821)
Elektrischer Strom ergibt unsymmetrische Temperaturverteilung	THOMSON (1856)	PELTIER (1834)

Hinzugefügt ist das Erscheinungsjahr der ersten den betreffenden Effekt feststellenden Veröffentlichung.

IV. Einwände, bzw. Bestätigungen des thermoelektrischen Homogeneffektes.

1. Erste erhobene Einwände (Bridgman, Haga und Zernike, Borelius). Es dauerte nicht lange, bis Einsprüche erhoben wurden gegen die oben besprochenen Resultate. P. W. BRIDGMAN 1918 (43) konnte durch schroffes Temperaturgefälle an einem in einer Quecksilberkapillare eingeschlossenem Hg-Faden keine Thermospannung nachweisen; er schloß: „der Effekt, wenn überhaupt vorhanden, ist außerordentlich gering“.

H. HAGA und F. ZERNIKE 1919 (44, 45) suchten ein brauchbares Thermokreuz aus flüssigem Hg dadurch zu erzielen, daß sie zwei Hg-Strahlen kreuzten, von denen der eine erhitzt war. Durch diesen Kunstgriff wurde der oben betonte, die Wirkung herabsetzende Einfluß einer Gefäßwand in sinnreicher Weise vermieden. Das Resultat war nach der Meinung dieser Autoren, daß „die Untersuchung das Nichtvorhandensein eines Effektes wie des von BENEDICKS beschriebenen beweist“.

¹ Vgl. (39), S. 115.

G. BORELIUS 1919 (46) ist ebenfalls für die Gültigkeit des MAGNUSschen Satzes eingetreten, indem er durch gewisse Beobachtungen an kaltbearbeiteten Metallen zum Schluß geführt wurde, daß die als Homogeneffekt beschriebenen Erscheinungen von gewissen hypothetischen Oberflächenerscheinungen vorgetäuscht wären.

Betreffs der Untersuchung von HAGA und ZERNIKE ist nun folgendes zu bemerken. Diese Forscher beobachteten tatsächlich einen Mehrausschlag von $1,5 \text{ mm} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$ (bei einer Temperaturdifferenz von etwa 3000°C), wenn die Berührung der Strahlen so gering wie möglich war; der übrige Ausschlag (etwa $3 \text{ mm} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$) stammte von einem vorhandenen Druckeffekt.

Nun steht dieser Mehrausschlag der *Größenordnung* nach in bester Übereinstimmung mit den im nächsten Abschnitt anzuführenden Arbeiten, bei denen mit verschiedenen Drosselgefäßen galvanometrisch Spannungen gewonnen wurden von $1,9$ bis $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$, bei geringerer Temperaturdifferenz aber wohl etwas günstigerem Drosselverhältnis — muß doch die Kapillarität zweier Flüssigkeitsstrahlen einer scharfen Drosselung hinderlich sein.

Weiter war der fragliche Mehrausschlag so gerichtet wie zu erwarten bei dem vom Verfasser durchwegs gefundenen *Vorzeichen* des Homogeneffektes in *Hg*.

Es ist somit tatsächlich die Übereinstimmung eine zufriedenstellende. Wenn HAGA und ZERNIKE den fraglichen „unerklärten“ Mehrausschlag als davon verursacht annehmen, daß im schnell gekühlten Quecksilber „das innere Gleichgewicht zwischen Elektronen und Metall gestört wird, so daß es sich wie eine thermoelektrisch verschiedene Substanz verhält“ — zeigt das nur, mit welchen unklaren Gründen man nunmehr den MAGNUSschen Satz zu stützen bestrebt ist.

Der Einwand von BORELIUS deckt sich mit den früheren von MOUSSON, HENRICI, MAGNUS, GAUGAIN usw., welche oben berücksichtigt wurden.

Nach einer Untersuchung der von BORELIUS beobachteten zeitlichen Änderung der Thermokraft bei bearbeiteten Metallen bemerkte J. THIELE 1923 (47), daß die von BORELIUS angenommene Einwirkung der Oberfläche sich nicht hatte nachweisen lassen.

2. Bestätigung des Vorkommens von Thermoströmen im flüssigen Metall (Benedicks, Gouineau). Wegen der soeben erwähnten Einsprüche erschien ein mit verbesserten Hilfsmitteln ausgeführter galvanometrischer Nachweis der Thermoströme im flüssigen Metall recht wünschenswert.

Eine solche Untersuchung wurde von C. BENEDICKS 1919 (48, 49) ausgeführt, unter Benutzung von Drosselgefäßen aus verschiedenem Material. Da es sich offenbar bei *Hg* nur um einen sehr schwachen Thermoefekt handelte, wurden zuerst einige Versuche ausgeführt

mit dem von F. BRAUN (30) benutzten flüssigen *Bi-Pb*-Amalgam, wo eine stärkere Wirkung erwartet werden konnte.

Dieses Amalgam ergab tatsächlich *sehr erhebliche Thermostrome*,

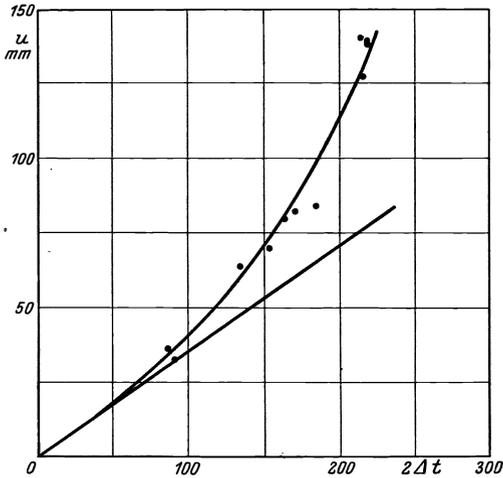


Abb. 12. Mit flüssigem *Bi-Pb*-Amalgam erhaltene Thermostrome.

wie aus Abb. 12 ersichtlich. Die benutzte Temperaturdifferenz Δt überstieg nicht $\Delta t = \pm 110^\circ$; die Ausschläge hatten einen Höchstwert von 140 mm = $0,7 \cdot 10^{-6}$ Volt.

Das somit erhaltene Resultat widersprach nicht dem von BRAUN erhaltenen; bei ihm fiel die Beobachtungsgrenze mit diesem Wert nahezu zusammen. Es erschien aber zweifelhaft, ob das Amalgam ganz homogen wäre. Die erhaltene Kurve ist tatsächlich für ein Metall charakteristisch, bei

dem die Homogenität unvollständig ist. Wie wir sehen werden, ergibt ein homogenes Metall eine Kurve dritten Grades; in Abb. 12 handelt es sich

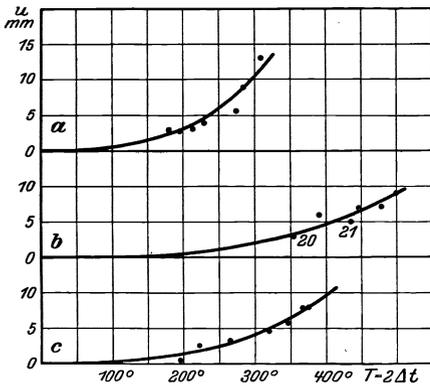


Abb. 13. Mit flüssigem Hg erhaltene Thermostrome.

um eine Kurve dritten Grades, die aber über eine Gerade gelagert ist; diese entspricht einer Heterogenität. Aus diesem Grunde wurden die Versuche mit vakuumdestilliertem Hg fortgesetzt. Das somit erhaltene Resultat ist aus Abb. 13 ersichtlich. Sehr deutliche, reproduzierbare Ausschläge wurden erhalten ($1 \text{ mm} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ Volt)¹.

Wichtig war, daß sich die gefundenen Thermospannungen der dritten Potenz des Temperaturgefälles (durch die Temperaturdifferenz gemessen) proportional erwiesen; die gezeichneten Kurven sind

$$u = k (\Delta t)^3,$$

¹ Wegen der Geringfügigkeit des Effektes — was die älteren negativen Resultate verständlich macht — ist ein hochempfindlicher Galvanometer nötig; der hier benutzte war vom Verfasser besonders hergestellt worden.

wo für die Beobachtungen $ak = 0,39 \cdot 10^{-6}$ war (u in mm; die Temperaturdifferenz Δt in $^{\circ}\text{C}$).

Diese Temperaturabhängigkeit ist die theoretisch erforderte — wie unten dargelegt wird.

Weiter wird das *Vorzeichen* der Ausschläge durchweg *negativ* — wie früher für *Hg* festgestellt.

Die erhaltenen Ausschläge sind von jedem merklichen Druckeffekt frei.

Daß die verschiedenen Materialien des Drosselgefäßes (Schiefer, Asbest, Glas) merkbar einwirken können, ist aus der zufriedenstellenden Übereinstimmung bezüglich Größe und Richtung unwahrscheinlich. Das Resultat konnte somit als eine gute Bestätigung der Existenz von Thermostromen in flüssigem *Hg* bezeichnet werden.

Eine erhebliche Vergrößerung der Ausschläge wurde von GOUINEAU 1920 (50) erhalten und zwar unter Benutzung der schon oben (III:3b) beschriebenen Methode. Die Anordnung wurde aber insofern erheblich verbessert, daß der ungleichmäßig erwärmte *Hg*-Leiter aus einer geschlossenen Quecksilberschleife bestand, an der eine Drosselstelle vorgesehen war. Die erhaltenen Ausschläge bei $H = 2000$ Gauß waren etwa 500 mm, bei einem Skalenabstand von 1500 mm und bei einer Temperaturdifferenz von etwa 150°C . GOUINEAU schrieb:

„Verfasser schließt, daß der BENEDICKSEFFekt in Quecksilber einwandfrei nachgewiesen ist, daß er also nicht als durch Heterogenität der benutzten Metalle hervorgerufen gedeutet werden kann.“

3. Weitere Einwände (Benade, Pechinger, Rumpf). Von J. M. BENADE 1921 (51) wurden Versuche mit *Hg* so ausgeführt, daß zwei *Hg*-Mengen miteinander in Verbindung standen durch ein kleines, in einer Glimmerscheibe gebohrtes Loch. Die „einzigsten erhaltenen Ausschläge betrug vier oder fünf Skalenteile, und waren offenbar ganz und gar durch einen Übertritt des Heizstromes verursacht.“ Daraus wurde geschlossen, daß kein wirklicher Effekt vorhanden wäre. Zu bemerken ist aber, daß der mit dem benutzten Galvanometer zu erwartende Ausschlag gerade von der Größenordnung von fünf Skalenteilen wäre — d. h. von der Größe der noch tolerierten Überleitung —, wenn das erhaltene Temperaturgefälle dasselbe bliebe, wie bei den eben S. 44 angegebenen Versuchen. Daß durch Vergrößerung der *Hg*-Massen ein erheblich vergrößertes Temperaturgefälle zu erhalten gewesen wäre, erscheint recht fraglich.

Unter Hinweis auf die Auffassung von BENADE hat L. PECHINGER 1922 (52) einige Versuche durchgeführt an Metalldrähten, welche mit Einschnürungen versehen waren.

Gefunden wurde mit *Fe*-, *Ni*- und Konstantandrähten, daß die erhaltenen Thermospannungen recht variabel waren je nach der Lage der Einschnürung. Geschlossen wurde, wohl mit Recht, daß dies auf

Heterogenität der Metalle zurückzuführen wäre; mit Unrecht, daß der Effekt deshalb nicht in homogenem Metall vorkommen könne.

Von E. RUMPF 1923 (53) wurden einige Versuche mitgeteilt, welche auf „das Verschwinden des BENEDICKSEFFEKTES im Vakuum“ hindeuteten. Es wäre derselbe von einer Gasbelegung an der Oberfläche des Leiters vorgetäuscht. Dies sollte daraus hervorgehen, daß die Ausschläge eines Drosselkreuzes aus *Cu* im Vakuum beträglich herabgesetzt würden. Später bemerkt derselbe Autor (54), daß „die Abhängigkeit des BENEDICKSEFFEKTES vom Gasdruck durch (seine) Versuche nicht erwiesen“, sei, da gewisse Störungen in der Wärmeübertragung von der benutzten Heizspirale sich vorfinden.

4. Weitere Bestätigungen (Shaw, Neuman, Shaw und Adney, Benedicks und Phragmén . . . Terada, Reinhold). Von A. N. SHAW 1923 (55) wurde festgestellt, daß unsymmetrisches Temperaturgefälle in als homogen zu betrachtenden Leitern Thermokräfte erzeugt, welche im *Cu* gering, in *Fe* groß sind. Hervorgehoben wurde, daß durch den fraglichen Homogeneffekt eine einfache Erklärung des SEEBECKEFFEKTES gewonnen wird, und zwar als das Resultat der Spannungsdifferenz, welche in den Gebieten mit fallender Temperatur entstehen müssen.

Ähnliches wurde von L. J. NEUMAN 1925 (56) hervorgehoben.

Unter Hinweis auf die Tatsache, daß die thermodynamische Theorie sowie die bisherige Elektronentheorie nur in einem kleinen Temperaturgebiet in Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu bringen ist, wurden von A. M. SHAW und F. G. ADNEY 1925 (57) einige Experimente erwähnt, als Bestätigung des Vorhandenseins von Thermostromen im homogenen, unsymmetrisch erhitzten Leiter. „Näheres ist aus dem kurzen Bericht nicht zu ersehen, auch ist neuerdings der BENEDICKSEFFEKT wieder in Frage gestellt“¹.

Der oben erwähnte Einwand von RUMPF (53) wurde zwar von seinem Urheber entkräftet (54); es erschien jedoch wünschenswert, dem Verhalten des Drosselkreuzes im Hochvakuum mit besseren Hilfsmitteln nachzugehen.

Dies geschah durch C. BENEDICKS und G. PHRAGMÉN 1925 (58). Als Material wurde Graphit gewählt, da dabei die von Oxydation und Kaltbearbeitung zu befürchtenden Fehlerquellen gering sind (vgl. oben S. 37). Die Erhitzung erfolgte durch Spulen mit hochfrequentem Wechselstrom; das nach Gasabgabe erhaltene Hochvakuum betrug 10^{-5} mm *Hg*. Es wurden sehr erhebliche Ausschläge erhalten, und zwar stimmten sie mit den bei $p = 760$, bzw. $p = 4,5$ mm *Hg* erhaltenen recht gut überein. So wurde bei einer Temperaturdifferenz von 90° eine Spannung von $1,1 \cdot 10^{-3}$ Volt erhalten. Wichtig war die Fest-

¹ Referat von F. KAEMPF: Physik. Ber. 7, 1146 (1926).

stellung — die erste für festes Material —, daß die auftretende Thermospannung durch eine *Funktion dritten Grades* darstellbar wäre — was bei einer hypothetischen Oberflächenschicht ausgeschlossen wäre.

Von R. MECKE und A. LAMBERTS 1926 (59) wurde empfohlen, bei Vorführung des BENEDICKSEFFEKTES zwei an ein Galvanometer angeschlossene Bogenlampenkohlen zu verwenden. „Erhitzt man eine Kohle und berührt mit der heißen Spitze die kalte Kohle, so entsteht ein Strom.“

In einem Aufsatz „BENEDICKS- und KNUDSENEFFEKT“ machte W. BURSTYN 1927 (60) auf eine interessante Analogie aufmerksam. „Beim Erwärmen der Übergangsstelle zwischen einem weiten und einem sehr engen Querschnitt eines Leiters entsteht eine elektrische Spannung (BENEDICKSEFFEKT), wenn der Leiter ein Metalldraht ist, eine Druckdifferenz (KNUDSENEFFEKT), wenn der Leiter ein gasgefülltes Rohr ist. Beide Effekte sind einander nach der Elektronentheorie analog.“

Eine unerwartete Bestätigung der Auffassung, daß ein Teil der Wärmeleitung eines gewöhnlichen Metalles auf Wärmetransport durch Wirbelströme zurückzuführen ist (vgl. III, 2 c), erfolgte durch eine Untersuchung von C. BENEDICKS und P. SEDERHOLM 1926 (61). Bei dem Versuche, genaue Bestimmungen der Wärmeleitung an (geteilten) sphärischen Probekörpern aus Stahl durchzuführen, ergab sich, daß eine sehr geringfügige Inhomogenität in bezug auf elektrische Leitfähigkeit mit einer sogar *paradoxen Unregelmäßigkeit* der thermischen Leitfähigkeit verknüpft war. Während die elektrische Leitfähigkeit in einem gegebenen Falle wie 1:1,05 variierte, standen die entsprechenden Temperaturvariationen im Verhältnis 1:8,5 *H*, wie sehr genau festgestellt wurde. Diese Anomalien der Wärmeleitung in einer Kugel mußten unverständlich sein, wäre nicht die Wärmeleitung der technischen Metalle in hohem Grade von — mehr oder weniger unregelmäßigen — elektrischen Wirbelströmen abhängig.

In einer ersten Abhandlung von T. TERADA, T. TSUTSUI und M. TAMANO 1927 (62) (die im Original nicht eingesehen werden konnte) wurde (nach einem Referat) geschlossen, „daß der BENEDICKSEFFEKT verursacht wird durch die systematische Verschiedenheit in der Orientierung der Mikrokristalle.“ Dieser ablehnende Standpunkt wird in einer zweiten Abhandlung 1927 (63), wie es scheint, nicht aufrecht erhalten; denn hier wird die Vermutung ausgesprochen, „daß außer dem BENEDICKSEFFEKT beträchtliche *EMK* anderen Ursprunges vorhanden sind.“

Interessante Beobachtungen sind von T. TERADA, S. TANAKA und S. KUSABA 1927 (64) ausgeführt an (5 bis 10 μ dicken) durch Kathodenzerstäubung dargestellten Metallfilmen. Gleichmäßig dicke *A_g*-Filme zeigen bei lokaler Erhitzung (Bild eines Glühfadens!) keine Thermokräfte. Bei einem keilförmigen Film fließt beim Erhitzen ein Thermo-

strom vom dünnen zum dicken Teile; er wächst mit dem Dickenunterschied.

Höchst bedeutungsvoll ist schließlich eine Untersuchung von H. REINHOLD 1928 (65) über die thermodynamische Energiebilanz fester Ketten vom Typus $Ag/AgJ/Ag$. Es wurde mittels sorgfältig durchgeführter Bestimmungen festgestellt, daß die wie bisher theoretisch berechneten EMK keineswegs mit den beobachteten übereinstimmen; es ist vielmehr eine „Restkomponente“ vorhanden, von der zusammenfassend folgendes gesagt wird. „Die Restkomponente wird in eine Summe von zwei thermoelektrischen Homogeneffekten (BENEDICKS-effekte) zerlegt, die im elektrolytisch leitenden und im metallisch leitenden Teile einer Thermokette auftreten. Beide Effekte sind von gleicher Größenordnung. Bei kationisch leitenden Thermoketten sind sie gleich gerichtet, so daß die „Restkomponente“ bedeutende Beträge erreicht. Bei den anionisch leitenden Ketten sind sie einander entgegengerichtet und heben sich deshalb fast vollkommen auf. Es läßt sich berechnen, daß der BENEDICKSeffekt in Metallen etwa halb so groß ist, wie die „Restkomponente“ der Thermokraft in kationisch leitenden festen Thermoketten.“

Daß nach REINHOLD der thermoelektrische Homogeneffekt in festen Elektrolyten erheblich größer ist als der in den Metallen, erscheint recht plausibel.

5. Einige weitere Arbeiten (Eve, Mc Alister, Tsutsui, Brandsma, Seth . . .). Um die Darstellung der Arbeiten bezüglich einmetallischer Kreise so vollständig wie möglich zu gestalten, ist noch folgendes zu erwähnen.

Die schon oben besprochene Tatsache, daß eine an einem Draht entlanggeführte Flamme durch Erhitzen Thermospannungen auslösen kann (vgl. S. 30), ist von A. S. EVE 1923 (66) bestätigt worden. Bei seinen Versuchen wurde die Erhitzung durch lokale Kühlung mit flüssiger Luft ersetzt. Die besonders für Nichrom erheblichen Galvanometerausschläge werden einem bei asymmetrischer Erhitzung entstehenden thermoelektrischen Homogeneffekt zugeschrieben.

Ähnliche Versuche, jedoch in der gewöhnlichen Weise mittels lokaler Erhitzung, wurden ausgeführt von E. D. MC ALISTER 1925 (67) an einer Anzahl Metalldrähten von T. TSUTSUI 1928 (68) an einem Hg -Faden, welcher in eine Kapillare aus Natronglas eingeschlossen war. Einige noch nicht beendete Beobachtungen ergaben gewisse Ausschläge, welche zurückgeführt wurden auf den Kontrakt zwischen Hg und Glas — was allerdings bemerkenswert erscheint.

Schließlich hat W. F. BRANDSMA 1928 (69) die Thermokraft zwischen kaltbearbeitetem und bei verschiedenen Temperaturen rekristallisiertem Cu verfolgt. J. B. SETH, C. ANAND und M. R. ANAND

1929 (70) haben die Thermospannung untersucht, welche im unsymmetrisch erhitzten Cu bei longitudinalen Spannungen entsteht.

Aus der oben gegebenen Übersicht über das im Schrifttum nunmehr niedergelegte Für und Wider scheint hervorzugehen, daß eine gewisse Tendenz sich bemerkbar macht, die Realität des thermoelektrischen Homogeneffektes anzuerkennen, daß aber die Sachlage kaum als eine endgültig geklärte aufgefaßt wird.

V. Phänomenologische Darstellung der thermoelektrischen Effekte.

1. **Einleitung.** Während sämtliche oben angeführte Arbeiten sich eigentlich nur mit der Frage nach der Existenz des thermoelektrischen Homogeneffektes („BENEDICKS-Effektes“) beschäftigten, wurde inzwischen von C. BENEDICKS 1918, 1921 (71—74) ein ganz abweichender Weg betreten.

Die anregende Problemstellung war die folgende. Das unter Annahme der Realität des thermoelektrischen Homogeneffektes gewonnene Übersichtsschema (S. 42) ergibt zwar eine symmetrische Vervollständigung des Gebietes der Thermoelektrizität: den zwei elektrothermischen Effekten entsprechen zwei thermoelektrische Effekte. Es befriedigt jedoch nicht, daß zwischen dem thermoelektrischen Homogeneffekt und dem THOMSON-Effekt keine vollständige Umkehrbarkeit besteht, während die Umkehrbarkeit zwischen SEEBECK-Effekt und PELTIER-Effekt eine vollständige ist. In der Tat wurde ja bei dem THOMSON-Effekt immer das Vorhandensein eines Temperaturgefälles als Voraussetzung angenommen. Vollständige Umkehrbarkeit würde offenbar erfordern, daß ein elektrothermischer Homogeneffekt auch bei ursprünglich streng gleichmäßiger Temperatur sich feststellen ließe, d. h. eine „Wärmemitführung“ durch den elektrischen Strom bei gleichmäßiger Temperatur.

Umfassende Versuche, von denen die wichtigsten später anzuführen sind, haben die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung erwiesen.

Es erscheint aber zweckmäßig, die gewonnene Einsicht sofort nutzbar zu machen, um hier einen phänomenologischen Überblick über das gesamte Gebiet zu geben. Erst dann soll über die erwähnten Versuche berichtet werden.

Schließlich sei der Gegenstand durch die phoretische Elektronentheorie des näheren erläutert.

2. Phänomenologische Darstellung der thermoelektrischen Effekte.

a) *Die Wirkungen ersten bzw. dritten Grades.* Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß die gegenseitige Beziehung zwischen Materie und Elektrizität (d. h. die Affinität zwischen Atom und Elektron) von der

Temperatur abhängen muß. Ist dies tatsächlich der Fall, muß in einem ungleich temperierten Leiter eine gewisse vom Temperaturgefälle abhängige, ungleiche Verteilung der Elektrizität zustande kommen, d. h. eine elektrische Spannungsdifferenz auftreten.

Dieselbe sei, für die Enden des Leiters, mit E bezeichnet. Das eben Gesagte kann mathematisch ausgedrückt werden durch eine Gleichung wie

$$E = k_1 \int_0^l \left(\frac{dt}{dx} \right) dx + k_2 \int_0^l \left(\frac{dt}{dx} \right)^2 dx + k_3 \int_0^l \left(\frac{dt}{dx} \right)^3 dx + \dots$$

wo t = Temperatur, x = Längenkoordinate des Leiters, von der Länge $x=l$ und k_1, k_2, k_3 gewisse Konstanten sind.

Nun ist es ja aus Gründen der Symmetrie einleuchtend, daß ein Zeichenwechsel von $\frac{dt}{dx}$ einen Zeichenwechsel von E herbeiführen muß, d. h. daß nur ungerade Dignitäten von $\frac{dt}{dx}$ eingehen können. Die (zunächst rein formale) Grundgleichung wird also

$$E = k \int_0^l \left(\frac{dt}{dx} \right) dx + K \int_0^l \left(\frac{dt}{dx} \right)^3 dx + \dots \quad (1)$$

wenn nur die ersten Glieder mitgenommen werden (73). Hier sind k und K (in einem gegebenen Temperaturintervall) Konstanten, deren Festlegung durch das Experiment erfolgen muß; es erscheint ja möglich, daß dabei eine oder beide als Null sich erweisen.

Zeigt es sich nun möglich, für einen gegebenen Leiter bestimmte, von Null verschiedene Werte von k bzw. K experimentell festzulegen, dann muß es auch gestattet sein anzunehmen, daß den entsprechenden Gliedern von (1) physikalische Bedeutung zugeschrieben werden kann. Wir werden im folgenden bezeichnen:

$$E_1 = k \int \left(\frac{dt}{dx} \right) dx \quad (2)$$

als *thermoelektrische Wirkung ersten Grades*;

$$E_3 = K \int \left(\frac{dt}{dx} \right)^3 dx \quad (3)$$

als *thermoelektrische Wirkung dritten Grades*.

Demnach ist

$$E = E_1 + E_3$$

(wenn höhere Glieder vernachlässigt werden).

b) *Die Grunderscheinungen*. Wir wollen nun als eigentliche *thermoelektrische Grunderscheinung* folgendes annehmen.

Es liege ein homogener Leiter I vor (Abb. 14, A). Seine Temperaturverteilung (B) sei durch die Gerade b versinnbildlicht. Ist nun für den

Leiter ein gewisses (von Null verschiedenes) k festgestellt worden, dann muß nach (2) eine EMK E_1 im Leiter auftreten (C), welche durch die Gerade c_1 dargestellt sei. Einem zweiten in gleicher Weise temperierten Leiter 2, dessen k ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzt, wird ebenso eine Gerade c_2 zukommen.

A I. — Die Linie c_1 bzw. c_2 ist als der Ausdruck des grundlegenden *thermoelektrischen Homogeneffektes ersten Grades* des betreffenden Metalles 1 bzw. 2 zu betrachten.

Diesen Effekt hat HÖRIG (35) — mit vollem Recht mittels des Elektrometers — festzustellen versucht (vgl. S. 30); jedoch war dessen Empfindlichkeit zu gering.

Einen deutlichen Nachweis dieses Homogeneffektes ersten Grades zu bringen ist anscheinend neuerdings REINHOLD (65) gelungen, der Kreise aus Metall + festem Elektrolyt benutzte (S. 48).

In einem geschlossenen, homogenen Kreise ist es — etwa mit dem Galvanometer — unmöglich, diesen Effekt nachzuweisen, wie wir sehen werden.

A II. — Wird nun der Grundsatz der Umkehrbarkeit angewandt, erscheint folgende *Umkehrung* des genannten Effektes, d. h. folgender grundlegender *elektrothermischer Homogeneffekt* ersten Grades wenigstens einigermaßen plausibel:

Es sei dem Leiter (1) ein elektrischer Spannungsgradient wie c_1 — mittels eines durchgesandten elektrischen Stromes — aufgelegt. Dann kommt im Leiter ein Temperaturgradient zustande, dessen Neigung zu b entgegengesetzt, d. h. etwa in der Richtung von b' verläuft¹.

Für einen Leiter (2) mit einem Spannungsgradienten c_2 ist der entstehende Temperaturgradient ebenfalls wie b' gerichtet, d. h. der thermoelektrische Homogeneffekt ersten Grades muß demjenigen des Leiters (1) entgegengerichtet sein.

Der Existenzbeweis dieses elektrothermischen Homogeneffektes ersten Grades ist nach der Meinung des Verfassers durch die im folgenden Abschnitt besprochenen Versuche erbracht worden; dort werden auch einige vorläufige Messungen gegeben.

B I. — Betrachten wir nun wieder den homogenen Leiter 1. Es muß im allgemeinen auch nach (3) eine EMK E_3 im Leiter auftreten können. Dieser Effekt, welchen wir unten näher betrachten werden, sei als der *thermoelektrische Homogeneffekt dritten Grades* bezeichnet.

¹ Die stattfindende Veränderung ist (nach LE CHATELIER-BRAUN) so gerichtet, daß sie der vorgenommenen Veränderung entgegenwirkt.

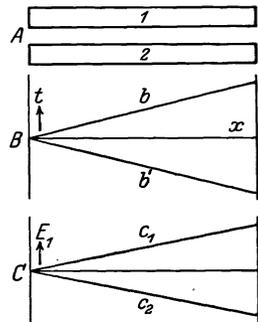


Abb. 14. Zur Thermoelektrizität eines offenen homogenen Leiters.

Er kann nach der Meinung des Verfassers als durch die oben (III) berücksichtigten Untersuchungen bewiesen erachtet werden und wurde von verschiedenen Verfassern als BENEDICKS-Effekt bezeichnet.

Auch läßt er sich in einem geschlossenen homogenen Kreis mit dem Galvanometer nachweisen, wovon später die Rede sein wird.

B II. — Seine Umkehrung sei als *elektrothermischer Homogeneffekt dritten Grades* bezeichnet, bleibe aber vorläufig unberücksichtigt.

c) Die *thermoelektrischen Erscheinungen in einem homogenen bzw. heterogenen geschlossenen Kreise*. Wir sind nunmehr in der Lage, die thermoelektrischen bzw. elektrothermischen Effekte präzisieren zu können, welche in einem geschlossenen Leiter (ein Galvanometer darf eingeschaltet werden) auftreten können, und zwar in ganz einheitlicher Weise für homogene und für heterogene Kreise.

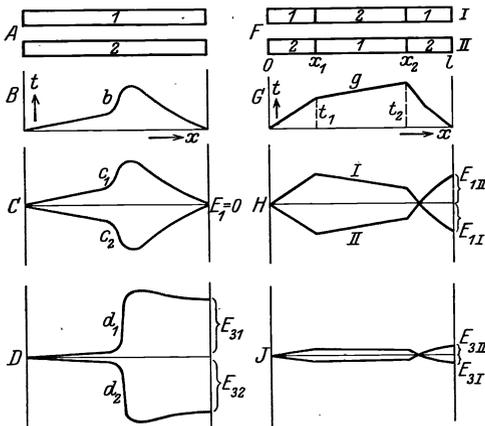


Abb. 15. Zur Thermoelektrizität eines geschlossenen homogenen, bzw. heterogenen Kreises.

1. Homogener geschlossener Kreis. Gegeben sei ein homogener Leiter I (deren Durchmesser variabel sein möge [Abb. 15, A]). Seine Temperatur sei an den Enden konstant, kann aber sonst beliebig variieren z. B. wie in der Kurve b angegeben.

A I. — Der *thermoelektrische Homogeneffekt ersten Grades* wird dann nach (2), da

$$E_1 = k \int \left(\frac{dt}{dx} \right) dx = k \int dt,$$

zur Folge haben, daß im Leiter eine Spannungsverteilung etwa wie c_1 zustande kommt. Zwischen den Enden muß dann, wie auch die Kurve b bzw. c_1 geformt sein möge, die Spannungsdifferenz Null werden: *es läßt sich aus dem Kreise nicht der geringste Strom entnehmen.*

Für den zweiten homogenen Leiter (2) sei die Spannungsverteilung die von c_2 angegebene; das Resultat wird genau dasselbe sein.

Dies sei als „revidierter MAGNUSScher Satz“ bezeichnet; er kann etwa folgendermaßen formuliert werden:

In einem geschlossenen homogenen Kreis, es möge die Temperatur beliebig variieren, ist der resultierende thermoelektrische Homogeneffekt ersten Grades gleich Null.

$$E_1 = k \int_{x=0}^{x=l} \left(\frac{dt}{dx} \right) dx = 0,$$

bei jedem k.

A II. — Der *elektrothermische Homogeneffekt ersten Grades* ist aber keineswegs gleich Null. Ein durch den Leiter geschlossener elektrischer Strom wird vielmehr nach dem, was oben ausgeführt wurde, über die angenommene Temperaturverteilung b einen gewissen Temperaturgradienten überlagern; dies wird im allgemeinen als eine horizontale Verschiebung der in b vorhandenen Temperaturgradienten sich bemerkbar machen, in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung.

Diese elektrothermische Wirkung ist offenbar mit dem THOMSON-Effekt zu identifizieren (eine nähere Ausführung muß hier unterbleiben).

B I. — Weiter wird der *thermoelektrische Homogeneffekt dritten Grades* nach (3) für einen geschlossenen Leiter wie I eine elektrische Spannungsverteilung (D) ergeben wie die durch d_1 dargestellte, für einen Leiter 2 eine Spannungsverteilung wie d_2 .

Wie aus der Abbildung (D) ersichtlich, kommen in diesem Falle endliche Spannungsdifferenzen E_3 zustande.

Sie stellen die als BENEDICKS-Effekt bezeichnete Erscheinung dar.

B II. — Schließlich wird der *thermoelektrische Homogeneffekt dritten Grades* gewisse Temperaturänderungen herbeiführen können, deren systematische Darstellung aber hier unterbleibe.

2. Heterogener, geschlossener Kreis. Es seien die besprochenen zwei Metalle 1 bzw. 2 zu einem heterogenen Kreise (Thermoelement) verbunden, wie dies in Abb. 15, F die Normalform I oder II versinnbildlicht. Es sei nun für I eine gewisse Temperaturverteilung vorhanden, etwa wie bei G angegeben.

A I. — Wird nun für jeden homogenen Teil des zusammengesetzten Kreises der thermoelektrische Homogeneffekt ersten Grades ins Auge gefaßt, bekommen wir einen Kurvenzug wie I bei H . (Dabei sind ja jede „Kontakt-EMK“ zwischen den zwei Metallen hinfällig, wie wohl besonders von TAIT dargetan worden ist.) Wie ersichtlich, kommt im allgemeinen eine resultierende EMK E_I zustande; für den heterogenen Kreis II wird E_I die entgegengesetzte.

Quantitativ wird ja E_I folgendermaßen ausgedrückt:

$$E_{1I} = k_1 \int_0^{x_1} \left(\frac{dt}{dx} \right) dx + k_2 \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{dt}{dx} \right) dx + k_1 \int_{x_2}^l \left(\frac{dt}{dx} \right) dx, \quad (4)$$

wo x_1 bzw. x_2 die Endkoordinaten des mittleren Stückes sind, mit den Temperaturen t_1 bzw. t_2 . Dies ergibt

$$E_{1I} = (k_2 - k_1) (t_2 - t_1) \quad (5)$$

und ist die Fundamentalformel des SEEBECK-Effektes.

A II. — Der *elektrothermische Homogeneffekt ersten Grades* wird in jedem homogenen Teil einen Temperaturgradienten hervorrufen; werden die Enden $x = 0$ bzw. $x = 1$ bei konstanter Temperatur gehalten, müssen wie leicht ersichtlich die Temperaturgradienten in den einzelnen Teilen

(für die Kombination I) so zusammenwirken, daß z. B. bei x_1 eine Erhitzung, bei x_2 eine Abkühlung stattfindet (wenn die Richtung des Stromes mit derjenigen des von g hervorgerufenen SEEBECK-Stroms zusammenfällt).

Die entstehende Temperaturdifferenz muß der Stromstärke proportional sein.

Dies stellt den PELTIER-Effekt dar.

B I. — Der *thermoelektrische Homogeneffekt dritten Grades* wird in diesem Falle, wo im allgemeinen keine besonders schroffen Temperaturgradienten (bei G) vorhanden sind, nur eine geringfügige resultierende E_3 ergeben, wie bei J graphisch dargestellt.

Dies wird ausgedrückt durch den Satz, daß *die Temperaturverteilung längs den Drähten eines Thermoelementes im allgemeinen belanglos ist*.

B II. — Eine eventuelle Einwirkung eines elektrothermischen Homogeneffektes dritten Grades sei außer acht gelassen.

VI. Elektrothermische Untersuchungen

von C. BENEDICKS (71) — (74).

1. **Einleitung.** Der führende Gesichtspunkt ist schon oben angedeutet worden (S. 49). Als am nächsten liegend wurde folgender Punkt an die Spitze der experimentellen Arbeit gesetzt: Da ein Drosselkreuz oder ein gedrosselter Zylinder sich als

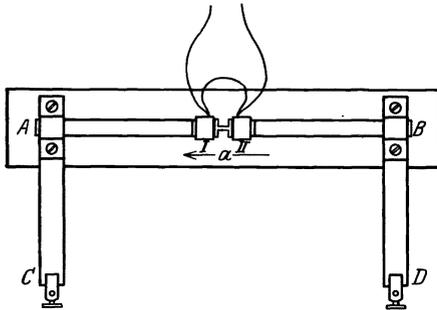


Abb. 16. Drosselzylinder.

das einfachste Mittel erwiesen hatten, um in einem homogenen Leiter Thermostrome entstehen zu lassen, konnte vermutet werden, daß umgekehrt ein durchgesandter Strom eine Temperaturdifferenz herbeiführen müsse.

2. **Einige Versuche mit festem Metalle.** Die Erfahrung hat diese Folgerung durchaus bestätigt. Als Beispiel sei zuerst folgendes angeführt.

AB (Abb. 16) stellt schematisch einen langen Metalldraht dar (z. B. Fe ; Länge 500 mm, Durchmesser 1,50 mm); in der Mitte ist eine Drosselung (zylindrische Verjüngung) durch vorsichtiges Drehen vorgesehen. Die entstehende Temperaturdifferenz wird mit einem Cu -Konstantan-Thermoelement gemessen (1 mm Galvanometerausschlag = $5 \cdot 10^{-8}$ Volt), dessen Kontaktstellen an zwei Kupferfütterungen I und II angelötet sind; diese ergeben guten Wärmeübergang bei vollständiger elektrischer Isolierung (paraffiniertes Papier!). Ein Sammler wird an den Klemmen

erst folgendes angeführt.

C, D angeschlossen; die Stromstärke i wird an einem Präzisionsampere-meter abgelesen.

Nachdem bei konstantem i ein stationärer Zustand eingetreten ist, wird die Stromrichtung in regelmäßigen Zeitabschnitten (4 Minuten) um-

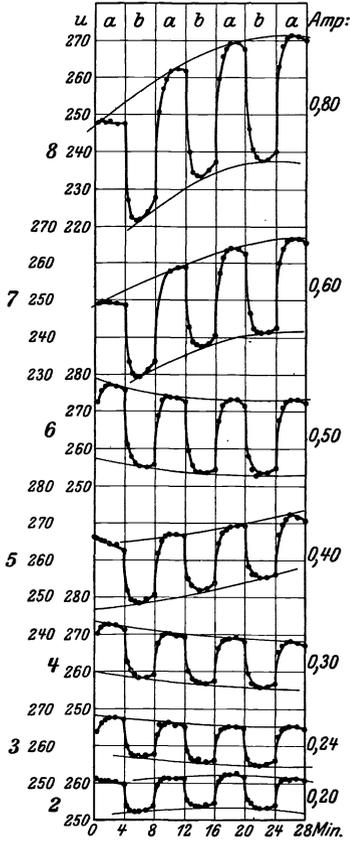


Abb. 17.

Elektrothermischer Homogen-effekt (Kohlenstoffstahl).

so gerichtet war, wie nach dem Prinzip von LE CHATELIER-BRAUN zu erwarten. Wenn also bei I in Abb. 16 schwach erhitzt wurde, entstand ein wie der Pfeil a gerichteter Thermostrom (der thermoelektrische Effekt war positiv). Ein in dieser Richtung durchgesandter Strom ergab andererseits bei I Abkühlung, bei II Erhitzung. Wir sehen also, daß der beim Erhitzen von I entstehende Thermostrom zum Abkühlen von I beitragen muß.

Gegen diesen an sich sehr sauberen Versuch (der später sehr oft wiederholt wurde) könnte eingewandt werden, daß die Drosselstelle sich möglicherweise von dem dickeren Metall unterscheiden könne, so daß

gekehrt; der Galvanometer wird nach jeder halben Minute abgelesen. Die erhaltenen, sehr regelmäßigen Resultate sind aus Abb. 17 ersichtlich, für verschiedene i . Die Temperaturausschläge u werden durch graphische Interpolation erhalten.

Die Tatsache, daß sich u genau proportional zu i erweist, geht aus Abb. 18 hervor (für i bis 1,20 Amp.). Es gilt also

$$u = k \cdot i,$$

wo k = Konstante ist.

Es wurde festgestellt, daß die zustande gekommene Temperaturdifferenz

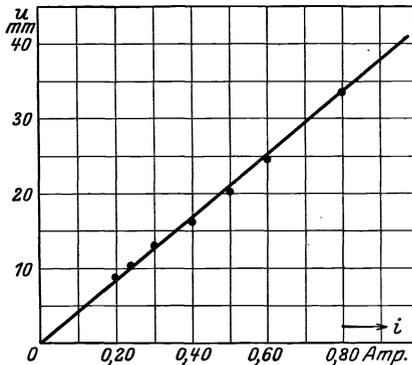


Abb. 18. Elektrothermischer Homogen-effekt u (Abb. 17), von der Stromstärke i linear abhängig.

eine Art PELTIER-Effekt zustande käme. Um einen solchen naheliegenden Einwand nicht aufkommen zu lassen, wurden einige vorbereitende Versuche so ausgeführt, daß ein gleichmäßiger, isolierter Konstantendraht mit zwei länglichen (isolierten!) Verdickungen aus *Cu* versehen wurde. Der Strom verlief also ausschließlich im gleichmäßigen Konstantendraht. Es ergab sich aber auch in diesem Falle, daß der zu i proportionale Effekt vorhanden war.

Die elektrothermisch zustande kommenden Temperaturdifferenzen an beiden Seiten einer Drosselstelle (aneinander grenzende kugelige Oberflächen aus *Pt*) wurden auch in einem Falle *thermoskopisch festgestellt*.

3. Versuche mit flüssigem Quecksilber. Um den immer wieder herangezogenen Einwand der Heterogenität von vornherein auszuschalten, wurden einige Versuche mit flüssigem *Hg* angestellt. Es wurde ein Strom durch eine 0,62 mm lange Drosselstelle, die sich (in Fiber hergestellt) zwischen zwei

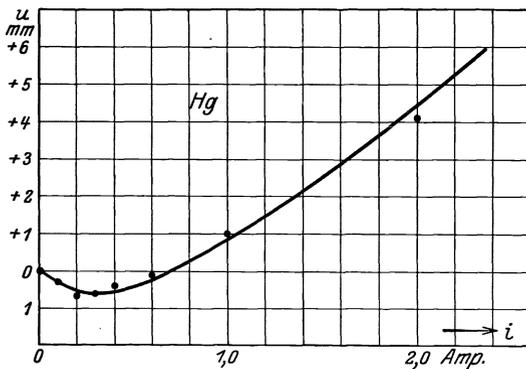


Abb. 19. Elektrothermischer Homogeneffekt eines Drosselzylinders aus *Hg*. (Bei höheren i tritt THOMSON-Effekt hervor.)

dünnen Glasröhren befand. Das sehr charakteristische Resultat ist auf Abb. 19 ersichtlich. In diesem Falle ist das Gebiet des elektrothermischen Homogeneffektes ersten Grades sehr beschränkt¹ — zu i geringer als 0,3 Amp.; es wurde vermutet, daß die bei höherem i auftretenden Verhältnisse von einem spontan einsetzenden THOMSON-Effekt

verursacht worden waren. Die ganze Erscheinung war aber für den elektrischen Wärmetransport so charakteristisch, daß es lohnte, auf die Kurvenform näher einzugehen.

4. Untersuchungen über den elektrothermischen Inversionspunkt.

Wie leicht ersichtlich, war dabei die zu befürchtende Fehlerquelle ein spontaner THOMSON-Effekt, von der JOULE-Wärme der verjüngten *Hg*-Masse verursacht. Glücklicherweise ergibt ein solcher spontaner THOMSON-Effekt Ausschläge, welche denen entgegengerichtet sind, die vom elektrothermischen Homogeneffekt ersten Grades herrühren müssen (wenn der stromgehitze Teil zwischen den Lötstellen des Thermoelements liegt).

Theoretisch unschwierige Auseinandersetzungen — für welche auf die Originalabhandlung hingewiesen werden muß² — ergaben folgendes

¹ Dies hängt zweifelsohne mit der geringen Länge der Verjüngung zusammen.

² (74), S. 47.

Resultat. Der Temperaturunterschied u zwischen den beiden Seiten einer Drosselstelle muß für ein Metall mit positivem Wärmetransport (wo die Wärme in der positiven Stromrichtung bewegt wird), als Funktion von i folgender Gleichung gehorchen:

$$u = k_1 i - k_3 i^3 - k_5 i^5 \dots \quad (6)$$

Für ein Metall mit negativem Wärmetransport gilt

$$u = -k_1 i + k_3 i^3 + k_5 i^5 + \dots, \quad (7)$$

wo k_1, k_3, k_5 im allgemeinen positive Konstanten sind.

Das *erste* Glied rechts gehört zum elektrothermischen Homogeneffekt ersten Grades, das *zweite* dazu entgegengesetzte zum spontanen THOMSON-Effekt, welcher von der Erhitzung der Drosselstelle verursacht wird; das *dritte* Glied entspricht der Tatsache, daß der Widerstand der Drosselstelle (wenigstens für Metalle) mit der Temperatur zunimmt, mit entsprechender Zunahme des THOMSON-Effektes.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß im allgemeinen u für einen bestimmten (Inversions-) Wert von i verschwindet.

Es zeigte sich, daß die Gleichungen mit den Messungen gut übereinstimmen, sowohl für *Hg*, wo der Inversionspunkt bei $i = 0,7$ Amp. beobachtet wurde, als auch für Drosselkreuze aus 1 mm

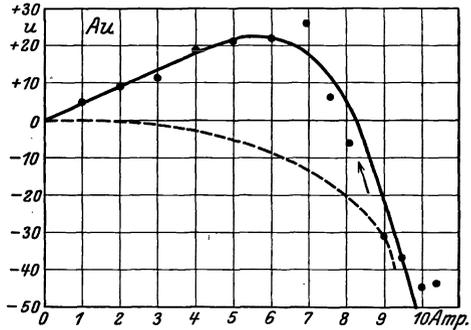


Abb. 20. Wie 19, Drosselkrenz aus *Au*.

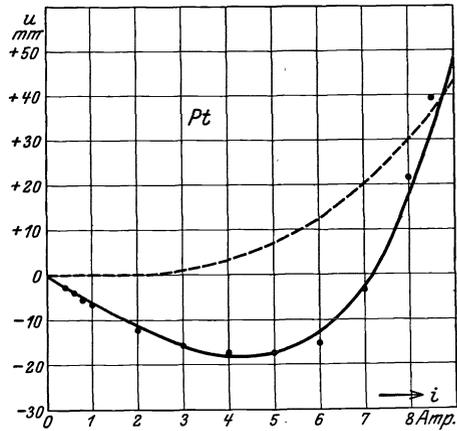


Abb. 21. Wie 19 und 20, Drosselkrenz aus *Pt*.

Au-Draht: Abb. 20 (Inversion bei 8,5 Amp.) und aus 1 mm *Pt*-Draht: Abb. 21 (Inversion bei 7,2 Amp.).

Der dabei benutzte Apparat ist aus Abb. 22 ersichtlich; die Mikrometerbewegung erlaubt, die Drosselstelle symmetrisch zwischen die Lötstellen I und II des Thermoelements einzustellen. Die Bestimmungen wurden bei einem Höchstwert von i begonnen, um eine nachherige merkliche Veränderung (Verschweißung) der Drosselstelle auszuschließen.

Die in Abb. 20 und 21 ausgezogenen Kurven sind nach (6) bzw. (7) berechnet. Die gestrichelten Kurven geben an, wie die Veränderungen

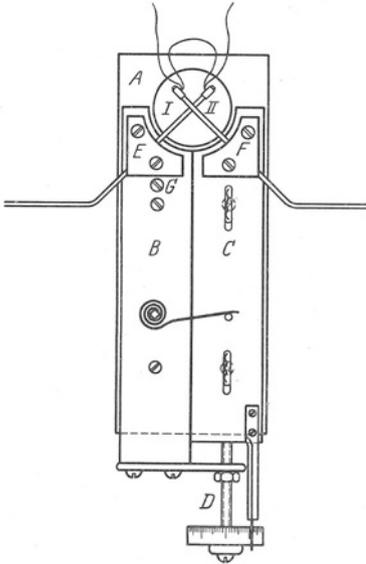


Abb. 22. Bei Abb. 20, 21 benutztes justierbares Drosselkreuz.

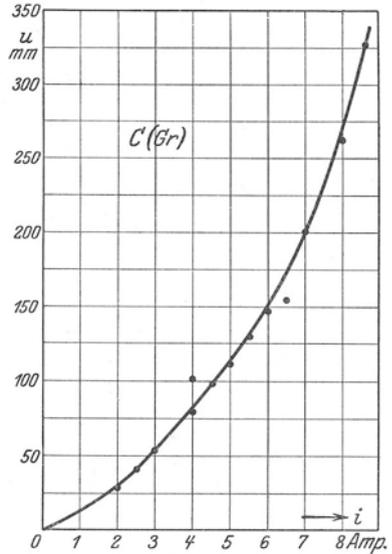


Abb. 23. Elektrothermischer Homogeneffekt in Graphit.

von u ausfallen würden, wenn der elektrothermische Homogeneffekt ersten Grades *nicht* existieren würde. Die tatsächliche Form der Kurven (Abb. 19, 20, 21) stellt eine auffallend gute Stütze seiner Existenz dar.

Schließlich muß bemerkt wer-

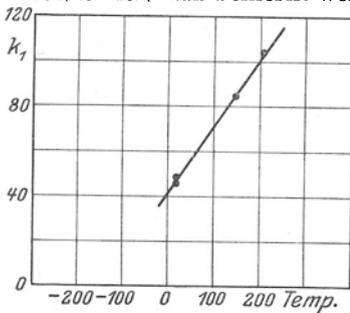


Abb. 24. Elektrothermischer Homogeneffekt in Graphit als Temperaturfunktion.

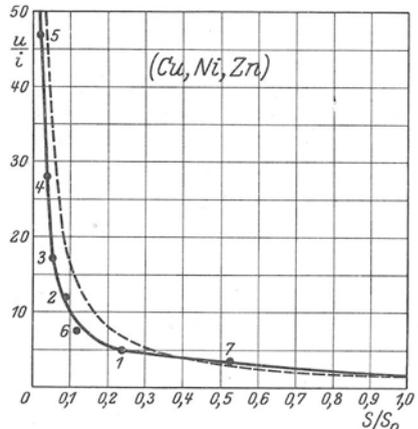


Abb. 25. Elektrothermischer Homogeneffekt, als Funktion des Durchschnittes der Verjüngung. Neusilber.

den, daß die Richtung der elektrothermischen Homogeneffekte ersten Grades mit der Theorie übereinstimmt, d. h. mit dem Vorzeichen des

thermoelektrischen Homogeneffektes, welches für *Hg* und *Pt* —, für *Au* + ist.

5. Einfluß der Temperatur. Wurde der obige Versuch mit Graphit ausgeführt — der wie *Au* und *Pt* zu diesem Zweck besonders geeignet ist — so wurde kein Anzeichen eines Inversionspunktes erhalten, was aus Abb. 23 hervorgeht. Dies wurde so gedeutet, daß für Graphit der Koeffizient k_1 des elektrothermischen Homogeneffektes

$$u = k_1 i \tag{8}$$

mit steigender Temperatur beträchtlich anwächst. Diese Auffassung wurde dadurch besonders erhärtet, daß k_1 für Graphit bei einigen verschiedenen Temperaturen gemessen wurde (Abb. 24). Wie ersichtlich, steigt k_1 sogar viel schneller als proportional zur absoluten Temperatur.

6. Proportionalität zur Stromdichte. Viel Arbeit wurde ursprünglich aufgewendet um zu erfahren, wie die elektrothermische Wirkung von dem Durchmesser d , bzw. Länge l einer zylindrisch verjüngten Drosselstelle abhängt bei konstantem Durchmesser d_0 des Drahtes. Derartige Messungen wurden für Kohlenstoffstahl, Kupfer, Neusilber, Graphit, Konstantan und Manganin ausgeführt. Als Beispiel seien die Messungen an Neusilber (Abb. 25) sowie an Graphit (Abb. 26) angeführt. Abszissen sind die Verhältnisse $\frac{S}{S_0} = \frac{d^2}{d_0^2}$, Ordinaten $k_1 = \frac{u}{i}$.

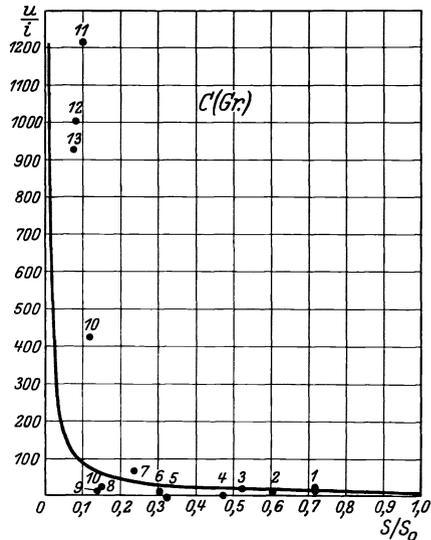


Abb. 26. Wie Abb. 25. Graphit.

Die Auslegung der Resultate bereitete anfangs erhebliche Schwierigkeiten, da zuerst als selbstverständlich angenommen wurde, daß zum Verhältnis $\frac{S}{S_0} = 1$ auch $\frac{u}{i} = 0$ gehören würde. Physikalische Bedeutung gewannen die Versuche, als ein unter (8) beschriebenes Resultat vorlag. Es muß daraus vorweggenommen werden, daß tatsächlich *sogar* zu $\frac{S}{S_0} = 1$ ein bestimmter $\frac{u}{i}$ -Wert gehört.

Die experimentellen Kurven nehmen die einfache hyperbolische Gestalt an

$$\frac{u}{i} = \frac{\alpha}{S/S_0};$$

wo α = Konstante. Die physikalische Bedeutung kommt zum Ausdruck wenn geschrieben wird

$$u = \alpha S_0 \cdot \frac{i}{S} \tag{9}$$

d. h. es erweist sich die an den Enden der Verjüngung auftretende *Temperaturdifferenz* u einfach zur *Stromdichte* i proportional.

Dies Gesetz trifft zu, wenn die zylindrische Verjüngung einen nicht gar zu geringen Diameter besitzt. In diesem Falle, d. h. bei sehr erheblichen Stromdichten, kommen gewisse Abweichungen vor.

Der erste, gewöhnlichste Fall wird bei Neusilber (Abb. 25) beobachtet: bei hoher Stromdichte wird u *geringer*, als die Proportionalität zu i erfordern würde (vgl. dicke Hyperbelkurve!). Dieser Fall entspricht den Abb. 20 bzw. 21 (der von der Erhitzung herrührende spontane THOMSON-Effekt ergibt bald eine Abnahme von u).

Der zweite Fall wird von Graphit repräsentiert (Abb. 26): bei hoher Stromdichte ist u erheblich *größer*, als es die Proportionalität zu i erfordert (vgl. die Hyperbelkurve!). Dieser Fall entspricht genau dem in Abb. 23 wiedergegebenen Verhalten des Graphits.

7. Beziehung zwischen dem elektrothermischen Homogeneffekt und dem Thomseffekt. Nach der Gleichung (9) ist $S_0\alpha$ für die verschiedenen Metalle ein charakteristischer, zum Vergleich geeigneter Koeffizient.

In der folgenden Tabelle sind angeführt die verschiedenen an der zylindrischen Drosselstelle (Länge $l=0,6$ mm) nach Beobachtungen wie auf Abb. 25 und 26 (für $\frac{S}{S_0}=0,3$ bis 1,0) gewonnenen Messungen.

Tabelle 2.

	d_0 mm	$d_0^2 \alpha$	Thomsonkoeffi- zient $\frac{\text{Mikrokal.}}{\text{Coulomb.}^\circ}$	Verhältnis- zahl
Kohlenstoffstahl, 0,75 % C	3,00	+ 7,9	(+ 2,2, für Fe)	—
Kupfer	3,00	+ 0,63	+ 0,29—+ 0,38	+ 1,7—+ 2,2
Manganin	1,76	2,5	—	—
Neusilber.	1,57	— 4,0	— 2,5	+ 1,6
Konstantan.	1,51	— 11,4	— 5,5—— 6,0	+ 1,9—+ 2,1
Graphit	2,30	— 42,0	—	—

$S_0\alpha$ ist dabei durch $d_0^2\alpha$ ersetzt.

Angeführt sind ebenfalls die THOMSON-Koeffizienten, welche nicht gar zu unsicher sind¹.

Es ist auffallend, daß die Koeffizienten $d_0^2\alpha$ des elektrothermischen Homogeneffektes sowohl bezüglich Zeichen als auch relativer Größe mit den Koeffizienten des THOMSON-Effektes übereinstimmen.

¹ Nach G. BORELIUS: Ann. Physik (4) 56, 388 (1918), sowie nach K. BAEDERER und L. GRAETZ: Handbuch der Elektrizität und Magnetismus 1. 699. Leipzig 1918. — LASKI, G.: Thermoelektrizität. In: GEIGER, H. und K. SCHEEL,: Handbuch der Physik 13, 183. Berlin 1928.

8. Einfluß der Länge l der Drosselstelle. — Extrapolation zu $l = 0$.

Als nächstes war zu erforschen, wie die Länge l des verjüngten Teiles die Temperaturdifferenz u beeinflusst, bei konstant gehaltenem Durchmesser d , bzw. d_0 . Eine beträchtliche Anzahl (> 60) zylindrisch verjüngter Probezylinder in Kohlenstoffstahl, Messing, Neusilber bzw. Zink wurden hergestellt.

Wenn $\frac{u}{i}$ gegen l abgetragen wurde, stellte es sich heraus, daß für einen gegebenen Wert von d Geraden erhalten wurden. Es wurde mit anderen Worten gefunden, daß $\frac{u}{i}$ mit l in linearer Weise zunimmt.

Sehr auffallend war nun der Umstand, daß diese bei verschiedenen Werten von d erhaltenen Geraden im allgemeinen gegen einen bestimmten Punkt der $\frac{u}{i}$ -Achse konvergieren.

Dies war allerdings nicht immer der Fall. So liegen die für Messing erhaltenen Zahlenwerte bei $d = 0,57$ mm an einer Geraden (Abb. 27, a), die bei $d = 0,87$ mm erhaltenen auf einer anderen Geraden; diese konvergieren in diesem Falle gegen einen Punkt außerhalb der Ordinatenachse.

Diese Tatsache wurde den in dem Messingdraht vorhandenen Kaltbearbeitungsspannungen zugeschrieben. Vor den definitiven Messungen wurden die Proben deshalb in sorgfältiger Weise bei 590°C ausgeglüht. Das dann erhaltene Resultat ist bei Abb. 27, b ersichtlich.

Nunmehr schneiden sich die mit $d = 0,55$, bzw. mit $d = 0,82$ erhaltenen Geraden genau an der $\frac{u}{i}$ -Achse. Die meisten Versuche waren nicht so regelmäßig wie bei dem ausgeglühten Messing — es ist der Effekt für vorhandene Inhomogenitäten offenbar sehr empfindlich — die Tendenz der verschiedenen d -Geraden war aber in jedem Falle die einander in einem von Null verschiedenen Punkte der $\frac{u}{i}$ -Achse zu schneiden.

Dies anfangs als entschieden paradox aufgefaßte Resultat besagt offenbar folgendes: eine gewisse Temperaturdifferenz u , zur ersten Dignität von i proportional, kommt auch bei $l = 0$ zustande, d. h. in einem Zylinder mit überall gleichmäßigem Durchmesser.

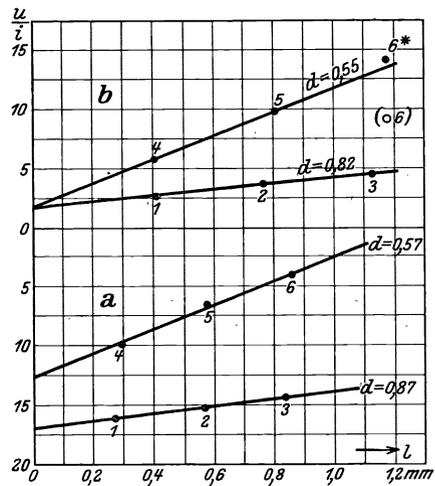


Abb. 27. Elektrothermischer Homogenitätseffekt, als Funktion der Länge der Drosselstelle.

Dies scheinbare Paradoxon würde offenbar eine Unmöglichkeit sein, wenn nicht zwischen den für die Messung von u benutzten Lötstellen noch bei $l = 0$ ein gewisser Abstand (3 mm) vorhanden wäre (wegen der angelöteten Cu -Fütterungen I und II, Abb. 16).

9. Elektrothermischer Homogeneffekt in einem Leiter gleichmäßigen Durchchnitts. Abb. 28 stellt einen langen, gleichmäßigen

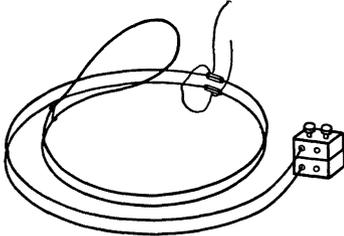


Abb. 28. Zur Festlegung des elektrothermischen Homogeneffektes in einem langen gleichmäßigen Draht.

Draht dar, durch welchen ein Gleichstrom in der einen oder anderen Richtung gesandt wird. Die zwei elektrisch sorgfältig isolierten Lötstellen eines Cu -Konstantanelementes befinden sich einander gegenüber wie aus der Abb. ersichtlich; sie sind mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden ($1 \text{ mm} = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ Volt}$). Das ganze ist gegen Luftströmungen und Wärmestrahlung sorgfältig geschützt. Als Material wurde 1 mm Konstantandraht benutzt — wo

eine erhebliche Wärmemitführung erwartet werden konnte — und zwar einmal von der Länge $L = 5 \text{ m}$, weiter von der Länge $L = 1 \text{ m}$. Die benutzte Stromstärke war $0,25$ bis $0,50 \text{ Amp}$.

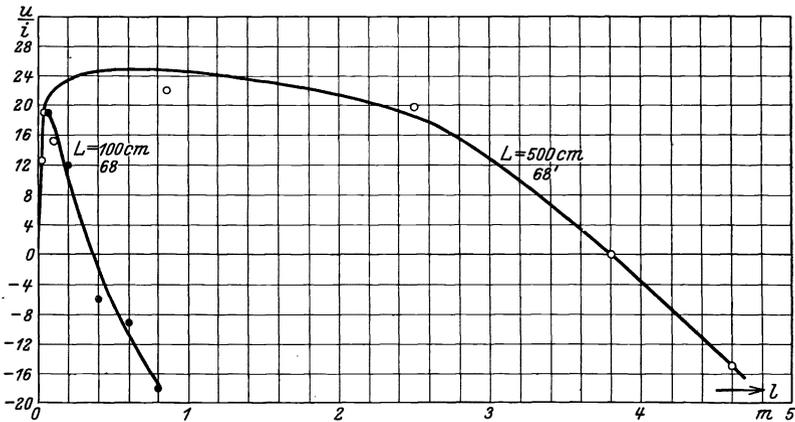


Abb. 29. Elektrothermischer Homogeneffekt (links!) in einem 5 m Konstantandraht; Peltiereffekt (rechts!).

Das bemerkenswerte Resultat ist aus Abb. 29 ersichtlich.

Fassen wir zuerst den längeren Draht ($L = 5 \text{ m}$) ins Auge. Bei größerem (längs des Drahtes gemessenen) Abstand l zwischen den Lötstellen, d. h. in der Nähe der Enden des Drahtes, tritt eine erhebliche elektrothermische Wirkung auf. Dies stellt offenbar den wohlbekanntem Peltiereffekt dar (Cu -Zuleitungen!). Wäre nun, wie man bisher angenommen hat, der Peltiereffekt die einzige elektrothermische Wirkung,

welche in einem Leiter von (ursprünglich) gleichmäßiger Temperatur auftreten kann, dann müßte $\frac{u}{i}$ mit l symbat abnehmen, um schließlich in der Mitte des Drahtes zu verschwinden.

Statt dessen ersehen wir, daß schon bei $l = 3,8$ m eine Art Inversionspunkt auftritt, wo $\frac{u}{i} = 0$. Das Zeichen von u (für $i = I$) ändert sich dann und u wächst allmählich zu einem Höchstwert (wo u von l unabhängig wird). Schließlich bei kleinem l , etwa von 50 bis 0 mm, findet sich eine *strikte Proportionalität zwischen u und l* . Dies ist als das *Gebiet des ungemischten elektrothermischen Homogeneffektes zu bezeichnen*, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht.

Derjenige u -Wert eines gegebenen Metalles, welcher z. B. in Abb. 27 durch Extrapolation für $l' = 0$ erhalten wurde — der aber einer tatsächlichen Meßlänge von 3 mm entsprach — erwies sich als nahezu übereinstimmend mit dem u -Wert, welcher im Gebiet der strikten Proportionalität $l = 3$ mm entsprach.

Von dem kürzeren Draht ($L = 1$ m), läßt sich sagen, daß die ganze Erscheinung dem vorigen gleich ist, nur ist der Längenmaßstab ein geringerer.

Experimente dieser Art wurden außer mit Konstantan, noch mit Neusilber und 0,75% Kohlenstoffstahl ausgeführt. Das Resultat war in allen Fällen bezüglich des charakteristischen Aussehens der Kurve, nahezu identisch².

10. Temperaturdifferenz proportional zur Spannungsdifferenz.

Ein Rückblick auf die soeben angeführten Versuche ergibt folgendes:

a) Zuerst wurde festgestellt, daß die thermische Wirkung u proportional zur Stromstärke i ist:

$$u = \text{const } i.$$

b) Es wurde dann gefunden, daß u zur Stromdichte proportional ist:

$$u = \text{const } \frac{i}{S}.$$

c) Schließlich wurde festgestellt, daß u ebenfalls proportional zur Länge l ist. Demgemäß gilt für den mittleren Teil eines gleichförmigen Leiters die Gleichung

$$u = \text{const } \frac{i}{S} \cdot l.$$

Andererseits ist die elektrische Spannungsdifferenz zwischen den zwei berücksichtigten Punkten ebenfalls

$$V = \text{const } i \cdot \frac{l}{S}.$$

¹ l' = Länge des verjüngten Teiles, mit dem jetzigen l nicht zu verwechseln.

² Es sei noch bemerkt, daß sich in einem zylindrisch verjüngten Draht ein geringer Unterschied zwischen den zentralen und peripherischen Teilen bemerkbar machen kann, es ist aber nicht einzusehen wie ein solcher im Falle eines unverjüngten Drahtes einwirken könnte.

Demgemäß wird das sehr einfache Resultat gewonnen

$$u = \text{const } V.$$

Der elektrothermische Homogeneffekt ergibt in einem gegebenen Metall zwischen zwei Punkten *eine Temperaturdifferenz, die zur Spannungsdifferenz proportional ist.*

VII. Die phoretische Elektronentheorie erfordert die Existenz des elektrothermischen Homogeneffektes.

Wie oben angegeben, wurden die Arbeiten des Verfassers auf dem thermoelektrischen Gebiete durch die phoretische Grundauffassung der metallischen Leitung veranlaßt (S. 31). Demgemäß ist es von Interesse zu erfahren, in wie weit die gewonnenen experimentellen Resultate aus der phoretischen Grundauffassung ableitbar sind.

Es hat sich tatsächlich herausgestellt, daß eine erstaunliche Klärung in dieser Weise gewonnen wird. Hier soll dies jedoch nur gestreift werden¹.

Wie schon hervorgehoben (S. 32), gestattet die phoretische Theorie ohne irgendwelche besondere Hilfsannahme eine quantitative Herleitung des Jouleeffektes — was durch die gaskinetische Elektronentheorie nicht möglich war². Die Grundannahme, daß die Elektronen nicht frei sind, sondern an die Atome gebunden (und nur bei den Zusammenstößen von Atom zu Atom übergehen), ergibt tatsächlich eine einfache Erklärung der JOULE-Wärme: sie stellt denjenigen Zuwachs an kinetischer Energie der Atome dar, welcher davon herrührt, daß die Elektrizitätsladung des Atomes — sei sie negativ oder positiv — im angelegten elektrischen Felde bei jeder Hin- und Herbewegung eine Akzeleration erleiden muß; die geleistete elektrische Arbeit muß demnach im Zuwachs der kinetischen Energie der Atome zum Ausdruck kommen.

Dieser Energiezuwachs der Atome muß nun, wie eben gesagt, genau derselbe, zu i^2 proportional sein, sei es, daß die Atome leichter eine positive Ladung annehmen als eine negative, oder sei ihre Tendenz die umgekehrte.

In einer anderen Hinsicht aber ist es keineswegs gleichgültig, ob die Atome des Leiters die eine oder andere Ladungsart leichter aufnehmen.

1. Wir wollen zuerst annehmen, daß die Atome eines gegebenen Metalles ausschließlich positive Ladung annehmen oder überhaupt keine Ladung, d. h., daß sie *entweder als positive Ionen, oder aber als Neutralatome auftreten.* Wir betrachten ein Atom, welches zwischen zwei Nachbaratomen hin und herschwingt, d. h. zwischen zwei Durchschnittslagen I und II oszilliert.

¹ Vgl. weiter (74), S. 108.

² Vgl. L. DECOMBE: J. de Physique (5) 4, 116 (1914).

Nun sei ein elektrisches Feld hergestellt, welches bestrebt ist, einen positiven Strom in der Richtung *I* zu *II* zu geben. Nach der phoretischen Auffassung sowie der gemachten Voraussetzung wird das Atom in der Lage *I* positive Ladung annehmen. Während des Zurückpralles muß seine Geschwindigkeit deshalb immerfort akzelerieren bis zu dem Moment, wo das Atom die Lage *II* erreicht. Die Ladung wird dann (zum Nachbaratom) abgegeben und das Atom prallt gegen *I* zurück und zwar mit konstanter Geschwindigkeit — da es nach der Hypothese nun ungeladen ist. Wiederum in die Lage *I* zurückgekehrt, nimmt das Atom von neuem eine positive Ladung auf, wird beschleunigt usw.

Es geht aus diesem Leitungsmechanismus direkt hervor, daß das Atom in der Lage *II* einen höheren Durchschnittswert der kinetischen Energie besitzen muß als in der Lage *I*. Seine kinetische Energie steigt ja immer — so lange das elektrische Feld vorhanden bleibt — während des Anpralles von *I* und *II*, nicht aber von *II* zu *I*. (Wird die Ladung als *e*, die Potentialdifferenz zwischen *I* und *II* als *V* bezeichnet, muß der durchschnittliche Energieüberschuß in der Lage *II* offenbar

$$e \cdot \frac{V}{2}$$

betragen.)

Dies aber bedeutet offenbar, daß die Temperatur in II höher sein muß als in I. Dieselbe Betrachtung ergibt — vorausgesetzt, daß keine fremden Einflüsse sich geltend machen — daß die Temperatur immerfort (linear) ansteigen muß, wenn wir in der Richtung des positiven Stromes fortschreiten.

Dieser Zuwachs der Temperatur muß offenbar in umgekehrter Richtung erfolgen, wenn die Richtung des elektrischen Feldes, also der Stromstärke *i*, umgekehrt wird. Es folgt schon aus diesem Umstand, daß dieser Temperaturzuwachs von *i* und nicht etwa von *i*² abhängig ist.

Es ist einleuchtend, daß dieser in der Stromrichtung zustandekommende Temperaturzuwachs als ein elektrothermischer Homogeneffekt ersten Grades mit negativem Vorzeichen erscheinen muß, wie ein solcher z. B. für Konstantan oder Pt gefunden wurde.

2. Wir wollen nun annehmen, daß die Atome des Metalls ausschließlich negative oder keine Ladung annehmen, d. h. daß sie entweder als negative Ionen, oder aber als Neutralatome auftreten. Es ist dann einleuchtend, daß die Temperatur ansteigen muß, wenn wir in der Richtung des negativen Stromes fortschreiten.

Dies ist ein elektrothermischer Homogeneffekt ersten Grades mit positivem Vorzeichen, wie er z. B. in Cu beobachtet wurde.

3. Nun ist der Fall ja auch denkbar, daß die Atome eines Grundstoffes ebenso leicht positive wie negative Ladungen annehmen, d. h. ebenso leicht positive wie negative Ionen bilden (oder aber überhaupt keine elektrische Ladung annehmen).

In diesem Falle wird offenbar *keine zu i proportionale thermische Wirkung merkbar*.

Wir dürfen annehmen, daß dieses Verschwinden des elektrothermischen Homogeneffektes ersten Grades für *Pb* zutrifft (wo bekanntlich der THOMSONKoeffizient nahezu verschwindet).

Die einzige vom phoretischen Standpunkt aus erforderliche Annahme ist also, daß den Atomen eines Körpers ein bevorzugter elektrischer Zustand zukommt: der elektrothermische Homogeneffekt ersten Grades ist dann eine nötige Konsequenz.

Schlußbemerkung.

Wir haben nun gesehen, daß die Schlüsse bezüglich der Existenz des elektrothermischen Homogeneffektes, der von phänomenologischem Gesichtspunkt aus als wahrscheinlich vorhanden anzunehmen war (Abschnitt V), in mehrfacher Weise experimentelle Bestätigung gefunden haben (Abt. VI); so ist er im flüssigen *Hg* und in langen gleichmäßigen Drähten gefunden worden. Schließlich wurde gezeigt, daß die phoretische Auffassung der metallischen Leitung — die den Anfangspunkt der Untersuchungen des Verfassers über den thermoelektrischen Homogeneffekt bildete — auch den elektrothermischen Homogeneffekt in einfacher Weise herzuleiten gestattet.

Es ist also wohl nicht unberechtigt zu behaupten, daß der Erscheinungskomplex der Thermoelektrizität an Umfang, aber zugleich an innerer Kohärenz gewonnen hat.

Auffallend viele Probleme erwarten allerdings noch eine nähere experimentelle Behandlung.

Es sei gestattet, an dieser Stelle als Abschluß die folgenden Worte SENECAS anzuführen:

„Unsere Vorläufer haben viel ausgezeichnete Arbeit geleistet, nichts jedoch ganz vollendet. Viele Arbeit bleibt noch auszuführen und das wird immer so bleiben.“

Literaturverzeichnis.

1. RITTER, J. W.: *Gilb. Ann.* **9**, 292 (1801).
2. SCHWEIGGER, J.: *Gehlens J. Chem. u. Physik* **9**, 316, 701 (1810).
3. SEEBECK, T. J.: *Gilb. Ann.* **73** (115), 430 (1823).
4. — *Pogg. Ann.* **6**, 1, 133, 253 (1826).
5. BECQUEREL (A. C.): *Ann. chim. physique* **23**, 135 (1823).
6. — *Ebenda* (2) **31**, 357 (1826) — *Traité expérimental de l'électricité*. Paris 1834—40, **2**, 34 (1834).
7. YELIN (J. K.): *Gilb. Ann.* **73**, 415 (1823).
8. OERSTED (H. C.): *Ebenda* **73**, 430 (1823).
9. NOBILI, L.: *Schweiggers J. Chem. u. Physik* **53**, 264 (1828).
10. STURGEON, W.: *Philosophic. Mag.* (2) **10**, 1, 116 (1831).
11. — *Ebenda* (3) **3**, 392 (1833).
12. EMMET, J. P.: *Silliman J.* **25**, 269 (1834); **26**, 311 (1834) (*DOVES Repertorium* **1**, 344).

13. MATTEUCCI, C.: *Bibliogr. Univ. Genève* 12, 211 (1837); 13, 199 (1838). — *C. r. Accad. Sci. Paris* 6, 276 (1838). — *Pogg. Ann.* 44, 629 (1838).
14. VORSELMANN DE HEER, P. O. C.: *Pogg. Ann.* 49, 119 (1840).
15. MOUSSON, J. R.: *Arch. d'électricité (Genève)* 4, 5 (1844).
16. HENRICI, F. C.: *Pogg. Ann.* 80, 167 (1850).
17. MAGNUS, H. G.: *Pogg. Ann.* 83, 469 (1851).
18. SVANBERG, A. F.: *C. r. Accad. Sci. Paris* 31, 250 (1851).
19. — *Magisterprogram, Upsala* 1851.
20. FRANZ, R.: *Pogg. Ann.* 83, 374 (1851).
21. — *Ebenda* 97, 34 (1856).
22. ADIE, R.: *Philosophic. Mag. (4)* 3, 185 (1852).
23. GAUGAIN, J. M.: *C. r. Acad. Sci.* 36, 612 (1853).
24. — *Ann. chim. Physique (3)* 65, 1 (81) (1862).
25. THOMSON, W.: *Philos. Trans. Roy. Soc.* 3, 661 (1856). — *Mathem. a. physic. Papers II*, S. 189. Cambridge 1884.
- 25 a. WILD, H.: *Pogg. Ann.* 103, 353 (1858).
26. LE ROUX, F. P.: *Ann. chim. physique (4)* 10, 201 (1867).
27. KOHLRAUSCH, F.: *Pogg. Ann.* 156, 601 (1875).
28. HOORWEG, J. L.: *Wied. Ann.* 9, 552 (1880).
29. OVERBECK, R.: *Wied. Ebenda* 22, 344 (1884).
30. BRAUN, F.: *Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl.* 1, 289. Berlin 1885.
31. PILLEUR, L. et JANNÉTAZ, E.: *J. Physik. (2)* 5, 172 (1886).
32. MASCART, E. et JOUBERT, J.: *Lecons sur l'électricité et le magnetisme.* Paris 1882—86, 1, 298; 2. éd. Paris 1896—97, 1, 316.
33. ROSING, B.: *J. Soc. phys.-chim. Russe (russ.)* 30, 151 (1898) — *Beibl.* 23, 566 (1899).
34. EGG-SIEBERG, H.: *Elektrochem. Z.* 21, 619 (1900). — HEINKE, C.: *Handbuch der Elektrotechnik* 1, I, 260. Leipzig 1902.
35. HÖRIG, H.: *Physik. Z.* 14, 446 (1913); 15, 388 (1914). — *Ann. Physik (4)* 43, 525 (1914).
36. BENEDICKS, C.: *C. r. Acad. Sci. Paris* 163, 751 (1916).
37. — *Ebenda* 165, 391 (1917).
38. — *Ebenda* 165, 426 (1917).
39. — *Ann. Physik (4)* 55, 1, 103 (1918).
40. — *Rev. Mét.* 15, 329 (1918).
41. — *C. r. Acad. Sci. Paris* 167, 296 (1918).
- 42 a. — *Meddelande Kungl. Vetenskapsakad. Nobelinst.* 5, Nr 29 (1919).
- 42 b. — *Arkiv Matematik, Astronomi och Fysik* 14, Nr 20 (1920).
43. BRIDGMAN, P. W.: *Proc. Amer. Acad.* 53, 267 (1918).
44. HAGA, H. en ZERNIKE, F.: *Versl. Akad. Wetensch. Amsterd., Wis- en natuurkd. Afd.* 27, 1189 (1919). — *Proc. Amsterdam* 21, 1262 (1919).
46. BORELIUS, G.: *Ann. Physik (4)* 60, 381 (1919).
47. TIELE, J.: *Ebenda (4)* 72, 549 (1923).
48. BENEDICKS, C.: *C. r. Acad. Sci. Paris* 169, 578 (1919).
49. — *Ann. Physik (4)* 62, 185 (1920).
50. GOUNEAU: *C. r. Acad. Sci. Paris* 170, 1567 (1920).
51. BENADE, J. M.: *Physic. Rev. (2)* 18, 199 (1921).
52. PECHINGER, L.: *Wien. Ber.* 131 (2 a), 491 (1922). — *Verh. dtsh. physik. Ges. (3)* 3, 75 (1922).
53. RUMPF, E.: *Physik. Z.* 24, 437 (1923).
54. — *Ebenda* 25, 400 (1924).

55. SHAW, A. N.: Trans. Roy. Soc. Canada **17**, Sect. 3, 195 (1923); (Sci. Abstr. 1924, Nr 1568).
56. NEUMAN, L. J.: Physical. Rev. (2) **26**, 286 (1925).
57. SHAW, A. N. and ADNEY, F. G.: Ebenda (2) **25**, 250 (1925).
58. BENEDICKS, C. und PHRAGMÉN, G.: Arkiv Matematik, Astronomi och Fysik **19 B**, Nr 4 (1925). — Physik. Z. **26**, 434 (1925).
59. MECKE, R. und LAMBERTZ, A.: Handbuch der Physik **1**, 330. Berlin 1926.
60. BURSTYN, W.: Z. techn. Physik **8**, 26 (1927).
61. BENEDICKS, C. and SEDERHOLM, P.: J. Iron a. Steel Inst. **114**, 127 (1927) (II).
62. TERADA, T., TSUTSUI, T. and TAMANO, M.: Proc. imp. Acad. Tokyo **3**, 507 (1927). (Physik. Ber. **69**, 687 [1928]).
63. — — — Sci. Paper Inst. physic. chem. Res. Tokyo **7**, 201 (1927). (Physik. Ber. **9**, 1076 [1928]).
64. — TANAKA, S. and KUSABA, S.: Proc. imp. Acad. Tokyo **3**, 200 (1927). (Physik. Ber. **9**, 2272 [1928].)
65. REINHOLD, H.: Z. anorg. Chem. **171**, 181 (1928).
66. EVE, A. S.: Physical. Rev. (2) **21**, 370 (1923).
67. McALISTER, E. D.: Ebenda (2) **26**, 286 (1925).
68. TSUTSUI, T.: Proc. Imp. Acad. Tokyo **4**, 279 (1928). (Physik. Ber. **9**, 2273 [1928].)
69. BRANDSMA, W. F.: Z. Physik **48**, 703 (1928).
70. SETH, J. B.: Indian Journ. Physics **3**, Part 3, 431 (1929).
71. BENEDICKS, C.: C. r. Acad. Sci. Paris **167**, 296 (1918).
72. — Ebenda **170**, 1382 (1920).
73. — J. Inst. Metals **24**, 7 (1920) (II).
74. — Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar, Nr 5, 1. Stockholm 1921.

Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit ABBE.

Von H. BOEGEHOLD, Jena.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Die ABBESche Darstellung der Theorie der optischen Instrumnte und ihre Fortbildung im einzelnen	69
II. Begriff und Einteilung optischer Instrumente. Optische Abbildung und optische Projektion.	78
III. Die verschiedenen Formen des Eikonals und ihre Benutzung im allgemeinen	86
IV. Die allgemeinen Gesetze der Abbildung und der optischen Projektion	98
V. Umdrehungsfolgen	118
VI. Die scharfe oder doch gleichmäßige Abbildung	130

I. Die ABBESche Darstellung der Theorie der optischen Instrumente und ihre Fortbildung im einzelnen.

Wollte man über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit ABBE nur so schreiben, daß man die seit ABBS Tode oder seit der Beendigung seiner Tätigkeit erschienenen Arbeiten nach irgendeinem Grundsatz ordnete und bespräche, so wäre bei der großen Menge eine Übersicht schwer zu erreichen, aber man würde auch vielleicht der Stellung ABBS nicht ganz gerecht werden. Wie jedes wissenschaftliche Gebiet, bedarf auch die Theorie der optischen Instrumente von Zeit zu Zeit einer Bearbeitung nach neuen Grundsätzen. Die Fortschritte der Wissenschaft in der Zwischenzeit fügen sich entweder ein oder sie bleiben gewissermaßen als getrennte Nebengebäude neben dem Hauptbau stehen, bis eine Neuaufführung ein gemeinsames Dach schafft.

Die geometrische Optik hatte am Ende des 18. Jahrhunderts durch L. EULER¹ eine zusammenfassende, dem damaligen Stande der Wissenschaft entsprechende Darstellung gefunden. Dieses Werk und seine mehr gemeinverständliche Bearbeitung durch G. S. KLÜGEL² galten der nächsten Zeit als der eigentliche Bau, an dessen innerer Ausführung weitere Arbeiter tätig waren:

Das 19. Jahrhundert brachte viele Entdeckungen: A. F. MOEBIUS, F. W. BESSEL, J. B. BIOT, C. F. GAUSS, E. ABBE behandelten die Bild-

¹ Dioptrica . . . 3 Teile. Petersburg. Akad. d. Wiss. 1769—1771. — Neuausgabe: Euleri opera omnia . . . Ser. III, 3 und 4. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1911/1912.

² Analytische Dioptrik in zwey Theilen. Leipzig: J. F. Junius 1778.

entstehung nach neuen Grundsätzen, L. J. SCHLEIERMACHER, E. ABBE bearbeiteten die Lehre von der Strahlenbegrenzung, W. R. HAMILTON, L. J. SCHLEIERMACHER, J. PETZVAL, L. SEIDEL, E. ABBE die Lehre von den optischen Fehlern. Dadurch, daß der alte FERMATSche Satz in eine neue Form gegossen wurde, die wir nach E. L. MALUS benennen, regte sich das Bestreben, allgemeine Gesetze für die optische Abbildung aufzustellen. Endlich war die Theorie häufig durch Fortschritte der Praxis genötigt, nachzuzufolgen. So war eine neue Auffassung des Gesamtgebiets notwendig geworden. ABBE hat freilich selbst nur Aufsätze über einzelne Instrumente und über Einzelfragen veröffentlicht; in seinen Vorlesungen hat er seine gesamten Anschauungen vermittelt, der Öffentlichkeit sind sie von seinen Schülern und den Angehörigen der ZEISSischen Werkstätte übergeben worden¹. Man kann wohl sagen, daß die ABBESche Grundauffassung in den jetzigen Darstellungen herrschend ist, mögen sie nun von unmittelbaren oder mittelbaren Schülern ABBES oder von Außenstehenden herrühren. Daran ändert auch die Tatsache nichts, daß häufig die Meinung verbreitet ist, die Leistungen einzelner Vorgänger, wie HAMILTON und SCHLEIERMACHER, seien nicht ausreichend berücksichtigt. So sollen in diesem Abschnitte hauptsächlich die Dinge zusammengestellt werden, die Einzelheiten der ABBESchen Auffassung ergänzen oder verbessern; in den folgenden seien einige grundsätzliche Fragen behandelt, deren Untersuchung vielleicht in eine Entwicklung hineingehört, die einmal den Rahmen der ABBESchen Darstellung sprengen kann.

Die Theorie der optischen Instrumente ruht auf drei Grundlagen, der Lehre von den optischen Bildern, der Lehre von der Strahlenbegrenzung und Strahlungsvermittlung, und der Lehre von den Fehlern optischer Bilder. Im Grunde beruht alles auf der Verfolgung einzelner Strahlen. Schon im Altertum konnte man die Richtung feststellen, in der ein Punkt in einem Spiegel gesehen wird. In späterer Zeit löste man die nämliche Aufgabe für das Sehen durch eine Linse. Man konnte dann auch für einen ausgedehnten Gegenstand die scheinbare Größe und das überblickte Gesichtsfeld angeben. Dagegen gab man die Entfernung, in der man den Gegenstand mit der Vorrichtung sieht, unvollkommen oder falsch an. Später beachtete man, daß von einem Dingpunkte nicht ein einzelner Strahl, sondern ein Bündel ausgeht, und begann dann zum

¹ Hauptsächlich in zwei Werken: 1) CZAPSKI, S.: Theorie der optischen Instrumente nach ABBE. Breslau: E. Trewendt 1893. (Handbuch der Physik von A. WINKELMANN.) 2. Aufl.: Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente nach ABBE. (Herausgeg. von O. EPPENSTEIN.) Leipzig: J. A. Barth 1904. — 3. Aufl.: (S. CZAPSKI und O. EPPENSTEIN) . . . (Herausgeg. von H. ERFLÉ und H. BOEGEHOLD.) Ebenda 1924. — Die letzte Auflage hat natürlich viele Neuerscheinungen verwertet. (Im folgenden mit Cz. angeführt.) 2) v. ROHR, M.: Die Theorie der optischen Instrumente. I. Bd.: Die Bilderzeugung in optischen Instrumenten . . . (mehr nicht erschienen; von den wissenschaftlichen Mitarbeitern der ZEISSischen Werkstatt bearbeitet). Berlin: Julius Springer 1904.

Dingpunkte die Stelle des Augenraums in Beziehung zu setzen, wo das Strahlenbündel einen möglichst engen Querschnitt hat; insbesondere wo, in der Sprache der modernen Mathematik, benachbarte Strahlen einander schneiden. Die Lehre von diesen Punkten, den Bildpunkten, gewann im 17. und 18. Jahrhundert beständig an Bedeutung; hauptsächlich aus zwei Gründen, einer Beschränkung und einer Erweiterung der optischen Instrumente. Einer Beschränkung: Mehr und mehr traten die Vorrichtungen hervor, die symmetrisch zu einer Achse angeordnet sind (Umdrehungsfolgen); bei ihnen kann wenigstens für jeden Achsenpunkt ein einzelner Bildpunkt angegeben werden. In den ersten Jahrzehnten nach der Entdeckung des Brechungsgesetzes fand man die Formeln, die Ding- und Bildort miteinander verbinden. Einer Erweiterung: Wenn auch im 17. und 18. Jahrhundert die Vorrichtungen, bei denen das Auge unmittelbar mitwirkt (Fernrohr, Mikroskop), bei weitem die größere Bedeutung hatten, so mußte man sich doch gelegentlich mit den Fällen beschäftigen, wo das Bild an seinem Orte aufgefangen wird oder sonst in Erscheinung tritt (dunkle Kammer, Zauberalaterne), wo daher die Bestimmung des Bildortes eine unbedingte Notwendigkeit ist¹. Noch wichtiger aber war wohl, daß man neben den künstlichen optischen Instrumenten das Auge behandeln lernte, wo das beim deutlichen Sehen auf der Netzhaut entstehende Bild die Hautsache zu sein schien. Die Lehre vom Orte, der Größe und der Helligkeit des optischen Bildes, die nach EULERS Zusammenfassung noch vielfach weitergefördert war, fand 1841 durch C. F. GAUSS einen gewissen Abschluß.

Die Abbildung in der Achse wird bestimmt durch die Lage der Brennpunkte \mathfrak{F} , F' und die beiden Brennweiten f , f' , deren Verhältnis durch die Brechzahlen in Ding- und Bildraum gegeben ist ($f' : f = (-1)^m + 1 \cdot n' : n$, wo m die Zahl der Spiegelungen ist). Sind x , x' die Entfernung des Ding- und des Bildpunktes von den entsprechenden Brennpunkten, so besteht die NEWTONSche Formel:

$$xx' = ff'. \quad (1)$$

Sind u , u' die ding- und bildseitige (halbe) Öffnung eines dünnen Bündels, so ist die Winkelvergrößerung

$$\gamma = \frac{tg u'}{tg u} = \frac{x}{f'} = \frac{f}{x'}. \quad (2)$$

Für den Fall eines unendlich fernen Gegenstandes oder Bildes tritt an die Stelle der Winkelöffnung $2u$ die lineare Öffnung $2h$, $2h'$, und man kommt zu der GAUSSSchen Definition der Brennweiten:

$$f = \frac{h'}{tg u}, \quad (2a) \quad f' = \frac{h}{tg u'}. \quad (2b)$$

¹ Der Unterschied deckt sich größtenteils, aber doch nicht völlig mit der alten Einteilung in Instrumente zu subjektivem und zu objektivem Gebrauch, genauer mit der Unterscheidung der unterbrochenen Abbildung von der ununterbrochenen (v. ROHR, M.: Die optischen Instrumente, 3. Aufl., B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1918, S. 34).

Endlich kann man bei Beschränkung auf den „fadenförmigen Raum um die Achse“ — dünne Bündel, geringe Achsenabstände — annehmen, daß ein achsensenkrechtcs Linienstückchen oder Flächenstückchen auf ein ebensolches Punkt für Punkt abgebildet werde; dabei gilt für das Verhältnis der Achsenabstände (die Lateralvergrößerung oder einfacher die Vergrößerung):

$$\beta = \frac{y'}{y} = -\frac{f}{x} = -\frac{x'}{f}. \quad (3)$$

Man hat sich gewöhnt, die Beziehungen (1) bis (3) für eine erste Annäherung so zu benutzen, als wären sie für den ganzen Raum gültig. Dann kann man zu jedem Dingpunkte den Bildpunkt durch Rechnung oder Zeichnung finden. Um die Brennweiten und die Lagen der Brennpunkte zu finden, muß man die Formeln haben, die sie aus den Bestimmungsstücken, den Brechzahlen, den Abständen der brechenden und spiegelnden Flächen, endlich deren Krümmungshalbmessern in der Achse ableiten lassen. Es ist auf dieser Stufe gleich, ob die Flächen Kugelflächen oder andere Umdrehungsflächen sind. Längst bekannt, werden die Gleichungen doch immer noch gelegentlich in eine andere Form gegossen.

Die GAUSSISCHE Abbildung ist von ABBE in einer besonderen Form dargestellt worden: Wenn überhaupt der Dingraum Punkt für Punkt abgebildet sein soll, so muß die Abbildung aus rein mathematischen Gründen besondere Eigenschaften haben (muß kollinear, projektivisch sein); setzt man außerdem Achsensymmetrie voraus, so kann man selbst ohne Anwendung des Brechungsgesetzes die Formeln (1) bis (3) ableiten.

Die Ableitung der Gesetze der GAUSSISCHEN Abbildung ist in jedem Lehrbuch ein wichtiger und wohl unentbehrlicher Teil. Wirklich Neues kann auf diesem Gebiete kaum mehr gefunden werden. Die Darstellungen kann man in solche einteilen, bei denen nach ABBE von dem mathematischen Grundsatz der Kollineation ausgegangen wird, und in solche, wo die Ableitung von vornherein physikalisch, aus dem Brechungsgesetz erfolgt. Von den mathematischen Ableitungen sind hier die erwähnenswert, bei denen statt des analytischen Verfahrens das synthetische angewandt ist¹.

Von den anderen Arten der Darstellung sei die in England und Amerika übliche erwähnt, die nicht von der SNELLSCHEN Form des Brechungsgesetzes, sondern von der Fortpflanzung der Wellenfläche ausgeht². Eine besondere Art, die Formeln in manchen Fällen bequemer zu schreiben,

¹ BÖGER, R.: Die optische Verwandtschaft in projektiver Darstellung. Hamburg: M. Baumann 1907. — Optische Geometrie. Z. mathem. u. naturwiss. Unterr. 51, 110—118, 148—164 (1920). — SOUTHALL, J. P. C.: The principles and methods of geometrical optics. New York: Macmillan Comp. 1910. — Mirrors, prisms and lenses. Ebenda, 1. Aufl. 1918; 2. Aufl. 1923. — BOEGEHOLD, H.: Cz. S. 65—71. (Mit Cz. ist überall die 3. Aufl. des CZAPSKISCHEN Lehrbuchs gemeint.) — Geometrische Optik. Berlin: Gebr. Bornträger 1927. 375, S. 108 +. (Sammlung Bornträger, 11.)

² Als Beispiel sei auch hier die Ableitung von J. P. C. SOUTHALL angeführt: Mirrors, prisms and lenses 266, vgl. meine Wiedergabe: Geom. Opt., S. 169.

ist die GULLSTRANDSche Dioptrienrechnung¹, die namentlich von den Brillentheoretikern angewandt wird (s. u.). Auf die verzerrte, sogenannte anamorphotische Abbildung sei nur im Vorübergehen hingewiesen.

Die Einseitigkeit der Darstellung, die in der bloßen Ableitung der optischen Bilder liegt, wo gar keine Rücksicht darauf genommen wird, welche Strahlen nun tatsächlich wirken, ist natürlich zu allen Zeiten bekannt gewesen; die Fragen der Helligkeit, des Gesichtsfelds; die Lehre von den optischen Fehlern mußten immer wieder besprochen werden; auch finden sich, namentlich in Büchern von L. EULER und L. J. SCHLEIERMACHER² Gesamtdarstellungen der hierher gehörigen Aufgaben. Sie hätten, wenn auch nur zum Teil gelungen, doch die Erkenntnis fördern können, wenn man sie nur mehr beachtet hätte. Das Begriffsgebäude der Strahlenbegrenzung und der Strahlungsvermittlung ist im wesentlichen durch E. ABBE³ und seine Nachfolger, namentlich M. v. ROHR, ausgebaut worden.

An die wichtigsten Begriffe: Öffnungsblende, Eintritts- und Austrittspupille, Gesichtsfeldblende, Eintritts- und Austrittsluke, Hauptstrahl, und an die Bestimmung der Öffnung der Strahlenbündel sowie die des wahren und scheinbaren Gesichtsfeldes sei nur kurz erinnert. Dagegen sei auf die Änderung verwiesen, die alle Darstellungen im ersten Jahrzehnt des neuen Jahrhunderts durch eine Anregung von außen erhalten mußten. Bei den Vorrichtungen zu subjektivem Gebrauch war man gewohnt, zu den Öffnungen des Instruments die Augenpupille hinzuzufügen und nun anzunehmen, daß sie entweder als Austrittspupille oder als Austrittsluke wirke, wenn nicht etwa eine frühere Öffnung diese Rolle übernehme⁴.

Der Hinweis auf die Bedeutung der Augendrehung und des Augendrehpunktes, den die Theoretiker der Optik von den Augenärzten F. OSTWALT, M. TSCHERNING und A. GULLSTRAND erhielten⁵, veranlaßte eine völlige Umarbeitung und die scharfe Unterscheidung der beiden Fälle: Wenn die Austrittspupille des Instruments zugänglich ist, wirkt sie wie ein Schlüsselloch, das Auge wird in die Nähe gebracht, und die verschiedenen Teile des Bildes werden nacheinander durch kleine Augen- und Kopfbewegungen beobachtet. Im anderen Falle erfolgt die Strahlenbegrenzung durch das Auge, die Pupille bestimmt im allgemeinen die

¹ GULLSTRAND, A.: Über die Bedeutung der Dioptrie. Graefes Arch. 49, 46—70 (1899). — Zusätze zur 3. Aufl. von HELMHOLTZ, H.: Handbuch der physiologischen Optik I. Hamburg und Leipzig: L. Voss 1909.

² EULER, L.: Dioptrica, siehe S. 69. — SCHLEIERMACHER, L. J.: Analytische Optik. Darmstadt: G. Jonghaus 1842.

³ Über die Bestimmung der Lichtstärke optischer Instrumente (1871). Ges. Abh. I, 14—44. Jena: Gustav Fischer 1904.

⁴ Vgl. z. B. CZAPSKI, S.: Das Gesichtsfeld des GALILEI'schen Fernrohres. Z. Instrumentenkd. 7, 409—411 (1887); 8, 102 (1888).

⁵ Vgl. die geschichtliche Darstellung bei v. ROHR, M.: Die Brille als optisches Instrument, 3. Aufl., § 74 (siehe S. 77, Anm. 1).

Helligkeit, während als Kreuzpunkt der Hauptstrahlen der Augendrehpunkt anzusehen ist; das Gesichtsfeld wird in der Regel durch die äußere Vorrichtung bestimmt¹. Während die Theorie des GALILEISCHEN Fernrohrs hierdurch eine Neubearbeitung erfuhr, konnte die Lehre von den Sehhilfen (Brillen usf.) erst jetzt ausgebildet werden. Das erste praktische Ergebnis war die Herstellung des Verantens.

Schon früher hatte M. v. ROHR die Bedeutung der Einstellebene und Mattscheibenebene, besonders für die Darstellung von Gegenständen nicht ebener Gestalt, festgestellt². Hierüber wird noch zu sprechen sein.

Mit der Strahlenbegrenzung hängt die Perspektive bei optischen Instrumenten zusammen. Die verschiedenen Begriffe der Vergrößerung, die ja schon seit zwei Jahrhunderten im Gebrauch waren, sind im letzten Jahrzehnt an der Hand der neuen Erkenntnisse behandelt worden³.

Verwickeltere Fragen der Perspektive hat M. v. ROHR⁴ behandelt. Von demselben Verfasser rührt eine Gesamtdarstellung des fraglichen Gebietes her⁵. Endlich sei auf seine große Arbeit über binokulare Instrumente hingewiesen⁶. Hier waren H. WENHAM 1853 und E. ABBE seit 1880 vorausgegangen, hatten sich aber auf den Bildraum beschränkt. Die neueste Entwicklung dieser Vorrichtungen gehört mehr dem praktischen Gebiete an.

Was die Fehler der optischen Instrumente anlangt, so ist die Lehre von den reinen Farbenfehlern im wesentlichen seit dem 18. Jahrhundert fertig, der Fortschritt ist hier Sache der Praxis, und zwar besonders der Glashütten. FRAUNHOFERS Vorversuche, die auf ABBES Veranlassung erzielten Fortschritte von O. SCHOTT und seinen Mitarbeitern sind bekannt. Jedoch ist auf die grundsätzliche Untersuchung hinzuweisen, die A. KÖNIG 1904 der Möglichkeit gewidmet hat, mehr als zwei Farben zu vereinigen⁷.

Der Farbenunterschied der sphärischen Abweichung wurde vor ABBE

¹ Vgl. v. ROHR, M.: Die optische nInstrumente, 3. Aufl. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1918. (Aus Natur u. Geisteswelt. 88, 24/25) oder Cz. 386/387. Auf SCHLEIERMACHERS frühere Entdeckung habe ich gelegentlich hingewiesen.

² Zur Geschichte und Theorie des photographischen Teleobjectivs. Weimar: K. Schiewer 1897.

³ ERFLE, H.: Lupenvergrößerung, Fernrohrvergrößerung und Vergrößerung. Dtsch. opt. Wschr. 7, 345—349 (1921). Vgl. die Bearbeitung durch O. EPPENSTEIN, Cz. 159—162.

⁴ Die beim beidäugigen Sehen durch optische Instrumente möglichen Formen der Raumschauung. Münch. Sitzgsber. 36, 487—506 (1906). Ferner bei Cz. 384—411.

⁵ Die Strahlenbegrenzung. Zztg Opt. u. Mech. 41 (1920), auch in der Sammlung optischer Aufsätze, herausgeg. von H. HARTING, Heft 3.

⁶ Berlin: J. Springer, 1. Aufl. 1907; 2. Aufl. 1920.

⁷ Bei v. ROHR, M.: Die Theorie der optischen Instrumente, S. 358—363. Siehe auch Cz. 295—300.

von A. C. CLAIRAUT, J. D'ALEMBERT, S. STAMPFER, C. F. GAUSS behandelt. ABBE hat ihn bekanntlich beim Mikroskopobjektiv erfolgreich bekämpft. A. KERBER schrieb 1890 darüber. Weitere Untersuchungen dieses Fehlers sind mir nicht bekannt. Die Frage des Farbenunterschiedes der Vergrößerung ist geklärt, neuere Fortschritte liegen auf praktischem Gebiet; doch kann bemerkt werden, daß F. STAEBLE¹ und M. BEREK² auf die Ähnlichkeit der Formeln hinwiesen, die für die Hebung dieses Fehlers und für die Hebung der Koma gelten.

Die von der Öffnung der Linsen abhängigen Fehler, die man wegen der Kugelgestalt der meisten Linsenflächen als sphärische Abweichungen im weiteren Sinne bezeichnet, werden bekanntlich nach einem doppelten Verfahren untersucht. Das gewissermaßen urwüchsigeres Mittel ist, eine genügende Anzahl Strahlen rechnerisch (allenfalls auch zeichnerisch) durch eine Reihe von Flächen zu verfolgen. Es ist nur dann anwendbar, wenn eine bereits wirklich oder doch auf dem Papier fertige Linsenfolge untersucht werden soll. Für den wichtigsten Fall, die Durchrechnung von Strahlen, die von einem Achsenpunkte einer ausgerichteten Folge von Kugelflächen ausgehen, sind die Formeln, wie wir sie im wesentlichen heute noch anwenden, mindestens seit G. S. KLÜGEL (1810) im Gebrauch. Die Verallgemeinerung auf andere Flächen, achsensymmetrische (sogenannte asphärische Flächen), doppelt-symmetrische und allgemeine, ist in den beiden Sammelwerken (S. 70) ausführlich behandelt, und die Übersicht über hierher gehörende Arbeiten ist bei Cz. bis 1924 fortgeführt; ebenso sind die Formeln für Astigmatismus und Koma dort angegeben. Eine Wiederholung dürfte sich hier erübrigen.

Besonders häufig ist der in der Praxis nicht allzu oft vorkommende Fall eines windschief durch eine Kugelfläche gehenden Strahles behandelt worden. Die bis etwa 1904 veröffentlichten Formeln sind von A. KÖNIG und M. v. ROHR zusammengestellt worden. Seitdem hat A. KERBER noch wiederholt in der Richtung gearbeitet³. Neue Versuche dieser Art hat M. HERZBERGER⁴ gemacht.

Wäre die GAUSSISCHE Theorie nicht nur annähernd, sondern genau richtig, so würde für eine Umdrehungsfolge eine achsensenkrechte Ebene

¹ Isoplanatische Korrektur und Proportionalitätsbedingung. Münch. Sitzgsber. 1919, 163—196 (auf S. 189—191).

² Studie zur Anwendung der Isoplanasiebedingung. Zztg Opt. u. Mech. 47, 37—42 (1926).

³ Vgl. außer Cz. auch meinen Gedächtnisartikel. Z. Instrumentenkde. 40, 199—201 (1920).

⁴ Die Anwendung der Vektoralgebra auf die geometrische Optik. Zztg Opt. u. Mech. 45, 193—194 (1924). 3+. — Über die Durchrechnung windschiefer Strahlen durch ein System zentrierter Linsen. Ebenda 46, 100—105 (1925). 6+. — Über die Durchrechnung von Strahlen durch optische Systeme. Z. Physik 43, 750—768 (1927). 8+. — In diesen Arbeiten finden sich auch noch andere Durchrechnungsformeln.

in einer anderen, der Bildebene, scharf und ähnlich wiedergegeben werden. Tatsächlich aber treffen im allgemeinen Strahlen, die von einem beliebigen Dingpunkte ausgehen, die GAUSSISCHE Bildebene mehr oder weniger vom GAUSSISCHEN Bildpunkte entfernt, so daß die Schärfe und Treue der Abbildung leidet. Die Abweichungen sind von der Öffnung und vom Gesichtsfeld abhängig und lassen sich — beide als klein angesehen — nach Potenzen beider entwickeln. Dies ist das zweite Verfahren, die Fehler zu behandeln. Seit L. SEIDEL kennen wir die fünf Fehler, die die niedrigste, dritte Ordnung in Öffnung und Gesichtsfeld enthalten. Seine Ableitung, die im ganzen auf der Durchrechnung aufbaut, ist von A. KERBER zu weiteren Forschungen benutzt worden. ABBE setzte ihr ein anderes Verfahren an die Seite, das auf der Unveränderlichkeit gewisser Ausdrücke bei der Brechung beruht. Diese Untersuchungen sind nach den verschiedensten Richtungen fortgeführt worden. Einen Überblick über die wichtigsten, hierher gehörenden Untersuchungen bis 1924 habe ich im CZAPSKISCHEN Lehrbuche gegeben. Hier werde ich in späteren Abschnitten teils seitdem erschienene Arbeiten berücksichtigen, teils einige Grundfragen erörtern, beispielsweise die Abweichungen höherer Ordnung.

Hier sind wir bereits beim Übergang zu einem anderen Gebiete: Der Feststellung allgemeiner Gesetze: Ich habe auch hier über die Geschichte im CZAPSKISCHEN Lehrbuch ausführlich berichtet und erwähne deshalb nur das zum Verständnis späterer Stellen nötige: Um die Jahrhundertwende wurde von H. BRUNS und F. KLEIN der allgemeine Beweis für die Unmöglichkeit geliefert, ein dreifach ausgedehntes Gebilde im Sinne der GAUSSISCHEN Lehre projektiv abzubilden. Im Verein mit älteren Sätzen von MAXWELL folgte die Tatsache, daß auch zwei verschiedene Flächen im allgemeinen nicht durch dieselbe Folge scharf abzubilden sind. H. BRUNS zeigte andererseits, daß für die scharfe Abbildung einer Fläche ein Eikonale oder vielmehr unendlich viele erhalten werden, diese also mit dem Satze von MALUS nicht unvereinbar ist. Es ist aber die Frage noch nicht entschieden, ob jedes Eikonale durch eine Folge optischer Flächen herstellbar ist, oder ob Beschränkungen bestehen. Das Eikonale selbst, eine Verallgemeinerung von Hilfsmitteln, die auf W. R. HAMILTON zurückgehen, ist im neuen Jahrhundert viel benutzt worden.

Einen der wichtigsten Sätze fand E. ABBE 1873, die Sinusbedingung für die scharfe Abbildung eines achsensenkrechten Linien- oder Flächenstückchens. Dieser Satz ist beständig Gegenstand von Verallgemeinerungen gewesen, in doppelter Weise, indem man ihn einmal auf nicht achsensymmetrische Folgen ausgedehnt und andererseits Gesetze dafür gesucht hat, daß ein unendlich kleines oder selbst endliches Linien- oder Flächenstück, zwar nicht scharf, aber doch gleichmäßig abgebildet wird.

Auf den Gesetzen der optischen Bilder, der Strahlenbegrenzung und der optischen Fehler baut sich die Theorie der einzelnen Instrumente auf,

wie sie in den Lehrbüchern ausführlich behandelt ist. Im neuen Jahrhundert hat vor allem die Anregung A. GULLSTRANDS dahingeführt, daß auch die Sehhilfen, besonders die verschiedenen Arten von Brillen, die bisher stark vernachlässigt waren, eine ausführliche theoretische Behandlung erfahren haben, die viele praktische Fortschritte herbeigeführt hat und durch die Praxis immer wieder neu befruchtet worden ist. Hier war nur die Erkenntnis der Bedeutung des Augendrehpunktes imstande, die Hebung des Astigmatismus schiefer Bündel zu ermöglichen. Im Zusammenhang damit gelang die richtige Wertung der Bildfeldfehler, bei einer vollkommenen Brille wäre die Bildfeldwölbung nicht gehoben, sondern hätte sich einer bestimmten Kugel, der Schärfe­kugel, anzupassen. Da Astigmatismus schiefer Bündel und Bildfeldfehler nicht gleichzeitig zu heben sind, entstand die Frage, was das Wichtigere sei. Die Aufgabe, auch bei den stärksten Brillen (Starbrillen) den Astigmatismus schiefer Bündel zu heben, führte auf GULLSTRANDS Anregung zur häufigen Benutzung asphärischer Flächen und regte zur Ausbildung ihrer Theorie an. Ebenso hat die Notwendigkeit, für astigmatische Augen den Fehler nicht nur in der Achse, sondern auch außerhalb zu heben, die Untersuchung zweifach symmetrischer Folgen gefördert. Es seien hier nur die erfolgreichsten Bearbeiter der Brillenfrage zusammengestellt¹.

In einigen Fällen sind durch Bedürfnisse der Praxis neue Instrumente in Gebrauch gekommen oder alte erheblich verbessert worden. Die Theorie mußte in solchen Fällen Schritt halten oder doch bald nachfolgen. Es sei hier auf die Entwicklung der medizinischen Höhlen- und Röhrengucker, insbesondere des Kystoskops, hingewiesen².

Daß die geometrische Optik nicht immer genügt, war bekannt, schon 1835 hat F. M. SCHWERD für das Fernrohr die Beugung berücksichtigt. K. STREHL hat ein Menschenalter hindurch darauf hingewiesen, daß die Beschränkung auf die geometrische Optik häufig zu irrtümlichen Schlüs-

¹ TSCHERNING, M.: Verres de lunettes orthoscopiques. Arch. Opt. 1, 401 bis 414 (1907/1908). — v. ROHR, M.: Die Brille als optisches Instrument, 1. Aufl. Leipzig: Wilhelm Engelmann 1911; 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1921. — Das Auge und die Brille. (Aus Natur u. Geisteswelt 372.) Leipzig und Berlin, 2. Aufl. 1918. — WEISS, E.: Analytische Darstellung des Brillenproblems für sphärische Einzellinsen. Zztg. Opt. u. Mech. 41 (1920), auch in der Sammlung optischer Aufsätze, herausgeg. von H. HARTING, Heft 5.

Viele Einzelfragen sind von englischen Schriftstellern behandelt worden, längere Reihen von Veröffentlichungen durch A. WHITWELL und W. SWAINE hat die Zeitschrift „Optician“ in den letzten Jahren gebracht. Zusammenfassende Darstellungen findet man in den neuen Lehrbüchern, so bei Cz. (M. v. ROHR); im Handbuch der Physik von GEIGER und SCHEEL. XVIII. Bd. (M. v. ROHR); bei H. BOEGEHOLD (siehe S. 72, Anm. 1).

² Die Fortschritte und auch verschiedene ausführliche Darstellungen verdankt man O. RINGLEB und M. v. ROHR. Ganz knappe Darstellungen habe ich gegeben: Cz. 506—509 (mit Quellenangaben) und Geometrische Optik (S. 72, Anm. 1) 319/320.

sen führt, er hat Helligkeitsverteilungen sowohl für scharfe Abbildung, als auch für das Bestehen der verschiedenen Abweichungen berechnet und uns viele Aufklärungen über die Bedeutung der verschiedenen optischen Fehler gegeben. Einen ganz unabhängigen Nachfolger hat er in A. E. CONRADY gefunden¹.

Für die Abbildung nicht-selbstleuchtender Gegenstände hat E. ABBE bekanntlich eine besondere Bedeutung der Wellennatur des Lichts festzustellen gesucht und auf die Bildentstehung beim Mikroskop angewandt. Seine Auffassung ist in alle Lehrbücher übergegangen; neuerdings hat ein Teil der Forscher ihre Bedeutung freilich mehr oder weniger einschränken wollen. 1927 habe ich selbst kurz über die hierher gehörenden Veröffentlichungen berichtet². Zu einem genaueren Eingehen auf die Untersuchungen dürfte auch hier nicht der geeignete Ort sein, da sie nicht nur theoretischer, sondern auch experimenteller Art sind, ferner eine volle Klärung noch nicht erfolgt ist, die Meinungen vielmehr einander scharf gegenüberstehen³.

Weniger die Theorie der optischen Instrumente als ihre Anwendung zu Meßzwecken wird durch gewisse physiologische Untersuchungen, namentlich zur Kontrastlehre berührt. Es mag also auch hier die Erinnerung genügen (vgl. Cz. 318/319).

II. Begriff und Einteilung optischer Instrumente. Optische Abbildung und optische Projektion.

Die im ersten Teile dieses Abschnitts zu besprechenden Fragen sind besonders für Darstellungs- und Lehrzwecke von Bedeutung. S. CZAPSKI⁴ hat erklärt, „optische Instrumente seien Instrumente, die Bilder von äußeren Gegenständen entwerfen“. — Damit sind Refraktrometer, Spektrometer, überhaupt alle Vorrichtungen ausgeschlossen, mit denen die Lichtstrahlung selbst untersucht wird. Diese Einschränkung des Be-

¹ Über die hierher gehörenden Arbeiten ist von mir bei Cz. S. 308—319 berichtet worden, ferner von F. JENTZSCH, Handbuch der Physik 18, 272 bis 285. K. STREHL hat seine Anschauungen neuerdings im Zusammenhang dargestellt: Ztzg Opt. u. Mech. 47/48 (1926/1927).

² Im XVIII. Band des Handbuches der Physik, S. 511—515, vgl. auch F. JENTZSCH, Ebenda S. 268—272.

³ Von neuen Abhandlungen (seit 1927) sei erwähnt: SIEDENTOPF, H.: Über die optische Abbildung von Nicht-Selbstleuchtern. Z. Physik 50, 297 bis 309, 15 Abb., Taf. I (1928). — BOAS, H.: Über die optische Abbildung von Nichtselbstleuchtern. Bemerkungen zur Arbeit von Herrn SIEDENTOPF. Ebenda 52, 287—298. — BEREK, M.: Über die wirkliche Abbildung von Nichtselbstleuchtern und ihre Grenzen. Ebenda 53, 483—493. — LAKEMAN, C. und GROOSMULLER, TH.: Über mikroskopische Abbildungserscheinungen. Ebenda 53, 574—580.

⁴ Theorie der optischen Instrumente (1893). Vorwort. (In der zweiten und dritten Auflage wieder abgedruckt.)

griffs ist wohl allgemein anerkannt. — Ich selbst habe 1924¹ eine ähnliche Erklärung gegeben. Gegenwärtig würde ich es für richtiger halten, den Zweck, nicht das Mittel für maßgebend zu erklären. 1927 habe ich, wie folgt, zusammengefaßt²: „Alle diese Vorrichtungen sollen unserem Sehwerkzeug äußere Gegenstände in veränderter Gestalt, Größe, zu anderer Zeit, an anderen Orten zeigen.“ Wollte man verlangen, daß die Wiedergabe des Gegenstandes als „Bild“ bezeichnet werden kann, so müßte man nicht nur Vorrichtungen, wie etwa die Lochkammer ausschließen, man käme auch in den Fällen in Schwierigkeiten, wo nur ein Teil des Gesichtsfeldes wirklich abgebildet wird (vgl. die Beispiele auf den folgenden Seiten). Es wäre auch wohl nicht folgerichtig, ein Mindestmaß der technischen Mittel zu verlangen, etwa Vorrichtungen auszuschließen, die nur ebene Flächen benutzen: Ich möchte einen ebenen Spiegel ruhig als optisches Instrument, und zwar, wie sich aus dem folgenden ergibt, als das einfachste Beispiel eines wiederholenden Instruments bezeichnen.

M. v. ROHR hat an mehreren Stellen³ einen Überblick über das fragliche Gebiet gegeben. Seit 1913 hat er die früher übliche Haupteinteilung durch eine andere ersetzt. Meine Auffassungen sind durch M. v. ROHR stark beeinflußt und stimmen im wesentlichen mit den seinigen überein. Auch von mir liegen schon zwei Veröffentlichungen vor⁴, eine dritte wird in nicht ferner Zeit erscheinen⁵. Ich beschränke mich daher auf eine kurze Zusammenfassung.

Zweckmäßig wird die Klasse von Vorrichtungen abgedeutert, die einem fehsichtigen — von der Regel abweichenden — Auge möglichst die Leistung eines rechtsichtigen geben sollen, die Sehhilfen (Brillen). Der Sprachgebrauch ist nicht fest, ob man sie als optische Instrumente bezeichnen soll, die Frage ist sogar Gegenstand eines Rechtsstreits gewesen, eine englische Spruchbehörde hat sie 1927 verneint⁶.

Die eigentlichen optischen Instrumente teilt M. v. ROHR in verdeutlichende und wiederholende. Die verdeutlichenden geben ein merklich größeres Netzhautbild als das freie Auge und lassen daher Einzelheiten erkennen, die dieses nicht unterscheiden kann. Die Grenze setzt M. v. ROHR, einer gewissen Willkür bewußt, bei einer zweifachen Vergrößerung. Die wiederholenden Instrumente dienen dazu, den Gegenstand zu Zeiten oder an Orten, oder in Bewegungszuständen zu

¹ Cz., S. 14.

² Geometrische Optik (S. 72, Anm. 1) 114/115.

³ Die optischen Instrumente. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner. (Aus Natur und Geisteswelt 88, 1. Aufl. 1906, S. 28/29; 2. Aufl. 1911, S. 30/31; 3. Aufl. 1918, S. 33—35.) — Richtlinien in der Entwicklung, Erkenntnis und Wertung der optischen Instrumente. Naturwiss. 1, 417—421, 445—450 (1913).

⁴ Cz., S. 14—16. Geometrische Optik, S. 112—116.

⁵ In der zweiten Auflage des Handwörterbuchs der Physik.

⁶ Siehe Z. ophthalm. Opt. 16, 86—87 (1928).

sehen, wo dies sonst nicht möglich ist, z. B. auch den Blick in oder durch enge Röhren oder Höhlen zu lenken, in die er ohne künstliches Hilfsmittel nicht dringen kann. Verdeutlichende Instrumente sind (wenigstens bei ihrer gewöhnlichen Anwendung) das Fernrohr, das Mikroskop (einschließlich astrophotographischer und mikrographischer Aufnahmen), wiederholende sind Zeichenvorrichtungen, die Aufnahmelinse (das photographische Objektiv), der Bildwerfer (einschließlich des Kinematographen), die Höhlen- und Röhrengucker, Periskope, die Zeitlupe usf.

Die Einteilung ist insofern nicht vollständig, als grundsätzlich auch eine Verkleinerung des Netzhautbildes oder überhaupt keine Größen-, sondern eine Formänderung (Verzerrung) bezweckt sein kann. Der erste Fall kommt gelegentlich vor, wenn die gleichzeitig auftretende Änderung der Perspektive untersucht werden soll; der zweite hat etwas mehr Anwendung gefunden (bei den sog. Anamorphoten), zuweilen dienen beide Änderungen scherzhaften Wiedergaben, jedenfalls handelt es sich um Nebenklassen von geringerer Bedeutung.

Zur Unterteilung der Hauptklassen empfiehlt M. v. ROHR die unendliche oder endliche Entfernung des Gegenstandes, weiter die alte Unterscheidung zwischen Vorrichtungen zu objektivem und subjektivem Gebrauch. Meist, aber nicht immer, wird bei der erstgenannten Klasse ein zugängliches Bild entworfen und aufgefangen, häufig auch dauernd (als Zeichnung, Lichtbild, photographische Aufnahme) festgehalten. „Man darf aber nicht vergessen, daß ein solches nach allen Seiten strahlendes Bild in einem gewissen Sinne unabhängig wird von dem erzeugenden Instrument. . . . Hier kann man zweckmäßig den Begriff der unterbrochenen Abbildung einführen, mit dem eine neue, vom Augenorte des Beschauers bedingte Regelung des Verlaufs der Hauptstrahlen zu verbinden ist“¹.

Die Wiedergabe eines Gegenstandes erfolgt durch Abbildung oder durch optische Projektion (GULLSTRAND), es kann auch bei einem Teile des Gesichtsfeldes das eine, bei dem Rest das andere der Fall sein. Ein einzelner Punkt wird „abgebildet“, wenn ihm auf der Bildseite ein „Bildpunkt“ entspricht, wo sich wenigstens ein unendlich dünnes Bündel vom Dingpunkte ausgehender Strahlen vereinigt. Ein Dingpunkt in der Achse einer Umdrehungsfolge wird stets abgebildet. Wenn sich das ganze Bündel, nachdem es die Folge durchlaufen hat, im Bildpunkte schneidet, so heißt die Abbildung scharf. Die Abweichung der Bildstrahlen von der verlangten Vereinigung ist der Fehler, der für den Achsenpunkt einer Umdrehungsfolge die sphärische Abweichung genannt wird. Eine andere Klasse von Fehlern entsteht, wenn kein einzelner Punkt, sondern ein Gegenstand wiedergegeben werden soll: Den

¹ v. ROHR, M.: Die optischen Instrumente (siehe S. 71), 3. Aufl. S. 34.

Punkten außer der Achse brauchen überhaupt keine wirklichen Bildpunkte zu entsprechen, es entstehen die als Koma und Astigmatismus bezeichneten Fehler. Bei Linsenfolgen ohne Symmetrieachse wird im allgemeinen überhaupt kein Dingpunkt abgebildet. Gleichwohl ist bei unterbrochener Abbildung auf der Auffangfläche häufig eine mehr oder minder deutliche Wiedergabe des Gegenstandes zu erkennen, und noch häufiger wird das Auge, wenn es unmittelbar durch die Folge beobachtet, eine solche Wiedergabe sehen können. Diese Art Darstellung entsteht dadurch, daß die Öffnungsblende (im zweiten Falle die Augenpupille) ein Teilbündel aussondert; dem einzelnen Dingpunkte entspricht dann auf dem äußeren Schirme oder der Netzhaut zwar kein Punkt, aber doch nur ein kleiner Fleck, so daß die Teile des Gegenstandes noch einigermaßen gesondert erscheinen. Außer der mehr oder minder großen Undeutlichkeit sind hier die Vergrößerung und die Fehler gegen die Treue der Wiedergabe (Verzerrungen und Verzeichnungen) zu untersuchen. Man verfährt so, daß man die Blende als Punkt annimmt und jeden Dingpunkt durch den Schnitt des an den einzelnen Flächen gebrochenen oder zurückgeworfenen Lichtstrahls Dingpunkt-Blende mit der Auffangfläche wiedergegeben denkt. Diese Wiedergabe bezeichnet GULLSTRAND als optische Projektion, die Untersuchung ihrer Gesetze hat GULLSTRAND allgemein durchgeführt¹. Eine optische Projektion tritt auch dann auf, wenn zwar von einer Abbildung des Gegenstandes gesprochen werden kann, aber nicht von einer Bildfläche, oder wenn Bildfläche und Auffangfläche verschieden sind.

Einzelfälle der optischen Projektion waren schon vor GULLSTRAND untersucht worden, so die Scheinbilder bei Zylinder- und Kegelspiegeln, auch bei zylindrischen Linsen². Für Umdrehungsfolgen sind die Gesetze von den Schülern ABDES unter der Annahme abgeleitet worden, daß für die Darstellung jedes Dingpunktes der durch die Mitte der Öffnungsblende gehende Strahl (der Hauptstrahl) maßgebend ist (1. und 2. Aufl. des CZAPSKISCHEN Lehrbuchs).

Bei unterbrochener Abbildung wird der Gegenstand auf einer Fläche, meist einer Ebene (Mattscheibe, photographische Platte, Bildschirm) wiedergegeben. Der Gegenstand wird aber meist keine einfache Fläche sein. Hier ist eine Betrachtung anzuwenden, die M. v. ROHR 1897 eingeführt hat³. Man nehme zunächst an, daß im Sinne der GAUSSISCHEN Abbildung eine Ebene auf eine Ebene abgebildet werde. Der Auffangebene (Mattscheibenebene) wird dingseitig also eine Ebene ent-

¹ Die reelle optische Abbildung. Sv. Vetensk. Hdl. 41, Nr 3, 18 ff. (1906). — Tatsachen und Fiktionen in der Lehre von der optischen Abbildung. Arch. Opt. 1, 1—41, 81—97 (S. 15 ff.) (1907).

² Siehe die Zusammenstellung Cz. S. 141—145. Ich würde wünschen, daß der Ausdruck „Scheinbild“ für diesen Fall, nicht aber für ein nicht auffangbares (unzugängliches, „virtuelles“) Bild gebraucht würde.

³ Vgl. S. 74, Anm. 2.

sprechen, die Einstellebene heißt. Denkt man sich die Eintrittspupille von jedem Dingpunkte auf die Einstellebene projiziert und den Projektionskreis durch die Linsenfolge abgebildet, so hat man die Wiedergabe des Gegenstandes: Die Unschärfe wird durch die Größe des Bildkreises bestimmt, und die Frage der Abbildungstiefe (Schärfentiefe) ist mit seiner Hilfe zu erledigen. Andererseits zeigt sich, daß die Treue der Darstellung die eines perspektivischen Bildes ist — Verzeichnungsfreiheit vorausgesetzt. — Die Betrachtungen lassen sich auf den Fall verallgemeinern, daß eine Ebene zwar abgebildet wird, aber nicht auf eine Ebene (Bildfeldwölbung) oder daß die Auffangfläche nicht eben ist. Bei Vorrichtungen zu subjektivem Gebrauch tritt an die Stelle der Auffangfläche die Netzhaut oder bei bewegtem Auge die Schärfe­kugel (s. S. 77), doch ist hier die Betrachtung nicht ganz von derselben Wichtigkeit, da die Akkommodationsfähigkeit des Auges bei der Betrachtung des Bildes zu Hilfe kommt.

A. GULLSTRAND hat auf Fälle hingewiesen, wo an die Stelle der optischen Projektion eine Abbildung tritt. Bei einer Umdrehungsfolge wird der Achsenpunkt des Gegenstandes ohne Astigmatismus, wenn auch im allgemeinen mit sphärischer Abweichung abgebildet. Einem seitlichen Punkte entsprechen auf dem durch die Blendenmitte gehenden Hauptstrahl zwei sog. astigmatische Bildpunkte, d. h. überhaupt kein eigentlicher Bildpunkt — es sei denn, daß durch besondere Einrichtung der Folge der Astigmatismus gehoben oder doch unmerklich gemacht wurde. Bei endlicher Blendenöffnung wird aber der Astigmatismus für einen die Blende seitlich treffenden Strahl gehoben sein, so lange der Dingpunkt nicht zu weit außerhalb der Achse liegt. Nicht notwendig ist es, daß dieser Strahl die Achse schneidet. Der nämliche Fall liegt bei einer nicht achsensymmetrischen Folge in der Nähe eines Dingpunktes vor, der nicht zwei sog. astigmatische Bildpunkte, sondern einen wirklichen „anastigmatischen“ Bildpunkt hat. GULLSTRAND hat diese Art der Abbildung wiederholt behandelt¹.

Eine Abbildung — immer in bezug auf Größen erster Ordnung — kommt weiter zustande, wenn der Gegenstand aus einer Reihe bestimmt angeordneter Linien besteht. Jeder Dingfläche entsprechen in bezug auf ein Hauptstrahlenbündel zwei sog. astigmatische Bildflächen. Ein ebenes noch so enges Büschel, das von einem Punkte aus verfolgt wird, schneidet bildseitig den Hauptstrahl im allgemeinen nicht. Eine Ausnahme bilden zwei Büschel, die im Bildraume in zwei zueinander senkrechten Ebenen verlaufen. Ihre Schnittpunkte mit dem Hauptstrahle sind die beiden astigmatischen Bildpunkte, ihre Gesamtheit die Bild-

¹ Die reelle optische Abbildung, S. 111/112. Zur Würdigung der PETZVALSchen Bedingung. Z. Instrumentenkde 30, 97—105 (1910). — Optische Systemgesetze zweiter und dritter Ordnung. Sv. Vetensk. Hdl. 63, Nr 13, 35—37 (1924).

flächen. Den beiden ebenen Büscheln entsprechen auf der Dingseite ebene Büschel, die aber im allgemeinen nicht aufeinander senkrecht sein werden. GULLSTRAND hat¹ diese bekannten Tatsachen neu abgeleitet, die Beziehungen zwischen Dingpunkt und astigmatischen Bildpunkten, die Stellung der fraglichen Ebenen (der beiden Hauptschnitte) allgemein festgestellt und wichtige Schlüsse gezogen: Errichtet man auf der Dingfläche in jedem Punkte die Senkrechten auf den Hauptschnitten, so bekommt man insgesamt zwei Kurvenscharen, die im allgemeinen nicht zueinander senkrecht sind. Nennt man willkürlich einen der beiden Hauptschnitte den ersten, ebenso die Bildpunkte, Bildflächen usf., so entspricht der auf dem ersten Hauptschnitte senkrechten Kurve eine Kurve auf der ersten Bildfläche, und wie sich zeigen läßt, gehen alle von einem beliebigen Punkte der fraglichen Dingkurve kommenden Strahlen eines engen Bündels bis auf Größen höherer Ordnung durch Punkte der Bildkurve, obwohl beide Kurven (nach GULLSTRAND „abbildbare Linie“ und „Bildlinie“) nicht etwa Punkt für Punkt aufeinander abgebildet werden. — Zu einer Dingfläche die Bildflächen bestimmen, ist im allgemeinen eine Aufgabe höherer Ordnung, nur die Lage der Bildpunkte und die Stellung der Hauptschnitte auf einem gegebenen Strahl (Hauptstrahl) sind mit Hilfe der Größen erster Ordnung festzulegen. Geht man auf dem Hauptstrahl von $-\infty$ bis $+\infty$, so ändert sich die Lage der Bildpunkte und im allgemeinen die Stellung der Hauptschnitte. Die Gesetze sind Verallgemeinerungen der GAUSSISCHEN Abbildung des fadenförmigen Raums um die Achse einer Umdrehungsfolge, GULLSTRAND hat sie allgemein abgeleitet².

Hat die Blende eine endliche Öffnung, so wird³ einerseits die Abbildung der Linien durch die Abweichungen höherer Ordnung unscharf erscheinen, andererseits wird, da verschiedene außer der Blendenmitte verlaufende Strahlen an die Stelle des Hauptstrahls treten können, eine Linienabbildung auf verschiedenen Bildflächen eintreten können.

Bei Umdrehungsfolgen waren die entsprechenden Gesetze z. T. schon früher benutzt worden und erscheinen nun als Sonderfall.

Die Bildflächen berühren einander in der Achse. Die Hauptschnitte sind in Ding- und Bildraum überall die Meridianebene und die dazu senkrechte Ebene (Sagittalebene). Auf jeder achsensymmetrischen Dingfläche besteht die eine Schar abbildbarer Linien aus Kreisen um die Achse, die entsprechenden Bildlinien, ebenfalls Kreise um die Achse, liegen auf der ersten, von den meridionalen (tangentialen) Strahlen-

¹ Die reelle optische Abbildung, S. 11 ff. und 25 ff. Tatsachen und Fiktionen (siehe S. 81, Anm. 1), S. 88 und 17 ff.

² Das allgemeine optische Abbildungssystem. Sv. Vetensk. Hdl. 55, 1 bis 139 (1915).

³ Optische Systemgesetze zweiter und dritter Ordnung (siehe S. 82) S. 32 ff.

büscheln gebildeten Bildfläche. Die andere Schar abbildbarer Linien und Bildlinien verläuft senkrecht zur ersten, speichenrecht, die Bildlinien liegen auf der von den sagittalen Strahlenbüscheln erzeugten Bildfläche. Häufig ist der Gegenstand eine Teilung, deren kurze Striche Kreise um die Achse berühren, und daher als Stücke solcher, d. h. als abbildbare Linien betrachtet werden können. In diesem Falle braucht man den Astigmatismus nicht zu heben; will man aber die Teilung auf einer Schirmebene auffangen, so ist die Hebung der tangentialen Bildfeldwölbung nötig. Ferner hat man die Fehler höherer Ordnung unschädlich zu machen.

Ein besonderer Fall dieser Art ist von K. SCHWARZSCHILD¹ behandelt worden. Der Gegenstand sei ein durch ein Prisma entworfenes Spektrum mit FRAUNHOFERSchen Linien, von denen dasselbe gilt, was eben von den Strichen der Teilung gesagt wurde. Da aber das Licht, das von Punkten außer der Achse in die Linsenfolge einfällt, eine andere Wellenlänge hat, als das von Achsenpunkten kommende, so werden die Bildlinien auf einer Fläche liegen, deren Krümmung von der tangentialen Bildfeldwölbung einerseits, von der Farbenabweichung andererseits abhängt. SCHWARZSCHILD zeigt, wie man beide Abweichungen bei einem Objektiv ohne jede Hebung der Farbenabweichung so gegeneinander ausgleichen kann, daß das Bild des Spektrums in einer zur Achse schiefen Ebene entsteht, dabei kann man auch die Koma und die sphärische Abweichung unschädlich machen.

Hat also der Begriff der optischen Abbildung in mancher Weise eine Erweiterung erfahren, so ist damit die Untersuchung der Abbildung und ihrer Fehler nicht überflüssig. A. GULLSTRAND hat hier eine andere Ableitung gewählt als die Vorgänger. Diese sind außer HAMILTON wohl durchweg von einer Umdrehungsfolge (meist einer Folge von Kugelflächen) ausgegangen und haben die Abweichungen von der „idealen“ GAUSSischen Abbildung eines Gegenstandes nach Potenzen der Öffnung und des Gesichtsfeldes entwickelt, meist sich aber mit den niedrigsten Gliedern begnügt. GULLSTRAND geht zunächst von einem beliebigen Strahl aus, dessen Umgebung er betrachtet². Er bedient sich des Satzes von MALUS.

Ist x die Strecke zwischen einer Wellenfläche und einem Punkte der brechenden Fläche, so kann man setzen:

$$n'x' - nx = \Delta nx = \text{const.}, \quad (1)$$

wenn man die Wellenfläche für das zweite Mittel nach rückwärts gelegen zeichnet.

Die Gesetze der optischen Abbildung und Projektion leitet GULLSTRAND ab, indem er die Gleichung (1) differentiirt. Kommen die

¹ Über Spektrographenobjektive. Berlin. Sitzgsber. 1912, S. 1220—1239.

² Die reelle optische Abbildung (1906). Die anderen auf den letzten Seiten angeführten Abhandlungen enthalten weitere Ausführungen.

den Ausgangsstrahl umgebenden Strahlen mit ihm von demselben Dingpunkte her, so bilden sie mit ihm nach dem Durchgang durch eine Anzahl brechender Flächen ein Normalenbündel, eine zweifach unendliche Mannigfaltigkeit. Die Gesetze für die Abbildung eines Punktes erhält man, indem man (x) nach zwei die Strahlen des Bündels kennzeichnenden Veränderlichen differentiirt. Eine Dingfläche bildet aber eine zweifach unendliche Mannigfaltigkeit von Punkten, ihr entspricht also eine zweifach unendliche Mannigfaltigkeit von Normalenbündeln, die durch zwei weitere Veränderliche gekennzeichnet werden. GULLSTRAND wählt die Veränderlichen so, daß er für jedes Normalenbündel einen Hauptstrahl so annimmt, daß diese Hauptstrahlen sich irgendwo (im Blendenraume) schneiden. Für ein Hauptstrahlenbündel gelten zunächst dieselben Gesetze wie für ein Dingstrahlenbündel. Indem GULLSTRAND aber Differentiationen nach den Veränderlichen des Dingstrahlenbündels und Variationen nach denen des Hauptstrahlenbündels miteinander verknüpft, gelangt er zu den verschiedenen von Öffnung und Bildfeld abhängenden Gesetzen; die Ordnung der Differentialquotienten bestimmt die Ordnung der Gesetze und in der üblichen Sprache die Ordnung der Fehler.

a) Durch einmalige Differentiation (oder Variation) von (x) entsteht die Invariante erster Ordnung. Sie führt auf das SNELLSche Brechungsgesetz.

b) Invarianten zweiter Ordnung (Gesetze erster Ordnung). Die Differentiation nach den Veränderlichen des Dingstrahlenbündels ergibt die beiden sog. astigmatischen Bildpunkte, sowie die Hauptschnitte. Variation nach dem Hauptstrahlenbündel kann für die Bildflächen noch nichts ergeben, sondern nur die Gesetze der optischen Projektion, aus denen GULLSTRAND die Linienabbildung ableitet.

c) Invarianten dritter Ordnung (Gesetze zweiter Ordnung). GULLSTRAND beschränkt sich auf den Fall, daß die Linsenfolge eine Symmetrieebene hat, in der der Ausgangsstrahl liegt. Die Regeln erster Ordnung liefern auf ihm die beiden Bildpunkte, die Symmetrieebene ist Hauptschnitt. Die weitere Differentiation führt zu zwei Asymmetrie- oder Komawerten, deren geometrische Bedeutung GULLSTRAND feststellt¹.

Verbindung mit Variationen gibt die Neigung der Bildflächen, ferner die Krümmung der einen Klasse der Bildlinien usf., endlich für die optische Projektion die Asymmetrie der Vergrößerungen. Ein Sonderfall ist die Wirkung einer Umdrehungsfolge außerhalb der Achse.

¹ Gibt es keine Symmetrieebene, so sind vier Komawerte vorhanden. Die Formeln für ihre Berechnung hat GULLSTRAND schon 1890 gegeben. Als neue Ableitung der Asymmetriewerte sei erwähnt: HERZBERGER, M.: Über die Durchrechnung der Größen zweiter Ordnung durch ein optisches System. Z. angew. Mathem. u. Mech. 8, 396—402 (1928).

d) Invarianten vierter Ordnung (Gesetze dritter Ordnung). GULLSTRAND beschränkt sich auf den Fall, daß die Folge zum Ausgangsstrahl doppelt symmetrisch ist. Auf dem Ausgangsstrahl sind die Symmetrieebenen Hauptschnitte. Im Sonderfall der Umdrehungsfolge erhält GULLSTRAND die fünf SEIDELschen Bildfehler. Allgemein kommen 15 Größen in Frage, darunter für den Achsenpunkt drei Werte, Verallgemeinerungen der sphärischen Abweichung.

Ein Teil der Ergebnisse GULLSTRANDS wird in den folgenden Abschnitten auf andere Weise abgeleitet werden. Es soll von dem BRUNSIschen Eikonale ausgegangen werden. Verfahren und Ergebnisse sind zum Teil Arbeiten von T. SMITH entnommen. Das Eikonale wird einmal allgemein, sodann für den Sonderfall von Umdrehungsflächen angewandt.

Eine wichtige Klasse der neuen Untersuchungen ist von der ABBESchen Sinusbedingung ausgegangen. Allgemein ist die Frage gestellt, wann mit der scharfen Abbildung eines Punktes die scharfe Abbildung eines Linien- oder Flächenstückchens vereinigt ist oder wann bei unscharfer Abbildung eines Punktes ein solches Stückchen wenigstens gleichmäßig abgebildet wird. Die Geschichte dieser Untersuchungen hat M. HERZBERGER kürzlich zusammengestellt. Ich habe mich an dem Meinungs austausch über diese Fragen wiederholt beteiligt. Hier sollen nur die Ergebnisse im letzten Abschnitte kurz abgeleitet und zusammengestellt werden.

III. Die verschiedenen Formen des Eikonales und ihre Benutzung im allgemeinen.

Zur Entwicklung der Regeln für die optische Abbildung sind in den letzten Jahrzehnten häufig die Eikonale genannten Funktionen verwandt worden. Name und allgemeiner Begriff rührt von H. BRUNS her (1895), doch handelt es sich um eine Verallgemeinerung von Funktionen, die schon in den zwanziger und dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts von W. R. HAMILTON ausführlich behandelt und zur Ableitung von Gesetzen verwandt worden sind. Es soll hier nicht auf die Geschichte eingegangen, und nur die einfachste Ableitung benutzt werden. Vielfach schließe ich mich im folgenden an T. SMITH an¹.

¹ Ich stelle hier die fraglichen Abhandlungen von T. SMITH zusammen, die ich im folgenden einfach mit der beigefügten Zahl anführe:

1. The changes in aberrations when the object and stop are moved. Trans. Opt. Soc. Lond. **23**, 311—322 (1921/22). [Besprochen von H. BOEGEHOLD. Zztg Opt. u. Mech. **46**, 23/24 (1925).]
2. The optical cosine law. Trans. Opt. Soc. Lond. **24**, 31—40 (1922/23). [Besprochen von H. BOEGEHOLD: Naturwiss. **11**, 892 (1923); von M. HERZBERGER: Zztg Opt. u. Mech. **44**, 211/212 (1923).]

Optische Länge oder Lichtweg heißt bekanntlich die Strecke:

$$J = n_1 s_1 + n_2 s_2 + \dots + n_k s_k, \quad (I)$$

wo $n_1, n_2 \dots$ die Brechungsverhältnisse der von einem Strahle durchquerten Mittel bedeuten, $s_1, s_2 \dots$ die in jedem Mittel durchlaufene Strecke. Bei stetiger Änderung des Brechungsverhältnisses tritt an die Stelle von (I)

$$J = \int n ds. \quad (Ia)$$

Die vierfach unendliche Mannigfaltigkeit der Geraden (s_1, s_k ; auch s, s') im Ding- und Bildraum wird durch je vier Koordinaten gekennzeichnet. Man kann hierzu (bei beliebigen, im allgemeinen beiderseitig unabhängig zu wählenden Koordinatensystemen) die Schnittpunkte mit einer Koordinatenebene, etwa $x = 0$ (also $y_0, z_0; y'_0, z'_0$) und die Richtungskosinus mit den entsprechenden Achsen $\cos(s y) = M, \cos(s z) = N; \cos(s' y') = M', \cos(s' z') = N'$ wählen. Der letzte Richtungskosinus $\cos(s x) = L, \cos(s' x') = L'$ ist bestimmt durch:

$$L^2 = 1 - M^2 - N^2, L'^2 = 1 - M'^2 - N'^2. \quad (2)$$

Es seien nun s, s' Teile eines Lichtstrahls, der die gegebene optische Flächenfolge durchquert. Bei Auswahl zweier dingseitiger und zweier bildseitiger Koordinaten ist der Strahl bestimmt. Die Eikonale sind Funktionen solcher passend gewählter Koordinaten, und zwar Lichtwege zwischen Punkten im Dingraum und solchen im Bildraum. Im allgemeinen verläuft zwischen zwei solchen Punkten O und P' nur ein Lichtweg (oder allenfalls eine endliche Anzahl). Ist freilich P' das Bild von O , so geht mindestens ein dünnes Bündel, ist P' ein astigmatischer Bildpunkt, so doch ein dünnes Büschel durch beide Punkte. In diesen Fällen kann man die betreffenden Eikonale nicht anwenden.

3. The distribution of corrective duties in optical instruments. Trans. Opt. Soc. Lond. **24**, 168—183 (1922/23).
4. A reference system for primary aberrations. Ebenda **25**, 130—134 (1923/24).
5. The addition of aberrations. Ebenda **25**, 177—199 (1923/24).
6. A general solution of the first order aberrational equations. Ebenda **25**, 273—282 (1923/24). [3.—6. besprochen von H. BOEGEHOLD: Zztg Opt. u. Mech. **46**, (verschiedene Stellen) (1925).]
7. Some uncultivated optical fields. Trans. Opt. Soc. Lond. **28**, 225—284 (1926/27).
8. On toric lenses. Ebenda **29**, 71—87 (1927/28).
9. Canonical forms in the theory of asymmetrical optical systems. Ebenda **29**, 88—98 (1927/28).
10. The primordial coefficients of asymmetrical lenses. Ebenda **29**, 167—178 (1927/28).
11. The theory of aplanatic surfaces. Ebenda **29**, 179—186 (1927/28). [7.—11. besprochen von H. BOEGEHOLD: Z. Instrumentenkde **48/49** (verschiedene Stellen) (1928/29).]

a) Die Punkte der beiden Koordinatenebenen $x = 0$ und $x' = 0$ mögen nicht im Verhältnisse von Ding und Bild zueinander stehen. Dann geht von (y_0, z_0) nach (y'_0, z'_0) ein Lichtweg (oder höchstens eine endliche Anzahl). Dessen optische Länge (oder eine der in Frage kommenden) sei V , so ist

$$V = f(y_0, z_0; y'_0, z'_0) \quad (3)$$

(Streckeneikonal, charakteristische Funktion).

Fällt man in Ding- und Bildraum vom Koordinatenanfang Senkrechte auf den Strahl, so ist der Lichtweg zwischen den Fußpunkten:

$$E = n(My_0 + Nz_0) + V - n'(M'y'_0 + N'z'_0). \quad (4)$$

Die beiden Ebenen

$$Lx + My + Nz = 0, \quad L'x' + M'y' + N'z' = 0$$

berühren Wellenflächen, auf denen der Strahl senkrecht steht. Aus der Betrachtung dieser Wellenflächen kann man folgern, daß die Variation von E nach den Punktkoordinaten verschwindet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial y_0} = \frac{\partial E}{\partial z_0} = \frac{\partial E}{\partial y'_0} = \frac{\partial E}{\partial z'_0} = 0. \\ nM = -\frac{\partial V}{\partial y_0} \quad n'M' = \frac{\partial V}{\partial y'_0}. \\ nN = -\frac{\partial V}{\partial z_0} \quad n'N' = \frac{\partial V}{\partial z'_0}. \end{aligned} \quad (5)$$

b) O, P' mögen im Unendlichen liegen. Ein Strahl wird durch $M, N; M', N'$ bestimmt. Es muß der Fall ausgeschlossen werden, daß einem unendlich fernen Punkte ein unendlich ferner Punkt als wirklicher oder astigmatischer Bildpunkt entspricht (die Folge darf nicht afokal — brennpunktlos — oder hemiafokal sein). Der Lichtweg von O nach P' ist unendlich, man kann ihn aber durch einen endlichen ersetzen, indem man überall eine gleiche Strecke abzieht. Man falle auf beiden Seiten vom Koordinatenanfang aus auf jeden Strahl das Lot und setze für den Lichtweg zwischen den Fußpunkten:

$$E = f(M, N; M', N') \quad (6)$$

(Winkeleikonal, auch einfach Eikonal).

Die Weglänge zwischen den YZ -Ebenen ist bestimmt durch:

$$V = -n(My_0 + Nz_0) + E + n'(M'y'_0 + N'z'_0). \quad (7)$$

Aus dem Satze von MALUS ist wieder zu folgern:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial M} = \frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial V}{\partial M'} = \frac{\partial V}{\partial N'} = 0. \\ ny_0 = \frac{\partial E}{\partial M} \quad n'y'_0 = -\frac{\partial E}{\partial M'}. \\ nz_0 = \frac{\partial E}{\partial N} \quad n'z'_0 = -\frac{\partial E}{\partial N'}. \end{aligned} \quad (8)$$

c) Unter entsprechenden Einschränkungen (Ausschaltung von Brennpunkten) kann man zur Kennzeichnung auch $y_0, z_0; M', N'$ oder $M, N;$

y'_0, z'_0 benutzen. Die Funktionen (gemischte Eikonale) sind gekennzeichnet durch:

$$W = f(y_0, z_0; M', N') \text{ und } W' = f(M, N; y'_0, z'_0); \quad (9)$$

dabei wird

$$\begin{aligned} V &= W + n'(M'y'_0 + N'z'_0) = -n(My_0 + Nz_0) + W', \\ E &= n(My_0 + Nz_0) + W = W' - n'(M'y'_0 + N'z'_0). \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} nM &= -\frac{\partial W}{\partial y_0}, \quad n'y'_0 = -\frac{\partial W}{\partial M'}, \quad ny_0 = \frac{\partial W'}{\partial M}, \quad n'M' = \frac{\partial W'}{\partial y'_0}, \\ nN &= -\frac{\partial W}{\partial z_0}, \quad n'z'_0 = -\frac{\partial W}{\partial N'}, \quad nz_0 = \frac{\partial W'}{\partial N}, \quad n'N' = \frac{\partial W'}{\partial z'_0}. \end{aligned} \quad (10a)$$

Die Eikonale geben also die Möglichkeit, mit Hilfe der Gleichungen (5, 8, 10, 10a) aus vier bekannten Koordinaten die vier übrigen für jeden Strahl zu bestimmen. Sind die dingseitigen Werte M, N, y_0, z_0 gegeben, so sind die Gleichungen nach M', N', y'_0, z'_0 aufzulösen. Ein Eikonal kennzeichnet also die Verwandtschaft, die zwischen den Strahlen im Dingraume und denen im Bildraume besteht. Es muß daher auch erkennen lassen, für welche Punkte eine anastigmatische Abbildung, für welche zwei astigmatische Bildpunkte bestehen, welche Vergrößerungen, Verzerrungen und Abweichungen auftreten. Am einfachsten ist dies am Eikonal W zu erkennen. Aus (10a) sieht man, daß die Ebene $x=0$ ohne Abweichung auf $x'=0$ abgebildet wird, wenn $\frac{\partial W}{\partial M'}$ und $\frac{\partial W}{\partial N'}$ nur von y_0, z_0 , nicht von M', N' abhängen; es muß also W in M', N' linear sein. Ist $\frac{\partial W}{\partial M'} = cy_0, \frac{\partial W}{\partial N'} = cz_0$, so ist die Abbildung auch noch ähnlich.

Andererseits ist das Eikonal E in den meisten Fällen am leichtesten abzuleiten, daher sollen E und W im folgenden vorzugsweise benutzt werden.

Eine Verallgemeinerung. Schon BRUNS hat noch weitere Eikonale angegeben. Es sei hier auf folgende allgemeine Form der Darstellung hingewiesen. Im Ding- wie im Bildraume seien die Strahlen durch die Koordinaten der Schnittpunkte mit zwei Flächen

$$x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; x'_1, y'_1, z'_1; x'_2, y'_2, z'_2.$$

bestimmt; die Flächen seien durch Parameterdarstellungen

$$\begin{aligned} x_1 &= x_1(u_1, v_1) \dots \\ x_2 &= x_2(u_2, v_2) \dots \\ x'_1 &= x'_1(u'_1, v'_1) \dots \\ x'_2 &= x'_2(u'_2, v'_2) \dots \end{aligned} \quad (11)$$

gegeben, so daß in der Tat ein Strahl durch vier von den Koordinaten $u_1, v_1, u_2, v_2; u'_1, v'_1, u'_2, v'_2$ festgelegt wird. Der Lichtweg zwischen den Flächen $u_1, v_1; u'_1, v'_1$ sei

$$V_1 = f(u_1, v_1, u'_1, v'_1),$$

so hat man für den Weg zwischen u_2, v_2 und u'_2, v'_2 :

$$V_2 = V_1 - n \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \\ + n' \sqrt{(x'_2 - x'_1)^2 + (y'_2 - y'_1)^2 + (z'_2 - z'_1)^2}.$$

Bei passender Wahl der Flächen und Parameter wird:

$$\frac{\partial V_1}{\partial u_1} = - \frac{n(x_2 - x_1)}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}} \frac{\partial x_1}{\partial u_1} \\ - \frac{n(y_2 - y_1)}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}} \frac{\partial y_1}{\partial u_1} \\ - \frac{n(z_2 - z_1)}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}} \frac{\partial z_1}{\partial u_1} \quad (12)$$

und drei weitere Gleichungen. Auch hier sind $u_2, v_2; u'_2, v'_2$ durch $u_1, v_1; u'_1, v'_1$ ausgedrückt. Man kann aber auch schreiben:

$$\frac{\partial V_1}{\partial u_1} = -nL \frac{\partial x_1}{\partial u_1} - nM \frac{\partial y_1}{\partial u_1} - nN \frac{\partial z_1}{\partial u_1}, \quad (12a)$$

für $x_1 = 0, u_1 = y_0, v_1 = z_0$ geht dies in (5) über.

Der Hinweis auf diese allgemeinere Form mag hier genügen.

Änderung des Koordinatensystems. Die optische Weglänge E ändert sich bei einer Drehung nicht, es sind also auf L, M, N einfach die bekannten Formeln der analytischen Geometrie anzuwenden. Verschiebt man den Koordinatenanfang im Dingraume von $(0, 0, 0)$ nach (a, b, c) , im Bildraume nach (a', b', c') , so ändert sich E um die Zusatzglieder:

$$E_x - E = -n(La + Mb + Nc) + n'(L'a' + M'b' + N'c'). \quad (13)$$

L, L' sind nach (2) durch $M, N; M', N'$ auszudrücken.

Die Länge V ändert sich bei einer Drehung um die X -Achse und bei einer Verschiebung innerhalb der YZ -Ebene nicht, es sind also die Formeln der Koordinatentransformation anzuwenden.

Für eine Verschiebung in der Richtung der X -Achse hat man:

$$V_x - V = -\frac{na}{L} + \frac{n'a'}{L'}, \quad (13a)$$

wo aber L, L' mit Hilfe von (5) und (2) zu bestimmen sind. Ähnlich ist bei einer Drehung zu verfahren, bei der sich die Richtung der X -Achse ändert.

Der Übergang von einem Eikonal zum andern. Um z. B. von V zu E überzugehen, hat man die Formel (4) anzuwenden und weiter mit Hilfe von (5) $y_0, z_0; y'_0, z'_0$ zu eliminieren. Ein solcher Übergang ist von K. SCHWARZSCHILD¹ ausgeführt worden, auch T. SMITH (9) hat Regeln für ihn angegeben. Da er hier nicht weiter verwandt wird, sei nur darauf verwiesen.

Endlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß bei allen Eikonalen nur die Differentialquotienten verwandt werden. Auf konstante

¹ Untersuchungen zur geometrischen Optik. I. Einleitung in die Fehlertheorie auf Grund des Eikonalbegriffs. Götting. Abh. 1905, N. F. 4, Nr. 1.

Glieder kommt es daher nicht an, sie werden im folgenden gelegentlich stillschweigend weggelassen.

Das Eikonal bei Brechung oder Zurückwerfung an einer einzelnen Fläche. Die Fläche habe die Gleichung $f(x, y, z) = 0$, dann erhält man nach den Definitionen:

$$E = n(Lx + My + Nz) - n'(L'x + M'y + N'z). \quad (14)$$

$$V = n\sqrt{x^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2} - n'\sqrt{x^2 + (y - y'_0)^2 + (z - z'_0)^2}. \quad (14a)$$

$$W = n\sqrt{x^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2} - n'(L'x + M'y + N'z). \quad (14b)$$

$$W' = n(Lx + My + Nz) - n'\sqrt{x^2 + (y - y'_0)^2 + (z - z'_0)^2}. \quad (14c)$$

Aus diesen Gleichungen sind x, y, z zu eliminieren. Nun folgt (im Falle 14) aus dem FERMATSchen Lehrsatz:

$$\frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{\partial E}{\partial y} dy + \frac{\partial E}{\partial z} dz = 0 \text{ für } df(x, y, z) = 0, \quad (15)$$

also:

$$(n'L' - nL) : (n'M' - nM) : (n'N' - nN) = \frac{\partial f}{\partial x} : \frac{\partial f}{\partial y} : \frac{\partial f}{\partial z}. \quad (15a)$$

Mit Hilfe von (15a) und $f(x, y, z) = 0$ (3 Gleichungen) kann man x, y, z durch M, M', N, N' ausdrücken und in (14) einsetzen, womit man das Eikonal erhält. Wenn f eine algebraische Funktion ist, so kann man nach T. SMITH (7) so verfahren. Man führe eine Variable a ein, die f homogen macht, unter Umständen später 1 zu setzen ist und bilde die vier Differentialquotienten f_x, f_y, f_z, f_a ($\frac{\partial f}{\partial x} = f_x$). Es ist dann

$$xf_x + yf_y + zf_z + af_a = 0, \quad (16)$$

wegen (15a) und (14) also:

$$\frac{E}{af_a} = \frac{n'L' - nL}{f_x} = \frac{n'M' - nM}{f_y} = \frac{n'N' - nN}{f_z}. \quad (16a)$$

Nun kann man aus (16) und den vier homogenen Funktionen

$$f_a = f_a(a, x, y, z); f_x = f_x(a, x, y, z); f_y = f_y(a, x, y, z); \\ f_z = f_z(a, x, y, z)$$

die Größen a, x, y, z eliminieren, man erhält eine homogene Gleichung:

$$\mathcal{D}(f_a, f_x, f_y, f_z) = 0, \quad (17)$$

und nach (16a) folgt daraus für das Eikonal:

$$\mathcal{D}\left(\frac{E}{a}, \mathcal{L}, \mathcal{M}, \mathcal{N}\right) = 0, \quad (18)$$

wo zur Abkürzung $\mathcal{L} = n'L' - nL, \mathcal{M} = n'M' - nM, \mathcal{N} = n'N' - nN$ gesetzt ist. Für eine Kugelfläche, deren Mittelpunkt auf der X -Achse liegt, hat man:

$$f(x, y, z) = (x - p)^2 + y^2 + z^2 - r^2 = 0,$$

$$\text{homogen } f(x, y, z, a) = x^2 + y^2 + z^2 - 2apx + a^2p^2 - a^2r^2 = 0,$$

$$f_x = 2x - 2ap, f_y = 2y, f_z = 2z, f_a = -2xp + 2ap^2 - 2ar^2.$$

Die Elimination liefert

$$\mathcal{D}(f_a, f_x, f_y, f_z) = f_a^2 + 2faf_xp - f_x^2(r^2 - p^2) - (f_y^2 + f_z^2)r^2 = 0, \\ E = -\mathcal{L}p \pm r(\mathcal{L}^2 + \mathcal{M}^2 + \mathcal{N}^2)^{1/2}. \quad (18a)$$

Die beiden Vorzeichen sind zu wählen, je nachdem die Fläche als erhabene oder als hohle Fläche wirkt.

Für eine Umdrehungsfläche hat man allgemein zu setzen, indem man die Achse zur X -Achse wählt.

$$y = w \cos \varphi, z = w \sin \varphi; f(x, w) = 0, \frac{\partial f}{\partial \varphi} = 0$$

$$dy = dw \cos \varphi - w \sin \varphi d\varphi \quad dw = dy \cos \varphi + dz \sin \varphi$$

oder

$$dz = dw \sin \varphi + w \cos \varphi d\varphi \quad w d\varphi = -dy \sin \varphi + dz \cos \varphi$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial w} \cos \varphi, \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{\partial f}{\partial w} \sin \varphi, \text{ nach (15a) also:}$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\partial f}{\partial z} : \frac{\partial f}{\partial y} = \mathfrak{N} : \mathfrak{M}, \sin \varphi = \frac{\mathfrak{N}}{\sqrt{\mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2}}, \cos \varphi = \frac{\mathfrak{M}}{\sqrt{\mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2}}.$$

Setzt man in (14) und (15) ein, so bekommt man:

$$E = -\mathfrak{L}x - \sqrt{\mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2}w. \quad (14^*)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{\partial E}{\partial w} dw = 0 \text{ für } f(x, w) = 0. \quad (15b)$$

$$\mathfrak{L} : \sqrt{\mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2} = \frac{\partial f}{\partial x} : \frac{\partial f}{\partial w} \quad (15c)$$

Die gleiche Behandlung wie oben ergibt:

$$\Phi(f_a, f_x, f_w) = 0. \quad (17b)$$

$$\Phi\left(\frac{E}{a}, \mathfrak{L}, \mathfrak{M}\right) = 0. \quad (\mathfrak{M} = \sqrt{\mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2}). \quad (18b)$$

Ist die Gleichung der brechenden Fläche in der Form gegeben:

$$x = x(u, v), y = y(u, v), z = z(u, v), \quad (19)$$

(Sonderfall: Statt u, v treten zwei Koordinaten, etwa y, z), so hat man außer Gleichung (14) noch:

$$-\frac{\partial E}{\partial u} = \mathfrak{L} \frac{\partial x}{\partial u} + \mathfrak{M} \frac{\partial y}{\partial u} + \mathfrak{N} \frac{\partial z}{\partial u} = 0$$

$$-\frac{\partial E}{\partial v} = \mathfrak{L} \frac{\partial x}{\partial v} + \mathfrak{M} \frac{\partial y}{\partial v} + \mathfrak{N} \frac{\partial z}{\partial v} = 0 \quad (20)$$

Hieraus sind u und v als Funktionen von $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ zu erhalten, aus (19) dann x, y, z ; (14) gibt E als Funktion von $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$. Bei Umdrehungsflächen hat man statt (19) und (20):

$$x = x(u), w = w(u). \quad (19a)$$

$$-\frac{\partial E}{\partial u} = \mathfrak{L} \frac{\partial x}{\partial u} + \mathfrak{M} \frac{\partial w}{\partial u} = 0 \quad (\mathfrak{M} = \sqrt{\mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2}). \quad (20a)$$

Ist die Meridiankurve durch Polarkoordinaten gegeben:

$$\text{so wird: } x = R(\psi) \cos \psi, w = R(\psi) \sin \psi, \quad (21)$$

$$-\frac{\partial E}{\partial \psi} = \mathfrak{L}(R_\psi \cos \psi - R \sin \psi) + \mathfrak{M}(R_\psi \sin \psi + R \cos \psi) = 0. \quad (22)$$

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\mathfrak{L} R_\psi + \mathfrak{M} R}{\mathfrak{L} R - \mathfrak{M} R_\psi}, \sin \psi = \pm \frac{\mathfrak{L} R_\psi + \mathfrak{M} R}{\sqrt{(\mathfrak{L}^2 + \mathfrak{M}^2)(R^2 + R_\psi^2)}}, \quad (23)$$

$$\cos \psi = \pm \frac{\mathfrak{L} R - \mathfrak{M} R_\psi}{\sqrt{(\mathfrak{L}^2 + \mathfrak{M}^2)(R^2 + R_\psi^2)}}.$$

Setzt man in (14*) ein, so hat man:

$$E = \mp (\mathfrak{Q}^2 + \mathfrak{S}^2)^{1/2} R^2 (R^2 + R_\psi^2)^{-1/2}. \quad (24)$$

Im allgemeinen ist hier ψ aus (23) zu bestimmen, R und $R_\psi = \frac{dR}{d\psi}$ aus (21). Für $R = \text{const} = r$ (Kugel, auf den Mittelpunkt bezogen) wird übereinstimmend mit (18a):

$$E = \mp r (\mathfrak{Q}^2 + \mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2)^{1/2}.$$

Folgen *mehrere brechende Flächen* aufeinander, und sind die Eikonale gegeben:

$E_I (M_I, N_I, M'_I, N'_I), E_{II} (M_{II}, N_{II}, M'_{II}, N'_{II}), \dots E_k (M_k, N_k, M'_k, N'_k)$, so lasse man in jedem Mittel die beiden Koordinatenebenen zusammenfallen. Das Eikonale der Abbildung ist dann laut Definition:

$$E = E_I + E_{II} + \dots + E_k. \quad (25)$$

Weiter ist $M'_I = M_{II}, N'_I = N_{II} \dots M'_{k-1} = M_k, N'_{k-1} = N_k$. Es ist aber nötig, diese Zwischenwerte fortzuschaffen, um

$$E (M_I, N_I; M'_k, N'_k)$$

zu erhalten. Dem dienen die Gleichungen (vgl. 8):

$$-\frac{\partial E_I}{\partial M'_I} = \frac{\partial E_{II}}{\partial M_{II}}, \quad -\frac{\partial E_I}{\partial N'_I} = \frac{\partial E_{II}}{\partial N_{II}} \dots \quad (26)$$

Die Ausführung der Elimination ist aber meist mit Schwierigkeiten verbunden, man wird sie fast nur dann ausführen können, wenn man das Eikonale in eine Reihe entwickeln kann.

Besteht die Folge aus lauter Umdrehungsflächen, so sind die Eikonale $E_I, E_{II} \dots E_k$ Funktionen von $\mathfrak{Q}_I, \mathfrak{S}_I$ usf. wo (s. 14*, 18b):

$$\mathfrak{Q}_I = n'_I L'_I - n_I L_I = n'_I \sqrt{1 - M_I'^2 - N_I'^2} - n_I \sqrt{1 - M_I^2 - N_I^2}.$$

$$\mathfrak{S}_I = \sqrt{(n'_I M'_I - n_I M_I)^2 + (n'_I N'_I - n_I N_I)^2}.$$

Denkt man sich E_I usf. in Potenzen entwickelt, so können aus Symmetriegründen (wenigstens, wenn die betreffende Fläche in der Achse keine Singularität hat) nur gerade Potenzen vorkommen, und aus den Formen für \mathfrak{Q}_I und \mathfrak{S}_I geht hervor, daß alle Glieder Potenzen von

$$M_I'^2 + N_I'^2, M_I'^2 + N_I'^2, M_I M'_I + N_I N'_I$$

sind. Weiter wird:

$$\frac{\partial E_I}{\partial M'_I} = -\frac{\partial E_I}{\partial \mathfrak{Q}_I} \cdot \frac{M'_I}{\mathfrak{Q}'_I} n'_I + \frac{\partial E_I}{\partial \mathfrak{S}_I} \cdot \frac{n'_I M'_I - n_I M_I}{\mathfrak{S}_I} n'_I$$

$$\frac{\partial E_{II}}{\partial M_{II}} = -\frac{\partial E_I}{\partial M'_I} = -\frac{\partial E_{II}}{\partial \mathfrak{Q}_{II}} \cdot \frac{M'_I}{\mathfrak{Q}'_I} n'_I - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathfrak{S}_{II}} \cdot \frac{n'_{II} M'_{II} - n'_I M'_I}{\mathfrak{S}_{II}} n'_I$$

entsprechend für N'_I . Die Elimination nach (26) liefert für $M_I'^2 + N_I'^2, M_I M'_I + N_I N'_I$ Gleichungen, die auch nur

$$M_I'^2 + N_I'^2, M_{II}^2 + N_{II}^2, M_I M_{II} + N_I N'_{II}$$

enthalten. So ergibt die Elimination schließlich den Satz:

Das Eikonal E einer Folge von Umdrehungsflächen ist, wenn man es auf die Achse bezieht, eine Funktion der drei Größen

$$M^2 + N^2, M'^2 + N'^2, M M' + N N'.$$

Beschränkt man sich auf die Umgebung der Achse, so kann man E als Potenzreihe dieser drei Größen darstellen. Die Koeffizienten dieser Reihe müssen die Eigenschaften der Abbildung bestimmen. Bevor dies näher untersucht wird, soll aber das Eikonal allgemein betrachtet werden.

Die Reihenentwicklung des Eikonals allgemein. Wir nehmen nun an, daß die Umgebung eines Strahles zu betrachten sei, den wir als Hauptstrahl betrachten. Wir wählen diesen Strahl im Ding- und Bildraum als X -Achse. Nach S. 91 brauchen wir in E kein konstantes Glied anzunehmen. Aus (8) folgt aber weiter, daß bei unserer Wahl des Koordinatensystems für $M = N = M' = N' = 0$ auch $\frac{\partial E}{\partial M} = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{\partial E}{\partial M'} = \frac{\partial E}{\partial N'} = 0$ ist, d. h. es müssen auch alle linearen Glieder verschwinden. Dagegen können vom quadratischen Gliede ab sämtliche Verbindungen der Potenzen vorkommen. Man kann einen Teil durch Verschiebung der Koordinatensysteme in Richtung der X -Achse oder durch Drehungen um diese Achse zum Verschwinden bringen. Tut man dies, so wird man die Vergrößerungen, Verzerrungen bei der optischen Projektion und Abbildung erhalten. Will man jedoch auch über die räumliche Lage von Ding- und Bildraum etwas aussagen, so ist die letzte Vereinfachung nicht immer zweckmäßig.

Die niedrigsten Glieder der Reihenentwicklung schreiben wir mit T. SMITH (8, 9, 10):

$$E = \frac{1}{2} a M^2 + \frac{1}{2} b N^2 + \frac{1}{2} c M'^2 + \frac{1}{2} d N'^2 + e M N + f M' N' - g M N' - h M' N - i M M' - j N N' \quad (27)$$

und untersuchen zunächst, welche Form sie bei Brechung an einer Fläche annehmen.

Die niedrigsten Glieder der Eikonalentwicklung bei Brechung an einer Fläche. Für das Eikonal haben wir die Gleichung (14):

$$-E = \mathfrak{L}x + \mathfrak{M}y + \mathfrak{N}z,$$

die Gleichung der Fläche sei:

$$x = \frac{1}{2} (r y^2 + 2 s y z + t z^2) + \dots \quad (28)$$

Das Koordinatensystem sei also zunächst so gewählt, daß die flächennormale X -Achse, der Einfallspunkt Koordinatenanfang ist.

Nach (15a) wird:

$$\mathfrak{L} : \mathfrak{M} : \mathfrak{N} = -1 : \frac{\partial x}{\partial y} : \frac{\partial x}{\partial z} \quad (29)$$

oder mit Beschränkung auf die niedrigsten Glieder:

$$\begin{aligned} ry + sz &= -\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{Q}}, \\ sy + tz &= -\frac{\mathfrak{N}}{\mathfrak{Q}}, \end{aligned} \quad (30)$$

oder aufgelöst:

$$\begin{aligned} \mathfrak{Q}(rt - s^2)y &= -t\mathfrak{M} + s\mathfrak{N} \\ \mathfrak{Q}(rt - s^2)z &= s\mathfrak{M} - r\mathfrak{N} \end{aligned} \quad (31)$$

oder, wenn man in (28) einsetzt:

$$\mathfrak{Q}^2(rt - s^2)x = \frac{1}{2}(t\mathfrak{M}^2 - 2s\mathfrak{M}\mathfrak{N} + r\mathfrak{N}^2), \quad (31a)$$

und damit für das Eikonale:

$$2\mathfrak{Q}(rt - s^2)E = t\mathfrak{M}^2 - 2s\mathfrak{M}\mathfrak{N} + r\mathfrak{N}^2. \quad (32)$$

Der Hauptstrahl bilde mit der Fläche im Dingraume den Winkel i , im Bildraum i' ($n \sin i = n' \sin i'$), man drehe nun das Koordinatensystem in beiden Räumen um diese Winkel. Dabei wähle man der Einfachheit halber die Einfallsebene als XZ -Ebene:

$$\begin{aligned} L &= L_x \cos i - M_x \sin i & L' &= L'_x \cos i' - M'_x \sin i' \\ M &= L_x \sin i + M_x \cos i & M' &= L'_x \sin i' + M'_x \cos i. \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} 2(rt - s^2)\{(n' \cos i' \cdot L'_x - n \cos i L_x) - (n' \sin i' M'_x - n \sin i M_x)\} E = \\ t\{(n' \sin i' L'_x - n \sin i L_x) + (n' \cos i' M'_x - n \cos i M_x)\}^2 - \\ - 2s\{(n' \sin i' L'_x - n \sin i L_x) + (n' \cos i' M'_x - n \cos i M_x)\}(n' N' - n N) + \\ + r(n' N' - n N)^2. \end{aligned} \quad (34)$$

Nun seien M_x, N_x, M'_x, N'_x kleine Größen, nach denen man entwickeln kann. Die Glieder erster Ordnung verschwinden und für die zweite Ordnung bleibt:

$$\begin{aligned} 2(n' \cos i' - n \cos i)(rt - s^2)E &= t(n' \cos i' M'_x - n \cos i M_x)^2 \\ - 2s(n' \cos i' M'_x - n \cos i M_x)(n' N' - n N) &+ r(n' N' - n N)^2 = \\ = t n^2 \cos^2 i M_x^2 - 2s n^2 \cos i M_x N &+ r n^2 N^2 + t n'^2 \cos^2 i' M_x'^2 \\ - 2s n'^2 \cos i' M_x' N' &+ r n'^2 N'^2 + \\ + 2s n n' \cos i M_x N' &+ 2s n n' \cos i' M_x' N - 2t n n' \cos i \cos i' M_x M_x' - \\ - 2r n n' N N'. \end{aligned} \quad (35)$$

Damit sind die SMITHSchen Koeffizienten (27) bestimmt.

Die Zusammensetzung mehrerer Flächen. Die Eikonale für jede Fläche sind nach (35) zu bestimmen, beziehen sich dann aber auf den Einfallspunkt. Um die Gleichungen (26) anwenden zu können, muß man z. B. den Koordinatenanfang des ersten Eikonals um die vom Hauptstrahl durchmessene Strecke τ verschieben. Dies gibt nach (13):

$$E_1 - E = n' L' \tau = n' \tau - \frac{1}{2} n' \tau M'^2 - \frac{1}{2} n' \tau N'^2.$$

Bezeichnet man die neuen Koeffizienten mit a_x usf., so ist:

$$c_x = c - n' \tau, \quad d_x = d - n' \tau, \quad (36)$$

während alle übrigen Koeffizienten bleiben.

Für die Zusammensetzung zweier Abbildungen liefern die Gleichungen (26) ein Ergebnis, das hier in der von SMITH (8) angegebenen Form geschrieben sei: Die Koeffizienten der Eikonale seien $a \dots j$; $a' \dots j'$; die des zusammengesetzten Eikonals $A \dots J$, so kann man ableiten:

$$\begin{aligned}
 A - a &= -i^2 u + 2 g i v && -g^2 w \\
 B - b &= -h^2 u + 2 h j v && -j^2 w \\
 C - c' &= -i'^2 u + 2 h' i' v && -h'^2 w \\
 D - d' &= -g'^2 u + 2 g' j' v && -j'^2 w \\
 E - e &= -h i u + (g h + i j) v && -g j w \\
 F - f' &= -g' i' u + (g' h' + i' j') v && -h' j' w \\
 G &= i g' u - (g g' + i j') v + g j' w \\
 H &= h i' u - (h h' + j i') v + j h' w \\
 I &= i i' u - (g i' + i h') v + g h' w \\
 J &= g' h u - (j g' + h j') v + j j' w
 \end{aligned} \tag{37}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{u}{d + b'} &= \frac{v}{f + e'} = \frac{w}{c + a'} = \\
 &= \frac{1}{(c + a')(d + b') - (f + e')^2} = u w - v^2
 \end{aligned} \tag{37a}$$

[SMITH (8), S. 74].

Diese Gleichungen gelten für die Zusammensetzung zweier Abbildungen, die einzeln durch beliebig viele Flächen vermittelt werden können.

Allgemeine Betrachtungen über die Glieder zweiter Ordnung. Da die Funktion (27) zehn Konstanten enthält, durch eine Fläche aber nur fünf eingeführt werden können (außer r, s, t, i ist allgemein noch der Winkel gegen die XZ -Ebene willkürlich), so können nicht alle möglichen Eikonale durch eine Fläche hergestellt werden. In der Tat haben alle Brechungen durch eine Fläche die Besonderheit, daß der Einfallspunkt sich selbst entspricht, und zwar als anastigmatischer Bildpunkt. Dasselbe gilt von allen unendlich dünnen Folien; SMITH bestätigt, daß in den Werten der Konstanten hier noch eine Besonderheit besteht.

Besonders untersucht SMITH den Fall, daß der Hauptstrahl alle Flächen senkrecht trifft ($i = i' = 0$). Hier zeigt der Vergleich von (27) und (35) für eine Fläche:

$$\begin{aligned}
 n'^2 a &= n^2 c = n n' i \\
 n'^2 b &= n^2 d = n n' j \\
 n'^2 e &= n^2 f = n n' g = n n' h,
 \end{aligned} \tag{38}$$

es sind also nur drei unabhängige Konstanten (r, s, t) vorhanden.

Eine solche Brechung läßt nicht nur den Einfallspunkt als Bildpunkt sich selbst entsprechen, es ist dort obendrein die Vergrößerung 1, und

ferner liegen für sämtliche Punkte des Hauptstrahls die beiden Hauptschnitte des gebrochenen Bündels in den Hauptschnitten der brechenden Fläche. Dies läßt sich aus den Gleichungen (38) ableiten. SMITH zeigt, daß diese auch bestehen bleiben, wenn eine dünne Flächenfolge benutzt wird, also gilt sodann das gleiche. Bei Folgen mit Abstand wird aber im allgemeinen keinem Punkte ein wirklicher, anastigmatischer Bildpunkt entsprechen und, wenn nicht alle brechenden Flächen dieselben Hauptschnitte haben, so werden sich die Hauptschnitte des bildseitig einem Punkte des Hauptstrahls entsprechenden Bündels beim Fortgehen auf dem Hauptstrahl in der Regel von Punkt zu Punkt ändern, die Gestalt des Abbildungssystems wird die allgemeine, im folgenden Abschnitt zu betrachtende sein.

Das Koordinatensystem ist bis jetzt so gewählt, daß die Grundebenen vom Ding- bis zum Bildraum zusammenfallen. Dadurch wird nicht nur die Vergrößerung und Verzerrung, sondern auch eine Drehung der Wiedergabe in den Konstanten bestimmt. SMITH fragt, inwieweit einem Astigmatismus des Auges durch eine Brille — bei dieser wirkt nur eine torische Fläche — gehoben werden kann. Betrachtet man einen fernen Dingpunkt in der Achse, so gibt die Gleichung (27) ($M = N = 0$).

$$\begin{aligned} -n'y'_0 &= cM' + fN' \\ -n'z'_0 &= fM' + dN'. \end{aligned}$$

Für den Schnittpunkt mit einer anderen der YZ -Ebene parallelen Ebene hat man $y' = y'_0 + \frac{M'}{L'} X'$, hier aber kann man bei Beschränkung auf die niedrigsten Glieder $L' = 1$ setzen, so wird:

$$\begin{aligned} n'y' &= -(c - n'X)M' - fN' \\ n'z' &= -fM' - (d - n'X'). \end{aligned} \tag{39}$$

Nimmt man nun an, X' sei die Entfernung der Netzhaut von der letzten Fläche der Kristalllinse, so wird eine Folge Brille—Auge dann ihren Zweck für ferne Achsenpunkte erfüllen, wenn $c = d = n'X'$, $f = 0$ ist. Diese drei Gleichungen lassen sich stets durch den Zusatz einer torischen Brille zum Auge erfüllen.

Für unendlich ferne Punkte außer der Achse wird aber werden:

$$\begin{aligned} n'y' &= iM + hN. \\ n'z' &= gM + jN. \end{aligned} \tag{40}$$

Im allgemeinen wird also eine Verzerrung (ein Vergrößerungsunterschied) eintreten und eine Verdrehung stattfinden, die nur dann verschwinden, wenn $g = h = 0$, $i = j$ ist. SMITH berechnet die Werte unter gewissen Annahmen für die Kristalllinse und die Hornhaut. Es ist indessen der Vergrößerungsunterschied, der schon bei bloßem Hornhautastigmatismus auftritt, sowie die Brille nicht als Haftglas benutzt wird,

schon früher bekannt gewesen. Man vergleiche meine unten erwähnte Arbeit¹, sowie die Behandlung der sogenannten anamorphotischen (richtiger verzerrten) Abbildung bei Cz. (S. 138/40).

In einigen weiteren Arbeiten (9, 10) gibt SMITH den Koeffizienten des Eikonals und der charakteristischen Funktion noch andere, gelegentlich bequemere Formen. Es soll hier nur auf die Vereinfachungen eingegangen werden, die möglich sind, wenn man auf die Darstellung der Lagenbeziehung zwischen Ding- und Bildraum verzichtet.

Man kann in (27) oder (35) noch in beiden Räumen eine Drehung um die X -Achse und eine Verschiebung in der Richtung der X -Achse vornehmen. Eine Drehung ändert die Koeffizienten, man kann sie so vornehmen, daß $e=f=0$ ist. Die Bedeutung wird am Anfang des nächsten Abschnitts festgestellt. Durch eine Verschiebung werden nur $a, b; c, d$ geändert (ähnlich wie in 36); es soll $b=-a, d=-c$ gemacht werden, allerdings ist diese Vereinfachung von geringer Bedeutung und die Formeln des folgenden Abschnitts würden ohne sie nur wenig verwickelter werden.

IV. Die allgemeinen Gesetze der Abbildung und der optischen Projektion².

Nach dem Schlusse des vorhergehenden Abschnittes kann man dem Eikonal bei Beschränkung auf die Glieder zweiter Ordnung die Form geben:

$$E = \frac{1}{2} a (M^2 - N^2) + \frac{1}{2} c (M'^2 - N'^2) - gMN' - hM'N - iMM' - jNN'. \quad (1)$$

Dies gibt die Gleichungen:

$$\begin{aligned} ny_o &= \frac{\partial E}{\partial M} = aM - gN' - iM', & n'y'_o &= -\frac{\partial E}{\partial M'} = -cM' + hN + iM, \\ nz_o &= \frac{\partial E}{\partial N} = -aN - hM' - jN', & n'z'_o &= -\frac{\partial E}{\partial N'} = cN' + gM + jN. \end{aligned} \quad (2)$$

Diese Gleichungen geben die Möglichkeit, aus den dingseitigen

¹ Bildgröße und Sehschärfe beim brillenbewaffneten Auge. Ein Abschnitt aus der Geschichte der Lehre von der Brille. Z. ophthalm. Opt. 10, 129—144, 161—174 (1922). Namentlich der Schluß kommt in Frage.

² Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind zum großen Teile von A. GULLSTRAND auf ganz anderem Wege abgeleitet worden (vgl. den II. Abschnitt und die dort angeführten Abhandlungen). Ziemlich gleichzeitig mit mir hat mein Kollege M. HERZBERGER ähnliche Untersuchungen angestellt wie ich, auch sein Verfahren ist etwas anders. Da zwischen uns beiden ein reger Gedankenaustausch stattgefunden hat, so hat sicher der eine den andern gefördert, es mag nicht immer möglich sein zu sagen, wer ein Ergebnis zuerst gefunden hat.

Koordinaten y_0, z_0, M, N die bildseitigen y'_0, z'_0, M', N' zu bestimmen und umgekehrt. Bedingung ist $gh - ij \cong 0^1$.

Die Schnittpunkte eines Strahls mit der XZ -, XY -, $X'Z'$ -, $X'Y'$ -Ebene haben die Abszissen $x_1, x_2; x'_1, x'_2$, diese sind bestimmt durch:

$$y_0 = -Mx_1, z_0 = -Nx_2; y'_0 = -M'x'_1, z'_0 = -N'x'_2, \quad (3)$$

also:

$$\begin{aligned} nx_1 M &= -aM + iM' + gN', & n'x'_1 M' &= cM' - iM - hN. \\ nx_2 N &= aN + hM' + jN', & n'x'_2 N' &= -cN' - gM - jN. \end{aligned} \quad (4)$$

Nimmt man an, der Strahl schneide dingseitig die X -Achse, so ist $x_1 = x_2 = x$; also geben die beiden linken Gleichungen:

$$M = \frac{1}{nx+a}(iM' + gN'), \quad N = \frac{1}{nx-a}(hM' + jN'), \quad (5)$$

und setzt man dies in die rechten Gleichungen (2) und (4) ein, so wird:

$$\begin{aligned} n'y'_0 &= -cM' + \left(\frac{i^2}{nx+a} + \frac{h^2}{nx-a}\right)M' + \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a}\right)N'. \\ nz'_0 &= + \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a}\right)M' + cN' + \left(\frac{g^2}{nx+a} + \frac{j^2}{nx-a}\right)N'. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} n'x'_1 &= +c - \left(\frac{i^2}{nx+a} + \frac{h^2}{nx-a}\right) - \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a}\right) \cdot \frac{N'}{M'}. \\ n'x'_2 &= -c - \left(\frac{g^2}{nx+a} + \frac{j^2}{nx-a}\right) - \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a}\right) \cdot \frac{M'}{N'}. \end{aligned} \quad (7)$$

Nach (6) wird für $x = \infty, N' = 0$ werden $z'_0 = 0$. Der Strahl verläuft bildseitig in der $X'Y'$ -Ebene. Nach (7) schneidet er die X' -Achse im Punkte $x'_1 = \frac{c}{n'}$. Für $x = \infty, M' = 0$ wird $y' = 0$, und der Strahl schneidet die X' -Achse in $x'_2 = -\frac{c}{n'}$. Diese Punkte entsprechen dem unendlich fernen Punkte des Hauptstrahls als astigmatische Bildpunkte, die zwischen ihnen liegende Strecke heißt die Hauptfokalstrecke. Bei der Wahl des Koordinatensystems ist also der Koordinatenanfang die Mitte der Hauptfokalstrecke, ferner sind die $X'Y'$ - und $X'Z'$ -Ebene die Hauptschnitte des dem unendlich fernen Punkte entsprechenden Strahlenbündels. Doch werden wir bald auf eine Ausnahme stoßen.

Andererseits wird nach (6) und (7) $x' = \infty$ für $x = \frac{a}{n}$ und $x = -\frac{a}{n}$.

Denkt man sich nun Ding- und Bildraum vertauscht, so erscheinen die hierdurch bestimmten Punkte der X -Achse als astigmatische Bildpunkte des unendlich fernen Punktes der X' -Achse. Aus (5) folgt aber für den ersten $N = 0$, den zweiten $M = 0$, so daß die XY - und XZ -Ebene Hauptschnitte sind.

¹ Die Gleichungen (2) zeigen auch, daß E für eine afokale oder hemiafokale Folge nicht anwendbar ist. Bei einer solchen geht durch die unendlich fernen Punkte der X - und X' -Achse ($M = N = M' = N' = 0$) mindestens ein Strahlenbündel, es dürfte also aus $M = N = M' = N' = 0$ nicht $y_0 = z_0 = y'_0 = z'_0 = 0$ hervorgehen. Die meisten Gesetze des Abschnittes gelten auch für diese Folgen, wie aus anderen Formen des Eikonals zu schließen ist.

Allgemein wird die Stellung der bildseitigen Hauptschnitte bestimmt, wenn man in (6) $x'_1 = x'_2 = x'$ setzt und beide Gleichungen voneinander subtrahiert:

$$\left(\frac{N'}{M'} - \frac{M'}{N'}\right) \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a}\right) - 2c + \frac{i^2 - g^2}{nx+a} + \frac{h^2 - j^2}{nx-a} = 0. \quad (8)$$

Dies ist eine quadratische Gleichung, deren Lösungen reziprok und entgegengesetzt sind. Sie sollen zur Abkürzung α' und $-\frac{1}{\alpha'}$ genannt werden, $\alpha' - \frac{1}{\alpha'} = \beta'$. Es folgt, daß die beiden Hauptschnitte allgemein aufeinander senkrecht stehen.

Sonderfälle. a) *Orthogonalsysteme* heißen nach GULLSTRAND solche Folgen, bei denen die Stellung der Hauptschnitte für alle Punkte des Hauptstrahls dieselbe ist. α) Für $a=0, c=0$ tritt das verlangte nach (8) ein, doch fallen die Hauptschnitte hier nicht mit den Koordinatenebenen zusammen. Hier entspricht dann nach (7) dem Punkte $x=0$ der Punkt $x'=\infty$, dem Punkte $x=\infty$, der Punkt $x'=0$ als anastigmatischer Bildpunkt. Solche Punkte nennt man Fokalfpunkte, es gibt also zwei Paare.

β) Fall $c=0, a \geq 0$.

Hier wird:

$$\frac{N'}{M'} - \frac{M'}{N'} = -\frac{\frac{i^2 - g^2}{nx+a} + \frac{h^2 - j^2}{nx-a}}{\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a}} = \frac{n(g^2 - h^2 - i^2 + j^2)x - (g^2 + h^2 - i^2 - j^2)a}{n(gi + hj)x - (gi - hj)a} \quad (8a)$$

Dies Verhältnis ist unabhängig von x für:

$$\begin{aligned} (g^2 - h^2 - i^2 + j^2)(gi - hj) &= (g^2 + h^2 - i^2 - j^2)(gi + hj) \\ \text{oder} \\ -g^2hj - gh^2i + hi^2j + gi^2j &= 0, \text{ oder wegen } gh - ij \geq 0: \\ &[c=0], hi + gj = 0 \end{aligned}$$

γ) Fall $a=0, c \geq 0$.

Hier müssen, wie oben abgeleitet, bildseitig die Hauptschnitte mit der $X'Y'$ - und $X'Z'$ -Ebene zusammenfallen; d. h. in (7) muß der Faktor von $\frac{N'}{M'}, \frac{M'}{N'}$ identisch verschwinden:

$$[a=0], gi + hj = 0.$$

δ) Fall $a \leq 0, c \geq 0$.

Auch hier muß derselbe Faktor identisch verschwinden. Wegen $gh - ij \geq 0$ gibt dies jetzt entweder $g=h=0$ oder $i=j=0$.

Beide Möglichkeiten unterscheiden sich nur durch die Koordinatenwahl.

Bei Vertauschung von Ding- und Bildraum vertauscht sich a gegen c, g gegen h , jede Flächenfolge wirkt also entweder in keiner oder in beiden Richtungen als Orthogonalsystem.

An die bekannte Tatsache, daß es bei einem Orthogonalsystem zwei, einen oder keinen reellen Fokalfpunkt gibt, daß aber auch alle Punkte Fokalfpunkte sein können, sei nur kurz erinnert, ebenso daran, daß im zweiten und vierten Falle eine Abbildung ohne Verzerrung entsteht (Cz. 138/9). Auf eine Ableitung sei verzichtet.

b) *Fokalfpunkte*. Damit alle Strahlen durch x unabhängig von $\frac{N'}{M'}$ die Achse schneiden, muß gleichzeitig (nach 8):

$$\text{I. } n(gi + hj)x + (hj - gi)a = 0$$

und

$$\text{II. } 2c(n^2x^2 - a^2) + nx(g^2 - h^2 - i^2 + j^2) - a(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) = 0$$

sein. Aus (I) folgt:

$$\text{III. } nx = \frac{gi - hj}{gi + hj}a,$$

setzt man in (II) ein, so wird:

$$2a^2c \left\{ \left(\frac{gi - hj}{gi + hj} \right)^2 - 1 \right\} + \frac{gi - hj}{gi + hj}a(g^2 - h^2 - i^2 + j^2) - a(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) = 0.$$

Abgesehen vom Faktor a gibt dies die Bedingung:

$$\begin{aligned} & -8acghij + (g^2i^2 - h^2j^2)(g^2 - h^2 - i^2 + j^2) \\ & - (gi + hj)^2(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) = 0 \end{aligned}$$

oder auch:

$$\text{IV. } A = -4acghij - g^2h^2i^2 - g^2h^2j^2 + g^2i^2j^2 + h^2i^2j^2 - ghij(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) = 0.$$

$$\text{IVa. } 4ac = (i^2 + j^2) \left(1 - \frac{gh}{ij} \right) - (g^2 + h^2) \left(1 - \frac{ij}{gh} \right) = \frac{(gi + hj)(gj + hi)(gh - ij)}{ghij}.$$

Außerdem aber ist für $a=0$ und nach (8) für $c=0$ ein Fokalfpunkt vorhanden. $a=0$: Bildseitig im Unendlichen, $c=0$ dingseitig.

Daß auch hier Vertauschbarkeit von Ding- und Bildseite besteht, ist eigentlich selbstverständlich.

c) Aus der Form der Gleichung (8) folgt, daß zu jedem Dingpunkte, jedem x , ein Wert von β' gehört. *Gehört umgekehrt zu jedem β' ein Dingpunkt?* (8) kann man auch schreiben:

$$\begin{aligned} & 2cn^2x^2 + nx(g^2 - h^2 - i^2 + j^2 - \beta'[gi + hj]) \\ & - 2a^2c - a(g^2 + h^2 - i^2 - j^2 - \beta'[gi - hj]) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Die Determinante ist:

$$\begin{aligned} D &= (g^2 - h^2 - i^2 + j^2 - \beta'[gi + hj])^2 + 16a^2c^2 \\ &+ 8ac(g^2 + h^2 - i^2 - j^2 - \beta'[gi - hj]). \end{aligned} \quad (9a)$$

Für große Werte von β' ($\alpha' \infty 0$ oder ∞) hat (9) offenbar reelle Lösungen.

Es können also Werte von β' nur ausfallen, wenn die Determinante der Gleichung $D=0$ positiv ist. Diese Determinante hat den Wert:

$$\mathcal{A} = B^2 - 4A\Gamma, \text{ wobei}$$

$$\mathcal{A} = 16a^2c^2 + 8ac(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) + (g^2 - h^2 - i^2 + j^2)^2.$$

$$B = -2(gi + hj)(g^2 - h^2 - i^2 + j^2) - 8ac(gi - hj).$$

$$\Gamma = (gi + hj)^2.$$

Also:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= 4\{16a^2c^2(gi - hj)^2 + 8ac(g^2i^2 - h^2j^2)(g^2 - h^2 - i^2 + j^2) \\ &\quad + (gi + hj)^2(g^2 - h^2 - i^2 + j^2)^2 \\ &- (gi + hj)^2[16a^2c^2 + 8ac(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) + (g^2 - h^2 - i^2 + j^2)^2]\} \\ &= 64\{-4a^2c^2ghij + ac(gi + hj)(-g^2hj - gh^2i + hi^2j + gj^2i)\}. \\ \mathcal{A} &= 64ac\{-4acghij - g^2h^2i^2 - g^2h^2j^2 + g^2i^2j^2 + h^2i^2j^2 \\ &\quad - ghij(g^2 + h^2 - i^2 - j^2)\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Dies ist also dieselbe Größe, deren Verschwinden nach (IV) den Fokalfunkt bedeutete, und der Faktor ac zeigt an, daß

$$V. \mathcal{A} = 0$$

sogar die allgemeine Bedingung für den Fokalfunkt ist.

Man hat hiernach die drei GULLSTRANDSchen Klassen von Abbildungssystemen; es ist zu beachten, daß wieder das Gleiche ding- und bildseitig gilt:

$$1. \text{ Fall: } \mathcal{A} < 0.$$

D ist stets positiv, für jeden Wert von β' gibt es zwei Werte von x , die nie zusammenfallen. GULLSTRAND: Tordierte Systeme.

$$2. \text{ Fall: } \mathcal{A} = 0. \text{ Nach GULLSTRAND: Semitordierte Systeme.}$$

D ist positiv, für einen Wert von β' aber Null. Ferner hat D die Form:

$$D = \Gamma\left(\beta' + \frac{B}{2\Gamma}\right)^2.$$

Die Lösung von (9) läßt sich allgemein schreiben:

$$nx = -\frac{g^2 - h^2 - i^2 + j^2}{4c} + \frac{\sqrt{\Gamma}}{4c}\beta' \pm \frac{1}{4c}\sqrt{D}. \quad (9b)$$

Daraus folgt, daß in unserem Fall die eine der beiden Lösungen von β' unabhängig ist, und zwar wird sie:

$$VI. nx = -\frac{g^2 - h^2 - i^2 + j^2}{4c} - \frac{B}{8c\sqrt{\Gamma}} = \frac{gi - hj}{gi + hj}a,$$

d. h. alle Stellungen kommen einmal im bildseitigen Fokalfunkt vor, außerdem entspricht jedes senkrechte Paar β' noch einem Punkt. Ausgenommen ist das Paar, das dem Werte $D=0$, d. h.:

$$\begin{aligned} \text{VII. } \beta' &= -\frac{B}{2\Gamma} = \frac{g^2 - h^2 - i^2 + j^2}{gi + hj} + 4ac \frac{gi - hj}{(gi + hj)^2} = \\ &= -\frac{g^2 h^2 i^2 - g^2 h^2 j^2 - g^2 i^2 j^2 + h^2 i^2 j^2}{(gi + hj)ghij} = -\frac{\frac{1}{\kappa^2} - \frac{1}{h^2} - \frac{1}{i^2} + \frac{1}{j^2}}{\frac{1}{gi} + \frac{1}{hj}} \quad (\text{nach IVa}) \end{aligned}$$

entspricht. Dieses Ebenenpaar kommt nur dem Fokalkpunkte zu.

3. Fall: $\mathcal{A} > 0$. Nach GULLSTRAND: Retordierte Systeme.

D wird für zwei Werte β' Null. Dem entsprechen zwei Ebenenpaare, die vorkommende Ebenen von nicht vorkommenden abgrenzen. Aus (9a) folgt für die Grenzwerte:

$$\beta' = -\frac{B}{2\Gamma} \pm \frac{1}{2I} \sqrt{\mathcal{A}}, \quad (9c)$$

und für die entsprechenden Dingpunkte aus (9b) ($D = 0$)

$$nx = -\frac{g^2 - h^2 - i^2 + j^2}{4c} - \frac{B}{8c\sqrt{\Gamma}} \pm \frac{\sqrt{\mathcal{A}}}{8c\sqrt{\Gamma}} = \frac{gi - hj}{gi + hj} a \pm \frac{\sqrt{\mathcal{A}}}{8c(gi + hj)}. \quad (9d)$$

d) *Orthogonalpunkte*. Aus (5) folgt nun die dingseitige Lage der durch einen Punkt x gehenden Hauptschnitte:

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{M'}{nx + a} (i + g\alpha'); N_1 = \frac{M'}{nx - a} (h + j\alpha') \\ M_2 &= \frac{M'}{nx + a} \left(i - \frac{g}{\alpha'}\right); N_2 = \frac{M'}{nx - a} \left(h - \frac{j}{\alpha'}\right). \end{aligned} \quad (11)$$

Die Stellung der Ebenen ist durch $\frac{N_1}{M_1}$ und $\frac{N_2}{M_2}$ gegeben. Sie stehen nur dann aufeinander senkrecht, wenn

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{M_1} + \frac{M_2}{N_2} &= 0 \text{ ist, oder:} \\ \frac{nx + a}{nx - a} \cdot \frac{h + j\alpha'}{i + g\alpha'} + \frac{nx - a}{nx + a} \cdot \frac{i - \frac{g}{\alpha'}}{h - \frac{j}{\alpha'}} &= 0 \end{aligned}$$

$$(nx + a)^2 \left\{ h^2 - j^2 + hj \left(\alpha' - \frac{1}{\alpha'} \right) \right\} + (nx - a)^2 \left\{ i^2 - g^2 + gi \left(\alpha' - \frac{1}{\alpha'} \right) \right\} = 0.$$

Für $\alpha' - \frac{1}{\alpha'} = \beta'$ ist jetzt der Wert aus (8) einzusetzen:

$$\begin{aligned} (nx + a)^2 (h^2 - j^2) \left(\frac{gi}{nx + a} + \frac{hj}{nx - a} \right) + (nx - a)^2 (i^2 - g^2) \left(\frac{gi}{nx + a} + \frac{hj}{nx - a} \right) \\ + [(nx + a)^2 hj + (nx - a)^2 gi] \left(2c - \frac{i^2 - g^2}{nx + a} - \frac{h^2 - j^2}{nx - a} \right) = 0 \\ 2c(nx + a)^2 hj + 2c(nx - a)^2 gi + (nx + a) \{ (h^2 - j^2) gi - (i^2 - g^2) hj \} \\ + (nx - a) \{ (i^2 - g^2) hj - (h^2 - j^2) gi \} = 0 \\ \left. \begin{aligned} &cn^2 x^2 (gi + hj) + 2ac(hj - gi)nx + a^2 c (gi + hj) \\ &+ a \{ (h^2 - j^2) gi - (i^2 - g^2) hj \} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

Die Determinante dieser Gleichung ergibt sich zu \mathcal{A} , d. h. bei tordierten Systemen gibt es keine Orthogonalpunkte, bei retordierten zwei, bei

semitordierten einen. Weiter zeigt die Gleichung sofort, daß bei semitor-
dierten Systemen der Orthogonalpunkt eben der Fokalpunkt ist.

Die Lösung der Gleichung (12) ist:

$$nx = \frac{gi - hj}{gi + hj} a \pm \frac{1}{8} \frac{\sqrt{\mathcal{A}}}{c(gi + hj)}. \quad (12a)$$

Also der nämliche Wert, der schon in (9d) erhalten wurde. Dem
Orthogonalpunkte entspricht auf der anderen Seite ein Paar Grenzhaupt-
schnitte, wie schon GULLSTRAND abgeleitet hat. Man kann es auch
so erhalten, daß man β' nach nx differenziert, man bekommt für $\frac{d\beta'}{dnx} = 0$
die Gleichung (12).

e) *Die Gleichung für einander entsprechende Punkte.* Jedem Punkte x
werden bildseitig zwei sogenannte astigmatische Bildpunkte x' ent-
sprechen und umgekehrt. Eine Gleichung zwischen x und x' muß
also in beiden vom zweiten Grade sein. Aus (8) kann man den Wert
für α' ableiten:

$$2\alpha' \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a} \right) = \left\{ \begin{array}{l} 2c + \frac{g^2 - i^2}{nx+a} - \frac{h^2 - j^2}{nx-a} \\ \pm \sqrt{\left(2c + \frac{g^2 - i^2}{nx+a} - \frac{h^2 - j^2}{nx-a} \right)^2 + 4 \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a} \right)^2} \end{array} \right\}. \quad (13)$$

Da die beiden Lösungen der Gleichung α' und $-\frac{1}{\alpha'}$ sind, kann man
auch $\alpha' + \frac{1}{\alpha'}$ hieraus ableiten:

$$\left(\alpha' + \frac{1}{\alpha'} \right) \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a} \right) = \sqrt{\left(2c + \frac{g^2 - i^2}{nx+a} - \frac{h^2 - j^2}{nx-a} \right)^2 + 4 \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a} \right)^2}. \quad (13a)$$

Da die in Frage kommenden Strahlen die Achse schneiden, so ist
in (7) zu setzen $x'_1 = x'_2 = x'$, also

$$-2n'x' = \frac{g^2 + i^2}{nx+a} + \frac{h^2 + j^2}{nx-a} + \left(\alpha' + \frac{1}{\alpha'} \right) \left(\frac{gi}{nx+a} + \frac{hj}{nx-a} \right) \quad (14)$$

$$\left. \begin{array}{l} \{ 2n'x' (n^2x^2 - a^2) + nx(g^2 + h^2 + i^2 + j^2) - a(g^2 - h^2 + i^2 - j^2) \}^2 = \\ \{ 2c(n^2x^2 - a^2) + nx(g^2 - h^2 - i^2 + j^2) - a(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) \}^2 \\ + 4 \{ nx(gi + hj) - a(gi - hj) \}^2. \end{array} \right\} \quad (14a)$$

Bringt man die Gleichung auf 0 und läßt zunächst die mit $n^2x^2 - a^2$
multiplizierten Glieder beiseite, so kann man wie folgt vereinfachen:

$$\text{Faktor von } n^2x^2: (g^2 + h^2 + i^2 + j^2)^2 - (g^2 - h^2 - i^2 + j^2)^2 - 4(gi + hj)^2 = \\ 4g^2h^2 + 4g^2i^2 + 4h^2j^2 + 4i^2j^2 - 4g^2i^2 - 8ghij - 4h^2j^2 = 4(gh - ij)^2.$$

$$\text{Faktor von } 2anx: -2(g^2 + h^2 + i^2 + j^2)(g^2 - h^2 + i^2 - j^2) \\ + 2(g^2 - h^2 - i^2 + j^2)(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) + 8(g^2i^2 - h^2j^2) = \\ = -8g^2i^2 + 8h^2j^2 + 8(g^2i^2 - h^2j^2) = 0.$$

$$\begin{aligned} \text{Faktor von } a^2: & (g^2 - h^2 + i^2 - j^2)^2 - (g^2 + h^2 - i^2 - j^2)^2 - 4(gi - hj)^2 = \\ & = -4g^2h^2 + 4g^2i^2 + 4h^2j^2 - 4i^2j^2 - 4g^2i^2 - 4h^2j^2 + 8ghij = \\ & \quad -4(gh - ij)^2. \end{aligned}$$

Danach kann man in (14a) den Faktor $4(n^2x^2 - a^2)$, der nicht allgemein Null wird, herausnehmen und behält:

$$\begin{aligned} n'^2x'^2(n^2x^2 - a^2) + nn'xx'(g^2 + h^2 + i^2 + j^2) - an'x'(g^2 - h^2 + i^2 - j^2) \\ - cnx(g^2 - h^2 - i^2 + j^2) - c^2(n^2x^2 - a^2) + ac(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) \\ + (gh - ij)^2 = 0. \end{aligned}$$

Hierfür kann man auch schreiben:

$$\begin{aligned} (n'^2x'^2 - c^2)(n^2x^2 - a^2) + nn'xx'(g^2 + h^2 + i^2 + j^2) - \\ an'x'(g^2 - h^2 + i^2 - j^2) - cnx(g^2 - h^2 - i^2 + j^2) + ac(g^2 + h^2 - i^2 - j^2) \quad (15) \\ + (gh - ij)^2 = 0, \end{aligned}$$

oder auch:

$$\begin{aligned} (n'^2x'^2 - c^2)(n^2x^2 - a^2) + (n'x' - c)(nx - a)g^2 + \\ (n'x' + c)(nx + a)h^2 + (n'x' + c)(nx - a)i^2 + (n'x' - c)(nx + a)j^2 \quad (16) \\ + (gh - ij)^2 = 0. \end{aligned}$$

Für das Orthogonalsystem zerfällt die Gleichung (16) in zwei, die beim GAUSSISCHEN System ($a = c = 0$) in die bekannte NEWTONSCHE Gleichung übergehen.

f) *Die abbildbaren Linien.* Wir betrachten nun allgemeiner einen Strahl, der durch den Punkt x, y, z geht und die Richtungskosinus M, N hat.

Es ist $y - y_0 = Mx, z - z_0 = Nx$, aus (2) folgt also:

$$\begin{aligned} ny = (nx + a)M - iM' - gN' \quad \left| \begin{array}{l} n'y' = (n'x' - c)M' + iM + hN \\ nz = (nx - a)N - hM' - jN' \quad \left| \begin{array}{l} n'z' = (n'x' + c)N' + gM + jN, \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (17) \end{aligned}$$

wo y', z' der Schnittpunkt des bildseitigen Strahles mit einer zum Hauptstrahle senkrechten Ebene ist; aus (17) kann man ähnlich wie aus (1) M', N', y', z' durch x, y, z, M, N bestimmen.

Es ergibt sich weiter:

$$M = \frac{1}{nx + a}(ny + iM' + gN'), N = \frac{1}{nx - a}(nz + hM' + jN'). \quad (18)$$

Setzt man dies in die rechten Gleichungen ein, so treten offenbar wieder dieselben Koeffizienten auf, wie in (6) und (7). Schreibt man zur Abkürzung:

$$\varrho = \frac{i^2}{nx + a} + \frac{h^2}{nx - a}, \sigma = \frac{gi}{nx + a} + \frac{hj}{nx - a}, \tau = \frac{g^2}{nx + a} + \frac{j^2}{nx - a}, \quad (19)$$

so lauten die entstehenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} n'y' &= (n'x' - c)M' + \varrho M' + \sigma N' + \frac{iny}{nx + a} + \frac{hnz}{nx - a}, \\ n'z' &= (n'x' + c)N' + \sigma M' + \tau N' + \frac{gny}{nx + a} + \frac{jnz}{nx - a}. \end{aligned} \quad (20)$$

Wir nehmen zunächst an, der Strahl schneide dingseitig die Achse in $(x, 0, 0)$, so daß die beiden letzten Glieder verschwinden und betrachten die Schnittpunkte des Strahls mit den zum Hauptstrahl senkrechten Ebenen durch die beiden „Bildpunkte“, setzen also

$$\begin{aligned} \text{a) } n'x' &= c - \varrho - \sigma\alpha' = -c - \tau - \frac{\sigma}{\alpha'} \\ n'y' &= -\sigma(\alpha'M' - N'); \quad n'z' = \sigma\left(M' - \frac{N'}{\alpha'}\right). \end{aligned} \quad (20a)$$

$$\begin{aligned} \text{b) } n'x' &= c - \varrho + \frac{\sigma}{\alpha'} = -c - \tau + \sigma\alpha' \\ n'y' &= \sigma\left(\frac{M'}{\alpha'} + N'\right); \quad n'z' = \sigma(M' + \alpha'N'). \end{aligned} \quad (20b)$$

Es ist also unabhängig von M' und N' :

$$\text{a) } \frac{z'}{y'} = -\frac{1}{\alpha'}, \quad \text{b) } \frac{z'}{y'} = \alpha'.$$

d. h. bis auf Größen höherer Ordnung liegt (x', y', z') in der Ebene, die senkrecht steht auf dem durch den entsprechenden Punkt gehenden Büschel. Dies gilt auch, wenn man für x' Werte $x' + \mathcal{A}x'$ setzt, wo $\mathcal{A}x'$ von der Größenordnung M' . . . ist. Hierin ist die Lehre von den STURM'schen Brennlinien und ihre Kritik durch GULLSTRAND enthalten (s. Cz. S. 23 ff.).

Damit auch für $y \geq 0$, $z \geq 0$ der Punkt x', y', z' in derselben Ebene liegt, ist notwendig:

$$\left(\frac{gny}{nx+a} + \frac{jnz}{nx-a}\right) : \left(\frac{iny}{nx+a} + \frac{hnz}{nx-a}\right) = -\frac{1}{\alpha'} : 1 \quad (21)$$

$$\frac{z}{nx-a} \left(j + \frac{h}{\alpha'}\right) = -\frac{y}{nx+a} \left(g + \frac{i}{\alpha'}\right),$$

$$\frac{z}{y} = -\frac{nx-a}{nx+a} \cdot \frac{i+g\alpha'}{h+j\alpha'} = -\frac{M_1}{N_1}, \quad [\text{vgl. (11)}]. \quad (22a)$$

entsprechend im anderen Falle:

$$\frac{z}{y} = -\frac{M_2}{N_2}. \quad (22b)$$

(x, y, z) muß also in einer Ebene liegen, die auf der Ebene (M_1, N_1) oder (M_2, N_2) , der „Ebene fokaler Projektion“, senkrecht steht.

Hierin ist die GULLSTRAND'sche Lehre von den abbildbaren Linien enthalten.

g) *Die Wiedergabe eines astigmatischen Strahlenbündels.* Es gibt dingseitig eine dreifach unendliche Mannigfaltigkeit astigmatischer Strahlenbündel (Normalenbündel), in denen die X -Achse enthalten ist. Jedes Bündel ist gegeben durch die Stellung der beiden Hauptschnitte und durch die beiden Punkte, in denen die betreffenden dünnen Büschel die X -Achse treffen (die Punkte der Kaustik). Es soll aber zunächst von der Wellenfläche im Koordinatenanfang ausgegangen werden. Ihre Gleichung sei:

$$x = \frac{1}{2} (Ry^2 + 2Syz + Tz^2) \dots,$$

dann wird das Bündel gekennzeichnet durch:

$$\begin{aligned} M &= -Ry_0 - Sz_0 \\ N &= -Sy_0 - Tz_0 \end{aligned} \quad (23)$$

[vgl. (31) und (31a)].

R, S, T dienen zur Bestimmung des Bündels. Man kann nach y_0, z_0 auflösen:

$$y_0 = -\frac{TM - SN}{RT - S^2}, \quad z_0 = \frac{SM - RN}{RT - S^2}, \quad (24)$$

wofür wir abgekürzt schreiben:

$$y_0 = -\mathfrak{I}M + \mathfrak{S}N, \quad z_0 = \mathfrak{S}M - \mathfrak{R}N. \quad (24a)$$

Aus (2) folgt dann als Verallgemeinerung von (5):

$$\begin{aligned} (n\mathfrak{I} + a)M - n\mathfrak{S}N &= iM' + gN', \\ -n\mathfrak{S}M + (n\mathfrak{R} - a)N &= hM' + jN'. \end{aligned} \quad (25)$$

Die Lösung nach M und N kann man schreiben:

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a) - n^2\mathfrak{S}^2} \times \\ &\quad \left\{ [(n\mathfrak{R} - a)i + n\mathfrak{S}h]M' + [(n\mathfrak{R} - a)g + n\mathfrak{S}j]N' \right\}. \\ N &= \frac{1}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a) - n^2\mathfrak{S}^2} \times \\ &\quad \left\{ [(n\mathfrak{I} + a)h + n\mathfrak{S}i]M' + [(n\mathfrak{I} + a)j + n\mathfrak{S}g]N' \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

Setzt man dies in die rechten Gleichungen (2) ein, so erhält man als Verallgemeinerung von (6):

$$\begin{aligned} n'y'_0 &= -cM' + \frac{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a) - n^2\mathfrak{S}^2} \left\{ \left[\frac{i^2}{n\mathfrak{I} + a} + \frac{h^2}{n\mathfrak{R} - a} + \frac{2n\mathfrak{S}hi}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)} \right] M' \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{gi}{n\mathfrak{I} + a} + \frac{hj}{n\mathfrak{R} - a} + \frac{n\mathfrak{S}(gh + ij)}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)} \right] N' \right\}. \\ n'z'_0 &= cN' + \frac{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a) - n^2\mathfrak{S}^2} \left\{ \left[\frac{gi}{n\mathfrak{I} + a} + \frac{hj}{n\mathfrak{R} - a} + \frac{n\mathfrak{S}(gh + ij)}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)} \right] M' \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{g^2}{n\mathfrak{I} + a} + \frac{j^2}{n\mathfrak{R} - a} + \frac{2n\mathfrak{S}gj}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)} \right] N' \right\}. \end{aligned} \quad (27)$$

In (27) kehrt ebenso wie in (6) und (23) ein Koeffizient wieder, dies verlangt der Satz von MALUS. Schreibt man:

$$\begin{aligned} n'\mathfrak{I}' - c &= -\frac{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a) - n^2\mathfrak{S}^2} \left\{ \frac{i^2}{n\mathfrak{I} + a} + \frac{h^2}{n\mathfrak{R} - a} + \frac{2n\mathfrak{S}hi}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)} \right\} \\ n'\mathfrak{S}' &= \frac{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a) - n^2\mathfrak{S}^2} \left\{ \frac{gi}{n\mathfrak{I} + a} + \frac{hj}{n\mathfrak{R} - a} + \frac{n\mathfrak{S}(gh + ij)}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)} \right\} \\ n'\mathfrak{R}' + c &= -\frac{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a) - n^2\mathfrak{S}^2} \left\{ \frac{g^2}{n\mathfrak{I} + a} + \frac{j^2}{n\mathfrak{R} - a} + \frac{2n\mathfrak{S}gj}{(n\mathfrak{I} + a)(n\mathfrak{R} - a)} \right\}, \end{aligned}$$

so geht (27) über in:

$$y'_0 = -\mathfrak{I}'M' + \mathfrak{S}'N', \quad z'_0 = \mathfrak{S}'M' - \mathfrak{R}'N'. \quad (29)$$

Nach (24a) und (29) entsprechen \mathfrak{R} und \mathfrak{R}' , \mathfrak{S} und \mathfrak{S}' , \mathfrak{I} und \mathfrak{I}' einander, die Beziehung zwischen Ding- und Bildraum wird durch (28) gekennzeichnet.

Nach (24) und (24a) ist:

$$\mathfrak{R} = \frac{R}{RT-S^2}, \quad \mathfrak{S} = \frac{S}{RT-S^2}, \quad \mathfrak{I} = \frac{T}{RT-S^2}. \quad (30)$$

In einem Punkte der Wellenfläche x_0, y_0, z_0 , der dem Koordinatenanfang benachbart ist, wird die Gleichung der Normalen:

$$X - x_0 = -\frac{Y - y_0}{Ry_0 + Sz_0} = -\frac{Z - z_0}{Sy_0 + Tz_0}. \quad (31)$$

x_0 ist zweiter Ordnung und kann daher vernachlässigt werden:

$$\begin{aligned} Y &= (-RX + 1)y_0 - SXz_0 \\ Z &= -SXy_0 + (-TX + 1)z_0. \end{aligned} \quad (31a)$$

Setzt man in (31a) $Y=Z=0$, so muß der betrachtete Strahl die X -Achse schneiden. Die Bedingung kann aber nur erfüllt werden, wenn die Determinante Null ist, also:

$$(RT - S^2)X^2 - (R + T)X + 1 = 0. \quad (31b)$$

Die Lösungen dieser Gleichung geben uns die beiden Punkte (X_1, X_2), wo der Hauptstrahl (die X -Achse) von den Strahlen des Bündels geschnitten wird. Wir vermerken:

$$\mathfrak{R} + \mathfrak{I} = X_1 + X_2, \quad \mathfrak{R}\mathfrak{I} - \mathfrak{S}^2 = X_1X_2. \quad (31c)$$

Setzt man in (31a) $X = X_1$ oder $X = X_2$; $Y = Z = 0$, so erhält man die Stellung der beiden Hauptschnitte. Nennt man μ den Winkel des ersten Hauptschnittes mit der XY -Ebene und schreibt $\operatorname{tg} \mu = \vartheta$, so wird

$$\vartheta = \frac{z_0}{y_0}, \text{ also:}$$

$$\begin{aligned} \vartheta &= \frac{-RX_1 + 1}{SX_1}, \quad R + \vartheta S = \frac{1}{X_1}; \quad -\frac{1}{\vartheta} = \frac{-RX_2 + 1}{SX_2}, \quad \vartheta R - S = \frac{\vartheta}{X_2} \\ \vartheta &= \frac{SX_1}{-TX_1 + 1}, \quad S + \vartheta T = \frac{\vartheta}{X_1}; \quad -\frac{1}{\vartheta} = \frac{SX_2}{-TX_2 + 1}, \quad \vartheta S - T = \frac{1}{X_2}, \end{aligned} \quad (32)$$

oder durch Auflösung:

$$R = \frac{1}{1 + \vartheta^2} \left(\frac{1}{X_1} + \frac{\vartheta^2}{X_2} \right), \quad S = \frac{\vartheta}{1 + \vartheta^2} \left(\frac{1}{X_1} - \frac{1}{X_2} \right), \quad T = \frac{1}{1 + \vartheta^2} \left(\frac{\vartheta^2}{X_1} + \frac{1}{X_2} \right). \quad (33)$$

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{1 + \vartheta^2} (\vartheta^2 X_1 + X_2) = X_1 \sin^2 \mu + X_2 \cos^2 \mu,$$

$$\mathfrak{S} = \frac{\vartheta}{1 + \vartheta^2} (X_1 - X_2) = (X_2 - X_1) \sin \mu \cos \mu, \quad (34)$$

$$\mathfrak{I} = \frac{1}{1 + \vartheta^2} (X_1 + \vartheta^2 X_2) = X_1 \cos^2 \mu + X_2 \sin^2 \mu.$$

Sind X_1, X_2, μ gegeben, so kann man nach (34) $\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, \mathfrak{I}$ bestimmen, durch (28) $\mathfrak{R}', \mathfrak{S}', \mathfrak{I}'$; da bildseitig entsprechende Gleichungen gelten wie (34), kann man setzen:

$$\frac{\mathfrak{R}' - \mathfrak{I}'}{2\mathfrak{S}'} = \operatorname{cotg} 2\mu', \quad \mathfrak{R}' + \mathfrak{I}' = X'_1 + X'_2, \quad \frac{2\mathfrak{S}'}{\sin 2\mu'} = X'_2 - X'_1. \quad (35)$$

Setzt man (34) in (28) ein, so kann man Gleichungen erhalten, die von der Wahl des Koordinatenanfangs unabhängig sind. Es treten die Größen $X_1 - \frac{a}{n}, X_1 + \frac{a}{n} \dots$, d. h. entsprechend wie in der NEWTONSchen Gleichung die Abstände von den „astigmatischen Brennpunkten“ auf. Man hat:

$$\begin{aligned} & (n' X'_1 - c) \cos^2 \mu' + (n' X'_2 - c) \sin^2 \mu' = \tag{36} \\ & \frac{\{(n X_1 + a) \cos^2 \mu + (n X_2 + a) \sin^2 \mu\} \{(n X_1 - a) \sin^2 \mu + (n X_2 - a) \cos^2 \mu\}}{\{(n X_1 + a) \cos^2 \mu + (n X_2 + a) \sin^2 \mu\} \{(n X_1 - a) \sin^2 \mu + (n X_2 - a) \cos^2 \mu\} - n^2 (X_2 - X_1)^2 \sin^2 \mu \cos^2 \mu} \\ & \times \left\{ \frac{i^2}{(n X_1 + a) \cos^2 \mu + (n X_2 + a) \sin^2 \mu} + \frac{h^2}{(n X_1 - a) \sin^2 \mu + (n X_2 - a) \cos^2 \mu} \right. \\ & \left. + \frac{2 n h i (X_2 - X_1) \sin \mu \cos \mu}{\{(n X_1 + a) \sin^2 \mu + (n X_2 + a) \sin^2 \mu\} \{(n X_1 - a) \sin^2 \mu + (n X_2 - a) \cos^2 \mu\}} \right\} \end{aligned}$$

und zwei ähnliche Gleichungen. Auch hier erscheint die NEWTONSche Gleichung als Sonderfall.

Die Formeln (28) und ihre Auflösung nach $\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, \mathfrak{I}$ kann man auch so erhalten. Wenn man ebenso wie bei Ableitung von (25) verfährt, dabei aber von der bildseitigen Wellenfläche ausgeht, so entsprechen den Formeln (25) die folgenden:

$$\begin{aligned} iM + hN &= -(n' \mathfrak{I}' - c) M' + n' \mathfrak{S}' N' \\ gM + jN &= n' \mathfrak{S}' M' - (n' \mathfrak{R}' + c) N'. \end{aligned} \tag{37}$$

Mit (25) können sich diese nur vertragen, wenn nicht allein die Determinante:

$$\begin{vmatrix} n \mathfrak{I} + a & -n \mathfrak{S} & -i & -g \\ -n \mathfrak{S} & n \mathfrak{R} - a & -h & -j \\ i & h & n' \mathfrak{I}' - c & -n' \mathfrak{S}' \\ g & j & -n' \mathfrak{S}' & n' \mathfrak{R}' + c \end{vmatrix} \tag{38}$$

sondern auch ihre sämtlichen Unterdeterminanten dritten Grades verschwinden. Dies gibt die verlangten Formeln.

h) Die GULLSTRANDSche Fundamentalgleichung. GULLSTRAND kennzeichnet die Strahlen eines astigmatischen Bündels durch die fokalen Öffnungswinkel; es sind dies die Winkel, die die Projektionen eines Strahles auf beide Hauptschnitte mit dem Hauptstrahle bilden. Wir nennen die Richtungskosinus dieser Winkel $\mathfrak{M}, \mathfrak{N}; \mathfrak{M}', \mathfrak{N}'$, dann hat man¹:

$$\begin{aligned} \text{dingseitig} \quad \mathfrak{M} &= M \cos \mu + N \sin \mu \\ \mathfrak{N} &= -M \sin \mu + N \cos \mu, \end{aligned} \tag{39}$$

$$\begin{aligned} \text{bildseitig} \quad \mathfrak{M}' &= M' \cos \mu' + N' \sin \mu' \\ \mathfrak{N}' &= -M' \sin \mu' + N' \cos \mu'. \end{aligned} \tag{39 a}$$

¹ $\mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ haben hier also eine andere Bedeutung als im vorhergehenden Abschnitt (S. 91).

Ein außerhalb des Bündels verlaufender Strahl wird von GULLSTRAND durch die Fokalkoordinaten gekennzeichnet. In den Punkten X_1, X_2 werden auf dem Hauptstrahl senkrechte Ebenen, die Fokalebene, errichtet. Die in diesen Ebenen liegenden, auf dem zugehörigen Hauptschnitt senkrechten Linien nennt GULLSTRAND Fokallinien. Die Fokalkoordinaten sind nun die Abstände, die die Schnittpunkte des betrachteten Strahls mit einer Fokalebene von der zugehörigen Fokallinie haben. Da die erste Fokallinie im zweiten Hauptschnitte liegt, so sind diese Koordinaten, wenn man die Richtungskosinus des außerhalb des Bündels verlaufenden Strahles mit $M_o \dots$ bezeichnet (nach 17):

$$\begin{aligned} \text{dingseitig } n a_1 &= (n X_1 + a) M_o \cos \mu + (n X_1 - a) N_o \sin \mu \\ &\quad - (i \cos \mu + h \sin \mu) M'_o - (g \cos \mu + j \sin \mu) N'_o, \\ n a_2 &= -(n X_2 + a) M_o \sin \mu + (n X_2 - a) N_o \cos \mu \\ &\quad + (i \sin \mu - h \cos \mu) M'_o + (g \sin \mu - j \cos \mu) N'_o, \\ \text{bildseitig } n' a'_1 &= (n' X'_1 - c) M'_o \cos \mu' + (n' X'_1 + c) N'_o \sin \mu' \quad (40) \\ &\quad + (i \cos \mu' + g \sin \mu') M_o + (h \cos \mu' + j \sin \mu') N_o, \\ n' a'_2 &= -(n' X'_2 - c) M'_o \sin \mu' + (n' X'_2 + c) N'_o \cos \mu' \\ &\quad - (i \sin \mu' - g \cos \mu') M_o - (h \sin \mu' - j \cos \mu') N_o. \end{aligned}$$

Aus den beiden ersten Gleichungen folgt mit (39) und (28), wenn sich jetzt $\mathfrak{M} \dots$ auf einen Strahl des Bündels bezieht:

$$\begin{aligned} n a_1 \mathfrak{M} + n a_2 \mathfrak{N} &= (n X_1 \cos^2 \mu + n X_2 \sin^2 \mu + a) M M_o \\ &\quad + (n X_1 - n X_2) \sin \mu \cos \mu M N_o \\ + (n X_1 - n X_2) \sin \mu \cos \mu N M_o &+ (n X_1 \sin^2 \mu + n X_2 \cos^2 \mu - a) N N_o \\ &\quad - i M M'_o - g M N'_o - h N M'_o - j N N'_o \\ = (n \mathfrak{I} + a) M M_o - n \mathfrak{C} M N_o - n \mathfrak{C} N M_o &+ (n \mathfrak{R} - a) N N_o - i M M'_o \\ &\quad - g M N'_o - h N M'_o - j N N'_o. \quad (\text{s. } 34). \end{aligned}$$

Ebenso bekommt man bildseitig:

$$\begin{aligned} n' a'_1 \mathfrak{M}' + n' a'_2 \mathfrak{N}' &= (n' \mathfrak{I}' - c) M' M'_o - n' \mathfrak{C}' M' N'_o - n' \mathfrak{C}' N' M'_o \\ &\quad + (n' \mathfrak{R}' + c) N' N'_o + i M' M_o + h M' N_o + g N' M_o + j N' N_o. \end{aligned}$$

Da nun jeder Strahl M, N, M', N' dem astigmatischen Bündel angehört, so folgt aus (25) und (37) identisch:

$$n a_1 \mathfrak{M} + n a_2 \mathfrak{N} = n' a'_1 \mathfrak{M}' + n' a'_2 \mathfrak{N}', \quad (41)$$

die GULLSTRANDSche Fundamentalgleichung, eine Verallgemeinerung der HUYGENS-HELMHOLTZischen Gleichung. Wenn im ding- und bildseitigen Bündel die beiden Hauptschnitte einander entsprechen, so ist \mathfrak{M}' nur von \mathfrak{M} , \mathfrak{N}' nur von \mathfrak{N} abhängig (oder \mathfrak{M}' von \mathfrak{N} , \mathfrak{N}' von \mathfrak{M}), die Gleichung (41) zerfällt:

$$n a_1 \mathfrak{M} = n' a'_1 \mathfrak{M}', \quad n a_2 \mathfrak{N} = n' a'_2 \mathfrak{N}'. \quad (41a)$$

GULLSTRAND spricht dann von fokaler Projektion.

Fokale Projektion liegt auch dann vor, wenn das Strahlenbündel dingseitig (oder bildseitig) anastigmatisch ist. Es stehen dann im Ding-

raume die Hauptschnitte im allgemeinen nicht aufeinander senkrecht (vgl. S. 103). Nach GULLSTRAND gilt (41a), wenn man \mathfrak{M} , \mathfrak{N} einfach auf das schiefwinklige Koordinatensystem bezieht; a_1 , a_2 hingegen so bestimmt, daß man vom Schnittpunkte des Strahles L_o , M_o , N_o mit der zum Hauptstrahle senkrechten Ebene durch den Ausgangspunkt auf die Hauptebenen Senkrechte fällt und deren Abstände vom Ausgangspunkte mit a_1 , a_2 bezeichnet. Man hat dann:

$$\mathfrak{M} = \frac{M \sin \mu_2 - N \cos \mu_2}{\sin(\mu_2 - \mu_1)}, \quad \mathfrak{N} = -\frac{M \sin \mu_1 - N \cos \mu_1}{\sin(\mu_2 - \mu_1)}. \quad (42)$$

$$a_1 = y \cos \mu_1 + z \sin \mu_1, \quad a_2 = y \cos \mu_2 + z \sin \mu_2, \quad (42a)$$

wo μ_1 , μ_2 durch (11) ($\operatorname{tg} \mu_1 = \frac{N_1}{M_1}$); y , z durch (17) zu bestimmen sind.

$$n a_1 = (n x + a) M_o \cos \mu_1 + (n x - a) N_o \sin \mu_1 - (i \cos \mu_1 + h \sin \mu_1) M'_o \\ - (g \cos \mu_1 + j \sin \mu_1) N'_o,$$

$$n a_2 = (n x + a) M_o \cos \mu_2 + (n x - a) N_o \sin \mu_2 - (i \cos \mu_2 + h \sin \mu_2) M'_o \\ - (g \cos \mu_2 + j \sin \mu_2) N'_o.$$

$$n a_1 \mathfrak{M} = \frac{1}{\operatorname{tg} \mu_2 - \operatorname{tg} \mu_1} (M \operatorname{tg} \mu_2 - N) \{ (n x + a) M_o + (n x - a) N_o \operatorname{tg} \mu_1 \\ - (i + h \operatorname{tg} \mu_1) M'_o - (g + j \operatorname{tg} \mu_1) N'_o \}.$$

$$\text{Nach (11) wird } \operatorname{tg} \mu_1 = \frac{n x + a}{n x - a} \cdot \frac{h + j \alpha'}{i + g \alpha'}, \quad \operatorname{tg} \mu_2 = \frac{n x + a}{n x - a} \cdot \frac{h \alpha' - j}{i \alpha' - g},$$

$$\frac{1}{\operatorname{tg} \mu_2 - \operatorname{tg} \mu_1} = \frac{n x - a}{n x + a} \cdot \frac{(i \alpha' - g)(i + g \alpha')}{(g h - i j)(1 + \alpha'^2)}.$$

Weiter ist hier nach (4):

$$(n x + a) M = i M' + g N', \quad (n x - a) N = h M' + j N'.$$

Setzt man alles ein, so wird:

$$\frac{1}{\operatorname{tg} \mu_2 - \operatorname{tg} \mu_1} (M \operatorname{tg} \mu_2 - N) = \frac{i + g \alpha'}{(n x + a)(1 + \alpha'^2)} (M' + \alpha' N'). \\ n a_1 \mathfrak{M} = \frac{M' + \alpha' N'}{1 + \alpha'^2} \left\{ (i + g \alpha') M_o + (h + j \alpha') N_o - \left[\frac{i^2}{n x + a} + \frac{h^2}{n x - a} \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{g i}{n x + a} + \frac{h j}{n x - a} \right) \alpha' \right] M'_o - \left[\frac{g i}{n x + a} + \frac{h j}{n x - a} + \left(\frac{g^2}{n x + a} + \frac{j^2}{n x - a} \right) \alpha' \right] N'_o \right\}.$$

Bildseitig gelten auch hier die Gleichungen (39) und (40), man kann aber jetzt setzen $\operatorname{tg} \mu' = \alpha'$, $\cos^2 \mu' = \frac{1}{1 + \alpha'^2}$; und so erhält man:

$$n a'_1 \mathfrak{M}' = \frac{M' + \alpha' N'}{1 + \alpha'^2} \left\{ (n' X'_1 - c) M'_o + (n' X'_1 + c) N'_o \alpha' + (i + g \alpha') M_o \right. \\ \left. + (h + j \alpha') N_o \right\}.$$

Nun kann man Gleichung (7) in der jetzigen, etwas geänderten Bezeichnung schreiben:

$$n' X'_1 - c = - \left(\frac{i^2}{n x + a} + \frac{h^2}{n x - a} \right) - \left(\frac{g i}{n x + a} + \frac{h j}{n x - a} \right) \alpha', \\ (n' X'_1 + c) \alpha' = - \left(\frac{g i}{n x + a} + \frac{h j}{n x - a} \right) - \left(\frac{g^2}{n x + a} + \frac{j^2}{n x - a} \right) \alpha',$$

also wird identisch:

$$n a_1 \mathfrak{M} = n' a'_1 \mathfrak{M}', \text{ ebenso } n a_2 \mathfrak{N} = n' a'_2 \mathfrak{N}'. \quad (41a)$$

Gesetzt, es sei $a_2 = 0$, so schneidet der außerhalb des Bündels verlaufende Strahl die Ebene x im ersten Hauptschnitte. $a_1 \perp$ zur Fokallinie ist nach GULLSTRAND die orthogonale Trajektorie zur abbildbaren Linie, entsprechend a'_1 im Bildraum; $\frac{a'_1}{a_1}$ wäre, wenn man die abbildbare Linie als Strich einer Teilung (Skala) auffaßt, deren Vergrößerung. $\frac{\mathfrak{M}'}{\mathfrak{M}}$ ist die Winkelvergrößerung im entsprechenden Hauptschnitt. Also:

$$n' \beta'_1 \gamma_1 = n' \beta_2 \gamma_2 = n.$$

γ_1 und γ_2 kann man aus (11) berechnen:

$$\begin{aligned} \gamma_1^2 &= \frac{M_1'^2 + N_1'^2}{M_1^2 + N_1^2} = \frac{1 + \alpha'^2}{\left(\frac{i + g\alpha'}{n x + a}\right)^2 + \left(\frac{h + j\alpha'}{n x - a}\right)^2}, \\ \gamma_2^2 &= \frac{1 + \alpha'^2}{\left(\frac{i\alpha' - g}{n x + a}\right)^2 + \left(\frac{h\alpha' - j}{n x - a}\right)^2}. \end{aligned} \quad (43)$$

Hiernach kann man Ausdrücke bestimmen, die den Brennweiten der GAUSSISCHEN Abbildung und der Abbildung durch Orthogonalsysteme entsprechen. Setzt man die Höhe $x\sqrt{M^2 + N^2} = \mathfrak{H}$, so hat man im Grenzfall $x = \infty$, wegen $\alpha' = 0$.

$$\frac{n^2 \mathfrak{H}^2}{M_1'^2 + N_1'^2} = h^2 + i^2, \quad \frac{n^2 \mathfrak{H}^2}{M_2'^2 + N_2'^2} = g^2 + j^2.$$

Setzt man $n x + a = 0$, so gibt (8):

$$\alpha' - \frac{i}{\alpha'} = \frac{g^2 - i^2}{g i}; \quad \alpha' = \frac{g}{i} \text{ oder } \alpha' = -\frac{i}{g}.$$

Wie zu jedem x , gehören auch zu $n x + a = 0$ zwei Werte von α' , aber nur für einen ist $x' = \infty$, und zwar nach (7) der Wert $\alpha' = \frac{g}{i}$. Hier ist $\text{Lim } n' x' (n x + a) = -(g^2 + i^2)$ und, wenn man $x'\sqrt{M'^2 + N'^2} = \mathfrak{H}$ setzt, so ergibt (43):

$$\frac{n'^2 \mathfrak{H}'^2}{M_1'^2 + N_1'^2} = g^2 + i^2.$$

Ähnlich erhält man aus $n x - a = 0$:

$$\frac{n'^2 \mathfrak{H}'^2}{M_2'^2 + N_2'^2} = h^2 + j^2,$$

der üblichen Bezeichnung würde also entsprechen:

$$\begin{aligned} n'^2 f_1'^2 &= g^2 + i^2, & n'^2 f_2'^2 &= h^2 + j^2 \\ n^2 f_1'^2 &= h^2 + i^2, & n^2 f_2'^2 &= g^2 + j^2. \end{aligned} \quad (43a)$$

Das Vorzeichen der Brennweiten ist ebenso wie bei der GAUSSISCHEN Abbildung nur durch besondere Verabredung zu bestimmen.

Die optische Projektion. Im Dingraume sei ein Gegenstand durch seine einzelnen Punkte x, y, z gegeben. Innerhalb der Folge optisch wirkender Flächen liege irgendwo eine enge Blende, die als Punkt des Hauptstrahls aufzufassen ist. Die Formeln dieses Abschnittes geben die Möglichkeit, die Normalenbündel ($\mathfrak{R}_o, \mathfrak{S}_o, \mathfrak{L}_o; \mathfrak{R}'_o, \mathfrak{S}'_o, \mathfrak{L}'_o$) zu bestimmen, die dem Blendenpunkte ding- und bildseitig entsprechen. Die Beziehungen zwischen $\mathfrak{R}_o, \mathfrak{S}_o, \mathfrak{L}_o; \mathfrak{R}'_o, \mathfrak{S}'_o, \mathfrak{L}'_o$ werden durch (28) vermittelt. Dies Normalenbündel ist das Hauptstrahlenbündel. Es wird die Projektion des Gegenstandes auf einer Ebene im Bildraume gesucht. Der Einfachheit halber sei sie zum Hauptstrahle senkrecht ($x' = \text{const.}$).

a) Aus (17) und (25) folgt unter Elimination von M' und N' aus x, y, z jedesmal M und N .

b) Aus (37) folgen M' und N' .

c) Aus (17) folgen y' und z' .

Einiges über Fokalfunkte. Die Abszisse des dingseitigen Fokalfunktes ist nach (III), S. 101:

$$n x = \frac{g i - h j}{g i + h j} a, \quad (44)$$

wobei die Bedingung (IV) erfüllt sein muß¹.

Den bildseitigen Fokalfunkt erhält man aus (7):

$$n' x' = c - \frac{g i + h j}{a} \left(\frac{i}{2g} - \frac{h}{2j} \right) = c + \frac{(g i + h j)(g h - i j)}{2 a g j}.$$

Nach IVa, S. 101 ist:

$$n' x' = c - \frac{2 h i}{g j + h i} c = \frac{g j - h i}{g j + h i} c. \quad (45)$$

Bildseitig gab (VII) ein nur zum Fokalfunkt gehörendes Ebenenpaar:

$$\beta' = \frac{-\frac{1}{g^2} + \frac{1}{h^2} + \frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2}}{\frac{1}{g i} + \frac{1}{h j}}. \quad (46)$$

Entsprechend ist ein Ebenenpaar auf der Dingseite abzuleiten:

$$\beta = \frac{+\frac{1}{g^2} - \frac{1}{h^2} + \frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2}}{\frac{1}{g j} + \frac{1}{h i}}. \quad (47)$$

¹ Andernfalls verlangt (44) nach (8) $\beta' = \infty$, dem Punkte entsprechen bei tordierten und retordierten Systemen dieselben Hauptschnitte wie dem unendlich fernen Punkte, es ist nach GULLSTRAND der Hauptkreuzpunkt (dasselbe gilt bildseitig für $n' x' = \frac{g j - h i}{g j + h i} c$).

Die Beziehung der Richtungskosinus eines durch die Fokalkpunkte gehenden Strahles erhält man aus (4):

$$\begin{aligned} \frac{2gi}{gi+hj} aM &= iM' + gN'; \quad M = \frac{gi+hj}{2a} \left(\frac{M'}{g} + \frac{N'}{i} \right) \\ N &= -\frac{gi+hj}{2a} \left(\frac{M'}{j} + \frac{N'}{h} \right) \\ M' &= +\frac{gj+hi}{2c} \left(\frac{M}{h} + \frac{N}{i} \right) \\ N' &= -\frac{gi+hi}{2c} \left(\frac{M}{j} + \frac{N}{g} \right). \end{aligned} \quad (48)$$

Setzt man $N = \lambda M$, $N' = \lambda' M'$, so geben die Gleichungen:

$$\lambda' = -\frac{\frac{1}{j} + \frac{\lambda}{g}}{\frac{1}{h} + \frac{\lambda}{i}} \quad \text{oder} \quad \lambda = -\frac{\frac{1}{j} + \frac{\lambda'}{h}}{\frac{1}{g} + \frac{\lambda'}{i}}. \quad (49)$$

Zwei senkrechten Schnitten entsprechen senkrechte Schnitte, wenn:

$$\frac{\frac{1}{j} + \frac{\lambda}{g}}{\frac{1}{h} + \frac{\lambda}{i}} + \frac{\frac{1}{h} - \frac{\lambda}{i}}{\frac{1}{j} - \frac{\lambda}{g}} = 0. \quad (50)$$

Dies führt für $\beta = \lambda - \frac{1}{\lambda}$ auf die Gleichung (47), entsprechend im Bildraum.

Für die Winkelvergrößerung erhält man aus (48):

$$\gamma^2 = \frac{(gj+hi)^2}{4c^2} \cdot \frac{\left(\frac{1}{h} + \frac{\lambda}{i}\right)^2 + \left(\frac{1}{j} + \frac{\lambda}{g}\right)^2}{1 + \lambda^2} = \frac{4a^2}{(gi+hj)^2} \cdot \frac{1 + \lambda'^2}{\left(\frac{1}{g} + \frac{\lambda'}{i}\right)^2 + \left(\frac{1}{j} + \frac{\lambda'}{h}\right)^2}. \quad (51)$$

Zu beachten ist: Nach (IV) kann von g , h , i , j keine Größe einzeln Null sein, da sonst das System brennpunktlos wäre; sind zwei Null, so hat man nach S. 100 ein Orthogonalsystem, was wir ausschließen.

Weiter sind folgende Sonderfälle nach (IVa) möglich:

$$\left. \begin{aligned} gj+hi &= 0, c = 0 \\ gi+hj &= 0, a = 0 \end{aligned} \right\} \text{Orthogonalsysteme.}$$

$$\begin{aligned} gj+hi &= 0, a = 0 && \text{Fokalkpunkt bildseitig im Unendlichen} \\ gi+hj &= 0, c = 0 && \text{,, dingseitig ,, ,,} \end{aligned}$$

Diese übrigens nicht viel Besonderes bietenden Fälle seien ausgeschlossen.

(51) zeigt, daß γ nicht von λ (λ') unabhängig sein kann, eine Differentiation lehrt aber, daß der größte und kleinste Wert in den ausgezeichneten Ebenen (46), (47) auftritt.

Aus Stetigkeitsgründen folgt, daß alle Punkte in der Nachbarschaft des Fokalkpunktes bis auf Größen höherer Ordnung abgebildet werden. Dies folgt aber auch so: Die Gleichungen (17) haben in unserm Falle die Form (für einen nicht durch den Fokalkpunkt, sondern nahe verlaufenden Strahl):

$$\begin{aligned} ny &= \frac{2gi}{gi+hj} aM_o - iM'_o - gN'_o, & n'y' &= -\frac{2hi}{gj+hi} cM'_o + iM_o + hN_o. \\ nz &= -\frac{2hj}{gi+hj} aN_o - hM'_o - jN'_o, & n'z' &= \frac{2gj}{gj+hi} cN'_o + gM_o + jN_o. \end{aligned} \quad (52)$$

In unserm Falle verschwindet nicht allein die Determinante dieser Gleichungen, sondern nach (IVa) auch die Unterdeterminanten dritter Ordnung; es müssen zwischen ihnen zwei unabhängige Beziehungen bestehen, man kann y' , z' durch y , z ausdrücken und umgekehrt.

In der Tat kann man leicht bestätigen (aus 52 und IVa):

$$\begin{aligned} \frac{2gj}{gi+hj} an'y' &= jny - gnz & \frac{2hj}{gj+hi} cny &= jn'y' - hn'z' \\ \frac{2hi}{gi+hj} an'z' &= hny - inz & \frac{2gi}{gj+hi} cnz &= gn'y' - in'z', \end{aligned} \quad (53)$$

was sich ähnlich behandeln läßt wie (48). Führt man ein $z = \varphi y$, $z' = \varphi' y'$, so wird:

$$\varphi' = \frac{\frac{1}{i} - \frac{1}{h} \varphi}{\frac{1}{g} - \frac{1}{j} \varphi}, \quad \varphi = \frac{\frac{1}{i} - \frac{1}{g} \varphi'}{\frac{1}{h} - \frac{1}{j} \varphi'}. \quad (54)$$

Weiter erhält man für die Vergrößerung:

$$\begin{aligned} n'^2 \beta^2 &= n^2 \frac{(gi+hj)^2}{4a^2} \cdot \frac{\left(\frac{1}{g} - \frac{1}{j} \varphi\right)^2 + \left(\frac{1}{i} - \frac{1}{h} \varphi\right)^2}{1 + \varphi^2} \\ &= n^2 \frac{4c^2}{(gj+hi)^2} \cdot \frac{1 + \varphi'^2}{\left(\frac{1}{h} - \frac{1}{j} \varphi'\right)^2 + \left(\frac{1}{i} - \frac{1}{g} \varphi'\right)^2}. \end{aligned} \quad (55)$$

(54) und Differentiation von (55) zeigen, daß auch hier die ausgezeichneten Ebenenpaare einander entsprechen und daß die Vergrößerung in ihnen Extremwerte hat.

Setzt man $\varphi = \lambda$, so wird nach (54) und (49) nicht identisch $\varphi' = \lambda'$ werden (man käme als Bedingung auf den ausgeschlossenen Fall des unendlich fernen Fokalkpunktes). Dagegen wird $\varphi' = \lambda'$ für $\varphi = \lambda$, wenn φ , λ einer der ausgezeichneten Ebenen angehören. Und endlich gilt für die Strahlenbüschel und die Punkte in den ausgezeichneten Ebenen auch die HELMHOLTZISCHE Gleichung, wie man mit Benutzung von (47) oder:

$$-\frac{1}{gj} - \frac{1}{hi} + \lambda \left(-\frac{1}{g^2} + \frac{1}{h^2} - \frac{1}{i^2} + \frac{1}{j^2} \right) + \lambda^2 \left(\frac{1}{gj} + \frac{1}{hi} \right) = 0 \quad (56)$$

aus (51) und (54) erhalten kann.

Das Eikonal einer einzelnen Fläche. Für eine einzelne Fläche war am Ende des vorigen Abschnitts erhalten (S. 95, 35):

$$\begin{aligned}
 & 2(n' \cos i' - n \cos i)(rt - s^2)E = \\
 & t n^2 \cos^2 i M_1^2 + r n^2 N^2 + t n'^2 \cos^2 i' M_1'^2 + r n'^2 N'^2 - 2 s n^2 \cos i M_1 N \\
 & - 2 s n'^2 \cos i' M_1' N' + 2 s n n' \cos i M_1 N' + 2 s n n' \cos i' M_1' N \\
 & - 2 t n n' \cos i \cos i' M_1 M_1' - 2 r n n' N N'. \quad (57)
 \end{aligned}$$

Weiter ist schon (S. 98) bemerkt, daß durch Drehung beider Koordinatensysteme um die X - und X' -Achse $e = f = 0$ zu machen ist. Man setze:

$$\begin{aligned}
 M_1 &= M_2 \cos \vartheta - N_2 \sin \vartheta, & M_1' &= M_2' \cos \vartheta' - N_2' \sin \vartheta'. \\
 N &= M_2 \sin \vartheta + N_2 \cos \vartheta, & N' &= M_2' \sin \vartheta' + N_2' \cos \vartheta'. \quad (58)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 2(n' \cos i' - n \cos i)(rt - s^2)E \\
 & = \{t n^2 \cos^2 \vartheta \cos^2 i - 2 s n^2 \cos \vartheta \sin \vartheta \cos i + r n^2 \sin^2 \vartheta\} M_2^2 \\
 & + \{-2 t n^2 \cos \vartheta \sin \vartheta \cos^2 i - 2 s n^2 (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \cos i \\
 & + 2 r n^2 \cos \vartheta \sin \vartheta\} M_2 N_2 \\
 & + \{t n^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 i + 2 s n^2 \cos \vartheta \sin \vartheta \cos i + r n^2 \cos^2 \vartheta\} N_2^2 \\
 & + \{t n'^2 \cos^2 \vartheta' \cos^2 i' - 2 s n'^2 \cos \vartheta' \sin \vartheta' \cos i' + r n'^2 \sin^2 \vartheta'\} M_2'^2 \\
 & + \{-2 t n'^2 \cos \vartheta' \sin \vartheta' \cos^2 i' - 2 s n'^2 (\cos^2 \vartheta' - \sin^2 \vartheta') \cos i' \\
 & + 2 r n'^2 \cos \vartheta' \sin \vartheta'\} M_2' N_2' \\
 & + \{t n'^2 \sin^2 \vartheta' \cos^2 i' + 2 s n'^2 \cos \vartheta' \sin \vartheta' \cos i' + r n'^2 \cos^2 \vartheta'\} N_2'^2 \\
 & + \{2 s n n' \cos \vartheta \cos \vartheta' \cos i - 2 s n n' \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos i' \\
 & + 2 t n n' \cos \vartheta \sin \vartheta' \cos i \cos i' - 2 r n n' \sin \vartheta \cos \vartheta'\} M_2 N_2' \\
 & + \{-2 s n n' \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos i + 2 s n n' \cos \vartheta \cos \vartheta' \cos i' \\
 & + 2 t n n' \sin \vartheta \cos \vartheta' \cos i \cos i' - 2 r n n' \cos \vartheta \sin \vartheta'\} M_2 N_2 \\
 & + \{2 s n n' \cos \vartheta \sin \vartheta' \cos i + 2 s n n' \sin \vartheta \cos \vartheta' \cos i' \\
 & - 2 t n n' \cos \vartheta \cos \vartheta' \cos i \cos i' - 2 r n n' \sin \vartheta \sin \vartheta'\} M_2 M_2' \\
 & + \{-2 s n n' \sin \vartheta \cos \vartheta' \cos i - 2 s n n' \cos \vartheta \sin \vartheta' \cos i' \\
 & - 2 t n n' \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos i \cos i' - 2 r n n' \cos \vartheta \cos \vartheta'\} N_2 N_2'. \quad (59)
 \end{aligned}$$

Die Forderung $e = f = 0$ verlangt, daß die Koeffizienten von $M_2 N_2$ und $M_2' N_2'$ verschwinden:

$$\operatorname{tg} 2 \vartheta = \frac{2 s \cos i}{r - t \cos^2 i}, \quad \operatorname{tg} 2 \vartheta' = \frac{2 s \cos i'}{r - t \cos^2 i'}, \quad (60)$$

wodurch die Form

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2} a M^2 + \frac{1}{2} b N^2 + \frac{1}{2} c M'^2 + \frac{1}{2} d N'^2 - g M N' - h M' N \\
 &\quad - i M M' - j N N' \quad (1a)
 \end{aligned}$$

entsteht.

Damit das Abbildungssystem ein Orthogonalsystem wird, muß einer der S. 100 erwähnten Fälle eintreten. Zunächst soll $g = h = 0$ und $i = j = 0$ untersucht werden.

a) Für $s=0$ hat schon (57) die Form (1a), es ist $\vartheta = \vartheta' = 0$ und $g = h = 0$. Die Einfallsebene des betrachteten Strahls fällt mit einem Hauptschnitte zusammen.

b) Für $i = i' = 0$ (senkrechter Einfall) wird nach (60):

$$\operatorname{tg} 2 \vartheta = \operatorname{tg} 2 \vartheta' = \frac{2s}{r-t},$$

und die Form der Koeffizienten von (59) zeigt, daß auch hier $g = h = 0$ ist.

c) Sonst hat man kein Orthogonalsystem.

Für $C = -2(n' \cos i' - n \cos i)(rt - s^2)$ wird:

$$\begin{aligned} \frac{C}{nn'}(g+h) &= 2s \cos(\vartheta + \vartheta') \cos i + 2s \cos(\vartheta + \vartheta') \cos i' \\ &\quad + 2t \sin(\vartheta + \vartheta') \cos i \cos i' - 2r \sin(\vartheta + \vartheta'), \\ \frac{C}{nn'}(g-h) &= 2s \cos(\vartheta - \vartheta') \cos i + 2s \cos(\vartheta - \vartheta') \cos i' \\ &\quad - 2t \sin(\vartheta - \vartheta') \cos i \cos i' - 2r \sin(\vartheta - \vartheta'). \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \frac{C}{nn'}(i+j) &= -2s \sin(\vartheta - \vartheta') \cos i + 2s \sin(\vartheta - \vartheta') \cos i' \\ &\quad - 2t \cos(\vartheta - \vartheta') \cos i \cos i' - 2r \cos(\vartheta - \vartheta'), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{C}{nn'}(i-j) &= 2s \sin(\vartheta + \vartheta') \cos i + 2s \sin(\vartheta + \vartheta') \cos i' \\ &\quad - 2t \cos(\vartheta + \vartheta') \cos i \cos i' + 2r \cos(\vartheta + \vartheta'). \end{aligned}$$

$g = h = 0$ ergäbe also:

$$\operatorname{tg}(\vartheta + \vartheta') = \frac{s(\cos i + \cos i')}{r - t \cos i \cos i'}, \quad \operatorname{tg}(\vartheta - \vartheta') = \frac{s(\cos i - \cos i')}{r + t \cos i \cos i'}. \quad (62)$$

$$\operatorname{tg} 2(\vartheta + \vartheta') = \frac{2s(r - t \cos i \cos i')(\cos i + \cos i')}{(r - t \cos i \cos i')^2 - s^2(\cos i + \cos i')^2}, \quad (62a)$$

$$\operatorname{tg} 2(\vartheta - \vartheta') = \frac{2s(r + t \cos i \cos i')(\cos i - \cos i')}{(r + t \cos i \cos i')^2 - s^2(\cos i - \cos i')^2}.$$

Andererseits folgt aus (60):

$$\operatorname{tg} 2(\vartheta + \vartheta') = \frac{2s(r - t \cos i \cos i')(\cos i + \cos i')}{(r - t \cos^2 i)(r - t \cos^2 i') - 4s^2 \cos i \cos i'}, \quad (60a)$$

$$\operatorname{tg} 2(\vartheta - \vartheta') = \frac{2s(r + t \cos i \cos i')(\cos i - \cos i')}{(r - t \cos^2 i)(r - t \cos^2 i') + 4s^2 \cos i \cos i'}.$$

(60a) und (62a) sind nur vereinbar für $s=0$, ferner für $i=i'=0$, endlich für $s^2=rt$; dies bedeutet aber, daß wenigstens einer der Krümmungsradien der Fläche unendlich wird. In diesem Falle versagt aber das Eikonal E .

$i=j=0$ führt zu demselben Ergebnis.

Um die übrigen Fälle S. 100 zu betrachten, muß man zunächst durch Verschiebung des Koordinatenanfangs $a = -b$, $c = -d$ machen. Nach dem vorigen Abschnitt (36) bleibt hierbei $a = -b$, $c = -d$ unverändert, man kann also nach (59) setzen:

$$\begin{aligned} -\frac{C}{n^2}a &= t \cos 2 \vartheta \cos^2 i - 2s \sin 2 \vartheta \cos i - r \cos 2 \vartheta, \\ -\frac{C}{n'^2}c &= t \cos 2 \vartheta' \cos^2 i' - 2s \sin 2 \vartheta' \cos i' - r \cos 2 \vartheta'. \end{aligned} \quad (63)$$

Dies führt für $a=0$ oder $c=0$ auf:

$$\operatorname{tg} 2 \mathcal{J} = \frac{t \cos^2 i - r}{2 s \cos i}, \quad \operatorname{tg} 2 \mathcal{J}' = \frac{t \cos^2 i' - r}{2 s \cos i'}, \quad (63a)$$

was mit (60) nicht vereinbar ist. Nur für $s=0$, $r=t$, $i=i'=0$ wird $a=c=0$ eintreten; dies ist die GAUSSISCHE Abbildung und fällt unter die schon früher erwähnte Annahme $s'=0$.

Die Zusammensetzung von Abbildungen kann nach den im vorigen Abschnitte angegebenen Regeln geschehen. Natürlich kann man auch ähnlich verfahren, wie es bei der GAUSSISCHEN Abbildung üblich ist (Cz. 58 ff.), und dazu die Formel (38) benutzen. Die Ausführung dürfte zu verwickelten Gleichungen führen. Die Glieder höherer Ordnung hat A. GULLSTRAND für die von ihm überhaupt behandelten Sonderfälle besprochen, natürlich ist statt seines Verfahrens auch das Eikonale anwendbar.

Die Durchrechnung einzelner Strahlen, die Bestimmung der verschiedenen Abweichungen durch Durchrechnung ist zwar schon im vorigen Jahrhundert behandelt worden, doch geben auch hier die S.81 bis 83 aufgeführten GULLSTRANDSCHEN Arbeiten eine viel größere Allgemeinheit.

V. Umdrehungsfolgen.

Die GAUSSISCHE Abbildung. Wir setzen (vgl. S. 94)

$$E = \frac{1}{2} a (M^2 + N^2) + a^\times (M M' + N N') + \frac{1}{2} a' (M'^2 + N'^2) + \dots \quad (1)$$

und vernachlässigen die höheren Glieder.

Die Differentiation ergibt

$$\begin{aligned} n y_0 &= a M + a^\times M', & -n' y'_0 &= a^\times M + a' M', \\ n z_0 &= a N + a^\times N', & -n' z'_0 &= a^\times N + a' N'. \end{aligned} \quad (2)$$

Ein Strahl schneide dingsseitig die Achse in x_1 , man kann ihn ohne Einschränkung der Allgemeinheit in der XY -Ebene annehmen, dann wird:

$$y_0 = -M x_1. \quad (3)$$

Für den Verlauf des Strahls auf der Bildseite hat man bei entsprechender Bezeichnung:

$$y'_0 = -M' x'_1. \quad (3a)$$

Aus (2), (3), (3a) kann man dann folgern:

$$M' = -\frac{n x_1 + a}{a^\times} M, \quad (4a) \quad -n' y'_0 = \frac{a^{\times 2} - a' (n x_1 + a)}{a^\times} M, \quad (4)$$

$$x'_1 = \frac{a' (n x_1 + a) - a^{\times 2}}{n' (n x_1 + a)}. \quad (4b)$$

Für $x_1 = \infty$ wird $x'_1 = \frac{a'}{n'}$, für $x_1 = -\frac{a}{n}$ wird $x'_1 = \infty$. Setzt man $x_1 = \infty$, $x_1 M = -h$, so wird $M' = \frac{n h}{a^\times}$, $\frac{a^\times}{n} = \frac{h}{M'}$. Für $x_1 = -\frac{a}{n}$ wird

nach (4) in entsprechender Bezeichnung $h' = y'_o = -\frac{a^\times}{n'} M$. Danach bestimmt a^\times die Brennweiten. (Bei der üblichen Vorzeichenwahl ist $M = -\sin u$, $M' = -\sin u'$; also $f = \frac{a^\times}{n'}$, $f' = -\frac{a^\times}{n}$), $-\frac{a}{n}$ und $\frac{a'}{n'}$ sind die Koordinaten der Brennpunkte. Weiter folgt aus (4b) und (4a):

$$(n'x'_1 - a')(nx_1 + a) = -a^{\times 2} \quad (5) \quad \frac{M'}{M} = -\frac{nx_1 + a}{a^\times} = \frac{a^\times}{n'x'_1 - a'}, \quad (5a)$$

die NEWTONSche Gleichung und die Formel für die Winkelvergrößerung.

Die beiden Punkte $\dot{x} = y = z = 0$ und $x' = y' = z' = 0$ entsprechen einander für

$$aa' = a^{\times 2}, \quad (5b)$$

wie aus der Determinante von (2) oder auch aus (5) hervorgeht. Unter dieser Annahme ist

$$\frac{n'}{n} \beta = \frac{n'y'_o}{ny_o} = -\frac{a}{a} = -\frac{a'}{a^\times}; \quad (5c)$$

dies ist die bekannte Formel für die Vergrößerung.

Eine einzelne achsensymmetrische Fläche. Nach S. 92, (14*) ist das Eikonal:

$$E = -\mathfrak{L}x - \mathfrak{B}w. \quad (6)$$

Man beziehe die Gleichung der Fläche auf den Scheitel und schreibe sie:

$$x = \frac{w^2}{2r} + \frac{w^4}{8r^3}(1+l)\dots, \quad (7)$$

wo r der Krümmungshalbmesser der Meridiankurve in der Achse ist.

Die Gleichung (20a) auf S. 92 wird:

$$\frac{\partial E}{\partial w} = -\mathfrak{L} \left\{ \frac{w}{r} + \frac{w^3}{2r^3}(1+l) \right\} - \mathfrak{B} = 0, \quad (8)$$

woraus dann unter Beschränkung auf die Glieder der beiden niedrigsten Ordnungen folgt:

$$w = r \left\{ -\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{L}} + \frac{\mathfrak{B}^3}{2\mathfrak{L}^3}(1+l) \right\}. \quad (8a)$$

$$x = \frac{r}{2} \left\{ \frac{\mathfrak{B}^2}{\mathfrak{L}^2} - \frac{3}{4} \frac{\mathfrak{B}^4}{\mathfrak{L}^4}(1+l) \right\}. \quad (8b)$$

$$E = \frac{r}{8} \left\{ 4 \frac{\mathfrak{B}^2}{\mathfrak{L}^2} - \frac{\mathfrak{B}^4}{\mathfrak{L}^4}(1+l) \right\}. \quad (9)$$

Will man das Eikonal auf andere Punkte der Achse beziehen (im Dingraum den Koordinatenanfang um s , im Bildraum um s' verschieben), so erhält man [S. 90, Gleichung (13)]:

$$E^\times = \frac{r}{8} \left\{ 4 \frac{\mathfrak{B}^2}{\mathfrak{L}^2} - \frac{\mathfrak{B}^4}{\mathfrak{L}^4}(1+l) \right\} - nLs + n'L's'. \quad (10)$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$M^2 + N^2 = \mu, \quad MM' + NN' = \mu^\times, \quad M'^2 + N'^2 = \mu', \quad (11)$$

so kann man entwickeln:

$$\begin{aligned}
 L &= \sqrt{1 - \mu} = 1 - \frac{1}{2} \mu - \frac{1}{8} \mu^2, \\
 L' &= \sqrt{1 - \mu'} = 1 - \frac{1}{2} \mu' - \frac{1}{8} \mu'^2, \\
 \mathfrak{B}^2 &= (n' M' - n M)^2 + (n' N' - n N)^2 = n^2 \mu - 2 n n' \mu^\times + n'^2 \mu', \\
 \mathfrak{Q} &= n' L' - n L = n' - n + \frac{n}{2} \mu - \frac{n'}{2} \mu' + \frac{n}{8} \mu^2 - \frac{n'}{8} \mu'^2, \\
 \frac{1}{\mathfrak{Q}} &= \frac{1}{n' - n} - \frac{1}{2} \frac{n \mu - n' \mu'}{(n' - n)^2}, \quad (12) \\
 \mathfrak{B}^2 &= \frac{n^2}{n' - n} \mu - \frac{2 n n'}{n' - n} \mu^\times + \frac{n'^2}{n' - n} \mu' - \frac{1}{2} \frac{n^3}{(n' - n)^2} \mu^2 + \frac{n^2 n'}{(n' - n)^2} \mu \mu^\times \\
 &\quad - \frac{1}{2} \frac{n n'}{n' - n} \mu \mu' - \frac{n n'^2}{(n' - n)^2} \mu^\times \mu' + \frac{1}{2} \frac{n'^3}{(n' - n)^2} \mu'^2. \\
 \mathfrak{B}^4 &= \frac{n^4}{(n' - n)^3} \mu^2 - \frac{4 n^3 n'}{(n' - n)^3} \mu \mu^\times + \frac{4 n^2 n'^2}{(n' - n)^3} \mu'^2 + \frac{2 n^2 n'^2}{(n' - n)^3} \mu \mu' \\
 &\quad - \frac{4 n n'^3}{(n' - n)^3} \mu^\times \mu' + \frac{n'^4}{(n' - n)^3} \mu'^2.
 \end{aligned}$$

Danach kann man das erste und zweite Glied der Entwicklung hinschreiben¹. Das erste Glied lautet:

$$E^\times = \frac{r}{2} \left\{ \frac{n^2}{n' - n} \mu - \frac{2 n' n}{n' - n} \mu^\times + \frac{n'^2}{n' - n} \mu' \right\} + \frac{1}{2} n s \mu - \frac{1}{2} n s' \mu'. \quad (13)$$

Aus (13) kann man die Bedingung ableiten, daß s und s' Abstände von Punkten sind, die einander als Ding- und Bildpunkt entsprechen. (5b) gibt:

$$\left\{ r \frac{n^2}{n' - n} + n s \right\} \left\{ r \cdot \frac{n'^2}{n' - n} - n' s' \right\} = \frac{n^2 n'^2}{(n' - n)^2} r^2, \quad (14)$$

woraus sich leicht die bekannte Formel für die Achsenschnittweite ergibt:

$$\frac{n'}{s'} - \frac{n}{s} - \frac{n' - n}{r} = 0. \quad (14a)$$

Ferner wird

$$a^\times = - \frac{n' n}{n' - n} r, \quad (14b)$$

und nach S. 118 sind die bekannten Formeln für die Brennweite abzuleiten.

Die Formeln für die sagittale und tangentielle Schnitt- und Brennweite außer der Achse hat T. SMITH (7) abgeleitet.

Die höheren Glieder der Eikonalentwicklung und ihre Beziehung zu den Abweichungen. T. SMITH (1, 7 usf.)² führt an Stelle der drei Veränderlichen μ, μ^\times, μ' drei andere ein, die von den GAUSSISCHEN Vergrößerungen

¹ A. KOHLSCHÜTTER hat die Entwicklung noch ein Glied weiter fortgeführt (Formel 38 der S. 128 angeführten Arbeit).

² Es sei nochmals auf die Zusammenstellung der SMITHISCHEN Abhandlungen (S. 86/87) verwiesen. Weiter sei bemerkt, daß die von SCHWARZSCHILD und KOHLSCHÜTTER (S. 128) benutzten Größen (dort mit R_0, z_{01}, q_1 bezeichnet) bis auf Koeffizienten mit den SMITHISCHEN übereinstimmen.

(β und B) der Dingebene und der Eintrittspupille abhängen. Setzt man der Kürze halber:

$$G = \frac{n'}{n} \beta, \quad S = \frac{n'}{n} B, \quad (15)$$

so sind die neuen Veränderlichen so definiert:

$$\begin{aligned} A(S - G)^2 &= \mu - 2G\mu^x + G^2\mu' = (M - GM')^2 + (N - GN')^2, \\ B(S - G)^2 &= 2\{\mu - (S + G)\mu^x + SG\mu'\} = 2\{(M - GM')(M - SM') \\ &\quad + (N - GN')(N - SN')\}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$C(S - G)^2 = \mu - 2S\mu^x + S^2\mu' = (M - SM')^2 + (N - SN')^2,$$

oder aufgelöst:

$$\begin{aligned} \mu &= S^2A - SG B + G^2 \cdot C, \\ \mu^x &= SA - \frac{1}{2}(S + G) B + G \cdot C, \\ \mu' &= A - B + C. \end{aligned} \quad (17)$$

Nennt man nun E_A, E_B, E_C die Differentialquotienten von E nach den neuen Veränderlichen, so wird aus Gleichung (8), S. 88:

$$\left. \begin{aligned} ny_0(S - G)^2 &= 2(M - GM')(E_A + E_B) \\ &\quad + 2(M - SM')(E_B + E_C), \\ n'y'_0(S - G)^2 &= 2(M - GM')(GE_A + SE_B) \\ &\quad + 2(M - SM')(GE_B + SE_C), \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{entsprechend} \\ \text{für } z, z' \end{array} \quad (18)$$

$$(S - G)(n'y'_0 - Gny_0) = n'(S - G)(y'_0 - \beta y_0) = 2(M - GM')E_B + 2(M - SM')E_C, \quad (19)$$

$$n'(S - G)(z'_0 - \beta z_0) = 2(N - GN')E_B + 2(N - SN')E_C.$$

Für $E_B = E_C = 0$ ist also $y'_0 = \beta y_0, z'_0 = \beta z_0$; die Ebene $x = 0$ wird ohne Abweichung auf $x' = 0$ abgebildet.

Man denke sich nun E als Reihe entwickelt und fasse die Glieder gleicher Ordnung zusammen:

$$E = E^{(2)} + E^{(4)} + E^{(6)} + \dots \quad (20)$$

Die Form von $E^{(2)}$ findet man in Gleichung (1). Entsprechen aber $x = 0$ und $x' = 0$ einander, so ist nach (5c):

$$\begin{aligned} G &= \frac{n'}{n} \beta = -\frac{a^x}{a} = -\frac{a'}{a^{\wedge}}, \text{ also nach (16):} \\ E^{(2)} &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{a^x(S - G)^2}{G} \cdot A, \end{aligned} \quad (21)$$

oder, wenn man die Brechkraft der Folge $-\frac{n}{a^x} = x$ setzt:

$$2xG E^{(2)} = n(S - G)^2 A. \quad (21a)$$

$$E_A^{(2)} = \frac{n(S - G)^2}{2xG}, \quad E_B^{(2)} = E_C^{(2)} = 0. \quad (22)$$

Wenn $x = 0$ und $x' = 0$ einander entsprechen, so verschwinden in der Entwicklung des Eikonals nach A, B, C die Glieder erster Ordnung mit B und C .

Weiter ist im Gebiete der GAUSSSchen Abbildung nach (2):

$$\begin{aligned} ny_0 &= aM + a^x M' = a(M - GM') = -\frac{n}{zG}(M - GM'), \\ n'y'_0 &= -\frac{n}{z}(M - GM'), \\ nz_0 &= -\frac{n}{zG}(N - GN'), \quad n'z'_0 = -\frac{n}{z}(N - GN'). \end{aligned} \quad (23)$$

Ebenso hat man für $\eta_0, \zeta_0; \eta'_0, \zeta'_0$ die Y - und Z -Koordinaten in der Eintritts- und Austrittspupille:

$$\begin{aligned} n\eta_0 &= -\frac{n}{zS}(M - SM'), \quad n'\eta'_0 = -\frac{n}{z}(M - SM'), \\ n\zeta_0 &= -\frac{n}{zS}(N - SN'), \quad n'\zeta'_0 = -\frac{n}{z}(N - SN'). \end{aligned} \quad (24)$$

Setzt man nun weiter:

$$E_B^{(4)} = \frac{1}{4}b_1 A^2 + \frac{1}{2}b_2 AB + \frac{1}{2}b_3 AC + \frac{1}{4}b_4 B^2 + \frac{1}{2}b_5 BC + \frac{1}{4}b_6 C^2, \quad (25)$$

so ist:

$$E_B^{(4)} = \frac{1}{2}(b_2 A + b_4 B + b_5 C), \quad (26) \quad E_C^{(4)} = \frac{1}{2}(b_3 A + b_5 B + b_6 C). \quad (27)$$

Setzt man dies in (19) ein, so erhält man die Fehler niedrigster Ordnung, die sogenannten SEIDELschen Abweichungen. Bei dieser Einsetzung kann man in den Ausdrücken A, B, C in (16) $M - GM'$ nach (23), $M - SM'$ usf. nach (24) bestimmen, da man nur Größen höherer Ordnung vernachlässigt.

$$\begin{aligned} A(S - G)^2 &= \kappa^2 G^2 (y_0^2 + z_0^2); \quad B(S - G)^2 = 2\kappa^2 GS (y_0 \eta_0 + z_0 \zeta_0); \\ C(S - G)^2 &= \kappa^2 S^2 (\eta_0^2 + \zeta_0^2). \end{aligned} \quad (27a)$$

Weiter sei der betrachtete Dingpunkt in der XY -Ebene angenommen, also $z_0 = 0$.

So erhält man aus (19) für die SEIDELschen Abweichungen $\mathcal{A}y'$ und $\mathcal{A}z'$:

$$\begin{aligned} n'(S - G)^3 \mathcal{A}y' &= -\kappa^3 [G^3 b_2 y_0^3 + G^2 S (b_3 + 2b_4) y_0^2 \eta_0 \\ &\quad + GS^2 b_5 y_0 (3\eta_0^2 + \zeta_0^2) + S^3 b_6 \eta_0 (\eta_0^2 + \zeta_0^2)], \\ n'(S - G)^3 \mathcal{A}z' &= -\kappa^3 [G^2 S b_3 y_0^2 \zeta_0 + 2GS^2 b_5 y_0 \eta_0 \zeta_0 \\ &\quad + S^3 b_6 \zeta_0 (\eta_0^2 + \zeta_0^2)]. \end{aligned} \quad (28)$$

Danach sind $b_2, b_3 + 2b_4, b_5, b_6$ die bekannten Koeffizienten der Verzeichnung, der tangentialen und sagittalen Bildfeldwölbung, der Koma, der sphärischen Abweichung. b_1 kommt in (28) nicht vor, seine Bedeutung ist nach T. SMITH zu erkennen, wenn man bedenkt, daß das Eikonale die Abweichungen nicht nur für einen bestimmten Ding- und Blendenort, sondern für jede Lage von Ding und Blende ergeben muß.

Eine Änderung des Dingortes ist beim eingeschlagenen Verfahren eine Verschiebung des Koordinatenanfangs, wodurch nach S. 90 Glei-

chung (13) zur Entwicklung Glieder hinzukommen. Ferner sind A , B , C durch andere Größen zu ersetzen, da S und G in (16) andere Werte erhalten. Die neuen Fehlerkoeffizienten $b'_1, b'_2 \dots b'_6$ hängen linear von $b_1, b_2 \dots b_6$ und von den Verschiebungen ab. Die 6 Koeffizienten genügen, um die Fehler niedrigster Ordnung für alle Ding- und Blendenlagen zu bestimmen. Auch bei allen höheren Ordnungen spielt der bloß mit einer Potenz von A multiplizierte Koeffizient dieselbe Rolle wie b_1 . Nach SMITH kann man diese Klasse von Koeffizienten auch zur Kennzeichnung der sphärischen Abweichung des Blendenortes benutzen, sie sind aber bei deren Verschwinden nicht etwa Null, sondern nehmen bestimmte Werte an.

Die SEIDELschen Koeffizienten können mit Hilfe der Gleichungen (10) und (12) und der Übergangsformel (26) S. 93 bestimmt werden. Dies hat K. SCHWARZSCHILD¹ durchgeführt, sich dabei jedoch eines Kunstgriffs bedient, indem er statt des Eikonals E eine aus W abzuleitende Funktion S benutzt, die er als SEIDELsches Eikonol bezeichnet, die ihm namentlich bei der Zusammensetzung mehrerer Flächen die Elimination der Zwischenwerte (s. S. 93) erleichtert. Von den SEIDELschen Ausdrücken unterscheiden sich seine Ergebnisse dadurch, daß sie nicht nur Kugelflächen, sondern auch deformierte Flächen betreffen². Weitere Untersuchungen über die Abweichungen niedrigster Ordnung findet man bei T. SMITH (namentlich 6).

Die Abweichungen höherer Ordnung. Das nächste Glied der Entwicklung $E^{(6)}$ hat 10 Koeffizienten, von denen 9 Fehler für eine bestimmte Ding- und Blendenlage bedeuten. In der Entwicklung:

$$E^{(6)} = \frac{1}{6} c_1 A^3 + \frac{1}{2} c_2 A^2 B + \frac{1}{2} c_3 A^2 C + \frac{1}{2} c_4 A B^2 + c_5 A B C + \frac{1}{6} c_6 B^3 + \frac{1}{2} c_7 A C^2 + \frac{1}{2} c_8 B^2 C + \frac{1}{2} c_9 B C^2 + \frac{1}{6} c_{10} C^3 \quad (29)$$

stellen aber die Koeffizienten $c_2 \dots c_{10}$, deren Verschwinden die Hebung der Fehler nächsthöherer (in gewöhnlicher Redeweise 5. Ordnung) be-

¹ Untersuchungen zur geometrischen Optik. I. Einleitung in die Fehlertheorie optischer Instrumente auf Grund des Eikonalbegriffs (Götting. Abh. N. F. 4, Nr 1 [1905]).

² Die SEIDELschen Fehler deformierter (asphärischer) Flächen waren 1904 von A. KÖNIG und M. v. ROHR angegeben worden (M. v. ROHR [siehe S. 70] 326). Ein Jahr nach der SCHWARZSCHILDschen Veröffentlichung hat A. GULLSTRAND (siehe S. 82) sie (auf eine dritte Art) bestimmt und zwar für alle zweifach symmetrischen Flächen. Auf die Ableitungen soll nicht weiter eingegangen werden, und über das Ergebnis sei nur bemerkt, daß zu allen SEIDELschen Summen ein Glied hinzukommt, das bei der Entwicklung der Flächen-gleichungen nach (7) die Form $\Sigma \left(\frac{h_y}{h_x}\right)^x \left(\frac{y_y}{y_x}\right)^4 - \frac{x}{r^3} l$ ($n' - n$) hat (h und y haben die in den Lehrbüchern übliche Bedeutung). Beim tangentialen Fehler ist dies Glied mit 3, beim sagittalen mit 1 multipliziert, die PETZVALsche Bedingung hat daher bei deformierten Flächen dieselbe Form wie bei Kugelflächen.

deutet, nicht ebenso einfach wie die $b_2 \dots b_6$ in (28) die Koeffizienten der Entwicklung von $\mathcal{A}y'$ und $\mathcal{A}z'$ nach $y_0, z_0, \eta_0, \zeta_0$ dar. Bei dieser letzten Darstellung müssen nämlich, wenn nicht $b_1 \dots b_6$ verschwinden, zu den Ausdrücken, die von $E^{(6)}$ abhängen, noch solche hinzukommen, die bei Ableitung von (28) (S. 122) vernachlässigt waren.

J. PETZVAL hat die Fehlerausdrücke in ähnlicher Weise bestimmt wie zuletzt angegeben¹; so ist es begreiflich, daß er nicht auf 9, sondern auf 12 unabhängige Koeffizienten kam. In der Tat gibt die Entwicklung von $\mathcal{A}y'$ und $\mathcal{A}z'$ so viel Glieder 5. Ordnung; diese setzen sich aber aus 9 Koeffizienten von $E^{(6)}$ und den Fehlern niedrigster Ordnung so zusammen, daß $5 + 9 = 14$ Gleichungen ausreichen, um für einen festen Ding- und Blendenort alle Fehlerausdrücke der beiden niedrigsten Ordnungen zum Verschwinden zu bringen. Auf diese Tatsache stützt sich K. SCHWARZSCHILD, wenn er PETZVALS Zahlenangaben angreift², während A. KERBER bei seiner Verteidigung PETZVALS³ sie zugibt. Danach sind beide Teile bis zu einem gewissen Grade im Recht⁴.

Das Eikonal W . Manche Ergebnisse werden übersichtlicher, wenn man statt E das gemischte Eikonal $W(x_0, y_0; M', N')$ benutzt. Setzt man:

$$W = W^{(2)} + W^{(4)} + W^{(6)} + \dots \quad (30)$$

und zunächst:

$$W^{(2)} = \frac{n^2}{2} \alpha (y_0^2 + z_0^2) + n \alpha^\times (y_0 M' + z_0 N') + \frac{1}{2} \alpha' (M'^2 + N'^2), \quad (31)$$

so wird für die GAUSSISCHE Abbildung:

$$\begin{aligned} -n'y'_0 &= n \alpha^\times y_0 + \alpha' M' \\ -n'z'_0 &= n \alpha^\times z_0 + \alpha' N'. \end{aligned} \quad (32)$$

Sollen $y_0 = z_0 = 0$ und $y'_0 = z'_0 = 0$ einander entsprechen, so muß $\alpha' = 0$ sein. Für die Vergrößerung hat man dann:

$$\beta = -\frac{n}{n'} \alpha^\times. \quad (33)$$

Andererseits wird:

$$\begin{aligned} -nM &= n^2 \alpha y_0 + n \alpha^\times M' \\ -nN &= n^2 \alpha z_0 + n \alpha^\times N'. \end{aligned} \quad (34)$$

¹ Bericht über die Ergebnisse einiger dioptrischer Untersuchungen. Pesth. C. A. Hartleben 1843, S. 9 ff., die Angaben über die Anzahl der Fehler S. 13/14.

² Untersuchungen . . . S. 4.

³ Die Differenzausdrücke für die Bildfehler fünfter Ordnung. Der Mechaniker 18, 61—63 (1910). Beiträge zur allgemeinen Fehlertheorie. Z. Instrumentenke 34, 173—179, 234—240 (1914).

⁴ Ein Irrtum liegt aber bei PETZVAL insofern vor, als er annimmt, die Zahl der unabhängigen Fehlerausdrücke sei bei Folgen von deformierten Flächen größer als bei Folgen von Kugelflächen.

Für $y_0 = z_0 = 0$ gibt dies die Winkelvergrößerung im Koordinatenanfang:

$$\gamma = -\frac{1}{a^\times}. \quad (35)$$

Aus (33) und (35) folgt die HUYGENS-HELMHOLTZISCHE Gleichung. Ferner gibt (34) für $M = N = 0$:

$$-\frac{y_0}{M'} = f' = \frac{a^\times}{n a}. \quad (36)$$

Für $M' = N' = 0$ geben (32) und (34):

$$-\frac{y'_0}{M} = -\frac{a^\times}{n' a} = f. \quad (37)$$

(Über die Vorzeichen vgl. S. 119.)

Die Dingenbene wird offenbar abweichungsfrei und eben abgebildet, wenn:

$$W = n^2 f (y_0^2 + z_0^2) + n a^\times (y_0 M' + z_0 N') g (y_0^2 + z_0^2) \quad (38)$$

ist, wo f und g beliebige Funktionen sind. Es ist dann:

$$\begin{aligned} -n' y'_0 &= n a^\times y_0 g (y_0^2 + z_0^2) \\ -n' z'_0 &= n a^\times z_0 g (y_0^2 + z_0^2). \end{aligned} \quad (39)$$

Die Abbildung ist verzeichnungsfrei, wenn $g = \text{const.} = -\frac{n' \beta}{n a^\times}$ ist.

Diese Eigenschaften des Eikonals W hat schon H. BRUNS 1895 bemerkt. In der Entwicklung:

$$\begin{aligned} W^{(4)} &= \frac{1}{4} b_1 \mathfrak{A}^2 + \frac{1}{2} b_2 \mathfrak{A} \mathfrak{B} + \frac{1}{2} b_3 \mathfrak{A} \mathfrak{C} + \frac{1}{4} b_4 \mathfrak{B}^2 + \frac{1}{2} b_5 \mathfrak{B} \mathfrak{C} + \frac{1}{4} b_6 \mathfrak{C}^2 \\ [\mathfrak{A} &= y_0^2 + z_0^2, \mathfrak{B} = 2 (y_0 M' + z_0 N'), \mathfrak{C} = M'^2 + N'^2], \end{aligned} \quad (40)$$

bestimmen die Koeffizienten b_2 usf. ohne weiteres die SEIDEL'Schen Fehler. Für $z_0 = 0$ wird:

$$\begin{aligned} -n' \mathcal{A}' y'_0 &= b_2 y_0^3 + (b_3 + 2 b_4) y_0^2 M' + b_5 y_0 (3 M'^2 + N'^2) \\ &\quad + b_6 M' (M'^2 + N'^2) \\ -n' \mathcal{A}' z'_0 &= b_3 y_0^2 N' + 2 b_5 y_0 M' N' + b_6 N' (M'^2 + N'^2). \end{aligned} \quad (41)$$

$\mathcal{A}' y'_0$ und $\mathcal{A}' z'_0$ sind so nach den bildseitigen Öffnungswinkeln (M' und N') und nach den dingseitigen Achsenabständen y_0 und z_0 entwickelt. Für diese niedrigste Ordnung kann man aber auch ohne weiteres statt M' , N' Koordinaten in der dingseitigen Blendenebene einführen, indem man mit Hilfe der HUYGENS-HELMHOLTZISCHEN Gleichung setzt:

$$\eta = y_0 + M x = y_0 + \frac{n' \beta}{n} M' x, \quad (42)$$

wo x die Abszisse der Blendenebene ist. In der weiteren Entwicklung¹:

$$\begin{aligned} W^{(6)} &= \frac{1}{6} c_1 \mathfrak{A}^3 + \frac{1}{2} c_2 \mathfrak{A}^2 \mathfrak{B} + \frac{1}{2} c_3 \mathfrak{A}^2 \mathfrak{C} + \frac{1}{2} c_4 \mathfrak{A} \mathfrak{B}^2 + c_5 \mathfrak{A} \mathfrak{B} \mathfrak{C} \\ &\quad + \frac{1}{6} c_6 \mathfrak{B}^3 + \frac{1}{2} c_7 \mathfrak{A} \mathfrak{C}^2 + \frac{1}{2} c_8 \mathfrak{B}^2 \mathfrak{C} + \frac{1}{2} c_9 \mathfrak{B} \mathfrak{C}^2 + \frac{1}{6} c_{10} \mathfrak{C}^3 \end{aligned} \quad (43)$$

¹ Die Zahlenfaktoren sind in dieser, wie in den übrigen Entwicklungen natürlich willkürlich, daher sind sie auch von verschiedenen Schriftstellern verschieden angesetzt worden.

geben die Koeffizienten Werte für die nächsthöheren Glieder der Reihen von $\mathcal{A}y$ und $\mathcal{A}'z_0$ nach $y_0, z_0; M', N'$. Für die Entwicklung nach PETZVALScher Art gilt aber dasselbe wie bei E bemerkt.

Die Gruppen der Fehler nach SMITH. Bei (28) und (41) bemerkt man, daß das Verschwinden der Ausdrücke:

$$b_2, b_3 + 2b_4, b_5, b_6 [b_2, b_3 + 2b_4, b_5, b_6] \quad (44)$$

genügt, damit in der Meridianebene verlaufende Strahlen keine Abweichungen haben. Dies hat T. SMITH zu einer wichtigen Einteilung der Fehler geführt.

Man schreibe die Gleichung (25) wie folgt:

$$\begin{aligned} E^{(4)} &= \frac{1}{4} b_1 A^2 + \frac{1}{2} b_2 A B + \frac{1}{12} (b_3 + 2b_4) (2AC + B^2) + \frac{1}{2} b_5 B C \\ &+ \frac{1}{4} b_6 C^2 + \frac{1}{12} (b_3 - b_4) (4AC - B^2) = \frac{1}{4} b_1^{(0)} A^2 + \frac{1}{2} b_2^{(0)} A B \\ &+ \frac{1}{4} b_3^{(0)} (2AC + B^2) + \frac{1}{2} b_4^{(0)} B C + \frac{1}{4} b_5^{(0)} C^2 + \frac{1}{4} b_1^{(1)} (4AC - B^2), \end{aligned} \quad (45)$$

so beziehen sich $b_1^{(0)}, b_2^{(0)}, b_3^{(0)}, b_4^{(0)}, b_5^{(0)}$ auf Fehler von Meridianstrahlen, $b_1^{(1)}$ dagegen auf Fehler von Strahlen außer der Meridianebene. Es ist nämlich nach (16)

$$(S - G)^2 (4AC - B^2) = 4(MN' - NM')^2. \quad (46)$$

Dieser Ausdruck ist aber bei Strahlen, die die Achse schneiden, Null. Ebenso kann man statt (29) schreiben:

$$\begin{aligned} E^{(6)} &= \frac{1}{6} c_1 A^3 + \frac{1}{2} c_2 A^2 B + \frac{1}{10} (c_3 + 4c_4) (A^2 C + A B^2) \\ &+ \frac{1}{21} (3c_5 + 2c_6) (3ABC + B^3) + \frac{1}{10} (c_7 + 4c_8) (A C^2 + B^2 C) \\ &+ \frac{1}{2} c_9 B C^2 + \frac{1}{6} c_{10} C^3 + \frac{1}{10} (c_3 - c_4) (4A^2 C - A B^2) \\ &+ \frac{1}{14} (2c_5 - c_6) (4ABC - B^3) + \frac{1}{10} (c_7 - c_8) (4A C^2 - B^2 C) \\ &= \frac{1}{6} c_1^{(0)} A^3 + \frac{1}{2} c_2^{(0)} A^2 B + \frac{1}{2} c_3^{(0)} (A^2 C + A B^2) \\ &+ \frac{1}{6} c_4^{(0)} (3ABC + B^3) + \frac{1}{2} c_5^{(0)} (A C^2 + B^2 C) + \frac{1}{2} c_6^{(0)} B C^2 \\ &+ \frac{1}{6} c_7^{(0)} C^3 + \frac{1}{2} c_1^{(1)} (4A^2 C - A B^2) + \frac{1}{6} c_2^{(1)} (4ABC - B^3) \\ &+ \frac{1}{2} c_3^{(1)} (4A C^2 - B^2 C). \end{aligned} \quad (47)$$

Die 3 Glieder mit dem oberen Zeiger (1) haben den Faktor $4AC - B^2$ gemein, sind also nur für Strahlen, die die Achse nicht schneiden, von Null verschieden.

Ähnlich kann in den Gliedern höherer Ordnung verfahren werden, nur kommen hier auch Glieder vor, die eine höhere Potenz von $4AC - B^2$

enthalten. SMITH gibt folgende Regel: Für die Ordnung des Gliedes $E^{(2m)}$ bilde man den Ausdruck:

$$u_0 (A - vB + v^2C)^m + u_1 (A - vB + v^2)^{m-2} (4AC - B^2) + u_2 (A - vB + v^2C)^{m-2} (4AC - B^2)^2 + \dots \quad (48)$$

und fasse alle Ausdrücke zusammen, die mit demselben Faktor $u_\nu v^{2\nu}$ multipliziert sind. Die Glieder sind so in Gruppen (0te, 1te . . . ν te Gruppe) zusammenzufassen. Für Strahlen, die die Achse schneiden, kommen nur die Abweichungen der 0ten Gruppe in Frage.

Der Ausdruck (46) ist unabhängig von S und G , also von der Lage von Ding und Blende. Beim Übergang zu einem anderen Dingorte ändert sich der Ausdruck des Eikonals nach S. 90, Gleichung (13), hierdurch werden aber nur die Fehler der 0ten Gruppe beeinflusst. Daher erhält man nach SMITH für die Fehler der ersten und der höheren Gruppe verhältnismäßig einfache Transformationsformeln; die Fehler einer bestimmten Gruppe und Ordnung setzen sich linear aus den nämlichen Fehlern bei anderer Ding- und Blendenlage zusammen. Verschwindet eine solche Schar von Fehlern in einem Falle, so auch, wenn Ding und Blende ihren Ort ändern¹.

SMITH gibt folgende Zusammenstellung für die Zahl der Fehlerausdrücke². Es ist dabei zu beachten, daß bei bestimmter Ding- und Blendenlage für jede Ordnung ein Glied der 0ten Gruppe wegfällt.

Ordnung ³	Gesamtzahl	0. Gruppe	1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe	4. Gruppe
$E^{(4)}$ („3. Ordn.“)	6	5	1	0	0	0
$E^{(6)}$ („5. „ “)	10	7	3	0	0	0
$E^{(8)}$ („7. „ “)	15	9	5	1	0	0
$E^{(10)}$ („9. „ “)	21	11	7	3	0	0
$E^{(12)}$ („11. „ “)	28	13	9	5	1	0
$E^{(14)}$ („13. „ “)	36	15	11	7	3	0
$E^{(2m)}$	$\frac{1}{2}(m+1)(m+2)$	$2m+1$	$2m-3$	$2m-7$	$2m-11$	$2m-15$

¹ Eine Bemerkung von SMITH (Trans. Opt. Soc. Lond. 23, 318 [1921 bis 1922]) könnte so verstanden werden, als ob dies von jedem einzelnen Fehlerausdruck gelte. Dies ist nicht der Fall, wie man aus der SMITHSchen Formel (21) (a. a. O. 319) oder auch aus den Ausdrücken KOHLSCHÜTTERS sehen kann. Für eine einzelne Fläche sind die KOHLSCHÜTTERSschen Werte S' S. 33/34 seiner Arbeit mit den Koeffizienten von $W^{(6)}$ in (43) identisch, doch in anderer Reihenfolge und abgesehen von Zahlenfaktoren.

² Trans. Opt. Soc. Lond. 23, 318 (1921/22).

³ In der Bezeichnung der Ordnung besteht eine unerfreuliche Mannigfaltigkeit. SMITH spricht von Fehlern 1., 2., . . . m -iten Grades, diese haben in der Entwicklung von E in A, B, C den 2., 3., . . . m -ten Grad ($E^{(4)}, E^{(6)} \dots E^{(2m)}$). In Deutschland benennt man die Ordnung meist nach der Entwicklung von $\mathcal{A}y, \mathcal{A}z$ (Fehler 3ter, 5ter . . . $2m$ -iter Ordnung). Die Längsabweichung z. B. der sphärischen Abweichung ist um 1 niedriger.

Einen Überblick über die verschiedenen Fehler des Ausdrucks $E^{(6)}$ („fünfter Ordnung“) hat 1905 K. SCHWARZSCHILD a. a. O. gegeben. A. KOHLSCHÜTTER hat das von SCHWARZSCHILD für die SEIDELschen Fehler angegebene Verfahren auf die nächsthöhere Ordnung angewandt; die von ihm abgeleiteten Ausdrücke sind freilich nichts weniger als einfach¹. Mit den von A. KERBER auf ganz anderem Wege erhaltenen Formeln² sind sie aus den S. 124 angeführten Gründen nicht zu vergleichen. Allgemeine Betrachtungen über Fehler höherer Ordnung finden sich in den Abhandlungen von SMITH, besonders ist (5) zu beachten, wo für die Zusammensetzung mehrerer Flächen das Eliminationsverfahren ausführlich erörtert wird.

Die Hebung des Astigmatismus außer der Achse und die Bedeutung der PETZVALschen Bedingung. Es sollen noch einige Ergebnisse von A. GULLSTRAND³ mit Hilfe des gemischten Eikonals W abgeleitet werden.

Das einem Achsenpunkte entsprechende Bündel hat auf der Achse (für $M' = N' = 0$) einen anastigmatischen Bildpunkt. Es soll geprüft werden, ob auch ein Bündel, das einem achsensnahen Punkte entspricht, einen solchen Bildpunkt hat (y_0 klein, $z_0 = 0$). Jedenfalls wird er auf einem Strahle mit kleinem M', N' liegen, und seine Abszisse x' wird klein sein. Daher kann man nach (41) für seine Ordinaten y', z' setzen:

$$\begin{aligned} n'y' &= n'\beta y_0 - b_2 y_0^3 - (b_3 + 2b_4) y_0^2 M' - b_5 y_0 (3M'^2 + N'^2) \\ &\quad - b_6 M' (M'^2 + N'^2) + x'M', \\ n'z' &= -b_3 y_0^2 N' - 2b_5 y_0 M'N' - b_6 N' (M'^2 + N'^2) + x'N'. \end{aligned} \quad (49)$$

Ein benachbarter Strahl durch denselben Dingpunkt mit dem Richtungskosinus $M' + \delta M', N' + \delta N'$ schneidet die Ebene x' in Punkten $y' + \delta y', z' + \delta z'$, wo:

$$\begin{aligned} n'\delta y' &= -(b_3 + 2b_4) y_0^2 \delta M' - 2b_5 (3M' \delta M' + N' \delta N') \\ &\quad - b_6 (M'^2 + N'^2) \delta M' - 2b_6 M' (M' \delta M' + N' \delta N') + x' \delta M', \\ n'\delta z' &= -b_3 y_0^2 \delta N' - 2b_5 y_0 (M' \delta N' + N' \delta M') \\ &\quad - b_6 (M'^2 + N'^2) \delta N' - 2b_6 N' (M' \delta M' + N' \delta N') + x' \delta N'. \end{aligned} \quad (50)$$

Die beiden Strahlen schneiden einander in der Ebene x' , wenn $\delta y' = \delta z' = 0$ ist, oder:

$$\begin{aligned} \{ (b_3 + 2b_4) y_0^2 + 6b_5 y_0 M' + b_6 (3M'^2 + N'^2) + x' \} \delta M' \\ + (2b_5 y_0 N' + 2b_6 M'N') \delta N' = 0, \\ (2b_5 y_0 N' + 2b_6 MN') \delta M' + \{ b_3 y_0^2 + 2b_5 y_0 M' \\ + b_6 (M'^2 + 3N'^2) + x' \} \delta N' = 0. \end{aligned} \quad (51)$$

¹ Die Bildfehler fünfter Ordnung optischer Systeme abgeleitet auf Grund des Eikonalbegriffes nebst Anwendung auf ein astrophotographisches Objektiv. Diss. Göttingen, W. Fr. Kaestner. 1908.

² Z. Instrumentenkde 34, 234 ff. (1914).

³ Vgl. S. 82.

Im allgemeinen kommt man durch Elimination von x' zu einer quadratischen Gleichung für $\delta N'/\delta M'$, dies führt auf die beiden Hauptschnitte und die sogenannten astigmatischen Bildpunkte. Es können aber auch für einen Strahl und einen bestimmten Wert von x' die vier oder vielmehr drei Koeffizienten verschwinden, dann hat man einen anastigmatischen Bildpunkt. Die Bedingungen sind:

$$a) 2b_5 y_0 N' + 2b_6 M' N' = 0, \quad (52)$$

$$1. \text{ Fall: } N' = 0 \text{ ein Meridianstrahl,} \quad (52\alpha)$$

$$2. \text{ Fall: } M' = -\frac{b_5}{b_6} y_0 \text{ ein windschiefer Strahl.} \quad (52\beta)$$

$$b) \text{ und c) } \left. \begin{aligned} (b_3 + 2b_4) y_0^2 + 6b_5 y_0 M' + b_6 (3M'^2 + N'^2) + x' &= 0 \\ b_3 y_0^2 + 2b_5 y_0 M' + b_6 (M'^2 + 3N'^2) + x' &= 0 \end{aligned} \right\},$$

oder nach Elimination von x :

$$b_4 y_0^2 + 2b_5 y_0 M' + b_6 (M'^2 - N'^2) = 0. \quad (53)$$

Diese Gleichung führt für (52 α) auf:

$$M' = -\frac{b_5}{b_6} y_0 \pm \frac{y_0}{b_6} \sqrt{b_5^2 - b_4 b_6}. \quad (54\alpha)$$

Im zweiten Falle (52 β) hat man hingegen:

$$b_6 N'^2 = b_4 y_0^2 - \frac{2b_5^2}{b_6} y_0^2 + \frac{b_5^2}{b_6} y_0^2 \quad (54\beta)$$

$$N' = \pm \frac{y_0}{b_6} \sqrt{b_4 b_6 - b_5^2}.$$

Für $b_5^2 - b_4 b_6 > 0$ gibt es bei genügend weiter Blende zwei die Achse schneidende, für $b_5^2 - b_4 b_6 < 0$ zwei zu ihr windschiefe Strahlen, für die der Astigmatismus gehoben ist. Für x' erhält man im ersten Falle nach (51):

$$x' = -b_3 y_0^2 + \frac{2b_5^2}{b_6} y_0^2 \mp \frac{2b_5 y_0^2}{b_6} \sqrt{b_5^2 - b_4 b_6} - \frac{b_5^2}{b_6} y_0^2 \quad (55\alpha)$$

$$\pm \frac{2b_5 y_0^2}{b_6} \sqrt{b_5^2 - b_4 b_6} - \frac{b_5^2}{b_6} y_0^2 + b_4 y_0 = -(b_3 - b_4) y_0^2,$$

im zweiten Falle:

$$x' = -b_3 y_0^2 + \frac{2b_5^2}{b_6} y_0^2 - \frac{b_5^2}{b_6} y_0^2 - 3b_4 y_0^2 + \frac{3b_5^2}{b_6} y_0^2$$

$$= -b_3 y_0^2 - 3b_4 y_0^2 + \frac{4b_5^2}{b_6} y_0^2$$

$$= -(b_3 - b_4) y_0^2 + 4(b_4 b_6 - b_5^2) \frac{y_0^2}{b_6}. \quad (55\beta)$$

Im ersten Falle, 52 α , 54 α , 55 α , den GULLSTRAND als den typischen bezeichnet, wird die Fläche der anastigmatischen Bildpunkte nach der PETZVALSchen Bedingung bestimmt ($b_3 - b_4$ spielt dieselbe Rolle wie $b_3 - b_4$ in 45), anders im zweiten, von GULLSTRAND atypisch genannten Falle. Gleichung (41) zeigt, daß $b_6 < 0$ einer Unterbesserung der sphärischen Abweichung entspricht. In diesem, bei sammelnder Folge ge-

wöhnlichen, Falle wird eine atypische Folge nach 55 β stärker unterbessert erscheinen, als der PETZVALSchen Bedingung entspräche.

Für $b_5^2 = b_4 b_6$ gibt es nur einen Strahl mit gehobenem Astigmatismus; wie z. B. Cz. 272/4 gezeigt ist, verschwindet für ihn auch die Koma.

Bei gehobener sphärischer Abweichung ($b_6 = 0$) bekommt man ebenfalls nur einen Strahl: $N' = 0$, $M' = -\frac{b_4 y_0}{2 b_5}$. Für $b_5 = b_6 = 0$ ist entweder der Astigmatismus identisch gehoben ($b_4 = 0$), oder für keinen Hauptstrahl ($b_4 \cong 0$). Dies letzte ist eine längst bekannte Tatsache.

VI. Die scharfe oder doch gleichmäßige Abbildung.

Anfang der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts gelang es ABBE und fast gleichzeitig HELMHOLTZ, für die Umdrehungsfolgen eine Bedingung abzuleiten, die erfüllt sein muß, wenn mit scharfer Abbildung eines Achsenpunktes auch die eines achsennahen Punktes verbunden sein soll. Die Verallgemeinerung dieser Bedingung ist der Gegenstand einer großen Reihe von Schriften. Eine Zusammenstellung findet man in einer noch häufiger anzuführenden Arbeit M. HERZBERGERS¹.

Die ABBESche Bedingung besteht bekanntlich in der Konstanz der Verhältnisse der Sinus der Winkel zwischen Strahl und Achse vor und nach dem Durchgang durch eine Flächenfolge. Das allgemeine Gesetz kann sich nur auf Winkel zwischen Strahl und Linienstückchen beziehen und hat daher nicht Sinus-, sondern Kosinusform, wie schon die Arbeiten von BRUNS und THIESEN in den neunziger Jahren oder auch die STRAUBELSchen Sätze (1902) zeigten (vgl. Cz., besonders S. 227 ff.).

Es soll der allgemeine Satz zunächst für scharfe Abbildung angegeben werden.

Die Kosinusbedingung. Ein Punkt O werde durch eine Folge von Flächen ohne Abweichung in O' abgebildet; läßt sich eine Bedingung dafür ableiten, daß ein unendlich benachbarter Punkt O_x ebenfalls scharf in O'_x abgebildet wird?

Wenn man den Lichtweg von O nach O' mit (OO') bezeichnet, so wird gefordert:

$$(OO') = \text{const.} \quad (1) \quad (O_x O'_x) = \text{const.} \quad (1a)$$

$$(O_x O'_x) - (OO') = \text{const.} \quad (2)$$

$OPP'O'$ sei ein beliebiger Strahl durch O , $O_x P_x P'_x O_x$ ein dem ersten benachbarter durch O_x . Man lege durch O_x eine Fläche, die zu beiden Strahlen senkrecht ist (es sind unendlich viele Flächen möglich). Sie schneide OP in P . Trägt man auf sämtlichen im Dingraum zu dieser

¹ Über Sinusbedingung, Kosinusrelation, Isoplanasie und Homöoplanasiebedingung, ihren Zusammenhang mit energetischen Überlegungen und ihre Ableitung aus dem FERMATSchen Gesetz. Z. Instrumentenkde 48, 313 bis 327, 465—490, 524—540 (1928).

Fläche senkrecht verlaufenden Strahlen Lichtwege gleich $(O_1 O'_1)$ ab, so muß man im Bildraume zu einer Fläche gelangen, die durch O'_1 geht und auf allen fraglichen Strahlen, also auch auf $OPP'O'$ und $O_1 P_1 P_1 O'_1$ senkrecht steht. Sie schneide den Strahl $OPP'O'$ in P' , so wird:

$$(PP') = (O_1 O'_1). \quad (3)$$

Man fälle nun von O_1 und O'_1 Lote $O_1 Q$, $O'_1 Q'$ auf OP , $P'O'$; so wird:

$$(OO') = (OQ) + (QP) + (PP') + (P'Q') + (Q'O'). \quad (4)$$

Weiter ist aber:

$$(OQ) = n O O_1 \cos \varepsilon, \quad (Q'O') = -n' O' O'_1 \cos \varepsilon', \quad (5)$$

wenn ε , ε' die Winkel zwischen Strahl und Linienstückchen OO_1 , $O'O'_1$ sind. Also:

$$(O'O'_1) - (OO') = n' O' O'_1 \cos \varepsilon' - n O O_1 \cos \varepsilon - (QP) - (P'Q'). \quad (6)$$

Die Gleichung (6) gilt allgemein, auch wenn die Punkte O , O_1 ; O' , O'_1 endlich voneinander entfernt sind. Rücken sich aber O und O_1 und gleichzeitig die Strahlen unendlich nahe (und aus Stetigkeitsgründen wird es bei Annäherung der Punkte auch stets einander unendlich benachbarte Strahlen geben), so werden die Pfeilhöhen QP , $Q'P'$ Größen höherer Ordnung werden. Dann ist also:

$$(O_1 O'_1) - (OO') = n' O' O'_1 \cos \varepsilon' - n O O_1 \cos \varepsilon. \quad (7)$$

Die Ableitung dieser Gleichung ist aber ganz unabhängig davon, daß O und O' , O_1 und O'_1 einander als Ding- und Bildpunkt entsprechen, sie gibt also ein allgemeines Gesetz für den Unterschied zweier benachbarter Lichtwege. Als solches ist sie von M. HERZBERGER¹ auf anderem Wege abgeleitet und zur Herleitung weiterer Regeln benutzt worden: Gegeben seien in Ding- und Bildraum zwei benachbarte Strahlen in allgemeiner Lage. Auf beiden Strahlen nehmen wir im Dingraum wie im Bildraum je einen beliebigen Punkt an; die auf einem Strahle liegenden Punkte brauchen einander nicht als Gegenstand und Bild zu entsprechen. Die Punkte seien O , O_1 im Dingraum, S' , S'_1 im Bildraum, so ist:

$$(O_1 S'_1) - (OS') = n' S' S'_1 \cos \varepsilon' - n O O_1 \cos \varepsilon. \quad (7a)$$

In unserem Falle folgt aus (2) und (7):

$$n' O' O'_1 \cos \varepsilon' - n O O_1 \cos \varepsilon = \text{const. oder } n' dl' \cos \varepsilon' - n dl \cos \varepsilon = \text{const.} \quad (8)$$

Die ABBESche Sinusbedingung, wie auch die HOCKINSche Bedingung, erscheinen ohne weiteres als Sonderfälle (Cz. 251).

Das Gesetz hat aber seine Bedeutung auch, wenn O nicht scharf auf

¹ Ein allgemeines optisches Gesetz. Z. Physik 53, 237—247, 6 + (1929).

O' abgebildet wird¹. Es entspreche im Bildraume dem Punkte O eine Kaustik, die von zwei beliebigen Strahlen in den Punkten A', B' berührt werde. Welche Beziehung besteht, wenn die dem Nachbarpunkte O_1 entsprechende Kaustik (bis auf Größen höherer Ordnung) kongruent ist?

Auf der zu O_1 gehörenden Kaustik seien A'_1, B'_1 zu A', B' homologe Punkte. Eine beliebige zu O gehörende bildseitige Wellenfläche schneide die Strahlen OA' und OB' in P' und R' . Auf den Strahlen $O_1A'_1$ und $O_1B'_1$ trage man von A'_1 und B'_1 die Strecken $A'_1P'_1 = A'P'$ und $B'_1R'_1 = B'R'$ ab. P'_1 und R'_1 liegen wegen der Kongruenz der Kaustiken auf einer O_1 entsprechenden Wellenfläche. Also:

$$\begin{aligned} (OP') &= (OR'), \quad (O_1P'_1) = (O_1R'_1). \\ (OA') - (O_1A'_1) &= (OP') + (P'A') - (O_1P'_1) - (P'_1A'_1) = \\ (OP') - (O_1P'_1) &= (OR') - (O_1R'_1) = \\ (OR') + (R'B') - (O_1R'_1) - (R'_1B'_1) &= (OB') - (O_1B'_1). \end{aligned} \quad (9)$$

Für zwei die Kaustiken in homologen Punkten schneidende Strahlen ist der Unterschied der Lichtwege bis zur Kaustik konstant. Dann ist nach (7a):

$$n'A'A'_1 \cos \varepsilon' - nOO_1 \cos \varepsilon = n'd'd' \cos \varepsilon' - ndl \cos \varepsilon = \text{const.} \quad (10)$$

Der Satz sei benutzt, um die Bedingung dafür abzuleiten, daß die nicht abweichungsfreie Abbildung eines Achsenpunktes O einer Umdrehungsfläche nicht weiter verschlechtert wird, wenn man um ein unendlich kleines Stück dy aus der Achse herausgeht; d. h. dafür, daß das dingseitig von einem achsennahen Punkte O_1 ausgehende Strahlenbündel auf der Bildseite um einen Strahl, den Hauptstrahl, symmetrisch ist².

¹ Ich gebe die allgemeine Form, wie sie 1928 veröffentlicht worden ist: BOEGEHOLD, H. und HERZBERGER, M.: Zum allgemeinen Kosinussatz. Z. Physik 50, 187—194, 2 + (1928).

Für den Fall der scharfen Abbildung war die Beziehung schon einige Jahre früher bekannt. Für die Geschichte sei nochmals auf die S. 130 angeführte HERZBERGERSche Arbeit verwiesen, und nur besonders die Bedeutung des SMITHischen, S. 86 unter 2 angegebenen Aufsatzes betont.

Man kann den Satz für den Fall der scharfen Abbildung nicht gut, wie ich es früher getan habe, nach CONRADY benennen, vgl. SMITH, T.: Note on the cosine law. Trans. Opt. Soc. Lond. 26, 281—286 (1924/25), übersetzt von A. DRIESEN: Zztg Opt. u. Mech. 48, 217—219 (1927), auch meine an beiden Stellen zu findenden Bemerkungen.

² Die Bedingung ist für dünne Strahlenbündel 1907 von F. STAEBLE, für endliche Öffnungen 1919 von F. STAEBLE und E. LIHOTZKI abgeleitet worden. STAEBLE sowohl wie LIHOTZKI verwenden den sogenannten LIPPICHschen Satz, den M. HERZBERGER als nicht allgemein gültig nachweist: Die Gesetze erster Ordnung in optischen Systemen. Z. Physik 45, 86—96 (1927). Nach einer persönlichen Mitteilung HERZBERGERS ist er von LIPPICH auch nicht in der gewöhnlich angewandten, unrichtigen Form ausgesprochen worden.

Daß man die Bedingung aus dem allgemeinen Kosinussatz ableiten kann, habe ich 1925 bemerkt: Note on the STAEBLE and LIHOTZKI (Druckfehler!) condition. Trans. Opt. Soc. Lond. 26, 287—288 (1924/25).

Wenn O_1 um den Betrag dy senkrecht zur Achse über O liegt, so wird die Kaustik für O_1 unter der angenommenen Forderung aus Symmetriegründen zu der von O kongruent sein. Wenn ferner die Flächen in der Achse keine Singularitäten haben, müssen die Spitzen der Kaustiken auf einer achsensenkrechten Fläche liegen, also durch Drehung um einen Achsenpunkt auseinander hervorgehen. Die Abszisse des Drehpunktes sei z' , die des GAUSSISCHEN Achsenbildpunktes s' . Zu einem bildseitigen Öffnungswinkel u' gehöre die sphärische Abweichung $\mathcal{A}s'$. Zu dy gehöre bildseitig die Drehung $d\alpha'$. Die Betrachtung des bildseitigen Bündels führt, wie ich in der S. 132, Anm. 2 angeführten Arbeit gezeigt habe, für die Kosinusbedingung auf die Form:

$$n'(s' + \mathcal{A}s' - z') d\alpha' \sin u' - n dy \sin u = \text{const.} \quad (11)$$

Da $u = 0$ und $u' = 0$ einander entsprechen, ist die Konstante Null. Ferner ist $(s' - z') d\alpha' = dy' = \beta dy$ die Größe des Linienstückchens in der GAUSSISCHEN Bildebene, β also die Vergrößerung.

$$\frac{n \sin u}{n' \beta \sin u'} - 1 = \frac{\mathcal{A}s'}{s' - z'}. \quad (12)$$

Zusätze. Aus der Beweisführung für die Bedingung (10) wird man erkennen, daß sie nicht nur für die Kaustiken gilt, sondern für je zwei einander kongruente und homolog liegende Flächen, die die beiden O und O_1 entsprechenden Strahlenbündel schneiden.

Die betrachteten Gleichungen können in mehreren Gestalten geschrieben werden.

Es seien für einen der von O ausgehenden Strahlen („Hauptstrahl“) die Winkel $\varepsilon = \varepsilon_0$, $\varepsilon' = \varepsilon'_0$ bekannt, dann wird aus (8) oder (10):

$$n' dl' (\cos \varepsilon' - \cos \varepsilon'_0) = n dl (\cos \varepsilon - \cos \varepsilon_0). \quad (13)$$

Für den Fall scharfer Abbildung wird:

$$\frac{n (\cos \varepsilon - \cos \varepsilon_0)}{n' (\cos \varepsilon' - \cos \varepsilon'_0)} = \frac{dl'}{dl} = \beta = \text{const.} \quad (14)$$

M. HERZBERGER schreibt gelegentlich (13) in Vektorform:

$$n' \beta (\mathfrak{s}' - \mathfrak{s}'_0) \alpha' = n (\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) \alpha. \quad (13a)$$

Hier sind \mathfrak{s} , \mathfrak{s}_0 , \mathfrak{s}' , \mathfrak{s}'_0 Einheitsvektoren längs der betrachteten Strahlen, α , α' Einheitsvektoren längs der Linienelemente.

Ebenso gibt HERZBERGER (7a) in Vektorform:

$$n' \mathfrak{s}' d\alpha' - n \mathfrak{s} d\alpha = dE. \quad (7b)$$

Hier sind $d\alpha$ und $d\alpha'$ die Vektoren OO_1 und $S'S'_1$.

Die Umkehrung des Kosinussatzes. Es soll nun geprüft werden, ob die aufgestellte Bedingung nicht nur eine notwendige, sondern auch hinreichende Bedingung für scharfe oder doch gleichmäßige Abbildung ist.

1. O und O_I , O' und O'_I seien benachbarte Punkte, O werde ohne Abweichungen in O' abgebildet, und es bestehe die Beziehung:

$$n'O'O'_I \cos \varepsilon' - nO O_I \cos \varepsilon = \text{const.}, \quad (8)$$

dann wird auch O_I scharf in O'_I abgebildet.

Den ersten einwandfreien Beweis habe ich wohl 1924 geliefert[†].

2. O und O_I seien benachbarte Punkte. Auf der Bildseite werde das O entsprechende Bündel von einer beliebigen Fläche in den Punkten A' , B' ... usf. geschnitten. Man verbinde die Punkte A' , B' ... mit den homologen Punkten einer benachbarten kongruenten Fläche A'_I , B'_I ..., und es bestehe (in leicht verständlicher Bezeichnung) die Gleichung:

$$nA'A'_I \cos \varepsilon'_A - nO O_I \cos \varepsilon_A = nB'B'_I \cos \varepsilon'_B - nO O_I \cos \varepsilon_B = \dots = \text{const.}, (10)$$

so sind die den Punkten O, O_I entsprechenden Strahlenbündel einander bis auf Größen höherer Ordnung kongruent; $A'B'$... und $A'_I B'_I$... liegen homolog zu ihnen.

Ist $A'B'$... die Kaustik, so auch $A'_I B'_I$...

In dieser Form muß der Satz bewiesen werden, wenn die Bedingung von LIHOTZKI und STAEBLE als hinreichend nachgewiesen werden soll.

Man denke sich die Lichtwege $O_I A'_I$, $O_I B'_I$... gezeichnet und senkrecht zu ihnen eine Wellenfläche $P'_I R'_I$... Auf dem Lichtwege OA' schneide man die Strecke $A'P' = A'_I P'_I$ ab und lege durch P' eine Wellenfläche $P'R'$... Nach dem HERZBERGERSCHEN Satze (7a) ist:

$$\begin{aligned} (O_I A'_I) - (OA') &= n' \cdot A' A'_I \cos \varepsilon'_A - nO O_I \cos \varepsilon_A, \\ (O_I B'_I) - (OB') &= n' \cdot B' B'_I \cos \varepsilon'_B - nO O_I \cos \varepsilon_B. \end{aligned} \quad (15)$$

Also nach der Voraussetzung:

$$(O_I A'_I) - (OA') = (O_I B'_I) - (OB') = \dots,$$

weiter ist $(O_I P'_I) - (OP') = (O_I R'_I) - (OR')$, also:

$$(P'_I A'_I) - (P'A') = (R'_I B'_I) - (R'B') = \dots,$$

oder, da $P'A' = P'_I A'_I$ gemacht war:

$$P'_I A'_I = P'A', R'_I B'_I = R'B' \dots \quad (16)$$

Andererseits gibt es eine Fläche, die zu $P'R'$... kongruent ist und zu $A'_I B'_I$... ebenso liegt, wie $P'R'$... zu AB ... Wir nennen sie vorläufig $P'_2 R'_2$..., haben aber zum Beweise unseres Satzes zu zeigen, daß sie mit $P'_I R'_I$... zusammenfällt. Jedenfalls ist auch:

$$P'_2 A'_I = P'A', R'_2 B'_I = R'B' \dots \quad (16a)$$

Für den Fall der scharfen Abbildung folgt unser Satz, wenn $A'B'$... genügend nahe an O' liegt. Allgemein besteht noch die Aufgabe, folgenden flächentheoretischen Satz zu beweisen:

„Wenn man von einer Fläche $A'_I B'_I$... aus zwei Strahlenbündel konstruiert und auf je zwei von einem Punkte ausgehenden Strahlen

[†] Zum Cosinussatze von A. E. CONRADY und T. T. SMITH. Zztg Opt. u. Mech. 45, 107—108 (1924).

gleiche Strecken abträgt, so können die von den Endpunkten $P_1R'_1 \dots P_2R'_2 \dots$ gebildeten Flächen nicht beide auf dem zugehörigen Strahlenbündel senkrecht stehen.“

Mein Kollege M. HERZBERGER hat mir für diesen Satz folgenden Beweis geliefert: Die vektoriellen Koordinaten der drei Flächen seien von zwei Parametern u, v abhängig durch a, b_1, b_2 bezeichnet, so ist:

$$\begin{aligned} b_1 &= a + r \xi_1 \\ b_2 &= a + r \xi_2. \end{aligned} \tag{17}$$

Hier sind ξ_1, ξ_2 Einheitsvektoren, alle Größen Funktionen von u, v . Sollen b_1 und b_2 auf ξ_1 und ξ_2 senkrecht stehen, so muß gelten:

$$b_1 u \xi_1 = b_1 v \xi_1 = b_2 u \xi_2 = b_2 v \xi_2 = 0. \tag{18}$$

Es ist aber:

$$b_1 u = a u + r \xi_1 u + r u \xi_1 \text{ usf.} \tag{19}$$

$$b_1 v \xi_1 = a v \xi_1 + r v, \text{ ebenso:}$$

$$b_1 v \xi_1 = a v \xi_1 + r v \tag{20}$$

$$b_2 u \xi_2 = a u \xi_2 + r u$$

$$b_2 v \xi_2 = a v \xi_2 + r v.$$

Also nach (18):

$$a u \xi_1 + r u = a v \xi_1 + r v = a u \xi_2 + r u = a v \xi_2 + r v = 0. \tag{21}$$

Dies ist aber nur möglich, wenn ξ_1 und ξ_2 für alle Punkte der Fläche a zusammenfallen; dann sind aber die ganzen Flächen b_1 und b_2 identisch.

Man könnte auch denken, die Kosinusbedingung so umzukehren, daß bei Bestehen einer Beziehung der Form (10) zwischen passend gewählten Punkten von Nachbarkautistiken diese kongruent sein müßten. Dies dürfte aber falsch sein, übrigens ist die Frage für die Optik von geringerer Bedeutung.

Verallgemeinerung des Kosinussatzes und seine Gültigkeit für Strahlenbüschel. Es ist noch die Frage aufzuwerfen, ob der Satz auch auf den Fall anwendbar ist, daß schon dingseitig kein Punkt, sondern ein beliebiges Strahlenbündel, insbesondere ein Normalenbündel, vorliegt. Diese Verallgemeinerung hat F. STAEBLE für seinen Satz versucht. T. SMITH hat sie in etwas anderer Weise auch vorgenommen (s. u.). Allgemein ist sie bisher nicht gelungen.

Die Beweisführung von (8) und (10) ist nicht davon abhängig, daß eine zweifach unendliche Mannigfaltigkeit vorliegt. Die Bedingung gilt auch, wie ich im Falle scharfer Abbildung 1924 bemerkt habe, wenn nur eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit, ein Büschel, z. B. ein Kegelmantel vorliegt. So ist der Satz von M. HERZBERGER in der S. 130 angeführten Abhandlung mehrfach benutzt worden. Die Umkehrung ist nicht so einfach zu beweisen, doch ist ein Beweis nach einer persönlichen Mitteilung HERZBERGERS auch möglich.

T. SMITH ist (2) umgekehrt von einer dreifach unendlichen Mannigfaltigkeit ausgegangen. Über den durch seine Arbeit entstandenen Mei-

nungsaustausch mag man wieder die HERZBERGERSCHE Zusammenstellung vergleichen.

Die scharfe Abbildung von Flächen- oder Raumelementen. Sollen mehrere von einem Punkte O ausgehende Linienelemente scharf abgebildet werden, so muß für jedes gelten:

$$n'\beta \cos \varepsilon' - n \cos \varepsilon = C. \quad (8a)$$

Hier sind β und C für verschiedene Linienstückchen verschieden, aber von ε unabhängig¹. Ich habe wohl zuerst² die beiden Sätze bewiesen:

„Es werde O scharf auf O' abgebildet, ferner gelte für zwei durch O gehende Linienstückchen dl_1, dl_2 und zwei durch O' gehende Linienstückchen dl'_1, dl'_2 die Gleichung (8a). Dann gilt sie für jedes in der Ebene (dl_1, dl_2) liegende durch O gehende Linienstückchen dl_3 , und ein passend gewähltes Stückchen dl'_3 auf der Bildseite (durch O'_1 , in der Ebene dl'_1, dl'_2). Oder, wenn ein Punkt O und zwei durch ihn gehende Linienstückchen scharf abgebildet werden, so wird ein Ebenenstückchen scharf abgebildet. Ferner ist die Abbildung projektivisch.“

„Wird ein Punkt O und drei durch ihn gehende, nicht in einer Ebene liegende Linienelemente scharf abgebildet, so gilt dasselbe von allen durch O gehenden Linienstückchen; es wird die ganze Umgebung von O oder ein Raumelement scharf abgebildet. Dies ist aber nur möglich, wenn O die Eigenschaften eines Knotenpunktes hat, d. h. wenn bei der Abbildung die Winkel der durch O gehenden Strahlen erhalten bleiben und die Vergrößerung β in allen Richtungen $\pm \frac{n}{n'}$ ist.“

Der letzte Satz ist eine Verallgemeinerung von Sätzen, die E. ABBE 1879 und F. KLEIN 1901 aufgestellt haben (Cz. 215, 217), s. auch S. 76/7.

Die scharfe Abbildung endlicher Flächen. Die soeben besprochenen Untersuchungen sind erst in der S. 130 erwähnten HERZBERGERSCHEN Arbeit auf endliche Flächenstücke angewandt worden. Älter sind die Betrachtungen der Form, die ein Eikonale haben muß, wenn es die scharfe Abbildung eines Flächenstücks kennzeichnen soll. Mehrere Fälle sind

¹ Die Form (8a) erhält die Kosinusbedingung auch, wenn O und O_1 nicht scharf abgebildet werden, die bildseitigen Kaustiken aber durch Parallelverschiebung ineinander übergehen. dl entspricht dann bildseitig kein einheitliches Linienstück, sondern Stückchen von gleicher Größe. Vgl. auch T. SMITH (2) und den Meinungsaustausch, der sich an diese Arbeit angeschlossen hat.

² Weitere Bemerkungen zum Kosinussatze. Zztg Opt. u. Mech. 45, 295 bis 296 (1924). — Die Sätze sind etwas einfacher von M. HERZBERGER in der S. 130 angeführten Arbeit bewiesen. Verallgemeinerungen findet man noch bei C. CARATHÉODORY: Über den Zusammenhang der Theorie der absoluten optischen Instrumente mit einem Satze der Variationsrechnung. Münch. Ber. 1926, 18 S. — W. LENZ: Zur Theorie der optischen Abbildung, in der von P. DEBYE herausgegebenen Festschrift: Probleme der modernen Physik. ARNO SOMMERFELD zum 60. Geburtstage gewidmet von seinen Schülern. Leipzig: S. Hirzel, 1928, S. 198—207.

schon im vorigen Abschnitt behandelt worden. Eine allgemeine Betrachtung rührt schon von H. BRUNS her¹.

Die geforderte Abbildung sei gegeben durch:

$$\begin{aligned} x &= x(u, v), \quad y = y(u, v), \quad z = z(u, v), \\ x' &= x'(u, v), \quad y' = y'(u, v), \quad z' = z'(u, v), \end{aligned} \quad (22)$$

d. h. beide Flächen durch zwei Parameter dargestellt; und demselben u, v mögen zwei einander zugeordnete Punkte entsprechen.

Das Eikonal E ist dann für jeden Strahl zusammengesetzt aus den Lichtwegen vom Fußpunkte des Lots im Dingraum bis zur Dingfläche, von der Ding- bis zur Bildfläche, von dort bis zum Fußpunkt im Bildraum. Soll abweichungsfrei abgebildet werden, so darf die zweite Strecke nur von u, v abhängen, nicht aber vom Wege. Man kann also setzen:

$$E = n(Lx + My + Nz) - n'(L'x' + M'y' + N'z') + \psi(u, v), \quad (23)$$

wo $\psi(u, v)$ noch eine beliebige Funktion sein kann. Infolge der Definition des Eikonals muß aber gelten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial u} &= n \left(L \frac{\partial x}{\partial u} + M \frac{\partial y}{\partial u} + N \frac{\partial z}{\partial u} \right) - n' \left(L' \frac{\partial x'}{\partial u} + M' \frac{\partial y'}{\partial u} + N' \frac{\partial z'}{\partial u} \right) \\ &\quad + \frac{\partial \psi}{\partial u} = 0, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial v} &= n \left(L \frac{\partial x}{\partial v} + M \frac{\partial y}{\partial v} + N \frac{\partial z}{\partial v} \right) - n' \left(L' \frac{\partial x'}{\partial v} + M' \frac{\partial y'}{\partial v} + N' \frac{\partial z'}{\partial v} \right) \\ &\quad + \frac{\partial \psi}{\partial v} = 0. \end{aligned}$$

Es ist u, v aus (24) als Funktion von M, N, M', N' zu bestimmen, durch (22) $x, y, z; x', y', z'$, durch (23) E . Hiernach hätte man sogar unendlich viele Möglichkeiten, eine beliebige Fläche mit beliebiger Verzerrung auf eine beliebige andere abzubilden. Es ist aber nicht festgestellt, daß jedes Eikonal auch durch Zusammensetzung brechender Flächen herzustellen ist.

Soll eine Umdrehungsfläche auf eine andere ohne Verdrehung abgebildet werden, so kann man (22) wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} x &= x(R), \quad y = R \cos \varphi, \quad z = R \sin \varphi, \\ x' &= x'(R), \quad y' = R'(R) \cos \varphi, \quad z' = R'(R) \sin \varphi. \end{aligned} \quad (25)$$

$$\frac{\partial E}{\partial R} = n \left(L \frac{dx}{dR} + M \cos \varphi + N \sin \varphi \right)$$

$$- n' \left(L' \frac{dx'}{dR} + M' \frac{dR'}{dR} \cos \varphi + N' \frac{dR'}{dR} \sin \varphi \right) + \frac{d\psi}{dR} = 0, \quad (26)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi} = -n(MR \sin \varphi - NR \cos \varphi) + n'(M'R' \sin \varphi - N'R' \cos \varphi) = 0.$$

$$\begin{aligned} \text{tg } \varphi &= \frac{n'N'R' - nNR}{n'M'R' - nMR}, \quad \sin \varphi = \pm \frac{n'N'R' - nNR}{\sqrt{(n'M'R' - nMR)^2 + (n'N'R' - nNR)^2}}, \\ \cos \varphi &= \pm \frac{n'M'R' - nMR}{\sqrt{(n'M'R' - nMR)^2 + (n'N'R' - nNR)^2}}. \end{aligned} \quad (27)$$

¹ Das Eikonal. Die Ableitung für das Winkeleikonal E steht S. 371/372, die Anwendung auf andere Eikonalförmern ist S. 380 erwähnt.

In (26) eingesetzt gibt dies:

$$n'L \frac{dx'}{dR} - nL \frac{dx}{dR} \quad (28)$$

$$\pm \frac{(n'M'R' - nMR) \left(n'M' \frac{dR'}{dR} - nM \right) + (n'N'R' - nNR) \left(n'N' \frac{dR'}{dR} - nN \right)}{\sqrt{(n'M'R' - nMR)^2 + (n'N'R' - nNR)^2}} \frac{d\psi}{dR} = 0.$$

Aus (28) kann man R erhalten, aus (27) φ , dann:

$$E = n(Lx + My + Nz) - n'(L'x' + M'y' + N'z') + \psi(R) \quad (29)$$

$$= nLx - n'L'x' \pm \sqrt{(n'M'R' - nMR)^2 + (n'N'R' - nNR)^2} + \psi(R),$$

x aus (25).

Auch hier ist es zweifelhaft, ob jedes Eikonal durch mögliche Flächenfolgen hergestellt werden kann. Umdrehungsfolgen ohne singuläre Punkte in der Achse können nur in Frage kommen, wenn $\left[\frac{d\psi(R)}{dR} \right]_{R=0} = 0$ ist.

Soll eine achsensenkrechte Ebene auf eine andere verzeichnungsfrei abgebildet werden, so setze man:

$$x = e; R' = \beta R; x' = e'. \quad (30)$$

$$\text{Aus (27) } \operatorname{tg} \varphi = \frac{\beta n'N' - nN}{\beta n'M' - nM}, \quad \sin \varphi = \pm \frac{\beta n'N' - nN}{\sqrt{(\beta n'M' - nM)^2 + (\beta n'N' - nN)^2}},$$

$$\cos \varphi = \pm \frac{\beta n'M' - nM}{\sqrt{(\beta n'M' - nM)^2 + (\beta n'N' - nN)^2}}.$$

$$\text{Aus (28) } \pm \sqrt{(\beta n'M' - nM)^2 + (\beta n'N' - nN)^2} - \frac{d\psi}{dR} = 0.$$

$$\text{Aus (29) } E = nLe - n'L'e' \pm R \sqrt{(\beta n'M' - nM)^2 + (\beta n'N' - nN)^2} + \psi(R).$$

Aus diesen Gleichungen folgt, daß in dem Ausdruck für R die Größen $M^2 + N^2$, $M'^2 + N'^2$, $MM' + NN'$ nur in der Verbindung:

$$n^2(M^2 + N^2) - 2\beta nn'(MM' + NN') + \beta^2 n'^2(M'^2 + N'^2) = A$$

vorkommen dürfen. Von E gilt das gleiche, wenn man die Ebenen, die einander entsprechen sollen, zu Koordinatenebenen wählt ($e = e' = 0$). Umgekehrt führt eine Differentiation von:

$$E = f \{ n^2(M^2 + N^2) - 2\beta nn'(MM' + NN') + \beta^2 n'^2(M'^2 + N'^2) \} \quad (30)$$

auf:

$$ny_0 = \frac{\partial E}{\partial M} = (2n^2M - 2\beta nn'M') \frac{df}{dA},$$

$$-n'y'_0 = \frac{\partial E}{\partial M'} = (-2\beta nn'M + 2\beta^2 n'^2 M') \frac{df}{dA},$$

d. h. $y'_0 = \beta y_0$, ebenso $z'_0 = \beta z_0$; die Ebene $x = 0$ wird mit der Vergrößerung β auf die Ebene $x' = 0$ abgebildet. Das von T. SMITH auf ganz andere Weise abgeleitete Ergebnis (S. 121) wird hierdurch bestätigt.

T. SMITH (II) hat 1928 eine Regel für das zur aplanatischen Abbildung gehörende Eikonal aufgestellt, die ich in meiner Besprechung bekämpfte

habe. Da der Meinungsaustrausch über diese Frage noch nicht geschlossen ist, sei nur darauf hingewiesen.

*Die gleichmäßige Abbildung durch eine Umdrehungsfolge*¹. Man habe ein gemischtes Eikonale von der Gestalt:

$$W = W(y_0^2 + z_0^2, y_0 M' + z_0 N', M'^2 + N'^2), \quad (31)$$

das übrigens auch verallgemeinert werden kann: y_0 und z_0 seien auf der Achse senkrechte, passend gewählte Koordinaten, die eine Umdrehungsfläche, nicht aber notwendig eine achsensenkrechte Ebene definieren; die Formeln werden sich etwas ändern.

Wir fragen: Wann entspricht jedem Punkte der Ebene (y_0, z_0) bildseitig ein Bündel, das zu einem Strahle (Hauptstrahl) symmetrisch ist? Dabei ist nicht anzunehmen, daß die Abweichung der Schnittpunkte mit dem Hauptstrahl (die sphärische Abweichung außer der Achse) denselben Betrag hat, wie für einen Achsenpunkt.

Der Dingpunkt liege in der XY -Ebene, dann wird dasselbe vom Hauptstrahl gelten. Dieser bilde mit der Achse den Winkel α' und schneide die Ebene $x' = 0$ im Punkte $y^*, 0$; dann ist seine Gleichung bei der in der Optik üblichen Bestimmung der Vorzeichen des Winkels:

$$y' = y^* - x' \operatorname{tg} \alpha'. \quad (32)$$

Nennt man seine Richtungskosinus L^*, M^*, N^* , so hat man:

$$y' = y^* + \frac{M^*}{L^*} x', \operatorname{tg} \alpha' = -\frac{M^*}{L^*}, N^* = 0. \quad (33)$$

Es wird nun verlangt, daß jeder Strahl des Bündels, das bildseitig dem von $y_0, 0$ ausgehenden Bündel entspricht, den Hauptstrahl schneide. Für einen Strahl seien die Koordinaten des Schnittpunktes x', y' ; die Richtungskosinus L', M', N' ; dann ist für den Schnittpunkt mit der Ebene $x' = 0$:

$$\begin{aligned} y'_0 &= y^* - x' \operatorname{tg} \alpha' - x' \frac{M'}{L'}, \\ z'_0 &= -x' \frac{N'}{L'}. \end{aligned} \quad (34)$$

Weiter soll nun x' (bei festem y_0 und α') nur von dem Winkel abhängen, den der untersuchte Strahl mit dem Hauptstrahl bildet. Der Kosinus dieses Winkels ist:

$$H' = L' L^* + M' M^* + N' N^* = L' \cos \alpha' - M' \sin \alpha'. \quad (35)$$

Also:

$$\begin{aligned} y'_0 &= y^* - F(L' \cos \alpha' - M' \sin \alpha') \left\{ \operatorname{tg} \alpha' + \frac{M'}{L'} \right\}, \\ z'_0 &= -F(L' \cos \alpha' - M' \sin \alpha') \frac{N'}{L'}, \end{aligned} \quad (36)$$

wo F eine beliebige Funktion bedeutet.

¹ Die hier behandelten Fragen sind mit ganz anderen Mitteln in der auf S. 130 angeführten HERZBERGERSCHEN Arbeit untersucht worden.

Setzt man ebenso wie S. 125:

$$y_0^2 + z_0^2 = \mathfrak{A}, \quad 2(y_0 M' + z_0 N') = \mathfrak{B}, \quad M'^2 + N'^2 = \mathfrak{C}, \quad (37)$$

so gibt das Eikonal die Gleichungen:

$$\begin{aligned} -n'y'_0 &= 2y_0 \frac{\partial W}{\partial \mathfrak{B}} + 2M' \frac{\partial W}{\partial \mathfrak{C}}, \\ -n'z'_0 &= 2N' \frac{\partial W}{\partial \mathfrak{C}}. \end{aligned} \quad (38)$$

Aus (36) und (38) folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial \mathfrak{C}} &= \frac{n'}{2L'} F(L' \cos \alpha' - M' \sin \alpha'), \\ \frac{\partial W}{\partial \mathfrak{B}} &= -n' \frac{y^*}{2y_0} + n' \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{2y_0} F(L' \cos \alpha' - M' \sin \alpha'). \end{aligned} \quad (39)$$

Diesen Bedingungen genügt ein achsensymmetrisches Eikonal von der Form:

$$W = -n'\varphi[L' \cos \{\sqrt{\mathfrak{A}} f_1(\mathfrak{A})\}] - \frac{\mathfrak{B}}{2\sqrt{\mathfrak{A}}} \sin \{\sqrt{\mathfrak{A}} f_1(\mathfrak{A})\}; \quad \mathfrak{A}] - n' \frac{\mathfrak{B}}{2} f_2(\mathfrak{A}), \quad (40)$$

wo φ , f_1 , f_2 verschiedene Funktionen bedeuten.

Es sei — zunächst zur Abkürzung — gesetzt:

$$H' = L' \cos \{\sqrt{\mathfrak{A}} f_1(\mathfrak{A})\} - \frac{\mathfrak{B}}{2\sqrt{\mathfrak{A}}} \sin \{\sqrt{\mathfrak{A}} f_1(\mathfrak{A})\}. \quad (41)$$

Differenziert man jetzt und setzt $z_0 = 0$, so hat man:

$$\begin{aligned} -n'y'_0 &= n' \frac{M'}{L'} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \{y_0 f_1(y_0^2)\} + n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin \{y_0 f_1(y_0^2)\} - n'y_0 f_2(y_0^2), \\ -n'z'_0 &= n' \frac{N'}{L'} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \{y_0 f_1(y_0^2)\}. \end{aligned} \quad (42)$$

Ein Vergleich mit (36) ergibt:

$$\begin{aligned} y_0 f_2(y_0^2) &= y^*; \quad \text{allgemein } \sqrt{y_0^2 + z_0^2} f_2(y_0^2 + z_0^2) = \sqrt{(y^*)^2 + (z^*)^2} \\ y_0 f_1(y_0^2) &= \alpha'; \quad \text{allgemein } \sqrt{y_0^2 + z_0^2} f_1(y_0^2 + z_0^2) = \alpha' \\ \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \{y_0 f_1(y_0^2)\} &= \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \alpha' = F(L' \cos \alpha' - M' \sin \alpha') = x'. \end{aligned} \quad (43)$$

Die beiden Definitionen für H' aus (35) und (41) stimmen miteinander überein. Weiter ist die sphärische Abweichung eines Strahlenkegels mit der Öffnung $\operatorname{arc} \cos H'$ bestimmt durch:

$$\mathcal{A} = \frac{\partial \varphi}{\partial H'} - \frac{\partial \varphi}{\partial H'} [H' = 1]. \quad (44)$$

Wählt man das Koordinatensystem so, daß die Ebene $x' = 0$ das GAUSSISCHE Bild der Berührungsebene der Fläche (y_0, z_0) ist, so hat man die Bedingung:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial H'} [\mathfrak{A} = 0, H' = 1] = 0. \quad (45)$$

Die Gleichung (40) kann man so schreiben:

$$W = -n'\varphi(H', \mathfrak{A}) - \frac{n'\mathfrak{B}}{2} f_2(\mathfrak{A}), \quad (40a)$$

oder für $z_0 = 0$:

$$W = -n' \varphi(H', y_0^2) - \frac{n' M' y_0}{2} f_2(y_0^2). \quad (40b)$$

Die Gleichungen (42) kann man schreiben:

$$\begin{aligned} -n' y_0' &= n' \frac{M'}{L'} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \alpha' + n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin \alpha' - n' y_0' f_2(y_0^2), \\ -n' z_0' &= n' \frac{N'}{L'} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \alpha'. \end{aligned} \quad (42a)$$

Von einer Konstanten abgesehen, ist W der Lichtweg von (y_0, z_0) bis zur Normalen, die bildseitig vom Koordinatenanfang auf den Strahl gefällt ist. Für den Lichtweg bis zur Ebene $x' = 0$ hat man $W + n' M' y_0' + n' N' z_0'$ und bis zum Schnittpunkte mit dem Hauptstrahl ($x' = \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \alpha'$):

$$\begin{aligned} V &= W + n' M' y_0' + n' N' z_0' + \frac{n'}{L'} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \alpha' \\ &= -n' \varphi(H', y_0^2) + n' L' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \alpha' - n' M' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin \alpha' \\ &= -n' \varphi(H', y_0^2) + n' H' \frac{\partial \varphi}{\partial H'}. \end{aligned} \quad (46)$$

Ist φ eine Funktion ersten Grades von H' , so wird V eine Konstante. Das muß so sein, da nach (44) die sphärische Abweichung für $\frac{\partial}{\partial H'} = \text{const.}$ verschwindet. Dies kann unabhängig von y_0 , es kann aber ebensowohl nur für einen bestimmten Wert von y_0 eintreten.

Betrachtet man jetzt y_0, z_0 als Koordinaten in der Ebene $x = 0$, so ergibt die Differentiation von (40) nach y_0 und z_0 für $z_0 = 0$:

$$\begin{aligned} -nM &= -2n'y_0 \frac{\partial \varphi}{\partial y_0} + n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} (L' \sin \alpha' + M' \cos \alpha') \left\{ f_1(y_0^2) + y_0 \frac{df_1(y_0^2)}{dy_0} \right\} \\ &\quad - n' M' y_0 \frac{df_2(y_0^2)}{dy_0} - n' M' f_2(y_0^2), \\ -nN &= n' \frac{N'}{y_0} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cdot \sin \alpha' - n' N' f_2(y_0^2). \end{aligned} \quad (47)$$

Diese Gleichungen wenden wir für den Grenzfall $y_0 = 0$ an. Dabei bleibt $\text{Lim} \frac{\sin \alpha'}{y_0} = f_1(0)$ endlich. Ferner kann man jetzt ohne Beeinträchtigung der Allgemeinheit $N = N' = 0$ setzen. Dann führt (47) und (42a) zu den Beziehungen:

$$\begin{aligned} -nM &= n' M' f_1(0) \frac{\partial \varphi}{\partial H'} [y_0 = 0] - n' M' f_2(0), \\ -n' y_0' &= n' \frac{M'}{L'} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial H'} [y_0 = 0]. \end{aligned} \quad (48)$$

Nach (44) und (45) ist $\frac{\partial \varphi}{\partial H'}(y_0 = 0) = \mathcal{A}_0$ die sphärische Abweichung. Weiter ist nach (43):

$$f_2(0) = \text{Lim} \frac{y^*}{y_0} = \beta.$$

Für $\mathcal{A}_0 = 0$ folgt also die ABBESche Sinusbedingung:

$$nM = n'M'\beta. \quad (49)$$

Für $\mathcal{A}_0 \geq 0$ ist $f_1(0) = \lim_{y_0} \alpha' = \lim_{y_0} \frac{y_0^*}{y_0} \cdot \frac{\alpha'}{y_0^*} = \frac{\beta}{X'}$, wenn X' der Abstand ist, in dem der Hauptstrahl im Grenzfall die Achse schneidet. Danach wird die erste Gleichung (48):

$$\frac{nM}{n'M'\beta} - 1 = -\frac{\mathcal{A}_0}{X'}. \quad (50)$$

Dies ist die LIHOTZKI-STAEBLESche Bedingung (Cz. 254, Gl. 15), die mit etwas anderer Bezeichnung schon in Gleichung (12) angeführt wurde.

Macht man die Annahme, die sphärische Abweichung ändere sich nicht außerhalb der Achse, so muß ein Sonderfall der allgemeinen Kosinusbedingung herauskommen. Diese Forderung lautet aber nach (44):

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial \mathfrak{A}} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial \mathfrak{A}} [H' = 1] = \text{const. } (H'). \quad (51)$$

Dies ist erfüllt für:

$$\varphi = \varphi_1(H') + H' \varphi_2(\mathfrak{A}) + \varphi_3(\mathfrak{A}). \quad (52)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial \mathfrak{A}} = \frac{d\varphi_2(\mathfrak{A})}{d\mathfrak{A}}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \mathfrak{A}} = H' \frac{d\varphi_2(\mathfrak{A})}{d\mathfrak{A}} + \frac{d\varphi_3(\mathfrak{A})}{d\mathfrak{A}}. \quad (52a)$$

Setzen wir nun wieder $z_0 = 0$, so sind nach (43) und (32) die Koordinaten des Schnittpunktes eines Strahls mit dem Hauptstrahl, d. h. die Punkte der Kaustik, gegeben durch:

$$X' = \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \alpha', \quad Y' = y^* - \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin \alpha'. \quad (53)$$

Der Übergang zur Nachbarkaustik wird vermittelt durch:

$$\begin{aligned} dX' &= \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial y_0} \cos \alpha' dy_0 - \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin \alpha' d\alpha', \\ dY' &= dy^* - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial y_0} \sin \alpha' dy_0 - \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \alpha' d\alpha'. \end{aligned} \quad (54)$$

Hiernach erhält man die bildseitig in der Kosinusbedingung vorkommende Größe, wenn $dl'^2 = dX'^2 + dY'^2$; ε' der Winkel eines Strahls mit diesem Linienstückchen ist:

$$\begin{aligned} n'dl' \cos \varepsilon' &= n'L'dX' + n'M'dY' \\ &= n'M'dy^* + n' \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial y_0} \cos v' dy_0 - n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin v' d\alpha'. \end{aligned} \quad (55)$$

Hier ist v' der Winkel zwischen dem betrachteten Strahl und dem Hauptstrahl ($\cos v' = H'$).

Dingseitig folgt aus (40a) oder (47):

$$\begin{aligned} -ndl \cos \varepsilon &= -nMdy_0 \\ &= -n' \frac{\partial \varphi}{\partial y_0} dy_0 + n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin v' d\alpha' - n'M'dy^*. \end{aligned} \quad (56)$$

Die Gleichung (52a) gilt auch, wenn man statt nach \mathfrak{A} nach y_0 differenziert. Mit ihrer Hilfe geben (55) und (56):

$$n'dl' \cos \varepsilon' - ndl \cos \varepsilon = -n'd\varphi_3 = \text{const. } (H'). \quad (57)$$

In dem jetzt betrachteten Falle trifft ein Strahlenkegel mit dem Öffnungswinkel v' in einem Punkte des Hauptstrahls zusammen. Geht man zu einem in derselben Meridianebene liegenden Nachbarpunkte über und ändert den Öffnungswinkel nicht oder um einen unendlich geringen Betrag, so hat man bildseitig einen Strahlenkegel, der den neuen Hauptstrahl ebenfalls in einem Punkte, und zwar in der Nachbarschaft des zuerst betrachteten Punktes schneidet. In diesem Falle kann man nach S. 135 auf den Strahlenkegel die Kosinusbedingung anwenden. M. HERZBERGER¹ schreibt sie in der Form (14), indem er ε_0 , ε'_0 vom Hauptstrahl aus mißt. Dies ist im allgemeinen nicht richtig, da der Hauptstrahl nicht zu dem fraglichen Kegel gehört, sondern mit dessen sämtlichen Strahlen einen endlichen Winkel bildet (bildseitig v' , dingseitig verschiedene Winkel). Nach (46) ist der Lichtweg auf einem Strahle des Kegels:

$$V = -n'\varphi(H', y_0) + n'H' \frac{\partial \varphi(H', y_0)}{\partial H'}. \quad (46)$$

Der Weg auf dem Hauptstrahl bis zur Spitze der Kaustik ist:

$$V_0 = -n'\varphi(I, y_0) + n' \frac{\partial \varphi(I, y_0)}{\partial H'}. \quad (58)$$

Hieraus folgt nach (44) für den Lichtweg bis zum Schnittpunkt mit dem fraglichen Kegelmantel:

$$V_0^* = -n'\varphi(I, y_0) + n' \frac{\partial \varphi(H', y_0)}{\partial H'}. \quad (59)$$

Die Differentialgleichung

$$V - V_0^* = n'(H' - I) \frac{\partial \varphi(H', y_0)}{\partial H'} - n'\varphi(H', y_0) - n'\varphi(I, y_0) = 0$$

führt auf $\frac{\partial \varphi}{\partial H'} = \text{const.}$, also gehobene sphärische Abweichung.

Indessen erfordert die Richtigkeit der HERZBERGERSCHEN Angaben nicht, daß $V - V_0^* \lambda = 0$ ist, die Ableitung der Kosinusbedingung würde auch dann noch zu übertragen sein, wenn beim Übergang von einem Kegel zum anderen

$$dV - dV_0^* = 0 \quad (59)$$

ist. Dies ist zu erreichen, wenn man H' in bestimmter Weise ändert.

Im folgenden bezeichne ich zur Abkürzung den Wert von φ für $H' = I$ mit φ_0 usf.

$$\begin{aligned} dV &= -n' \frac{\partial \varphi}{\partial y_0} dy_0 - n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} dH' + n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} dH' \\ &\quad + n'H' \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial y_0} dy_0 + n'H' \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H'^2} dH', \end{aligned} \quad (60)$$

$$\begin{aligned} dV_0^* &= -n' \frac{d\varphi_0}{dy_0} dy_0 + n' \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial y_0} dy_0 + n' \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H'^2} dH'. \\ dV - dV_0^* &= n'(H' - I) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial y_0} dy_0 - n' \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y_0} - \frac{d\varphi_0}{dy_0} \right) dy_0 \\ &\quad + n'(H' - I) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H'^2} dH'. \end{aligned} \quad (60a)$$

¹ a. a. O. (siehe S. 130) 485 ff.

Für ein Linienelement hat man, indem man in (53) auch H' veränderlich macht:

$$\begin{aligned} dX' &= \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial y_0} \cos \alpha' dy_0 - \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin \alpha' d\alpha' + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H'^2} \cos \alpha' dH', \\ dY' &= dy^* - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial y_0} \sin \alpha' dy_0 - \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \cos \alpha' d\alpha' - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H'^2} \sin \alpha' dH'. \end{aligned} \quad (61)$$

Bildet man nun den Ausdruck der Kosinusbeziehung einmal für einen beliebigen Strahl des Büschels, andererseits für den Hauptstrahl ($L' = \cos \alpha'$, $M' = -\sin \alpha'$), so hat man:

$$\begin{aligned} n'dl'(\cos \epsilon' - \cos \epsilon'_0) &= n'(M' + \sin \alpha') dy^* + n'(H' - 1) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H' \partial y_0} dy_0 \\ &\quad - n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin v' d\alpha' + n'(H' - 1) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial H'^2} dH'. \end{aligned} \quad (62)$$

Wählt man jetzt das Linienelement so, daß $dV - dV_0 = 0$ ist, und subtrahiert (60a) von (62), so bleibt:

$$\begin{aligned} n'dl'(\cos \epsilon' - \cos \epsilon'_0) &= n'(M' + \sin \alpha') dy^* + n' \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y_0} - \frac{d\varphi_0}{dy_0} \right) dy_0 \\ &\quad - n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin v' d\alpha'. \end{aligned} \quad (63)$$

Andererseits hat man dingseitig nach (56) auf die nämliche Weise:

$$\begin{aligned} ndl(\cos \epsilon - \cos \epsilon_0) &= n' \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y_0} - \frac{d\varphi_0}{dy_0} \right) dy_0 - n' \frac{\partial \varphi}{\partial H'} \sin v' d\alpha' \\ &\quad + n'(M' + \sin \alpha') dy^*. \end{aligned} \quad (63a)$$

So ist also (14) erfüllt, wenn man beim Fortgehen von einem Dingpunkte zum anderen den Austrittswinkel v' nach einem bestimmten Gesetze ändert. HERZBERGERS weitere Schlüsse würden zu einem allgemein richtigen Zusammenhang führen, wenn die aus (61) abzuleitenden Richtungen der Linienelemente in allen Fällen parallel wären. In Wirklichkeit handelt es sich um einen Sonderfall der Abbildung mit besonders einfachen Eigenschaften¹; es kann bei Erfüllung der HERZBERGERSchen Bedingung nicht nur aus der Kaustik die Nachbarkaustik bestimmt werden, sondern es können aus der axialen Kaustik die wesentlichen Eigenschaften eines endlich entfernten Punktes erschlossen werden, da sich die Bedingung als integrabel erweist.

Schlußbemerkungen über abweichungsfreie Abbildung. Die scharfe Abbildung eines einzelnen Dingpunktes durch passend gestaltete brechende

¹ HERZBERGER kommt zu folgendem Schlusse: Wenn durch eine Folge von Umdrehungsflächen ein endliches Flächenstück so abgebildet wird, daß jedem Dingpunkte bildseitig ein Strahlenbündel entspricht, das zu einem Hauptstrahl symmetrisch ist und ferner in der Achse die sphärische Abweichung verschwindet, so muß sie für alle Punkte des Flächenstücks verschwinden. Der Satz ist nicht allgemein richtig, wie man sieht, wenn man eine durch den aplanatischen Punkt einer einzelnen Kugelfläche gehende, von der konzentrischen Kugel verschiedene Dingfläche betrachtet. Dagegen gilt der Satz, wenn die HERZBERGERSche Bedingung erfüllt ist.

oder spiegelnde Flächen ist schon seit R. DESCARTES bekannt. Soll ein Linienstückchen scharf abgebildet werden, so muß im allgemeinen die Kosinusbedingung erfüllt werden. Bei einer Umdrehungsfolge genügt die Hebung der sphärischen Abweichung und die Erfüllung der ABBEschen Sinusbedingung, um zu verbürgen, daß ein achsensenkrecht Flächenstückchen scharf (bis auf Größen, die gegen seine Ausdehnung von höherer Ordnung sind) abgebildet wird. M. LINNEMANN hat die Aufgabe durch eine Linse mit zwei deformierten Flächen gelöst¹.

Die Abbildung eines ausgedehnten Flächenstücks ist praktisch namentlich seit PETZVALS Zeiten gefördert worden, die optischen Werkstätten haben hier mannigfachen, oft auch verschiedenen Ansprüchen zu genügen. Es ist selbstverständlich, daß nicht alle Erfahrungen an die Öffentlichkeit dringen. Es sei hier aber nochmals auf die Schriften KERBERS verwiesen und bemerkt, daß auch von englischen Schriftstellern einige hierauf bezügliche Veröffentlichungen herrühren.

Die theoretische Frage hingegen, ob und wann es möglich ist, eine Hebung der Abweichungen nicht nur mit der praktisch geforderten Annäherung, sondern mit mathematischer Genauigkeit durch eine endliche Anzahl optisch wirkender Flächen zu erreichen², ist noch wenig über die längst bekannten, einfachen Tatsachen hinaus beantwortet worden. Hierzu wäre es beispielsweise ausreichend, wenn man wüßte, wie man ein Eikonale mit bestimmten Eigenschaften durch Zusammensetzung von Flächen herstellen könnte.

Die bekannten Fälle seien zusammengestellt: Ein ebener Spiegel bildet den ganzen Raum im Verhältnis -1 ab. Jede einzelne brechende oder spiegelnde Fläche bildet ihre eigenen Punkte im Verhältnisse 1 ab; eine Kugel außerdem die aplanatische Kugel im Verhältnisse $\frac{n}{n'}$ ³.

Über abweichungsfreie Abbildung endlicher Gebiete durch mehrere endlich voneinander entfernte Flächen war bis vor 10 Jahren nur bekannt, daß beliebig viele ebene Spiegel den Raum mit der Vergrößerung ± 1 abbilden, und daß beliebig viele brechende Ebenen das unendlich ferne nicht antasten.

M. LANGE hat dem noch folgenden Fall hinzugefügt⁴:

¹ Über nicht-sphärische Objektive. Diss. Göttingen, W. Fr. Kaestner 1905.

² Auf den Fall von Mitteln mit stetig veränderlichem Brechungsverhältnis gehe ich nicht ein.

³ Bei anderen einzelnen Flächen ist schon die gleichzeitige Hebung von sphärischer Abweichung und Koma unmöglich; dies hat 1922 H. CHRÉTIEN bewiesen, doch beruht der Beweis auf einem seit 1904 bekannten Satze von S. TROZEWITSCH, vgl. Zztg Op. u. Mech. 43, 227—228 (1922).

⁴ Über ein eigentümliches optisches System, das bis auf den Verzeichnungsfehler von allen Abbildungsfehlern mathematisch streng befreit ist. Zztg Opt. u. Mech. 40, 248/249 (1919). Mein früheres Urteil über diese LANGESche Folge (Cz. 220) beruhte auf einem Flüchtigkeitsfehler.

Drei Mittel mit den Brechungsverhältnissen n_1, n_2, n_3 seien durch konzentrische Kugeln mit den Halbmessern r_1, r_2 voneinander getrennt, dabei sei $n_2^2 = n_1 n_3, n_1 r_1 = -n_2 r_2, n_2 r_1 = -n_3 r_2$. Man hat eine brennpunktlose Abbildung, das unendlich ferne wird abweichungsfrei abgebildet. Man kann die Außenmittel durch ebene Flächen abschließen und erhält dann ein Fernrohr, das unendliche ferne Gegenstände im Verhältnis $\frac{n_1}{n_3}$ ohne Abweichungen, allerdings nicht ohne Verzeichnung wiedergibt.

Hat man p achsensymmetrische beliebig deformierte Flächen und will die Fehler bis zum Glied $E^{(2m)}$ heben, so stehen zur Verfügung: der Dingabstand, $p-1$ Abstände zwischen den Flächen, p Verhältnisse von Brechzahlen, p Krümmungshalbmesser, $p(m-1)$ Deformationskoeffizienten, also $p(m+2)$ Größen, zwei weniger, wenn Bildort und Vergrößerung gegeben sind.

Die SMITHSCHE Tafel (S. 127) gibt für das Glied $E^{(2m)}$ die Zahl von $\frac{1}{2}(m+1)(m+2)$ Koeffizienten, nach den dortigen Auseinandersetzungen führt dies auf eine Abweichung weniger, also auf $\frac{1}{2}m(m+3)$. Durch Summierung erhält man insgesamt $\frac{1}{6}m(m+1)(m+5) - 2$ Abweichungen von $E^{(4)}$ bis $E^{(2m)}$. So groß wäre also die Zahl der unabhängigen Gleichungen, die von $p(m+2)$ Größen zu erfüllen wären, wenn eine Ebene abweichungs- und verzeichnungsfrei auf eine Ebene abzubilden wäre. Wollte man sich damit begnügen, daß eine beliebige Umdrehungsfläche auf eine beliebige Umdrehungsfläche abgebildet würde, und auch auf Verzeichnungsfreiheit verzichten, so würde sich, so viel ich sehe, die Zahl der unabhängigen Gleichungen um $3m$ verringern.

Nimmt man an, daß ebenso viel freie Größen nötig sind, wie man Gleichungen zu erfüllen hat, so könnte man jedenfalls mit einer endlichen Zahl Flächen nur bis zu einer gewissen Ordnung der Fehlerhebung kommen. Die gegebenen Beispiele zeigen, daß in besonders einfachen Fällen eine geringere Zahl von Flächen genügt. Daß aber bei zunehmender Verwicklung noch wichtige Sonderfälle ähnlicher Art zu finden seien, erscheint mir nicht besonders wahrscheinlich; daher glaube ich, daß die Aufgabe, endliche Flächenstücke durch eine endliche Zahl brechender Flächen scharf abzubilden, allgemein nicht zu lösen ist. Ein Beweis oder eine Widerlegung dieser Vermutung wäre aber ein wichtiger Fortschritt.

Molekelbau.

Von F. HUND, Leipzig.

Mit 7 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
I.	Vorbereitendes aus der Quantentheorie des Atombaus	148
II.	Allgemeine Eigenschaften zweiatomiger Molekeln	153
	1. Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsterme	153
	2. Die Elektronenterme	154
	3. Term- und Bandentypen	157
III.	Termschemata zweiatomiger Molekeln	159
	1. Interpolation der Terme des Zweizentrensystems	159
	2. Systeme mit einem Elektron	161
	3. Termschemata von Molekeln mit mehreren Elektronen	162
	4. Der Kernspin	169
	5. Atom- und Ionenzustände, Atom- und Ionenmolekeln	172
IV.	Mehratomige Molekeln	173
	1. Elektronenterme	173
	2. Schwingungs- und Rotationsterme	175
V.	Chemische Bindung	176
	1. Gesichtspunkte	176
	2. Der Einfluß der Anzahlen der Elektronen — LONDONS quantenmechanische Deutung des Valenzbegriffs	179
	3. Andere Merkmale, die die Bindung begünstigen	181
	4. Bindung im Kristall	182
	Literaturverzeichnis	182

Die Frage nach dem Bau einer Molekel ist die Frage nach den Energien ihrer Zustände und (soweit dies einen Sinn hat) nach den Bewegungen der Kerne und Elektronen. Die neue Quantenmechanik gestattet im Prinzip, die Eigenschaften eines Systems zu berechnen, das aus einer gegebenen Anzahl Kerne mit gegebenen Ladungen und aus einer gegebenen Anzahl Elektronen besteht. Da die rechnerische Durchführung schon bei einfachen Systemen sehr mühsam ist, müssen wir uns für einen Überblick über die allgemeinen Eigenschaften der Molekeln mit groben Näherungen und qualitativen Betrachtungen begnügen.

Wenn in der folgenden einführenden Übersicht über die Fortschritte in der Kenntnis des Molekelbaues und seines Zusammenhangs mit der chemischen Bindung die qualitativen Betrachtungen in den Vordergrund gestellt sind, so geschah das nicht aus Verkennung des großen Wertes der exakten Rechnungen. Vielmehr glaubte der Referent, daß sich die

Bedeutung auch dieser Arbeiten gerade durch Einordnung in das mehr qualitative Schema für den Theoretiker und Nichttheoretiker verständlich machen läßt. Der Bericht beschränkt sich auf die Entwicklung in den letzten Jahren unter Beschränkung auf das für eine unter theoretischen Gesichtspunkten mögliche Übersicht wesentliche. Für die vorher geschaffenen Grundlagen (HEURLINGER, HULTHÉN, LENZ, KRATZER, MECKE u. a.) vgl. frühere Übersichten (1), für andere Zusammenhänge und empirisches Material andere neuere Zusammenstellungen (2, 3, 4).

I. Vorbereitendes aus der Quantentheorie des Atombaus.

Durch Anwendung des *Korrespondenzprinzips* war es BOHR gelungen, einen Überblick über die *Eigenschaften der Atome* und eine quantentheoretische Erläuterung der periodischen Wiederkehr der Eigenschaften in der Reihe der Atome zu geben. Eine mehr ins einzelne gehende Beschreibung der Termsysteme erforderte die Annahme eines vierten Freiheitsgrades des Elektrons (PAULI), des sogenannten Elektronenspins (GOUDSMIT, UHLENBECK) und der Hypothese (PAULI), daß in einem Atom nie mehrere Elektronen im gleichen Quantenzustand sein können. In Fällen geringen Einflusses des Spins (dies ist bei leichten Atomen der Fall) bedeutet die letztgenannte Hypothese, daß höchstens zwei Elektronen im gleichen Zustand sein können (wobei Zustände, die sich nur durch die Orientierung des Spins unterscheiden, als einer gezählt werden). Zur Erklärung der Ordnung der Terme in *Multipletts* war eine theoretisch nicht verständliche Annahme notwendig: zwischen den magnetischen Momenten (Spins) der Elektronen schien eine starke Koppelung zu bestehen, gegen die die Wechselwirkung des magnetischen Moments mit dem vom Elektronenumlauf herrührenden Magnetfeld (bei nicht zu schweren Atomen) nur eine kleine Störung war.

Eine *Übertragung* der bei der Erklärung der Atomterme bewährten Vorstellungen *auf die Molekeln* begegnete Schwierigkeiten. Mit der unverständenen Multiplettordnung konnte man zwar fertig werden, indem man die beim Atom gewonnenen Regeln einfach sinngemäß übertrug (HUND [5]). Damit fanden auch die verschiedenen mit der Multiplettordnung zusammenhängenden Rotationstermtypen eine Erklärung. Es erschien jedoch unmöglich, den Zusammenhang der Terme einer Molekel oder eines Systems mit zwei oder mehr Zentren COULOMBScher Kräfte mit den Termen einzusehen, die man erhält, wenn der Zentrenabstand sehr groß ist (getrennte Atome oder Ionen) oder wenn er verschwindend klein ist (ein Atom).

Die beiden Schwierigkeiten verschwanden in der *neuen Quantenmechanik*. Sie ermöglichte nicht nur die exakte Berechnung von Termwerten, sondern sie unterschied sich von der korrespondenzmäßigen Me-

thode auch durch qualitative Züge ohne klassisches Analogon. Für uns sind zwei dieser Züge besonders wichtig, wir studieren sie an einfachen Analogien.

Die Erklärung der *Ordnung der Terme in Multipletts* gab zunächst HEISENBERG (6) für Systeme mit zwei Elektronen (Heliumatom). Die Termwerte eines quantenmechanischen Systems lassen sich als Eigenwerte der SCHRÖDINGERSCHEN Differentialgleichung auffassen und die Termeigenschaften durch die zugehörige Eigenfunktion, eine Funktion aller Koordinaten der Partikel, beschreiben. Ersetzen wir das Heliumatom (bei festem Kern sechs Koordinaten) durch ein System mit zwei Partikeln, die sich auf einer und derselben

Geraden bewegen können (Koordinaten x_1 und x_2) und zwischen denen eine abstoßende Kraft wirken soll, die sie aber nicht vollkommen hindert, einander zu durchdringen, so erhalten wir die wesentlichen Züge. Bei geeigneter Wahl der potentiellen Energie sind Eigenwerte und Eigenfunktionen analog den Eigenfrequenzen und zugehörigen Amplituden (Funktionen von x_1 und x_2) einer quadratischen Membran. Ohne gegenseitige Beeinflussung der beiden Partikel im quantenmechanischen System sind im Bild die beiden Diagonalen gleichberechtigt; die Amplituden sind in Abb. 1 links durch ihre Knotenlinien und durch Nummern $n_1, n_2 = 0, 0, 0, 1, 1, 0 \dots$ angegeben; letztere bedeuten im Bild die Zahlen der x_1 - und x_2 -Knoten (die Differentialgleichung ist in x_1 und x_2 separierbar); sie sind Quantenzahlen im quantenmechanischen System. Die Schwingungen mit $n_1 \neq n_2$ sind Doppelschwingungen; als Amplitude kann jede lineare Kombination der angegebenen auftreten, z. B. die in der zweiten Spalte der Abb. 1 angegebenen.

Die Einführung der abstoßenden Kraft zwischen den Partikeln im quantenmechanischen System zerstört im Bild die Gleichberechtigung der beiden Diagonalen, sie entspricht größerer Massendichte auf der Diagonale $x_1 = x_2$. Sie läßt aber die Symmetrie in x_1 und x_2 bestehen. Die Doppelschwingungen spalten in zwei Einzelschwingungen auf, die Amplitude der einen ist symmetrisch in x_1 und x_2 ($\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1)$) die der anderen antisymmetrisch ($\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$). Die antisymmetrischen erhalten jeweils den tieferen Ton. Im quantenmechanischen System entstehen zwei Termsysteme, ein in den Partikeln symmetrisches und ein antisymmetrisches. Es läßt sich zeigen, daß keine Übergänge (weder durch Strahlung noch durch Stöße) zwischen Termen verschiedener Systeme auftreten können.

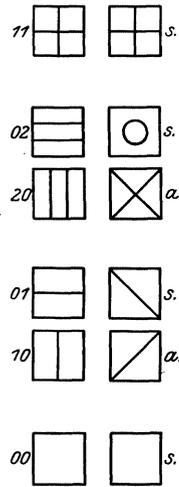


Abb. 1. Eigenfunktionen eines einfachen Systems mit zwei gleichartigen Partikeln.

Analog zu Abb. 1 ist das Termschema eines Systems mit zwei Elektronen, zunächst ohne Spin. Von den Termen $1s^2$, $1s2s$, $1s2p \dots$, die wir ohne Berücksichtigung der Kopplung der Elektronen erhalten, spalten die mit verschiedenen Quantenzahlen der einzelnen Elektronen in symmetrische (Paraterme) und antisymmetrische (Orthoterme) auf. Die Terme $1s^2$, $2s^2 \dots$ werden symmetrische (Para-)Terme.

$$\begin{aligned} 1s2p &< \begin{matrix} {}^sP \\ {}^aP \end{matrix} \\ 1s2s &< \begin{matrix} {}^sS \\ {}^aS \end{matrix} \\ 1s^2 &\text{---} {}^sS. \end{aligned}$$

Die Einführung des Spins würde aus jedem Term vier machen im Widerspruch zur Erfahrung. HEISENBERG erhält die richtige Mannigfaltigkeit durch Einführung der dem PAULISCHEN Prinzip analogen Hypothese: es existieren nur die Zustände in der Natur, deren spinfreie Eigenfunktion durch Hinzufügung des Spins antisymmetrisch gemacht wird. Die ohne Spin symmetrischen Terme werden dann Triplets, die antisymmetrischen Terme Singulets.

$$\begin{aligned} 1s2p &< \begin{matrix} {}^1P \\ {}^3P \end{matrix} \\ 1s2s &< \begin{matrix} {}^1S \\ {}^3S \end{matrix} \\ 1s^2 &\text{---} {}^1S. \end{aligned}$$

Es treten jetzt Interkombinationen auf (bei Helium sehr schwach, bei den analogen Systemen Mg , $Ca \dots$ mit zunehmender Kernladung und daher zunehmendem Spineinfluß stärker). Der energetische Abstand der Singlett- und Tripletterme hat nichts mit dem Spin zu tun; er ist eine Folge der elektrischen Kräfte, nur die Triplettaufspaltung selbst rührt von magnetischen Kräften her.

Die Untersuchung von Systemen mit mehr als zwei Elektronen ist von HEISENBERG, WIGNER u. a. (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13) durchgeführt. Die allgemeine Formulierung der Gesetze über die Mannigfaltigkeit der Terme in der Quantenmechanik, die dem Vektormodell (LANDÉ, RUSSELL-SAUNDERS, GOUDSMIT-UHLENBECK) der Korrespondenzmethode entspricht, verdanken wir in erster Linie WIGNER und seiner Anwendung gruppentheoretischer Methoden.

Bei drei Elektronen gibt es ohne Spin drei Systeme verschiedenen „Symmetriecharakters“; in zweien davon lassen sich die Eigenfunktionen bei Einführung des Spins zu antisymmetrischen ergänzen; sie ergeben Dublett- und Quartetterme. Von den mit vier Elektronen auftretenden fünf Systemen verschiedenen Symmetriecharakters lassen sich in dreien die Eigenfunktionen durch Hinzufügung des Spins zu antisymmetrischen

ergänzen; sie ergeben Singlett-, Triplett- und Quintetterme. Es lassen sich immer nur diejenigen spinfreien Eigenfunktionen zu antisymmetrischen ergänzen, die von nicht mehr als jedesmal zwei Elektronen symmetrisch abhängen. In Fällen, wo die Kopplung der Elektronen untereinander schwach ist, bedeutet dies genau das oben genannte PAULISCHE Prinzip, daß bei Vernachlässigung des Spins höchstens zwei Elektronen im gleichen Zustand sein können. Damit war die eine der oben genannten Schwierigkeiten behoben.

Die *Möglichkeit, Zustände der Molekel* oder des Mehrzentrensystems *in Zustände getrennter Atome oder in Zustände eines Atoms* (durch Vereinigung der Kerne) *überzuführen*, beruht auf einer allgemeinen Eigenschaft der Eigenwerte und Eigenfunktionen quantenmechanischer Systeme. Die Eigenfunktionen Ψ sind (abgesehen von Gebieten geringerer Dimensionszahl als der Koordinatenraum, den „Knoten“) von Null verschieden im ganzen Koordinatengebiet, das für das betreffende System zugänglich ist. Die Größe $|\Psi(x_1 y_1 z_1 x_2 \dots z_n)|^2$ wird als Wahrscheinlichkeit gedeutet, daß die Koordinaten gerade die Werte $x_1 \dots z_n$ haben. So ist das Verhalten qualitativ verschieden vom Verhalten in der klassischen Mechanik, wo bei gegebener Energie E die Koordinaten nur solche Werte haben können, für die die potentielle Energie U nicht größer als E ist. Der Unterschied zwischen klassischer und Quantenmechanik ist besonders auffallend in Systemen, wo die potentielle Energie mehrere Minima hat. In der klassischen Mechanik bleibt bei geringer Energie eine bestimmte Bewegung immer in der Nähe eines Minimums; erst bei höherer Energie kann sie die Schwelle zwischen zwei Minima überschreiten. In der Quantenmechanik kann bei jedem erlaubten Energiewert die bewegte Partikel überall sein.

Als *einfaches Beispiel* betrachtet HUND (14) die Bewegung einer Partikel auf einer geraden Linie in einem Kraftfeld, dessen Potential zwei Minima hat (Abb. 2). Die Eigenwerte bilden eine diskrete Folge, die Knotenzahl der Eigenfunktion nimmt von einem Eigenwert zum nächst höheren um 1 zu, sie ist gleich der Quantenzahl. Überschreitet die Energie die Potentialschwelle, so tritt nichts besonderes auf. Dem Auseinanderführen der Kerne in einer Molekel entspricht hier eine unendliche Erhöhung der Schwelle, die das System in zwei getrennte Systeme zerlegt. Während der Erhöhung ändern sich zwar die quantitativen, aber nicht die qualitativen Eigenschaften der Zustände (Knotenzahl, Reihenfolge). Jeder Term des Systems geht entweder in einen Term des linken oder in einen Term des rechten Teilsystems über. Wenn gerade ein Term des linken mit einem Term des rechten im Grenzfall der Trennung zusammenfällt, so rücken zwei Terme des noch nicht getrennten Systems in den gemeinsamen Termwert der getrennten Systeme zusammen. Das letztere ist immer der Fall, wenn das Ausgangssystem zwei gleiche Minima hat und die Trennung vollkommen

symmetrisch erfolgt (Abb. 3). Beginnen wir mit den getrennten Systemen und erniedrigen wir die Schwelle, so spaltet hier jeder Termwert in zwei auf, einen, dessen Eigenfunktion symmetrisch in den beiden Gebieten niedriger potentieller Energie ist, und in einen, bei dem sie antisymmetrisch ist.

Ähnliche Betrachtungen liefern den *Übergang der Terme eines Zwei- oder Mehrzentrensystems in die Terme getrennter Atome*. Sie zeigen auch, daß die *Rechts- oder Linkszustände von optischen Isomeren* ohne

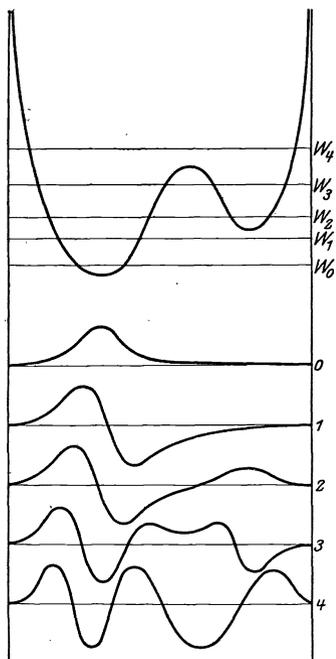


Abb. 2. Eigenfunktionen eines einfachen Systems mit zwei Gleichgewichtslagen.

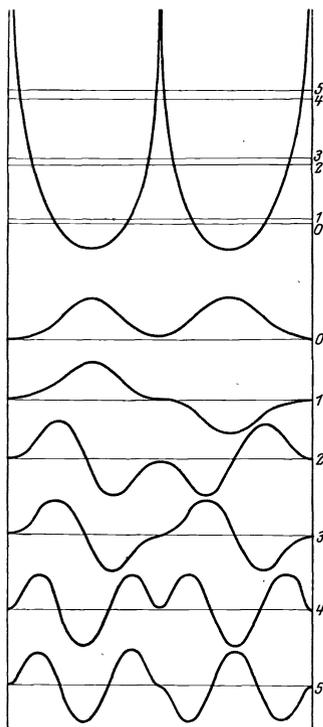


Abb. 3. Fast getrennte Gebiete. Gleiche Minima.

„chemische Reaktion“ ineinander übergehen können (14). Sie zeigen, daß *in einem elektrischen Feld ein Atom immer ein Elektron verlieren kann*, auch wenn die Energie des Elektrons kleiner ist als die Schwelle zwischen der niedrigen potentiellen Energie in der Nähe des Kernes und in der Nähe der Anode. Die Betrachtungen spielen ferner eine Rolle beim Austritt von Elektronen aus Metalloberflächen unter dem Einfluß äußerer elektrischer Felder (15, 16). Sie geben schließlich die Möglichkeit zum Verständnis *monomolekularer Reaktionen*, sowohl derer in der Chemie (17, 18), wie auch der radioaktiven Vorgänge (19, 20).

Die neue Quantenmechanik hat zwar den Sinn der mechanischen Grundbegriffe (Ort, Geschwindigkeit, Zeit, Energie) geändert; aber die Berechnungsverfahren sind den in der klassischen Mechanik und damit in der korrespondenzmäßigen Behandlung der atomaren Systeme gebrauchten analog. Die Terme eines Atoms lassen sich z. B. berechnen, indem man zunächst die Bewegung jedes einzelnen Elektrons allein in einem Zentralfeld betrachtet, das durch Ausschmieren der übrigen entsteht, dann die feinere Wechselwirkung der Elektronen ohne Spin als Störung einführt und drittens den Einfluß des Spins berücksichtigt. In der ersten Näherung kann man jedem Elektron einzeln eine Eigenfunktion zuschreiben und den Gesamtterm durch ein Symbol der Art (Beispiel S_i)

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

beschreiben; in der zweiten Näherung erhält der Term eine Zahl L , die dem Gesamtdrehimpuls entspricht und einen bestimmten Symmetriecharakter in den Elektronen oder eine Multiplizität S ; wir schreiben z. B.

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 {}^3P$$

in der dritten Näherung fügen wir den J -Wert hinzu. *Wir können also auch in der Quantenmechanik von $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -... Bahnen sprechen* und meinen den Zustand, in den das betrachtete System übergeht, wenn wir die Kopplung zwischen den Elektronen verschwinden lassen oder durch ein Kraftfeld im gewöhnlichen Raum ersetzen.

II. Allgemeine Eigenschaften zweiatomiger Molekeln.

1. **Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsterme.** Für viele Zwecke ist es ausreichend, Schwingung und Rotation einer Molekel als kleine Störungen der Elektronenbewegung anzusehen. In diesem Falle kann man die Bewegung der Bestandteile der zweiatomigen Molekel auffassen als eine Bewegung der Elektronen um zwei feste Kerne, deren Abstand der mittlere Abstand der wirklichen Kerne ist, überlagert von einer Schwingung des Kernabstandes um die Mittellage und einer Rotation oder Kreisbewegung der Kernachse. Die Energie setzt sich genähert additiv zusammen aus der Energie des Systems mit den festgehaltenen Kernen, der Energie der Schwingung und der Rotation oder Kreisbewegung. Die angegebene Zerlegung ist von BORN und OPPENHEIMER (21) als Beginn eines sukzessiven Näherungsverfahrens nachgewiesen worden.

Die Eigenschaften des *Schwingungsanteils* werden durch die Elektronenbewegung und die des *Rotationsanteils* durch die Schwingung wenig beeinflusst; wir können daher später von der Schwingung absehen. FRANCK u. a. (22, 23, 24) haben gezeigt, wie man aus der Änderung des Schwingungsquants mit der Schwingungsquantenzahl auf die Dissoziationsenergie schließen kann. Dadurch wurde erneut die weitgehende Gültigkeit der Schwingungstermformel

$$n\nu_0[(n + 1/2) - x(n + 1/2)^2]$$

gezeigt. MORSE und STUECKELBERG (25) haben ein Kraftgesetz für die Schwingung angegeben, das mit der neuen Quantenmechanik eine geschlossene Darstellung der Terme erlaubt und zu der angegebenen zweigliedrigen Formel führt.

Im folgenden behandeln wir besonders die *Elektronenterme*. Man kann sie als *Terme eines Systems mit zwei festen Zentren und der gegebenen Zahl von Elektronen* erhalten. In diesem Zweizentrensystem sind die Termwerte Funktionen des Zentrenabstandes. Diese Energien spielen die Rollen von potentiellen Energien für die Schwingung (21); ihre Minima geben die Gleichgewichtsabstände der Kerne.

2. Die Elektronenterme. Einige allgemeine Eigenschaften des Zweizentrensystems folgen aus den *Symmetrieverhältnissen*. Die potentielle Energie des Systems ist invariant gegen eine beliebige Drehung um die Zentrenachse und gegen eine Spiegelung an einer beliebigen Ebene durch diese Achse. Zweitens ist das System symmetrisch in den Elektronen (falls mehr als ein Elektron vorhanden ist). Dazu kommt bei gleichen Zentren (Kernen) noch die Invarianz gegen eine Vertauschung der Zentren.

Während im Atom oder im entsprechenden Einzentrensystem die Elektronen sich in einem zentralsymmetrischen Kraftfeld bewegen, hat das Kraftfeld im Zweizentrensystem nur die *Rotationssymmetrie um die Kernachse* und die *Spiegelungssymmetrie an jeder durch die Kernachse gehenden Ebene*. In der klassischen Mechanik folgt daraus, daß die Komponente des Gesamtdrehimpulses um die Kernachse sich nicht mit der Zeit ändert und daß Bewegungen, die sich nur durch den Drehsinn dieses Drehimpulses unterscheiden, spiegelbildlich gleich sind. Das Korrespondenzprinzip liefert die Existenz einer nicht negativen Quantenzahl¹ I , die diesem Drehimpuls entspricht, und die Kombinationsregel, daß nur solche Quantenübergänge einer Lichtemission oder -absorption entsprechen, bei denen sich I um ± 1 oder 0 ändert. Solange die Wechselwirkung des Elektronenspins mit den Bewegungen der Elektronenschwerpunkte klein ist, ist (in der klassischen Mechanik) auch der Drehimpuls der Elektronenbahnen allein (d. h. ohne Spin) konstant, ihm entspricht (im Korrespondenzprinzip) eine Quantenzahl A mit der Kombinationsregel $\Delta A = 0, \pm 1$. Benutzen wir die SCHRÖDINGERSche Differentialgleichung, so erhalten wir bei Achsensymmetrie und ohne Spin die Eigenfunktionen in der Form

$$\psi = f(\dots) \frac{\sin}{\cos} A \varphi, \quad (1)$$

wo A die Werte $0, 1, 2, \dots$ haben kann und φ eine Art mittleres Azimut

¹ R. S. MULLIKEN und der Referent haben sich auf die im Folgenden eingeführten Quantenzahlen $I A J K, \ell \lambda$ geeinigt (im Anschluß an die von WIGNER und WITMER eingeführten Bezeichnungen) und auf die Termsymbole $\Sigma \Pi \Delta \dots, 1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi \dots$

der Elektronen um die Achse bedeutet. f hängt von φ nicht ab. Bei einer bestimmten Funktion f gehört zu jedem Λ ein Eigenwert (Term); zu allen $\Lambda > 0$ gehören also zwei unabhängige Eigenfunktionen. Die Berechnung der Intensitäten für Lichtstrahlung liefert auch die Regel $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$. Die Terme mit $\Lambda = 0$ sind entweder symmetrisch oder antisymmetrisch zu einer beliebigen durch die Kernachse gehenden Ebene [KRONIG (26)]. Sie heißen Σ oder Σ' . Mit Spin sind die Ergebnisse etwas verwickelter. WIGNER und WITMER (27) haben sie allgemein mit gruppentheoretischen Methoden untersucht. Man erhält die Quantenzahl I mit den Werten $0, 1, 2 \dots$ bei gerader Anzahl von Elektronen und $1/2, 3/2 \dots$ bei ungerader Anzahl von Elektronen und die Kombinationszahl $\Delta I = 0, \pm 1$.

Die der betrachteten Achsensymmetrie entsprechende Eigenschaft des einzelnen Atoms oder Einzentrensystems ist die Symmetrie um einen Punkt. Sie führt (in der klassischen Mechanik) zum konstanten Drehimpulsvektor, ihm entspricht (Korrespondenzprinzip) eine Quantenzahl J , oder, wenn wir vom Spin absehen, L mit den Regeln $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta L = 0, \pm 1$. In der Quantenmechanik folgt mit gruppentheoretischen Methoden (7, 10) ebenfalls die Existenz von J oder L . Für den Fall nicht zu großer Kopplung von Spin und Elektronenbewegung (also nicht zu schweren Kernen) sind die wichtigeren Eigenschaften des Atomterms durch L bestimmt; die gebräuchliche Termsymbolik legt daher den Wert von L zugrunde und versteht unter S -, P -, D -... Termen solche mit $L=0, 1, 2 \dots$. Die wichtigeren Eigenschaften der Zweizentrensystemterme sind durch Λ bestimmt; daher erweist sich eine Termsymbolik als zweckmäßig, die unter Σ -, Π -, Δ -... Termen solche mit $\Lambda=0, 1, 2 \dots$ versteht.

In Fällen, wo die Kopplung zwischen den einzelnen Elektronen sehr gering ist, kann man die Elektronen einzeln behandeln. Jedes Elektron hat dann im Atom eine Quantenzahl j oder (ohne Spin) l und heißt s -, p -, d -... Elektron, je nachdem $l=0, 1, 2 \dots$ ist. Im Zweizentrensystem hat es eine Quantenzahl ι oder (ohne Spin) λ und heißt σ -, π -, δ -... Elektron, je nachdem $\lambda=0, 1, 2 \dots$ ist. Die Untersuchung der Atomspektren hat gezeigt, daß für die qualitative Beschreibung der Termschemata die Annahme geringer Kopplung zwischen den Elektronen eine brauchbare Näherung ist. In diesen Fällen hat die alte Ausdrucksweise: zwei Elektronen sind in $1s$ -Bahnen, zwei in $2s$ -Bahnen usw. auch in der neuen Quantenmechanik einen Sinn. Wir wollen im entsprechenden Sinne im folgenden von σ -, π -, δ -Bahnen im Zweizentrensystem oder der Molekel sprechen.

Die SCHRÖDINGERSchen Eigenfunktionen des einzelnen Elektrons sind Funktionen im gewöhnlichen Raum; sie sind daher anschaulich vorstellbar und sind oft als gute Illustrationen der Termeigenschaften zu gebrauchen. Die Eigenfunktionen von σ -Termen haben keine Knoten-

fläche, die eine Ebene durch die Kernachse ist; die π -Eigenfunktionen haben eine solche Ebene als Knotenfläche; die δ -Eigenfunktionen haben zwei zueinander senkrechte Ebenen durch die Kernverbindung als Knotenflächen usw.

Die Terme mit $\Lambda > 0$ oder $I > 0$ haben das Gewicht 2. Sie spalten in zwei auf, sobald die genannte Symmetrie zerstört wird, z. B. in einem Magnetfeld. Später brauchen wir den Fall eines homogenen oder rotationssymmetrischen Magnetfeldes ξ senkrecht zur Kernachse. Beim Einschalten eines solchen Feldes behält das System die Symmetrie zu der durch die Kernachse gehende, auf der magnetischen Achse senkrechten Ebene. Daraus folgt, daß die Eigenfunktionen bei Spiegelung an dieser Ebene entweder ungeändert bleiben oder mit -1 multipliziert werden (oder bei zufällig vorhandener Entartung aus Funktionen mit diesen Eigenschaften zusammengesetzt sind). Die Eigenfunktion für das Magnetfeld 0, an die sich die Eigenfunktionen mit Feld stetig anschließen, sind diejenigen Linearkombinationen der beiden Funktionen (1), die schon die Symmetrieeigenschaft haben, die sie im Feld haben müssen. Das sind

$$\Psi = f \sin \Lambda \varphi \quad \text{und} \quad \Psi = f \cos \Lambda \varphi,$$

wenn wir φ von der durch ξ und Kernachse bestimmten Ebene aus rechnen.

Die *Symmetrie* des ganzen Systems *in den Elektronen* führt beim Zweizentrensystem zu den gleichen Ergebnissen wie beim Atom. Es können (ausgedrückt für geringe Kopplung der Elektronen) nicht mehr als zwei Elektronen auf der gleichen nichtentarteten Bahn sein. Es gibt höchstens zwei gleiche σ -Bahnen und vier gleiche π -, δ -... Bahnen. Die Anordnungen σ^2 , π^4 , δ^4 ... sind abgeschlossene Schalen und geben $^1\Sigma$ -Terme. Für die anderen Anordnungen $\sigma\sigma$ (ungleich), $\sigma\pi$, $\sigma\delta$, π^2 , $\pi\pi$, π^3 , $\pi^2\sigma$, $\pi^2\pi$... lassen sich die Terme, am schnellsten mit Hilfe des Vektormodells (Λ parallel zur Achse und S) angeben (14, 63).

Der Abstand der Terme verschiedener Multiplizität ist also auch hier eine Folge der elektrischen Kräfte und die Multiplettaufspaltung eine Folge der magnetischen Kräfte. Ihre Berücksichtigung führt zu dem Ergebnis, daß Σ -Terme im Zweizentrensystem nicht aufspalten und Π -, Δ -... Terme bei nicht zu leichten Kernen äquidistante Multipletts bilden. Die Multiplettaufspaltung ist von der gleichen Größenordnung wie im Atom.

Auf die Analogie der Multipletts in der Molekel mit den Multipletts im Atom hat wohl zuerst MECKE hingewiesen (29). Zahlreiches Material ist auch von MULLIKEN und BIRGE zusammengetragen worden (28, 30).

Bei Molekeln mit zwei gleichen Kernen bzw. im Zweizentrensystem mit gleichen Zentren ist noch die *Symmetrie* des ganzen Systems *in den beiden Zentren* zu berücksichtigen. Die nichtentarteten Terme sind entweder symmetrisch oder antisymmetrisch in den Zentren; die Eigen-

funktionen der entarteten Π -, Δ -... Terme lassen sich aus einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Eigenfunktion zusammensetzen. Symmetrische Terme des Zweizentrensystems können mit antisymmetrischen kombinieren (der Unterschied gegen die Symmetrie in den Elektronen rührt daher, daß wir die Zentren als fest, nicht als bewegliche Partikel ansehen; er verschwindet, wenn wir die Kernbewegung einführen und die Folge der Rotationsterme betrachten).

Wegen der $\Delta \cong 1$ -Entartung ist eine andere Unterscheidung der Terme zweckmäßig. Sie lassen sich einteilen in solche, deren Eigenfunktionen bei Spiegelung am Halbierungspunkt der Zentrenverbindung (genauer der Transformation $x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2 \dots \rightarrow -x_1 -y_1 -z_1 -x_2 -y_2 -z_2$, wo der genannte Halbierungspunkt Koordinatenursprung ist) ungeändert bleiben, und solche, deren Eigenfunktionen dabei mit -1 multipliziert werden. Erstere heißen *gerade*, letztere *ungerade Terme*. Π -, Δ -... Terme sind dann entweder gerade oder ungerade; in den Zentren symmetrische Σ -Terme sind gerade, in den Zentren antisymmetrische Σ -Terme sind ungerade. Wir bezeichnen die Gerad- und Ungeradheit durch die Schreibweise $\Sigma_g, \Sigma_u, \Pi_g, \Pi_u \dots$. Für Licht (nicht für Stöße) gilt die Regel, daß gerade Terme nur mit ungeraden, ungerade Terme nur mit geraden kombinieren. Die Regel ist analog der RUSSELL-LAPORTESchen Regel in Atomen. Stellen wir die Terme durch Punkte, die Linien durch die Verbindungsstrecken dar, so bilden die letzteren nur geradzahlige Vielecke.

In Fällen, wo wir die Kopplung zwischen den Elektronen als gering ansehen können, gehört zu jedem Elektron eine Eigenfunktion, die entweder gerade oder ungerade ist. Wir können uns diese Eigenfunktionen im dreidimensionalen Raum vorstellen, ungerade Funktionen haben eine Knotenfläche in der Mittelebene zwischen den Zentren, gerade haben keinen solchen Knoten. Die Terme des Zweizentrensystems lassen sich dann durch Symbole folgender Art beschreiben:

$$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \pi_g^3 \cdot^2 \Pi_g.$$

Der Gesamtterm ist gerade (ungerade), wenn eine gerade (ungerade) Anzahl der Zustände der Einzelelektronen ungerade ist.

3. Term- und Bandentypen. Durch Hinzufügung der Schwingungs- und Rotationsbewegung zu der Bewegung im Zweizentrensystem beim Gleichgewichtsabstand der Kerne erhalten wir genähert die Gesamtbewegung. In Anbetracht der vielen Möglichkeiten für die verschiedenen Einflüsse ist die Mannigfaltigkeit der *Termtypen* sehr groß. In zahlreichen Fällen (nicht zu leichte und nicht zu schwere Kerne) ist der Termwert in erster Linie durch die Elektronenbewegung ohne Spin bestimmt. Für niedrige Rotationszustände kommt in zweiter Linie die Aufspaltung infolge der magnetischen Wechselwirkung der Bahn mit dem Spin (fällt bei Σ - und bei Singlettermen fort) und in dritter Linie

der Einfluß der Rotation; der einzelne Rotationsterm wird durch A , I und die Rotationsquantenzahl J ($= I, I + 1, I + 2 \dots$) beschrieben. Für hohe Rotationszustände kommt in zweiter Linie die Rotation und in dritter Linie der Einfluß des Spins; der einzelne Term wird durch A , eine spinfreie Rotationsquantenzahl K ($= A, A + 1, A + 2 \dots$) und die endgültige Rotationsquantenzahl J ($= |K - S|, |K - S| + 1 \dots K + S$) beschrieben. Da die Terme mit $A > 0$ im Zweizentrensystem das Gewicht 2 haben, gehören in einer Π -, Δ -... Rotationstermfolge zu jedem J -Wert zwei Terme. Abb. 4 gibt die Termwerte (Abszisse) als Funktion von $J - I$ (Ordinate) an.

Solche Termtypen waren den Bandenforschern schon lange bekannt. MULLIKEN (28) gab eine Systematik. Die korrespondenzmäßige Er-

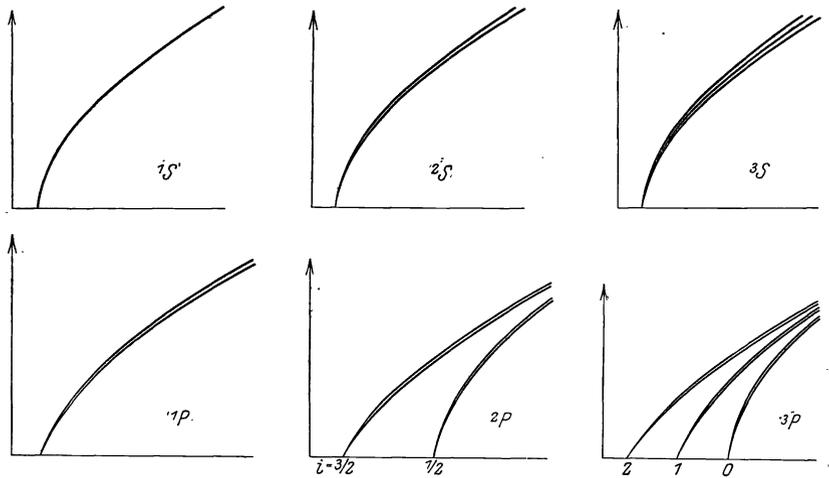


Abb. 4. Rotationsterm-Typen.

klärung gab HUND (5). Den Übergang zwischen den beiden oben genannten Kopplungsfällen berechneten KEMBLE (31) und HILL und VAN VLECK. Letztere geben auch eine elementare und VAN VLECK eine exakte Berechnung der $A > 0$ -Aufspaltung (32).

Im einzelnen lassen sich zahlreiche Besonderheiten in besonderen Kopplungsfällen angeben. Beim He_2 -Spektrum treten wegen des großen Einflusses der Rotation schon bei niedrigen J -Werten Abweichungen auf, die WEIZEL studiert (33). Beim O_2 erklärt KRAMERS (34) die empirisch gefundene Struktur durch Analyse der Wechselwirkung der Elektronenmagnete miteinander.

Auf Grund der Termtypen lassen sich die hauptsächlich empirisch gefundenen *Bandentypen* verstehen. Abgesehen von den schon aus dem Korrespondenzprinzip folgenden Auswahlregeln ergibt sich, wie zuerst KRONIG gezeigt hat, eine Beschränkung der Linien aus der Unabhängig-

keit des Systems (jetzt aus Elektronen und beweglichen Kernen bestehend) von einer beliebigen Drehung und Spiegelung (26). Die Σ -Terme die im Zweizentrensystem symmetrisch zu einer durch die Kernachse gehenden Ebene sind, ergeben für $J=0, 2, 4 \dots$ Rotationsterme der einen Symmetrieart (man kann sie gerade Terme der Molekel nennen — nicht zu verwechseln mit geraden Termen des Zweizentrensystems mit gleichen Zentren) und für $J=1, 3, 5 \dots$ Rotationsterme der anderen Symmetrieart (ungerade Terme der Molekel). Die Σ' -Terme, die im Zweizentrensystem antisymmetrisch zu einer durch die Kernachse gehenden Ebene sind, ergeben die entgegengesetzten Symmetriearten; da nur Terme verschiedener Symmetrie kombinieren, so folgt (mit $\Delta J = \pm 1$) die Unmöglichkeit von $\Sigma \rightarrow \Sigma'$ -Banden. Π -Terme ergeben für jedes J Rotationsterme beider Arten; es folgt der schon lange empirisch bekannte Aufbau der $\Pi \rightarrow \Sigma$, $\Pi \rightarrow \Pi$ usw. Banden. Die empirische Bestätigung der KRONIGSchen Regel geschah durch HULTHÉN und BENGSSON (35).

Bei Molekeln mit zwei gleichen Kernen zerfallen die Rotationsterme in solche, die in den Kernen symmetrisch sind, und in solche, die in den Kernen antisymmetrisch sind. Sie kombinieren nicht miteinander. Nach HEISENBERG können dann die Terme verschiedener Symmetrie verschiedenes statistisches Gewicht haben. So wird der von MECKE gefundene „Intensitätswechsel“ der Molekeln mit gleichen Kernen erklärt (6, 14). Das Nichtkombinieren (auch bei Stößen) ist von WOOD und LOOMIS bei der Jod-Resonanz-Fluoreszenz experimentell gezeigt (36); indirekt zeigt sich der Einfluß des Nichtkombinierens nach BEUTLER (37) in der Anregung ultravioletter H_2 -Banden.

Über die Zeemaneffekte von Bandenlinien sagt die Theorie aus, daß in den meisten Fällen entweder die Größe der Aufspaltung sehr klein oder das Aufspaltungsbild sehr verwickelt ist. Für die Analyse und Deutung von Banden dürfte daher der Zeemaneffekt nicht die große Rolle spielen, die er bei den Linienspektren (BACK, LANDÉ) gespielt hat. Einige Zeemaneffekte von Banden sind gemessen und mit der Theorie in Zusammenhang gebracht worden (38, 39, 40).

III. Termschemata zweiatomiger Molekeln.

1. Interpolation der Terme des Zweizentrensystems. Als ersten Schritt zur Aufstellung eines qualitativen Termschemas einer Molekel betrachten wir das entsprechende *Zweizentrensystem*. Wir kennen das Termschema in zwei Grenzfällen. Für sehr kleinen Abstand der Zentren ist es nahezu das Termschema eines Atoms mit der gleichen Elektronenzahl; die Abweichungen vom Termschema des Atoms lassen sich leicht angeben. Für sehr großen Abstand der Zentren ist es nahezu das Termschema zweier getrennter Atome oder Ionen; die Abweichungen von diesem Termschema (dessen Terme einfach die Summen der Terme der

einzelnen Atome [Ionen] sind und dessen Eigenfunktionen Linear-kombinationen von Produkten der Eigenfunktionen der einzelnen Atome [Ionen] sind) lassen sich in einfachen Fällen leicht, in verwickelteren Fällen mit gruppentheoretischen Methoden angeben. Das Termschema für mittlere Zentrenabstände, das wir brauchen, liegt irgendwie zwischen diesen beiden Grenzfällen.

Beginnen wir mit dem Atom, dessen Kernladung die Gesamtkernladung der zu betrachteten Molekel ist, teilen wir den Kern in zwei Zentren und rücken diese ein wenig auseinander. Aus einem Atom- S -Term wird dann ein Σ -Term, aus einem P -Term wird ein Σ - und ein II -Term, aus einem Term mit bestimmtem L werden Terme mit $\Lambda = 0, 1, 2 \dots L$. Die Multiplizität (bestimmt durch die Symmetrieeigenschaft in den Elektronen) bleibt ungeändert. Wenn die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen klein ist, können wir die Elektronen einzeln behandeln; ein s -Elektron wird ein σ -Elektron; ein p -Elektron wird ein σ - oder π -Elektron, wobei die σ -Bahn tiefer liegt (14) usw. Bei gleichen Zentren können wir noch etwas mehr sagen: ein s -, d -... Elektron gibt gerade σ ; σ , π , δ ...-Terme; ein p -, f ... Elektron gibt ungerade σ , π ; σ , π , δ , φ -Terme.

Für sehr nahe Zentren können wir also die Zweizentrensystemterme durch Symbole der Art

$$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 2p\pi^4 3s\sigma^2 3p\sigma^2 3p\pi^3 \cdot {}^2II$$

beschreiben. Im Falle gleicher Zentren ist der Term gerade (ungerade), wenn die Summe der l -Werte der einzelnen Elektronen gerade (ungerade) ist. Der 2II -Term im Beispiel ist dann ungerade.

Um die Abänderung zu studieren, die das Termschema zweier getrennter Atome (Ionen) erfährt, wenn wir die Kerne als Zentren unseres Systems einander etwas nähern, stören wir zunächst die Kugelsymmetrie jedes der Atome, indem wir das andere Atom durch ein Kraftfeld ersetzen. Als zweiten Schritt ersetzen wir wieder das Kraftfeld durch ein Zentrum mit Elektronen. Bei erstem Schritt spalten die Atomterme in Terme mit $\Lambda = 0, 1, 2 \dots L$ auf, wie im Starkeffekt. Haben wir im ganzen nur ein Elektron und ungleiche Zentren, so liefert der zweite Schritt keine neue Aufspaltung (vgl. die Analogie S. 151f); bei gleichen Zentren spaltet jeder Term in einen geraden und einen ungeraden auf. Im Falle mehrerer Elektronen ist das Ergebnis des zweiten Schrittes im allgemeinen recht verwickelt, das allgemeine Ergebnis ist von WIGNER und WITMER angegeben (27).

Wir haben das qualitative Termschema des Zweizentrensystems für nahe und weitgetrennte Zentren aufgestellt, die Frage ist jetzt die nach der Interpolation. Es wäre uns schon einiges geholfen, wenn wir wüßten, welche Terme des einen Falles in Terme des anderen Falles übergehen. Dies ist ein besonderer Fall des Problems: Bekannt sind die Terme eines quantenmechanischen Systems für zwei Werte eines veränder-

lichen Parameters α ; in welchen Term geht ein bestimmter Term bei α_1 über, wenn α den Wert α_2 annimmt (adiabatischer Übergang, wenn α als Parameter gedacht ist). Leider ist die adiabatische Zuordnung nicht immer die, die uns interessiert. Aber wegen der praktischen Notwendigkeit (hier, in Atomspektren usw.) müssen wir uns damit befassen. Bei einem einzigen Freiheitsgrad ist die Zuordnung so zu vollziehen, daß sich keine Terme schneiden; bei Separierbarkeit ist jeder Freiheitsgrad in diesem Sinne einzeln zu behandeln. Für allgemeine Fälle hat HUND (41) Regeln angegeben¹. Als praktischer Vorschlag für das Zweizentrensystem mit leichten Kernen wird angegeben, nur Terme mit gleicher Multiplizität zu verbinden (die Symmetrie in den Elektronen bleibt ungeändert), nur Σ - mit Σ -, Σ' - mit Σ' -, Π - mit Π - usw. Termen zu verbinden (Symmetrie um die Achse bleibt ungeändert), bei gleichen Zentren auch den geraden oder ungeraden Charakter der Terme unangetastet zu lassen (Symmetrie in den Zentren bleibt ungeändert) und im übrigen keine Überschneidungen zu machen.

Um aus dem Termschema des Zweizentrensystems das der Molekel zu erhalten, haben wir die Termwerte mit Hinzufügung der potentiellen Energie zwischen den Kernen als Funktion des Kernabstandes zu betrachten. Wenn diese Funktion kein Minimum hat, so entspricht dem Zweizentrensystemterm kein Elektronenterm der Molekel. Im anderen Fall gibt das Minimum den Kernabstand des rotations- und schwingungsfreien Molekelzustandes.

2. Systeme mit einem Elektron. Die neue Quantenmechanik hat die Schwierigkeit beseitigt, die sich der Behandlung des Zweizentrensystems mit dem Korrespondenzprinzip entgegenstellte. Im Falle eines einzelnen Elektrons und COULOMBSchen Kräften ist die SCHRÖDINGERSche Differentialgleichung in elliptischen Koordinaten separierbar. D. h. jeder Term des Zweizentrensystems läßt sich durch drei Quantenzahlen $n_\xi n_\eta n_\varphi$ bezeichnen, wo n_ξ die Zahl der Knotenflächen der Eigenfunktion angibt, die Ellipsoide sind, n_η die Zahl der Knotenflächen, die Hyperboloide sind, und n_φ die Zahl der Knotenebenen durch die Zentrenachse. Wenn wir die beiden Zentren zu einem vereinigen, so geht das System in ein Atom mit einem Elektron über (H , He^+), die elliptischen Koordinaten in Polarkoordinaten, und die Termbezeichnung $n_\xi n_\eta n_\varphi$ läßt sich ohne weiteres mit der für Atome üblichen in Beziehung setzen. Entfernen wir die Zentren unendlich weit, so gehen die elliptischen Koordinaten in die zur Beschreibung des linearen Starkeffekts üblichen parabolischen Koordinaten über; n_ξ und n_φ bleiben ungeändert, n_η ändert sich. Bei ungleichen Zentren werden bei festem n_ξ und n_φ die Terme mit $\bar{n}_\eta = 0, 1, 2, \dots$ wo das Elektron beim einen Zentrum ist und mit $\bar{n}_\eta = 0, 1, 2, \dots$, wo es beim anderen Zentrum ist, der energeti-

¹ Anmerkung bei der Korrektur: Neuerdings von J. v. NEUMANN und E. WIGNER bewiesen (Physikal. Zeitschr. im Erscheinen).

schen Reihenfolge nach den Termen mit $n_\eta = 0, 1, 2 \dots$ des Zweizentrensystems zugeordnet. Bei gleichen Zentren spaltet jeder Starkeffektterm (\bar{n}_η) in zwei Terme ($n_\eta = 2\bar{n}_\eta$ und $2\bar{n}_\eta + 1$) des Zweizentrensystems auf.

Abb. 5 gibt das so aufgestellte Termschema des Zweizentrensystems, das dem H_2^+ -Molekelion entspricht.

Es braucht nicht jeder Term des Zweizentrensystems einem Elektronenterm der Molekel zu entsprechen. Für $2p\sigma(010)$ ist es von vornherein unwahrscheinlich. Der Termwert am rechten Ende und linken Ende des Diagramms ist ohne Berücksichtigung der Kernabstoßung

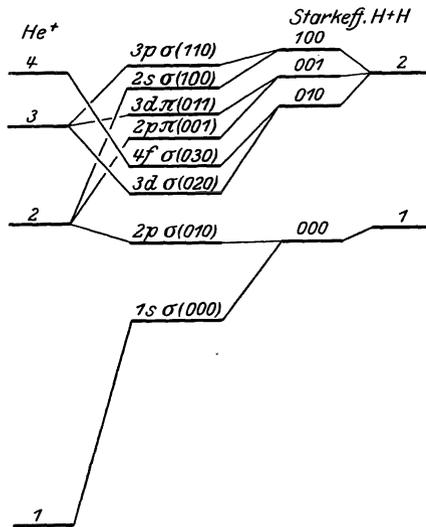


Abb. 5. Qualitatives Termschema des dem H_2^+ entsprechenden Zweizentrensystems.

der gleiche, mit Kernabstoßung wird sich also wahrscheinlich kein Minimum der Energie ergeben.

Essind folgende Rechnungen über H_2^+ angestellt worden. BURRAU (42) hat zuerst die Energie von $1s\sigma$ als Funktion des Zentrenabstandes r und damit auch Energie und Kernabstand von H_2^+ berechnet. GUILLEMIN und ZENER (43) berechneten unter einer vereinfachten Annahme über die Gestalt der Eigenfunktion dieselben Größen. MORSE und STUECKELBERG (44) haben die höheren Zustände angenähert berechnet und ein der Abb. 5 sehr ähnliches Schema gefunden. Es hat sich gezeigt,

daß nicht nur für sehr große Zentrenabstände, sondern auch für Zentrenabstände, wie wir sie in der Molekel haben, die Starkeffektaufspaltung den Haupteinfluß auf das Termschema hat.

Für die Behandlung von Molekeln mit mehreren Elektronen mit einer Methode, die der des Leuchtelektrons in Atomen nachgebildet ist, müssen wir auch das Zweizentrensystem mit einem Elektron und nicht-coulombschen Kraftfeld der Zentren betrachten. Das System ist nicht mehr in drei Koordinaten separierbar.

3. Termschemata von Molekeln mit mehreren Elektronen. In den letzten Jahren sind eine große Menge von Arbeiten erschienen, die versuchen, Gesetzmäßigkeiten im H_2 -Spektrum, also im *Viellinienspektrum des Wasserstoffs* aufzufinden. Ein Urteil, wieviel davon nur als Deutungsversuch, wieviel als gesichertes Ergebnis anzusehen ist, ist wohl durch die neuesten Arbeiten ermöglicht worden. Als sicher können wir an-

sehen die Deutung der *Lyman*- und *Werner*banden durch DIEKE, HOPFIELD und HORI (45, 46, 47) als $\Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$ und $\Pi_u \rightarrow \Sigma_g$ Übergänge mit dem Grundterm als Endterm. Mit Hilfe der von BURRAU (42) berechneten Energie des H_2^+ können wir aus einem Kreisprozeß die Termwerte berechnen; sie sind in Tabelle 1 durch die effektiven Quantenzahlen n^* angegeben (Termwert $\frac{R}{n^{*2}}$). Ferner ist gesichert die von O. W. RICHARDSON (48, 49, 51) gegebene und von FINKELNBURG und MECKE (52) kritisch geprüfte und etwas abgeänderte Vervollständigung des FULCHERSchen Systems: eine Serie von $\Pi_u \rightarrow \Sigma_g$ -Übergängen und ein $\Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$ -Übergang mit dem gleichen Endterm; die Termwerte lassen sich aus der RYDBERG-RITZ-Formel berechnen; der gerade Charakter des Endterms folgt aus der Art des Intensitätswechsels. Von einer Multiplettaufspaltung ist nichts zu sehen. Gesichert scheint noch ein drittes System, das auch zuerst von RICHARDSON (48, 50, 51) angegeben wurde und zuerst von ihm und DAVIDSON, dann besonders von FINKELNBURG und MECKE genauer analysiert und schließlich von WEIZEL bearbeitet wurde. Sein gemeinsamer End-Elektronenterm ist ein Σ_u und hat die gleichen Eigenschaften wie der Anfangsterm der Lymanbanden. Die Anfangsterme sind nicht so leicht deutbar, FINKELNBURG und MECKE deuten zwei davon als $^3\Pi_g$ -Terme; jedoch sind dann die vorhandenen Kombinationen und die große Tripletttaufspaltung theoretisch schwer zu deuten. WEIZEL sieht darin Π_g - und Σ_g -Terme. Die auffallenden Anomalien deutet er durch starke Entkopplung des Elektronendrehimpulses von der Kernachse infolge der Rotation (52a). Tabelle 1 stellt die Ergebnisse zusammen, die Zahl vor dem Termsymbol gibt n^* an, dabei sind die n^* -Werte für die nicht dem FULCHER-System angehörigen Terme besonders für höhere n natürlich ungenau.

Tabelle 1.

n	LYMAN-WERNER-System	RICHARDSONS neues System	FULCHER-System
6			5,94 Π_u
5			4,94 Π_u
4		3,8	3,94 Π_u
3		2,9 Π_g	2,94 Π_u
		2,9 Σ_g	2,83 Σ_u
2	2,0 Π_u		
	1,8 Σ_u ← →	1,8 Σ_u	
1	0,9 Σ_g		1,93 Σ_g

Ein rohes theoretisches Schema können wir durch Interpolation zwischen den Termen des *He*-Atoms und den Termen zweier *H*-Atome gewinnen. Ein mögliches Zuordnungsschema gibt Abb. 6. Es liefert in der Lage der Terme $n=1$ den einen Term $^1\Sigma_g$ von den höheren Termen dürften in erster Linie diejenigen zu stabilen Molekeln führen, die zu

Heliumtermen führen, deren n nicht höher ist als in den $H + H$ -Termen. Das sind für $n=2$ im Singulettssystem ${}^1\Sigma_g^+ {}^1\Sigma_u^+ {}^1\Pi_u$, im Triplettssystem ${}^3\Sigma_g^+ {}^3\Pi_u$. Es liegt sehr nahe, die beiden bekannten ultravioletten Bandensysteme als die beiden theoretisch möglichen Kombinationen zwischen zwei- und einquantigen Zuständen ${}^1\Sigma_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$, ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$ zu deuten (${}^1\Sigma_g$ kombiniert nicht mit ${}^1\Sigma_g$; Triplett-Singulett-Kombinationen dürften sehr schwach sein). Das auf dem Anfangsterm der LYMAN-Banden aufgebaute RICHARDSONSche System enthielte dann die Übergänge, die im Singulettssystem zu dem zweiquantigen ${}^1\Sigma_u$ -Term gehen. Das FUL-

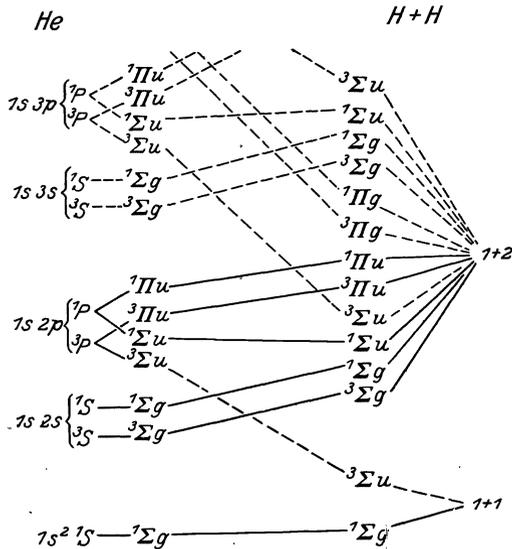


Abb. 6. Qualitatives Elektronenterm-Schema für H_2 .

CHER-System kann man dann als Triplettssystem ${}^3\Pi_u$, ${}^3\Sigma_u \rightarrow {}^3\Sigma_g$ oder (wie WEIZEL) als Singulettkombinationen ${}^1\Pi_u$, $\Sigma_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$ deuten; das theoretische Schema läßt sowohl einen tiefen zweiquantigen ${}^3\Sigma_g$ -Term wie einen solchen ${}^1\Sigma_g$ -Term erwarten. Es scheint vorläufig keine Möglichkeit zu geben, zwischen beiden Auffassungen zu entscheiden. Das Fehlen einer Multiplettstruktur im FULCHER-System ist kein Argument gegen die Deutung als Triplett, da wir die Triplettaufspaltung

theoretisch als klein von der Größenordnung wie im He -Atompektrum erwarten. Das neue RICHARDSON-System, dessen Deutung als Singulettssystem nahe liegt, möchten FINKELNBURG und MECKE als Triplettssystem deuten. Ihre Gründe scheinen nach WEIZELS Deutung der Anomalien nicht mehr zwingend. Die Deutung der RICHARDSON-Banden als Triplettssystem und der FULCHER-Banden als Singulettssystem hat vielmehr ernste Schwierigkeiten im Gefolge. Die LYMAN-Banden müssen als Interkombination ${}^1\Sigma_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$ erklärt werden, während wir theoretisch nur ganz schwache Interkombinationen erwarten. Ferner wäre es dann auffallend, daß das System ${}^1\Sigma_u(n=2) \rightarrow {}^1\Sigma_g(n=1)$ nicht beobachtet ist. Immerhin, auch WEIZELS Deutung aller analysierten Banden durch Singletterme hat die Schwierigkeit, daß für die Triplettkombinationen, die im He -Atompektrum die stärksten Linien geben, im H_2 keine

intensiven Banden mehr übrig sind. Endlich die Deutung des LYMAN-WERNER-RICHARDSON-Systems durch Singletts, des FULCHER-Systems durch Tripletts macht die Einfachheit des FULCHER-Systems gegenüber der Verwickeltheit des RICHARDSON-Systems nicht recht verständlich. Wir sehen also, die Entscheidung, wie sich die beobachteten und weitgehend gedeuteten Terme auf das Singlett- und auf das Triplettsystem verteilen, ist noch nicht ganz eindeutig möglich. Wir dürfen hoffen, daß gerade die weitere Erforschung des H_2 -Spentrum uns noch manchen Einblick in die feineren Wechselwirkungen in einer Molekel tun läßt; für die Demonstration unserer allgemeinen und gröberen theoretischen Ergebnisse erweist es sich vorläufig noch als kein gutes Beispiel.

Es sind einige Termberechnungen für H_2 angestellt worden. HEITLER und LONDON (53) haben die zu den Grundtermen der getrennten Atome gehörenden Terme berechnet und gefunden, daß ${}^1\Sigma_g$ zu einer stabilen Molekel mit ungefähr den richtigen Eigenschaften führt und ${}^3\Sigma_u$ keine stabile Molekel liefert. Der Grundterm ist genauer von SUGIURA (54) und besonders von WANG (55) berechnet worden. Im Gebiet der zweiquantigen Terme hat HYLLERAAS (56) ohne Berücksichtigung der sp -Entartung im H -Atom die von $H+H: 1+2$ ausgehenden Σ -Terme gerechnet. KEMBLE und ZENER (57) haben die von $H+H: 1+2$ ausgehenden Π -Terme gerechnet und gefunden, daß bei Verringerung des Zentrenabstandes im Zweizentrensystem ${}^3\Pi_u$ und ${}^1\Pi_u$ zunächst nach unten gehen, also zu Molekeltermen führen, und ${}^3\Pi_g$ und ${}^1\Pi_g$ nach oben, in qualitativer Übereinstimmung mit unserem Schema Abb. 6. GUILLEMIN und ZENER haben Berechnungen des tiefen zweiquantigen Σ_u angestellt (58)¹.

Die Molekeln HeH und He_2 sind Beispiele dafür, daß die Terme des Zweizentrensystems nicht immer zu Molekeltermen führen (wir gehen im Abschnitt chemische Bindung näher darauf ein). Das durch CURTIS, WEIZEL, FÜCHTBAUER, DIEKE, TAKAMINE, SUGA und IMANISHI (59, 60, 61, 62) recht gut bekannte He_2 -Spektrum gehört zu angeregten Zuständen der He -Atome. Seine Deutung im Sinne unserer Betrachtungen ist von WEIZEL versucht worden. Auch hier ist die Forschung noch im Gang.

Von den Molekeln mit mehr Elektronen erweisen sich zunächst die *Hydride* für eine Termvorhersage als günstig. Da die Ladung des einen Kernes klein gegen die des anderen ist, erwarten wir, daß das Termschema nicht allzuviel von dem eines Atoms mit der gleichen Elektronenzahl abweicht. Wir können hoffen, die Terme der Hydride durch Symbole der Art (z. B. OH)

$$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 2p\pi^3 {}^2\Pi$$

¹ Anmerkung bie der Korrektur: H. LUDLOFF hat neuerdings (Z. Physik 55, 304, 1929) die Terme $1s\sigma^2 {}^1\Sigma$ und $1s\sigma 2s\sigma {}^1\Sigma$ und ${}^3\Sigma$ berechnet.

beschreiben zu können. Auf die Analogie der Hydridspektren mit den Spektren der Atome mit gleicher Elektronenzahl ist schon von MECKE (29) hingewiesen worden. Ein systematischer Vergleich des theoretischen Schemas mit den experimentellen Befunden ist von HUND (14) und MULLIKEN (63) gegeben worden und gibt Übereinstimmung. Auch HULTHÉN, dem wir sehr viel in der empirischen Kenntnis und Systematik der Hydridspektren verdanken, vergleicht einige seiner Ergebnisse mit der Theorie (64).

Die *qualitative Vorhersage des Termschemas im allgemeinen Fall* ist schwieriger, da die energetische Reihenfolge der Elektronenbahnen im Zweizentrensystem stärker vom Zentrenabstand abhängt. Wir benutzen folgendes Verfahren, das dem (zuerst von BOHR in der Theorie des periodischen Systems benutzten) bei Atomen angewandten Verfahren analog ist. Statt das allgemeine Problem der Bewegung von vielen (n) Elektronen im Felde zweier Zentren bei verschiedenem Zentrenabstand zu betrachten, betrachten wir ein Elektron in einem Kraftfeld, das durch kontinuierliche Verteilung der negativen Ladung von $n-1$ Elektronen entsteht. Die Energie eines Zustandes des Zweizentrensystems mit den n Elektronen wird dann genähert durch die Summe der Energien von n Zuständen des Einelektronensystems angegeben, wobei wir nur solche Summen zu bilden haben, wo höchstens zwei Elektronen in demselben (nichtentarteten) Quantenzustand sind. Wir tun dies bei verschiedenen Abständen der Zentren. Für ein qualitatives Termschema ist es ausreichend zu wissen, welches die energetische Reihenfolge der Zustände im Einelektronensystem ist.

Im folgenden beschränken wir uns (um etwas konkretes zu haben) auf den Fall gleicher Kerne. Tabelle 2 gibt in Spalte 1 die Nummer des Zustandes, die er hat, wenn alle Entartungen unter Berücksichtigung des Spins weggeschafft sind. Spalte 2 gibt die Quantenzahlen für diese Zustände für Abstand Null der Zentren und Spalte 3 für sehr geringen Abstand. Vom 19. Zustand ab ist zu beachten, daß in der Tabelle der Fall gewählt ist, wo die Gesamtkernladung größer als 20 ist; im anderen Fall ist die Reihenfolge $3p, 4s, 3d$ (vgl. K, Ca, Sc).

In der letzten Spalte steht die Nummer des Zustandes für unendlich weit getrennte Zentren (die Fälle, die sich nur durch die Wahl des Zentrums unterscheiden, in dessen Nähe das Elektron ist, sind als einer gezählt). Die vorletzte Spalte gibt die Quantenzahlen dieser Zustände, die drittletzte Spalte gibt die Termbezeichnung für den Fall endlichen und sehr großen Zentrenabstandes; s spaltet in σ_g und σ_u auf, wo σ_u einen Knoten in der Mittelebene, also höhere Energie hat; p spaltet in $\sigma_g \sigma_u \pi_g \pi_u$ auf, wo σ_u und π_g einen Knoten in der Mittelebene haben, also wahrscheinlich höhere Energie; die Reihenfolge von π_u und σ_g , sowie von π_g und σ_u ist natürlich zweifelhaft (Klammer in der Tabelle). Wenn der Zentrenabstand von kleinen Werten zu großen Werten ver-

Tabelle 2.

Nummer des Zustandes	Atom	(b) Kleiner Zentrenabstand	(c)	(d)	(e)	(f) Großer Zentrenabstand	Unendlicher Zentrenabstand	Nummer des Zustandes
...
35,36		π_u				σ_u	3p	18
33,24	4p	π_u				π_g		17
31,32		σ_u				π_g		16
29,30	4s	σ_g			σ_g	σ_g		15
27,28		δ_g			σ_u	π_u	3s	14
25,26		δ_g			π_u	π_u		13
23,24	3d	π_g	π_g	π_g	π_u	σ_u	3s	12
21,22		π_g	π_g	π_g	σ_g	σ_g		11
19,20		σ_g	σ_g	σ_g	σ_u	σ_u		2p
17,18		π_u	π_u	π_u	π_g	π_g	9	
15,16	3p	π_u	π_u	π_u	π_g	π_g	8	
13,14		σ_u	σ_g	σ_g		σ_g	7	
11,12	3s	σ_g	σ_u	π_u		π_u	2s	6
9,10		π_u	π_u	π_u		π_u		5
7,8	2p	π_u	π_u	σ_u		σ_u	2s	4
5,6		σ_u	σ_g			σ_g		3
3,4	2s	σ_g	σ_u			σ_u		1s
1,2	1s	σ_g	σ_g			σ_g	1	

ändert wird, so muß die Reihenfolge (b) in die Reihenfolge (f) übergehen, und zwar wird sich zuerst für die tiefen Elektronenbahnen die Reihenfolge (f) herstellen, später auch für die höheren. Wir schließen also an Fall (b) einen Fall (c) an, wo die Reihenfolge der vier ersten Elektronenbahnen die endgültige ist, für die nächsten beiden ist sie es dann wahrscheinlich von selbst, da in (b) und (f) außer der schon verbrauchten σ_g -Bahn eine tiefliegende σ_g -Bahn vorhanden ist. Die Reihenfolge der höheren Bahnen ist in (c) ein wenig in der Richtung auf (f) hin verändert. Wir schließen jetzt einen Fall (d) mit noch größerem Zentrenabstand an, der bis zum 14. Platz die endgültige Reihenfolge hat, wir wählen 14, weil beim Übergang von (b) zu (f) keine Bahn unter 15 mit einer Bahn über 14 vertauscht zu werden braucht (es geht dies nur bei 6 und 14!). Dann kommt noch ein Fall (e). Die starke Linie in Tabelle 2 gibt die Stelle an, bis zu der die Reihenfolge die gleiche wie für unendlich weit getrennte Zentren ist; Klammern bei den höheren Termen geben an, daß wir für diese Terme ungefähr gleiche Energie erwarten.

Gegen das Verfahren, zur Aufstellung eines qualitativen Termschemas den einzelnen Elektronen Quantenzahlen zuzuschreiben, läßt sich ein Bedenken erheben, das wir am Beispiel des H_2 erläutern (Abb. 6). Die

beiden Terme $1s\sigma\ 2p\sigma\ {}^3\Sigma_u$ und ${}^1\Sigma_u$ müssen für großen Zentrenabstand weit auseinanderrücken. Diese Schwierigkeit fiel nur dann weg, wenn der Grundterm von $H^+ + H^-$ wenig über dem von $H + H$ läge (geringe Kopplung der Elektronen miteinander), dann hätten wir das Zuordnungsschema:

$$\left. \begin{array}{l} 2p\sigma^2 \\ 1s\sigma\ 2p\sigma \\ 1s\sigma\ 2p\sigma \\ 1s\sigma^2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} {}^1\Sigma_g \\ {}^1\Sigma_u \\ {}^3\Sigma_u \\ {}^1\Sigma_g \end{array} \left\{ \begin{array}{l} H^+ + H^- \quad (1s^2\ {}^1S) \\ H + H \quad (1 + 1) \end{array} \right.$$

entsprechend der Aufspaltung des Grundterms für ein Elektron in $1s\sigma$ und $2p\sigma$. Wie stark dieser Umstand die Folgerungen aus unserer Methode stört, kann wohl nur weitere Erfahrung lehren.

Wir schließen aus Tabelle 2 einige *allgemeine Eigenschaften von Molekeln*. Da geschlossene Schalen stets ${}^1\Sigma$ -Terme geben und die σ -Schalen (Zweierschalen) häufiger sind als die π - und δ -Schalen (Viererschalen), erwarten wir für die meisten Molekeln mit gerader Elektronenzahl ${}^1\Sigma$ Term und Diamagnetismus. Die einzige als paramagnetisch bekannte Molekel mit gerader Elektronenzahl ist O_2 ; wir verstehen diese Ausnahme mit Tabelle 2. Bei 16 Elektronen haben wir im tiefsten Zustand zwei π -Elektronen außerhalb der geschlossenen Schalen, das gibt einen ${}^3\Sigma$ als tiefsten Term. VAN VLECK hat gezeigt, daß die paramagnetische Suszeptibilität von O_2 sich unter der Annahme eines ${}^3\Sigma$ Grundterms verstehen läßt, und MULLIKEN hat gezeigt, daß der untere Term der atmosphärischen Sauerstoffbanden ein ${}^3\Sigma$ Term ist (63, 65). Wir sehen ferner aus dem Schema, daß wir für die Grundterme keine höhere Multiplizität als 3 zu erwarten haben (σ und π geben Doublets; π^2 gibt ${}^3\Sigma$, ${}^1\Sigma$, ${}^1\Delta$; π^3 gibt ${}^2\Pi$), im Gegensatz zu den Atomspektren.

Auf Grund der Tabelle 2 kann man qualitative Termschemata für Molekeln vorhersagen. Die energetischen Unterschiede zwischen den einzelnen Elektronenbahnen sind geringer als in den Atomen, einmal weil die Terme stärker unterteilt sind und die Hauptquantenzahl eine geringe Rolle spielt, und dann weil die Ordnung für verschiedenen Zentrenabstand verschieden ist, es also Abstände gibt, wo zwei Elektronenbahnen nahezu die gleiche Energie haben. Wir können daher erwarten, daß öfter zwei Elektronen angeregt sind, als in den Atomspektren, ebenso daß es neben dem Grundterm noch mehr tiefliegende Terme gibt, die mit dem Grundterm kombinieren oder nicht kombinieren. Unsere Tabelle liefert z. B. für 18 Elektronen (F_2) und 34 Elektronen (Cl_2) $\pi_g^4\ {}^1\Sigma_g$; $\pi_g^3\sigma_u\ {}^3\Sigma_u$, ${}^1\Sigma_u$ usw. als tiefliegende Terme. Vielleicht hängt damit die Farbigkeit von F_2 und Cl_2 zusammen.

Im einzelnen lassen sich einige empirische Befunde in Systemen mit 13 (N_2^+ und ähnlich BO , CO^+ , CN), 14 (N_2 , CO), 15 (O_2^+ , NO), 16 (O_2) Elektronen verstehen. Mit diesen hat sich besonders MULLIKEN beschäftigt, als er versuchte, die Molekelterme durch Quantenzahlen

der einzelnen Elektronen zu beschreiben (28, 63). Unter den empirischen Tatsachen fällt die geringe Anregungsenergie von N_2^+ und die hohe Anregungsenergie von N_2 auf. Nach Tabelle 2 mag die niedrige Anregung von N_2^+ von der Nachbarschaft der Anordnungen $\pi_u^4 \sigma_g^2 \sigma_u^2 \Sigma_u$ (Grundterm in [b]) und $\pi_u^4 \sigma_g \sigma_u^2 \Sigma_g$ (Grundterm in [c] bis [f]) herrühren. Mit 14 Elektronen erhalten wir für (b) bis (f) im Grundzustand dieselbe Elektronenanordnung

$$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \Sigma_g;$$

wir erwarten einen größeren Unterschied gegen die nächsten Terme

$$\begin{aligned} & \dots \pi_u^4 \sigma_g \pi_u^{1,3} \Pi_u \\ & \dots \pi_u^4 \sigma_g \pi_g^{1,3} \Pi_g \\ & \dots \pi_u^4 \sigma_g \sigma_g^{1,3} \Sigma_g \\ & \dots \pi_u^4 \sigma_g \sigma_u^{1,3} \Sigma_u. \end{aligned}$$

Der Stickstoff spielt etwas die Rolle eines „Edelgases“ unter den Verbindungen mit hoher Anregungsenergie, hoher Ionisierungs- und Dissoziationsenergie. Es ist anzunehmen, daß diese besondere Stellung der N_2 -Molekel mit der genannten Grenzlinie beim 14. Elektron in Tabelle 2 zusammenhängt, nach der für alle Zentrenabstände dieselbe Elektronenanordnung den Grundzustand des Zweizentrensystems liefert.

4. Der Kernspin. HEISENBERG hatte den *Intensitätswechsel in der Rotationsstruktur* der Molekeln mit zwei gleichen Kernen mit der Symmetrie der Eigenfunktion in den Kernen in Beziehung gebracht. Das symmetrische und das antisymmetrische Termsystem kombinieren nicht miteinander; es steht der Annahme verschiedener statistischer Gewichte für beide nichts im Wege. HUND versuchte, das Gewichtsverhältnis durch die *Annahme einer neuen Kerneigenschaft* (Spin) zu erklären, vermöge derer die Kerne in einem Feld verschiedene Einstellungsmöglichkeiten haben, und durch die zweite Annahme, das nur diejenigen Terme existieren, die unter Berücksichtigung dieses neuen Freiheitsgrades in den Kernen symmetrisch sind, oder nur diejenigen, die antisymmetrisch sind. Mit zwei Einstellungsmöglichkeiten für jeden Kern erhält man statt eines Elektronentermes der Molekel vier (praktisch nicht trennbare) Terme. Bei dreien ist der nur vom Kernspin herrührende Anteil der Eigenfunktion symmetrisch, bei einem antisymmetrisch. In der Natur kommen also je nach der Symmetrie des Elektronentermes drei oder einer dieser Terme vor. Die Molekel hat das Gewichtsverhältnis (Intensitätsverhältnis) 3:1. Drei Zustände des einzelnen Kernes gibt 2:1, vier gibt 5:3. Eine einzige Möglichkeit (kein Spin) hat zur Folge, daß entweder nur das System mit symmetrischer oder antisymmetrischer Elektronenterm-Eigenfunktion vorkommt.

Am interessantesten ist die Betrachtung des Wasserstoffkernes, des *Protons*, selbst. Der gemeinsame Endzustand der schwingungsfreien Banden des LYMAN- und WERNER-Systems im H_2 -Spektrum ist der Grundzustand der H_2 -Molekel, er ist ein Σ_g -Term. Die LYMAN-Banden

zeigen Intensitätswechsel und zwar gehören die Rotationsterme $J=1, 3, 5 \dots$ zum starken System. Wir können uns mit der Tatsache begnügen, daß hier die beiden Systeme verschiedener Symmetrie in den Kernen ($J=0, 2, 4 \dots$ symmetrisch, $J=1, 2, 5 \dots$ antisymmetrisch) mit verschiedenem statistischen Gewicht vorhanden sind. Wir können aber auch die verschiedenen Gewichte ähnlich wie beim Para- und Orthoheliumsystem erklären. Dort führten die beiden durch das gesamte atomspektroskopische Material gestützten Annahmen zum Ziel: Erstens, das Elektron hat einen vierten Freiheitsgrad (Spin) mit zwei Quantenzuständen; zweitens, es kommen in der Natur nur die Atomzustände vor, deren Gesamteigenfunktion (einschließlich Spin) in den Elektronen antisymmetrisch ist. Wir können den Befund bei den H_2 -Banden analog durch die (nun ad hoc gemachten) Annahmen erklären: *Das Proton hat einen vierten Freiheitsgrad mit mehr als einem Quantenzustand, und es existieren nur die Molekelzustände, deren Eigenfunktion (unter Berücksichtigung dieses vierten Freiheitsgrades) in den Protonen antisymmetrisch sind.* Wenn das Proton zwei Zustände hat, ergeben sich für die zwei Protonen vier Möglichkeiten, drei mit symmetrischer, eine mit antisymmetrischer Verknüpfung. Da der Elektronenzustand symmetrisch, die Rotationszustände $0, 2, 4 \dots$ symmetrisch, $1, 3, 5 \dots$ antisymmetrisch sind, bekommen wir für die Rotationsterme $1, 3, 5$ das dreifache Gewicht als für $0, 2, 4 \dots$. Drei Zustände für das einzelne Proton gäbe das Verhältnis $2:1$, vier gäbe $5:3$.

Eine genauere Bestimmung des Gewichtsverhältnisses, als es aus den Banden möglich ist, ergibt sich aus dem Anstieg der spezifischen Wärme von $\frac{3}{2} R$ nach $\frac{5}{2} R$, der bei tiefen Temperaturen stattfindet. Von vielen Autoren ist versucht worden, die empirische Kurve theoretisch zu erklären. Geklärt wurde der Sachverhalt durch D. M. DENNISON (66); er erhielt die empirische Kurve unter der Annahme, daß das Wasserstoffgas eine Mischung aus zwei Wasserstoffarten ist, von denen die eine in den Rotationszuständen $0, 2, 4 \dots$ des Grundterms vorkommt, die andere in den Zuständen $1, 3, 5 \dots$ und wobei die letztgenannte Art dreimal so häufig ist. Damit ist das Gewichtsverhältnis $3:1$ mindestens sehr wahrscheinlich gemacht ($2:1$ gibt nicht so gute Übereinstimmung); $3:1$ bedeutet aber: *das Proton verhält sich qualitativ wie das Elektron.*

DENNISONS Rechnung ergab, daß die Umwandlung einer Wasserstoffart in die andere in den Zeiträumen, die bei der Messung der spezifischen Wärme benutzt wurden, vernachlässigt werden kann. Sie läßt auch die Möglichkeit offen, daß gar keine Umwandlung stattfindet¹.

¹ Unter der anderen möglichen Annahme, daß die Häufigkeit der Kombinationen zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Termen so groß ist, daß bei den Messungen der spezifischen Wärme Gleichgewicht angenommen werden kann, war die spezifische Wärme schon von HUND berechnet worden. Das Ergebnis erwies sich mit der späteren Analyse der Banden durch HORI als nicht verträglich.

Diese Umwandlung ist nun neuerdings experimentell nachgewiesen durch BONHOEFFER und HARTECK (67) und durch EUCKEN (68). BONHOEFFER und HARTECK fanden im Wasserstoffgas bei niedrigen Drucken durch Messungen der Wärmeleitfähigkeit, daß die Halbwertszeit Jahre betragen muß, bei hohen Drucken in Metallgefäßen geht sie bis auf Stunden herunter¹. EUCKEN mißt die spezifische Wärme von Wasserstoffgas, daß 0, 6 und 13 Tage auf tiefer Temperatur gehalten wurde und findet nur bei frischem Wasserstoff das Verhältnis 1:3, bei älterem ändert sich das Verhältnis in Richtung 1:1.

In der Beobachtung des Intensitätswechsels der Banden (bzw. der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme) haben wir einen neuen Zugang zu den Kerneigenschaften gewonnen. Interessant sind auch die Ergebnisse für die höheren Kerne. Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der bisher bekannten Fälle von Intensitätswechsel.

Tabelle 3. Intensitätswechsel und Kernspin.

Kern	Gemessenes Intensitäts-Verhältnis	Zahl der Terme für den Kern	Quelle
1 <i>H</i>	1:3	2	
2 <i>He</i>	0	1	
3 <i>Li</i>	vorhanden	> 1	(69)
6 <i>C</i>	0?	1?	
7 <i>N</i>	1:2	3 (!)	(70)
8 <i>O</i> ₁₆	0	1	
9 <i>F</i>	1:3	2	(71)
11 <i>Na</i>	≈ 1:1	groß	(72)
17 <i>Cl</i> ₃₅	≈ 5:7	6	(73)
53 <i>J</i>	≈ 1:1	groß	

Befriedigend ist, daß *He* und *O* die extreme Art des Intensitätswechsels zeigen, wo nur eines der beiden Systeme vorhanden ist. Dies bedeutet, daß der *He*- und *O*-Kern nur einen Term hat, also ein abgeschlossenes Gebilde ist. [Die besonderen beim *O*₂ gefundenen sehr schwachen Linien, die neuerdings von GIAUQUE und JOHNSTON (74) durch *O*-Isotope 17 und 18 erklärt worden sind, sind nicht berücksichtigt; die Moleküle, die aus *O*₁₆ und *O*₁₈ oder aus *O*₁₆ und *O*₁₇ bestehen, zeigen beide Systeme. (*O*₁₇)₂ und (*O*₁₈)₂ müßten Intensitätswechsel haben, doch sind Linien dieser Moleküle als äußerst schwach zu erwarten und noch nicht gefunden.] Eine ernste Schwierigkeit ist das von ORNSTEIN und VAN WYK gemessene Verhältnis 1:2 in den *N*₂⁺-Banden (70). Wenn das Proton sich wie das Elektron verhält, erwarten wir für Kerne mit gerader Zahl von Partikeln (die Differenz der Zahl der Protonen und

¹ Die von BONHOEFFER und HARTECK gewählten Bezeichnungen Para- und Ortho-Wasserstoff beziehen sich auf die hier wesentliche Symmetrie in den Kernen. Die Bezeichnung Para- und Ortho-Helium entspricht der Symmetrie in den Elektronen.

Elektronen, also die Kernladung oder Atomnummer ist dann auch gerade) eine ungerade Zahl von Kerntermen, für ungerade Partikelzahl (ungerade Atomnummer) eine gerade Zahl von Kerntermen. Der Befund bei N scheint dem zu widersprechen (75); vier Kernterme würde 5:3 geben, und das scheint mit den Messungen nicht vereinbar.

Unter Benutzung der hier angegebenen Überlegungen kann aus der Tatsache, ob bei Σ -Termen die ungeraden oder die geraden Rotationszustände zum starken System gehören, geschlossen werden, ob ein gerader oder ungerader Elektronenterm vorliegt.

5. Atom- und Ionenzustände, Atom- und Ionenmolekeln. Aus den Erfahrungen der Chemiker über die Eigenschaften der Verbindungen hat sich die Unterscheidung von *Ionenmolekeln* und *Atomolekeln* entwickelt. Unter Ionenmolekeln verstand man Gebilde, die man zunächst als aus Ionen bestehend ansehen konnte und deren Energie sich genähert aus der Energie der Ionen und ihrer elektrostatischen Anziehung berechnen ließ. Die Atomolekeln konnte man nicht im gleichen Sinne als aus neutralen Atomen bestehend ansehen; es gelang auch nicht, ihre Eigenschaften aus den Eigenschaften einzelner Atome und Kräften zwischen diesen zu berechnen. Man nahm aber an, daß die Elektronen ungefähr im Verhältnis der Kernladungen auf die Umgebungen der einzelnen Kerne verteilt sind. Daß eine rechnerische Behandlung der Ionenmolekeln (KOSSEL, BORN und Mitarbeiter, GRIMM, HERZFELD, FAJANS) so viel leichter möglich war, lag daran, daß unter den zwischen Ionen wirkenden Kräften die COULOMBSchen Wirkungen der Ladungen vorherrschten und einem bekannten Gesetz folgten, während man für Kräfte zwischen Atomen nur unsichere Annahmen machen konnte. Immerhin konnte man gewisse Eigenschaften der Atomolekeln durch die Annahme gemeinsamer Elektronenpaare usw. (LEWIS, LANGMUIR) erklären.

Wir müssen nun untersuchen, ob die auf Grund der Quantenmechanik gewonnene bessere Kenntnis der Molekelterme und ihrer Eigenschaften erlaubt, die Unterscheidung in Ionen- und Atomolekeln aufrecht zu erhalten und ob sie eine *Definition* ermöglicht. Für die Definition scheinen sich zwei Möglichkeiten zu bieten. Bleiben wir bei zweiatomigen Molekeln, so gehen die Terme des entsprechenden Zweizentrensystems über in Terme getrennter Atome und in Terme getrennter Ionen. Es liegt der Versuch nahe, Terme, die in solche von Atomen übergehen, Atomterme oder Atomzustände zu nennen und Terme, die in solche von Ionen übergehen, Ionenterme oder Ionenzustände zu nennen. Eine Molekel wäre dann eine Atomolekel, wenn ihr Grundzustand ein Atomzustand ist, und eine Ionenmolekel, wenn ihr Grundzustand ein Ionenzustand ist. Leider hat die Zuordnung der Terme des Zweizentrensystems zu denen getrennter Atome oder Ionen (wie schon oben betont) die unangenehme Eigenschaft, daß die adiabatische Zuordnung oft

nicht die physikalisch sinnvolle ist. Vor Aufstellung der theoretischen Überlegungen über die Molekelterme hat FRANCK (22, 24) eine Unterscheidung der Molekeln auf Grund ihrer Zuordnung zu getrennten Gebilden versucht, die bisher eindeutige Ergebnisse geliefert hat.

Eine andere, davon etwas verschiedene Definitionsmöglichkeit ist folgende: Ein Zustand einer Molekel heißt Ionenzustand, wenn Term und Eigenfunktion so berechnet werden kann, daß man von den Eigenfunktionen getrennter Ionen ausgeht und in nächster Näherung die Wechselwirkung einführt. Er heißt Atomzustand, wenn man von den getrennten Atomen ausgehen muß. Damit ist der Umfang der Begriffe Atomzustände und Ionenzustände natürlich etwas willkürlich geworden.

Eine dritte Möglichkeit ist die, von Ionenzuständen zu sprechen, wenn solche Koordinatenwerte der Elektronen die häufigsten sind, wo die Zahl der Elektronen in der Nähe der Kerne nicht der Kernladung entspricht, sondern gleich der Elektronenzahl der Ionen ist.

Der tiefste ${}^1\Sigma_u$ -Term des H_2 in Abb. 6 geht dort in einen Atomterm über. Er wäre nach der ersten Definition ein Atomzustand. Bei geringer Kopplung der beiden Elektronen würde er in einen Term von $H^+ + H^-$ übergehen, er wäre also ein Ionenzustand. Es ist durchaus möglich, daß bei einem geeigneten Näherungsverfahren auch für die wirklich vorhandene Kopplung seine Eigenschaften sich vom Zustand getrennter Ionen her annähern läßt [vgl. die Rechnung von GUILLEMIN und ZENER (43)]. Was nun die Verteilung der Elektronen anlangt, so hat er als ${}^1\Sigma_u$ -Term immer eine gewisse Verwandtschaft mit Ionentermen. Es ist

$$\Psi(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) = \Psi(x_2 y_2 z_2 x_1 y_1 z_1)$$

und

$$\Psi(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) = - \Psi(-x_1 - y_1 - z_1 - x_2 - y_2 - z_2),$$

d. h. Ψ ist Null für $x_1 = -x_2$, $y_1 = -y_2$, $z_1 = -z_2$ und hat große Beträge für $(x_1 y_1 z_1) = (x_2 y_2 z_2)$, d. h. der Zustand, wo beide Elektronen in der gleichen Gegend sind, ist relativ wahrscheinlich. Entsprechend haben ${}^3\Sigma_u$ -Terme immer eine gewisse Verwandtschaft mit Atomtermen, es ist $\Psi = 0$ für $(x_1 y_1 z_1) = (x_2 y_2 z_2)$.

Dies hat natürlich wenig physikalische Bedeutung. Bei Molekeln mit ungleichen Kernen wird die Eigenschaft auch mehr verwischt. All diese Angaben sollen nur zeigen, daß die Quantenmechanik *keine scharfe Unterscheidung zwischen Atom- und Ionenmolekeln* geben kann. Man kann die Begriffe nach wie vor für Grenzfälle gebrauchen, deren die wirklichen Molekeln mehr oder weniger entsprechen.

IV. Mehratomige Molekeln.

1. **Elektronenterme.** Die Behandlung von *Molekeln mit mehr als zwei (k) Kernen* kann man in ganz entsprechender Weise angreifen wie die von Molekeln mit zwei Kernen. Man wird versuchen, zunächst die allgemeinen Eigenschaften eines Systems mit k Zentren mit gegebener

Ladung und festen aber beliebig wählbaren Koordinaten aufzufinden. Die Termtypen werden von den speziellen Symmetrieeigenschaften abhängen. Dann wird man ein rohes Termschema entwerfen, indem man durch Variation der Zentrenabstände das System in zwei getrennte Systeme überführt, etwa in eines mit $k-1$ Zentren und in ein Atom, oder auch indem man durch Vereinigen der Zentren zu einem Atom übergeht. Schließlich hat man noch den Einfluß von Schwingung und Rotation zu untersuchen.

Allgemeine Termeigenschaften des Mehrzentrumsystems erhält man durch Betrachtung der Symmetrieeigenschaften. Die *Symmetrie in den Elektronen* gibt nichtkombinierende Termsysteme, die nach Zufügung des Spins zu Systemen verschiedener Multiplizität führen. Die Art der Multiplettaufspaltung hängt vom besonderen Fall ab. Was die *Symmetrie des Kraftfeldes* anlangt, so seien nur einige einfache Fälle erwähnt. Liegen die Zentren auf einer Geraden (vielleicht für CO_2 , CH_2 , $MgCl_2$

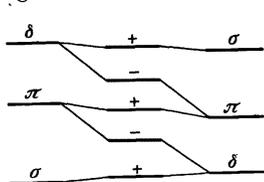


Abb. 7. Beispiel von Termen im Mehrzentrumsystem.

usw. geeignet), so erhalten wir genau wie früher Σ -, Σ' -, Π -, Δ -... Terme mit der Regel $\Delta l = 0, \pm 1$ und für die einzelnen Elektronen Zweierschalen (σ) und Vierschalen (π, δ ...). In allgemeinen Fällen erhalten wir nur Zweierschalen. Wenn wir z. B. mit einem Elektron von einem axialsymmetrischen Fall ausgehen, wo die Stellen tiefer potentieller Energie (Kerne) auf der

Achse liegen, dann zum wirklichen Fall übergehen, wo sie nicht auf einer Geraden liegen, und von da zu einem anderen axialsymmetrischen Fall, wo die tiefe potentielle Energie auf einer Scheibe senkrecht zur Achse sitzt, so erhalten wir das qualitative Schema der Abb. 7. Ein Atom d -Term spaltet wegen des Übergangs der Kugelsymmetrie in die Achsensymmetrie in ein σ -, π - und δ -Term mit den Gewichten 1, 2, 2 auf, wobei σ tiefer als π und π tiefer als δ liegt. Auf der rechten Seite erhalten wir bei Achsensymmetrie dieselbe Aufspaltung, aber σ liegt höher als π und π höher als δ . Wenn im allgemeinen Fall (in der Mitte) das Kraftfeld eine Symmetrieebene hat (bei drei Zentren immer), so können wir noch Terme, die symmetrisch, und Terme, die antisymmetrisch zu dieser Ebene sind, unterscheiden (in der Abbildung mit + und - bezeichnet. Solche Systeme mit nur Zweierschalen haben als Grundterm bei gerader Elektronenzahl einen Singlett-, bei ungerader einen Dubletterm. In Systemen, die nahezu Achsensymmetrie haben (vielleicht O_3 , CO_3 , NO_3 ...), gibt es zwar nur Zweierschalen, aber die Vierschale wird insofern eine Rolle spielen, als manchmal zwei Zweierschalen energetisch wenig verschieden sind. Einige Systeme (z. B. CH_4 , SO_4) lassen sich vielleicht als genähert kugelsymmetrisch behandeln. Hier sind entsprechend den p - (d)-Schalen

des kugelsymmetrischen Falls vielleicht manchmal drei (fünf) Zweier-schalen energetisch benachbart. In allen solchen Fällen ist zu beachten, daß die Symmetrie der Molekel in verschiedenen Elektronzuständen verschieden sein kann. Die *Symmetrie in den Kernen* bringt, wenn gleiche Kerne vorhanden sind, weitere Eigenschaften der Terme.

2. Schwingungs- und Rotationsterme. Bei der Behandlung der *Schwingung* kann man bei kleinen Amplituden wie in der klassischen Theorie „Normalkoordinaten“ einführen und die mit diesen Koordinaten z. B. von BRESTER (76) gefundenen Ergebnisse über Mannigfaltigkeit und Kombination übernehmen. Bei Molekeln mit mehr als drei Kernen kommt ein neuer Zug hinein (14). Wenn die Kerne im Gleichgewicht eine nicht ebene Anordnung haben, so existieren zwei Gleichgewichtslagen, die sich spiegelbildlich unterscheiden. Die Eigenfunktionen der Schwingungen sind entweder symmetrisch oder antisymmetrisch in den beiden Koordinatengebieten mit tiefer potentieller Energie. An Stelle eines Terms, den man mit Normalkoordinaten und Korrespondenzprinzip erhalten würde, erhält man zwei Terme, einen im eben genannten Sinne symmetrischen und einen antisymmetrischen. Die Tatsache, daß jeder stationäre Zustand im Zeitmittel die Rechts- und die Linksanordnung enthält, daß also jede Rechtsanordnung einmal in eine Linksanordnung übergehen muß und umgekehrt, scheint im Widerspruch zu stehen mit der Existenz der optischen Isomeren ohne nachweisbare Razemisierung. Macht man aber eine Schätzung der Wahrscheinlichkeit des Überganges von Rechts nach Links und damit der mittleren Lebensdauer dieser Zustände, so erhält man unter in keiner Weise extremen Voraussetzungen Zeiträume, die gegen alle meßbaren sehr groß sind. Prinzipiell erhält man jedesmal eine von 0 verschiedene Wahrscheinlichkeit für den Übergang, und wenn man viele Molekeln hat, für die Razemisierung. Sie unterscheidet sich von der thermisch bedingten und als chemische Reaktion deutbaren Razemisierung theoretisch dadurch, daß sie auch beim absoluten Nullpunkt der Temperatur stattfindet.

Wenn einige oder alle der Kerne gleich sind, so treten infolge der Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen in den Kernen neue Besonderheiten auf. Außer dem einfachen Fall NH_3 (14) sind sie für Molekeln vom Typus CH_4 und Tetraederform von ELERT (77) untersucht. In NH_3 sind an einer Stelle, wo nach der klassischen Theorie nur eine Schwingungsfrequenz zu erwarten ist, zwei gefunden. Sie werden von BARKER (78) mit Hilfe eines in den beiden Gleichgewichtslagen symmetrischen und eines antisymmetrischen Terms gedeutet.

Bei der Behandlung der *Rotationsstruktur* kann man, wenn die Elektronenbewegung keinen Gesamtdrehimpuls hat (manchmal kann

ein Spindrehimpuls vernachlässigt werden), die Molekel zunächst als starren Körper behandeln. Für den Fall des symmetrischen Kreisels haben DENNISON, KRONIG, REICHE und RADEMACHER die Termstruktur angegeben, für den unsymmetrischen WITMER, LÜTGEMEIER und mit einer strengen Methode KRAMERS und ITTMANN (79).

Der Einfluß gleicher Kerne ist, außer dem einfachen Fall NH_3 (14), bei Molekeln vom Typus CH_4 und Tetraederform von ELERT (77) untersucht. Bei der Behandlung der Intensitäten bei solchen Molekeln mit H -Kernen ist die Annahme des Protonenspins wesentlich. Die Herstellung einer Beziehung zwischen der empirischen Rotationsstruktur der CH_4 -Banden und den theoretischen Erwartungen bei Tetraederstruktur ist noch nicht gelungen. GUILLEMIN (80) versucht die Banden mit einer anderen Form der Molekel zu erklären, doch ist dann das fehlende elektrische Moment der Molekel nicht verständlich.

Was die Frage nach der *Gestalt der mehratomigen Molekeln* anlangt, so ist noch keine Methode gefunden, die bei Molekeln, die man nicht als aus Ionen bestehend ansehen kann, ohne ganz mühsame Rechnung zum Ziel führt.

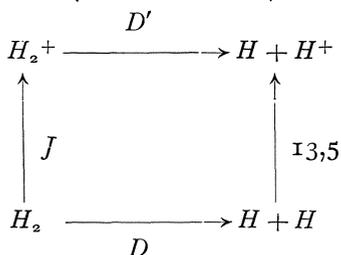
V. Chemische Bindung.

1. Gesichtspunkte. Zwei oder mehr Atome oder Ionen können eine Molekel bilden, wenn die Energie der fertigen Molekel geringer ist als die Summe der Energien der Bausteine. Die Frage, ob dies bei bestimmten gegebenen Atomen der Fall ist, kann durch eine im allgemeinen sehr mühsame Rechnung entschieden werden. Die Rechnung ist z. B. in dem einfachen Fall der H_2 -Molekel ausgeführt, zuerst von HEITLER und LONDON (53).

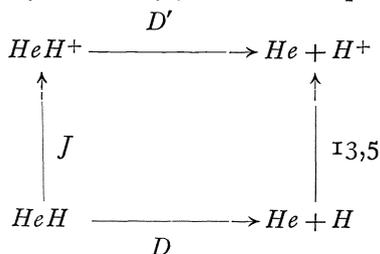
Wenn wir ein Verständnis der *chemischen Bindung* suchen, so sind wir mit der Möglichkeit einer solchen Rechnung nicht zufrieden. Wir fragen nach Bedingungen, deren Erfülltsein einen positiven Ausfall der Rechnung erwarten läßt. Vielleicht sind mehrere Merkmale zu beachten, die einander entgegenwirken können; dann ist es vielleicht im Einzelfall schwierig vorherzusagen, ob eine Molekel gebildet werden kann; trotzdem können wir dann von einem qualitativen Verständnis der Bindung sprechen.

Ein Merkmal, das mit der chemischen Bindung zusammenhängt, zeigt der Vergleich der Termschemata der den Molekeln H_2 und HeH entsprechenden Zweizentrensysteme. Der Grundterm von $H + H$ spaltet in zwei Terme auf, von denen der eine zwei Elektronen in gleichen $1s\sigma$ -Bahnen hat und beim Zusammenführen der Kerne in den $1s^2 \ ^1S$ -Grundzustand des He übergeht, der andere geht in einen fast 20 Volt höheren Term über. Wir vermuten den Termwert des $1s\sigma^2 \ ^1\Sigma$ -Grund-

zustandes im Zweizentrensystem (gerechnet vom ionisierten Zustand aus) größer als in $H + H$ (von $H + H^+$ aus). Der Kreisprozeß



läßt die Dissoziationsarbeit von H_2 größer als die von H_2^+ erwarten. In der Tat, es ist $D' = 2,7$ und $D = 4,4$ Volt. Im entsprechenden Kreisprozeß



erwarten wir $J < 13,5$, da der Grundterm von $He + H$ in den Grundterm von Li mit geringerem Termwert übergeht, er spaltet nicht auf. Daraus folgt $D < D'$, wahrscheinlich wesentlich kleiner, so daß ein positiver Wert von D zweifelhaft ist. Die Ursache für das kleine J ist der Umstand, daß das dritte Elektron, das vom H -Atom kommend zu den zwei He -Elektronen tritt, nicht in dieselbe Quantenbahn kommen kann.

Gegen die Abschätzung von Termwerten im Zweizentrensystem oder in der Molekel durch Vergleich mit den Termen des Atoms, das durch Zusammenschieben der Kerne entsteht, läßt sich ein Einwand erheben. Die Reihenfolge der Terme für größere und mittlere Zentrenabstände braucht, wie z. B. die Rechnung von MORSE und STUECKELBERG (44) beim H_2^+ zeigt, nicht zwischen der Reihenfolge bei getrennten Atomen und der Reihenfolge bei sehr nahen Zentren zu liegen. Beim H_2^+ ist der lineare Starkeffekt des H -Atoms die Ursache für die Termlage bei größeren Zentrenabständen. In allen Fällen, wo wir nicht H -Atome auf der einen und Ionen auf der anderen Seite der Molekel haben, fällt dieser Grund fort. Ob es Fälle gibt, wo die empirische Termordnung grob von der durch Interpolation gewonnenen theoretischen abweicht, bleibt abzuwarten.

In unseren Beispielen sehen wir: Die Bindung zweier H -Atome und die mangelnde (oder geringe) Bindung eines He - und eines H -Atoms entsprechen der tiefen Energie des Grundzustandes bei einem Atom mit zwei Elektronen und der (vom Ion aus gerechneten) höheren Energie

bei einem Atom mit drei Elektronen. *Ein Umstand, der bei H_2 zur Bindung führt, scheint der zu sein, daß Elektronen, die vorher verschiedenen Atomen angehörten, in die gleiche Elektronenschale kommen.* Im Zweizentrensystem, das der HeH -Molekel entsprechen würde, bleiben zwar die zwei Elektronen des He -Atoms äquivalente Elektronen, das dritte aber kommt in eine höhere Schale. Fügen wir zu einer H_2 -Molekel noch ein H -Atom hinzu, so kann das neue Elektron auch nur in einer höheren Schale gebunden werden. Wir können damit die Tatsache verstehen, daß sich H_2 -Molekeln bilden, aber keine H_3 -Molekeln. Das Bindungsbestreben eines H -Atoms wird durch das zweite H -Atom *abgesättigt*.

Den erwähnten Zusammenhang zwischen chemischer Bindung und der Möglichkeit äquivalente Elektronen zu erhalten, haben zuerst HEITLER und LONDON (53) beim H_2 studiert. Beide haben auch versucht, allgemeinere Merkmale für das Auftreten der Bindung zu finden (81, 82). LONDON hat dabei gezeigt, daß sich eine *quantenmechanische Deutung des Valenzbegriffes* geben läßt, d. h. es läßt sich ein System von Eigenschaften der Terme getrennter Atome aufstellen, das *gerade die Eigenschaften des empirisch entstandenen Begriffssystems der Chemiker* hat, das mit dem Wort *Valenz* bezeichnet wird. Wesentlich an dem letzteren ist, daß die Valenz eine dem einzelnen Atom zukommende, von den anderen Partnern unabhängige Eigenschaft ist, die durch eine ganze Zahl (wenn wir von der sogenannten Elektrovalenz absehen, durch eine nicht negative ganze Zahl) bezeichnet wird, und daß Valenzen sich gegenseitig absättigen.

LONDON zeigt zunächst nur das Entsprechen gewisser quantenmechanischer Eigenschaften und der chemischen Valenzen. Wenn wir seine Ergebnisse in unsere energetischen Betrachtungen eingliedern wollen, so müssen wir versuchen, Merkmale anzugeben, die (vielleicht wenn nicht andere Merkmale ihnen entgegenwirken) eine Bindung erwarten lassen und die (stets, oder unter gewissen Einschränkungen) zu LONDONS Ergebnissen führen.

Günstig für chemische Bindung sind die Fälle, wo das vereinigte Gebilde (Mehrzentrensystem, Molekel) möglichst nur abgeschlossene Schalen hat und die getrennten Atome unvollständige Außenschalen haben. Günstig sind aber auch die Fälle, wo der Term der getrennten Atome stark aufspaltet. Beide Merkmale gehen manchmal parallel, aber nicht immer. Man kann also die Tatsache der Unvollständigkeit in den Vordergrund stellen oder aber die Tatsache, daß der Term zweier Atome beim Nähern der Kerne aufspaltet. Je größer die Zahl der Komponenten ist, desto mehr ist Aussicht vorhanden auf einen tiefliegenden Molekelterm. Wir schematisieren jetzt etwas und sagen, daß die *Möglichkeit der Aufspaltung des Terms getrennter Atome ein Merkmal* ist, das die Bindung *begünstigt*. Die Aufspaltung kann herühren vom Wegfall der Entartung beim Übergang von der Kugel-

symmetrie des Atoms zur Achsensymmetrie der Molekel (Richtungs-entartung) oder vom Wegfall der Entartung, die getrennte Systeme mit gleichen Partikeln haben (Austauschentartung). Unter Berücksichtigung der Austauschentartung allein erhalten wir unter vereinfachenden Annahmen über die Termstruktur die LONDONSche Deutung der Valenz, unter allgemeinen Annahmen über die Termstruktur einige Abänderungen.

Bei allen diesen Betrachtungen ist die Zahl der Elektronen der Partner das wesentliche. Weitergehende Betrachtungen hätten den Einfluß der Kerne (gleiche oder ungleiche, Möglichkeiten der räumlichen Anordnung) zu studieren, den Einfluß der räumlichen Ausdehnung der Elektronenhülle (Polarisierbarkeit) zu studieren.

2. Der Einfluß der Anzahlen der Elektronen — Londons quantenmechanische Deutung des Valenzbegriffs. Die Analogie zwischen dem Valenzbegriff der Chemiker und dem Verhalten der Termschemata von Mehrzentrensystemen studieren wir zunächst an einem etwas vereinfachten Fall. Die getrennten Atome sind Gebilde mit s -, p -, d -Elektronen. Das Mehrzentrensystem soll keine durch räumliche Symmetrie bedingten Entartungen haben, also nur Zweierschalen (α -, β -... Elektronen). Für nicht zu große Kopplung zwischen den Elektronen gibt dies im Grundzustand bei gerader Elektronenzahl nur abgeschlossene Schalen und Singuletterme (wir schreiben 1T), bei ungerader Elektronenzahl nur Dubletterme (2T). Wir betrachten zunächst das Zusammentreten von zwei Atomen. Sie seien, um die Richtungsentartung vorläufig zu vermeiden, beide in S -Zuständen.

Wenn eines oder beide Atome in einem 1S -Zustand sind, so findet beim Zusammenführen der Kerne keine Aufspaltung statt; in allen anderen Fällen spaltet der Term auf. Notwendig und hinreichend für die Aufspaltung ist also eine von 1 verschiedene Multiplizität, und es liegt nahe, die Mannigfaltigkeit der Aufspaltung grob qualitativ durch die Multiplizität zu messen. Wir definieren mit LONDON die *Valenz* eines Atoms im Grundzustand durch *die um 1 verminderte Multiplizität* (durch die Zahl der in der Eigenfunktion nicht symmetrisch verknüpften Elektronen). Beim Grundzustand ist sie um 1 größer als die Zahl der Elektronen in nichtabgeschlossenen Schalen oder als die Zahl der „Lücken“ in den nicht abgeschlossenen Schalen. Wenn wir auch andere als S -Terme zulassen, so wird die Aufspaltung zwar weitgehend, aber nicht vollständig durch die Multiplizität bestimmt.

Wenn zwei Atome mit gleicher Multiplizität zusammentreten, so ist unter den durch Aufspaltung entstehenden Termen mindestens ein Singuletterm. Unter der Annahme, daß das vereinigte Gebilde nur Zweierschalen hat, ist sein Grundterm ein Singuletterm; er dürfte also aus den Grundtermen der getrennten Atome entstehen. Die fertige Molekel erhält also die Valenz Null, die Valenzen der Atome werden

abgesättigt. Fügen wir zu dieser Molekel ein neues Atom zu, so erhalten wir keine Termaufspaltung, also nach unserer Verabredung keine Veranlagung zu neuer Bindung.

Wenn zwei Atome mit ungleicher Multiplizität zusammentreten, so kann kein Singulettterm entstehen. In dem vereinigten Gebilde ist (unter der Voraussetzung, daß es nur Zweierschalen gibt) der Grundterm ein 1T oder 2T . Bei gerader Elektronenzahl liegt der tiefste Triplettterm höher als der Grundterm, da ein Triplettterm mindestens zwei, der tiefste Triplettterm wohl genau zwei Elektronen in nicht abgeschlossenen Schalen hat. Entsprechend erwarten wir den tiefsten Quintetterterm noch höher usw. Bei ungerader Elektronenzahl erwarten wir den tiefsten 4T höher als den Grundterm, den tiefsten 6T noch höher. Von den aus den betrachteten Atomen entstehenden Molekeltermen erwarten wir den als tiefsten, der die kleinste mit den Atomtermen verträgliche Multiplizität hat. Die ist aber um 1 größer als die Differenz der Multiplizitäten der Atomterme, d. h. die „Valenz“ der fertigen Molekel ist gleich der Differenz der zusammentretenden Atome. Wir haben also wieder das, was der Chemiker Absättigung nennt.

In diesem Begriffssystem sind im Grundzustand die Alkalien und Halogene einwertig, ebenso *B* und *Al*. Die Erdalkalien sind nullwertig, *C*, *Si* sind zweiwertig, *O*, *S* ebenfalls, *N* ist dreiwertig. Die empirische Vierwertigkeit von *C* muß man entweder durch einen höheren Quintettzustand des *C*-Atoms deuten oder auf andere Bedingungen für die Bindung zurückführen. Vom tiefsten Quintetterterm des *C*-Atoms erwarten wir $1s^2 2s 2p^3 \ ^5S$. Da in der zweiten Periode des Systems der Elemente der Unterschied in der Bindung der äußeren *s*- und *p*-Bahnen noch nicht so sehr groß ist, so dürfte dieser Term nicht allzu hoch über den tiefen Termen $1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P$, 1D , 1S liegen; er ist spektroskopisch nicht bekannt. HEITLER und HERZBERG haben gezeigt, daß die Konvergenzstelle der Schwingungsterme des Grundzustandes $^2\Sigma$ der *CN*- und N_2^+ -Molekel nicht zwei getrennten Atomen im Grundzustand entspricht; mindestens eines der Atome muß angeregt sein, HEITLER und HERZBERG vermuten *N* im Grundzustand 4S und *C* bzw. N^+ im Zustand $1s^2 2s 2p^3 \ ^5S$ (83).

Die allgemeine mehratomige Molekel dürfte unserer Voraussetzung entsprechen, daß es nur Zweierschalen gibt. Bei zweiatomigen Molekeln jedoch haben wir die π -, δ -... Viererschalen und erwarten daher Abweichungen von dem einfachen von LONDON skizzierten Verhalten. π^2 kann außer abgeschlossenen Schalen auftreten und liefert einen $^3\Sigma$ -Grundterm. Es kann aus zwei Atomen gleicher Valenz eine Molekel mit zwei unabgesättigten Valenzen entstehen. Dies ist beim O_2 der Fall. Die Molekel wäre



zu schreiben, der Grundterm kann bei Zufügung eines neuen Atoms noch aufspalten. Vielleicht ist so die Bildung von O_3 zu verstehen. Wenn wir die Molekeln CH , CH_2 , CH_3 , CH_4 ansehen und vom Grundzustand des C ausgehen, so erwarten wir bei CH als Grundterm $\sigma^2 \sigma^2 \sigma^2 \pi^2 \Pi$, also Absättigung einer der beiden C -Valenzen; bei CH_2 erwarten wir, wenn die Kerne auf einer Geraden liegen, $\sigma^2 \sigma^2 \sigma^2 \pi^2 {}^3\Sigma$, also keine Absättigung der noch übrigen einen Valenz von CH . CH_2 hat jetzt zwei Valenzen, eine wird im CH_3 abgesättigt, die zweite im CH_4 . So könnte man auch die scheinbare Vierwertigkeit des C verstehen.

Bisher haben wir nie auf die genauere Lage der Terme in der Molekel oder im Mehrzentrensystem geachtet; wir haben nur die Möglichkeiten abgeschlossene oder nicht abgeschlossene Schale beachtet. Es ist aber möglich, daß verschiedene Elektronenschalen sich energetisch wenig unterscheiden, wie etwa im Atom die s - und p -Schale, die zur gleichen „Achter“-schale gehören. Z. B. könnte bei ziemlich kugeligen Molekeln wie CH_4 auch die *Achterschale*, d. h. die Hauptquantenzahl, eine Rolle spielen, und die Vierwertigkeit des C besteht dann darin, daß es vier Elektronen in der äußeren Achterschale hat und daß auch vier Elektronen zur vollen Achterschale fehlen.

3. Andere Merkmale, die die Bindung begünstigen. Bei der Verknüpfung der LONDONSchen Deutung der Valenz mit unserer energetischen Betrachtung haben wir einseitig das Gewicht auf bestimmte Merkmale gelegt, auf die Möglichkeit der Aufspaltung des Termes der getrennten Gebilde (als die Bindung begünstigend) und die Abhängigkeit der Termstruktur der Molekel von der Elektronenzahl (als die Absättigung bestimmend). Natürlich können noch andere Eigenschaften die Bindung begünstigen.

Sind beide Partner geladen, also *Ionen*, so sind die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ladungen das wesentliche. Durch sie kann der Term getrennter entgegengesetzt geladener Ionen (etwa Na^+ und Cl^-) beim Zusammenführen so erniedrigt werden, daß er tiefer kommt als der Term, der von den neutralen Atomen ausgeht. So haben früher KOSSEL u. a. eine große Zahl von Verbindungen gedeutet. Und die Überlegungen bleiben gültig, nur daß man jetzt viele Verbindungen auch als Atombindungen deuten kann, die man früher versuchte als Ionenbindungen aufzufassen.

Was die Terme des vereinigten Gebildes anlangt, so kam es bei LONDON auf die Symmetrie in den Elektronen an, d. h. die Lage der Knoten im Raume der Elektronenkoordinaten. Die *Lage der Knoten relativ zu den Kernen* wird natürlich auch wesentlich sein. Die beiden tiefen Terme des H_2 in HEITLERS und LONDONS Rechnung ${}^1\Sigma_g$ und ${}^3\Sigma_u$ unterscheiden sich nicht nur durch ihre Symmetrie in den Elektronen, sie haben auch verschiedene Symmetrie in den Kernen. Betrachten wir die von $n=1$, $n=2$ des Systems $H+H$ ausgehenden Π -Terme, so sind

in unserem Schema (Abb. 6) und in der Rechnung von KEMBLE und ZENER (57) diejenigen zur Bindung begünstigt, deren Eigenfunktion keinen Knoten „zwischen den Kernen“ haben, die II_u -Terme.

Bei den bisherigen Gesichtspunkten (außer der Ionenbindung) haben wir typisch quantenmechanische Effekte (Aufspaltung, Symmetrie in den Partikeln) beachtet. Es ist die Frage, wie weit auch ohne sie Atome zusammenhalten würden. Zunächst wissen wir, daß auch Stoffe, deren Atome oder Molekeln auf Grund der bisherigen Betrachtungen nicht zur Bindung geeignet erscheinen, verflüssigt werden können. Es müssen also (mindestens schwache) Anziehungskräfte vorhanden sein. Es ist anzunehmen, daß Atome eventuell Gebilde aus einem Kern und einer Wolke negativer Ladung auch vom Standpunkt der klassischen Physik zusammenhalten. Zur Abschätzung, welcher Anteil der wirklichen Bindungsenergie schon auf diese Weise erklärt werden kann, sind noch keine einfachen Methoden ausgearbeitet worden.

4. Bindung im Kristall. Die angegebenen Gesichtspunkte lassen zwar erwarten, daß auch die *Festigkeit der Kristalle* aus den quantentheoretischen Eigenschaften der Atome oder Ionen verstanden werden kann. Doch gibt es keinen einfachen Weg, die Energien der Kristalle zu schätzen, außer bei Ionengittern.

Benutzt man nur den *Gesichtspunkt der Valenz*, so bekommt man überhaupt keine Kristalle. Zwei H -Atome halten zusammen, aber mehr höchstens lose. In der Tat ist das Wasserstoffgitter ein Molekelgitter, in dem die festen H_2 -Partikel lose zusammenhalten. Bei Atomen, deren Grundterm nicht nur s , sondern auch p - oder d -Elektronen enthalten, tritt die Absättigung erst bei mehratomigen Molekeln ein; aber stets kommt nach Zufügung einer endlichen Zahl von Atomen mal der Singlettterm. Es müssen also beim Bau der festen Körper die anderen Merkmale für Bindung wesentlich werden. Es ist anzunehmen, daß die Symmetrieverhältnisse der Eigenfunktionen in den gleichen Kernen (Zentren eines Vielzentrensystems) eine wesentliche Rolle spielen.

Literaturverzeichnis.

1. KRATZER, A.: Stand der Theorie der Bandenspektren. Erg. exakt. Naturwiss. **1**, 315 (1922). — Die Gesetzmäßigkeiten in den Bandenspektren. Enzykl. d. mathem. Wissenschaften **V**, **3**, 821 (1925).
2. MECKE, R.: Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie. Fortschr. Chemie, Physik usw. **20**, H. 3 (1929).
3. Bulletin of the national research council: Molecular spectra in gases (besonders Artikel von BIRGE und KEMBLE). 1927.
4. International critical tables (R. T. BIRGE) **5**, 409 (1929).
5. HUND, F.: Z. Physik **36**, 657 (1926).
6. HEISENBERG, W.: Ebenda **38**, 411, **39**, 499 (1926); **41**, 239 (1927).
7. WIGNER, E.: Ebenda **40**, 492, 883, **43**, 624; **45**, 601 (1927).
8. HUND, F.: Ebenda **43**, 788 (1927).
9. HEITLER, W.: Ebenda **46**, 47 (1927).

10. v. NEUMANN, J. und WIGNER, E.: Ebenda 47, 203, 49, 73, 51, 844 (1928).
11. FUES, E.: Ebenda 51, 817 (1928).
12. WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig 1928.
13. SLATER, J. C.: Im Erscheinen.
14. HUND, F.: Z. Physik 40, 742, 42, 93, 43, 805 (1927); 51, 759 (1928).
15. NORDHEIM, L.: Ebenda 46, 833 (1928).
16. FOWLER, R. H. und NORDHEIM, L.: Proc. roy. Soc. London (A) 119, 173 (1928).
17. BONHOEFFER, K. F. und FARKAS, L.: Z. physik. Chem. 134, 337 (1928).
18. BOURGIN, D. G.: Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A. 15, 357 (1929).
19. GAMOW, G.: Z. Physik 51, 204 (1928).
20. GURNEY, R. W. und CONDON, E. U.: Physic. Rev. 33, 127 (1929).
21. BORN, M. und OPPENHEIMER, R.: Ann. Physik 84, 457 (1927).
22. FRANCK, J.: Trans. Faraday Soc. 21, Teil 3 (1925). — Z. physik. Chem. 120, 144 (1926).
23. BIRGE, R. T. und SPONER, H.: Physic. Rev. 28, 260 (1926).
24. SPONER, H.: Optische Bestimmung der Dissoziationswärme. Erg. exakt. Naturwiss. 6, 75 (1927).
25. MORSE, P. M. und STUECKELBERG, E. C. G.: Physic. Rev. im Erscheinen (1929).
26. KRONIG, R. DE L.: Z. Physik 46, 814, 50, 347 (1928).
27. WIGNER, E. und WITMER, E. E.: Ebenda 51, 859 (1928).
28. MULLIKEN, R. S.: Physic. Rev. 26, 561 (1925); 28, 481, 1202 (1926); 29, 391, 637; 30, 138, 785 (1927); 32, 388 (1928); 33, 507 (1929).
29. MECKE, R.: Z. Physik. 28, 261 (1924); 32, 823 (1925). — Naturwiss. 13, 698, 755 (1925).
30. BIRGE, R. T.: Nature (London) 117, 300 (1926).
31. KEMBLE, E. C.: Physic. Rev. 30, 387 (1927).
32. HILL, E. L. und VAN VLECK, J. H.: Ebenda 32, 250 (1928). — VAN VLECK, J. H.: Ebenda 33, 467 (1929).
33. WEIZEL, W.: Z. Physik 52, 175 (1928).
34. KRAMERS, H. A.: Ebenda 53, 422, 429 (1929).
35. HULTHÉN, E.: Ebenda 46, 349 (1928). — BENGTSSON, E. und HULTHÉN, E.: Ebenda 52, 275 (1928).
36. WOOD, R. W. und LOOMIS, F. W.: Philosophic. Mag. 6, 231 (1928).
37. BEUTLER, H.: Z. Physik 50, 581 (1928).
38. CURTIS, W. E. und JEVONS, W.: Nature (London) 116, 746 (1925).
39. KEMBLE, E. C., MULLIKEN, R. S. und CRAWFORD, F. H.: Physic. Rev. 30, 438 (1927).
40. WATSON, W. W. und PERKINS, B.: Ebenda 30, 592 (1927).
41. HUND, F.: Z. Physik. 52, 601 (1928).
42. BURRAU, Ø.: Danske Vid. Selsk. m.-phys. meddel. 7, Nr 14 (1927).
43. GUILLEMIN, V. und ZENER, C.: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 15, 314 (1929).
44. MORSE, P. M. und STUECKELBERG, E. C. G.: Physic. Rev. 33, 932 (1929).
45. WITMER, E. E.: Ebenda 28, 1223 (1926).
46. DIEKE, G. H. und HOPFIELD, J. J.: Z. Physik 40, 299 (1926). — Physic. Rev. 30, 400 (1927).
47. HORI, T.: Z. Physik 44, 834 (1927).
48. RICHARDSON, O. W.: Proc. roy. Soc. Lond. (A), 108, 553, 109, 35, 239 (1925); 111, 714, 113, 368 (1926); 114, 643, 115, 528 (1927).
49. RICHARDSON, O. W. und DAS, K.: Ebenda 122, 688 (1929).
50. — und DAVIDSON, P. M.: Ebenda 123, 54, 466, 124, 50, 69 (1929).
51. BIRGE, R. T.: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 14, 12 (1928).

52. FINKELNBURG, W. und MECKE, R.: *Z. Physik* **54**, 198, 597 (1929).
- 52a. WEITZEL, W.: *Ebenda* **55**, 483 (1929).
53. HEITLER, W. und LONDON, F.: *Ebenda* **44**, 455 (1927).
54. SUGIURA, Y.: *Ebenda* **45**, 484 (1927).
55. WANG, S. C.: *Physic. Rev.* **31**, 579 (1928).
56. HYLLERAAS, E. A.: *Z. Physik* **51**, 150 (1928).
57. KEMBLE, E. C. und ZENER, C.: *Physic. Rev.* **33**, 512 (1929).
58. GUILLEMIN, V. und ZENER, C.: *Ebenda im Erscheinen* (1929).
59. CURTIS, W. E.: *Proc. roy. Soc. (Lond.) A*, **101**, 38 (1922); **103**, 315 (1923); **118**, 157 (1928). — *Nature (London)* **121**, 907 (1928). — CURTIS, W. E. und LANG, R. G.: *Ebenda* **108**, 513 (1925).
60. MULLIKEN, R. S.: *Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.* **12**, 158 (1926).
61. WEIZEL, W. und FÜCHTBAUER, CH. *Z. Phys.* **44**, 431 (1927). — WEIZEL, W.: *Ebenda* **51**, 328 **52**, 175 (1928); **54**, 321 (1929).
62. DIEKE, G. H., TAKAMINE, T. und SUGA, T.: *Ebenda* **49**, 637 (1928). — DIEKE, G. H., IMANISHI, S. und TAKAMINE, T.: *Ebenda* **54**, 826 (1929).
63. MULLIKEN, R. S.: *Physic. Rev.* **32**, 186, 761, 880 (1928); **33**, 730 (1929).
64. HULTHÉN, E.: *Ark. f. Matem., Astron. och Fysik* **21 B**, Nr 5 (1928).
65. VAN VLECK, J. H.: *Physic. Rev.* **31**, 587 (1928).
66. DENNISON, D. M.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **115**, 483 (1927).
67. BONHOEFFER, K. F. und HARTECK, P.: *Naturwiss.* **17**, 182, 321 (1929).
68. EUCKEN, A.: *Ebenda* **17**, 182 (1929).
69. WURM, K.: *Ebenda* **16**, 1028 (1928).
70. ORNSTEIN, L. S. und VAN WYK, W. R.: *Z. Physik* **49**, 315 (1928).
71. GALE, H. G. und MONK, G. S.: *Physic. Rev.* **33**, 114 (1929).
72. LOOMIS, F. W. und WOOD, R. W.: *Physic. Rev.* **32**, 223 (1928).
73. ELLIOTT, A.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **123**, 629 (1929).
74. GIAUGUE, W. F. und JOHNSTON, H. L.: *Nature (London)* **123**, 318, 831 (1929).
75. KRONIG, R. DE L.: *Naturwiss.* **16**, 335 (1928).
76. BRESTER, C. J.: *Kristallsymmetrie und Reststrahlen*. Diss. Utrecht (1923).
77. ELERT, W.: *Z. Physik* **51**, 6 (1928).
78. BARKER, E. F.: *Physic. Rev.* **33**, 684 (1929).
79. KRAMERS, A. H. und ITTMANN, G. P.: *Z. Physik.* **53**, 553 (1929).
80. GUILLEMIN, V.: *Ann. Physik* **81**, 183 (1926).
81. LONDON, F.: *Z. Physik* **46**, 455 (1927); **50**, 24 (1928). — SOMMERFELD-Festschrift S. 104 (1928). — *Quantentheorie und chemische Bindung*. In: *Leipziger Vorträge*, S. 59 (1928).
82. HEITLER, W.: *Z. Physik* **47**, 835, **51**, 805 (1928).
83. — und HERZBERG, G.: *Ebenda* **53**, 52 (1929).

Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln.

(Kenntnis von Wirkungsquerschnitt und Molekelbau.)

Von E. BRÜCHE, Berlin.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Mit 36 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	186
I. Die Methode der Sondierung.	
Grundvorgang der Sondierung	187
Wirkungsquerschnitt als Sondierungsmöglichkeit	188
Feinere Sondierungsmöglichkeiten	190
II. Die Entwicklung der Sondierungsmethode.	
Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Molekelbau.	191
Vergebliches Suchen nach Einflüssen des Molekelbaues bei großen Elektronengeschwindigkeiten	192
Verbieten des Erfolges bei Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten	195
III. Die Verwendungsart der Sondierungsmethode.	
Anwendungsgebiet der Methode	198
Benutzungsart der Methode	199
Vergleich der Methode mit anderen	200
Grenzen der Methode	202
Kritisches zur Methode	203
IV. Die Ergebnisse der Sondierungsmethode.	
Gruppeneinteilung der Wirkungsquerschnitts-Kurven	204
Unterschiede innerhalb der Kurvengruppen	208
Kleiner Hydridverschiebungssatz und Außenelektronenzahl	213
Hydridverschiebungssatz und Dipoleinfluß	215
Molekelverschiebungssatz und Bindungseinfluß	219
Gesättigte Kohlenwasserstoffe und Edelgascharakter	221
Weitere Probleme	224
Literaturverzeichnis	227

Vorbemerkung zur Darstellung.

Bei den im Folgenden wiedergegebenen Kurven des Wirkungsquerschnittes (WQ) ist stets aufgetragen:

Auf der *Abszisse* die Geschwindigkeit der sondierenden Elektronen gemessen in $\sqrt{\text{Volt}}$. Ein Volt ist dabei die Endgeschwindigkeit, die ein ursprünglich auf der negativen Platte eines Kondensators ruhendes Elektron erlangt, das bei 1 Volt Potentialdifferenz der Kondensator-

platten zur positiven Platte hinüberfällt. Zahlenmäßig gilt für den Übergang zur üblichen Geschwindigkeitsangabe: $1 \sqrt{\text{Volt}} = 0,60 \cdot 10^8 \text{ cm/sec}$.

Auf der *Ordinate* der gesamte Wirkungsquerschnitt aller Gasmolekeln, die sich bei dem Druck von 1 mm Quecksilbersäule und 0° C in 1 cm^3 Gas befinden. Er wird angegeben als Fläche pro Volumeneinheit in cm^2/cm^3 . Von dieser Größe gelangt man zum mittleren Wirkungsradius einer Molekel in $\hat{A}E$ mittels der elementaren Formel:

$$\text{Wirkungsradius in } \hat{A}E = 0,30 \sqrt{\text{Wirkungsquerschnitt in } \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}}$$

Wir werden im allgemeinen das in Abb. 1 c dargestellte Diagramm benutzen:

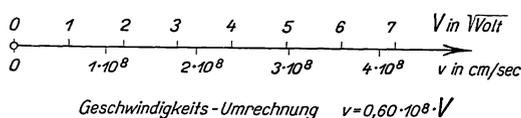


Abb. 1 a.

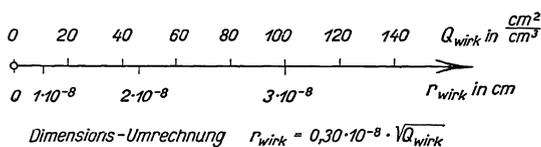


Abb. 1 b.

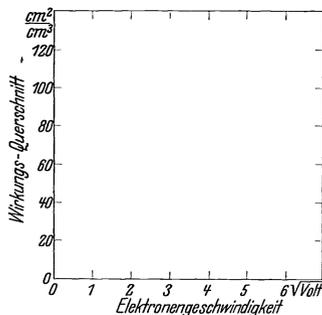


Abb. 1 c.

Einleitung.

Unter den modernen Entwicklungsrichtungen der experimentellen Wirkungsquerschnitts-Forschung ist es eine, welche über das allgemeine theoretisch-physikalische Interesse hinausgehend einen praktisch-chemischen Nutzen zu bringen verspricht. Es ist das die Lehre von den Zusammenhängen zwischen Wirkungsquerschnitt und Molekelbau. Nach den auf diesem Gebiet bereits erzielten Ergebnissen scheint sie sich zu einem brauchbaren Hilfsmittel der Atomchemie, im besonderen der neuesten, auf physikalische Systematik der chemischen Verbindungen hinzielenden Bestrebungen zu entwickeln.

Wenn auch die gesicherten Ergebnisse der neuen Methode noch spärlich sind, so wird es doch nützlich sein, schon jetzt einen Überblick zu geben, um so mit diesem entwicklungsfähigen Gebiet bekannt zu machen und vielleicht auch zu intensiverer Bearbeitung anzuregen. Die Atomchemie ist selbst noch stark in den Anfängen ihrer Entwicklung, neue experimentelle Hilfe kann ihr daher nur erwünscht sein. — Diese Orientierung des Berichtes bedingt eine weiter gehende Heranziehung der entsprechenden atomchemischen Literatur, als es in den mehr physikalisch orientierten Originalarbeiten bisher geschehen ist. Hier sind es im besonderen die Arbeiten von H. G. GRIMM und seine Zusammenstellungen

im Handbuch der Physik (52)¹, die wertvolles atomchemisches Problem- und Vergleichsmaterial liefern².

Den äußeren Anlaß zu dieser Zusammenfassung gab ein Vortrag, den ich im Januar dieses Jahres im Rahmen der Ges. für techn. Physik zu Mannheim für die Herren der I. G. Farbenindustrie gehalten habe und der die damalige Kenntnis im Zusammenhang darstellte³. Inzwischen ist manches neue experimentelle Material erhalten worden, das hier — die Hauptveröffentlichungen liegen teilweise noch nicht vor — erstmalig verarbeitet wird. Ebenso werden hier die KOLLATHschen Reflexionskurven erstmalig zur Unterstützung der aus den Wirkungsquerschnittskurven gezogenen Schlüsse herangezogen⁴.

Seiner Anordnung nach zerfällt der Bericht in drei Teile. Zunächst wird nach einer kurzen möglichst anschaulichen Darstellung der Sondierungs-Grundvorgänge und ihrer experimentellen Erfassung (Teil I) geschildert werden, wie die schon frühzeitig aufgetauchte Vermutung von den Zusammenhängen zwischen Wirkungsquerschnitt und Molekelbau erst vor einigen Jahren bestätigt werden konnte (Teil II). Dann wird die Reihe bereits bearbeiteter Probleme atomchemischer Natur besprochen und ein Ausblick auf weitere Anwendungsmöglichkeiten gegeben werden (Teil III).

I. Die Methode der Sondierung.

Beeinflussung der Sondenelektronen durch die Molekeln und die begriffliche und experimentelle Erfassung der Beeinflussung.

Grundvorgang der Sondierung. Zur Veranschaulichung der Wechselwirkungsvorgänge zwischen Molekel und Elektron wollen wir uns das Elektron als eine räumlich sehr stark konzentrierte, sozusagen punkt-

¹ Ziffern in Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

² Anmerkung bei der Korrektur. Man vergleiche auch die während des Drucks dieser Zusammenfassung erschienene Arbeit von H. G. GRIMM: Zur Systematik der chemischen Verbindungen vom Standpunkt der Atomforschung, zugleich über einige Aufgaben der Experimentalchemie (60). Diese Arbeit bedeutet für die eingangs genannten Bestrebungen einen erheblichen Schritt vorwärts.

³ Der Bericht wurde zum Anfang Juni in Druck gegeben, kann also nur ein organisches Bild der Kenntnis bis zu diesem Zeitpunkt geben. Doch ist es durch weitgehendes Entgegenkommen des Verlages möglich geworden, die neuesten Ergebnisse, so die Arbeiten von RAMSAUER-KOLLATH, HOLTSMARK, GRIMM und Messungen des Verfassers zu berücksichtigen oder doch wenigstens zu erwähnen.

⁴ Zur Ergänzung vergleiche man den Vortrag C. RAMSAUERS von der Hamburger Physikertagung (21)², in welchem ein Überblick über die allgemeine Entwicklung der Wirkungsquerschnitts-Forschung gegeben und in großen Zügen die Reihe der modernen Probleme und unsere Kenntnis von ihnen skizziert ist.

förmige negative Ladung und die Molekel als ein mit einem schnell in der Entfernung abklingenden Kraftfeld umgebenes Planetensystem vorstellen¹. Fliegt nun ein Elektron an einer Molekel in sehr großer Entfernung vorbei, so werden wir keine Einwirkung auf das Elektron feststellen. Wir sprechen von „freiem Durchgang“, wie es Abb. 2 an gibt. Ein geeignet nahe an der Molekel vorbeifliegendes Elektron dagegen wird eine Beeinflussung erfahren. Es wird für den Beobachter, der den Vorgang nicht im einzelnen verfolgen kann, sondern nur den Endeffekt der Beeinflussung erkennt, so sein, als ob das Elektron mit einem ausgedehnten Körper zusammengestoßen sei. Man wird also von einem Zusammenstoß sprechen. Es liegt nahe, diese Stöße wie in der

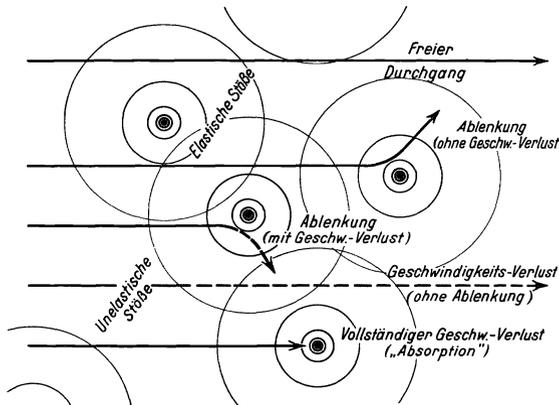


Abb. 2. Die Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gasmolekeln.

Mechanik zu unterteilen in elastische und unelastische Stöße, je nachdem, ob der Energieverlust des Elektrons gleich oder größer ist, als es den Stoßgesetzen entspricht. Beim elastischen Stoß wird eine Richtungsänderung des Elektrons von 0 bis 360° auftreten können, beim unelastischen Stoß außerdem ein Geschwindigkeitsverlust von 0 bis zur vollständigen Abbremsung („Absorption“)² ohne oder mit Richtungsänderung.

Wirkungsquerschnitt als Sondierungsmöglichkeit. Findet aber ein „Zusammenstoß“ zwischen dem punktförmigen Elektron und der Molekel statt, so wird man der Molekel eine gewisse Größe, eine Wirkungsgröße bzw. einen Wirkungsquerschnitt³ (σ) zuschreiben können. Der WQ einer Molekel ist also der Querschnitt einer um die Molekel gedachten Kugel, welche die Molekel beim Elektronenstoßvorgang vertritt. Kaum der Erwähnung bedarf es, daß es sich hierbei natürlich um einen mittleren Wert handelt, ähnlich wie bei den gaskinetischen

¹ Diese Vorstellung entspricht zwar nicht heutiger Anschauung, die das Elektron gerade als „verschmiert“ ansieht, hat aber den Vorzug der Anschaulichkeit, worauf es bei diesem Überblick atomchemischer Richtung mehr ankommt.

² Ob wir hierbei dem Mechanismus nach noch feinere Unterschiede berücksichtigen müssen: „Reflexion“ und „Diffusion“ oder „Geschwindigkeitsverlust“ und „Festhaltung“ kann hier undiskutiert bleiben.

³ Wirkungsquerschnitt, von jetzt ab in Abkürzung WQ.

Man wird also von einem Zusammenstoß sprechen. Es liegt nahe, diese Stöße wie in der Mechanik zu unterteilen in elastische und unelastische Stöße, je nachdem, ob der Energieverlust des Elektrons gleich oder größer ist, als es den Stoßgesetzen entspricht. Beim elastischen Stoß wird eine Richtungsänderung des Elektrons von 0 bis 360° auftreten können, beim unelastischen Stoß außerdem ein Geschwindigkeitsverlust von 0 bis zur vollständigen Abbremsung („Absorption“)² ohne oder mit Richtungsänderung.

Begriffen der mittleren freien Weglänge oder der mittleren Molekulargeschwindigkeit. Dieser „WQ der Gasmolekeln gegenüber Elektronen“ entspricht dem gaskinetischen Querschnitt, der in diesem Sinne als „WQ der Gasmolekeln gegenüber gleichartigen Gasmolekeln“ aufzufassen ist¹. Die Bedeutung des WQ gegenüber Elektronen ist indessen wesentlich weitgehender, denn das Elektron ist eine viel feinere Sonde, als die gleichartige Gasmolekel. Auch in anderer Beziehung ist der WQ von größerer Bedeutung, denn während wir bei der Gasmolekel auf die natürliche gaskinetische Geschwindigkeit angewiesen sind, ist die Geschwindigkeit des sondierenden Elektrons über viele Zehnerpotenzen der Geschwindigkeit wählbar. Wir erhalten nicht nur einen Punkt, sondern eine Kurve, die WQ-Kurve.

Wie können wir nun diesen WQ tatsächlich messen? Die Möglichkeit, einzelne Elektronen in verschiedenem Abstand an einer Molekel vorbeizuschließen und zu beobachten, von welchem Abstand an sie beeinflußt werden, besteht natürlich nicht. Wir brauchen aber nur statt *einzelne* Elektronen an *einer* Molekel vorbeizuschließen, eine meßbar große Elektronenschar durch einen mit vielen Molekeln erfüllten Gasraum zu senden. Von der hineingesandten Elektronenanzahl J_0 kommt die Anzahl J unbeeinflußt durch den Gasraum hindurch. Zwischen den beiden Anzahlen gilt die auf CLAUSIUS und LENARD (2 S. 737) zurückgehende Beziehung:

$$J = J_0 \cdot e^{-N \cdot q_{\text{wirk}}},$$

wobei q_{wirk} den gesuchten mittleren WQ einer Molekel und N die Anzahl der Molekeln in demjenigen Raume bedeutet, der von dem Elektronenstrahl bei 1 cm^2 Strahlquerschnitt durchstrichen wird. Etwas anders geschrieben lautet die Formel:

$$J = J_0 \cdot e^{-Q_{\text{wirk}} \cdot l \cdot p}.$$

Darin ist — und diese Bedeutung soll der WQ schlechthin künftig haben — Q_{wirk} der gesamte WQ sämtlicher in 1 cm^3 bei dem Druck von 1 mm Quecksilbersäule befindlichen Molekeln, während p den Gasdruck und l die Länge des Strahlweges bedeutet.

Der bekannteste der Apparate, die zur Durchführung solcher Messungen dienen, ist das in Abb. 3 nach Abnahme der Verschlusskappe schematisch und photographisch dargestellte RAMSAUER-Kästchen (8). Der von der Zinkplatte Z lichtelektrisch ausgelöste Elektronenstrahl wird durch negative Aufladung von Z auf eine gewünschte Geschwindigkeit beschleunigt und dann durch ein senkrecht zur Zeichenebene stehen-

¹ Natürlich kann man auch noch in anderer Hinsicht vom WQ sprechen. Wenn man indessen diesen Begriff, der 1921 für unseren Fall der Gesamtwirkung beim Elektronenstoß eingeführt wurde, neuerdings (W. SCHULZ: Z. Physik 48, 67 [1928]) auch in ganz anderem Zusammenhang benutzt, so erscheint es doch sehr zweifelhaft, ob dieses Vorhaben zweckmäßig ist.

des Magnetfeld in den durch die Blenden vorgeschriebenen Kreis gebogen. Gemessen wird bei bestimmtem Gasdruck p in der Größenordnung

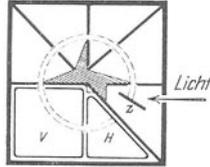
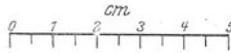
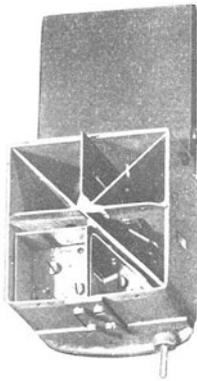


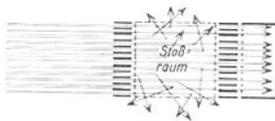
Abb. 3. RAMSAUER-Kästchen älterer Bauart (geöffnet).

eines Tausendstel Millimeter Quecksilbersäule die Elektronenintensität J_0 , welche auf dem Halbkreis bis zum Käfig V gelangt und die Intensität J , welche auf dem Dreiviertelkreis bis zum Käfig H gelangt. Als Wegstrecke l gilt die Differenz dieser beiden Strecken, also der Viertelkreis in V . Das Magnetfeld und die Käfigblenden lassen in den Käfig H nur Strahlen gelangen, welche praktisch weder Geschwindigkeits-

noch Richtungsänderungen erfahren haben, wie es der Definition des WQ entspricht.

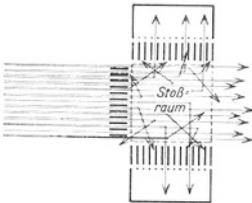
Feinere Sondierungsmöglichkeiten. Eine viel feinere Sondierung der Molekel müssen wir erwarten, wenn wir nicht nur nach der Zahl

der überhaupt beeinflussten Elektronen, sondern danach fragen, was mit den beeinflussten Elektronen im einzelnen geschehen ist. Wieviel Prozent der beeinflussten Elektronen haben Geschwindigkeitsverluste, wieviel Richtungsänderungen erlitten? Wie verteilen sich diese Elektronen auf die einzelnen Absolutgrößen



Wirkungs-Querschnitts-Messung durch Zählung der unbeeinflussten Elektronen

Elektronen ohne Richtungs-, ohne Geschwindigkeitsänderung



Ablenkungs-Querschnitts-Messung durch Zählung der beeinflussten Elektronen

Elektronen mit senkrechter Richtungsänderung

Abb. 4. Meßprinzip der Molekelsondierung durch Elektronen.

des Geschwindigkeitsverlustes, wie auf die einzelnen Richtungen?

Wir kommen so zu der Frage der Auflösung des „integralen“ WQ entsprechend den auftretenden Einzelvorgängen (22). Diese Frage ist sehr vielseitig. Sie umfaßt im Rahmen der „Geschwindigkeitsverluste“ das Gebiet der Anregung von Quantensprüngen durch Stöße,

im Rahmen der „Richtungsänderungen“ die der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenablenkung.

Aus allen diesen Erscheinungskomplexen, die sämtlich — man denke besonders an die Spektren — Aussagen über den Bau der Atome und Molekeln machen, wollen wir nur den zuletzt genannten herausgreifen, der die WQ-Ergebnisse unmittelbar ergänzt.

Die interessantesten Resultate dieser Art brachte eine Arbeit von KOLLATH (23), der die Geschwindigkeitsabhängigkeit der senkrechten Elektronenablenkung (Reflexion) untersuchte. Abb. 4 zeigt zunächst den prinzipiellen Unterschied zwischen dieser und der bereits besprochenen Anordnung zur WQ-Messung. Während es bei der WQ-Messung auf die Zählung der Elektronen ankommt, die den Stoßraum gänzlich unbeeinflusst durchfliegen haben, handelt es sich hier um die Zählung derjenigen Elektronen, die ohne Geschwindigkeitsverlust gerade senkrecht abgelenkt werden. Die wirkliche Anordnung von KOLLATH ist in Abb. 5 schematisiert. Ein vom Glühdraht *G* ausgehender und bis zur ersten Blende auf die gewünschte Geschwindigkeit beschleunigter Elektronenstrahl durchdringt den Stoßraum *S*. Längs des Strahlwegs finden Zusammenstöße statt, von denen ein Teil zu senkrechten Ablenkungen führt. Ein „Lamellenzylinder“ *L* sorgt dafür, daß nur senkrecht oder nahezu senkrecht (Spielraum im Winkel $90^\circ \pm 3^\circ$) abgelenkte Elektronen in den Auffangszylinderkäfig *R* gelangen können. Das Verhältnis von den in den Stoßraum eingetretenen Elektronen und den senkrecht abgelenkten gestattet unter der Annahme gleichartiger Ablenkung nach allen Seiten¹ dem WQ einen Ablenkungs- oder Reflexionsquerschnitt gegenüberzustellen, wie wir es des weiteren tun wollen.

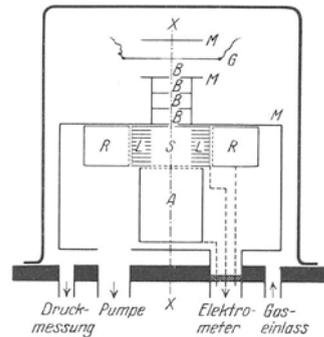


Abb. 5. KOLLATHS Anordnung zur Reflexionsuntersuchung.

II. Die Entwicklung der Sondierungsmethode.

Auftauchen der Einflüsse des Baues der Molekeln bei Übergang zu geeigneten kleinen Geschwindigkeiten des Sondenelektrons.

Zusammenhänge zwischen WQ und Molekelbau. Die Art und Größe der Beeinflussung, welche durch einen Gasraum fliegende Elektronen erfahren, ist von der Natur der Gasatome bzw. Gas-

¹ Diese Annahme ist kaum berechtigt, da die Ablenkung noch eine Winkelabhängigkeit zeigen wird. Wir machen sie trotzdem, denn in unserem Zusammenhange ist diese Frage nicht von Wichtigkeit, während uns die Annahme die Möglichkeit kürzerer Darstellung gibt. Der vorsichtige Leser mag diese Ungenauigkeit in Erinnerung behalten.

molekeln abhängig. Es liegt daher der Gedanke nahe, durch derartige Untersuchungen einerseits zu Aussagen über den Aufbau der Atome überhaupt, andererseits über den Aufbau der Molekeln aus Atomen, über die chemische Bindung und über sonstige atomchemische Fragen zu gelangen. Die Erkenntnis dieser beiden Aussichten ist so alt wie die Erkenntnis der Natur der Kathodenstrahlen selbst. Aber während die erste Aussicht sich bald erfüllte, indem man ausgehend von Elektronenstoßbeobachtungen zum heutigen Atommodell vordrang¹, schien die viel diffizilere zweite Aussicht bis vor kurzem unerfüllt bleiben zu sollen. — In den älteren Arbeiten über die Absorption von Elektronen beim Durchgang durch Materie waren Zusammenhänge atomchemischer Natur zunächst nicht zu finden und konnten — wie man heute weiß — auch nicht gefunden werden. Die bei den ersten Untersuchungen als

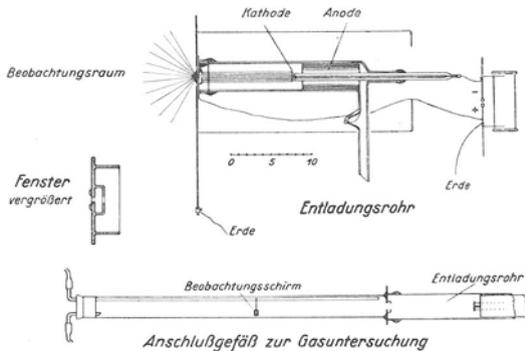


Abb. 6. LENARDS Fensteröhre 1894/1895.

Sonden benutzten Elektronenstrahlen waren zu schnell, um auf die Verschiedenartigkeiten der relativ schwachen Felder zu reagieren, welche durch die Elektronenhüllen der verschiedenen Molekeln bedingt sind. Erst bei Erhöhung der Sondenempfindlichkeit, wie sie durch Verringerung der Elektronengeschwindigkeit und Verbesserung der Meßmethodik erreicht wurde, sollten rund 30 Jahre nach den ersten quantitativen Untersuchungen an Kathodenstrahlen die gesuchten Zusammenhänge zwischen WQ und Molekelbau tatsächlich gefunden werden. Verfolgen wir nun diese 30jährige Entwicklung an den markantesten Untersuchungen.

Vergebliches Suchen nach Einflüssen des Molekelbaues bei großen Elektronengeschwindigkeiten. 1895 mißt als erster LENARD die Absorptionsquerschnitte an acht festen Stoffen und zwölf Gasen gegenüber Elektronenstrahlen von ein Drittel Lichtgeschwindigkeit (*I*). Er findet

¹ Auch die modernste Anschauung des Elektrons als eines Wellenpakets hat ihre stärkste experimentelle Stütze in Versuchen mit freien Elektronen, in den Beugungsversuchen gefunden.

mit seiner klassischen Anordnung, die in Abb. 6 dargestellt ist, die für Gase in Abb. 7 und Tabelle 1 zusammengestellten Resultate¹. Der „Absorptions“-Querschnitt, den wir für diese, nur auf Prinzipielles gerichtete Betrachtung anstelle des WQ betrachten können, ist der Dichte, bei Gasen also dem Molekulargewicht, proportional. Ein Einfluß der „stofflichen Beschaffenheit“, wie LENARD sagt, ist dagegen nicht zu finden. Zu verstehen ist dies

Resultat, wenn man bedenkt, daß derartig schnelle Elektronen vorzugsweise in kernnahen Bereichen, und zwar in einer der Kernmasse proportionalen Weise beeinflußt werden. — Dies „Massenproportionalitätsgesetz“ kann für Gase in zwei logisch verschiedenartige Teilgesetze aufgespalten werden: In das „Proportionalitätsgesetz“ und in das „Additionsgesetz“ oder die „Summenregel“. Proportionalitätsgesetz: Bei den gasförmigen *Elementen*

sind die Querschnitte dem Molekulargewicht proportional. *Summenregel*: Bei den gasförmigen chemischen *Verbindungen* setzen sich die Querschnitte rein additiv aus denen der Elemente zusammen.

1905 legt dann BECKER (3) für Strahlen der gleichen Geschwindigkeit Präzisionswerte der Absorptionsquerschnitte einer Reihe von Gasen fest. Er erhält zum Teil erhebliche Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz, findet jedoch keine Zusammenhänge mit dem Molekelbau.

1910 prüft SILBERMANN (4) unter Benutzung der BECKERSCHEN Absolutwerte von H_2 und O_2 mit Strahlen von halber Lichtgeschwindigkeit die Summenregel an 24 Kohlenstoffverbindungen. Er findet sehr gute Erfüllung; irgendwelche Einflüsse der Bindungsweise der Atome im Molekel — einfache, doppelte Bindung, Ketten- oder Ringbindung der C-Atome — machen sich nicht bemerkbar, wie es Tabelle 2 verdeutlicht. SILBERMANN läßt es offen (4, S. 23), ob sich nicht bei noch viel weiter gesteigerter

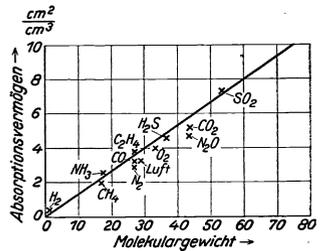


Abb. 7. LENARDS Massenproportionalitätsgesetz.

Tabelle 1. LENARDS Massenproportionalitätsgesetz.

Gas	Molek.-Gewicht μ	Absorpt. Verm. α _{760 mm}	$\frac{\alpha}{\mu}$
H ₂	2,0	0,47	0,24
CH ₄	16,0	2,0	0,12
NH ₃	17,0	2,5	0,15
CO	27,9	3,4	0,12
C ₂ H ₄	27,9	3,7	0,13
N ₂	28,0	3,2	0,11
Luft	28,9	3,4	0,12
O ₂	31,9	4,0	0,13
H ₂ S	34,0	4,2	0,12
CO ₂	43,9	5,0	0,12
N ₂ O	44,0	4,5	0,10
SO ₂	64,0	8,5	0,13

¹ Die Querschnittswerte sind hier entsprechend dem Original nicht auf die Molekeln eines Kubikzentimeter Gas bei 1 mm Quecksilbersäule, sondern bei 760 mm bezogen.

Genauigkeit der Messungen doch noch Schlüsse auf die Konstitution der Molekeln würden ziehen lassen.

1922 bringt schließlich BECKER (9) einen gewissen Abschluß in dieser Frage. Er führt mit den verfeinerten Hilfsmitteln apparativer und

Tabelle 2. SILBERMANN'S Prüfung der Summenregel.

Ausgangsdaten der Berechnung.		Resultate der Berechnung.			
Substanz	Rel. Abs.-Koeff.	Substanz	Formel	Relativer Abs.-Koeff.	
				beob.	berech.
Luft	I	Methan . . .	CH_4	0,62	0,63
H	0,06	Aceton . . .	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	2,07	2,04
O	0,51	Äther	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	2,62	2,67
(nach A. BECKER)		Methylformiat	$H \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$	2,04	2,04
		Äthylformiat	$H \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$	2,59	2,55
		Methylazetat	$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$	2,47	2,55
C	0,39	Propylformiat	$H \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	2,98	3,06
(aus $C_2H_4O_2$ errechnet)		Äthylazetat	$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$	3,09	3,06
		Propylazetat	$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	3,55	3,57
		Benzol. . . .	C_6H_6	2,77	2,70

methodischer Art eine Präzisionsuntersuchung durch. Als Sonden benutzt er dazu Elektronen von rund 0,4 Lichtgeschwindigkeit, er mißt „praktische Absorptionsvermögen“. Wohl findet er einige Andeutungen von Bindungseinfluß, da mit wachsender Zahl der Bindungen bei Kohlen-

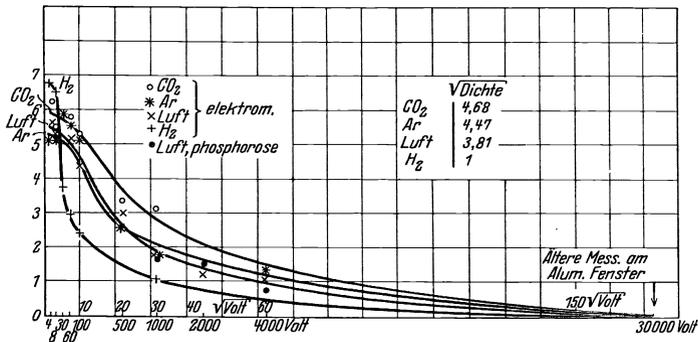


Abb. 8. Erste Messungen bei kleinen Geschwindigkeiten. LENARD 1903.

wasserstoffene eine Abnahme der Querschnittsgröße merkbar wird, doch führt die Untersuchung nicht zu deutlichen und klaren Zusammenhängen. Damit ist die Hoffnung, hier Zusammenhänge zu finden, auch für die Zukunft aufzugeben, wie es BECKER selbst durch den Satz (9, S. 459) zum Ausdruck bringt: „Es ist daraus zu ersehen, daß das praktische Absorptionsvermögen im gegenwärtig untersuchten Geschwindigkeitsgebiet weit überwiegend durch die Art der Einzelbestandteile einer

Substanz und jedenfalls nur in ganz untergeordnetem Maße durch die Anordnung dieser Bestandteile bestimmt wird, so daß auch noch erheblich verfeinerte künftige Messungen kaum eine Aussicht bieten dürften, auf diesem Wege erheblich tiefere Einblicke in die elektrische Konstitution der Moleküle zu gewinnen.“

Vorboten des Erfolges bei Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten.

1903 hatte LENARD (2) seine Querschnittsmessungen auch auf das Gebiet kleinerer Geschwindigkeiten ausgedehnt. Er fand, daß der Querschnitt der Molekeln außerordentlich stark wächst, wie es Abb. 8 zeigt und daß er bei ungefähr 10 Volt in die Größenordnung des gaskinetischen Querschnitts kommt. Jedenfalls wird — was bei klassischen Vorstellungen unverständlich ist — vom wirksamen Querschnitt des Molekels eine obere Grenze nicht überschritten. Dieses experimentelle Ergebnis, das für unseren Zusammenhang besonders wichtig ist, bedeutet zugleich: Das

Proportionalitätsgesetz ist bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten von der Größenordnung $1/500$ Lichtgeschwindigkeit nicht mehr erfüllt. Damit ist erstmalig das vollständige Zurücktreten der Kerneinwirkung

gegenüber den Außenkraftfeldern des Molekels erwiesen, man ist im Gebiet der geeigneten Geschwindigkeit angelangt. Wenn sich allerdings LENARDS Vermutung von der Querschnittsgrenze entsprechend dem gaskinetischen Querschnitt bestätigt, so hat man im besten Falle eine neue Methode zur Bestimmung des gaskinetischen Molekelquerschnitts gefunden, während die Hoffnung auf *neuartige* Zusammenhänge mit dem Molekelbau endgültig aufgegeben werden muß.

1920 scheint H. F. MAYER (6) diese LENARDSche Vermutung tatsächlich experimentell belegen zu können. Er gibt für H_2 , N_2 und CO_2 Kurven mit horizontalem Endverlauf an.

Da entdeckt 1920/21 RAMSAUER (7, 8) an den Edelgasen eine neuartige, dieser Vermutung gänzlich widersprechende Erscheinung. Die Resultate seiner Hauptmessungen an den schweren Edelgasen (10) zeigen die in Abb. 9 dargestellten Kurven. Der WQ steigt bei den Edelgasen auf das Mehrfache der gaskinetischen Querschnittswerte und sinkt

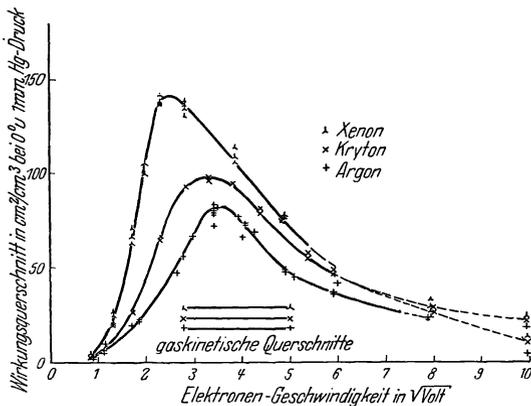


Abb. 9. RAMSAUERS WQ-Messungen an den Edelgasen 1921/1923.

dann bei weiterer Verringerung der Strahlgeschwindigkeit rapide bis zu kleinen Bruchteilen dieses Wertes ab. — Danach scheint also ein prinzipieller Gegensatz zwischen dem Verhalten der Edelgase und demjenigen anderer Gase zu bestehen.

1925—1926 untersuchen BRODE (11), RUSCH (12) und BRÜCHE (15) nochmals die Nichtedelgase, die nach LENARDS Vermutung und MAYERS Messungen bei sehr kleinen Geschwindigkeiten konstante Endquerschnitte haben sollen. Alle drei Autoren finden, wie es die Beispiele der Abb. 10 zeigen, statt der erwarteten Konstanz starke Geschwindigkeitsabhängigkeit bis zur Untersuchungsgrenze. Damit ist nachgewiesen, daß die Edelgase keine Sonderstellung in der vermuteten Weise einnehmen,

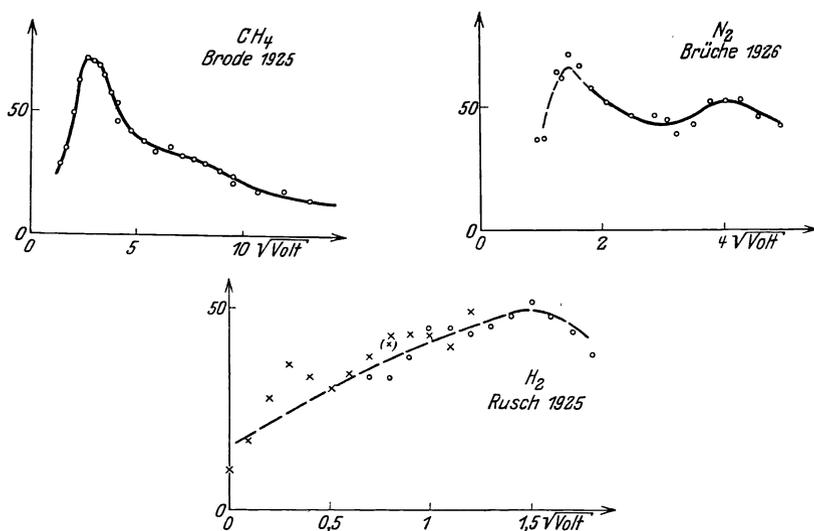
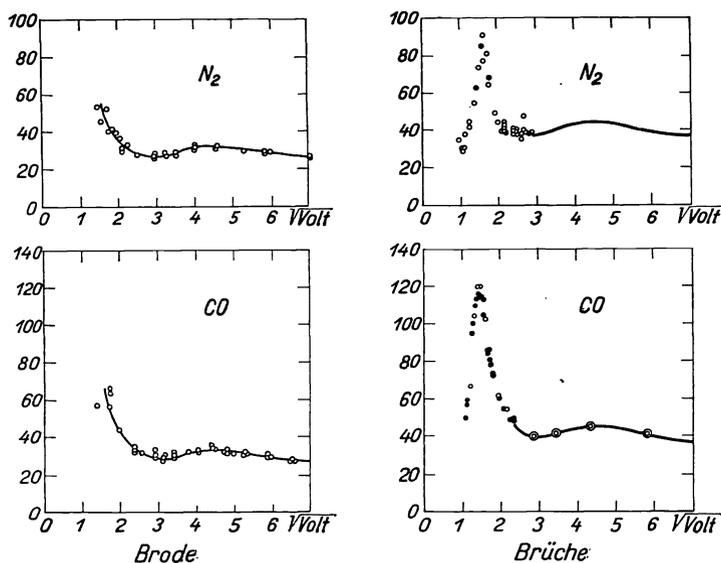


Abb. 10. Erste brauchbare WQ-Messungen an Nichtedelgasen bei kleinen Geschwindigkeiten.

daß vielmehr WQ-Anomalien eine Allgemeinerscheinung der Gase sind¹. Verlaufen die Kurven der Gase aber nicht horizontal, so hat die Hoffnung Zusammenhänge zwischen WQ und Molekelbau zu finden, wieder neue Aussichten gewonnen. Tatsächlich bietet auch bereits die BRODESche Arbeit den ersten Anhalt dafür. BRODE, der neben anderen Gasen auch Stickstoff und Kohlenoxyd durchgemessen hat, weist auf gewisse Ähnlichkeiten der von ihm gemessenen Kurven im Zusammenhang mit Gleichartigkeiten des Aufbaues hin.

¹ Allerdings ist es trotzdem berechtigt, wenn auch in anderem Sinne, von einer Sonderstellung der schweren Edelgase zu sprechen. Denn das Absinken der WQ-Werte nach einem Maximum bis auf sehr kleine Bruchteile dieses Maximalwertes (RAMSAUER-Effekt), ist bei den übrigen Gasen (abgesehen von dem edelgasähnlichen Methan) bisher nicht beobachtet.

Etwa gleichzeitig (Durchführung der Untersuchung 1924/25, Veröffentlichung 1926/27) wird zum ersten Male eine bestimmte atomchemische Frage zum Problem einer WQ-Untersuchung gemacht und die Untersuchung danach eingerichtet. BRÜCHE (17) stellt sich die Frage, ob die HCl -Molekel mit ihrer abgrenzenden Achterschale die gleiche WQ-Kurve besitzt wie die Ar -Molekel. Er findet angedeutet, „daß für den Charakter der Querschnittskurve nicht die Zusammensetzung der Molekel aus bestimmten Atomen, sondern allein die Anzahl der Elektronen in der Außenhülle maßgebend ist“.

Kurven von N_2 und CO .

1925

1926/27

Abb. 11. Erster Beitrag zum Thema WQ und Molekelbau.

In demselben Jahre 1927 veröffentlicht BRÜCHE (19) noch eine zweite an sechs Gasen durchgeführte Untersuchung, in welcher er die Frage nach den Zusammenhängen zwischen WQ und Molekelbau in größerem Rahmen systematisch bearbeitet. — In dem ersten Teil der Diskussion kann er die bisherige Entwicklung insofern zum Abschluß bringen, als er nachweist, daß auch das zweite Teilgesetz des Massenproportionalitätsgesetzes, nämlich die Summenregel bei kleinen Geschwindigkeiten ungültig wird. Im zweiten Teil bringt er dann positive Beiträge. Zunächst kann er zeigen, daß die bei BRODE angedeutete Ähnlichkeit der Stickstoff- und Kohlenoxydkurve noch in wesentlich weitgehendem Maße vorhanden ist als es BRODE nach seinem Material erkennen konnte, indem BRÜCHE die sehr charakteristischen Anfangsmaxima dieser beiden Gase findet. Dann kann er durch

Vergleich der Kohlendioxyd- und Stickoxydulkurve darauf hinweisen, daß auch hier entsprechend der Aufbauähnlichkeit der Molekeln Ähnlichkeit der Kurven vorhanden ist.

Seit 1927 hat der Verfasser eine Reihe von atomchemischen Problemen bearbeitet. Über die Probleme und Resultate dieser Arbeiten, deren Material bisher nur zum Teil veröffentlicht sind, wird in den folgenden Abschnitten im Zusammenhang berichtet werden. —

Durch die letztgenannten Arbeiten ist zur Gewißheit geworden, daß die Vermutung von Zusammenhängen zwischen WQ und Molekelbau, nach denen man lange vergeblich gesucht hatte, durchaus berechtigt war. Es sollte den genauen Untersuchungen im Gebiet kleiner Elektronengeschwindigkeiten vorbehalten bleiben, diese Zusammenhänge aufzudecken.

Der erste Beitrag war, wie wir sahen, die Ähnlichkeit der Stickstoff- und Kohlenoxydkurve. Deswegen möge dieser der Entwicklung gewidmete Teil unserer Zusammenfassung mit der Mitteilung der BRODESCHEN und BRÜCHESCHEN Messungen an diesen beiden Gasen abgeschlossen werden. Abb. 11 (auf S. 197), in der diese Messungen wiedergegeben sind, zeigt den charakteristischen und trotzdem fast identischen Verlauf beider Kurven, der die Ähnlichkeit der molekularen Kraftfelder widerspiegelt.

III. Die Verwendungsart der Sondieremsmethode.

Anwendung der WQ-Kurven zur Prüfung und Ergänzung atomchemischer Betrachtungen.

Anwendungsgebiet der Methode. Ein Weg, den die Atomchemie beschreitet, um den Anschluß zwischen den Erkenntnissen der Atomphysik und dem Tatsachenmaterial der Chemie anzubahnen, besteht in der Betrachtung der chemischen Verbindungen unter physikalischen Gesichtspunkten. Auf diese Weise gelangt die Atomchemie zu chemisch ungewohnten Perspektiven und neuartigen Zusammenhängen und darf hoffen, auch Aussagen über den Bau der Molekeln, das Wesen der chemischen Bindung und die Natur der Valenzzahlen zu erlangen. Weiterhin wird damit die wünschenswerte Systematik der chemischen Verbindungen, die sich auf die Atomphysik gründet, vorbereitet¹.

Bei diesen physikalischen Betrachtungen der chemischen Verbindungen, die im allgemeinen in Form von Eigenschaftsvergleichen durchgeführt werden, bevorzugt man naturgemäß die Gase, bei denen es sich

¹ Über alle diese Fragen vergleiche man den Handbuchartikel von H. G. GRIMM (52), der nach einer Skizzierung der Aufgaben der Atomchemie, die Eigenschaften, der die Verbindung aufbauenden Atome und Ionen, den Aufbau der chemischen Verbindungen selbst und die Zusammenhänge der Eigenschaften von Elementen und Verbindungen mit dem Bau der Atome und Molekeln behandelt. — Bezüglich neuartiger Systematik der chemischen Verbindungen vgl. (58) u. (60).

um einzelne freie Molekeln handelt, bei denen also gegenüber den Flüssigkeiten und festen Körpern mit ihren zwischenmolekularen Kräften relativ einfache Verhältnisse herrschen. Zur Durchführung solcher Eigenschaftsvergleiche werden — soweit man sich nicht mit denjenigen Daten begnügt, die unmittelbar experimentell erhalten werden — Angaben über „Größe“ und „Feldwirkung“ der Molekeln herangezogen. Diese Daten erhält man aus den Untersuchungen der inneren Reibung und Wärmeleitfähigkeit als gaskinetischer Querschnitt, aus den VAN DER WAALSchen Konstanten, der Verdampfungswärme, dem Siedepunkt, den Refraktionsuntersuchungen, den Dipolmomenten und anderem¹.

Zu diesen experimentellen Methoden kommt nun die WQ-Messung in ihrer Eigenschaft als Sondiermethode der molekularen Kraftfelder hinzu. Sie eignet sich zu der oben skizzierten Aufgabe der Atomchemie insofern besonders gut, als sie sowohl über die Art als auch Größe der Feldwirkung Aussagen erlaubt. Weiterhin zeichnet sie sich durch große Empfindlichkeit und Verwendung der denkbar einfachsten Sonde, des Elektrons aus².

Benutzungsart der Methode. Die WQ-Kurven der einzelnen Gase sind quantitatives Material, das definierte Aussagen über die mittlere Größe einer Molekel gegenüber Elektronen von verschiedenen Geschwindigkeiten macht. Wäre eine ins einzelne gehende Theorie³ vorhanden, die die Gestalt und Höhe der WQ-Kurven aus bestimmten Grundvorgängen und Modellvorstellungen heraus ableitet, so hätte man zu versuchen, jetzt rückwärts aus den experimentell gefundenen quantitativen Kurven auf bestimmte Daten dieser Grundvorgänge z. B. auf

¹ Über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Größe und Bau der Molekeln vergleiche man den Beitrag von HERZFELD und GRIMM im Handbuch der Physik (48).

² Der hier behandelten Molekelsondierung durch Elektronen sind zwei andere Methoden besonders verwandt. Die erste, ältere Methode besteht in der Ausmessung der Spektren. Hier sind es besonders die Bandenspektren, die für die Atomchemie von Wichtigkeit geworden sind. [H. SPONER: Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen. Erg. exakt. Naturwiss. 6, 75 (1927) und MECKE, R.: Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie. Fortschr. Chem., Physik u. physik. Chem. 20, 87 (1929)]. Die zweite, ganz kürzlich erst entwickelte Methode ist den WQ-Messungen bzw. den KOLLATHschen Reflexionsmessungen methodisch noch enger verwandt. Es ist die von DAVISSON, GERMER und RUPP in Zusammenhang mit der Elektronenbeugung untersuchte Elektronenreflexion, die hier ihre praktische Anwendung gefunden hat. Während es sich bei KOLLATH um die Reflexion an einzelnen Gasmolekeln handelt, wird hier die Reflexion an Gittern von Metallmolekeln usw. untersucht.

³ Anmerkung bei der Korrektur: Während des Druckes dieser Arbeit ist Herrn Prof. HOLTSMARK (26) ein wesentlicher Fortschritt in der Theorie gelungen, der bei unserer Darstellung leider nicht mehr berücksichtigt werden kann.

Geschwindigkeiten bestimmter Elektronen usw. zu schließen. Wir würden so aus der Kurvenanalyse charakteristische Daten der Molekeln zu erwarten haben, die man dann abgesehen von direkter Benutzung für Modellvorstellungen zu vergleichen hätte¹. Da eine derartige Auswertung der Kurven indessen noch nicht möglich ist, müssen wir uns mit einem roheren Vorgehen begnügen.

Zunächst könnte man daran denken, solche WQ-Werte verschiedener Gase zu vergleichen, die für die gleiche Elektronengeschwindigkeit gewonnen sind. Doch abgesehen von Gründen experimenteller Ungenauigkeit ist dies Vorgehen auch prinzipiell kaum berechtigt. Man denke an den ähnlichen Fall bei Dispersionskurven, oder bei Banden- und Linienspektra verschiedener Stoffe, bei denen man auch nicht einen punktweisen Vergleich vornehmen wird. Der Vergleich kann vielmehr nur so geschehen, wie es das Beispiel der N_2 - und CO -Kurve von Abb. 10 bereits zeigte: Wir vergleichen die WQ-Kurve (und ebenso die KOLLATHSchen Reflexionskurven) als Ganzes. Dabei läßt der Vergleich der *Gestalt* Aussagen über ähnliche Feldwirkung, der Vergleich der *Höhe* Aussagen über die Größe der Molekeln zu.

Vergleich der Methode mit anderen. Die Prüfung atomchemischer Betrachtungen — handle es sich um Ähnlichkeit zweier Stoffe wie bei N_2 und CO oder um einen Entwicklungsgang wie bei den Hydriden —

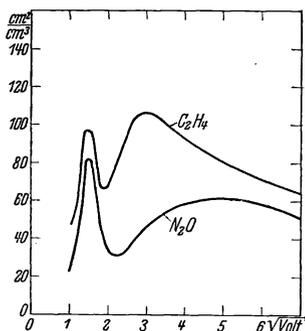


Abb. 12. „Zufällige“, entfernte Kurvenähnlichkeit bei N_2O und C_2H_4 .

wurde bisher in der Weise durchgeführt, daß eine Reihe physikalischer Daten über Größe und Feldwirkung, teilweise aber auch Daten ohne genauere Bedeutung verglichen wurden. Wurde eine Ähnlichkeit des molekularen Aufbaus der verglichenen Stoffe erwartet und zeigte die Reihe der verglichenen Daten Ähnlichkeit bzw. einen Gang in dem betreffenden Sinne, so wurde das als eine Bestätigung der Anschauung angesehen.

Solche Schlüsse sind natürlich nicht zwingend, denn es ist denkbar, daß zwei Stoffe zufällig gleiche Siedepunkte haben, trotzdem aber verschieden aufgebaut sind.

Der Schluß wird überzeugender, wenn neben der einen Angabe auch andere herangezogen werden und sich auch bei diesen das Erwartete zeigt. Erst, wenn die Gleichheit aller oder doch einer großen Reihe von Einzeldaten festgestellt ist, ist der Schluß zwingend.

¹ HOLTSMARK gibt in der in Anm. 3 (S. 199) genannten Arbeit (26 S. 445) an, daß zwar die rückwärtige Berechnung des Atomfeldes aus den WQ-Kurven nicht eindeutig möglich ist, daß es jedoch scheint, „daß man eine vorhandene vorläufige Feldkurve ziemlich eindeutig korrigieren kann“.

Hier zeigt sich eine Überlegenheit der neuen Methode. Sie macht nicht nur *eine* Angabe, wie Siedepunkt oder gaskinetischer Querschnitt, sondern vertritt in ihrer Eigenschaft als Kurve gleichsam eine Tabelle von Eigenschaftsdaten, ist also für sich in gewissem Maße überzeugend.

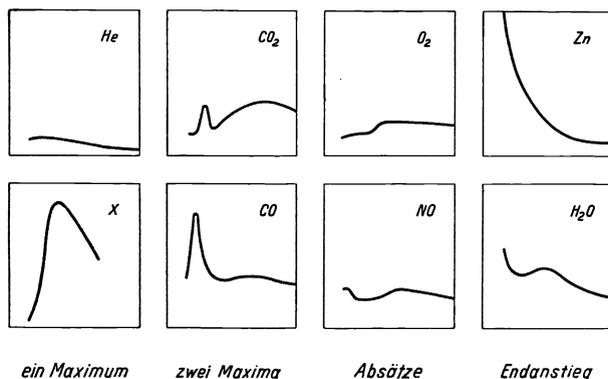


Abb. 13. Verschiedenartigkeit der WQ-Kurven.

Allerdings setzt das voraus, daß die Mannigfaltigkeit der Kurven so groß ist, daß eine „zufällige“ Gleichartigkeit, bei der die gleiche Gesamtwirkung durch verschieden gebaute Molekeln bedingt ist, nicht auftritt. Inwieweit diese „zufällige“ Gleichartigkeit täuschen kann, zeigt Abb. 12, in der dasjenige Beispiel wiedergegeben ist, das in diesem Sinne am ungünstigsten ist. Man könnte geneigt sein, aus diesem Kurvenvergleich auf eine Ähnlichkeit von N_2O und C_2H_4 zu schließen, wenn auch charakteristische Unterschiede in der Kurvenstruktur unverkennbar sind¹. — Läßt es also die in Einzelfällen fehlende Eindeutigkeit notwendig erscheinen, die Aussagen des Kurvenvergleiches durch die sonstigen physikalischen Daten zu kontrollieren, so ist die Mannigfaltigkeit der Kurven doch so groß, daß die neue Methode jeder der älteren im einzelnen überlegen ist. Vergleicht man hierzu Abb. 13, so sieht man, daß auch die Unterschiede in den Kurven, die durch die gleiche Aussage zu beschreiben sind, sehr ausgeprägt ist.

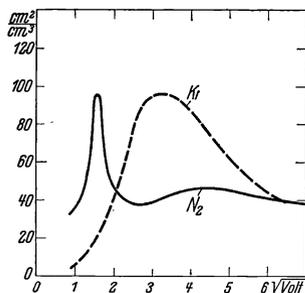


Abb. 14. Keine Kurvenähnlichkeit bei N_2 und Kf .

¹ Aber vielleicht ist die Vermutung einer *sehr* entfernten Ähnlichkeit gar nicht ganz unberechtigt, denn auch die Reihe der sonstigen physikalischen Daten ist nicht sehr verschieden.

Es ist daher auch der Schluß auf *ungleichen* Aufbau der Molekeln im Gegensatz zu den von gaskinetischen Querschnitten oder anderen Einzeldaten gemachten Angaben im allgemeinen einwandfrei möglich. So wird man z. B. aus Abb. 14 eindeutig schließen, daß die beiden Stoffe N_2 und Kr ungleiche molekulare Feldwirkung haben, während die gaskinetischen Querschnitte mit $27 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ für N_2 und $28 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ für Kr diese Aussage nicht machen.

Grenzen der Methode. Wir hatten bisher von dem Ähnlichkeitsvergleich der WQ-Kurven gesprochen, wobei wir relativ weitgehend ähnlichen Molekelbau voraussetzten. Fassen wir nun den die Atomchemie besonders interessierenden Fall der Entwicklung innerhalb einer Stoffreihe ins Auge, wobei sich die Ähnlichkeiten von Glied zu Glied mehr verwischen. Wenn die Unterschiede im molekularen Aufbau der Stoffe immer größer werden, so werden auch die Unterschiede in den WQ-Kurven größer werden. In welchem Maße hier Parallelität besteht, kann nur ausge-

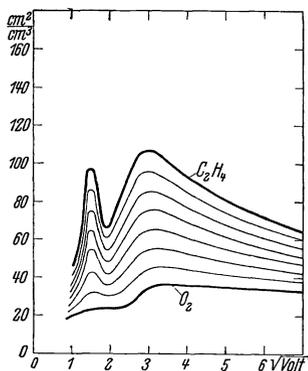


Abb. 15. Mögliche Entwicklung der C_2H_4 -Kurve aus der O_2 -Kurve.

dehntes experimentelles Material zeigen, das bisher noch nicht vorliegt. Eine gewisse Gefahr besteht aber sicherlich in einem Kurvenvergleich von Molekeln, deren entfernte Ähnlichkeit vermutet wird, denn man wird geneigt sein, Zusammenhänge zu sehen, wo möglicherweise nur zufällige Ähnlichkeiten bestehen. Hier sind wir vorläufig an einer Grenze der Methode angelangt, die sie mit den bisher benutzten Methoden des Eigenschaftsvergleiches gemeinsam hat. In solchen Fällen müssen wir uns darauf beschränken, nachzuprüfen, ob keine grundsätzlichen Verschiedenartigkeiten

bestehen. Das bisher ungünstigste Beispiel dieser Art, bei dem eine sehr entfernte Ähnlichkeit zweier Molekeln vermutet wird, zeigt Abb. 15. Wir werden nur aussagen können, daß keine grundsätzlichen Verschiedenartigkeiten zwischen den Kurven bestehen, daß man sich vielmehr, wie es in der Abbildung angedeutet ist, die eine Kurve durch geeignete, aber sinngemäße Vergrößerung der Ordinaten aus der anderen entstanden denken kann.

Eine andere Anwendungsmöglichkeit führt bei dem heutigen Stand theoretischer und experimenteller Kenntnis in noch weiter gehendem Maße in unsicheres Gebiet. Es ist das der Versuch, aus den *Unterschieden* allgemein ähnlicher WQ-Kurven Feststellungen zu machen und wohl gar Vermutungen daran anzuschließen. Einen Fall dieser Art werden wir bei den Edelgasen kennen lernen.

Kritisches zur Methode. Bevor wir nun dazu übergehen, die Resultate der neuen Methode zu besprechen, seien noch einige kritische Bemerkungen über das experimentelle Material und die Verwendung der WQ-Kurven zu atomchemischem Ähnlichkeitsvergleich eingeschoben.

Bisher hatten wir stillschweigend angenommen, daß das vorliegende experimentelle Material soweit gesichert ist, daß es ohne Bedenken zu atomchemischen Vergleichen benutzt werden kann. Diese Annahme ist indessen durchaus nicht selbstverständlich, denn es sind bei diesen relativ komplizierten Messungen mehrfach (6, 16) erhebliche Fehler aufgetreten. Trotzdem glaubt der Verfasser, daß das neue hier verarbeitete Material sowohl bezüglich des Kurvencharakters als auch der allgemeinen Höhenlage als gesichert gelten kann. Nur dort, wo es sich um besondere Schwierigkeiten handelte, wie bei H_2O , NH_3 , Zn , Cd , HCl , könnte bei späterer sorgfältiger Untersuchung möglicherweise ein etwas anderer Verlauf gefunden werden. Auch bei He und H_2 ist der Kurvenverlauf unterhalb $2\sqrt{\text{Volt}}$ nicht ganz eindeutig, wie denn überhaupt immer dort gewisse Unsicherheiten vorhanden sind, wo der Kurvenverlauf bei sehr kleinen Geschwindigkeiten wenig charakteristisch ist. Ist er dagegen charakteristisch, treten z. B. in gewissen Geschwindigkeitsbereichen starke Änderungen der Querschnittsgröße bzw. starke Änderungen des Differentialquotienten auf, so ist es nicht sehr schwierig, ihn eindeutig sicherzustellen. So ist z. B. an dem Maximum von N_2 , CO , CO_2 , N_2O und C_2H_2 in diesem Gebiet kein Zweifel zu hegen. Dagegen ist die Höhe solcher scharfen Maxima nicht genau bekannt; man wird vermuten können, daß sie schärfer und höher sind als die Apparatur mit ihren verwischenden Eigenschaften sie gibt.

Während also das Material der WQ-Kurven im großen und ganzen als einwandfrei bezeichnet werden kann, ist die Art, in der wir es verwenden wollen, nicht ganz unbedenklich. Da eine befriedigende Theorie, die die Auswertung der WQ-Kurven erlaubt, nicht vorliegt, sind wir darauf angewiesen, die Kurven nach Ähnlichkeiten zu vergleichen¹. Dieses Vorgehen ist aber, wie wir bereits in den vorhergehenden Abschnitten sahen, nicht frei von Täuschungsmöglichkeiten bzw. in seiner Anwendung begrenzt. Es ist jedoch zu bedenken, daß wir bei dem augenblicklichen Stande der Entwicklung die WQ-Methode nicht dazu benutzen wollen, neue Tatsachen zu finden, sondern atomchemische Gedankengänge nachzuprüfen. Wir werden uns also von der Kenntnis auf anderen Gebieten leiten lassen und diese Kenntnis stets zur Kontrolle und Ergänzung heranziehen. Erst später wird der schwierigere und Täuschungen leichter zugängliche Fall des Suchens nach Neuem mehr im Vordergrund stehen; dann wird aber auch bereits soviel experimentelles Material vorliegen, daß man die Kurven besser zu deuten weiß.

¹ Vgl. S. 199, Anm. 3 u. S. 200, Anm. 1.

Aus diesen Erwägungen heraus und um auf die Möglichkeiten der neuen Methode aufmerksam zu machen, hat der Verfasser seine eigenen Bedenken zurückgedrängt. Er hat im folgenden entgegen größerer Zurückhaltung in den Originalarbeiten, das Spekulative stärker ausgeführt und manche mehr oder minder unsichere Diskussion angeschlossen. Diese Diskussionen dürfen jedoch keineswegs als gesicherter Bestand angesehen werden.

IV. Die Ergebnisse der Sondierungsmethode.

Untersuchung bestimmter atomchemischer Probleme.

Gruppeneinteilung der WQ-Kurven. Das Hauptergebnis der ersten Untersuchung des Verfassers (19) war die Einteilungsmöglichkeit der Gase in Gruppen nach Ähnlichkeit der Kurven und Ähnlichkeit des

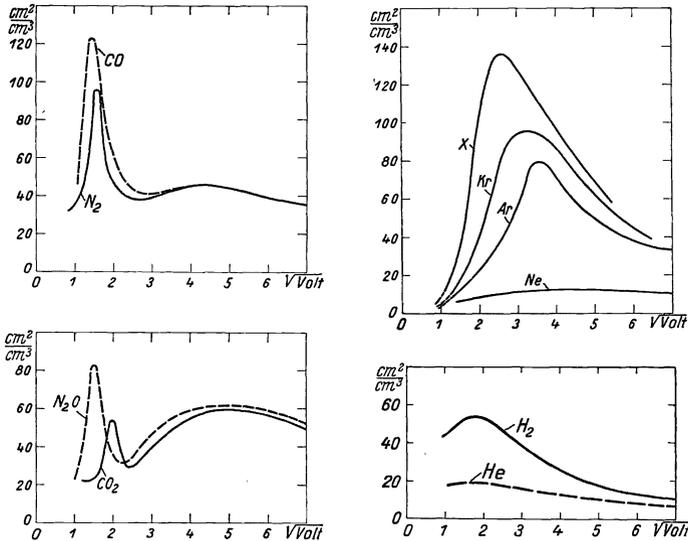


Abb. 16. Gruppeneinteilung der WQ-Kurven.

Baues ihrer Molekeln. Es handelte sich hier also noch nicht um eine direkte Fragestellung, sondern um mehr oder minder zufällige Feststellungen, aus deren Gesamtheit zunächst zu entnehmen war, daß die Anwendung der Wirkungsquerschnittkurven zu atomchemischen Untersuchungen möglich sei, und wie sie zu geschehen habe.

Es sind bisher vier Gruppen unterschieden worden, die in Abb. 16 zusammengestellt sind und von denen hier die N_2 -, CO_2 - und Ar -Gruppe betrachtet werden möge. — Die WQ-Kurven der einzelnen Gruppen sind in den Abb. 17—19 nochmals gemeinsam mit den Reflexions- und gaskinetischen Querschnitten besonders aufgetragen. An jeder dieser

Abbildungen wird man zunächst die allgemeine Feststellung machen können, daß die WQ-Kurven und Reflexionskurven als verschiedene

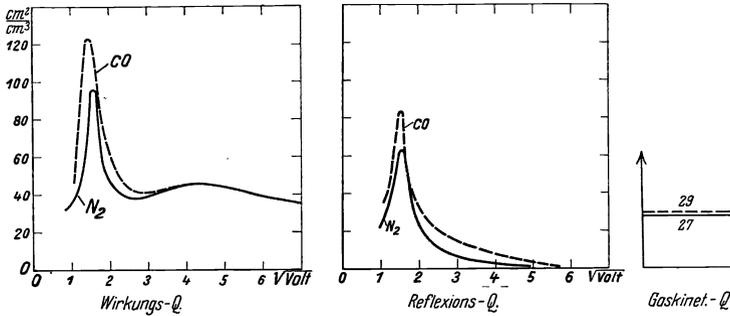


Abb. 17. Die N_2 -Gruppe.

Ausdrucksformen der Molekelfeldsondierung sich in ihren Aussagen entsprechen, daß die letzteren also eine Bekräftigung der durch die WQ-Kurven gemachten Aussagen bilden.

Die erste der hier interessierenden Gasgruppen, die N_2 -Gruppe, faßt die beiden Gase N_2 und CO zusammen, deren engste Zusammengehörigkeit zuerst von WEIGERT (31) betont worden ist. Bedingt ist die Verwandtschaft durch die Stellung der atomaren Bausteine an benachbarten Stellen des periodischen Systems (vgl. Tabelle 3): Treten zwei N -Atome

Tabelle 3. Gleiches Molekulargewicht und ähnlicher Bau bei N_2 und CO infolge der benachbarten Stellung von C , N und O im periodischen System.

3	4	5	6	7	8
	C	N	O	F	Ne

$\begin{matrix} & & \diagdown & & / & \\ & & N & & N & \\ & & \diagup & & \diagdown & \\ & & C & & O & \end{matrix}$

zu einer Molekel zusammen, so werden sich bei Eingehen der homöopolaren Bindung die 2×5 Elektronen der L -Ringe zu einer „beiden

Tabelle 4. Ähnliche physikalische Eigenschaften „isosterer“ Molekeln.

	N_2	CO	CO_2	N_2O
Molekulargewicht	28,0	28,0	44,0	44,0
Schmelzpunkt in $^{\circ}K$	63	66	217	171
Siedepunkt in $^{\circ}K$	78	83	195	185
Kritischer Druck in atm	33,5	34,6	73	77
Kritische Temperatur in $^{\circ}K$	127	134	304	309
Kritisches spez. Gewicht in g/cm^3	0,31	0,31	0,46	0,45
Wärmeleitfähigkeit $\cdot 10^6$ bei $0^{\circ}C$	56	53	32	35
Innere Reibung $\cdot 10^6$ bei $0^{\circ}C$	167	165	140	138
Dielektrizitätskonstante	1,00058	1,00066	1,00090	1,00100
Brechungsindex für $0,589 \mu$	1,00040	1,00034	1,00045	1,00052

Atomrümpfen gemeinsamen“ Elektronenwolke zusammenschließen. Tritt ein C - und ein O -Atom zu einer Molekel zusammen, so bringt das

C-Atom 4, das O-Atom 6 Valenzelektronen mit, die sich nun in ganz entsprechender Weise zu einer beiden Atomrümpfen gemeinsamen Elektronenwolke von 10 Elektronen zusammenschließen werden. Es entstehen so in beiden Fällen — wie LANGMUIR (35) sagt — „isostere“ Molekeln, die sich nicht in der Elektronenzahl und allgemeinen Elektronenanordnung, sondern allein in der Verschiedenheit der Kernladungen und den dadurch bedingten verschiedenen Formen der Elek-

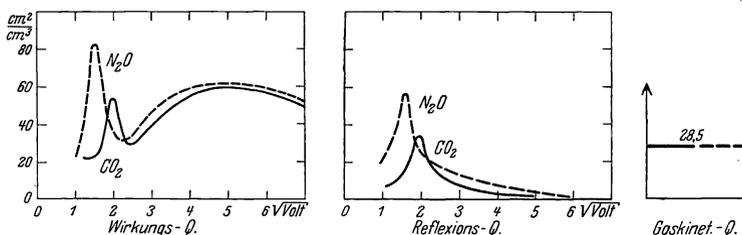


Abb. 18. Die CO_2 -Gruppe.

tronenhülle unterscheiden. Greifbar prägt sich die Ähnlichkeit des Aufbaus in der Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften aus (vgl. Tabelle 4), worauf im besonderen LANGMUIR (35) hingewiesen hat¹. Nun zeigt sich, daß auch die WQ-Kurven außerordentlich ähnlich sind, und es erscheint daher der Schluß berechtigt: Ähnlichkeit des Molekelbaus entspricht Ähnlichkeit der WQ-Kurven.

Die zweite Gruppe, die CO_2 -Gruppe, bestätigt diesen Schluß durchaus. Auch hier sind nach LANGMUIR (35) Aufbauähnlichkeiten anzunehmen, die sich in der Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften ausprägen, und auch hier sind die WQ- und Reflexionskurven einander ähnlich. Allerdings ist das in nicht mehr so weitgehendem Maße der Fall wie bei der N_2 -Gruppe, so daß die Vermutung nahe liegt: Die Ähnlichkeit der WQ-Kurven ist um so weitgehender, je weitgehender die Verwandtschaft des molekularen Aufbaus der verglichenen Stoffe ist.

Tabelle 5. Gleiches Molekulargewicht und ähnlicher Bau bei N_2O und CO_2 .

3	4	5	6	7	8
	C	N	O	F	Ne
		NN + O			
		CO + O			

Die dritte Gruppe, die Ar-Gruppe, führt weiter. Denn hier haben Gase verwandte WQ-Kurven, die nicht wie bei den bisherigen Gruppen durchgehend sondern nur an der Außenschale der Molekeln ähnlich aufgebaut sind, während sie im Innern der abschließenden Achterschale wesentliche Unterschiede aufweisen. Aus der Ähnlich-

¹ Über Ähnlichkeiten in den Spektren usw. vgl. (50) und (51).

keit der Kurven (besonders bei *Ar*, *Kr*, *X*) mit ihrem typischen Abfall zu kleinen Geschwindigkeiten und dem anschließenden Wieder-

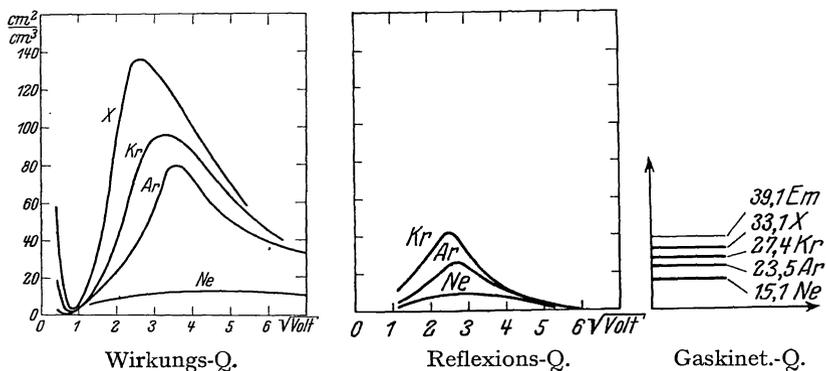


Abb. 19. Die *Ar*-Gruppe.

anstieg¹ folgt der Schluß: Einer Ähnlichkeit des Molekelbaues an der Außenschale entspricht gleicher Typ der WQ-Kurven.

Die letzte allgemeinste Aussage läßt sich noch durch weiteres Material belegen. Es ist jetzt nämlich, nachdem die BRODESCHEN Messungen an Quecksilber (13), denen die von BEUTHE (16) widersprechen, durch die Messungen von MAXWELL (14) und JONES (24) bestätigt sind, möglich², die Kurven von *Zn*, *Cd* und *Hg* zu einer Gruppe mit hyperbolischem Kurvenanstieg bei kleinen Geschwindigkeiten zusammenzufassen, wie es in Abb. 20 geschehen ist. Auch hier haben wir, ähnlich wie bei den

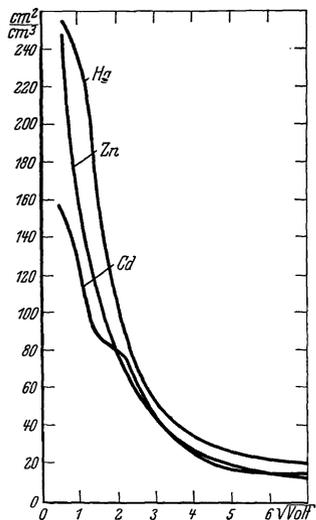


Abb. 20. BRODES ähnliche WQ-Kurven von *Zn*, *Cd*, *Hg*.

¹ Bei der Korrektur bin ich durch freundliches Entgegenkommen von Herrn Prof. RAMSAUER und Herrn Dr. KOLLATH in der Lage hier und auf S. 212 eine neue Figur der *Ar*-Gruppe einzusetzen, welche die soeben fertiggestellten Messungen dieser Herren unterhalb $1 \sqrt{Volt}$ mitenthält. Die sehr schwierigen Messungen in diesem Gebiet sind insbesondere auch für die Theorie von großem Interesse. Über die nach diesem Resultate deutlich hervortretende Sonderstellung des Neons vgl. man Abb. 24.

² Anm. bei der Korrektur. Vgl. auch die neuen Messungen, die BRODE (28) jetzt veröffentlicht hat und die mit den älteren Messungen von BRODE, MAXWELL und JONES in Übereinstimmung stehen.

Edelgasen, Molekeln mit gleichartigem Außenaufbau aber verschieden vielen inneren Schalen. Trotzdem sind die WQ-Kurven ähnlich.

Fassen wir die Feststellungen an den vier erwähnten Gasgruppen dahin zusammen: In erster Linie wird die Gestalt der WQ-Kurve durch den peripheren Bau der sondierten Molekeln bestimmt. Ähnlichkeit des peripheren Baues zweier Molekeln bedingt Ähnlichkeit der WQ-Kurven, die bei Molekeln, welche auch im Innern weitgehend ähnlich aufgebaut sind, sich der Identität immer mehr annähert.

Unterschiede innerhalb der Kurvengruppen. Die betrachteten Gasgruppen zeigten, daß den Ähnlichkeiten des molekularen Aufbaus zweier Stoffe Ähnlichkeiten im Charakter der WQ-Kurven entsprechen, oder allgemein gesagt, daß sich Aufbaueigentümlichkeiten der Molekeln in den WQ-Kurven widerspiegeln. Nachdem die Gesamtheit der Kurven dieses Resultat über die WQ-Kurven ergeben hat, wird man umgekehrt nun auch versuchen, die WQ-Kurven und ihre Unterschiede innerhalb einer Gruppe zu Aussagen über den Aufbau der Molekel usw. auszuwerten, wobei man sich jedoch stets der Gefahren dieses Vorgehens (vgl. S. 202—203) bewußt bleiben wird.

In der N_2 - und CO_2 -Gruppe bestehen Unterschiede fast allein in einer verschiedenen Höhen- und Geschwindigkeitslage der ersten, bei kleinerer

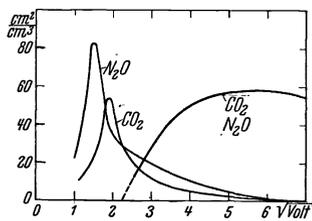


Abb. 21.
Zerlegung der WQ-Kurven von
 CO_2 und N_2O nach zwei
Vorgängen.

Geschwindigkeit gelegenen Maxima, während die zweiten Maxima praktisch identisch sind. Liegt es danach schon nahe, einen prinzipiellen Unterschied in der physikalischen Natur der beiden Maxima zu sehen, so wird diese Vermutung durch die KOLLATHSchen Reflexionskurven wesentlich gefestigt. Das Molekelfeld beeinflusst nach KOLLATH sondierende Elektronen von der Geschwindigkeit des ersten Maximums wahrscheinlich ausschließlich durch Ablenkung ohne Energieverlust,

während Elektronen von der Geschwindigkeit des zweiten Maximums vermutlich durch einen anderen mit Energieverlust verbundenen Vorgang ausgeschieden zu werden scheinen^{1,2}. Nehmen wir diese Vermutung zweier verschiedener Vorgänge einmal als richtig an, so liegt es nahe, die beiden Maxima ganz voneinander zu trennen und ihre Aus-

¹ Es sei hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß, bevor nicht ausgedehnteres experimentelles Material und eine allgemeine Theorie vorliegt, solche Schlüsse nicht als „gesichert“ betrachtet werden können, zum Teil — wie im obigen Falle — sogar stark hypothetischen Charakter haben.

² Anmerkung bei der Korrektur: Auch für diese Überlegungen sind die HOLTSMARKSchen Ergebnisse (26), die hier leider nicht mehr berücksichtigt werden können, von Bedeutung.

sagen gesondert zu behandeln. Zu diesem Zwecke wäre der Differenzquerschnitt zwischen den BRÜCHESchen und KOLLATHSchen Messungen unter der Annahme auszurechnen, daß das erste Maximum ganz durch Reflexion bedingt sei. In Abb. 21 ist diese Zerlegung für den günstigeren und charakteristischeren Fall der CO_2 -Gruppe durchgeführt. — Die auf diese Weise erhaltenen Maximumsdaten der N_2 - und CO_2 -Gruppe sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die graphische Darstellung der

Tabelle 6. Daten „erster“ und „zweiter“ WQ-Maxima.
Erstes (bei niedriger Geschwindigkeit gelegenes) WQ-Maximum.

	N_2	CO	CO_2	N_2O
Geschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$	1,55	1,45	1,9	1,5
Höhe in cm^2/cm^3	96	122	53	82
Zweites (bei höherer Geschwindigkeit gelegenes) WQ-Maximum.				
Geschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$	4,8	5,2	5,8	5,8
Höhe in cm^2/cm^3	44	44	58	58

Abb. 21 und die Tabelle zeigen deutlich, daß ein Unterschied innerhalb der beiden Gruppen nur bezüglich derjenigen Erscheinung besteht, welche das erste Maximum bedingt. — Welches der eigentliche Grund für die Unterschiede in den ersten Maxima ist, wissen wir nicht. Doch wird er in der N_2 -Gruppe sicherlich mit der durch die verschiedene Kernladung bedingten asymmetrischen Ladungsverteilung im Zusammenhang stehen. Einen Hinweis für die Richtigkeit dieser Aussage werden wir später bei der Betrachtung des Dipoleinflusses finden. — Vervollständigen wir unsere Diskussion der beiden Gruppen durch Vergleich der maximalen WQ-Werte mit den Ergebnissen anderer Methoden. In Tabelle 7, in der der Vergleich durchgeführt ist, ist auch

Tabelle 7.
Vergleich von Molekelradien in ÅE nach verschiedenen Methoden.

	N_2	CO	CO_2	N_2O	
Geschwindigkeitslage des ersten WQ-Maximum in 10^8 cm/sek	0,92	0,86	1,20	0,89	
Radien in ÅE	Erstes WQ-Maximum	3,0	3,3	2,2	2,8
	Zweites WQ-Maximum	2,0	2,0	2,3	2,4
	Innere Reibung	1,6	1,6	1,6	1,6
	Vol. Korr. v. D. WAALS	1,6	2,3	1,6	—
	Tetraedrische Lagerung in der Flüssigkeit	3,4	3,4	3,6	—

die Geschwindigkeitslage des ersten scharfen Maximums mit aufgenommen, da zu vermuten ist, daß gerade dieser Angabe der an Resonanzmaxima erinnernden Kurvenstücke eine besondere modelltheoretische Bedeutung zukommt.

Die Unterschiede in der Gruppe schwerer Edelgase, die in Abb. 19 dargestellt war, erlauben zunächst eine einfache Gesetzmäßigkeit abzulesen. Für die Maxima¹ M der Edelgaskurven gilt nämlich die Beziehung²:

$$M_{Ar} - M_{Ne} > M_X - M_{Kr} > M_{Kr} - M_{Ar}$$

oder in Zahlen:

$$66 > 40 > 16$$

Diese Gesetzmäßigkeit in den Differenzen der Querschnitte, die von GRIMM (38, 47, 49) schon früher für verschiedene physikalische Eigenschaften und für die auf anderen Wegen ermittelten Querschnitte festgestellt war, ist für die Beziehungen zwischen Atombau und Chemie von besonderer Bedeutung. Sie gilt nämlich nach GRIMM nicht nur für

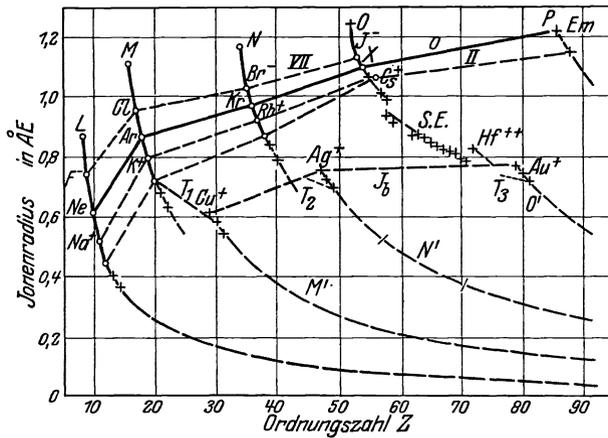


Abb. 22. Kurven der Ionenradien nach GRIMM.

die Edelgasatome allein, sondern auch für die Ionen vom Edelgastypus in den angrenzenden Gruppen. Abb. 22, die den GRIMMSchen Arbeiten (47) entnommen ist, verdeutlicht diese Verhältnisse. Als Abszisse ist die Ordnungszahl Z , als Ordinate die mit Hilfe der BORN-LANDÉSchen Gittertheorie aus den experimentellen Gitterabständen binärer Verbindungen berechneten oder modellmäßig geschätzten Radien³ aufgetragen. Die

¹ Es liegt eine Willkür darin, daß wir gerade die maximalen Querschnitte zum Vergleich heranziehen, und das um so mehr, als die Beziehung für Ordinatenvergleich bei gleicher Abszisse nur in geringem Bereich Gültigkeit hat. Trotzdem scheint es, wenn man auf den Vergleich nicht ganz verzichten will, noch am vernünftigsten zu sein, so vorzugehen.

² Herrn Prof. GRIMM verdanke ich die Anregung, die WQ-Kurven der Edelgase in dieser Weise auszuwerten.

³ Nach neueren Berechnungen der Ionenradien durch PAULING (56) und UNSÖLD (54) liegen die Kurven etwas anders; ihre relative Lage zueinander, auf die es hier allein ankommt, bleibt jedoch ungeändert.

(vom Verfasser) ausgezogene Kurve enthält von links nach rechts die Punkte für *Ne*, *Ar*, *Kr*, *X*, *Em* und zeigt unmittelbar, ebenso wie die übrigen Linienzüge, die auch für unsere maximalen Wirkungsradien der Edelgase gültige Ungleichung. Die atomtheoretische Ursache, für welche diese Ungleichung der äußere Ausdruck ist, läßt sich noch nicht klar fassen, doch ist soviel sicher, daß es sich hier um Zusammenhänge mit der verschiedenartigen Schalenbildung handelt (47). — Um unsere Wirkungsradien nun auch quantitativ mit denen anderer experimenteller Methoden zu vergleichen, sind in Abb. 23 die von RABINOWITSCH (57) zusammengestellten Atomradien der Edelgase über den von GRIMM benutzten, die die Ordinate der

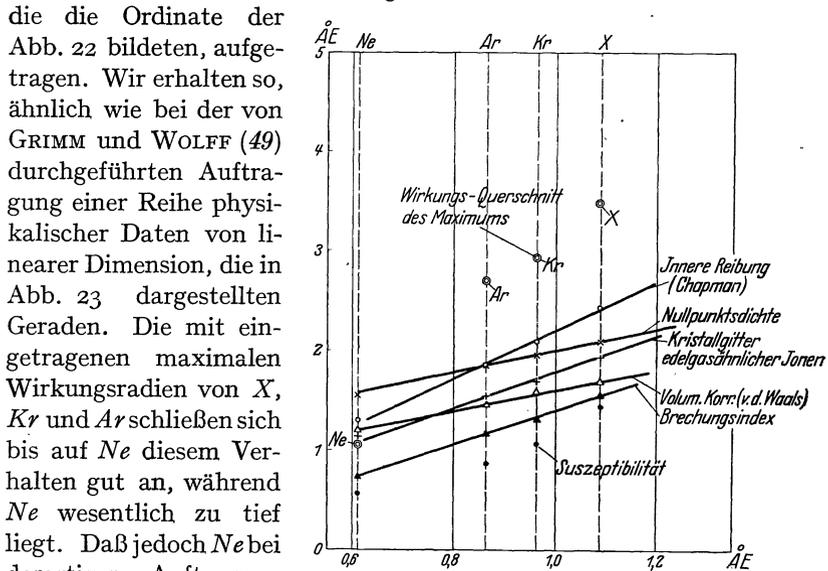


Abb. 23. Edelgasradien nach verschiedenen experimentellen Methoden.

Abb. 22 bildeten, aufgetragen. Wir erhalten so, ähnlich wie bei der von GRIMM und WOLFF (49) durchgeführten Auftragung einer Reihe physikalischer Daten von linearer Dimension, die in Abb. 23 dargestellten Geraden. Die mit eingetragenen maximalen Wirkungsradien von *X*, *Kr* und *Ar* schließen sich bis auf *Ne* diesem Verhalten gut an, während *Ne* wesentlich zu tief liegt. Daß jedoch *Ne* bei derartiger Auftragung gewisse Unregelmäßigkeiten zeigt, ist ebenfalls bereits von GRIMM (48, S. 505, Anm. 3) bemerkt worden und zeigt sich bei unserer Feldsondierung nun in besonders ausgeprägtem Maße. — Noch in anderer Beziehung nimmt der WQ des *Ne* gegenüber dem der schwereren Edelgase eine Sonderstellung ein. Während nämlich die Kurven von *Ar*, *Kr* und *X* in gleicher Weise bei Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten sinken, ein Minimum durchlaufen und dann wieder ansteigen, sinkt der *Ne*-Querschnitt durchgehend, wie es Abb. 24 zeigt. Das hat zur Folge, daß es zum Schnitt zwischen der *Ne*-Kurve und dem Kurvenbündel der übrigen Edelgase kommt, wie es nach RUSCHS (12) Messungen an *Kr*, *Ar* und *Ne* zu vermuten war und jetzt durch die neuen Messungen von RAMSAUER und KOLLATH (27), denen die quantitative Kurvenfestlegung bis $0,4\sqrt{\text{Volt}}$ gelang¹, bewiesen ist. Die Vermutung, daß

¹ Vgl. S. 207, Anmerkung 1.

es sich bei der Neonmolekel nicht um eine Sonderstellung handle, daß vielmehr auch bei Neon bei etwas tieferer Geschwindigkeit ebenfalls ein Minimum auftritt, hat durch diese neuen Messungen keine Stütze gefunden.

Von allgemeinem Interesse ist die durch Abb. 23 ermöglichte Feststellung, daß unsere maximalen Wirkungsradien von Ar , Kr und X größer sind als diejenigen aller übrigen Methoden, wie denn überhaupt die maximalen Wirkungsradien beliebiger Gase fast ausnahmslos diejenigen, die nach anderen Methoden ermittelt sind, übertreffen. Die kleinsten Wirkungsradien der Edelgase dagegen unterschreiten die Angaben nach anderen Methoden.

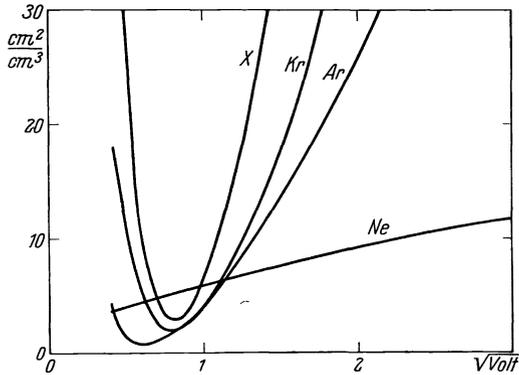


Abb. 24. Verlauf der WQ-Kurven der Edelgase bei kleinsten Geschwindigkeiten nach RAMSAUER und KOLLATH.

gaben nach anderen Methoden. So ist z. B. für Ar der kleinste, bei $0,6 \sqrt{\text{Volt}}$ beobachtete Wirkungsradius kleiner als ein Sechstel des gaskinetischen.

Die BRODESCHEN WQ-Kurven von Zn , Cd und Hg — vgl. Abb. 20 — weisen bei einem Vergleich untereinander eine Reihe von Eigenarten auf. Doch ist es zweifelhaft, ob hier eine ins einzelne

gehende Diskussion angebracht ist, denn speziell bei derartigen Metall- dampfuntersuchungen sind die experimentellen Schwierigkeiten naturgemäß besonders groß. Sieht man aber auch von einer Diskussion der Endgruppierung $Cd-Zn-Hg$ ab, die nach der Stellung der Atome im periodischen System nicht zu erwarten ist, so kann man doch wohl

als sicher betrachten, daß alle drei Kurven relativ eng beieinander liegen, im besonderen die Hg - Kurve die übrigen kaum überragt. Diese Feststellung ist insofern bemerkenswert, als beim Übergang von Cd mit der Ordnungszahl 48 zu Hg mit der Ordnungszahl 80

Tabelle 8. Ionenradien nach GRIMM und WOLFF.

1	2	3
$Cu^{+} 0,60$	$Zn^{++} 0,56$	$Ga^{+++} 0,53$
$Ag^{+} 0,74$	$Cd^{++} 0,71$	$In^{+++} 0,68$
$Au^{+} 0,77$	$Hg^{++} 0,74$	$Tl^{+++} 0,72$

die N -Schale von 18 auf 32 Elektronen vervollständigt und die neue O -Schale mit 18 Elektronen eingebaut wird. Die beiden Atome unterscheiden sich demnach um 32 Elektronen, haben dabei aber kaum verschiedene WQ-Werte. Dieses Verhalten steht wiederum im Einklang mit dem Verhalten der von GRIMM und WOLFF (49) ge-

geschätzten Ionenradien, wie es Tabelle 8 für *Zn*, *Cd*, *Hg* und ebenso für die angrenzenden Elemente angibt. Es ist eine allgemeine Erscheinung, die von GOLDSCHMIDT (46) als „Lanthaniden-Kontraktion“ bezeichnet wird.

Kleiner Hydridverschiebungssatz und Außenelektronenzahl.

Während die WQ-Kurven der schweren Edelgase *X*, *Kr* und *Ar* ohne Zweifel zusammengehören, war bei *Ne* eine gewisse Ausnahmestellung deutlich, die man mit der Besetzung der zweitäußeren Schale mit nur zwei Elektronen in Zusammenhang bringen wird. Liegt diese Schale mit zwei Elektronen ganz außen, d. h. gehen wir vom *Ne*

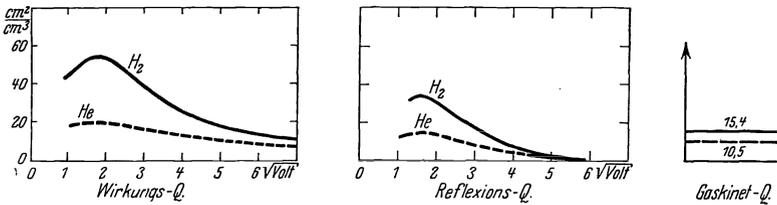


Abb. 25. Die *H₂*-Gruppe.

zum *He* über, so werden wir, obwohl wir auch hier ein Edelgas vor uns haben, ein andersgeartetes Kraftfeld erwarten können. Die WQ-Kurve des *He* unterscheidet sich wie erwartet sehr stark von denen der anderen Edelgase und das in einem Sinne, wie es schon die *Ne*-Kurve andeutete. Sie zeigt nicht mehr den Abfall der schweren Edelgase zu kleinsten Geschwindigkeiten, sondern bleibt fast horizontal. — Vergleichen wir nun diese Kurve mit denen sonstiger Gase, so finden wir merkhliche Ähnlichkeit mit der *H₂*-Kurve, wie es Abb. 25 verdeutlicht¹. Die Kurvenähnlichkeit

ist aber nach unseren früheren Feststellungen, wenn man nicht eine zufällige Ähnlichkeit der Kurven annehmen will, als eine Ähnlichkeit der Außenfelder der *He*- und *H₂*-Molekel zu deuten. Dieser Schluß, den wir nach den WQ-Kurven

Tabelle 9. Kleiner Hydridverschiebungssatz nach GRIMM.

Gruppe H-Atome		VII		0	
		H		He	
0		←		Radius	
1		←		HH ↓	

zu ziehen geneigt sind, findet beste Übereinstimmung mit sonstiger atomchemischer Kenntnis. So konnte GRIMM (40, S. 523) bereits aus dem bisherigen Material den Schluß ziehen, daß die *H₂*-Molekel „als Pseudoatom mit *He*-ähnlichem Bau“ aufgefaßt werden kann. Einen anschaulichen Niederschlag findet diese Aussage in seinem „kleinen

¹ Hier muß darauf hingewiesen werden, daß der angegebene Verlauf der WQ-Kurve im Gebiet kleiner Geschwindigkeiten weder bei *He* noch bei *H₂* vollständig gesichert ist, vielmehr scheinen hier noch bisher nicht klar erkannte Besonderheiten vorzuliegen.

Hydridverschiebungssatz“ (Tabelle 9), der in Zusammenhang mit Beobachtungen an anderen Perioden — z. B. $F > HF > Ne$ — über die Größe der Molekeln aussagt: $H > HH > He$. Auch diese Aussage steht, soweit sie nachprüfbar ist — mit den WQ-Kurven in Einklang, die für die flachen Maxima bei $\sim 2\sqrt{\text{Volt}}$ aussagen: Der H_2 -Querschnitt ist $2^{1/2}$ mal so groß wie der He -Querschnitt. Es sei noch erwähnt, daß den Aussagen dieses Hydridverschiebungssatzes bzw. der WQ-Kurven die Modellvorstellungen von KNORR (41) und anderen, die HUNDSCHEN (53) Entwicklungen über das Zweizentrenproblem und die Rechnungen von HEITLER und LONDON (55) entsprechen. Im besonderen konnten HEITLER und LONDON mit der neuen Quanten-

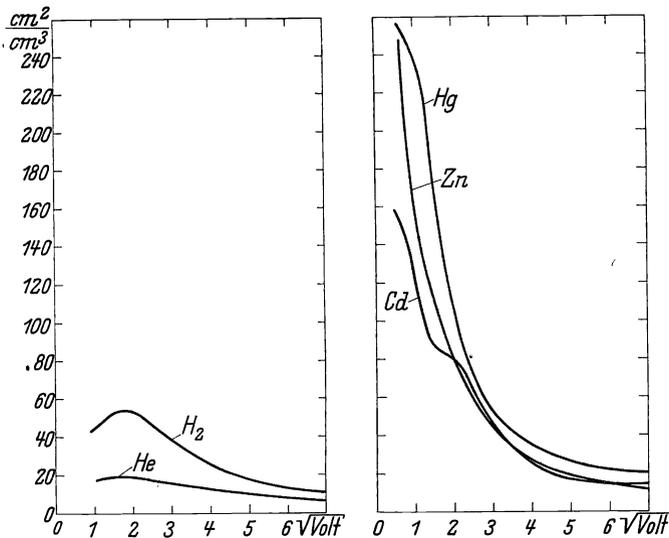


Abb. 26. Verschiedene WQ-Kurven bei Molekeln gleicher Außenelektronenzahl.

theorie nachweisen, daß die Elektronen der H_2 -Molekel sich in einem Zustand befinden, der bei Zusammenführung der Kerne adiabatisch in den He -Grundzustand übergeht.

Es ist ohne Zweifel, daß die Anzahl der äußeren Elektronen, d. h. derjenigen Elektronen, die außerhalb der abgeschlossenen Atomshalen stehen, auf das Außenfeld des Atoms oder der Molekel einen maßgeblichen Einfluß haben werden. Man könnte daher in Anlehnung an manches atomchemische Material (52, S. 470) geneigt sein, für die Feldgestaltung allein die Zahl der Außenelektronen verantwortlich zu machen, also auch den Charakter der WQ-Kurve durch diese Angabe zu beschreiben, wie es der Verfasser ursprünglich versuchte. Daß indessen diese Aussage noch nicht genügt, zeigt wohl am deutlichsten der Vergleich zwischen der Gruppe He, H_2 und der Gruppe Zn, Cd, Hg . Beide Gruppen

enthalten Molekeln mit zwei Außenelektronen, trotzdem sind die WQ-Kurven grundverschieden. Während die Kurven für *He* und *H₂* bei klassischer Deutung auf ein mit der Entfernung rasch abklingendes Kraftfeld hindeuten, lassen sie für *Zn*, *Cd* und *Hg* ein streuendes Feld vermuten. Es könnte das damit im Zusammenhang stehen, daß es sich bei *He* und *H₂* um eine Edelgas- bzw. eine homöopolare Molekel handelt, bei der die beiden Elektronen sich in der Nähe der Kerne aufhalten im Gegensatz zu den *Zn*-, *Cd*- und *Hg*-Atomen, deren zwei Außenelektronen sich weit außerhalb der letzten abgeschlossenen Schale befinden.

Hydridverschiebungssatz und Dipoleinfluß. Die erste bewußte Fragestellung atomchemischer Natur war der Untersuchung der Hydridreihe *CH₄-NH₃-OH₂-FH-Ne* zugrunde gelegt (25). Es handelte sich um die Frage: Ist der GRIMMSche Hydridverschiebungssatz (45), nach dem in den Durchmessern und einer Reihe physikalischer Eigenschaften ein Gang von *Ne* zu *CH₄* stattfindet, auch bei den WQ-Kurven erfüllt?

Diskutieren wir zunächst Tabelle 10, um den Hydridverschiebungssatz seinem Sinne nach zu verstehen. Das in der fünften Vertikalreihe des (angedeuteten) periodischen Systems stehende *N* unterscheidet sich von dem in der sechsten Reihe stehenden *O* durch die Kernmasse 2 und die Kernladung +1, zu deren Neutralisierung ein Elektron mit der Ladung -1 in der *L*-Schale eingefügt ist. Es ist möglich, sich aus dem *N*-Atom ein Atom entwickelt zu denken, das dem *O*-Atom relativ ähnlich ist. Dazu führt man durch irgendeinen äußeren Vorgang ein Elektron in die *L*-Schale ein und erhält so eine ähnliche äußere Elektronenkonfiguration wie beim *O*, jedoch bleibt die verschiedene Kernmasse und Kernladung. Entsprechend kann man umgekehrt durch Ionisierung vom *O*- zum *N*-Atom übergehen bzw. durch Abspaltung von zwei Elektronen zum *C*-Atom. Auf die einfachen Verhältnisse bei homologen Ionen hat zuerst KOSSEL (33) hingewiesen. Sie führten ihn und SOMMERFELD (34) zur Aufstellung des spektroskopischen Verschiebungssatzes, der z. B. für *Na*, *Mg⁺* und *Al⁺⁺* ähnlich geartete Spektren voraussagt. Für derartige Gebilde gleicher Elektronenzahl

Tab. 10. Isostere Atome und Hydridkomplexe.

4	5	6	7	8
<i>F⁺⁺⁺</i>	<i>Ne⁺⁺⁺⁺</i>			
<i>O⁺⁺</i>	<i>F⁺⁺</i>	<i>Ne⁺⁺</i>		
<i>N⁺</i>	<i>O⁺</i>	<i>F⁺</i>	<i>Ne⁺</i>	
<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
	<i>C⁻</i>	<i>N⁻</i> <i>C⁻⁻</i>	<i>O⁻</i> <i>N⁻⁻</i> <i>C⁻⁻⁻</i>	<i>F⁻</i> <i>O⁻⁻</i> <i>N⁻⁻⁻</i> <i>C⁻⁻⁻⁻</i>



4	5	6	7	8
<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
	<i>CH</i>	<i>NH</i> <i>CH₂</i>	<i>OH</i> <i>NH₂</i> <i>CH₃</i>	<i>FH</i> <i>OH₂</i> <i>NH₃</i> <i>CH₄</i>

Es ist möglich, sich aus dem *N*-Atom ein Atom entwickelt zu denken, das dem *O*-Atom relativ ähnlich ist. Dazu führt man durch irgendeinen äußeren Vorgang ein Elektron in die *L*-Schale ein und erhält so eine ähnliche äußere Elektronenkonfiguration wie beim *O*, jedoch bleibt die verschiedene Kernmasse und Kernladung. Entsprechend kann man umgekehrt durch Ionisierung vom *O*- zum *N*-Atom übergehen bzw. durch Abspaltung von zwei Elektronen zum *C*-Atom. Auf die einfachen Verhältnisse bei homologen Ionen hat zuerst KOSSEL (33) hingewiesen. Sie führten ihn und SOMMERFELD (34) zur Aufstellung des spektroskopischen Verschiebungssatzes, der z. B. für *Na*, *Mg⁺* und *Al⁺⁺* ähnlich geartete Spektren voraussagt. Für derartige Gebilde gleicher Elektronenzahl

— seien es Atome oder Molekeln — ist dann von LANGMUIR (35) die Bezeichnung isoster geprägt worden. Wir erhalten so unsere obere Teiltabelle isosterer Atome (untereinanderstehend), bei denen wir Ähnlichkeiten im Bau und damit auch in den Eigenschaften haben werden.

Tabelle II. Hydridverschiebungssatz
in GRIMMS Fassung.

H-Atome	Gruppe →					Radius ↓
	IV	V	VI	VII	0	
0	C	N	O	F	Ne	Na
1		CH	NH	OH	FH	
2			CH ₂	NH ₂	OH ₂	FH ₂ ?
3				CH ₃	NH ₃	OH ₃
4					CH ₄	NH ₄
	Valenz-zahl	-3	-2	-1	0	+1
		← Radius				

Während wir es bei diesem „Ionenverschiebungssatz“ mit geladenen Atomen zu tun haben, besteht auch die Möglichkeit, die gleiche Betrachtung mit ungeladenen Atomen durchzuführen. Dazu brauchen wir nur an Stelle eines einzelnen Elektrons ein neutrales Wasserstoffatom zuzuführen, das ein Elektron und ein Proton enthält. So kommen wir zu einem entsprechenden Satz, dem GRIMMSchen „Hydridverschiebungssatz“.

Durch diese Verschiebung sind, wie es die untere Teiltabelle von Tabelle 10 zeigt, in die Edelgasreihe die Gase HF, OH₂, NH₃, CH₄ gelangt, die daher auch als Pseudoedelgase bezeichnet werden und von denen man auch Ähnlichkeit des Aufbaues — alle haben acht Außenelektronen — und der Eigenschaften vermuten wird. Tatsächlich findet man auch einen Gang in den Eigenschaften. So wachsen nach Abb. 28 (rechts) die gaskinetischen Querschnitte, nach Abb. 27 die Molrefraktionen von Ne bis CH₄ regelmäßig an. Diese letzte, von FAJANS und JOOS (43) gegebene und diskutierte Darstellung ist insofern von besonderer Wichtigkeit, als sie vermuten läßt, daß die H-Kerne in die Elektronenhülle eingebaut und damit in ihrer Wirkung nach außen abgeschirmt werden.

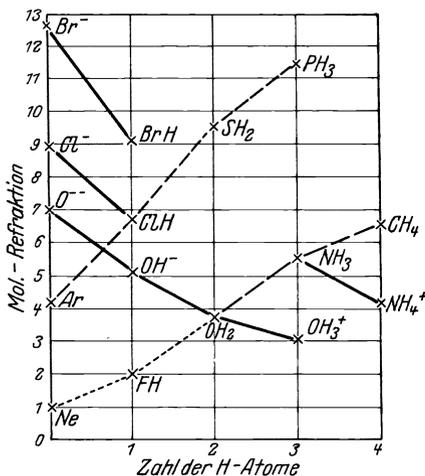


Abb. 27. Einfluß des H-Kern-Einbaus auf die Molrefraktion nach FAJANS u. JOOS.

Feststellung, ob sich ein Gang auch in den Kurven des WQ ausprägt. In Abb. 28 sind die Ergebnisse der Messungen an Ne, OH₂, NH₃ und CH₄ zusammengestellt, während FH bisher nicht untersucht wurde. Betrachten wir zunächst denjenigen Teil des Diagramms, der von

Das Problem der WQ-Untersuchung der Hydridreihe ist die

$3\sqrt{\text{Volt}}$ zu höheren Geschwindigkeiten führt, so werden wir Gleichartigkeit der Kurven und eine Ordnung ihrer Höhe nach feststellen, wie sie dem Hydridverschiebungssatz entspricht. Danach ist also der Hydridverschiebungssatz in diesem Gebiet erfüllt.

Interessanter ist aber noch die Nichterfüllung des Hydridverschiebungssatzes in dem Gebiet unter $3\sqrt{\text{Volt}}$. Hier tritt eine ganz andersartige Endgruppierung der Kurven ein, nämlich: Ne , CH_4 , NH_3 , OH_2 . Man wird versucht sein, diesen Befund mit der Feststellung in Parallele zu setzen, daß die Aussagen des Hydridverschiebungssatzes in Bezug auf den Gang der Molekelgröße nur mit Hilfe solcher physikalischer

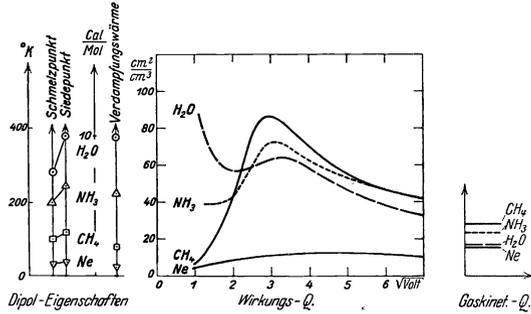


Abb. 28. WQ-Kurven der Hydridreihe.

versucht sein, diesen Befund mit der Feststellung in Parallele zu setzen, daß die Aussagen des Hydridverschiebungssatzes in Bezug auf den Gang der Molekelgröße nur mit Hilfe solcher physikalischer

	Dipol-Moment	Schmelzpunkt	Siedepunkt		Dipol-Moment	Schmelzpunkt	Siedepunkt		Dipol-Moment	Schmelzpunkt	Siedepunkt
CO	0,12	66	83	N ₂ O	0,25	171	185	H ₂ O	1,85	273	373
N ₂	0	63	78	CO ₂	0,06	117	195	NH ₃	1,5	196	240
	in 10 ⁻¹⁸ cgs	abs.	abs.		in 10 ⁻¹⁸ cgs	abs.	abs.	CH ₄	0	89	112
								Ne	0	24	27

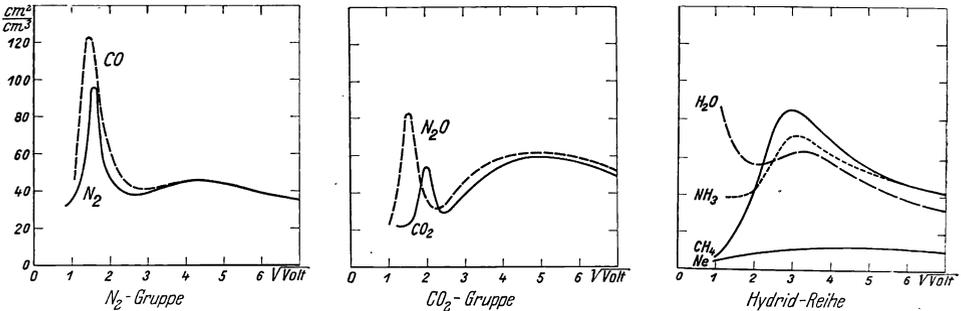


Abb. 29. Dipolmoment und WQ-Kurven.

Eigenschaften geprüft werden können, bei denen die Dipolmomente der Molekeln keine wesentliche Rolle spielen. Bei dipolabhängigen Eigenschaften wie Verdampfungswärme, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Molekularpolarisation usw., ist nach den bisher gebräuchlichen Methoden

der Gang der Molekelgröße meist durch den Einfluß der Dipolmomente verdeckt. Vergleicht man daraufhin die Endgruppierung der WQ-Kurven mit derartigen physikalischen Eigenschaften, so findet man, wie es aus Abb. 28 zu erkennen ist, eine durchaus gleichartige Gruppierung. Danach wird man auch bei den WQ-Kurven mit einigem Recht vermuten können, daß es der Einfluß der Dipolmomente ist, der diese Abweichungen bedingt.

Mit der Vermutung, daß das Dipolmoment auf die WQ-Kurven von Einfluß ist, stehen auch Beobachtungen an anderen Gasen in Einklang. So zeigt sich in der N_2 - und CO_2 -Gruppe — man vergleiche dazu Abb. 29¹ — daß dasjenige Gas bei kleinsten Geschwindigkeiten den größeren Querschnitt hat, welches das größere Dipolmoment besitzt. Die Eigenschaftsunterschiede zwischen N_2 und CO — und damit auch die Unterschiede in dem ersten WQ-Maximum — sind letzten Endes auf die unsymmetrische Ladungsverteilung (37), d. h. auf das Dipolmoment zurückzuführen.

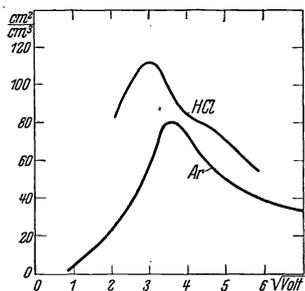


Abb. 30. WQ-Kurven von HCl und Ar .

Der GRIMMSche Hydridverschiebungssatz, der für die Elemente der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems ausgeführt und in Tabelle 10 bzw. 11 dargestellt war, bezieht sich ebenso auf die Elemente der dritten Horizontalreihe. Die Reihe der edelgasähnlichen Hydride wäre hier: SiH_4 — PH_3 — SH_2 — ClH — Ar . Ohne diese Zusammenhänge zu kennen, hat der Verfasser in seiner zeitlich ersten atom-

chemischen Untersuchung (17) bereits ein Teilproblem dieser Reihe zum Gegenstande gewählt, indem er sich die Frage stellte: Zeigt die Kurve des Chlorwasserstoffes dem allgemeinen Kurvencharakter nach Ähnlichkeiten mit der des entsprechenden Edelgases? Das in Abb. 30 dargestellte Ergebnis dieser Untersuchung spricht für eine Kurvenähnlichkeit zwischen Ar und HCl . Bei der Verwertung dieses Materials werden wir indessen sehr vorsichtig sein müssen, denn die Schwierigkeiten experimenteller Natur waren so erheblich, daß das Maximum wohl als vorhanden angesehen werden darf, nähere Einzelheiten über den Kurvenverlauf indessen nicht bekannt sind. Gerade im Gebiet kleinster Geschwindigkeiten wäre aber, wie wir jetzt wissen, die genaue Kenntnis des Kurvenverlaufs erwünscht. Denn in diesem Gebiet würde sich der nach WRIGHT starke Dipol des HCl ($\mu = 2,15 \cdot 10^{-18}$ el. st. E) wahrscheinlich bemerkbar machen. Interessant ist an der HCl -Kurve die große Höhe, die kaum stark gefälscht sein wird.

¹ Die Dipoldaten sind der DEBYESchen Zusammenstellung (59) entnommen.

Molekelverschiebungssatz und Bindungseinfluß. Kehren wir nochmals zur Tabelle isosterer Gebilde zurück, die in Tabelle 12 erweitert dargestellt ist, um ein zweites Problem kennen zu lernen, das sich ebenfalls als Fragestellung für eine WQ-Untersuchung eignet. Die

Tabelle 12. Isotere Atome und Molekeln.

	4	5	6	7	8
	F^{+++} O^{++} N^+	Ne^{+++} F^{++} O^+	Ne^{++} F^+	Ne^+	
	C	N	O	F	Ne
		C^-	N^- C^{--}	O^- N^{--} C^{---}	F^- O^{--} N^{---} C^{----}

mittlere Tabelle dieses Diagramms, die den GRIMMSchen Hydridverschiebungssatz darstellt, lieferte nur *ein* untersuchbares Problem. Allein die Molekeln der achten Vertikalreihe können selbständig existieren und sind als Gase der Untersuchung zugänglich, während z. B. die Komplexe der fünften Vertikalreihe mit nur fünf Außen-elektronen N und CH , die an sich ähnlich sein sollen, natürlich nicht untersuchbar sind. Schließt man dagegen immer zwei dieser Komplexe

	4	5	6	7	8
	C	N	O	F	Ne
		CH	NH CH ₂	OH NH ₂ CH ₃	FH OH ₂ NH ₃ CH ₄

	4	5	6	7	8
	—	N=N	O=O	F-F	—
		HC=CH	HN=NH H ₂ C=CH ₂	HO-OH H ₂ N-NH ₂ H ₃ C-CH ₃	

zusammen, so erhält man die zwei untersuchbaren Stoffe N_2 und C_2H_2 . Sind N und CH ähnlich aufgebaut, so wird man es auch von N_2 und C_2H_2 vermuten können, worauf zuerst HÜCKEL (37) hingewiesen hat.

Tabelle 13.

← Oktettrefraktion →

	5	6	7	
	=N 4,9	=O 3,4	-F 1,7	
	=CH 7,7		-OH 3,2	
		=CH ₂ 7,6	-NH ₂ 5,1	
			-CH ₃ 6,3	

Tabelle 14.

← Molrefraktion →

	5	6	7	
	N_2 4,4	O_2 4,1	F_2 2,9	
	$(CH)_2$ 8,5		$(OH)_2$ 5,8	
		$(CH_2)_2$ 10,8	$(NH_2)_2$ 8,9	
			$(CH_3)_2$ 11,2	

Man erhält so drei neue Untersuchungsreihen, die durch die Umrandungen rechts in Tabelle 12 hervorgehoben sind. In welchem Maße eine Ähnlichkeit in den Daten zusammengehöriger Molekeln besteht, bzw. wie stark sich ein „Gang“ ausprägt, zeigen Tabelle 13 der Oktettrefraktionen nach FAJANS und KNORR (42) und die Tabelle 14 der

Molrefraktionen, die von GRIMM (45) in diesem Zusammenhange diskutiert wurden.

Die Ergebnisse der Feldsondierung durch WQ-Untersuchungen für zwei dieser Reihen sind in Abb. 31 und Abb. 32 dargestellt (29). Die erste Reihe O_2 — $(CH_2)_2$ ist für die Untersuchung nicht sehr geeignet, da die Kurve des unbekanntes Mittelgliedes $(NH)_2$ fehlt. Doch wird man auch hier mindestens zugeben müssen, daß keine grundsätzlichen Verschiedenartigkeiten zwischen den Kurven bestehen, daß man sich vielmehr die $(CH_2)_2$ -Kurve durch geeignete, aber sinngemäße Vergrößerung der Ordinaten aus der O_2 -Kurve entstanden denken kann. Die wesentlich größeren Ordinaten der $(CH_2)_2$ -Kurve gegenüber der

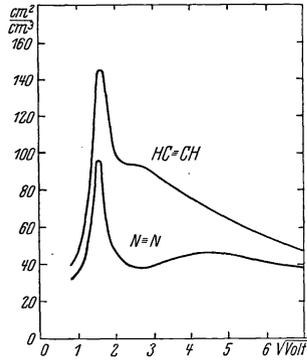
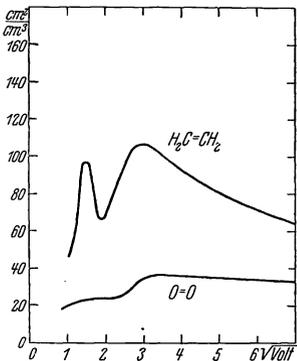
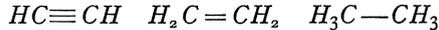


Abb. 31. WQ-Kurven von O_2 u. $(CH_2)_2$. Abb. 32. WQ-Kurven von N_2 u. $(CH)_2$.

O_2 -Kurve, d. h. die wesentlich größeren Querschnitte der $(CH_2)_2$ -Molekel stimmen mit der Abstufung in den gaskinetischen Querschnittswerten usw. überein.

Eine Ähnlichkeit der Kurven tritt deutlicher bei den Gasen N_2 und $(CH)_2$ auf, die in der fünften Vertikalreihe unmittelbar untereinander stehen und deren Verschiedenartigkeit daher nicht so groß sein wird wie die von O_2 und $(CH_2)_2$. Das scharfe Anfangsmaximum des N_2 zeigt sich noch ausgeprägter bei $(CH)_2$, dagegen scheint das zweite Maximum verwischer. Auch hier tritt also wieder bei Übergang zu kleineren Geschwindigkeiten eine wesentliche Vergrößerung des WQ von $(CH)_2$ gegenüber N_2 ein. Einerseits hieraus, andererseits aus der sonst angedeuteten Kurvenverwandtschaft glaubt der Verfasser mit Vorbehalt den Schluß ziehen zu dürfen, daß der Molekelverschiebungssatz bezüglich der Außenkraftfelder der sich entsprechenden Molekeln in gewissem Maße erfüllt ist. Die eingebauten H-Kerne scheinen nicht in prinzipieller Beziehung Änderungen zu bedingen, sondern nur ein stärkeres Streuen der Felder in den die eigentlichen Molekeln umgebenden Raumgebieten zu bewirken.

Man könnte auch daran denken, an dem Material der Kohlenwasserstoffe Bindungseinflüsse zu studieren, so z. B. unter Annahme vollständiger Einflußlosigkeit der eingebauten H -Kerne die Kurven von:



unter diesem Gesichtspunkte vergleichen. Jedoch ist weder diese Annahme noch ein derart formales Vorgehen überhaupt berechtigt, denn die den beiden Komplexen gemeinsamen Elektronenpaare, die die homöopolare Bindung bedingen, brauchen durchaus nicht für die WQ-Kurven von bestimmendem Einfluß zu sein. Wir werden uns zunächst ganz darauf beschränken müssen, Molekeln ähnlichen Aufbaus und damit gleichartiger Bindung zu betrachten.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe und Edelgascharakter. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe bilden eine Reihe mit ähnlichen, sich von Glied zu Glied langsam ändernden Eigenschaften. Dieser Gang in den Eigenschaften ist durch ihren Aufbau bedingt; man wird daher auch verwandte WQ-Kurven erwarten können. Wie weit diese Verwandtschaft allerdings geht, läßt sich nicht voraussehen. In Abb. 33 (30) sind die Kurven der bisher untersuchten drei ersten Glieder der Reihe aufgetragen. Danach sind die WQ-Kurven von Methan, Äthan und Propan in sehr ausgeprägter Weise einander ähnlich. Alle drei Kurven haben ein sehr breites, aber auch nur *ein* WQ-Maximum, das außerdem bei praktisch gleicher Geschwindigkeit der Sondenelektronen auftritt. Nach größeren und nach kleineren Geschwindigkeiten sinkt der WQ bis zu den Untersuchungsgrenzen in entsprechender Weise. Dabei ist auffällig, daß sich im Gegensatz zu den Absoluthöhen der Kurven ihr Abstand nur in sehr geringem Maße mit der Geschwindigkeit ändert. Diese Feststellung brachte den Verfasser auf die Vermutung, daß man ein ähnliches Kurvenbild erhalten müsse, wenn man über die Molekeln der höheren Kohlenwasserstoffe folgende Annahmen macht: Die Molekeln von C_2H_6 und C_3H_8 sind Stäbchen, deren Querschnitt gleich dem Querschnitt der kugelförmigen CH_4 -Molekel und deren Länge gegenüber der CH_4 -Molekel um soviel größer ist, als der Abstand der zwei- bzw. drei C -Kerne beträgt. Die durch diese Annahmen mögliche Errechnung des C -Kernabstandes gibt insofern eine Prüfung des zwar sehr rohen, jedoch im Grundgedanken mit der Kenntnis der organischen Ketten übereinstimmenden Ansatzes, als der Abstand der C -Kerne als Konstante des Molekelbaues unab-

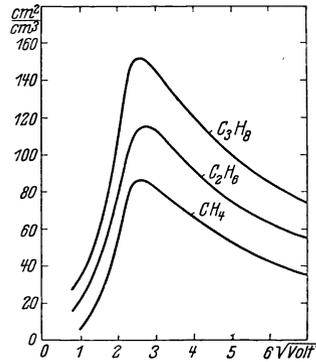


Abb. 33. WQ-Kurven der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

hängig von der Geschwindigkeit der Sondenelektronen herauskommen muß. Wie weit die mit einer Abstandskonstanten von $2,3 \text{ \AA E}$ errechneten Kurven von C_2H_6 und C_3H_8 mit den gemessenen übereinstimmen, und was sich für die Kurve von C_4H_{10} vermuten läßt, zeigt Abb. 34, während Tabelle 15 den Vergleich mit den C-Abstandswerten nach anderen Methoden ermöglicht¹.

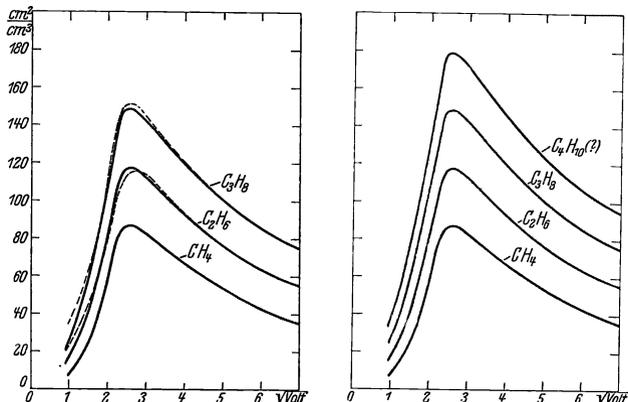


Abb. 34. Rechnerische Ableitung der WQ-Kurven von Kohlenwasserstoff-Ketten aus der experimentellen CH_4 -Kurve.

Die Kurven der Paraffinreihe erlauben noch in anderer Hinsicht Feststellungen. Sie sind — man vergleiche dazu die Abb. 19 und 33 — den Kurven der Edelgase ähnlich und deuten damit darauf hin, daß diese vollständig „abgesättigten“ Molekeln edelgasverwandte Außenfelder besitzen. Diese Feldähnlichkeit ist beim C_3H_8 nur gering, sie wächst beim Übergang zu CH_4 , wo sie geradezu überraschend ausgeprägt ist.

Tabelle 15. C-Kern-Abstand in Å E bei organischen Ketten.

Methode	C - C	Bemerkungen
Röntgenanalyse von Säuren .	2,0	} Annahme von Stäbchengestalt mit Querschnitt der Methanmolekel und vollständig gestreckter Gestalt.
Röntgenanalyse von Estern .	1,2	
Dünne Schichten.	1,5	
Innere Reibung	1,7	
WQ-Kurven	2,3	

Es liegt danach nahe, bei CH_4 einen ins Einzelne gehenden Vergleich durchzuführen (25). Zu diesem Zweck ist in Abb. 35 die CH_4 -Kurve mit

¹ Anmerkung bei der Korrektur. Die inzwischen gemessene WQ-Kurve von C_4H_{10} zeigt abgesehen von unwesentlichen Abweichungen den vermuteten Verlauf.

den Edelgaskurven zusammengezeichnet. Wir finden eine fast vollständige Übereinstimmung mit derjenigen des *Kr*. Dabei ist besonders die Übereinstimmung bei kleinen Geschwindigkeiten bemerkenswert, denn ein derartiger Abstieg zu kleinsten Geschwindigkeiten ist außer bei den

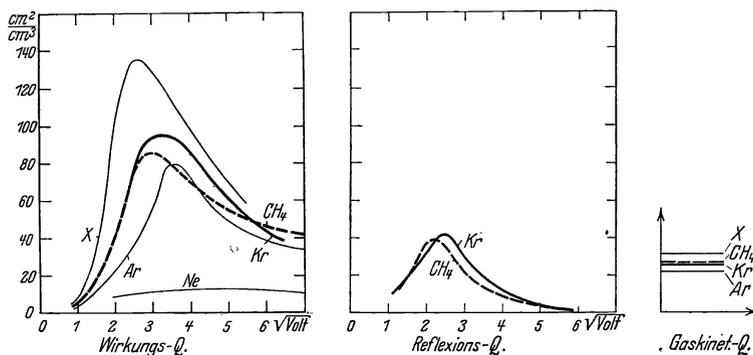


Abb. 35. WQ-Kurven des Methan und der Edelgase.

Edelgasen und Methan bisher nicht beobachtet. Die weitgehende Kurvenähnlichkeit ist, wie es Tabelle 16 erkennen läßt, in Übereinstimmung mit sonstigen physikalischen Eigenschaften, worauf schon LANGMUIR (35) und RANKINE (36) hingewiesen haben. Wir werden daraus in Überein-

Tabelle 16.

Ähnliche Größe von *CH₄* und *Kr* nach verschiedenen Methoden

Durchmesser in ÅE	↔							
	<i>CH₄</i>	<i>NH₃</i>	<i>OH₂</i>	<i>FH</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>X</i>
Max. WQ-Durchmesser aus dem WQ-Maximum	5,6	5,2	4,8	—	2,2	4,8	5,9	7,0
Mittlere Stoßdurchmesser nach RANKINE u. SMITH (40)	3,1	2,9	—	—	2,3	2,9	3,1	3,4
Gaskinetischer Durchmesser nach LANDOLT-BÖRNSTEIN	—	—	2,6	—	2,3	2,8	3,2	3,5
Durchmesser nach GRIMM bzw. FAJANS u. HERZFELD	2,0	1,9	1,7	—	1,3	1,7	1,9	2,2
Molekularrefraktion	6,55	5,61	3,76	(1,9)	1,00	4,20	6,37	—
v. d. WAALS Volumen-Korrektur in 10 ⁻⁶	1910	1655	1362	—	763	3147	1776	—

stimmung mit neueren Modellvorstellungen schließen können, daß die *CH₄*-Molekel nach außen gleichsam durch eine Elektronenedelgasschale abgeschlossen ist, daß die *H*-Kerne also in ihrer Wirkung nach außen abgeschirmt sind so wie sich das KNORR (41) zuerst vorgestellt hat. Besonders interessant ist dabei die Feststellung, daß die *CH₄*-Molekel in ihrer Größe gerade dem *Kr*-Atom mit dem stark besetzten Atominnern nicht etwa dem von *Ne*- oder *Ar*-Atom besonders ähnelt. Diese Tatsache, hätte

man zunächst kaum erwartet, denn man wird geneigt sein, die CH_4 -Molekel als ein gleichsam „aufgeblasenes“ Ne -Atom aufzufassen. Auch jetzt weiß man diese Erscheinung im einzelnen nicht zu deuten.

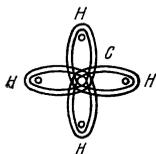


Abb. 36.
KNORRS CH_4 -Modell.

Man kann unter der Annahme, daß die 4 H -Elektronen mit den 4 C -Elektronen eine die CH_4 -Molekel nach außen abzuschließende Achterschale im KOSSELSchen Sinne bilden, nur ganz formal sagen: Bezüglich Größe und Feldwirkung der Molekel sind die vier eingebauten H -Kerne bei Methan gleichwertig der L -Schale mit 8 plus der M -Schale mit 18 Elektronen des Krypton.

Weitere Probleme.

Bei strenger Auffassung des Zieles der „Ergebnisse“, den augenblicklichen Stand eines Wissensgebietes zu schildern, wäre der Bericht hier abzuschließen. Doch scheint es mir, daß gerade auf diesem Gebiet, das soeben erst erschlossen ist und dessen eigentliche Resultate daher noch spärlich und wenig gefestigt sind, auch ein Ausblick auf die nun erkannten Möglichkeiten mit zur Darstellung des „augenblicklichen“ Standes gehört.

Wenn ich dieser Anschauung durch Anfügung dieses Abschnittes über Probleme Rechnung trage, so will ich mich doch auf eine Auswahl solcher *atomchemischer* Probleme beschränken, die charakteristisch und unmittelbar angreifbar sind.

a) Molekeln mit ähnlichem Bau an der Außenhülle haben ähnliche Felder und geben daher auch ähnliche WQ-Kurven. Dieser Satz, der die Grundlage aller unserer Schlüsse bildet, ist bisher nur an Molekeln der N_2 - und CO_2 -Gruppe, die eine besondere Stellung unter allen Verbindungen einnehmen, und an einatomigen Stoffen Ne , Ar , Kr , X und Zn , Cd , Hg studiert worden. Hier ließe sich leicht weiteres Material beibringen, um einerseits die grundlegenden Feststellungen zu prüfen und zu ergänzen, andererseits die feineren Unterschiede der Kurven besser deuten zu können. Untersuchbar ist die Frage an Stoffen, die zur gleichen Vertikalreihe im periodischen System gehören, und zwar in dreifacher Weise

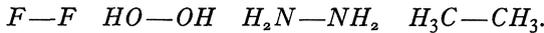
- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| an atomaren Elementen: | Li, Na, K, Rb, Cs |
| an zweiatomigen Elementargasen: | F_2, Cl_2, Br_2, J_2 |
| an Verbindungen: | HF, HCl, HBr, HJ |

b) Besonders interessant ist die Frage: Tritt der charakteristische WQ-Abfall zu kleinsten Geschwindigkeiten (RAMSAUER-Effekt) bei allen zentralsymmetrischen Molekeln auf, wie es die Theorie erwarten läßt? Zu diesen Fragenkomplex gehört auch die Untersuchung von CH_4 , SiH_4 und der Reihe: CF_4 , CCl_4 , CBr_4 , CJ_4 .

c) Der Hydridverschiebungssatz, der die Feldähnlichkeit von solchen Radikalen aussagt, die bis vier Stellen vor dem zugehörigen Edelgas stehen, ist bereits mehrfach Untersuchungsproblem gewesen. Von einer ausführlichen Bearbeitung dieses Gebietes, das von dem einfachen Hydridverschiebungssatz ausgehend zu der neuen GRIMMSchen Systematik der chemischen Verbindungen (58, 60) führt, sind wir indessen noch weit entfernt. Dabei sind aber gerade hier durch systematische Untersuchungen Aufschlüsse zu erwarten, die für die neuzeitliche Chemie von Wert sein können. — Parallel zu der bereits untersuchten einfachen Hydridreihe CH_4-Ne wäre untersuchbar:



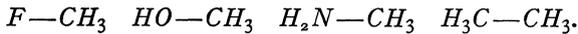
Die Untersuchungen komplizierter Stoffe — wie z. B. der Reihe N_2 , C_2H_2 — ließe sich ergänzen durch:



d) Auch der Dipoleinfluß, der sich bereits bei der einfachen Hydridreihe zeigte, wäre im Zusammenhang mit dem Hydridverschiebungssatz besonders durch Untersuchung derjenigen Molekeln verfolgbar, die aus zwei entsprechenden Komplexen des Hydridverschiebungssatzes gebildet sind, also z. B. die von HÜCHEL diskutierte Reihe:



wobei gerade bei diesem Beispiel nach den Daten der Molrefraktion relativ einfache Zusammenhänge mit dem H -Kerneinbau zu bestehen scheinen. — Eine andere kompliziertere Reihe, die ebenfalls in GRIMMS neuer Systematik enthalten ist, wäre z. B.:



e) Eine „Verschiebungsregel“ für komplizierte, nichtpolare Atomkomplexe, die in Tabelle 17 wiedergegeben ist, wurde von GRIMM (52, S. 524) nach vorliegendem Material zusammengestellt. Sie wäre ebenfalls der Untersuchung zugänglich.

f) Unter b stellten wir die Frage auf: Hat CCl_4 dieselbe typische Edelgaskurve wie CH_4 ? Hier bietet sich die Möglichkeit, die Auswechslung der vier Außenkerne im Tetraedermodell über die Zwischenglieder zu verfolgen:

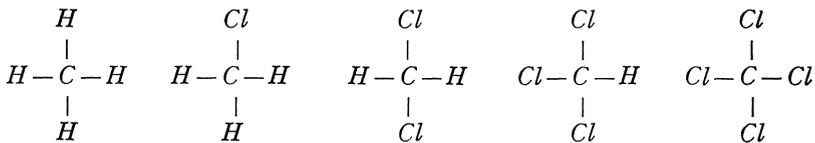


Tabelle 17.
Verschiebungsregel
nach GRIMM.

Gruppe				
IV	V	VI	VII	0
C	N	O	Cl	Ar
	CCL	NCL	OCL	CLCL
		CO	NO	OO
			CN	NN
				[C]
4	3	2	1	0
Valenzzahl				

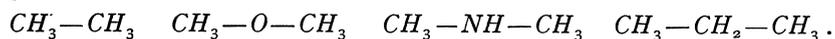
g) Eine interessante Anwendungsmöglichkeit der Methode scheint in der Untersuchung von Isomeren zu liegen. Ein einfaches Beispiel wäre die Strukturisomerie von BUTAN, der als Normal- und Isobutan der Untersuchung leicht zugänglich ist.

h) Die begonnene Untersuchung der Paraffinreihe ließe sich leicht vervollständigen und auf andere Reihen, z. B. die ungesättigten Kohlenwasserstoffe ausdehnen.

i) Analog zur Reihe der Paraffine wären auch die von ANGELI (32) betrachteten organischen Verbindungen zu untersuchen:



j) Die Kombination von i) mit dem Hydridverschiebungssatz ergibt z. B.:



Weitere Probleme dieser Art ergeben sich auch aus den Arbeiten von MÜLLER (44).

k) Molekeln mit Ringbindung sind bisher in keinem Falle untersucht worden. Es ist indessen durchaus möglich, daß bei derartigen Stoffen, z. B. beim Benzol besondere Verhältnisse gefunden werden.

l) Auch für feinere Sondierungen der Molekelfelder könnten die WQ-Messungen bei weiterer Vervollständigung der Methode brauchbar werden. So dürfte es z. B. hoffnungsvoll sein, die bekannten Oszillationen der höheren Kohlenwasserstoffe auch in den molekularen Feldern zu suchen.

Mit dieser skizzenhaften Darstellung einiger Probleme will ich den Bericht abschließen. Wir haben gesehen, wie die Hoffnung, durch freifliegende Elektronen den Bau der Molekeln zu sondieren, sich zu erfüllen anfängt. Die Wahl empfindlicherer Sonden, d. h. langsamer Elektronen und die Verbesserung der Meßmethode waren die Vorbedingungen dazu. Daß die gesuchten Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Molekelbau bestehen, ist jetzt bewiesen. Es sind auch schon einige für die Atomchemie nützliche Beiträge erzielt, obwohl von einer theoretischen Ausdeutung oder gar Auswertung der Kurven noch keine Rede ist. Aber schon jetzt glaube ich sagen zu können, daß die Sondierung der Molekeln durch Elektronen eine Methode darstellt, die den anderen Methoden des Atomchemikers zur Feldsondierung mindestens ebenbürtig ist. Ihre Anwendbarkeit auf die von zwischenmolekularen Kräften freien Gasmolekeln macht sie zu Atomfeldsondierungen besonders geeignet.

Literaturverzeichnis.

Die Literatur ist zeitlich geordnet
(jedoch nicht innerhalb der einzelnen Jahrgänge).

I. Elektronenphysik.

1. LENARD, P.: Ann. Physik **56**, 255 (1895).
2. — Ebenda **12**, 714 (1903).
3. BECKER, A.: Ebenda **17**, 381 (1905).
4. SILBERMANN, L.: Diss. Heidelberg (1910).
5. LENARD, P.: Quantitatives über Kathodenstrahlen usw. (1916/1925).
6. MAYER, H. F.: Ann. Physik **64**, 451 (1921).
7. RAMSAUER, C.: Ebenda **64**, 513 (1921).
8. — Ebenda **66**, 546 (1921).
9. BECKER, A.: Ebenda **67**, 428 (1922).
10. RAMSAUER, C.: Ebenda **72**, 345 (1923).
11. BRODE, R. B.: Physic. Rev. **25**, 636 (1925).
12. RUSCH, M.: Physik. Z. **26**, 748 (1925).
13. BRODE, R. B.: Proc. roy. Soc. Lond. **109**, 937 (1925).
14. MAXWELL, L. R.: Proc. nat. Acad. An. **12**, 509 (1926).
15. BRÜCHE, E.: Ann. Physik **81**, 537 (1926).
16. BEUTHE, H.: Diss. Greifswald (1926); Ann. Physik **84**, 949 (1928)
17. BRÜCHE, E.: Ann. Physik **82**, 25 (1927).
18. — Ebenda **82**, 912 (1927).
19. — Ebenda **83**, 1065 (1927).
20. — Ebenda **84**, 274 (1927).
21. RAMSAUER, C.: Physik. Z. **29**, 823 (1928).
22. BRÜCHE, E.: Z. f. Physik **47**, 114 (1928).
23. KOLLATH, R.: Ann. Physik **87**, 259 (1928).
24. JONES, T. J.: Physic. Rev. **32**, 459 (1928).
25. BRÜCHE, E.: Ann. Physik **1**, 93 (1929).
26. HOLTSMARK: Z. f. Physik **55**, 437 (1929).
27. RAMSAUER, C. und KOLLATH, R.: Naturw. **17**, 671 (1929).
28. BRODE, R. B.: Proc. roy. Soc. A. **125**, 134 (1929).
29. BRÜCHE, E.: Ann. Physik **2**, 909 (1929).
30. — Physik. Z. (noch nicht erschienen).

II. Atomchemie und verwandte Gebiete.

31. WEIGERT, F.: ABEGGS Handb. der anorgan. Chemie III. **2**, 138 (1909).
32. ANGELI, A.: Atti Accad. naz. Lincei **19**, II., 29, 94, 625, 896 (1910).
33. KOSSEL, W.: Ann. d. Phys. **49**, 362, (1916).
34. KOSSEL, W. und SOMMERFELD, A.: Verb. Dtsch. Phys. Ges. **21**, 240. (1919).
35. LANGMUIR, J.: J. amer. chem. Soc. **41**, 866 (1919).
36. RANKINE, N. O.: Nature (London) **108**, 590 (1921).
37. HÜCKEL, W.: Z. Elektrochem. **27**, 305 (1921).
38. GRIMM, H. G.: Z. physik. Chem. **98**, 390 (1921).
39. DEBYE, P.: Physik. Z. **22**, 302 (1921).
40. RANKINE, A. O. u. SMITH, C. J.: Philosophic. Mag. **42**, 601, 615 (1921).
41. KNORR, C. A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **129**, 109 (1923).
42. FAJANS, K. und KNORR, C. A.: Chem.-Ztg **48**, 403 (1924).
43. FAJANS, K. und JOOS, G.: Z. Physik **23**, 1 (1924).
44. MÜLLER, E.: Z. f. Elektrochem. **30**, 493. (1924). **31**, 143. (1925).
45. GRIMM, H. G.: Z. Elektrochem. **31**, 474 (1925).
46. GOLDSCHMIDT, V. M., ULRICH, F., BARTH, TH. und LUNDE, G.: Norske Vidensk. Akad. Oslo Skr. I. M.—N. Nr. 5 u. 7. (1925).

47. GRIMM, H. G.: Z. physik. Chem. **122**, 177 (1926).
48. HERZFELD, K. F. und GRIMM, H. G.: Handb. d. Physik **22**, 386 (1926).
49. GRIMM, H. G. und WOLFF, H.: Z. physik. Chem. **119**, 254 (1926).
50. BIRGE, R. T. u. SPONER, H.: Phys. Rev. **28**, 259 (1926).
51. NIVEN, C. D.: Phil. Mag. **3**, S. 1314 (1927).
52. GRIMM, H. G.: Handbuch der Physik **24**, 466 (1927).
53. HUND, F.: Z. f. Physik **40**, 760 (1927).
54. UNSÖLD, A.: Naturw. **15**, 687 (1927).
55. HEITLER, W. und LONDON, F.: Z. Physik **44**, 455 (1927).
56. PAULING: Journ. Amer.-Chem. Soc. **49**, 765. (1927); Z. f. Kristallographie **67**, 377 (1928).
57. RABINOWITSCH, E.: ABEGGS Handbuch d. anorg. Chemie IV, **3**, 1 (1928).
58. GRIMM, H. G. und WOLFF, H.: SOMMERFELD-Festschrift (1928).
59. DEBYE, P.: Polare Molekeln (1929).
60. GRIMM, H. G.: Naturw. **17**, 535, 557 (1929).

Der aktive Stickstoff.

Von H. O. KNESER, Marburg.

Mit 12 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Definition, Historisches	229
II. Entstehung	230
III. Chemische Eigenschaften	232
1. Reaktionen mit anderen Substanzen	232
2. Katalytische Erscheinungen	233
3. Bildung von Oberflächenschichten	234
IV. Nachweis von Atomen und Messung der Konzentration	235
V. Nichtleuchtende Modifikation	236
VI. Einfluß von elektrischem Feld, Druck und Temperatur	237
VII. Volum- und Wandentaktivierung; Einfluß der Wandbeschaffenheit	239
VIII. Das Abklingen des Nachleuchtens	240
1. Abklingungsfunktion	240
2. Abklingungsmessungen	241
3. Dreierstoßversuch	243
IX. Das Spektrum des Nachleuchtens	244
X. Die Energie des aktiven Stickstoffs	248
1. Bildungsenergie	248
2. Entaktivierungsenergie, gemessen durch thermische Effekte	248
3. durch Dissoziationsprozesse	249
4. durch Ionisation	249
5. durch Anregung von Spektrallinien	249
6. durch Anregung von Bandenspektren	250
7. Energie der nichtleuchtenden Modifikation	251
XI. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	251
XII. Hypothesen über die Natur des aktiven Stickstoffs	252
1. Tristickstoff	252
2. Metastabile Moleküle	252
3. Atomarer Stickstoff; Dreierstoßhypothese	253
4. Kombinierte Auffassung	254
Literaturverzeichnis	255

I. Definition; Historisches.

Wird gasförmiger Stickstoff einer elektrischen Entladung ausgesetzt, so erhält er unter geeigneten Umständen die Fähigkeit nachzuleuchten, d. h. auch dann noch zu leuchten, wenn er der direkten Einwirkung der Entladung entzogen ist. Die Erscheinung wird entweder im strömenden Gas beobachtet, wobei sich die durchströmten Rohrleitungen oft meter-

weit mit dem leuchtenden Gas füllen, oder im ruhenden Gas nach Unterbrechen der Entladung, wobei unter Umständen viertelstundenlang das Nachleuchten zu beobachten ist.

Wir bezeichnen den Zustand, in welchem der Stickstoff unter anderen Eigenschaften auch die des Nachleuchtens hat, als aktiv, bemerken aber zugleich, daß sich das Nachleuchten in gewissen Fällen, von denen später die Rede sein wird, als unzureichendes Kriterium für das Vorhandensein aktiven Stickstoffs erwiesen hat.

Von dem Nachleuchten anderer Gase, insbesondere von dem der Stickstoff-Sauerstoffgemische, unterscheidet sich dasjenige des Stickstoffs durch seine charakteristische gelbe Färbung von genau bekannter spektraler Zusammensetzung. Nur von den Erscheinungen, die dem Stickstoff allein zuzuschreiben sind, soll der nachstehende Bericht handeln.

Sie wurden um das Jahr 1900 erstmalig von E. WARBURG und von P. LEWIS zum Gegenstand systematischer Untersuchungen gemacht. Später (1911 bis 1918) veröffentlichte R. J. STRUTT (Lord RAYLEIGH) eine Reihe von Abhandlungen, in denen das wichtigste Material für unsere Kenntnis des aktiven Stickstoffs niedergelegt ist. In ein neues Stadium ist seine Erforschung getreten, seit man die FRANCKschen Ideen über die Energieübertragung durch Stöße zweiter Art in weitem Umfang anzuwenden gelernt hat.

Über die eigentliche Natur des aktiven Stickstoffs ist heute noch nicht das letzte Wort gesprochen; es scheint sogar kaum angängig, den aktiven Zustand des Stickstoffs schärfer zu definieren, als es oben versucht wurde. Ein Bericht über diesen Gegenstand muß sich daher beschränken auf kritische Wiedergabe des Tatsachenmaterials und der Versuche, es unter einheitlicher Hypothese zusammenzufassen.

II. Entstehung.

Aktiver Stickstoff wird durch kondensierte Entladung in Stickstoff¹ meist bei geringen Drucken gewonnen. Die übliche Schaltung von Induktorium, Leidener Flaschen und Funkenstrecke zeigt Abb. 1a; für andere Zwecke — z. B. zur Demonstration (86) — wird die Methode des elektrodlosen Ringstromes bevorzugt (Abb. 1b); Gefäße von 10 bis 20 cm Durchmesser eignen sich hierbei erfahrungsgemäß am besten.

Bei etwa 2 mm Hg-Druck wird gewöhnlich größte Ausbeute an aktivem Stickstoff erzielt; doch hängt dies weitgehend von Art und Stärke der Entladung ab. Dementsprechend variieren auch die Angaben über das Spektrum der Nachleuchten erzeugenden Entladung; nur scheint

¹ Zur Reindarstellung des Stickstoffs wird im allgemeinen das von KAUTSKY und THIELE (Z. anorg. Chem. 152, 342, 1925) oder das von TIEDE (Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1742, 1916) angegebene Verfahren benutzt.

das Auftreten der zweiten und vierten positiven Bandengruppe des Stickstoffmoleküls (67) und einiger roter und ultraroter Bogenlinien des Atoms (14) eine notwendige Vorbedingung zu sein. Eine Entladung, in der nur das Atomspektrum emittiert wird, liefert nach FOWLER und STRUTT (67) kein Nachleuchten, jedoch ist dies möglicherweise auf Nebeneffekte zurückzuführen (37).

Der Ort der Entstehung in der Glimmentladung ist nach STRUTT (66) in der Nähe der Kathode zu suchen.

Er maß photometrisch die Intensität (J) des Nachleuchtens in Abhängigkeit von dem Ort, an welchem das nachleuchtende Gas aus der (mit Gleichstrom betriebenen) Entladung abgesogen wurde. Das Resultat zeigt Abb. 2. Auf ähnliche Weise konstatierte er, daß J von der elektrischen Feldstärke nicht merklich abhängt, mit wachsender Stromdichte aber zunimmt. Die STRUTTSchen Versuche sind insofern nicht ganz eindeutig, als in der positiven Säule nicht nur Aktivierung, sondern auch Entaktivierung stattfindet; er wies das nach, indem er das nachleuchtende Gas durch eine zweite, weit schwächere Entladung strömen ließ, wobei das Nachleuchten aufhörte. WREDE (85) konnte bei Überlagerung einer schwachen Entladung über die eigentliche erzeugende zeigen, daß die Konzentration

an Atomen sich hierbei ganz wesentlich verringert (vgl. Abschnitt IV).

Zur Untersuchung seiner Eigenschaften muß das Gas der direkten Einwirkung der Entladung entzogen werden. Dies geschieht entweder, indem man den Stickstoff kontinuierlich durch das Entladungsrohr strömen läßt, das er (etwa bei A in Abb. 1a) aktiviert verläßt, oder indem

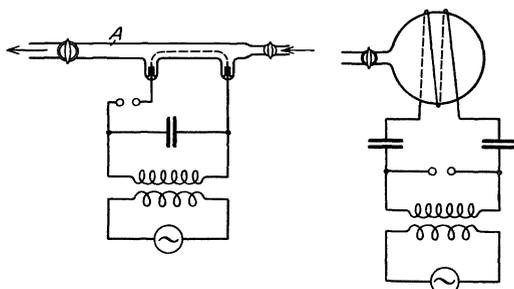


Abb. 1 a u. 1 b. Die gebräuchlichen Anordnungen zur Erzeugung aktiven Stickstoffs.

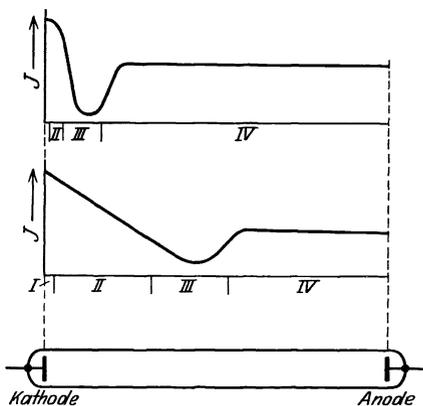


Abb. 2. Intensität des Nachleuchtens (J) in Abhängigkeit vom Entstehungsort in der Entladung bei 4,5 bzw. 1,4 mm Hg Druck nach STRUTT (66). I CROOKESScher Dunkelraum, II negatives Glimmlicht, III FARADAYScher Dunkelraum, IV positive Säule.

man bei ruhendem Gase nur nach Abschalten der Entladung arbeitet; für optische Untersuchungen wird in diesem Falle häufig ein rotierender Sektor verwendet, der den Strahlengang erst freigibt, nachdem der Stromkreis unterbrochen ist.

III. Chemische Eigenschaften.

1. **Reaktionen mit anderen Substanzen.** Aktiver Stickstoff ist im Gegensatz zu gewöhnlichem höchst reaktionsfähig, welche Eigenschaft zu seiner Benennung Anlaß gegeben hat. Die Kenntnis der Reaktionsprodukte ist weniger entwickelt, als etwa beim aktiven Wasserstoff.

Mit den Metallen *Na, K, Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Al, Tl, Sn, Pb* und *Fe* bildet der aktive Stickstoff Nitride, die zum Teil chemisch, zum Teil spektroskopisch nachgewiesen werden können (64, 17, 18, 72, 78). Die Reaktionen finden nur mit verdampften Metallen statt, mit Ausnahme des *Ca* und *Hg*, die auch in festem bzw. flüssigem Zustand Nitride bilden (65, 52).

Nitridbildung erfolgt auch mit *B, As* und *S* (64) (in diesem Falle entsteht S_4N_4), während am *P* sich nur Umwandlung der weißen Modifikation in die rote vollzieht (60), und auch mit den Halogenen (81) kein Reaktionsprodukt zu erzielen ist.

Oxydbildung in Anwesenheit von Sauerstoff oder Ozon läßt sich nur spektroskopisch nachweisen am Auftreten der sogenannten β - und γ -Banden (vgl. S. 245), die dem *NO* angehören¹. Mit Wasserstoff wird kein Ammoniak gebildet (61, 69, 80)².

H_2O , CO_2 und CO werden nicht angegriffen; NH_3 wird heftig zersetzt (60, 80).

HJ und *HBr* zerfallen ebenfalls, *HCl* dagegen nicht (61, 80), umgekehrt wird in Gemischen von Halogenen mit Wasserstoff unter der Einwirkung von aktivem Stickstoff *HCl* gebildet, aber weder *HJ* noch *HBr* (61, 80).

Stickoxyde rufen anscheinend immer eine charakteristische grüne Lumineszenz mit kontinuierlichem Spektrum hervor; im Falle des *NO* ist das Reaktionsprodukt N_2O_3 (37, 61).

Die Reaktion mit CS_2 liefert sowohl ein blaues Sulfid, $(NS)_x$, wie auch CS . Mit S_2Cl_2 und H_2S wird — ebenso wie mit *S* — N_4S_4 erzeugt (60, 64).

$SnCl_2$ und $TiCl_4$ ergeben ebenfalls feste Metallnitride, die nicht näher untersucht sind (64).

¹ Über die Bildung von Stickoxyden mit aktiviertem Sauerstoff siehe A. KÖNIG (28); im Lichtbogen siehe F. FISCHER und E. HENE: Chem. Ber. 46, 603. 1913.

² Die Bildung von NH_3 geht anscheinend nur in Anwesenheit freier Wasserstoffatome vor sich. Siehe CARESS und RIDEAL: Proc. roy. Soc. Lond. A 115, 684. 1927.

Eine Reihe organischer Substanzen liefert mit aktivem Stickstoff Cyanwasserstoff; es sind dies: Azetylen, Benzol, Penthan, Hepthan, Methylbromid, Äthylchlorid und -jodid, Chloroform, Bromoform, Äthylen- und Äthylidendichlorid und Äthyläther (64, 65). Mit Methan wird hingegen kein $H\text{CN}$ gebildet (80)¹. Für Azetylen nimmt STRUTT (65) den Reaktionsverlauf:



an, und einen entsprechenden für Benzol, jedoch liegen auch Anzeichen für die Bildung von Cyanbenzol (C_6H_5CN) vor.

Glyzerin reagiert nicht mit aktivem Stickstoff; Indigo, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wird entfärbt (65).

Die Lumineszenz, von der die meisten der genannten Reaktionen begleitet sind, wurde verschiedentlich und in weitem Umfange untersucht und beschrieben (17, 18, 60, 68). Soweit dabei Spektren emittiert werden, deren Struktur bekannt ist, werden sie im Abschnitt X, 5 und 6 behandelt werden.

Eine große Anzahl fester Körper, meist komplizierter chemischer Zusammensetzung, wird ferner durch aktiven Stickstoff zur Lumineszenz angeregt, ohne mit ihm merklich zu reagieren². Da dieser Vorgang aber mehr Interesse hat im Hinblick auf die erregten Substanzen als auf den aktiven Stickstoff, so seien hier nur einer zusammenfassenden Note von TIEDE und SCHLEEDE (73) zwei Bemerkungen entnommen:

1. Die am stärksten lumineszierenden Substanzen enthalten fast ausnahmslos im Gitterverband Stickstoff oder Elemente von kleinerer Ordnungszahl.

2. Die sonst als besonders stark lumineszenzfähig bekannten Substanzen, wie die Sulfide und Oxyde der zweiten Gruppe des periodischen Systems, werden relativ wenig oder gar nicht angeregt.

2. Katalytische Erscheinungen. Gewisse Substanzen vernichten das Nachleuchten, ohne daß irgendein Anzeichen für das Stattfinden einer chemischen Reaktion zwischen ihnen und dem Stickstoff zu bemerken wäre; ihre Wirkung möge als katalytisch bezeichnet werden.

Typisch in dieser Hinsicht sind die Metalloxyde, besonders CuO , in dessen Nähe das Nachleuchten spurlos verschwindet, obwohl keinerlei Lumineszenzerscheinung noch Gewichtsänderung zu konstatieren ist (60). Ähnlich wirken (nach abnehmender katalytischer Wirksamkeit geordnet): Cu , Fe , Zn , Ag , Pt , W und Mo (36, 81), ein Teil von ihnen jedoch

¹ Vgl. auch A. KOENIG, und E. ELÖD: Chem. Ber. 14, 165, 1914. Ganz ähnlich verhält sich eine Reihe von Kohlenwasserstoffen gegenüber atomarem Wasserstoff. Insbesondere erweist sich Methan auch gegen ihn indifferent; siehe K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK: Ztschr. f. phys. Chem. A; HABER-Band, S. 64. 1928.

² Ein sehr umfangreiches Material zu dieser Frage ist in der Dissertation von H. TANNEBERGER enthalten (74), S. 46 ff. Vgl. ferner P. LEWIS (49).

nur in einem gewissen Temperaturintervall; WILLEY (81) deutet dies dahin, daß ein sich auf der Metalloberfläche bildendes und nur in diesem Temperaturbereich beständiges Nitrid der eigentliche Katalysator sei.

Die lange umstrittene Frage, ob *Hg*-Dampf auslöschende Wirkung habe, dürfte nach TIEDE und TANNEBERGER (74) zu verneinen sein.

Handelt es sich bei den genannten Katalysatoren um Auslöschung des Nachleuchtens, so steht andererseits fest, daß ganz reiner Stickstoff überhaupt nicht nachleuchtet¹ und unter Umständen erst durch geringe Beimengungen von katalytisch wirksamen Gasen nachleuchtfähig gemacht wird. Es sind dies (nach abnehmender Wirksamkeit geordnet) die folgenden: H_2S , H_2O , CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , O_2 , Cl_2 und H_2 (5, 65)².

Die völlig verschiedenartige chemische Konstitution der ähnlich wirksamen Substanzen macht in hohem Maße wahrscheinlich, daß es sich auch hier um katalytische Vorgänge handelt; in einigen Fällen spielt sich allerdings außerdem offenbar eine chemische Reaktion ab. Wir begnügen uns zunächst mit dieser nur beschreibenden Darstellung, werden jedoch im Abschnitt „Wandentaktivierung“ näher auf die Wirkung der Katalysatoren einzugehen haben.

3. Oberflächenschichtbildung. In einigen Fällen läßt sich eine Veränderung der Oberfläche des dem aktiven Stickstoff ausgesetzten Körpers nachweisen: *Pt* bedeckt sich mit Platinmoor, blanke Kupfer- und Zinkflächen werden matt (69, 81), vermutlich infolge Bildung eines Nitrids. Indirekt — an der veränderten Einwirkung auf das Nachleuchten — kann man bei Quecksilber auf Oberflächenschichtbildung schließen. Eine *Hg*-Oberfläche in Ruhe beeinträchtigt das Nachleuchten nicht, durch Schütteln in Bewegung gesetzt, bringt sie es momentan zum Erlöschen; wird sie zuvor mit Schwefelsäure überschichtet, so bleibt dieser Effekt aus (62). Mit der Bildung einer wärmeableitenden Schicht erklären ferner KENTY und TURNER (28) die Temperaturabnahme, die sie an erhitzten Wolframdrähten im aktiven Stickstoffstrom finden. Die Dicke der Schicht wird auf Grund besonderer Messungen auf etwa 1 Atomdurchmesser geschätzt³.

¹ Diese Tatsache wurde bereits von E. WARBURG (77), P. LEWIS (44), F. COMTE (8) und besonders in aller Schärfe von E. TIEDE und E. DOMKE (72) erkannt, von STRUTT anfangs entschieden bestritten, und gab Anlaß, zu bezweifeln, ob das Nachleuchten tatsächlich dem Stickstoff zuzuschreiben sei, was erst durch die Kenntnis des Spektrums erwiesen wurde.

² Die Angaben von M. PIRANI und E. LAX (53) können hiermit nicht verglichen werden, da sie sich auf ein blaues Nachleuchten beziehen. Nach Versuchen von G. HERZBERG (14) und B. LEWIS (40) erscheint es zweifelhaft, ob Sauerstoff *allein* den Stickstoff nachleuchtfähig machen kann.

³ *Na, Ka, Ca, Ba* und *Mg* zeigen Oberflächenfluoreszenz; *Mg* allerdings nur an einer Oberfläche, die längere Zeit dem aktiven Stickstoff ausgesetzt war (52).

IV. Nachweis von Stickstoffatomen und Messung der Konzentration.

Erst in letzter Zeit ist der Nachweis von atomarem Stickstoff im Nachleuchten gelungen, und zwar auf zwei verschiedenen Wegen: 1. BAY und STEINER (2) konnten durch eine schwache elektrodenlose Entladung im aktiven Stickstoff Bogen- und Funkenlinien des N -Atoms erzeugen; im inaktiven traten sie nicht oder nur weit schwächer auf. 2. WREDE (86) konstatierte eine Differenz der Drucke vor und hinter einer Gefäßwand, die mit einem sehr schmalen Diffusionsspalt (Sp , Abb. 3) versehen ist, und auf deren einer Seite (E) sich aktiver Stickstoff befindet. Diese Druckdifferenz ist im stationären Zustand allein durch die Diffusion des teilweise dissoziierten Gases (von E her) bedingt, während nur undissoziiertes Gas entgegendiffundiert, wofür durch geeignete Katalysatoren (K) gesorgt wird.

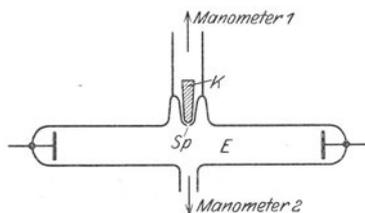


Abb. 3. Apparatur zur Bestimmung der Atomkonzentration nach E. WREDE (86). Die Kontrolleinrichtungen sind fortgelassen.

Die WREDESche Methode eignet sich unmittelbar zur Messung der Atomkonzentration. Es ergeben sich unter den üblichen Bedingungen etwa 2 vH, mit sehr heftigen, intermittierenden Entladungen 30 bis 40 vH. — Versuche, die Dissoziation in der elektrischen Entladung durch direkte Druckmessung nachzuweisen¹, schlugen fehl, vermutlich, weil die auftretenden Dissoziationsgrade zu klein sind, um durch diese nicht sehr genaue Methode erfaßt zu werden.

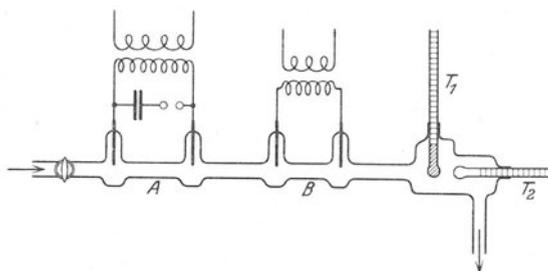
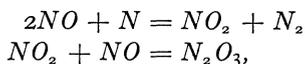


Abb. 4. Konzentrationsmessung und Nachweis der nichtleuchtenden Modifikation nach WILLEY (82).

Eine chemische Methode der Konzentrationsbestimmung hat STRUTT (61) angegeben: er mischte eine bekannte Menge aktivierten Stickstoffs mit NO und bestimmte nach Beseitigung des überschüssigen NO das Gewicht der entstandenen N_2O_3 -Menge. Unter der Annahme,

¹ W. H. CREW und E. O. HULBERT (10); zur Kritik ihrer Methode siehe E. WREDE: (86) S. 54.

daß die Reaktion durch N -Atome eingeleitet wird und in zwei Stufen erfolgt, nämlich:



ergab sich die Atomkonzentration zu 2,5 Gewichtsprozenten. Da aber die Möglichkeit eines ganz anderen Reaktionsverlaufes nicht von der Hand zu weisen ist, und da sicher stets ein Teil des aktiven Stickstoffs katalytisch, d. h. ohne Bildung eines Reaktionsproduktes entaktiviert wird, so ist die Methode nicht einwandfrei. — WILLEY (82) benutzte die Wärmeentwicklung bei der Entaktivierung zur Konzentrationsmessung, indem er ein Thermometer (T_1 , Abb. 4), das mit oxydiertem Kupferdrahtnetz umwickelt war, und ein freies, T_2 , dem in A aktivierten Stickstoff aussetzte; das erstere zeigte infolge der katalytischen Entaktivierung eine höhere Temperatur als das letztere. Die Temperaturdifferenz ist ein Maß für die Stärke der Aktivierung; da aber nicht feststeht, daß die Wärmeentwicklung nur durch Atomrekombination hervorgerufen wird, so läßt auch dies Verfahren, selbst nach Eichung mit einer der zuerst genannten Methoden, nur bedingte Schlüsse auf die Atomkonzentration zu.

V. Nichtleuchtende Modifikation.

Wenn auch das gelbe Nachleuchten ein sicheres Merkmal für die Existenz einer nicht normalen Form des Stickstoffes ist, so ist damit durchaus nicht erwiesen, daß eine chemisch-aktive Modifikation sich notwendig durch Nachleuchten dokumentieren muß. In der Tat wird eine Reihe von Erscheinungen, die für den aktiven Stickstoff typisch sind, beobachtet, auch wenn er die Fähigkeit nachzuleuchten bereits verloren hat oder ihr künstlich beraubt worden ist:

Wird z. B. ein von nachleuchtendem Stickstoff durchströmtes Rohr an einer Stelle kräftig erwärmt, so verschwindet dort das Nachleuchten, tritt aber weiterhin in den nicht erhitzten Rohrteilen wieder auf (STRUTT (60)). CARIO u. KAPLAN (7, 26) konnten sogar nachweisen, daß bei genügend starker Erhitzung an derselben Stelle die $Na-D$ -Linien auftreten, daß also der vom Glas abgegebene Na -Dampf vom nichtleuchtenden Gas angeregt wird.

Bringt man durch Abschwächen der aktivierenden Entladung (Verringern der Kapazität) das Nachleuchten zum Verschwinden, so wird durch eine ganz schwache Hilfsentladung in dem derart vorbehandelten Stickstoff ein anderes Spektrum (4. positive Bandengruppe) als in normalem erzeugt (BAY u. STEINER (3)). Ebenso wird Phosphordampf von aktiviertem, aber nichtleuchtendem Stickstoff zu Lumineszenz angeregt (34).

Ein höchst merkwürdiges Experiment endlich beschreibt STRUTT (61): In ein weites Rohr (Abb. 5) tritt bei *B* nachleuchtender, durch *C* nicht aktivierter, mit Phosphordampf beladener Stickstoff ein; das Gemisch wird bei *D* abgepumpt. Die Lumineszenz des Phosphordampfs tritt nun nicht an der Mündung von *C* auf, sondern erst an einer Stelle *E*, wo das Stickstoffnachleuchten bereits völlig abgeklungen ist¹.

Den Versuch einer systematischen Untersuchung machte WILLEY (82), indem er das (in *A*, Abb. 4) aktivierte Gas ein Rohr durchströmen ließ, in welchem bei *B* eine schwache elektrische Entladung erzeugt werden konnte, die das Nachleuchten beseitigt, und danach (mit der *NO*- und der Thermometermethode) die Konzentration maß. Sie stellte sich als ziemlich unabhängig von der Intensität des Nachleuchtens heraus².

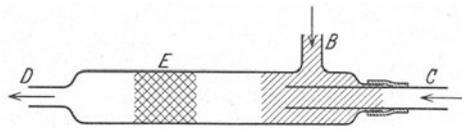


Abb. 5. Nachweis einer nichtleuchtenden Modifikation STRUTT (61).

Das einzig Sichere, was sich aus diesen Experimenten ergibt, ist, daß der aktive Stickstoff zugleich mit der Fähigkeit; nachzuleuchten,

nicht diejenige, thermische und chemische Effekte hervorzurufen, sowie Lumineszenz zu erzeugen, zu verlieren braucht. BAY u. STEINER (3) nehmen an, daß der aktive Stickstoff in dieser nichtleuchtenden Modifikation vorwiegend Moleküle in einem energiereichen Zustand enthält.

Wir haben demnach im folgenden zwischen Aussagen zu unterscheiden, die sich auf die leuchtende und solchen, die sich auf die nichtleuchtende Modifikation beziehen; letzteres wird überall der Fall sein, wo aus dem Verhalten des Nachleuchtens Schlüsse gezogen werden.

VI. Einfluß von elektrischem Feld, Druck und Temperatur.

Läßt man aktiven Stickstoff zwischen Elektroden hindurchströmen, zwischen denen ein elektrisches Feld (bis zu 3000 Volt/cm) erzeugt wird, so ist weder ein Erlöschen des Nachleuchtens noch eine Ablenkung des leuchtenden Gases, noch sonst irgendeine Veränderung zu konstatieren

¹ Außerdem beobachtete STRUTT folgendes: Wird *C* in Richtung seiner Achse in das Rohr hineingeschoben, so verharrt die lumineszierende Wolke von Phosphordampf so lange an ihrem Platze, bis die Rohrmündung bei ihr angelangt ist; wird *C* noch weiter geschoben, so wandert sie mit, wobei die Lumineszenz an Intensität abnimmt. — Eine ähnliche Erscheinung wurde auch von KÖNIG u. ELÖD beobachtet (36).

² Dem widerspricht in gewissem Sinne das S. 231 erwähnte Resultat WREDES, der unter ähnlichen Bedingungen Verringerung der Atomkonzentration beobachtete.

(61, 63). Die Stärke des zwischen den Elektroden fließenden Stromes erweist sich als proportional zur Elektrodenfläche; er ist also lediglich als Photostrom anzusprechen. Ionen sind im aktiven Stickstoff (in beiden Modifikationen) demnach nicht enthalten (29, 9).

Ein Einfluß magnetischer Felder wurde ebenfalls nicht gefunden (28).

Die Beeinflussung des Nachleuchtens durch Druckänderung kann nur im ruhenden Gase und unter Abtrennung von der erzeugenden Entladung untersucht werden, da andernfalls die Entladungsbedingungen und somit die Zusammensetzung des aktivierten Gases nicht konstant bleiben.

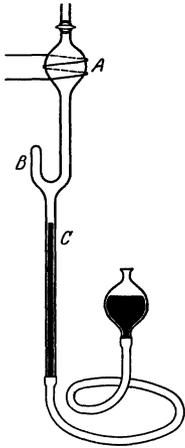


Abb. 6. Die Druckabhängigkeit des Nachleuchtens nach STRUTT (62).

STRUTT (62) benutzte die in Abb. 6 skizzierte Anordnung: Der bei *A* elektrodenlos aktivierte Stickstoff diffundiert rasch nach *B* und kann dort durch Heben der mit Schwefelsäure überschichteten Quecksilbersäule *C* abgeschlossen werden. Komprimiert man ihn auf diese Weise in *B*, so wird das Nachleuchten heller und klingt rascher ab; solange noch eine Spur vorhanden ist, kann es durch weitere Kompression immer wieder verstärkt werden. Läßt man darauf das Gas durch Senken von *C* wieder bis zum anfänglichen Druck expandieren, so ist das Nachleuchten in *B* weit schwächer als in *A*, wo inzwischen keine merklichen Druckänderungen vorgenommen wurden. Die Abklingungsgeschwindigkeit ist demnach vom Druck abhängig, der Entaktivierungsprozeß offenbar nicht monomolekular (vgl. Abschnitt VIII, 2).

Spontane Druckverminderung während der Dauer des Abklingens wurde von WREDE (86) beobachtet und als Folge der Atomrekombination gedeutet. Im stationären Zustand, d. h. bei andauernder Bildung und Vernichtung von aktivem Stickstoff in einem abgeschlossenen Behälter, dagegen ließ sich keinerlei Druckänderung nachweisen, auch nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft, woraus zu schließen ist, daß der aktive Stickstoff keine in diesem Temperaturbereich kondensierbaren Bestandteile enthält (61).

Wird ein Teil des Gefäßes, in dem das Nachleuchten erzeugt wird, stark gekühlt, so leuchtet das Gas an der Grenze zum kälteren Teil heller; jenseits von ihr erlischt das Leuchten fast unmittelbar. Dies letztere läßt sich verstehen als Folge der Dichteerhöhung, die in dem gekühlten Teil eintritt, und Aufhellung und beschleunigtes Abklingen des Nachleuchtens bewirkt (siehe oben).

Wird das ganze Gefäß auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht, so beginnt das Nachleuchten nach Abschalten der erzeugenden Ent-

ladung ebenfalls viel heller als bei Zimmertemperatur und klingt blitzartig ab. Dieser Effekt ist, da keine Änderung der Dichte vorgenommen wird, nicht auf die gleiche Art erklärbar. Ebenso wenig die Beobachtung, daß bei 100° C das Nachleuchten trotz kleinerer Anfangsintensität ebenfalls rascher abklingt als bei Zimmertemperatur, daß also dann die gesamte ausgestrahlte Energie geringer ist (STRUTT [62]).

VII. Volum- und Wandentaktivierung; Einfluß der Wandbeschaffenheit.

Die Temperaturabhängigkeit des Nachleuchtens wird nun einigermaßen verständlich, wenn man — mit STRUTT (62) — zwei verschiedene Entaktivierungsarten annimmt, eine Hypothese, die sich außerordentlich bewährt hat: 1. Entaktivierung im gaserfüllten Volumen, die von Nachleuchten begleitet ist und durch Druckerhöhung oder Temperaturerniedrigung beschleunigt werden kann; 2. nichtleuchtende Entaktivierung an den Gefäßwandungen, die von deren Beschaffenheit in hohem Maße abhängt und mit wachsender Temperatur zunimmt. Bei hoher Temperatur überwiegt also die nichtleuchtende Wandentaktivierung, bei tiefer die leuchtende Volumentaktivierung¹.

Daß der leuchtende Entaktivierungsvorgang sich überwiegend im Gefäßinneren abspielt, läßt sich durch Photometrie des Nachleuchtens in Abhängigkeit von der Schichtdicke nachweisen, oder dadurch, daß man das nachleuchtende Gas durch einen Strom inaktiven Stickstoffs vom Beobachtungsfenster fernhält; das Ergebnis beider Versuche (35) spricht durchaus für die STRUTTSche Hypothese².

Als direkter Nachweis der Wandentaktivierung sei ein Versuch von HERZBERG (14) angeführt: Er arbeitete mit einem Quarzgefäß und elektrodenloser Anregung; durch gründliches Ausheizen und Evakuieren gelang es ihm, das Nachleuchten völlig zum Verschwinden zu bringen; setzte er nun Spuren von H_2 zu, so trat es mit unverminderter Stärke wieder auf und blieb auch nach mehrmaligem Evakuieren und Neufüllen mit reinem Stickstoff bestehen; erst durch erneutes Ausheizen konnte es wieder beseitigt werden³. Sehr reine entgaste Quarzoberflächen begünstigen demnach — im Gegensatz zu gasbeladenen — die Wandentaktivierung derart, daß in kürzester Zeit die gesamte aktivierte Gasmenge in den normalen Zustand zurückgekehrt ist, und Volumentakti-

¹ Ihr Temperaturkoeffizient ist also — im Gegensatz zu allen chemischen Reaktionen — negativ. CARIO und KAPLAN (7) nehmen an, daß dies nur vorgetäuscht werde durch Verunreinigungen, die sich bei tiefer Temperatur an den Wänden kondensieren und erhöhte Wandentaktivierung bewirken. Die größere Anfangsintensität ist damit freilich nicht erklärt.

² Indirekt aus Leitfähigkeitsmessungen glauben KARRER und FAZEL (27) auf Volum- und Wandentaktivierung schließen zu können.

³ Ähnliche Beobachtungen beschreiben KÖNIG und KLINKMANN (38), STRUTT (65), BONHOEFFER und KAMINSKY (5).

vierung, also Nachleuchten, überhaupt nicht bemerkbar wird. Welche Faktoren ganz allgemein für die entaktivierende Wirksamkeit der Wände maßgebend sind, und ob diese unter allen Umständen mit sinkender Temperatur ab- und mit steigender zunimmt, wie es zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Nachleuchtens angenommen werden muß, darüber kann nach dem heutigen Stande noch nicht geurteilt werden.

Unter diesen Umständen und angesichts der Unabhängigkeit des Spektrums von der Natur der Nachleuchten erzeugenden Verunreinigungen (5) liegt es nahe, die gesamte Wirksamkeit der Katalysatoren (vgl. Abschnitt III 2) auf erhöhte oder verminderte Wandentaktivierung zurückzuführen. Ohne Zweifel wirken in diesem Sinne die geringen Verunreinigungen, die reinen Stickstoff erst nachleuchtfähig machen, indem sie die Wandbeschaffenheit so verändern, daß Wandentaktivierung verhindert wird. Eine gewisse Menge des Zusatzgases sollte dann die Entstehung des Nachleuchtens ermöglichen, die Nachleuchtfähigkeit also nur vom Partialdruck des Zusatzgases abhängen. Mit anderen Worten: Der maximal zulässige Prozentsatz sollte bei geringen Drucken größer sein als bei hohen. Das wird für Sauerstoffbeimengungen in der Tat durch verschiedene Beobachtungen bestätigt (74, 5, 14). Bei etwa 4 mm Hg Gesamtdruck beträgt der günstigste Sauerstoffpartialdruck 0,1 mm Hg (5); bei sehr geringen Drucken gelingt es bereits in Luft das gelbe Nachleuchten zu erzeugen (13, 47, 14, 40, 22). — Daß größere Mengen von Fremdgasen das Nachleuchten zerstören, ist demnach durch andere — wahrscheinlich chemische — Effekte zu erklären (60, 61, 65, 36, 5, 80).

VIII. Das Abklingen des Nachleuchtens.

1. Die Abklingungsfunktion. Wir nehmen an, daß der von Nachleuchten begleitete Entaktivierungsvorgang sich lediglich zwischen einer Art aktiver Partikeln und normalen Stickstoffmolekülen abspielt, und daß an jedem Elementarprozeß α aktive Partikeln und β Moleküle beteiligt sind; die Anzahl der ersteren pro Volumeneinheit (n) sei klein gegen diejenige der letzteren (N). Die Anzahl der Elementarprozesse pro Zeitelement dt ist dann proportional $n^\alpha N^\beta dt$ und zugleich proportional dem Verlust an aktiven Partikeln:

$$\begin{aligned} -dn &= A n^\alpha N^\beta dt \\ \text{Also} \quad n &= [(\alpha - 1)(A N^\beta t + C)]^{\frac{1}{1-\alpha}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Setzen wir ferner voraus, daß jeder Emissions- mit einem Entaktivierungsprozeß verknüpft ist und umgekehrt, so wird die ausgestrahlte Nachleuchtintensität J ebenfalls proportional der zeitlichen Abnahme an aktiven Partikeln:

$$J = B \cdot -\frac{dn}{dt} = A B n^\alpha N^\beta. \quad (2)$$

Man eliminiert n und erhält:

$$J = A B N^\beta \cdot [(\alpha - 1) \cdot (A N^\beta t + C)]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}, \quad (3)$$

worin C eine Integrationskonstante, die die Anfangsbedingungen enthält.

Das ergibt

$$\left. \begin{aligned} \text{für } \alpha = 1: J &= A B N^\beta \cdot e^{-A N^\beta t - C}; & \log J &\text{ prop. } t \\ \text{für } \alpha = 2: J &= A B N^\beta \cdot (A N^\beta t + C)^{-2}; & \frac{1}{\sqrt{J}} &\text{ prop. } t \\ \text{für } \alpha = 3: J &= \frac{1}{\sqrt{8}} A B N^\beta \cdot (A N^\beta t + C)^{-3}; & \frac{1}{J^{2/3}} &\text{ prop. } t. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Tatsächlich ist nun die obige Voraussetzung, wie in Abschnitt VII gezeigt, durchaus nicht immer erfüllt: Sobald auch Wandentaktivierung statthat, ist nicht jeder Entaktivierungsprozeß mit Emission verbunden, ein Abklingen des Nachleuchtens nach einer der obigen Funktionen nicht zu erwarten¹. Wird dagegen $\log J$ bzw. $\frac{1}{\sqrt{J}}$ usw. proportional der Zeit gefunden, so ist das als Beweis dafür anzusehen, daß die Wandentaktivierung zu vernachlässigen und $\alpha = 1$ bzw. 2 usw. zu setzen ist.

2. Abklingungsmessungen. Die Abklingungsfunktion ist bereits mehrfach gemessen worden. Im ruhenden Gase von v. ANGERER (1)

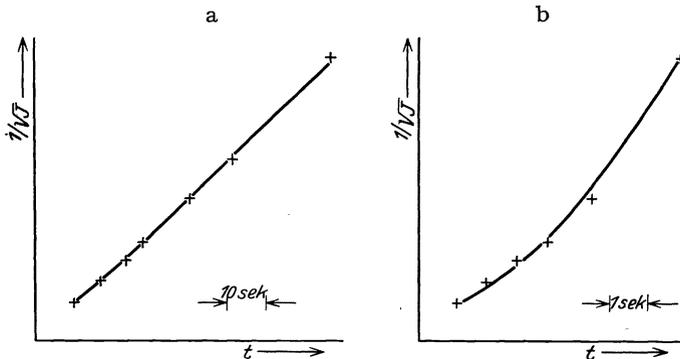


Abb. 7. Abklingungskurven bei 0,1 mm Druck ohne und mit Wandentaktivierung; nach KNESER (33).

mit einer photoelektrischen, selbstregistrierenden Anordnung, von RUDY (55), von KNESER (33) durch subjektive Photometrie bei wiederholter Anregung. KÖNIG und KLINKMANN (38) sowie WILLEY (75) photometrierten (die ersteren photographisch und mit spektraler Zerlegung, der letztere kolorimetrisch) die Intensität entlang einem vom

¹ Der umgekehrte Fall, daß Emission ohne Entaktivierung eintritt, dürfte aus energetischen Gründen nicht in Betracht kommen.

nachleuchtenden Gase durchströmten Rohre, wobei sich die zeitliche Abklingung aus der zu berechnenden Strömgeschwindigkeit ergibt.

Alle diese Untersuchungen (mit einer Ausnahme)¹ ergaben unter Bedingungen, die für das Nachleuchten günstig sind, mit geringen Abweichungen, lineare Zeitabhängigkeit des Ausdrucks $\frac{I}{\sqrt{J}}$, d. h. $\alpha = 2$ (vgl. Kurve *a* der Abb. 7). Dagegen ist bei schwachem, kurzdauerndem Nachleuchten, also erheblicher Wandentaktivierung, $\frac{I}{\sqrt{J}}$ nicht mehr proportional t (Kurve *b*)², was mit der oben entwickelten Anschauung übereinstimmt.

BONHOEFFER und KAMINSKY (5) verglichen die Nachleuchtintensität J an zwei verschiedenen Stellen eines durchströmten Rohres in Abhängigkeit von der Konzentration, die durch Zufuhr inaktiven Gases zwischen den Beobachtungsstellen (1 und 2) in der zweiten verringert werden konnte. Im ganzen Rohr ist der Druck und somit auch N konstant; hingegen ist an jeder Stelle n , die Anzahl aktiver Partikeln pro Volumeneinheit, umgekehrt proportional der Strömgeschwindigkeit, d. h. der pro Sekunde den Rohrquerschnitt passierenden Gasmenge, die in 1 gleich S_1 , in 2 gleich $(S_1 + S_2)$ sei. Demnach ist, wenn k_1 und k_2 konstante Faktoren bedeuten:

$$n_1 = \frac{k_1}{S_1} \quad n_2 = \frac{k_2}{S_1 + S_2};$$

die Größe

$$\frac{k_2 n_1}{k_1 n_2} = \frac{S_1 + S_2}{S_1}$$

läßt sich durch Messung von S_1 und S_2 ermitteln. Mit Hilfe von Gleichung (2) erhalten wir

$$\frac{J_1}{J_2} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^\alpha.$$

¹ KÖNIG und KLINKMANN brachten das vom nachleuchtenden Gas durchströmte Rohr an die Stelle des Spaltes eines Spektrographen, maßen die Schwärzung S entlang den so erhaltenen Spektrallinien und fanden einen linearen Abfall von $\log S$. Hierin allein glaubt der Verf. nicht, einen Widerspruch gegen die erwähnten anderen Messungen sehen zu müssen.

² Der Abszissenmaßstab in Abb. 7b ist gegenüber 7a etwa 10 fach vergrößert. — Es werden auch Fälle beobachtet, in denen die Abklingungskurve einen Wendepunkt aufweist [(14, S. 893) und (33, S. 727)]; sie lassen sich vielleicht durch veränderliche Wandbeschaffenheit erklären.

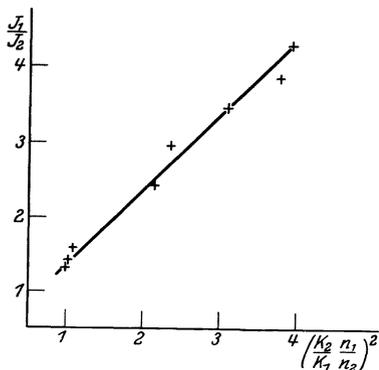


Abb. 8. Messung der Nachleuchtintensität in Abhängigkeit von der Konzentration. Nach BONHOEFFER und KAMINSKY (5)

Das Resultat der Messungen (Abb. 8) beweist, daß $\frac{J_1}{J_2}$ linear von $\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2$ abhängt; das bedeutet wiederum: $\alpha = 2$.

Wir schließen daraus, daß stets zwei aktive Partikeln am elementaren Emissions- und Entaktivierungsprozeß beteiligt sind.

Aus der Neigung (M) der Geraden, die $\frac{1}{\sqrt{J}}$ als Funktion von t darstellen, in Abhängigkeit von N , d. h. vom Druck, ergibt sich β mit Hilfe von Formel (4):

$$M = \frac{d}{dt} \frac{1}{\sqrt{J}} = \sqrt{\frac{A}{B}} N^{\frac{\beta}{2}}.$$

KNESER findet im Bereich von 0,05 bis 0,8 mm Hg den Neigungswinkel ungefähr proportional der Wurzel aus dem Druck, d. h.

$$M = \text{konst.} \cdot N^{\frac{1}{2}}, \quad \beta = 1.$$

Dasselbe Resultat erhält WILLEY bei höheren Drucken, sofern Wandentaktivierung vermieden wird¹.

3. Der Dreierstoßversuch. Die Ergebnisse des vorigen Abschnittes lassen es kaum zweifelhaft erscheinen, daß am elementaren Emissionsakt des Nachleuchtens zwei aktive Partikeln und (wahrscheinlich) ein neutrales Molekül beteiligt sind, daß man ihn also als Dreierstoß ansprechen muß.

Diese Anschauung wird durch das folgende Experiment bestätigt: Da die Wahrscheinlichkeit für einen Dreierstoß der Anzahl neutraler N_2 -Moleküle proportional ist, so muß die Nachleuchtintensität bei Zufuhr nichtaktivierten Gases ansteigen; auch dann, wenn man die durch Drucksteigerung erhöhte Auslöschung infolge von Stößen zweiter Art in Betracht zieht (5). Die in Abb. 9a wiedergegebenen Abklingungskurven zeigen diesen Effekt², der durch Einlassen neutralen Gases in das von Nachleuchten erfüllte Gefäß erzielt wurde (33). Er kann nicht durch lokale Ansammlung aktiver Partikeln infolge des Druckstoßes vorgetäuscht sein, da, wie sich aus den Versuchsdaten abschätzen läßt, bereits nach etwa $1/2$ Sekunde völlige Durchmischung eingetreten sein muß. Durch

¹ Dem Verf. vor der Publikation freundlichst mitgeteilt.

² Nach BONHOEFFER und KAMINSKY (5, S. 13) findet bei diesem Experiment keine Aufhellung des Nachleuchtens statt. Sie setzten das inaktive Gas absichtlich langsam zu, wodurch möglicherweise die Verstärkung des Nachleuchtens von dem infolge der Druckerhöhung beschleunigten Intensitätsabfall schon sehr kurze Zeit nach Zufuhr des inaktiven Gases überkompensiert wurde. (Der Verf. ist Herrn BONHOEFFER sehr zu Dank verpflichtet für den Hinweis auf diese Möglichkeit, die Diskrepanz zu erklären.)

diese Beobachtung und die Abklingungsmessungen erscheint das Vorkommen von Dreierstößen experimentell erwiesen.

Zufuhr von Argon (Abb. 9b) bewirkt ebenfalls Aufhellung in merklich demselben Maße; offenbar kann also an Stelle eines Stickstoffmoleküls

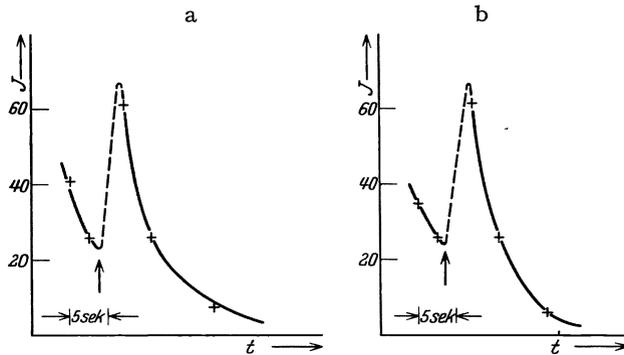


Abb. 9. Dreierstoßversuch; Aufhellung des Nachleuchtens durch Zufuhr neutralen Gases (Druck vorher $\frac{1}{20}$, nachher $\frac{1}{2}$ mm Hg). J in willkürlichen Einheiten. Nach KNESER (33).

ein Argonatom die Rolle des dritten Stoßpartners übernehmen. So ist es auch zu verstehen, daß in Stickstoffedlsgemischen der Neigungswinkel M , der ja nur Funktion von N , d. h. von der Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen nichtaktiven Partikeln, sehr viel stärker abhängig vom Gesamtdruck als vom N_2 -Partialdruck ist (33).

IX. Das Spektrum des Nachleuchtens.

Im Molekülspektrum des Stickstoffs unterscheidet man die folgenden Bandengruppen:

erste	positive Gruppe	(10500—5000 A. E.)
zweite	„ „	(5300—2800 A. E.)
vierte	„ „	(2900—2200 A. E.)
negative Gruppe		(5200—3800 A. E.)
BIRGE-HOPFIELD-Gruppe		(1900—1200 A. E.)

Die negative Gruppe gehört dem einfach ionisierten Molekül an. Das früher als dritte positive Gruppe (3000 bis 2000 A. E.) bezeichnete Bandensystem hat sich als zum NO gehörig erwiesen.

Den genannten fünf Gruppen lassen sich Elektronenniveaus zuordnen, die durch das in Abb. 10 abgebildete Schema dargestellt sind¹. Ein dem Übergang $X-A$ entsprechendes Bandensystem wird weder in Absorp-

¹ Es sei hier auf eine Schwierigkeit hingewiesen: In manchen Fällen, z. B. im Kanalstrahlspektrum, tritt die 2. positive Gruppe kräftig auf, die 1. überhaupt nicht; nach dem obigen Schema ist das nicht verständlich.

tion noch in Emission beobachtet, so daß *A* sehr wahrscheinlich ein metastabiler Zustand ist. Die Niveaudifferenz *X—A* ist aus diesem Grunde lediglich aus Elektronenstoßmessungen bekannt, und deswegen nur auf etwa $\pm 0,3$ Volt genau angebar; das gleiche gilt für die Ionisierungsenergie (*X—X'*), während alle übrigen Niveaudifferenzen aus spektroskopischen Daten, also weit genauer, ermittelt worden sind.

Die spektroskopische Untersuchung des Nachleuchtens zeigt, daß im ganzen Bereich zwischen 1200 und 10500 AE¹ ausschließlich eine Auswahl von Banden der ersten positiven Gruppe² auftreten, nämlich je drei oder vier benachbarte Banden im Grün, Gelb, Rot und — wie neuerdings von CARIO und KAPLAN³ festgestellt — im nahen Ultrarot mit ganz überwiegender Intensität, während die anderen Gruppen und das Atomspektrum völlig fehlen. Die Wellenlängen

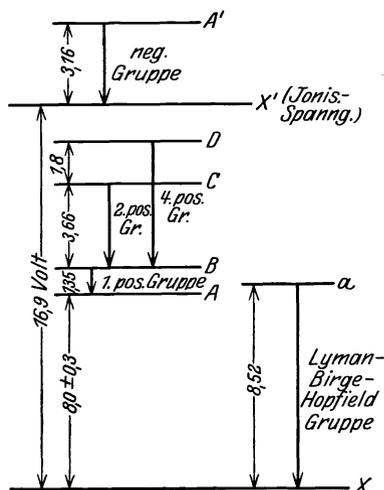


Abb. 10. Niveauschema des N₂-Moleküls nach H. SPONER (58); ergänzt.

¹ Untersuchung des Spektrums im Vakuum-Ultraviolett siehe R. C. JOHNSON und H. G. JENKINS (20) und H. SPONER (59); im Ultrarot G. CARIO und J. KAPLAN (7) und P. K. KICHLU und D. P. ACHARYA (31).

² Diese Banden wurden zuerst von P. LEWIS (43) beobachtet, von FOWLER und STRUTT (67) als α -Gruppe bezeichnet und mit Banden der ersten positiven Gruppe des N₂ identifiziert, wodurch ein strikter Beweis erbracht war, daß es sich bei dem nachleuchtenden Gas um Stickstoff handelt. Dies sogenannte β - und γ -Gruppe, die FOWLER und STRUTT außerdem beschreiben, sind dem NO zuzuschreiben (H. SPONER und J. HOPFIELD: Physic. Rev. 27, 640. 1926) und verschwinden, wenn das Nachleuchten in sehr reinem Stickstoff erzeugt wird (69, 15, 20, 47).

³ Für die Mitteilung dieser und anderer Resultate vor der Publikation ist der Verfasser Herrn CARIO sehr zu Dank verpflichtet; sie konnten in Tabelle 1 und Abb. 11 nur zum Teil berücksichtigt werden.

Tabelle 1.

λ (A. E.)	$n' \rightarrow n''$	geschätzte Intensität
6788	4 → 2	2
6704	5 → 3	4
6624	6 → 4	6
6545	7 → 5	4
6469	8 → 6	2
6394	9 → 7	3
6323	10 → 8	6
6252	11 → 9	10
6185	12 → 10	5
6070	6 → 3	3
6014	7 → 4	1
5959	8 → 5	1
5906	9 → 6	2
5855	10 → 7	6
5804	11 → 8	10
5755	12 → 9	6
5442	10 → 6	2
5407	11 → 7	8
5375	12 → 8	5

ihrer Kanten, die geschätzten Intensitätswerte und die zugehörigen Quantenzahlen n' und n'' (siehe unten) sind in Tabelle 1 angegeben¹.

Da das Spektrum höchst wertvolle Aufschlüsse über die Natur des aktiven Stickstoffs zu geben vermag, muß hier auf die Struktur der ersten positiven Bandengruppe näher eingegangen werden. Abb. 11 gibt das

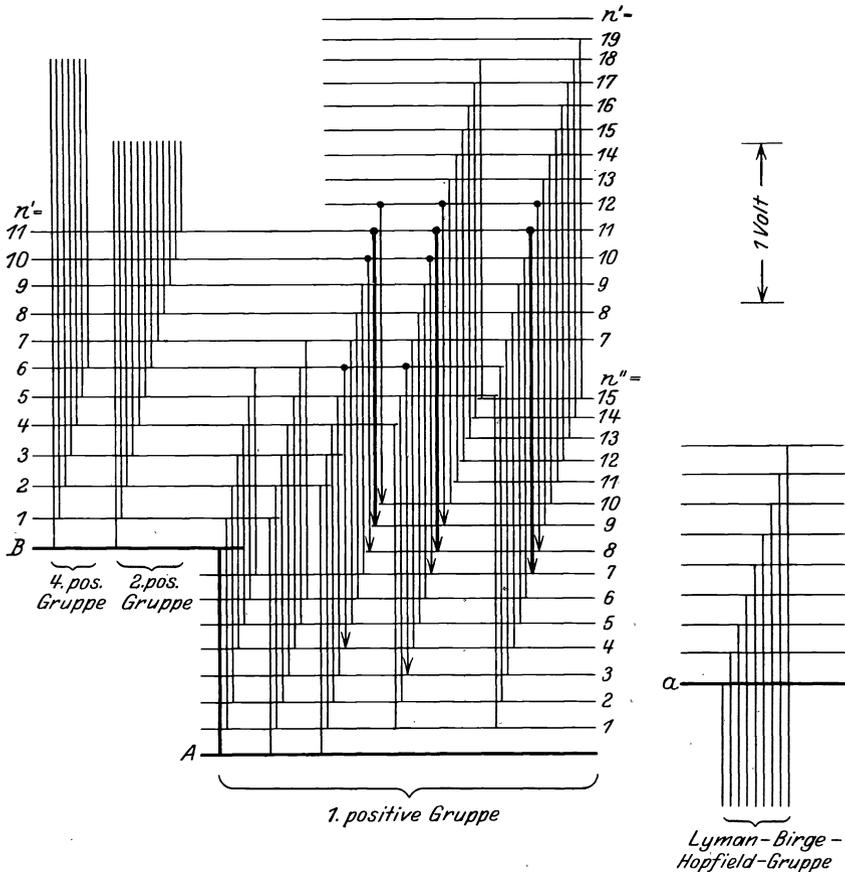


Abb. 11. Schema der 1. positiven Bandengruppe nach R. T. BIRGE, Phys. Rev. 23, 294. 1924; ergänzt.

Niveau- (Kanten-) Schema nach BIRGE wieder; es ist als vervollständigtes Detail der Abb. 10 aufzufassen. Die Schwingungsquanten des Zustandes B (Anfangszustand der ersten positiven Gruppe in Emis-

¹ Nach R. I. STRUTT (69), ergänzt durch die Resultate von G. HERZBERG (15). R. C. JOHNSON (Philos. Mag. 48, 1069. 1924) findet eine ganz ähnliche Intensitätsverteilung bei Durchgang einer schwachen Entladung durch Argon, das Spuren von Stickstoff enthält.

sion) sind mit n' ($= 0$ bis 19), die des Zustandes A mit n'' ($= 0$ bis 15) bezeichnet. Die normalerweise beobachteten Übergänge sind durch einfache Verbindungslinien gekennzeichnet, die im Nachleuchten relativ stärksten durch Pfeile. Sie nehmen ihren Ausgang vorzüglich von den mit $n' = 11$ und — nach CARIO und KAPLAN — $n' = 6$ bezeichneten Niveaus. Aus deren Höhe über dem A -Zustand ($8,0 \pm 0,3$ Volt) können wir schließen, daß für den elementaren Emissionsakt Energien

$$\begin{aligned} & \text{von } (8,0 \pm 0,3) + 3,47 = 11,5 \pm 0,3 \text{ Volt} \\ & \text{bzw. } (8,0 \pm 0,3) + 2,38 = 10,4 \pm 0,3 \text{ Volt} \end{aligned}$$

zur Verfügung stehen.

Ein Absorptionsspektrum des nachleuchtenden Stickstoffs ist nicht bekannt; selbst bei absorbierenden Schichten von 1 m Dicke traten im Bereich 10500 bis 2300 A. E. weder Absorptionslinien noch -banden auf (5 , 54 , 6). Es ist dies umso verwunderlicher,

als nach Emission der Nachleuchtbanden der vermutlich metastabile A -Zustand sich stark anreichern müßte. Daß insbesondere die $n' \rightarrow 0$ -Banden nicht in Absorption auftreten, scheint besonders nach CARIOS Untersuchungen im Ultrarot (6) erwiesen.

Die Intensitätsverteilung im Spektrum wird durch Verunreinigungen, soweit sie katalytisch — also in kleinen Quantitäten — oder die Wandbeschaffenheit ver-

ändernd wirksam sind, nicht merklich beeinflußt (5). In Stickstoffedelgasgemischen, in denen man bis zu verschwindend kleinen

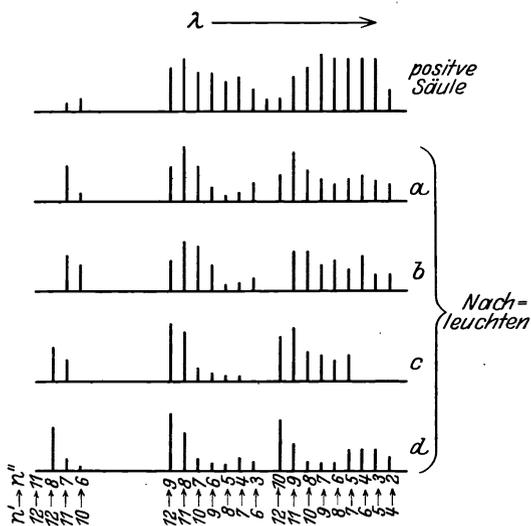


Abb. 12. Intensitätsverteilung innerhalb der 1. positiven Gruppe; a Nachleuchten im reinen Stickstoffe, b in Ne mit Spuren von N_2 (Lord RAYLEIGH [70]), c bei sehr geringem Druck, d bei der Temperatur der flüssigen Luft (G. HERZBERG [15]).

¹ Dies wird durch eine Beobachtung KAPLANS (24) bekräftigt: Er konnte in aktivem Stickstoff durch eine schwache Entladung die 4. positive Gruppe anregen, deren Ausgangsniveau um $6,8$ Volt über dem A -Niveau, aber $14,8$ Volt über dem Normalzustand liegt; in nichtaktivem Stickstoff gelingt dies c. p. nicht. — Auch nach Resonanzfluoreszenz, die in Anwesenheit metastabiler Moleküle zu erwarten wäre, wurde vergeblich gesucht (35).

Stickstoffkonzentrationen noch kräftiges Nachleuchten erzeugen kann (85), tritt hingegen eine Verschiebung des Intensitätsmaximums nach Rot innerhalb jeder Teilgruppe ein (70); nach Violett werden die Intensitätsmaxima verschoben bei geringen Drucken (0,1 mm Hg) und tiefen Temperaturen (flüssige Luft) (Abb. 12). Der letztgenannte Effekt wird von CARIO und KAPLAN (7) dahin gedeutet, daß beim Verschwinden der molekularen Wärmebewegung die Selektivität der Anregung — und zwar des 12. Schwingungsquants — schärfer hervortritt.

X. Die Energie des aktiven Stickstoffs.

Die Kernfrage, auf deren Beantwortung jede Hypothese über die Natur des aktiven Stickstoffs fußen muß, ist die nach seiner Energie.

1. Bildungsenergie. Das experimentelle Material zu der Frage, welche Energie aufgewandt werden muß, um aktiven Stickstoff zu erzeugen, ist spärlich, da bei den fast immer benutzten elektrischen Erzeugungsmethoden unkontrollierbare Energiemengen für Nebeneffekte verloren gehen. Nur KENTY und TURNER (28) haben versucht, Stickstoff durch Stoß langsamer Elektronen zu aktivieren. Als Reagens für das Auftreten des aktiven Stickstoffs benutzten sie die Oberflächenschichtbildung auf einem Wolframdraht, die an der Widerstandsänderung erkannt wird (vgl. S. 234). Sie trat ein, wenn das umgebende Gas mit Elektronen von $10,8 \pm 0,5$ Volt beschossen wurde. Dieser Wert stimmt mit der Anregungsspannung der Nachleuchtbanden ungefähr überein¹.

Versuche, Stickstoff auf thermischem Wege zu aktivieren, wurden von LANGMUIR angestellt und verliefen negativ. Vermutlich liegen die erforderlichen Temperaturen weit höher, als die experimentell erreichbaren.

2. Entaktivierungsenergie, gemessen durch thermische Effekte. RIDEAL und WILLEY (79) maßen im Thermostaten die Wärmemenge, die frei wird, wenn man aktiven Stickstoff durch *NO*-Zusatz entaktiviert, und bestimmten zugleich die Menge des Reaktionsproduktes. Da sich der Reaktionsmechanismus, der zur Berechnung der Entaktivierungswärme herangezogen wird, der Nachprüfung entzieht, so ist das Ergebnis (etwa 42 000 cal/Mol = 1,8 Volt) nicht sehr zuverlässig.

Eine andere Methode (81) basiert auf Messung der Widerstandsänderung eines Drahtes, die sich einstellt, wenn aktiver Stickstoff an ihm entaktiviert wird und seine Energie abgibt. Da auch hier die Konzentration des aktiven Stickstoffs in die Berechnung eingeht, und da die notwendige Annahme, die gesamte Entaktivierungswärme werde auf den Draht übertragen, sicher nur roh zutrifft, so ist das Resultat (47 000 cal/Mol = 2,0 Volt) ebenfalls mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet.

¹ Man darf wohl annehmen, daß sie emittiert wurden, obwohl die Verfasser dies nicht erwähnen.

3. Durch Dissoziationsprozesse. Von den durch aktiven Stickstoff verursachten chemischen Reaktionen liefern diejenigen, bei denen Zwischenprodukte auftreten können, wie z. B. bei der Bildung von N_2O_3 aus NO , oder bei denen Einwirkung von Strahlung in Betracht zu ziehen ist, wie bei der Bildung von HCl aus H_2 und Cl_2 , kein einigermaßen zuverlässiges Material zur Bestimmung der Entaktivierungsenergie. Auch bei zweiatomigen Molekülen, die vermutlich in einem Elementarakt dissoziieren und deren Dissoziationsenergie (D) bekannt ist, kann sich die Dissoziation infolge rapider Rekombination der Produkte der Beobachtung entziehen; außerdem ist bekannt, daß in gewissen Fällen Dissoziation ausbleibt, selbst wenn sie energetisch möglich wäre, d. h. wenn die verfügbare Energie größer ist als D .

Nachstehend sind einige Resultate einer Untersuchung von WILLEY (80) angegeben, die auf dem chemischen Nachweis der Reaktionsprodukte basiert. Dissoziiert werden: HJ ($D = 2,9$ V), HBr ($D = 3,6$ V) (und NH_3). Nicht dissoziiert werden: H_2 ($D = 4,4$ V), CO ($D = 11,2$ V), HCl ($D = 4,3$ V) (und CO_2 , N_2O , H_2O)¹.

NO ($D = 7,3$ V) zerstört das Nachleuchten; Sauerstoff konnte als Dissoziationsprodukt chemisch nicht nachgewiesen werden, wohl aber Bildung von N_2O_3 , die schwerlich ohne vorherige Dissoziation des NO stattfinden kann. Ähnlich ist bei Zumischung von O_2 ($D = 7,0$ V) zwar weder O , noch O_3 , noch NO chemisch nachweisbar, jedoch treten die NO -Banden auf. Es muß demnach angenommen werden, daß in beiden Fällen Dissoziation eintritt.

Angesichts der widerspruchsvollen Ergebnisse erscheint es nicht an­gängig, aus den obigen Daten Schlüsse auf die Energie des aktiven Stickstoffs zu ziehen.

4. Durch Ionisation. Ionisierung unter der Einwirkung aktiven Stickstoffs wurde von CONSTANTINIDES (9) mit der im Abschn. VI (S. 237) beschriebenen Anordnung nur in einem Falle beobachtet: Wird Joddampf dem aktiven Stickstoff zugesetzt, so ergibt sich ein deutlicher Ionisationsstrom zwischen den Elektroden. Die Ionisierungsspannung von Jod beträgt $10,1 \pm 0,5$ Volt. Ähnliche Versuche mit H_2 (16,1 V) und Hg -Dampf (10,4 V) verliefen negativ. Demnach liegt die für Ionisierung verfügbare Entaktivierungsenergie etwa zwischen 10,1 und 10,4 Volt.

5. Durch Anregung von Spektrallinien. Das reichhaltigste und sicherste Material zu dieser Frage liefern die Spektren der Gase, die durch aktiven Stickstoff angeregt werden².

¹ Die Zahlenwerte für D sind dem Bericht von H. SPONER über „Die optische Bestimmung der Dissoziationswärme“ entnommen (Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 6. Berlin: Julius Springer 1927) und ergänzt nach R. T. BIRGE: Nature (London) 122, 842. 1928.

² Auch hierbei besteht jedoch, wie die Erfahrungen am aktiven Wasserstoff lehren, die Möglichkeit, daß infolge chemischer Reaktionen des aktiven

Das *Al*-, *Pt*-, *Cu*-, *W*- und *Ni*-Spektrum läßt sich erzeugen, wenn für die anregende Entladung Elektroden aus dem betreffenden Material verwendet und hoch belastet werden (43, 44, 66, 85); *Si* und *Ti* wurden in Form von Chloriden untersucht (17), Metalle von niedrigerem Schmelzpunkt einfach durch Erhitzen verdampft und dem aktiven Stickstoff zugesetzt (68, 54, 51).

Das Ergebnis der zahlreichen Arbeiten, insbesondere derjenigen von OKUBO und HAMADA (51), ist im wesentlichen das folgende: In *Al*-, *Cd*-, *Zn*-, *Mg*-, *Na*-, *K*-, *Tl*- und *Ca*-Dampf treten die Bogenspektren so gut wie vollständig auf, während die Funkenspektren völlig fehlen¹. Von den letzteren erfordern die Resonanzlinien des *Mg II* (2800 A.E.) die geringste Anregungsenergie, nämlich $E_a = 12,0$ Volt; sie treten nicht auf. Dagegen wird im *Zn I*-Spektrum der *gD*-Term ($E_a = 9,1$ V) angeregt. Auch die Linien 1850 und 2062 A.E. des Jodatoms ($E_a \sim 8,4$ V) werden beobachtet. Über die im Vakuumultraviolett zu erwartenden Edelgaslinien liegen noch keine Untersuchungen vor².

Die schärfste Begrenzung der Energie liefert aber das *Hg*-Spektrum: Nach OKUBO und HAMADA werden alle Terme bis zum *4D*-Term vom aktiven Stickstoff vollzählig angeregt, höhere jedoch nicht; während das Spektrogramm das Triplett $2^3P - 4^3D$ (2652 A.E.; $E_a = 9,51$ V) deutlich, aufweist, ist $2^3P - 5^3D$ (2483 A.E.; $E_a = 9,65$ V) trotz vielstündiger Belichtung nicht zu erhalten³. Demnach wird bei der Entaktivierung eine Energie von $9,58 \pm 0,07$ Volt für Anregung von Fremdatomen frei, ein Betrag, der mit den aus den Ionisierungsexperimenten gewonnenen erstaunlich gut übereinstimmt.

Die normalerweise für Multipletts gültigen Intensitätsregeln scheinen bei Anregung durch aktiven Stickstoff keine Gültigkeit zu besitzen (54). Die Resonanzlinien der Alkalimetalle treten mit ungewöhnlicher Intensität auf (51).

6. Durch Anregung von Bandenspektren. STRUTT und FOWLER (68) haben die Anregung von Banden an den Halogenen, *CuCl*, *SnCl*, *J₂*,

Stickstoffes mit der zu untersuchenden Substanz Linien angeregt werden, deren Anregungsenergie größer ist als die bei der Entaktivierung frei werdende. Jedoch lassen die nachstehenden widerspruchsfreien Resultate diese Befürchtung unnötig erscheinen.

¹ Daß STRUTT und FOWLER (68) im *Mg I*-Spektrum die Linie 4703 A.E. ($2P - 5D$) vermissen, dürfte nur eine Intensitätsfrage sein. JEVONS (17) beobachtet einige Linien des *Ti II*-Spektrums ohne ihre Wellenlängen anzugeben. Die Anregung der Alkalidämpfe variiert mit der Dichte stark (68, 52).

² In Anwesenheit von Sauerstoff beobachtet KAPLAN (25) im Nachleuchten die grüne Nordlichtlinie ($E_a \sim 3V$), jedoch nur unmittelbar nach Aufhören der erzeugenden Entladung.

³ Im Gegensatz hierzu nennen RUARK (54) und seine Mitarbeiter den 6^3D -Term als höchsten; jedoch ist bei ihnen das Abbrechen des Spektrums nicht so evident, wie bei OKUBO und HAMADA.

HgJ , S_2 , CS_2 und verschiedenen Kohlenstoffverbindungen beobachtet, JEVONS (17, 18) an $SiCl_4$, $TiCl_4$ und BCl_3 , FERGUSON (12) an $AuCl_3$ ¹. Von KNAUSS (32) ist die Anregung von Molekülen, deren Niveauschema bekannt ist, im Vakuumultraviolett (2500 bis 1000 A.E.) untersucht worden. Er findet keine Anregung des H_2 -Spektrums (niedrigste Anregungsspannung 11 Volt); hingegen werden in NO die δ -Banden angeregt ($E_a = 6,44$ V) und in CO Banden, die von den ersten sechs Schwingungsquanten des A -Niveaus ausgehen ($E_a = 8,2$ bis $9,0$ V). Daraus ergeben sich die Grenzwerte 9,0 und 11 Volt.

Die Anregungsspannung der im Nachleuchten emittierten Banden der ersten positiven *Stickstoffgruppe* beträgt, wie erwähnt, 10,4 bzw. $11,5 \pm 0,3$ Volt.

7. Energie der nichtleuchtenden Modifikation. In aktivem Stickstoff, der durch Erhitzen entleuchtet ist, werden die $Na-D$ -Linien angeregt (vgl. S. 236), dagegen nicht die gelb-grüne ($E_a = 4,3$ Volt). Auch die β -Banden des NO treten — bei Sauerstoffzusatz — nicht auf ($E_a = 5,5$ Volt) (24). Daraus läßt sich die Energie der nichtleuchtenden Modifikation roh abschätzen: sie muß zwischen 2,1 und 4,3 Volt liegen.

XI. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

Aktiver Stickstoff vermag eine Anzahl chemischer Prozesse, zum Teil unter Chemilumineszenz, einzugehen, deren inaktiver Stickstoff nicht fähig ist. Er besteht mindestens zu einigen Prozenten aus freien Atomen, enthält wahrscheinlich auch metastabile Moleküle, jedoch keine Ionen. Die Entaktivierung vollzieht sich zu einem Teil spontan und ist dann meist, aber nicht notwendig, von Nachleuchten begleitet, zum anderen Teil ohne Nachleuchten unter Einwirkung der Oberfläche von Fremdkörpern (Gefäßwänden); dieser Anteil ist von der Oberflächenbeschaffenheit und Temperatur in hohem Maße abhängig. Die Abklingungsfunktion des Nachleuchtens und ihre Druckabhängigkeit beweist, daß an dem mit Emission verbundenen elementaren Entaktivierungsprozeß zwei aktive und wahrscheinlich eine inaktive Partikel beteiligt sind, d. h. daß er sich in Form eines Dreierstoßes abspielt. Das Spektrum des Nachleuchtens besteht ausschließlich aus einigen Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe, zu deren Anregung Energien von $11,5$ bzw. $10,4 \pm 0,3$ Volt erforderlich sind. Fremdstoffe werden im aktiven Stickstoff angeregt oder ionisiert, sofern dazu nicht mehr Energie als 9,6 Volt benötigt wird; in der nichtleuchtenden Modifikation betragen die Energiegrenzen anscheinend 2,1 und 4,3 Volt.

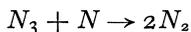
¹ Die Anregung durch aktiven Stickstoff erweist sich unter Umständen als sehr brauchbares Mittel zum Studium des Spektrums wenig stabiler Moleküle. Vgl. R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. 26, 1, 1925.

XII. Hypothesen über die Natur des aktiven Stickstoffs.

1. **Tristickstoff.** Durch die Tatsache der außerordentlich langsamen Rückbildung des aktiven Stickstoffs und ihres anscheinend negativen Temperaturkoeffizienten wurde TRAUTZ (75) zu der Annahme geführt, daß zwar die Ausgangsprodukte der Entaktivierung Stickstoffatome seien, daß sich aber in unmeßbar kurzer Zeit ein Vorstoffgleichgewicht einstelle nach dem Schema:



und daß weiterhin die Rückbildung unter Lumineszenz auf dem Wege



erfolge. Außerdem soll auch die Reaktion $N + N \rightarrow N_2$ ohne Lumineszenz stattfinden, und zwar bei hoher Temperatur in überwiegendem Umfange; dadurch wird die mit Temperatursteigerung abnehmende Intensität des Nachleuchtens gedeutet.

Mit den neueren Ergebnissen ist diese Hypothese unvereinbar; insbesondere widerspricht sie den Druckmessungen von WREDE (86) und vermag den detaillierten spektroskopischen Beobachtungen nicht gerecht zu werden.

2. **Metastabile Moleküle.** Noch bevor das Elektronenniveauschema des Stickstoffmoleküls bekannt wurde, entwickelten SAHA und SUR (57) eine Hypothese, die auf der Annahme basiert, Träger der Aktivität seien metastabile Moleküle, und zwar nahmen die Autoren den Ausgangszustand der im Vakuumultraviolett gelegenen LYMAN-BIRGE-HOPFIELD-Banden (α -Zustand) als metastabil und seine Energie zu etwa 8 Volt an. Diese Energie kann — nach Annahme von SAHA und SUR — durch einen Stoß zweiter Art auf ein Fremdatom übertragen werden und zu dessen Anregung führen. Das Nachleuchten sei nur eine sekundäre Begleiterscheinung und bleibe aus, wenn die Moleküle aus irgendeinem Grunde direkt, also ohne Emission sichtbarer Strahlung, in den Normalzustand zurückkehren.

Die Kenntnis des Niveauschemas veranlaßte BIRGE¹ (4), diese Hypothese zu modifizieren, indem er den Ausgangszustand der Nachleuchtbanden, also einen Zustand von der Energie 11,4 Volt als metastabil annahm. Er gab auch eine Deutung für die Rolle der Verunreinigungen, die das Nachleuchten ermöglichen: sie nehmen die freien Elektronen auf, die andernfalls direkte Rückkehr in den Normalzustand herbeiführen könnten. In Anbetracht der sehr verschiedenen Konstitution der wirksamen Substanzen erscheint diese Annahme gewagt.

Von den Einwänden, die gegen diese Auffassung zu erheben sind²,

¹ Später hat sich BIRGE der nachstehend referierten Atomauffassung angeschlossen.

² Vgl. H. SPONER (58).

seien hier nur die schwerstwiegenden genannt: Der Ausgangszustand der Nachleuchtbanden muß als metastabil und von abnorm großer Lebensdauer angenommen werden — beides im Widerspruch mit der Erfahrung — und die Abklingung müßte „monomolekular“ erfolgen, was ebenfalls dem experimentellen Befund auf das schärfste widerspricht.

3. Atomarer Stickstoff; Dreierstoßhypothese. Die an sich naheliegende Anschauung, aktiver Stickstoff sei atomar — wofür nunmehr ja auch experimentelle Beweise vorliegen — und die chemischen und Lumineszenzerscheinungen seien auf die bei der Rekombination zweier Atome frei werdende Energie zurückzuführen, wurde bereits von P. LEWIS (42) ausgesprochen. Ihr trat auch STRUTT (62), allerdings mit Vorbehalt, bei. Nach der heutigen Kenntnis der Molekülbildung durch Stöße¹ darf man jedoch nicht annehmen, daß das durch Zusammenstoß zweier Atome gebildete Molekül die Dissoziationsenergie in Form von Anregungsenergie in sich aufnimmt.

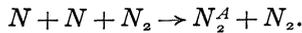
Diese Schwierigkeit wurde durch H. SPONERS Hypothese (58) behoben, die Rekombination im Dreierstoß annahm; sie wurde nachträglich durch die Abklingungsmessungen und den Dreierstoßversuch bekräftigt. Die auffallend lange Dauer des Nachleuchtens erklärt sich dann ganz zwanglos durch die Seltenheit eines solchen Ereignisses, und es erscheint angesichts der beträchtlichen Lebensdauer des atomaren Wasserstoffs (bis zu 10 Sekunden) nicht bedenklich, den Stickstoffatomen eine um eine Größenordnung höhere zuzuschreiben. Aus der Anregungsspannung der Nachleuchtbanden, deren Ausgangsniveau das elfte Schwingungsquant des *B*-Zustandes ist, schätzte H. SPONER die Dissoziationsarbeit auf 11,4 Volt oder einen wenig größeren Betrag, der mit dem aus der Extrapolation der Schwingungsquanten sowohl des *X*-wie des *A*-Zustandes gewonnenen gut übereinstimmte. Als dritter Stoßpartner kommt ein normales Stickstoffmolekül oder ein Fremdatom oder -molekül in Frage, das die freiwerdende Dissoziationsenergie aufnimmt und eventuell als Strahlung wieder abgibt; jedoch kann offenbar auch das neugebildete Molekül die Energie übernehmen, denn durch die Anwesenheit einer überwiegenden Anzahl von Edelgasatomen wird das Nachleuchten nicht wesentlich verändert, obwohl als dritte Stoßpartner nur Fremdatome in Betracht kommen.

Die Dreierstoßhypothese steht mit keiner der experimentellen Tatsachen in direktem Widerspruch, wenn sie auch einige (die Existenz einer nichtleuchtenden Modifikation und die Anregung von Spektrallinien bis zu 9,6 Volt) nicht ohne zusätzliche Annahme zu erklären vermag. Schwerere Bedenken tauchten erst auf, als neue spektroskopische

¹ Vgl. hierzu J. FRANCK und P. JORDAN: Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Kap. 8, § 3; Berlin: Julius Springer 1926.

Daten¹ bekannt wurden, die für einen bedeutend geringeren Wert der Dissoziationsarbeit (etwa 9,5 Volt) sprachen, so daß das Nachleuchten nicht mehr als einfache Anregung infolge von Atomrekombination gedeutet werden konnte.

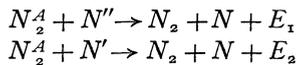
4. Die kombinierte Auffassung. Unter diesen Umständen haben CARIO und KAPLAN (6, 7, 26) eine neue Hypothese entwickelt, die wir, da sie sich sowohl der Dreierstoßprozesse als auch der Existenz metastabiler Moleküle und Atome bedient, als kombinierte Auffassung bezeichnen². Ihr zufolge ist wiederum das Ausgangsprodukt atomarer Stickstoff, der in der Entladung gebildet wird, und eine große Lebensdauer besitzt. Je zwei Atome rekombinieren im Dreierstoß mit einem normalen Stickstoffmolekül, wobei die Dissoziationsarbeit im Betrage von etwa 9,5 Volt frei wird, weitaus hinreichend, um den metastabilen *A*-Zustand (8 Volt) oder ein als dritter Stoßpartner fungierendes Fremdatom, nicht aber die Nachleuchtbanden anzuregen:



Treffen nun 2 der energiereichen Moleküle zusammen, so wird die Gesamtenergie von 16 Volt zur Dissoziation eines der beiden in 2 angeregte, metastabile Atome (N'') verwendet:



Auf jedes Atom entfällt dabei eine Energiemenge von $\frac{1}{2}(16-9,5) \sim 3,3$ Volt. Tatsächlich hat es sich herausgestellt³, daß das *N*-Atom zwei metastabile Zustände von 2,37 bzw. 3,56 Volt besitzt (²*D* bzw. ²*P*); es wird angenommen, daß der letztere (N'') durch Stoß oder Strahlung in den ersteren (N') übergehen kann. Die Emission des Nachleuchtspektrums kommt nun nach CARIO und KAPLAN durch Zusammenstöße zwischen metastabilen Molekülen (N_2^A) und Atomen (N' und N'') zustande:



Für E_1 und E_2 ergeben sich mit den obigen Daten bzw. 11,6 und 10,4 Volt, also gerade die zur Anregung der Nachleuchtbanden (11. und 6. Schwingungsquant des *B*-Zustandes) erforderlichen Energiebeträge.

Unter dieser Hypothese läßt sich dank ihrer komplizierten Struktur fast der ganze bekannte Tatsachenkomplex verstehen. Sie widerspricht

¹ G. HERZBERG (16); R. T. BIRGE und R. S. MULLIKEN: Nature (London) 122, 842. 1928.

² Schon früher haben E. J. B. WILLEY (82) und B. LEWIS (39) die Vermutung ausgesprochen, daß sowohl Atome wie auch metastabile Moleküle im aktiven Stickstoff vorhanden seien.

³ K. T. COMPTON und J. C. BOYCE: Physic. Rev. 33, 145. 1929.

den Abklümmungsmessungen nicht, denn auf die Emission eines $h\nu$ entfällt, wie eine genauere Durchrechnung lehrt, ein Verlust von gerade 2 aktiven Partikeln, nämlich Atomen. Der positive Ausfall des Dreierstoßversuches ist wegen des ersten Prozesses verständlich. Die Unterdrückung des Nachleuchtens durch eine schwache Entladung wird damit erklärt, daß den an sich schon energiereichen metastabilen Molekülen leicht Energiebeträge zugeführt werden, die zur Ionisierung ausreichen (etwa 9 Volt)¹; Nachleuchten kann dann natürlich nicht zustande kommen. Auch für die Existenz der nichtleuchtenden Modifikation, sofern sie durch Temperaturerhöhung erzeugt wird, geben CARIO und KAPLAN eine Deutung: Die metastabilen Moleküle (A -Zustand) erhalten infolge der Wärmebewegung Energien von der Größenordnung 0,2 Volt, durch die sie befähigt werden, in den benachbarten a -Zustand und von diesem in den Normalzustand überzugehen; dadurch werden alle zur Emission führenden Prozesse unmöglich gemacht. Obwohl die Äquidistanz der Schwingungsniveaus im A - und a -Zustand (vgl. Abb. 11) einen solchen Übergang möglich erscheinen läßt, muß doch bemerkt werden, daß die Lage des A -Zustandes nicht genau festgelegt ist, und daß bisher die BIRGE-HOPFIELD-Banden im Spektrum des Nachleuchtens noch nicht gefunden wurden.

Gewisse Schwierigkeiten bereiten auch der kombinierten Auffassung noch die Temperaturabhängigkeit des Nachleuchtens und die auf verschiedenen Wegen gefundenen Energiegrenzen; insbesondere erscheint es nicht sicher, ob der bei Anregung und Ionisierung von Fremdgasen auftretende Energiebetrag von 9,6 Volt aus der Dissoziationsarbeit, die wahrscheinlich geringer ist, bestritten werden kann.

Literaturverzeichnis.

(Die Literatur konnte bis etwa Juni 1929 berücksichtigt werden.)

1. ANGERER, E. v.: Physik. Z. **22**, 97. 1921.
2. BAY, Z. und W. STEINER: Z. physik. Chem. B. **3**, 149. 1929.
3. — — Naturwiss. **17**, 442. 1929.
4. BIRGE, R. T.: Nature (Lond.) **114**, 642. 1924.
5. BONHOEFFER, K. F. und G. KAMINSKY: Z. physik. Chem. **127**, 385. 1926.
6. CARIO, G.: Z. Physik 1929.
7. — und J. KAPLAN: Z. Physik 1929.
8. COMTE, F.: Physik. Z. **14**, 47. 1913.
9. CONSTANTINIDES, P. A.: Physic. Rev. **30**, 95. 1927.
10. CREW, W. H. und E. O. HULBERT: Physic. Rev. **30**, 124. 1927.
11. EASSON, L. H. und R. W. ARMOUR: Proc. roy. Soc. Edinburgh **48**, 1. 1927/28.
12. FERGUSON, W. F. C.: Physic. Rev. **31**, 969. 1928.
13. HAGENBACH, A. und W. FREY: Physik. Z. **18**, 544. 1917.
14. HERZBERG, G.: Z. Physik **46**, 878. 1928.
15. — Ebenda **49**, 512. 1928.
16. — Nature **122**, 505. 1929.

¹ Vergleiche hierzu S. 247 Fußnote 1.

17. JEVONS, W.: Proc. roy. Soc. **89**, 187. 1913.
18. — Ebenda **91**, 120. 1915.
19. — Ebenda **112**, 407. 1926.
20. JOHNSON, R. C. und H. G. JENKINS: Philosophic. Mag. **2**, 621. 1926.
21. KAPLAN, J.: Nature **122**, 771. 1928.
22. — Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **14**, 258. 1928.
23. KAPLAN, J.: Physic. Rev. **31**, 1126. 1928.
24. — Ebenda **33**, 189. 1929.
25. — Ebenda **33**, 154. 1929.
26. — und G. CARIO: Nature **121**, 906. 1928.
27. KARRER, S., C. S. FAZEL und B. V. CASSEN: Physic. Rev. **23**, 297. 1924.
28. KENTY, C. und L. A. TURNER: Physic. Rev. **32**, 799. 1928.
29. KICHLU, P. K.: Proc. Ind. Assoc., Calcutta **9**, 287. 1926.
30. — und D. P. ACHARYA: Nature **121**, 982. 1928.
31. — — Proc. roy. Soc. **123**, 168. 1929.
32. KNAUSS, H. P.: Physic. Rev. **32**, 417. 1928.
33. KNESER, H. O.: Ann. Physik **87**, 717. 1928.
34. — Ber. dtsch. phys. Ges. 1929.
35. — unveröffentlicht.
36. KÖNIG, A. und E. ELÖD: Physik. Z. **14**, 165. 1913.
37. — — Z. Elektrochem. **21**, 267. 1915.
38. — und G. H. KLINKMANN: Z. physik. Chem. **137**, 335. 1928.
39. LEWIS, B.: J. amer. chem. Soc. **50**, 27. 1928.
40. — Nature **121**, 938. 1928.
41. LEWIS, P.: Ann. Physik **2**, 459. 1900.
42. — Astrophys. J. **18**, 258. 1903.
43. — Ebenda **20**, 49. 1904.
44. — Physik. Z. **5**, 546. 1904.
45. — Physic. Rev. **18**, 125. 1904.
46. — Ann. Physik **12**, 1101. 1904.
47. — Philosophic. Mag. **25**, 826. 1913.
48. — Physic. Rev. **1**, 469. 1913.
49. — Nature (Lond.) **111**, 599. 1923.
50. LUDLAM, E. B. und L. H. EASSON: Nature (Lond.) **118**, 590. 1926.
51. OKUBO, I. und H. HAMADA: Philosophic. Mag. **5**, 372. 1928.
52. — — Ebenda **7**, 729. 1929.
53. PIRANI, M. und E. LAX: W. Veröff. Siem.-Konz. **2**, 203. 1922.
54. RUARK, A. E., P. D. FOOTE, P. RUDNICK und R. L. CHENAULT: J. opt. Soc. **14**, 17. 1927.
55. RUDY, R.: J. Franklin Inst. **202**, 376. 1926.
56. — Physic. Rev. **27**, 110. 1926.
57. SAHA, M. N. und N. K. SUR: Philosophic. Mag. **48**, 421. 1924.
58. SPONER, H.: Z. Physik **34**, 622. 1925.
59. — Ebenda **41**, 611. 1927.
60. STRUTT, R. I.: Proc. roy. Soc. A **85**, 219. 1911.
61. — Ebenda **86**, 56. 1912.
62. — Ebenda **86**, 262. 1912.
63. — Ebenda **87**, 179. 1912.
64. — Ebenda **88**, 539. 1913.
65. — Ebenda **91**, 303. 1915.
66. — Ebenda **92**, 438. 1916.
67. — und A. FOWLER: Ebenda **85**, 377. 1911.
68. — — Ebenda **86**, 105. 1912.
69. — Ebenda **93**, 254. 1917.

70. STRUTT, R. I.: (Lord RAYLEIGH): Ebenda 102, 453. 1923.
71. TIEDE, E.: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 340. 1913.
72. — und E. DOMKE: Ebenda 47, 420. 1914.
73. — und A. SCHLEEDE: Naturwiss. 11, 765. 1923.
74. — und H. TANNEBERGER: Diss. TANNEBERGER, Berlin 1923.
75. TRAUTZ, M.: Z. Elektrochem. 25, 297. 1919.
76. TROWBRIDGE, C. C.: Physic. Rev. 23, 296. 1906.
77. WARBURG, E.: Wied. Ann. (4) 10, 180. 1903.
78. WILLEY, E. J. B.: J. Soc. chem. Industr. 43, 263. 1924.
79. — und E. K. RIDEAL: J. chem. Soc. Lond. 1804, 1926.
80. — Ebenda 669. 1927.
81. — Ebenda 2188. 1927.
82. — Ebenda 2831. 1927.
83. — Ebenda 1620. 1928. Berichtigungen hierzu siehe Ebenda 228. 1929.
84. WORTHING, A. G.: Physic. Rev. 29, 907. 1927.
85. — und R. RUDY: Ebenda 23, 767. 1924.
86. WREDE, E.: Z. Physik 54, 53. 1929.
87. ZENNECK, J.: Physik. Z. 22, 102. 1921.

Elektrische Dipolmomente von Molekülen.

Von I. ESTERMANN, Hamburg.

Mit 20 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	258
II. Dielektrizitätskonstante, Molekularpolarisation und Dipolmoment	260
1. Die Molekularpolarisation gasförmiger Stoffe	260
2. Molekularpolarisation bei Flüssigkeiten und Assoziation	264
3. Ermittlung des Dipolanteils der Molekularpolarisation	272
III. Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten aus Messungen der Dielektrizitätskonstante	274
4. Meßmethodik bei Gasen und Dämpfen	274
5. Meßmethodik bei Flüssigkeiten in verdünnten Lösungen	277
IV. Andere Methoden zur Untersuchung von Dipolmomenten	279
6. Die Molekularstrahl-Methode	279
7. Elektrostriktions-Methode	286
8. Dipolrotationseffekt	287
V. Ergebnisse der Dipolforschung	288
9. Tabelle der Dipolmomente	288
10. Genauigkeit der Zahlenwerte	288
VI. Dipolmoment und Molekülbau	296
11. Anorganische Verbindungen	296
12. Aliphatische Verbindungen	297
13. Benzolderivate	300
14. Diphenylderivate	303
Literaturverzeichnis	304

I. Einleitung.

Nach den heutigen Anschauungen sind die Atome und Moleküle aufgebaut aus den beiden Elementarbausteinen der Materie, den positiv elektrischen Protonen und den negativ elektrischen Elektronen. Die Untersuchung der Anordnung dieser Elementarteilchen im Atom und Molekül ist eine wesentliche Aufgabe der modernen Physik. Für die Atome ist dieses Problem durch die neuesten Fortschritte der Quantentheorie in Verbindung mit zahlreichen Experimenten schon weitgehend gelöst. Wenn auch die Quantenmechanik im Gegensatz zur alten Atomtheorie darauf verzichten muß, die Bahnen der Elektronen im Atom raumzeitlich zu beschreiben, so gibt sie doch statistisch die durchschnittliche Verteilung der positiven und negativen Ladungen im Atom an. In allen bisher untersuchten Fällen hat es sich ergeben, daß beim normalen Atom

die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen zusammenfallen, so daß, da auch der Betrag der positiven und negativen Ladungen der gleiche ist, das Atom nach außen hin wie ein elektrisch neutraler Körper wirkt.

Im Falle der Moleküle ermöglicht die Quantenmechanik ebenfalls prinzipiell die Berechnung der Ladungsverteilung. Die praktische Ausrechnung stößt aber auf große Schwierigkeiten und wird wohl nur in wenigen Fällen durchführbar sein. Man kann jedoch auch versuchen, auf experimentellem Wege Näheres über die Verteilung der elektrischen Ladungen im Molekül zu ermitteln. Hierbei hat sich ergeben, daß man im Gegensatz zum Fall der Atome bei den Molekülen zwei Bautypen zu unterscheiden hat: solche, bei denen der Schwerpunkt der positiven Ladungen mit dem der negativen Ladungen zusammenfällt — nach DEBYE bezeichnet man solche Moleküle als *unpolar* — und solche, bei denen diese beiden Schwerpunkte nicht zusammenfallen. Diese Moleküle tragen ein „elektrisches Dipolmoment“, dessen Größe gegeben wird durch den Abstand der beiden Schwerpunkte multipliziert mit dem Betrag der in ihnen vereinigten elektrischen Ladung. DEBYE bezeichnet derartige Moleküle als *polar*. Das Dipolmoment ist eine charakteristische Eigenschaft des Moleküls, die für Betrachtungen über den Molekülbau, insbesondere über Symmetrieeigenschaften der Moleküle immer mehr herangezogen wird.

Die hier eingeführten Bezeichnungen „polare“ und „unpolare“ Moleküle haben keinen unmittelbaren Zusammenhang mit der von ABEGG herrührenden Einteilung der chemischen Verbindungen in polare (heteropolare) und unpolare (homöopolare) Verbindungen. Als charakteristischer Grenzfall der *polaren Bindung* kann der Typ *KCl* angeführt werden. Verbindungen dieser Art sind Ionenverbindungen. Falls wir in erster Näherung die Ionen starr annehmen, so hat jedes dieser Ionen Kugelsymmetrie und wirkt wie eine positiv bzw. negativ geladene Kugel, deren elektrische Ladung im Mittelpunkt vereinigt ist. Die chemische Bindung zwischen diesen beiden Ionen erfolgt durch die COULOMBSche Anziehungskraft zwischen den ungleichnamigen Ladungen — „polare Bindung“. Da in einem derartigen Molekül die elektrischen Schwerpunkte der beiden Ladungen nicht zusammenfallen können, so besitzen solche Moleküle ein elektrisches Dipolmoment — auch in der Terminologie von DEBYE sind es polare Moleküle.

Der Grenzfall der *unpolaren Bindung* wird gegeben durch ein Molekül, in dem die Kerne der beiden Atome so nahe zusammen liegen, daß wenigstens ein Teil der Elektronen beider Atome sich um die beiden Kerne gemeinsam bewegt. Dieser Grenzfall unterscheidet sich nur wenig von der Struktur eines Atoms. Tatsächlich sind auch die Spektren derartiger Moleküle (N_2 , CO) den Atomspektren mit der entsprechenden Elektronenzahl sehr ähnlich. Im idealen Grenzfall fällt in einem sol-

chen Molekül der positive Ladungsschwerpunkt mit dem negativen zusammen, das Molekül ist elektrisch neutral und hat auch kein Dipolmoment.

Man glaubte nun, Moleküle mit polarer oder unpolarer *Bindung* dadurch unterscheiden zu können, daß diese kein, jene ein Dipolmoment besitzen. Dies ist jedoch nicht möglich, weil beide genannten Typen nur Grenzfälle sind, während die tatsächlich vorhandenen Verbindungen alle möglichen Übergangsstufen zwischen diesen beiden Typen bilden.

Bringt man z. B. ein *K*-Ion oder ein Argonatom in ein elektrisches Feld, so übt dieses sowohl auf die negativen wie auf die positiven Ladungen eine Kraft aus, die die Ladungen gegeneinander verschiebt: das Ion oder Atom wird *deformiert*. In einem so deformierten Ion oder Atom fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht mehr zusammen, das Atom erhält im Feld einen elektrischen Dipol. Im *KCl*-Molekül deformieren sich die *K*- und *Cl*-Ionen gegenseitig, auch hierdurch wird die Ladungsverteilung im Molekül beeinflußt. Besonders

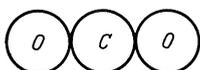


Abb. 1. Modell der *CO*₂-Molekel.

stark wird die Deformation, wenn der Größenunterschied der Ionen beträchtlich ist, z. B. im Fall der Halogen-Wasserstoffe, wo der Durchmesser des *H*-Ions nur ungefähr den 10⁵. Teil des Durchmessers des Anions ausmacht. Bei diesen Verbindungen wird das *H*-Ion ganz in die Elektronenwolke des Anions hineingezogen, hier liegt also schon ein Übergang zur homöopolaren Bindung vor.

Bisher war nur von zweiatomigen Molekülen die Rede. Bei mehratomigen Molekülen können noch kompliziertere Fälle auftreten. So kann es typische Ionenverbindungen, also polare (heteropolare) Verbindungen ohne Dipolmoment geben, wenn gewisse Symmetriebedingungen erfüllt sind. Ein Beispiel hierfür bildet das Kohlendioxyd, dessen Bau schematisch durch Abb. 1 wiedergegeben wird. Hier heben sich die Dipolmomente der beiden *CO*-Bindungen wieder auf. Andererseits gibt es Fälle typisch homöopolarer Verbindungen, die ein Dipolmoment besitzen, z. B. sehr viele organische Moleküle. Das Vorhandensein oder Fehlen eines Dipolmoments kann also keinen Aufschluß über die Art der chemischen Bindung geben, da sowohl heteropolare Verbindungen ohne Dipolmoment als auch homöopolare Verbindungen mit Dipolmoment vorkommen.

II. Dielektrizitätskonstante, Molekularpolarisation und Dipolmoment.

1. Die Molekularpolarisation gasförmiger Stoffe. Die Untersuchung der elektrischen Dipolmomente ging nicht von dem Problem der Molekülstruktur, sondern von Beobachtungen über das dielektrische

Verhalten der Materie aus. Bezeichnet man die Dielektrizitätskonstante (DK) mit ϵ , die Dichte mit d und das Molekulargewicht mit M , so sollte nach der Theorie von CLAUSIUS und MOSOTTI die elektrische Polarisierbarkeit pro Mol, auch Molekularpolarisation genannt,

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (1)$$

von Druck und Temperatur unabhängig sein, und zwar sowohl bei Flüssigkeiten wie bei Gasen. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß bei einer Anzahl von Substanzen dieses Gesetz sehr gut durch die experimentellen Beobachtungen wiedergegeben wird, während es andererseits eine große Anzahl von Stoffen gibt, bei denen systematische Abweichungen auftreten. Nach DEBYE (6) sind diese Abweichungen auf die Existenz fester elektrischer Dipole in den Molekülen der betreffenden Substanzen zurückzuführen, und die von ihm entwickelte, der LANGEVINSCHEN Theorie des Paramagnetismus analoge Theorie gestattet es, die Abhängigkeit der Molekularpolarisation von der Temperatur richtig wiederzugeben.

Nach der CLAUSIUS-MOSOTTISCHEN Theorie trägt jedes Molekül oder Atom des Mediums zur dielektrischen Polarisation bei, indem unter der Einwirkung des elektrischen Feldes die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen auseinandergezogen werden und so ein elektrischer Dipol entsteht. Die Summe der Wirkungen der durch diese Deformation entstehenden molekularen Dipole ergibt die dielektrische Polarisation des Mediums. Da diese Deformation (weil das Feld hauptsächlich auf die Elektronen wirkt, wird sie auch *Elektronenverschiebung* genannt) durch die Wärmebewegung der Moleküle nicht beeinflusst wird, so ist sie temperaturunabhängig. Die Elektronenverschiebung wird im Falle der unpolaren Bindung auch durch die chemischen Kräfte zwischen den Atomen im Molekül nicht wesentlich beeinflusst, sie ist daher bei organischen Molekülen mit ziemlicher Genauigkeit additiv aus den Beiträgen der einzelnen Atome zusammensetzen. Bei Substanzen, die dem CLAUSIUS-MOSOTTISCHEN Gesetz gehorchen, rührt also die Molekularpolarisation nur von diesem Anteil, der „Elektronenpolarisation“ P_E her. Diese ist nur von einer molekularen Konstanten, der „Deformierbarkeit“ ν abhängig. Für die deformierende Wirkung auf die Moleküle kommt nicht nur das angelegte äußere Feld \mathfrak{E} , sondern außerdem noch das von den umgebenden polarisierten Molekülen herrührende Feld in Betracht, so daß die gesamte „innere“ Feldstärke \mathfrak{F} aus \mathfrak{E} hervorgeht durch einen Zusatz, der proportional der Polarisationsfeldstärke \mathfrak{P} gesetzt werden kann. Es ist demnach

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \nu \cdot \mathfrak{P}. \quad (2)$$

Der Proportionalitätsfaktor ν , die „Konstante des inneren Feldes“, kann nur durch molekulartheoretische Überlegungen erhalten werden. Die genaue Ausrechnung, die hier nicht wiedergegeben werden soll, ergibt

im Falle regulärer Kristalle oder bei völlig ungeordneter Anordnung der Moleküle (Gase, Flüssigkeiten)

$$\nu = \frac{4\pi}{3}$$

und daraus weiter für Substanzen, die dem CLAUDIUS-MOSOTTISCHEN Gesetz gehorchen

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{4\pi}{3} N \gamma = P_E, \quad (3)$$

wo N die Zahl der Moleküle im Mol (LOSCHMIDSche Zahl) ist.

Sieht man die Polarisierbarkeit γ als molekulare, insbesondere temperaturunabhängige Konstante an, so stellt Gleichung (3) das CLAUDIUS-MOSOTTISCHE Gesetz dar.

Besteht das Medium jedoch aus Molekülen mit festen elektrischen Dipolen vom Moment μ , so werden diese beim Anlegen des Feldes bestrebt sein, sich in Richtung des Feldes einzustellen. Dieser Einwirkung des Feldes wirkt die Wärmebewegung der Moleküle entgegen und es entsteht so ein statistisches Gleichgewicht. Nach der klassischen Statistik wird die Zahl der Moleküle, deren Dipolachsen im Raumelement $d\Omega$, das mit der Feldrichtung den Winkel ϑ bildet, liegen, proportional dem Ausdruck

$$e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega, \quad (4)$$

wobei E die Energie eines Moleküls in der betreffenden Lage, k die BOLTZMANNSCHE Konstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Für den betrachteten Fall ist

$$E = \mu \cdot F \cdot \cos \vartheta,$$

wenn F die gesamte am Dipol angreifende Feldstärke ist, für die wie oben

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \quad (F \text{ ist der Absolutwert von } \mathfrak{F})$$

zu setzen ist. Da jedes dieser Moleküle in Richtung von F eine Komponente des Moments von der Größe $\mu \cdot \cos \vartheta$ hat, so ist das mittlere Moment \bar{m} in der Richtung von F gegeben durch den Ausdruck

$$\bar{m} = \frac{\int_0^\pi e^{-\frac{\mu F \cdot \cos \vartheta}{kT}} \cdot \mu \cdot \cos \vartheta d\Omega}{\int_0^\pi e^{-\frac{\mu F \cdot \cos \vartheta}{kT}} \cdot d\Omega}. \quad (5)$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{\mu F}{kT} = x,$$

so ergibt die Ausrechnung wie in der LANGEVINSCHEN Theorie des Paramagnetismus

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \text{Cotg } x - \frac{1}{x}. \quad (6)$$

In den praktisch vorkommenden Fällen ist x so klein, daß man in erster Näherung setzen kann

$$\operatorname{Cotg} x - \frac{1}{x} = \frac{x}{3}$$

und man erhält so

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{x}{3} = \frac{\mu F}{3kT} \quad (7)$$

oder

$$\bar{m} = \frac{\mu_2 F}{3kT}, \quad (7a)$$

d. h., das induzierte mittlere Moment in der Feldrichtung ist der Feldstärke und dem Quadrat des natürlichen Dipolmoments proportional. Nur bei extrem starken Feldern, wie sie von HERWEG (36) benutzt worden sind, reicht diese Näherung nicht mehr aus; hier konnte eine Abweichung von der Proportionalität zwischen induziertem Moment und Feldstärke beobachtet werden.

Der von diesem mittleren Moment der orientierten Dipole herrührende Beitrag der Molekularpolarisation P_O — „Orientierungspolarisation“ — wird

$$P_O = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu_2}{3kT}, \quad (8)$$

so daß die gesamte Molekularpolarisation den Betrag

$$P = P_E + P_O = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma + \frac{\mu_2}{4kT} \right) \quad (9)$$

annimmt. Um die Analogie mit dem magnetischen Fall besser hervorzuheben, hat SOMMERFELD vorgeschlagen, den Dipolanteil P_O als „paraelektrischen“ und im Gegensatz hierzu den Deformierungsanteil P_E als „dielektrischen“ Anteil zu bezeichnen. Will man zum Ausdruck bringen, daß P_E temperaturunabhängig, P_O aber umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist, so schreibt man

$$P = P_E + P_O = A + \frac{B}{T}, \quad (10)$$

wobei

$$A = P_E = \frac{4\pi}{3} N \gamma \quad (10a)$$

und

$$B = P_O T = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu_2}{3k} \quad (10b)$$

zu setzen sind.

Bei dieser Ableitung ist angenommen, daß ein Dipolmolekül im Feld alle möglichen Lagen annehmen kann. Nach der Quantentheorie kann es jedoch im Feld nur bestimmte Lagen einnehmen, in denen die Dipolachse diskrete Winkel mit der Feldrichtung bildet. Es ist also bei der Berechnung des mittleren Moments nicht wie im klassischen Fall (DEBYE) über alle Winkel zu mitteln, sondern nur über die quantentheoretisch erlaubten. Die von PAULI (61) auf dieser Basis ausgeführte Mittelung

über $\cos \vartheta$ ergibt für zweiatomige Gase mit einer nur bei sehr tiefen Temperaturen nicht mehr ausreichenden Näherung

$$P_O = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot 1,5367 \cdot \frac{\mu_a}{kT}. \quad (11)$$

Die Temperaturabhängigkeit von P_O ist also dieselbe wie in der klassischen Theorie, nur tritt an Stelle des klassischen Faktors $\frac{1}{3}$ in dieser „alten“ Quantentheorie der Faktor 1,5367 auf. PAULING (62), der mit halben Quantenzahlen rechnet, kommt zur gleichen Formel, nur mit einem etwas anderen Zahlenfaktor (4,570).

Durch die Entwicklung der „neuen“ Quantenmechanik sind diese Arbeiten überholt worden. Wie MENSING und PAULI (59), und R. A. L. KRONIG (47) nach der Methode von HEISENBERG und MANNEBACK (54, 55) nach der Methode von SCHÖRDINGER zeigen konnten, ergibt die Quantenmechanik bei nicht zu tiefen Temperaturen wieder den klassischen Faktor $\frac{1}{3}$. In einer Reihe von weiteren Arbeiten hat dann auch VAN VLECK (90, 91, 92) in allgemeiner Weise gezeigt, daß die Quantenmechanik auch bei mehratomigen Molekülen wieder den klassischen Verteilungsfaktor $\frac{1}{3}$ liefert. Infolgedessen können auch die alten auf Grund der klassischen Theorie berechneten Zahlenwerte der Dipolmomente weiter benutzt werden.

Außer diesen beiden Anteilen der Molekularpolarisation ist nach EBERT (11) noch zu berücksichtigen, daß unter dem Einfluß des elektrischen Feldes eine Verschiebung der (elektrisch geladenen) Atome, Ionen oder Radikale im Molekül stattfinden kann. Auch durch eine derartige Deformation wird ein Beitrag zur Molekularpolarisation geliefert, der mit P_A bezeichnet wird, so daß man zu setzen hat

$$P = P_E + P_A + P_O. \quad (12)$$

Die dem Beitrag P_A entsprechenden Eigenschwingungen liegen im langwelligeren Ultrarot, während die dem Beitrag P_E entsprechenden im Ultraviolett liegen. Der Beitrag P_A dürfte temperaturunabhängig sein, im übrigen ist es sehr schwer, ihn zahlenmäßig abzuschätzen, er soll daher im folgenden meist mit P_E zusammengezogen werden.

Die vorstehenden Überlegungen gelten zunächst nur für Gase und Dämpfe, die soweit verdünnt sind, daß eine gegenseitige Störung der Moleküle zu vernachlässigen ist. Da bei diesen ε sehr nahe gleich 1 ist, geht Formel (1) über in

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{d}, \quad (13)$$

so daß die Konstante des inneren Feldes keine Rolle mehr spielt.

2. Molekularpolarisation bei Flüssigkeiten und Assoziation. Gegen die Anwendbarkeit der Formel 1 auf Flüssigkeiten, d. h. gegen die Zu-

lässigkeit des Faktors des inneren Feldes $\frac{4\pi}{3}$ sind mehrfach Einwände erhoben worden. Nach GANS (30) wird zwar das innere Feld \mathfrak{F} , das die umgebenden Moleküle am Ort des betrachteten Moleküls erzeugen, zeitlich um den Mittelwert $\mathfrak{F}_1 = \mathfrak{C} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}$ schwanken. Während nun die Theorie von DEBYE nur diesen zeitlichen Mittelwert berücksichtigt, nimmt GANS noch den Einfluß der Schwankungen, für die er ein Wahrscheinlichkeitsgesetz aufstellt, zur Berechnung der Orientierungswahrscheinlichkeit hinzu und erhält auf diese Weise noch ein Zusatzfeld \mathfrak{F}_2 , so daß für die Einstellung der Moleküle das Feld $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2$ maßgebend sein soll. Hiergegen wendet DEBYE (8) ein, daß die Schwankungen dieses Zusatzfeldes \mathfrak{F}_2 so schnell sind, daß von einer Einstellung der Moleküle im Sinne des MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzips keine Rede sein kann. GANS beschränkt auf diesen Einwand hin die Gültigkeit seiner Überlegungen auf extrem tiefe Temperaturen, bei denen die Wärmebewegung

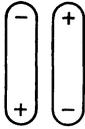


Abb. 2.



Abb. 3.

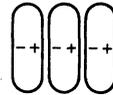


Abb. 4.

Verschiedene Formen assoziierter Moleküle.

hinreichend klein geworden ist. Da jedoch Untersuchungen über Dipolmomente bei derartig tiefen Temperaturen nicht vorliegen, werden wir im folgenden von der Theorie von GANS keinen Gebrauch machen und stets die ursprüngliche DEBYESche Theorie zugrunde legen.

Dagegen ist das Verfahren zur Berechnung der Dipolmomente aus der DK im flüssigen Zustand bei den meisten Dipolflüssigkeiten aus einem anderen Grunde nicht anwendbar. Jeder Dipol übt nach außen hin Kräfte aus und neigt dadurch insbesondere zur Anlagerung an andere Dipole. Diese Assoziation, auf deren Einfluß bei der Betrachtung der dielektrischen Eigenschaften DEBYE (8) und EBERT (11) ungefähr gleichzeitig hingewiesen haben, macht sich auch bei anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften, z. B. der Oberflächenspannung (Konstante des EÖRVÖSSchen Gesetzes) bemerkbar. Die Assoziation kann je nach der Form der Moleküle und nach der Lage des Dipols im Molekül so erfolgen, daß das resultierende Moment des durch die Assoziation entstandenen Molekülaggagats größer oder kleiner ist als das des Einzelmoleküls. In den Abb. 2 und 3 sind Assoziationskomplexe gezeichnet, deren Moment verschwindend klein ist, während in Abb. 4 — Kettenassoziation — der entstandene Komplex ein sehr großes Dipolmoment hat. Der Beitrag P_0 kann also mit wachsendem Assoziationsgrad größer oder kleiner werden. Es sind auch Fälle möglich, wo je nach dem Assoziationsgrad beide Assoziationstypen auftreten. So ist bei

geringem Assoziationsgrad die Bildung von zweiatomigen Ketten mit großem Moment möglich, während bei stärkerer Assoziation sich dreiatomige Aggregate mit kleinem oder verschwindendem Moment bilden. In diesen Fällen steigt P_0 mit zunehmender Assoziation zunächst an und nimmt dann wieder ab.

Um den Einfluß der Assoziation auf P_0 näher verfolgen zu können, muß man eine Methode haben, die es gestattet, auch bei Flüssigkeiten die Konzentration und damit den Assoziationsgrad unabhängig von der Temperatur zu verändern. Dies kann nach DEBYE (8) durch Auflösen der Substanz in einem dielektrisch normalen (dipolfreien) Lösungsmittel, z. B. in einem Kohlenwasserstoff, geschehen. Man erhält dann die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes aus der der Lösung mit Hilfe der bekannten Mischungsformel. Drückt man die Konzentration durch den Molenbruch x aus, so ist die Molekularpolarisation \bar{P} der Lösung

$$\bar{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{\bar{M}}{d} = x \cdot P + (1 - x) P_{Lm} \quad (14)$$

wo ε und d die gemessene DK bzw. Dichte der Lösung, P die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes und P_{Lm} die des reinen Lösungsmittels

Tabelle 1. Abhängigkeit der Molekularpolarisation von der Konzentration.

Substanz	Molenbruch	t^0	P	$\mu \cdot 10^{18}$
Äthyläther	0	25 ⁰	54,50	1,1
	0,25	25 ⁰	54,50	
	0,50	25 ⁰	54,50	
	0,75	25 ⁰	54,50	
	1	25 ⁰	54,50	
Diphenyläther	0,0658	20	75,0	1,0
	1	20	74,5	
	0,0658	50	73,0	
	1	50	72,7	
Äthylamyläther	0,0713	20	75,0	1,2
	1	20	75,5	
Anilin	0,1095	20	76,6	1,5
	1	20	60,7	
Methylbenzoat	0,0385	20	106,2	1,8
	0,0739	20	106,4	
	1	20	81,5	
Anisol	0,0451	20	65,3	0,8
	0,1028	20	64,0	
	1	20	58,0	
Phenetol	0,0437	20	76,1	1,0
	0,1207	20	74,6	
	1	20	65,5	

bedeuten. Das „mittlere Molekulargewicht“ \bar{M} wird ebenfalls nach der Mischungsformel

$$\bar{M} = x \cdot M + (1 - x) M_{Lm}, \quad (15)$$

wo M und M_{Lm} die Molekulargewichte von gelöstem Stoff und Lösungsmittel sind, berechnet.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularpolarisation gelöster Stoffe von der Konzentration sind zuerst auf Veranlassung von DEBYE von L. LANGE (49) und später von WILLIAMS und KRCHMA (102), ESTERMANN (20) u. a. vorgenommen worden. Einige Resultate sind in nebenstehender Tabelle 1 und in der Abb. 5 wiedergegeben.

Bei nichtassoziierten Flüssigkeiten, z. B. den Äthern, ist also die Molekularpolarisation von der Konzentration unabhängig, d. h. es liegt keine für die dielektrischen Eigenschaften in Betracht kommende Assoziation vor¹. Auch die Beobachtungen über die Konstante des EÖrtvöschens

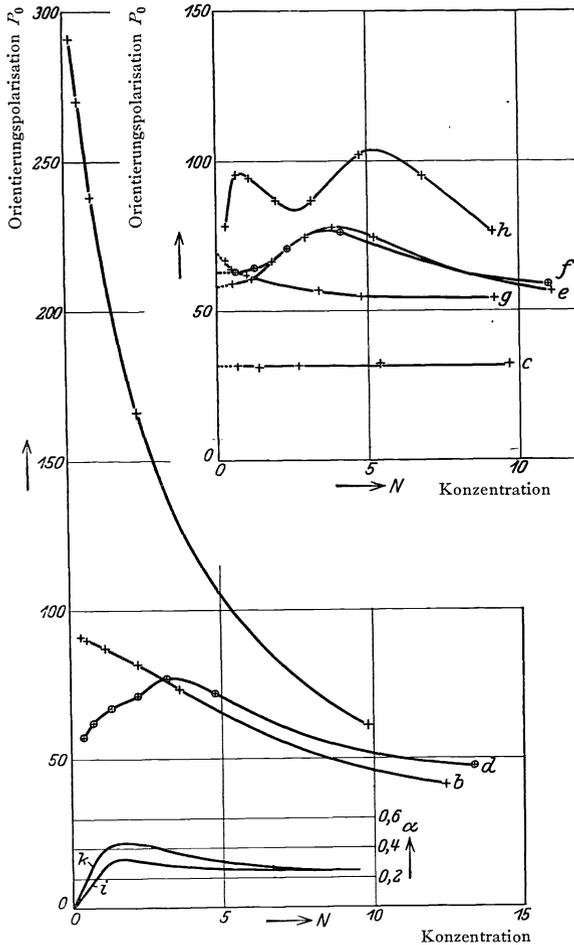


Abb. 5. Dipolanteil P'' der Molekularpolarisation in Abhängigkeit von der Molzahl N im Liter. Lösungsmittel Benzol. a Nitrobenzol 24° ; b Pyridin 24° ; c Äther 20° ; d Propylalkohol 24° ; e n -Butylalkohol 20° ; f Isobutylalkohol 20° ; g Amylalkohol (Dymethyläthylcarbinol) 24° ; h Isoamylalkohol 18° . (Aus Z. Physik Bd. 33.)

¹ Nach J. ROLINSKI (67) liegt auch bei Äthyläther eine geringe Assoziation vor, sie ist jedoch so gering, daß sie bei der in der Regel benutzten Meßgenauigkeit für die Berechnung des Dipolmoments keine Rolle spielt.

Gesetzes deuten bei Äther nicht auf Assoziation hin. Man kann also bei diesen Substanzen die an der reinen Flüssigkeit gemessene Molekularpolarisation zur Berechnung des Dipolmoments benutzen. Bei anderen Substanzen ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Bei den hier in der Tabelle 1 angegebenen erhält man bei der reinen Flüssigkeit infolge der Assoziation durchweg zu kleine Werte für P . Die Größe des Dipol-

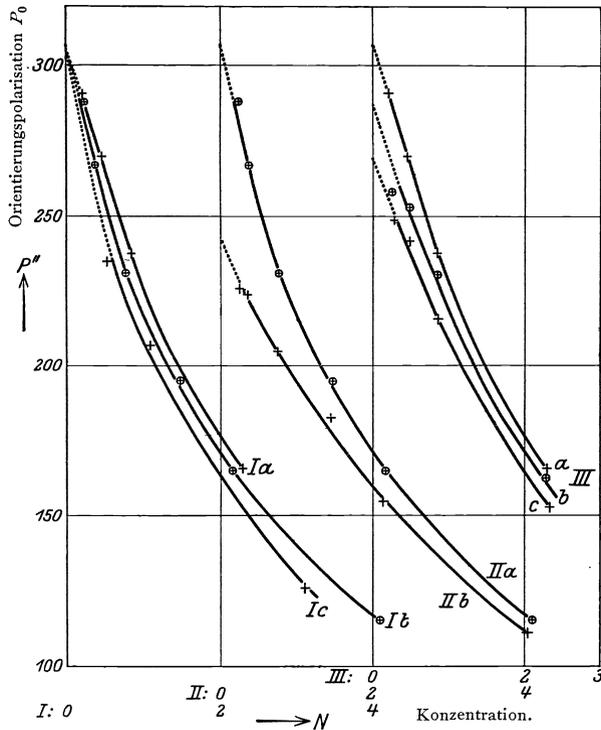


Abb. 6. Nitrobenzol. Dipolanteil der Molekularpolarisationen in verschiedenen Lösungsmitteln. Ia in Benzol 24° ; Ib in Toluol 24° ; Ic in CS_2 24° ; IIa in Toluol 24° ; IIb in Toluol 100° ; $IIIa$ in Benzol 24° ; $IIIb$ in Benzol 45° ; $IIIc$ in Benzol 65° . (Aus Z. Physik Bd. 33.)

moments ist für die Assoziation nicht unbedingt ausschlaggebend (siehe Tabelle 1), es kommt vielmehr, wie schon oben bemerkt, auch auf Form und Größe des Moleküls und auf die Lage des Dipols im Molekül an. Da der Assoziationsgrad sich mit steigender Verdünnung dem Wert 0 nähert, muß man zur Bestimmung des Dipolmoments die Molekularpolarisation bei verschiedenen (kleinen) Konzentrationen messen und eventuell auf unendliche Verdünnung extrapolieren. Nach Untersuchungen von LANGE (49) und von WILLIAMS und OGG (105) hat das Lösungsmittel keinen Einfluß auf den Wert von P , vgl. Abb. 6. Da bei

Stoffen mit kleiner DK die Bestimmung von P durch Messungen an sehr verdünnten Lösungen schon aus experimentellen Gründen mit Fehlern behaftet sein muß, hat ESTERMANN (20) es trotz der hiergegen erhobenen Bedenken vorgezogen, zur Bestimmung des Dipolmoments von nicht merklich assoziierten Stoffen Messungen an reinen Flüssigkeiten zu verwenden, um so mehr, als sich gezeigt hat, daß in den untersuchten Fällen auf diese Weise innerhalb der Fehlergrenze die gleichen Werte erhalten wurden wie bei Messungen an Dämpfen oder verdünnten Lösungen. Man muß sich allerdings in jedem Falle überzeugen, daß die Molekularpolarisation bei der betreffenden Substanz nicht von der Konzentration abhängt.

Die von SÄNGER (68) gegen dieses Verfahren erhobenen Bedenken gehen von folgender Feststellung aus: ISNARDI (41) hat Äthyl- und Methylalkohol im flüssigen Zustand untersucht und aus seinen Messungen unter Zugrundelegung der Theorie von GANS geschlossen, daß die Moleküle dieser beiden typischen Dipolsubstanzen kein elektrisches Moment besitzen. Dieser Fehlschluß liegt in erster Linie darin begründet, daß die Theorie von GANS in der von ISNARDI benutzten Form die Assoziation der Moleküle nicht berücksichtigt. Die Alkohole gehören aber zu den typisch assoziierten Flüssigkeiten.

SMYTH (74, 75, 76) hat dann die Formeln von GANS in einer Weise erweitert, die es gestattet, auch die Assoziation zu berücksichtigen. Allerdings müssen dann der Deformierungsanteil der Polarisation P_E und der Moleküldurchmesser aus anderen Beobachtungen (Brechungsexponent, v. D. WAALSSches b bzw. Viskosität) entnommen werden. Nach dieser Methode hat nun SMYTH (76, 77) für eine größere Anzahl von organischen Substanzen die elektrischen Momente berechnet. An seinen Ergebnissen fällt besonders auf, daß er vielen Kohlenwasserstoffen, insbesondere dem Benzol, ein Moment zuschreibt, während allgemein gerade das Benzol die Eigenschaften eines dipolfreien Körpers aufweist.

Ganz allgemein ist nun, wie schon früher bemerkt, die Anwendung der Theorie von GANS nur bei tiefen Temperaturen zweckmäßig. Da aber alle Messungen von SMYTH sich auf mittlere und höhere Temperaturen beziehen, kommt meines Erachtens schon aus diesem Grunde den von ihm berechneten Dipolmomenten keine besondere Genauigkeit zu. Dazu kommt aber noch, daß die dabei angewandte Kombination von Messungen der DK mit dem optischen Brechungsindex und dem der Viskosität bzw. der v. D. WAALSSchen Konstanten b entnommenen Moleküldurchmesser infolge der dabei möglichen erheblichen Fehler die Zuverlässigkeit der berechneten Momente derart nachteilig beeinflussen würde, daß irgendwelche Schlüsse aus diesen Momenten nicht gezogen werden sollten, selbst wenn man die theoretischen Grundlagen der Methode für einwandfrei halten würde. Wir werden daher die von SMYTH auf diesem Wege erhaltenen Werte nicht weiter benutzen und infolge-

dessen auch dem von ihm berechneten Benzolmoment von $0,2 \cdot 10^{-18}$ CGS nicht allzu viel Realität zuschreiben. (In einer späteren Arbeit [79] macht SMYTH auch darauf aufmerksam, daß seine Methode keine sehr genauen Zahlenwerte liefert und das Benzolmoment sehr gut auch gleich Null sein könnte.) SÄNGER hat speziell das von SMYTH berechnete Benzolmoment dazu benutzt, um den Satz aufzustellen, daß allgemein „Rückschlüsse auf das elektrische Moment aus dem thermischen Verhalten der DK in der Flüssigkeit nicht gemacht werden dürfen“, und daß „zuverlässige Schlüsse auf den Wert des Moments nur aus dem thermischen Verhalten von Gasen und Dämpfen gezogen werden können“. Dieser weitgehende Schluß scheint nach den obigen Ausführungen nicht ganz berechtigt zu sein. SÄNGER stellt weiter folgende Betrachtungen an:

Bildet man beim Benzol den CLAUDIUS-MOSOTTISCHEN Ausdruck

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

so erhält man, wenn man die Messungen der DK von GRAFFUNDER (34) zugrunde legt, ein Ansteigen von P mit der Temperatur. Im Sinne der Dipoltheorie von DEBYE würde dann μ^2 negativ, μ also imaginär werden. Ein gleiches Resultat ergeben die älteren Messungen von TANGL (88) über die Temperaturabhängigkeit der DK des Benzols. SÄNGER untersucht nun die Frage, ob eine Änderung des CLAUDIUS-MOSOTTISCHEN Ausdruckes in der Weise, daß für die Konstante des inneren Feldes an Stelle von $\nu = \frac{4\pi}{3}$ ein anderer Wert gesetzt wird, dieses „imaginäre Moment“ zum Verschwinden bringt. P geht dann über in

$$y = \frac{\varepsilon - 1}{1 + c(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{M}{d} = A + \frac{B}{T}, \quad (16)$$

wobei die Konstante des inneren Feldes $\nu = 4\pi c$ jetzt beliebig gewählt werden kann. Untersucht man die Abhängigkeit von y von der Temperatur, so findet man, daß lineare Beziehung (18) am besten für $c = \frac{1}{3}$ oder $\nu = \frac{4\pi}{3}$ erfüllt wird. Setzt man dagegen $c = \frac{1}{5,4142}$, so wird $y = A$, also unabhängig von der Temperatur. Für $c = 0$ oder $c = 0,1$ nimmt y mit steigender Temperatur ab, und man kann aus B elektrische Momente nach der DEBYESCHEN Theorie errechnen. Man würde also erhalten für

$$c = 0 \quad \mu = 0,43 \cdot 10^{-18}$$

$$c = \frac{1}{10} \quad \mu = 0,26 \cdot 10^{-18}$$

$$c = \frac{1}{5,4142} \quad \mu = 0$$

$$c = \frac{1}{3} \quad \mu \text{ imaginär.}$$

Für die Werte von $c = 0$; $0,1$ oder $\frac{1}{5,4142}$ ist zwar die Linearität von

γ nicht so gut wie für $c = \frac{1}{3}$, doch liegen die Abweichungen noch an der Fehlergrenze der DK-Messungen.

Da die Genauigkeit der Messungen den Wert der Konstanten des inneren Feldes bei Flüssigkeiten nicht eindeutig festzulegen gestattet, kommt SÄNGER zu der oben genannten Schlußfolgerung und will für die Berechnung von Dipolmomenten nur die Benutzung von Messungen an Gasen oder verdünnten Lösungen zulassen¹.

Die gleiche Betrachtung wendet SÄNGER auch auf Äthyläther und Äthylalkohol an. Der Ausdruck γ ist bei beiden Flüssigkeiten für $c = \frac{1}{3}$ linear von T abhängig, doch ergibt sich dann für Äther ein positives, für Alkohol ein imaginäres Moment. Die Linearität ist jedoch für einen ganzen Bereich von c -Werten befriedigend und durch eine geeignete Wahl (für Äther $c = \frac{1}{1,6}$, für Alkohol $c = \frac{1}{7,6}$) kann man bei beiden Flüssigkeiten γ temperaturunabhängig, also $\mu = 0$ machen.

Es scheint uns aber wesentlich zweckmäßiger, an dem Faktor des inneren Feldes $\nu = \frac{4\pi}{3}$ bei Flüssigkeiten (wenn keine Assoziation vorliegt) festzuhalten, da dieser Faktor sehr einleuchtend ist und sich überdies im optischen Gebiet als LORENZ-LORENTZscher Faktor über einen sehr großen Dichtebereich (Flüssigkeit bis Gas) bewährt hat. Daß man durch Einführung einer dritten, willkürlich wählbaren Konstanten (wie dieses c) unter entsprechender Änderung der Konstanten A und B bei den kleinen untersuchten Temperaturgebieten die Linearität von $\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ für einen weiten Bereich der c -Werte aufrecht erhalten kann, spricht ebensowenig wie für einen anderen ν -Wert gegen den Wert $\nu = \frac{4\pi}{3}$. Wir möchten daher lieber die experimentellen Ergebnisse von TANGL und GRAFFUNDER auf einen kleinen systematischen Fehler zurückführen, zumal DURANTEZ (10) in einer neueren Arbeit gefunden hat, daß beim Benzol das CLAUDIUS-MOSOTTISCHE Gesetz zwischen 0° und 72,9° gültig ist. Es ist z. B. bei beiden Autoren der Einfluß von Temperatur und Druck auf den Versuchskondensator (thermische Ausdehnung, Änderung der DK des Dielektrikums) nicht genügend untersucht. Bei der relativ geringen Empfindlichkeit der Versuchsmethode würde eine Änderung der Kapazität des Versuchskondensators, die genügen würde, um das beobachtete Ansteigen von P zu erklären, sich bei der Messung der Temperaturabhängigkeit des mit Luft gefüllten Kondensators noch nicht bemerkbar machen. Für das Vorliegen eines derartigen Effektes bei TANGL spricht

¹ Hierin liegt unseren Erachtens eine Inkonsequenz. Hält man den CLAUDIUS-MOSOTTISCHEN Ausdruck für flüssiges Benzol nicht für anwendbar, so stehen auch seiner Anwendung auf Lösungen von Dipolsubstanzen in Benzol, vor allem bei etwas größeren Konzentrationen, Bedenken entgegen.

auch der Umstand, daß hier für Toluol ein konstanter Wert von P gefunden wurde, während entsprechend dem kleinen Dipolmoment dieser Substanz eine Abnahme von P mit T zu erwarten wäre. Weiter ist zu bemerken, daß bei gewissen Kondensatorformen bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der DK auch die Volumenvermehrung der Flüssigkeit berücksichtigt werden muß, da bei größerem Volumen mehr Kraftlinien in der Flüssigkeit verlaufen. Wir möchten daher vorläufig das „imaginäre Moment“ beim Benzol auf experimentelle Ungenauigkeiten zurückführen und werden den CLAUSIUS-MOSOTTISCHEN Faktor $\nu = \frac{4\pi}{3}$ auch weiterhin bei nicht assoziierten Flüssigkeiten und verdünnten Lösungen anwenden. Dagegen sei nochmals ausdrücklich betont, daß bei assoziierten Flüssigkeiten, also in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle, Messungen der DK im flüssigen Zustand zur Berechnung von Dipolmomenten nicht verwendbar sind.

3. Ermittlung des Dipolanteils der Molekularpolarisation. Zur Bestimmung des Dipolmoments ist es noch erforderlich, P in die Anteile P_E , P_A und P_O zu zerlegen, da nur der Anteil P_O von der Größe des Dipolmoments abhängt. Dies kann, da P_A und P_E temperaturunabhängig sind, am einfachsten dadurch geschehen, daß die Temperaturabhängigkeit von P gemessen wird. Aus dieser berechnet man dann die Konstante B bzw. P_O in Gleichung (10) und daraus μ nach Gleichung (10b). Dieses Verfahren ist theoretisch einwandfrei, erfordert aber namentlich bei verdünnten Lösungen sehr genaue Messungen. Handelt es sich um Stoffe mit kleiner DK oder um sehr verdünnte Lösungen, so ist die Temperaturabhängigkeit der DK der verdünnten Lösungen von der des reinen Lösungsmittels so wenig verschieden, daß eine einigermaßen richtige Bestimmung von P_O eine viel größere Meßgenauigkeit erfordert, als in den meisten Fällen benutzt wurde. Aus diesem Grunde möchten wir glauben, daß bei den Äthern trotz der eventuell vorhandenen geringen Assoziation die aus der Temperaturabhängigkeit der DK der reinen Flüssigkeit bestimmten Werte der Dipolmomente mindestens so genau sind wie die an verdünnten Lösungen bestimmten.

Da diese Methode zur Berechnung von P_O auf Schwierigkeiten stößt, ist von EBERT (II) vorgeschlagen worden, die an den Substanzen im festen Zustand gemessenen Werte der Molekularpolarisation mit zu verwenden. Es wird hierbei angenommen, daß in festen Körpern die Dipole sich nicht einstellen können, so daß sie keinen Beitrag zur Molekularpolarisation mehr liefern. Man setzt also

$$P_{\text{fest}} = P_E + P_A \quad \text{und} \\ P_O = P_{\text{flüssig}} - P_{\text{fest}} \quad \text{bzw.} \quad P_{\text{gelöst}} - P_{\text{fest}}$$

und berechnet aus P_O in der angegebenen Weise das Moment μ .

Dieses Verfahren ist jedoch, wie auch EBERT bemerkt hat, nicht frei von Unsicherheiten. Zunächst ist es durchaus nicht sichergestellt, daß

die Dipole im festen Zustand keinen Beitrag zu P geben. Es sei z. B. an die paramagnetischen Salze erinnert, bei denen der Einfluß der magnetischen Dipole auch im festen Zustand vorhanden ist. Genaueres kann man nicht sagen, da man nicht weiß, ob eine Orientierung des elektrischen Dipols bei den komplizierten organischen Molekülen eine Drehung des ganzen Moleküls verlangt, oder ob eine Verschiebung einzelner Atome oder Atomgruppen ausreicht. Schon rein experimentelle Gründe sprechen dafür, daß eine Mitwirkung der Dipole an der Polarisation der festen Körper vorhanden ist. So hat ERRERA (17) beobachtet, daß in der Nähe des Schmelzpunktes die DK fester Stoffe von der Frequenz abhängt, ferner konnte ESTERMANN (20) beobachten, daß sie bei konstanter Frequenz dicht unterhalb des Schmelzpunktes mit der Temperatur stark ansteigt. Zweitens ist aber zu bemerken, daß bei festen Kristallen die CLAUSIUS-MOSOTTISCHE Formel sicher nicht immer angewendet werden darf, da der Faktor des inneren Feldes $\nu = \frac{4\pi}{3}$ nur für Kristalle des regulären Systems gilt, während die in Frage kommenden Substanzen fast durchweg anderen Kristallsystemen angehören. Auch dieser Einfluß kann eine beträchtliche Unsicherheit im Werte von P_0 hervorrufen.

Als dritte Methode wird besonders von DEBYE (9) empfohlen, den Wert der optischen Molekularrefraktion

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

für den temperaturunabhängigen Teil der Molekularpolarisation einzusetzen. Da der „paraelektrische“ Anteil von P in Flüssigkeiten eine Relaxationszeit von der Größenordnung 10^{-10} Sekunden hat, enthält die Molekularrefraktion für optische Frequenzen keinen Orientierungsanteil mehr. Dieses Verfahren hat aber folgenden Nachteil: Da der Brechungsindex n und damit auch die Molekularrefraktion R von der Frequenz abhängig sind, muß man mit Hilfe einer Dispersionsformel auf R_∞ für unendlich lange Wellen extrapolieren. Dabei muß man durch ein ultrarotes Gebiet hindurch, in dem bei den meisten Dipolsubstanzen Absorptionsbanden liegen, die in der Regel nicht bekannt sind und deren Beitrag zu R_∞ infolgedessen nicht abschätzbar ist. In der Literatur wird nun entweder einfach R für eine sichtbare Welle eingesetzt oder es wird R_∞ lediglich mit Benutzung einer ultravioletten Eigenschwingung aus der Dispersionsformel berechnet, ein Verfahren, das unter Umständen sehr falsche Werte liefern kann. Daß diese Methode, die auf eine Vernachlässigung von P_A hinausläuft, manchmal zu erheblichen Fehlern führen kann, ist mehrfach betont worden (z. B. bei SÄNGER [70], DEBYE [9], WILLIAMS [97]), doch liegen keine Untersuchungen darüber vor, wie groß die dabei auftretenden Fehler sind. Um diese mehr praktische Frage, wie stark der Zahlenwert der berechneten Di-

polmomente von der Verwendung der verschiedenen Methoden abhängt, zu untersuchen, hat ESTERMANN (20) für eine Reihe von Substanzen die elektrischen Momente und den temperaturunabhängigen Teil von P nach diesen drei Methoden berechnet (Tabelle 2).

Tabelle 2. Vergleich der nach verschiedenen Methoden berechneten Momente.

Substanz	P''	P_{fest}	$R_{H\alpha}$	R_{∞}	μ'_T	μ'_{fest}	$\mu'_{\text{opt.}}$
Phenyläther	54,0	53,0	52,9 _D		1,0	1,0	1,0 _D
Benzophenon	100	67	56,4	51,5	2,5	2,8	3,0
Äthyläther	31,3		22,5	21,6	1,1		1,25
Äthylamyläther	43,1		35,9	35,0	1,15		1,38
Diamyläther	57		50,5	48,7	0,97		1,14
Anisol	52,7		32,7	30,0	0,8		1,28
Phenetol	53,1		38,4 _D		1,0		1,3 _D
Anilin	25		30,3	27,4	1,6		1,5
Methylbenzoat	39		37,5		1,8		1,8
<i>c</i> -Ester ¹	47,5	51,2	42,3		1,0	0,96	1,15 _{Hα}
<i>m</i> -Ester	52	56			2,4	2,4	
<i>p</i> -Ester	(40) ²	56			3,3	3,2	

R_{∞} ist, wo Messungen von $n_{H\alpha}$ und $n_{H\beta}$ vorhanden waren, aus $R_{H\alpha}$ und $R_{H\beta}$ mit Hilfe einer zweikonstantigen Dispersionsformel extrapoliert. Der Index D bzw. H_{α} bedeutet, daß die betreffenden Werte sich auf die D - bzw. H_{α} -Linie beziehen. Mit P'' ist der aus der Temperaturabhängigkeit von P berechnete, temperaturunabhängige Anteil der Molekularpolarisation bezeichnet. Es ist zunächst festzustellen, daß bei Stoffen mit großem Moment auch größere Abweichungen im temperaturunabhängigen Glied nur kleine Differenzen im berechneten Moment verursachen. Bei Stoffen mit kleinem Moment aber, wenn der Betrag P_0 nur klein ist, können die Unterschiede sehr erheblich werden. Es sollten daher bei der Diskussion von Beziehungen zwischen Dipolmoment und anderen Eigenschaften des Moleküls, insbesondere der chemischen Konstitution möglichst nur solche Zahlenwerte von Dipolmomenten miteinander verglichen werden, die nach der gleichen Methode gewonnen sind, falls nicht die Unterschiede sehr groß sind. Auch sollte man in Anbetracht der vorläufig noch nicht zu beseitigenden Unsicherheit bei der Angabe von Zahlenwerten von Dipolmomenten nicht allzu viel Dezimalstellen verwenden.

III. Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten aus Messungen der Dielektrizitätskonstante.

4. Meßmethodik bei Gasen und Dämpfen. Zur Bestimmung der DK von Gasen und Dämpfen wurde in den älteren Arbeiten die bekannte

¹ Es handelt sich um die Methyl ester der drei Aminobenzoesäuren.

² Wegen der geringen Löslichkeit des *p*-Esters ist dieser Wert unsicher.

Brückenordnung benutzt, mit der die Kapazität eines mit dem zu untersuchenden Gas gefüllten Versuchskondensators mit der des leeren Kondensators verglichen wurde. Als Nullinstrument diente bei LEBEDEV (50) und bei PORTH (64), die lediglich die DK verschiedener Gase bei konstanter Temperatur maßen, ein speziell konstruiertes Quadrantelektrometer. BAEDEKER (1), der zuerst Messungen der Temperaturabhängigkeit der DK von Gasen zur Prüfung des CLAUSIUS-MOSOTTISCHEN Gesetzes anstellte, verwendete ebenfalls die Brückenmethode, jedoch in der von NERNST (60) angegebenen und von PHILIP (63) verbesserten Form. Da diese Arbeiten älter sind als die Dipoltheorie, enthalten sie nur Zahlenangaben für die DK; diese wurden aber später zur Berechnung von Dipolmomenten mitverwendet.

Die erste Arbeit, die speziell zur Prüfung der DEBYESCHEN Dipoltheorie ausgeführt wurde, rührt von JONA (42) her und verwendet eben-

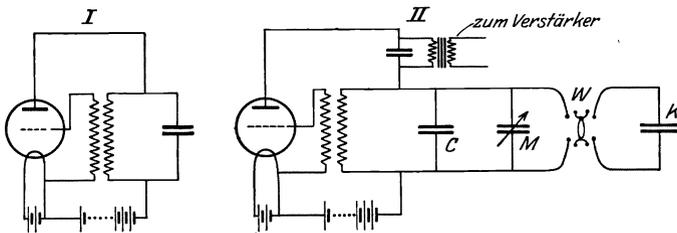


Abb. 7. Schaltungsschema der Schwebungsmethode. (Aus Z. phys. Ch. B, Bd. 1.)

falls die NERNSTSCHE Brückenmethode zur Messung der DK von Gasen und Dämpfen bei verschiedenen Temperaturen. Alle späteren Arbeiten sind fast durchweg mit Hilfe von Hochfrequenz-Überlagerungsmethoden (Schwebungsmethoden) ausgeführt worden. RIEGGER (66) verwendet als Schwingungsgenerator noch eine Löschfunkenstrecke, während alle späteren Autoren, den Fortschritten der Hochfrequenztechnik entsprechend, kleine Röhrengeneratoren benutzen. Das Prinzip dieser Schwebungsmethode, die zuerst von PREUNER und PUNGS (65) angegeben wurde, besteht darin, daß man von zwei Schwingungskreisen I und II (Abb. 7) konstante Schwingungen mit den Frequenzen ν_1 und ν_2 erzeugen läßt, die zusammen einen Schwebungston $\nu_1 - \nu_2 = n$ ergeben, der mit einer Stimmgabel verglichen werden kann. Als Schwebungsfrequenz n werden in der Regel 500 bis 1000 Schwingungen benutzt. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit können noch die Schwebungen zwischen dem Stimmgabelton und dem Schwebungston n (Schwebungen zweiter Ordnung) benutzt werden. Zur Messung der DK dient wieder ein Versuchskondensator K , der mit Hilfe einer Wippe W parallel zum Kondensator C des einen Schwingungskreises eingeschaltet werden kann. Dadurch wird die Frequenz des betreffenden Kreises geändert. Durch Zurückdrehen eines ebenfalls zum festen Kondensator parallel liegenden Meßkondensators M wird die ur-

sprüngliche Frequenz wieder hergestellt und der Schwebungston auf die vorher eingestellte Schwingungszahl n gebracht. Dann ist die Kapazität des Versuchskondensators gleich der Kapazitätsverminderung des Meßkondensators, wobei allerdings die Zuleitung zum Versuchskondensator ebenfalls einen Beitrag zur Kapazität liefert. Sollen nur relative Messungen ausgeführt werden, so mißt man die Kapazität des evakuierten Versuchskondensators nach Füllung mit einem Bezugsgas und dem zu untersuchenden Gas. Durch dieses Verfahren wird die Kapazität der Zuleitungen eliminiert. Ist ε_x die DK des zu untersuchenden Gases, und bezeichnet man mit ε_0 die DK der Normalsubstanz und mit c , c_0 und c_x die Kapazitätsänderungen des Meßkondensators beim Einschalten des evakuierten Versuchskondensators (c), sowie des mit dem Bezugsgas (c_0) und der zu untersuchenden Substanz (c_x) gefüllten Kondensators, so gilt die Formel

$$\varepsilon_x - 1 = \varepsilon_0 - 1 \cdot \frac{c_x - c}{c_0 - c}. \quad (17)$$

Sollen dagegen Absolutwerte der DK gemessen werden, so muß die Kapazität des leeren Versuchskondensators *ohne* Zuleitung genau bestimmt werden. Das kann dadurch geschehen, daß der Kondensator durch ein System ersetzt wird, das die Zuleitungen in möglichst genauer Nachbildung enthält (ZAHN [112], STUART [86], WATSON [94]). Die Eichung bleibt jedoch immer noch sehr schwierig und läßt sich nicht mit derselben Genauigkeit durchführen wie die Relativmessung, so daß die DK-Werte verschiedener Beobachter oft um erhebliche Beträge differieren, während sie, falls man sie auf denselben Normalwert bezieht, ganz bedeutend besser übereinstimmen.

Bei der in Abb. 7 schematisch skizzierten Versuchsanordnung wird der Kreis II gleichzeitig als Sender und Empfänger benutzt. Man kann jedoch die Versuchsanordnung auch so abändern, daß man einen besonderen Empfängerkreis III, der einen Detektor oder ein Audion enthält, zur Aufnahme des Schwebungstones benutzt. Der Schwebungston wird entweder mit einem Telephon abgehört oder wie es neuerdings meist geschieht, verstärkt und einem Lautsprecher zugeführt. STUART benutzt an Stelle des Telephons ein Vibrationsgalvanometer nach dem Vorschlag von W. HAMMER (35). Um ein gegenseitiges „Mitnehmen“ der beiden Schwingungsgeneratoren zu vermeiden, muß man die Kopplung möglichst lose machen oder man koppelt nicht die Grundschwingungen, sondern irgendwelche Oberschwingungen der beiden Kreise. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß die Schwingungskreise elektrostatisch gut geschützt werden müssen und daß die Stromquellen keine Schwankungen aufweisen dürfen. Auch ist es notwendig, daß die Einstellung der Kondensatoren usw. mit Fernbedienung erfolgt, um Störungen durch die Eigenkapazität des Beobachters zu vermeiden. Auch aus diesem Grunde ist es unzweckmäßig, zum Abhören des Schwebungstones ein Telephon zu verwenden.

Die Versuchskondensatoren müssen evakuierbar sein und bei Temperaturänderungen dicht bleiben und auch ihre Kapazität möglichst nicht ändern. Es wurden von den verschiedenen Autoren im wesentlichen zwei Typen benutzt: Solche mit konzentrischen Zylindern und solche mit planparallelen Platten. In Abb. 8 ist eine charakteristische Form abgebildet, eine nähere Beschreibung dürfte sich wohl erübrigen.

Der Gang der Messung erfolgte bei fast allen Autoren in der Weise, daß bei jeder Versuchstemperatur die Kapazität des Versuchskondensators leer und nach Füllung mit dem Gas gemessen wurde. Abweichend von diesem Verfahren arbeitet SÄNGER (69) mit zwei völlig gleichen Versuchskondensatoren, die sich in einem gemeinsamen Thermostaten befinden und von denen der eine mit Luft, der andere mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt wird, und die abwechselnd in die Versuchsanordnung eingeschaltet werden. Hierdurch will er den Einfluß von Temperaturänderungen beim Einströmen des Gases und den Einfluß von Druckänderungen auf die Kapazität des Versuchskondensators vermeiden.

Da die Kapazitätsänderungen der Versuchskondensatoren beim Evakuieren und Füllen, sowie bei Temperaturänderungen nur sehr klein sind, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, nicht wie in Abb. 7 angegeben, einen kleinen Meßkondensator parallel, sondern einen großen in Serie zum festen Kondensator C zu schalten. Die Kapazitätsänderung des gesamten Systems ergibt sich dann aus der Gleichung für die Serienschaltung von zwei Kondensatoren

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}.$$

Nimmt man den Meßkondensator hinreichend groß, so entspricht einer kleinen Änderung der Kapazität des Versuchskondensators ein großer Ausschlag am Meßkondensator.

5. Meßmethodik bei Flüssigkeiten und verdünnten Lösungen. Zur Messung der DK im flüssigen Zustand wurde von fast allen Autoren ebenfalls die im vorigen Abschnitt beschriebene Schwebungsmethode benutzt, nur in einigen älteren Arbeiten wurde noch von der NERNSTschen Brückenmethode Gebrauch gemacht. Die Versuchsanordnungen bei Gasen und Flüssigkeiten unterscheiden sich nur durch die Versuchskondensatoren. Abb. 9 zeigt eine Ausführungsform, die von EBERT, EISENSCHITZ und v. HARTEL benutzt wurde. Der eigentliche Kondensator besteht aus drei Messingplatten, die durch Glaskugeln voneinander

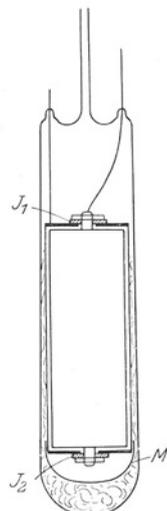


Abb. 8. Gas-Kondensator nach STUART. (Aus Z. Physik Bd. 47.)

isoliert sind und sich in einem Glasgefäß befinden. Die Luftkapazität des Kondensators beträgt etwa 50 cm. Der Glasmantel *G* enthält Petroleum, in dem zur Kontrolle der Temperatur ein BECKMANN-Thermometer angebracht ist. Ähnliche Ausführungsformen werden von den meisten Beobachtern, die nur die DK bei einer Temperatur messen, benutzt. Messungen der Temperaturabhängigkeit der DK von verdünnten Lösungen erfordern etwas andere Kondensatorformen, die folgende Bedingungen erfüllen müssen: Die Eigenkapazität darf nicht merklich temperaturabhängig sein, die Temperatur der Flüssigkeit soll gut definiert,

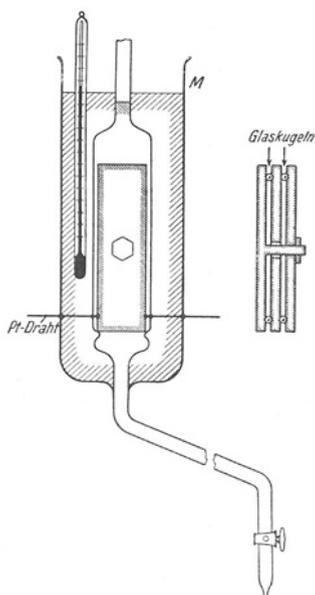


Abb. 9. Flüssigkeitskondensator nach EBERT u. M. (Aus Z. phy. Ch. B, Bd. 1.)

bequem meßbar und schnell einstellbar sein, außerdem darf sich die thermische Ausdehnung der Flüssigkeit nicht störend bemerkbar machen. Schließlich soll der Kondensator dicht schließen, um Konzentrationsänderung durch Verdampfen des Lösungsmittels bei der Erwärmung zu vermeiden, und sich leicht reinigen lassen. Abb. 10 und 11 zeigen eine von ESTERMANN benutzte Ausführung, die sich für diesen Zweck als gut brauchbar erwiesen hat. Der eigentliche Kondensator besteht aus einem Glasrohr *A*, in das bei *B* ein zweites Glasrohr *C* eingeschliften ist. In das Rohr *A* ist bei *D* ein $2\frac{1}{2}$ cm langer Metallzylinder eingeschmolzen, der die äußere Belegung des Kondensators bildet. Gegenüber von *D* ist das innere Glasrohr auf der Außenseite platiniert und bildet so die innere Belegung. Der Tubus *E* dient zum Ein- und Ausfüllen der Flüssigkeit. Am Schliff *B* wird während einer Meßreihe nichts geändert, es ist jedoch möglich, durch Verwendung mehrerer Einsätze mit

verschieden weiten Röhren die Eigenkapazität zu variieren. Der Versuchskondensator befindet sich in einem mit Paraffinöl gefüllten Dewarbecher *G*, der als Thermostat dient und durch eine elektrische Heizspirale, die auf den Glasrührer *H* gewickelt ist, erwärmt werden kann. Die Temperatur des Öls wird mit einem Thermometer gemessen, außerdem wird die Temperatur des inneren Rohres *B* durch ein Thermoelement *J*, dessen zweite Lötstelle sich im Ölbad befindet, kontrolliert. Die Zuleitungen erfolgen durch einen bei *a* durchgeschmolzenen Platindraht und durch einen dicken, in den Korken des Dewarbechers eingekitteten Messingstab *L*. Eine Abhängigkeit der Kapazität des Versuchskondensators von der Temperatur war nicht festzustellen. Wenn die Flüssigkeit min-

destens 1 cm über dem oberen Rande des Metallzylinders *D* steht, so hängt die Kapazität des Kondensators nicht mehr vom Flüssigkeitsvolumen ab.

In den meisten Fällen wurden relative Messungen bezogen auf Benzol vorgenommen. Da jedoch verschiedene Bezugswerte für die DK des Benzols zugrunde gelegt werden, unterscheiden sich die von den verschiedenen Beobachtern angegebenen DK-Werte oft ziemlich beträcht-

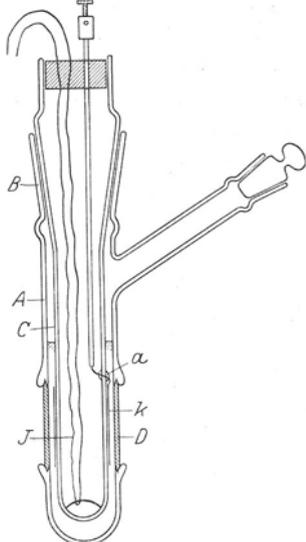


Abb. 10.

Abb. 10.

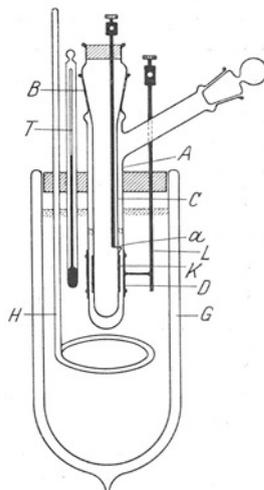


Abb. 11.

Flüssigkeitskondensator nach ESTERMANN. (Aus Z. phys. Ch. B, Bd. 1.)

lich. Bei Messungen an verdünnten Lösungen spielt übrigens der Zahlenwert der DK der Bezugssubstanz keine Rolle für die Berechnung der Dipolmomente, wenn alle Messungen auf den gleichen Wert bezogen werden.

Die von den verschiedenen Beobachtern untersuchten Substanzen und die berechneten Dipolmomente sind in Tabelle 4, Abschnitt V, Ziffer 9 zusammengestellt.

IV. Andere Methoden zur Untersuchung von Dipolmomenten.

6. Die Molekularstrahlmethode. Gegen die Verwendung der aus Messungen der DK berechneten Dipolmomente zur Diskussion von Fragen der chemischen Konstruktion ist mehrfach der Einwand erhoben worden, daß namentlich bei flüssigen Substanzen, aber auch bei verdünnten Lösungen die theoretischen Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante, Molekularpolarisation und Dipolmoment nicht genügend

geklärt seien und daher die Messungen der Molekularpolarisation bzw. DK keinen absoluten Beweis für die Existenz fester Dipole in den Molekülen liefern können (vgl. z. B. MELLE und SCHURINK [58]). Wenn wir auch der Ansicht sind, daß diese Bedenken, wenigstens bei verdünnten Lösungen, nicht stichhaltig sind, besonders wenn zur Berechnung von P_0 die Temperaturabhängigkeit von P benutzt und damit die in P_A liegende Unsicherheit vermieden wird, so erscheint es doch wünschenswert, auch mit Hilfe einer ganz anderen, von den im Abschnitt I dargestellten Theorien völlig unabhängigen Methode die Existenz fester elektrischer Dipole bei Molekülen nachzuweisen. Als solche ist die Molekularstrahlmethode besonders geeignet, da sie es gestattet, das Moment einzelner freier Moleküle direkt zu untersuchen und infolgedessen von den Unsicherheiten aller anderen Methoden, die hauptsächlich von der Unmöglichkeit, die gegenseitige Wechselwirkung der Moleküle ganz exakt zu berücksichtigen, herrühren, frei ist.

Das Prinzip der Molekularstrahlmethode besteht darin, daß man auf einen „Strahl von Molekülen“ äußere Einflüsse wirken läßt. Ein derartiger Molekularstrahl wird erzeugt, indem man ein Gas oder einen Dampf durch eine kleine Blende in einen sehr hoch evakuierten Raum eintreten läßt. Durch eine zweite Blende werden aus den sich nach allen Richtungen geradlinig mit der thermischen Molekulargeschwindigkeit ausbreitenden Molekülen diejenigen ausgeblendet, die sich in der Richtung der Verbindungslinie der beiden Blenden bewegen. Die Molekularstrahlmethode ist vielfach zur Untersuchung atomarer Probleme, insbesondere zu Untersuchungen über die magnetischen Momente von Atomen herangezogen worden; über die älteren Arbeiten auf diesem Gebiet hat W. GERLACH (32) bereits in diesen Ergebnissen berichtet. Die Anwendbarkeit der Molekularstrahlmethode zur Bestimmung von elektrischen Dipolmomenten ist zuerst von KALLMANN und REICHE (43), dann von STERN (83, 84) diskutiert worden. Sie beruht darauf, daß auf ein Molekül, das einen elektrischen Dipol trägt, in einem inhomogenen elektrischen Feld eine ponderomotorische Kraft wirkt. Infolgedessen wird ein Strahl aus derartigen Molekülen beim Durchgang durch ein solches Feld abgelenkt. Die Größe dieser Ablenkung hängt außer von den Versuchsbedingungen (Stärke und Inhomogenität des Feldes, Strahldimensionen) noch von der Größe des Dipolmoments, der Geschwindigkeit der Moleküle und dem Winkel zwischen Feldrichtung und Dipolrichtung ab. Im analogen magnetischen Fall, so weit er bisher untersucht ist, handelte es sich um einatomige Moleküle, die sich infolge der Quantenbedingungen (Richtungsquantelung) nur in wenigen diskreten Winkeln zur Feldrichtung einstellen können. Daher wird ein solcher Atomstrahl in mehrere diskrete Strahlen aufgespalten. Handelt es sich jedoch um mehratomige Dipolmoleküle, so würde infolge der Wärmerotation der Moleküle das Dipolmoment zunächst verschwinden und erst

durch den Einfluß des Feldes auf die Rotation wird ein der Feldstärke proportionales Moment erzeugt. Die Größe dieses resultierenden Moments hängt noch von der Rotationsgeschwindigkeit ab, die nach der Quantentheorie auch die Richtungen der Molekülachse im Feld bestimmt. Da bei den großen Trägheitsmomenten und den bisher verwendeten mittleren und höheren Temperaturen die Rotationsquantenzahlen schon recht groß sind, sind praktisch alle Rotationsgeschwindigkeiten und damit auch alle Stellungen im Feld möglich. Man erhält daher auch keine diskrete Aufspaltung, sondern, da Anziehungen und Abstoßungen vorkommen, nur eine beiderseitige Verbreiterung des Strahles, die man mit Hilfe klassischer Ansätze berechnen kann. Die recht komplizierte Rechnung, die hier nicht wiedergegeben werden soll, erfordert zur Berechnung der Dipolmomente aus derartigen Versuchen die Kenntnis der Intensitätsverteilung im abgelenkten Strahl. Bei den bisherigen Versuchen ist es allerdings noch nicht möglich gewesen, die Intensitätsverteilung genau zu messen, daher konnten auch noch keine quantitativen Bestimmungen von elektrischen Momenten vorgenommen werden. Es ist aber zweifellos möglich, die Frage nach der Existenz eines Moments einwandfrei zu entscheiden und die Größenordnung abzuschätzen. Man kann auch, wenn man unter sehr ähnlichen

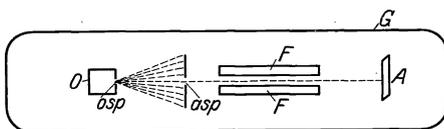


Abb. 12.
Molekularstrahlapparat (schematisch).

Bedingungen (gleiche Feldstärke und Inhomogenität des Feldes, gleiche Strahldimensionen, sowie möglichst gleiche Geschwindigkeiten der Moleküle) arbeitet, die Verbreiterung des Strahles direkt als Maß für das Dipolmoment auffassen und so die Momente von chemisch sehr ähnlichen Molekülen, z. B. von Isomeren, auf diesem Wege vergleichen.

Bei der Auswertung der Versuche ist noch zu berücksichtigen, daß infolge der Polarisierbarkeit der Moleküle (Deformierungsanteil P_E , siehe Abschnitt I) auch ein dipolfreies Molekül im Feld ein Moment erhält. Dieses induzierte Moment steht aber stets, unabhängig von der Lage und Rotation des Moleküls, parallel zur Feldrichtung, das Molekül wird also immer angezogen. Infolgedessen hat man auch bei dipolfreien Substanzen eine einseitige Ablenkung des Molekularstrahls zu erwarten und zwar in der Richtung der Inhomogenität des Feldes. Bei Verwendung von Dipolsubstanzen überlagert sich diese einseitige Ablenkung über die von den natürlichen Dipolen herrührende Verbreiterung.

Das Schema der Versuchsanordnung wird durch Abb. 12 angegeben. Im hochevakuierten Gefäß G befindet sich ein Ofen O , in dem die Substanz verdampft wird. Aus dem Ofenspalt OsP strömen die Moleküle nach allen Richtungen geradlinig aus. Der Abbildespalt AsP blendet aus diesem Molekülkegel einen Strahl aus, der durch das elektrische Feld

FF hindurchgeht und auf dem Auffänger *A* niedergeschlagen wird. Die ersten Versuche dieser Art sind von *WREDE* (III) mit den binären Salzen *KJ*, *TlJ*, *NaJ*, *CsCl* und *RbBr* ausgeführt worden¹. Der von ihm benutzte Apparat ist in Abb. 13 gezeichnet. Das Ofenröhrchen *Or* befand sich in einem von außen zu heizenden Glasrohr *Hr*, über das ein elek-

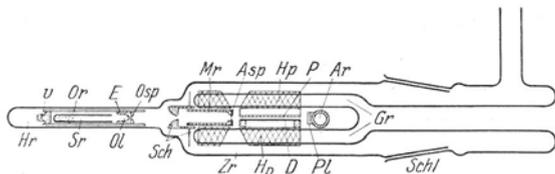


Abb. 13. Molekularstrahlapparat nach *WREDE*.
(Aus *Z. Physik* Bd. 44.)

trischer Heizkörper geschoben werden konnte. Dieses Glasrohr ging in ein weiteres Zylinderrohr *Zr* über, das in einem Konusschliff endete. Der Fortsatz des Rohres am Mantelschliff schloß mit einem nach innen eingezogenen gabelförmigen Dewargefäß ab. An diesem Gabelrohr *Gr*, das mit flüssiger Luft gekühlt werden konnte, waren sämtliche Metallteile, abgesehen vom Ofen und vom Auffangeplättchen, angebracht, und zwar die Elektroden des Feldes (Draht *D* und Platte *P*), dahinter ein Messingröhrchen *Mr*, das

den Abbildespalt trug und an dem auf der Ofenseite eine Vorrichtung zur Abschirmung des Salzdampfes *Sch* angebracht war. Das Auffangeplättchen *Pl* saß mit einer Aufsteckhülse an einem Auffängeröhrchen *Ar*, das an einem Drehschliff angebracht senkrecht durch die beiden Arme des Gabelrohres hindurch ging. Durch schräge Aufstellung des Apparates war es möglich, sowohl das Auffängeröhrchen

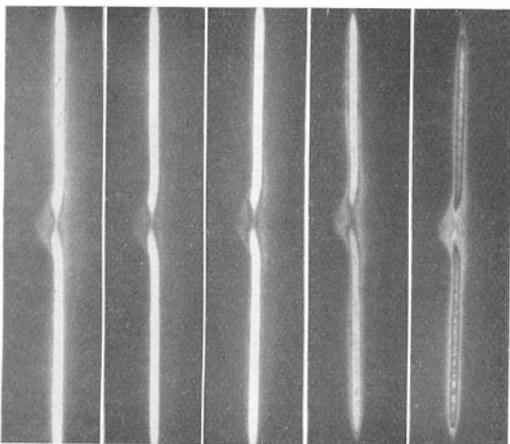


Abb. 14. Ablenkung eines Molekularstrahls von *KJ*. (Aus *Z. Physik* Bd. 44.)

Ar als auch das dazu senkrecht stehende Gabelrohr mit flüssiger Luft zu kühlen.

Das inhomogene Feld wurde zwischen einem Draht von 1 mm Durchmesser und einer Platte im Abstand von etwa 0,8 mm erzeugt. Die angelegte Spannung betrug etwa 11 000 Volt. Der Strahl lief in einem Abstand von etwa 0,15 bis 0,3 mm am Draht entlang. Die sonstigen Daten

¹ Nach einer Notiz in der *Nature* (London) hat auch *CLARK* (5) derartige Versuche ausgeführt, ohne jedoch verwertbare Resultate anzugeben.

der Versuche waren: Ofenspalt $0,4 \cdot 0,05$ mm, Abbildespalt $4 \cdot 0,5$ mm, Länge des Feldes 4 cm, ganze Strahllänge 10,5 cm, Ofentemperatur etwa 650° C. Abb. 14 zeigt die Aufnahme eines Niederschlages von *KJ* in seinen verschiedenen Veränderungen beim Stehenlassen an der Luft. Die näherungsweise Auswertung der Ablenkung läßt auf ein Moment von einigen 10^{-17} CGS-Einheiten schließen.

Von ESTERMANN (21) wurde die Versuchsmethode weiter entwickelt und besonders im Hinblick auf die Untersuchung leicht verdampfender

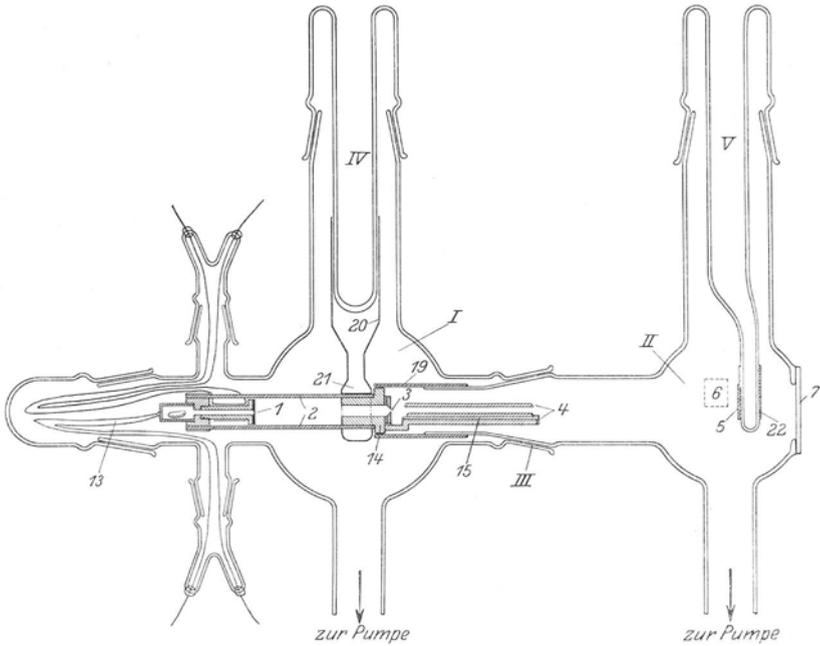


Abb. 15.

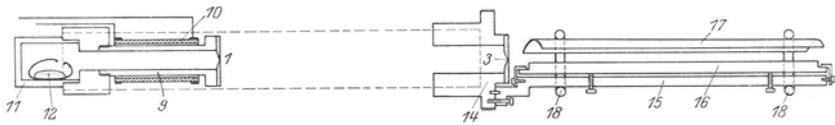


Abb. 16. Molekularstrahlapparat nach ESTERMANN.
(Aus Z. physik. Chemie B, Bd. 1.)

organischer Substanzen ausgebaut. Abb. 15 gibt eine Skizze des von ihm verwendeten Apparates, in Abb. 16 ist der innere Teil („Metallapparat“) genauer gezeichnet. Die Strahlen gehen wieder vom Ofenspalt (1) aus. Durch den starr mit dem Ofen durch zwei Konstantanbänder (2) verbundenen Abbildespalt (3) wird ein schmales Bündel ausgeblendet. Dieses läuft dann durch ein elektrisches Feld, das in dem Kon-

densator (4), der aus Schneide und Halbzylinder besteht, erzeugt wird und wird schließlich auf dem mit flüssiger Luft gekühlten Auffänger (5) niedergeschlagen. Das entstehende Bild wird mit Hilfe des Prismas (6) durch das Fenster (7) von außen mit einem Mikroskop beobachtet. Der Ofen ist so konstruiert, daß der Ofenspalt die höchste Temperatur hat. Das Thermoelement (13) zur Messung der Ofentemperatur ist am Ende der Hülse (11), die die Substanz aufnimmt, angebracht und mißt infolgedessen die für den Dampfdruck maßgebende (niedrigste) Temperatur. Der Abbildespalt sitzt in einem Block aus Phosphorbronze, an den die den Ofen tragenden Konstantanbänder hart angelötet sind. An ihm ist auch der Schneidenträger (15) des Kondensators angeschraubt. Die Schneide (16), eine dreieckige Messingschiene mit einem eingelegten Draht von 0,5 mm Radius ist mit zwei Schrauben und zwei Winkeln justierbar am Träger angebracht. Der Halbzylinder (17), der die äußere Belegung des Kondensators bildet, ist mit Hilfe von zwei U-förmig gebogenen Glasstäbchen isoliert am gleichen Träger befestigt. Der ganze Metallapparat befindet sich in einem aus zwei Teilen bestehenden Glasapparat. Der Ofenraum (I) und der Feldraum (II) sind durch den Schliff (III) verbunden. Auf die Verlängerung des Innenschliffs ist eine Messinghülse (19) aufgesetzt, in die der Metallapparat eingeschraubt wird. Auf diese Weise sind der Ofen- und der Feldraum bis auf ihre Verbindung durch den Abbildespalt vollständig getrennt. Hierdurch wird verhindert, daß Streustrahlung aus dem Ofenraum in den Feldraum gelangt und dort das Vakuum verschlechtert. Der Metallapparat wird durch eine Hülse mit federnder Zange (21), die auf dem Dewargefäß (IV) sitzt, mit flüssiger Luft gekühlt. Das Auffangegefäß (V) trägt eine Messinghülse (22), an der das aus einer polierten Nickelplatte bestehende Auffangeblech befestigt ist. Ofen- und Feldraum werden durch zwei getrennte Diffusionspumpen evakuiert.

Die Versuchsdaten und die Dimensionen des Apparates sind: Ofenspalt $1 \times 0,01$ mm, Abbildespalt $2 \times 0,02$ mm, Abstand Ofenspalt-Abbildespalt 6 cm, Länge des Kondensators 6 cm, gesamte Strahlenlänge 20 cm. Der Krümmungsradius der Schneide betrug 0,5 mm, der des Halbzylinders 2,5 mm und der Abstand der Strahlmitte von der Schneide 0,3 mm. Die angelegte Spannung, die mit einer kleinen Influenzmaschine erzeugt wurde, betrug 21 000 Volt = 70 Els-CGS-Einheiten. Zur Berechnung der Feldstärke wurde die Anordnung als Zylinderkondensator betrachtet, dann ergibt sich für die Feldstärke an der Stelle des Strahles $E = 1,63 \cdot 10^5$ Volt/cm und für die Inhomogenität $\frac{dE}{dr} = 2 \cdot 10^6$ Volt/cm². Die Ofentemperatur lag zwischen 100 und 200° C.

Zur Prüfung der Apparatur wurden zunächst solche Substanzen untersucht, bei denen das Moment bereits aus DK-Messungen an verdünnten Lösungen bekannt war. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3. Ergebnisse der Molekularstrahlversuche.

Substanz	Seitliche Verschiebung in mm	Maximale Breite in mm	μ aus DK
Diphenyl	etwa 0,1	0,15	0
Diphenylmethan	„ 0,1	0,15	$< 0,4 \cdot 10^{-18}$
Diphenyläther	„ 0,1	etwa 0,30	$1,0 \cdot 10^{-18}$
Benzophenon	„ 0,15	„ 0,60	$2,5 \cdot 10^{-18}$
Ortho-Aminobenzoesäuremethyl- ester	„ 0,1	„ 0,25	$1,0 \cdot 10^{-18}$
Meta-Ester	„ 0,1	„ 0,5	$2,4 \cdot 10^{-18}$
Para-Ester	„ 0,1	„ 0,7	$3,3 \cdot 10^{-18}$

Diphenyl und Diphenylmethan haben also auch nach diesen Versuchen, in Übereinstimmung mit den anderen Untersuchungen, kein irgendwie in Betracht kommendes Moment. Bei den anderen Stoffen sind Momente einwandfrei nachgewiesen, und wenn man sie mit Hilfe der Ablenkungsbilder der Größe nach ordnet, so erhält man dieselbe Reihenfolge, die sich aus den DK-Messungen ergibt. Die näherungsweise Ausrechnung der Momente aus der Breite der Ablenkungsbilder führt zur Größenordnung 10^{-18} CGS, steht also in Übereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Resultaten.

Nach diesen Ergebnissen wurde die Methode benutzt, um eine viel diskutierte Frage aus dem Gebiet der chemischen Konstitutionslehre zu beantworten. Nach der Theorie von WEISSENBERG (96) sollen Substanzen vom Typ Ca_4 , also Methanderivate mit vier gleichen Substituenten, nicht nur in Form eines regulären Tetraäthers gebaut sein, sondern es soll auch solche Molekülformen geben, bei denen das C-Atom in der Spitze, die vier Substituenten an den vier Ecken der Grundfläche einer Pyramide angeordnet sind.

Moleküle des ersten Bautyps dürften kein elektrisches Moment besitzen, während die des zweiten Bautyps ein permanentes Dipolmoment zeigen sollen. Als Beispiel für den zweiten Bautyp wird vielfach der Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$ angeführt. Die Untersuchung des Moments nach der DK-Methode ist bei diesem Stoff nicht anwendbar, da er in dielektrisch-neutralen Lösungsmitteln nicht löslich ist und sich auch nicht in Dampf von genügender Dichte überführen läßt. Der Molekularstrahlversuch (ESTERMANN [23]) ergab eindeutig das Vorhandensein eines permanenten Dipolmoments am Pentaerythritmolekül. Aus der gefundenen Ablenkung — in Abb. 17 ist rechts ein Strich ohne und links ein Strich mit Feld zu sehen — läßt

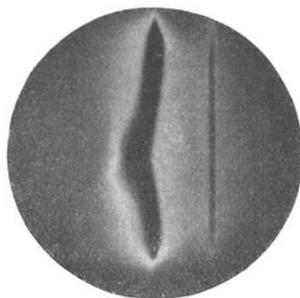


Abb. 17. Ablenkung eines Molekularstrahls von Pentaerythrit. (Aus Z. physik. Chemie B, Bd. 2.)

sich unter Benutzung der in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuche das Moment zu etwa $2 \cdot 10^{-18}$ CGS schätzen. Von ESTERMANN und WOHLWILL¹ wurden dann noch einige weitere Substanzen vom Typ Ca_4 (Derivate des Pentaerythrits) untersucht, bei denen bereits eine Bestimmung des Moments nach der DK-Methode vorlag. Das Tetrabromid (Abb. 18) zeigt in Übereinstimmung mit den DK-Messungen kein Moment, es ist lediglich eine geringe seitliche Verschiebung des Striches an der Stelle stärkster Inhomogenität zu sehen. Im Gegensatz hierzu zeigt das Tetraazetat (Abb. 19) eine sehr starke Verbreiterung, die auf ein beträchtliches Moment schließen läßt. Auch diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den Untersuchungen an verdünnten Lösungen.

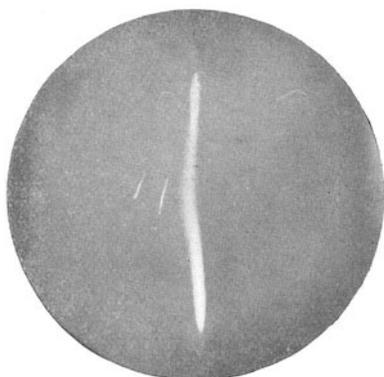


Abb. 18.

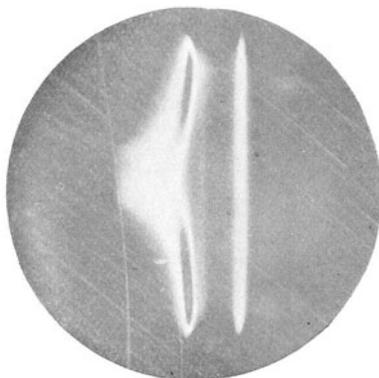


Abb. 19.

Ablenkung von Molekularstrahlen
von Pentaerythrit-Tetrabromid. von Pentaerythrit-Tetraazetat.

7. Elektrostriktions-Methode. Bringt man ein Gas in ein elektrisches Feld, so beobachtet man eine Kontraktion, die man entweder als Druckverminderung oder als Volumenverminderung messen kann. Zwischen der Größe dieser Elektrostriktion und der Dielektrizitätskonstante besteht eine Beziehung, die bereits von LIPPMANN (52) aus dem Energieprinzip, später von GANS mit Hilfe der MAXWELLSchen Theorie abgeleitet worden ist:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{\epsilon - 1}{8\pi} \cdot \frac{E^2}{p}. \quad (18)$$

Hierbei ist v die Volumenverminderung, v_0 das Volumen im feldfreien Zustand, p der Druck und E die Feldstärke. Die Messung der Elektrostriktion ersetzt also eine Messung der DK, hat aber vor dieser den Vorzug, daß sie direkt den Betrag $\epsilon - 1$ gibt, was bei Gasen, wo ϵ sehr nahe $= 1$ ist, im Prinzip viel genauere Messungen ermöglichen sollte. Unter Verwendung der DEBYESchen Anschauung über die Natur zwischenmolekularer Kräfte hat FRIVOLD (28) eine Molekulartheorie der Elektrostriktion entwickelt, die einen direkten Zusammenhang zwischen der Vo-

¹ Noch nicht veröffentlichte Versuche.

lumenkontraktion, der Polarisierbarkeit der Moleküle und dem Dipolmoment ergibt. Er erhält die Gleichung

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{2} \frac{E^2}{kT} \left(\gamma + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (19)$$

die man übrigens auch aus der obenstehenden Gleichung durch Umformen erhalten kann. Zur Berechnung von μ aus Messungen der Elektrostriktion ist es noch erforderlich, γ zu eliminieren; dies kann entweder durch Messung bei zwei Temperaturen oder durch Entnahme der Polarisierbarkeit aus der Messung der Molekularrefraktion geschehen (vgl. Ziffer 3). In Anbetracht der Kleinheit der Volumenänderungen (10^{-4} bis 10^{-5} cm³) ist die experimentelle Untersuchung sehr schwierig und die Methode hat bisher nur selten Anwendung gefunden. Auch die von FRIVOLD (28), FRIVOLD und HASSEL (29) und KLIEFOTH (44) gefundenen Zahlenwerte für die Dipolmomente dürften keine allzu hohe Genauigkeit beanspruchen. Es soll daher hier von einer näheren Beschreibung der experimentellen Methodik abgesehen werden, die Ergebnisse sind mit in die Tabelle 4 im Abschnitt V, Ziffer 9 aufgenommen worden.

8. Dipolrotationseffekt. Eine weitere Methode zur Bestimmung von Dipolmomenten, die auch nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden soll, da sie praktisch bisher kaum angewendet worden ist, besteht in der Beobachtung des Dipolrotationseffekts. Bringt man eine Dipolflüssigkeit in ein elektrostatisches Drehfeld, so werden die Dipole stets bestrebt sein, sich in Richtung des Feldes einzustellen. Infolge der inneren Reibung der Flüssigkeit werden sie aber gegen die Feldrichtung immer etwas zurückbleiben. Hierdurch entsteht ein Drehmoment, das die Flüssigkeit in Rotation versetzt. Nach BORN (2) hängt dieses Drehmoment L ab von der Feldstärke E , der Kreisfrequenz des Feldes ω , der inneren Reibung η , dem Radius der Kugel R und schließlich vom Dipolmoment und der Temperatur. Zahlenmäßig ist L gegeben durch die Gleichung

$$L = E^2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \omega \cdot \eta \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2. \quad (20)$$

Dieser Effekt ist experimentell von LERTES (51) beobachtet worden und zwar mit Hilfe eines Feldes von 4 m Wellenlänge, das mit zwei Röhrendsendern erzeugt wurde. Die Flüssigkeit befand sich in einer dünnwandigen Glaskugel, die an einem Torsionsfaden aufgehängt war. Die von ihm erhaltenen Werte sind nicht sehr genau. Nur beim Äther stimmen sie einigermaßen mit dem nach anderen Methoden überein. Die großen Abweichungen bei den von LERTES benutzten Flüssigkeiten (Alkohol, Nitrobenzol usw.) dürften außer in der Schwierigkeit der Experimente noch darin begründet sein, daß es sich hierbei um sehr stark assoziierte Flüssigkeiten handelt, bei denen Messungen im flüssigen Aggregatzustand zur Berechnung von Dipolmomenten überhaupt nicht verwendet werden dürfen.

V. Ergebnisse der Dipolforschung.

9. **Tabelle der Dipolmomente.** Wir bringen nun eine Zusammenstellung aller bisher bekannten Dipolmomente in tabellarischer Form. Falls für eine Substanz mehrere Beobachtungen vorliegen, sind sie nur dann aufgenommen, wenn sie nach verschiedenen Methoden erhalten worden sind oder erheblich voneinander abweichen. Sonst ist im allgemeinen nur ein Wert in der Tabelle aufgeführt. In Spalte 3 ist der Beobachter angegeben, die eingeklammerte Ziffer bezieht sich auf das Literaturverzeichnis. In Spalte 5 sind diejenigen Arbeiten angegeben, in denen ebenfalls Dipolmomente der betreffenden Substanz enthalten sind, die aber nicht in die Tabelle aufgenommen wurden. In Spalte 4 ist die Methode angegeben, nach der das Moment berechnet wurde. Es bedeutet:

Gas: Messung der DK im gasförmigen Zustand,

Fl: Messung der DK im flüssigen Zustand,

Lsg: Messung der DK in verdünnter Lösung (das Lösungsmittel ist in der Regel in Klammern angegeben, falls es sich nicht um Benzol handelt),

T: Ermittlung von P_0 aus der Temperaturabhängigkeit der DK,

fest: Ermittlung von P_0 mit Hilfe von Messungen der DK im festen Zustand,

opt: Ermittlung von P_0 mit Hilfe von Messungen der Molekularrefraktion,

Es: Elektrostriktionsmethode,

Rot: Dipolrotationseffekt,

Mol: Molekularstrahlmethode.

Tabelle 4. Zusammenstellung der bisher gemessenen Dipolmomente.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode	Weitere Literatur
<i>A</i>	0	v. BRAUNMÜHL (3)	Gas T	
<i>O</i> ₂	0	KLIEFOTH (44)	Es	
<i>N</i> ₂	0	ZAHN (112)	Gas T	27, 44
<i>H</i> ₂	0	v. BRAUNMÜHL (3)	Gas T	66, 27
<i>J</i> ₂	1,2	WILLIAMS u. ALLGEIER (104)	Lsg opt	
<i>HCl</i>	1,03	ZAHN (112)	Gas T	
	1,2	v. BRAUNMÜHL (3)	Gas T	
	2,2	FALKENHAGEN (26)	Gas T	
	1,5	FRIVOLD u. HASSEL (29)	Es	
<i>HBr</i>	0,79	ZAHN (112)	Gas T	
<i>HJ</i>	0,38	ZAHN (112)	Gas T	
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	1,87	SÄNGER u. STEIGER (71)	Gas T	42
	1,79	STUART (87)	Gas T	
	1,7	WILLIAMS (98)	Lsg opt	
<i>H</i> ₂ <i>S</i>	1,1	v. BRAUNMÜHL (3)	Gas T	
	0,9	ZAHN u. MILES (114)	Gas T	
<i>SO</i> ₂	1,61	ZAHN (113)	Gas T	
	1,8	JONA (42)	Gas T	
	1,9	FALKENHAGEN (26)	Gas T	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode	Weitere Literatur
SO_2	1,8	FRIVOLD (28)	Es	
	1,7	KLIEFOTH (44)	Es	
N_2O	0,25	v. BRAUNMÜHL (3)	Gas T	
NH_3	1,48	WATSON (94)	Gas T	42, 113
PH_3	0,55	WATSON (94)	Gas T	
AsH_3	0,16	WATSON (94)	Gas T	
CO	0,12	WEIGT (95)	Gas T	66, 3
CO_2	0	ZAHN (113)	Gas T	86
	0,15	v. BRAUNMÜHL (3)	Gas T	
	0,2	FORRO (27)	Gas T	
	0,1	RIEGGER (66)	Gas T	
	0,3	JONA (42)	Gas T	
	0,14	WEIGT (95)	Gas T	
	0,2	KLIEFOTH (44)	Es	
CS_2	0,08	WILLIAMS u. OGG (105)	Lsg opt	
	0,33	ZAHN u. MILES (115)	Gas T	
COS	0,65	ZAHN u. MILES (115)	Gas T	
SnJ_4	0	WILLIAMS u. ALLGEIER (104)	Lsg opt	
$AgClO_4$	4,7	WILLIAMS u. ALLGEIER (104)	Lsg opt	
SbJ_3	0,4	WILLIAMS (100)	Lsg opt	
Methan	0	SÄNGER (69)	Gas T	
Äthan	0	SMYTH u. ZAHN (78)	Gas T	
<i>n</i> -Penthan	0,2	HÖJENDAHL (38)*	Gas. opt.	
Isopropyläthan	0,3	HÖJENDAHL (38)*	Gas. opt.	
Hexan	0	SMYTH u. MORGAN (81)	Lsg T	
	0	SMYTH u. STOOPS (82)	T	
Heptan	0	SMYTH u. STOOPS (82)	Fl T	
2—2-Dimethylpentan	0	SMYTH u. STOOPS (82)	Fl T	
3-Äthylpentan	0	SMYTH u. STOOPS (82)	Fl T	
<i>n</i> -Heptan	0,2	HÖJENDAHL (38)	Gas T	
Oktan	0	SMYTH u. STOOPS (82)	Fl T	
Äthylen	0	SMYTH u. ZAHN (78)	Gas T	
<i>a</i> -Butylen	0,3	SMYTH u. ZAHN (78)	Gas T	
Amylen	0,5	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Trimethyläthylen	0,5	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Acetylen	0	SMYTH u. ZAHN (78)	Gas T	
Diphenylmethan	<0,4	ESTERMANN (20)	Fl T	
	0	ESTERMANN (21)	Mol	
asym. Diphenyläthylen	0,5	ESTERMANN (22)	Fl T	
Benzol	0	DURANTEZ (10)	Fl T	
	0	KRCHMA u. WILLIAMS (46)	Lsg. CCl_4 opt	
	0,35	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Toluol	0,4	KRCHMA u. WILLIAMS (46)	Lsg CCl_4 opt	
	0,5	WILLIAMS u. KRCHMA (102)	Lsg opt	
	0,4	SMYTH u. MORGAN (79)	Lsg opt	
<i>o</i> -Xylol	0,5	KRCHMA u. WILLIAMS (46)	Lsg opt	
	0,6	SMYTH u. MORGAN (79)	Lsg opt	
<i>m</i> -Xylol	0,46	SMYTH u. MORGAN (79)	Lsg opt	
<i>p</i> -Xylol	0,2	SMYTH u. MORGAN (79)	Lsg opt	
	0,1	WILLIAMS u. KRCHMA (102)	Lsg opt	
<i>s</i> -Triäthylbenzol	0,1	WILLIAMS (103)	Lsg opt	
Mesitylen	0,1	WILLIAMS (103)	Lsg opt	

* Von HÖJENDAHL aus den DK-Messungen von POHRT (64) berechnet.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode	Weitere Literatur
Diphenyl	0	WILLIAMS (99)	Lsg opt	4, 20, [21
Naphthalin	0,7	WILLIAMS u. ÖGG (105)	Lsg opt	
Methylchlorid	1,7	SIRCAR (73)	Gas T	(69)
	1,9	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
	1,86	SÄNGER**	Gas T	
	2,0	WILLIAMS (109)	Lsg opt.	
Äthylchlorid	1,6	KRCHMA u. WILLIAMS (46)	Lsg CCl_4 opt	
	1,75	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
	2,1	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
	2,0	SIRCAR (73)	Gas T	
	2,1	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
	2,2	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
<i>n</i> -Propylchlorid	2,2	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	81, 46 14
<i>iso</i> -Propylchlorid	2,2	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
<i>n</i> -Butylchlorid	2,2	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Allylchlorid	2,2	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Chlorpropylen	1,7	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
CH_2Cl_2	1,6	SÄNGER (69)	Gas T	
$CHCl=CHCl$, cis	1,9	ERRERA (17)	Lsg fest	
trans	0	ERRERA (17)	Lsg fest	
$CH_2=CCl_2$	1,2	ERRERA (17)	Lsg fest	
CH_2Cl-CH_2Cl	1,6	GOSH (33)	Gas T	
CH_3-CHCl_2	2,1	GOSH (33)	Gas T	
$CHCl_3$	0,95	SÄNGER (69)	Gas T	
	1,05	SIRCAR (73)	Gas T	
	1,1	WILLIAMS (102)	Lsg opt	
CCl_4	0	SÄNGER (69)	Gas T	
Methylbromid	1,8	HÖJENDAHL (38)	Gas opt	
	1,9	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
Äthylbromid	1,8	MAHANTI (53)	Gas T	
	2,1	HÖJENDAHL (38)	Gas opt	
	1,9	SMYTH u. MORGAN (81)	Lsg T	
	1,4	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
<i>n</i> -Propylbromid	2,2	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Vinylbromid	1,5	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Allylbromid	1,9	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
$CHBr=CHBr$, cis	1,4	ERRERA (17)	Lsg fest	
trans	0	ERRERA (17)	Lsg fest	
Methyljodid	1,7	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
	1,6	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
	1,3	MAHANTI (53)	Gas T	
Äthyljodid	2,0	HÖJENDAHL (38)	Gas opt	
	1,7	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
	1,6	MAHANTI (53)	Gas T	
CH_2J-CH_2J	1,3	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
$CHJ=CHJ$ cis	0,8	ERRERA (17)	Lsg fest	
trans	0	ERRERA (17)	Lsg fest	
$CHCl=CHBr$ cis	1,6	ERRERA (17)	Lsg fest	
trans	0	ERRERA (17)	Lsg fest	
$CHCl=CHJ$ cis***	0,6	ERRERA (19)	Lsg fest	
trans***	1,57	ERRERA (19)	Lsg fest	
Methylalkohol	1,64	WILLIAMS (109)	Lsg opt	

* Von HÖJENDAHL aus den DK-Messungen von POHRT (64) berechnet.

** Nach frdl. persönlicher Mitteilung.

*** Die cis-trans-Zuordnung erscheint uns unrichtig. (Vgl. S. 300.)

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode	Weitere Literatur
Methylalkohol	1,73	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt.	103
	1,65	STRANATHAN (85)	Lsg T	
	1,61	JONA (42)	Gas T	
Äthylalkohol	1,63	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
	1,72	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
	1,74	STRANATHAN (85)	Lsg T	
	1,11	SÄNGER (70)	Gas T	
Propylalkohol	1,53	LANGE (49)	Lsg opt	
	1,75	STRANATHAN (85)	Lsg T	
Butylalkohol	1,65	LANGE (49)	Lsg opt	
Iso-Butylalkohol	1,72	LANGE (49)	Lsg opt	
Amylalkohol	1,83	LANGE (49)	Lsg T	
	1,62	STRANATHAN (85)	Lsg T	
Iso-Amylalkohol	1,76	LANGE (49)	Lsg opt	
	1,85	KRCHMA u. WILLIAMS (46)	Lsg CCl_4 opt	
Glykol	1,5	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
Methylacetat	1,67	KRCHMA u. WILLIAMS (46)	Lsg CCl_4 opt	
Äthylacetat	1,74	KRCHMA u. WILLIAMS (46)	Lsg CCl_4 opt	
Dimethyläther	1,3	STUART (87)	Gas T	
	1,2	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Diäthyläther	1,14	STUART (87)	Gas T	
	1,10	SÄNGER**	Gas T	
	1,04	ESTERMANN (20)	flüss T	
	1,22	LANGE (49)	Lsg opt	
Dipropyläther	0,85	SÄNGER**	Gas T	
	1,0	ESTERMANN (20)	flüss T	
Äthylisoamyläther	1,2	ESTERMANN (20)	(Lsg T)	
			flüss T	
Acetaldehyd	2,72	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Aceton	2,71	KRCHMA u. WILLIAMS (46)	Lsg opt	
	2,97	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
	2,84	STUART (87)	Gas T	
	2,79	WOLF (110)	Lsg opt	
Methyl-Äthyl-Keton	2,72	WOLF (110)	Lsg opt	
Methyl-Propyl-Keton	2,73	WOLF (110)	Lsg opt	
Methyl-Butyl-Keton	2,70	WOLF (110)	Lsg opt	
Methyl-Hexylketon	2,69	WOLF (110)	Lsg opt	
Methyl-Nonylketon	2,72	WOLF (110)	Lsg opt	
Diäthylketon	2,79	WOLF (110)	Lsg opt	
Pinakolin	2,73	WOLF (110)	Lsg opt	
Dipropylketon	2,76	WOLF (110)	Lsg opt	
Hexamethylacetone	1,9	STUART (87)	Gas T	
Äthylenoxyd	2,7	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Acetylchlorid	1,3	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Methylamin	1,3	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Äthylamin	1,4	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
n-Propylamin	1,2	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Allylamin	1,1	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Diamylamin	0,9	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Diäthylamin	0,8	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Trimethylamin				

* Von HÖJENDAHL aus den DK-Messungen von PORTH (64) berechnet.

** Nach frdl. persönlicher Mitteilung.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode	Weitere Literatur
Methylcyanid	3,4	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
	3,9	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Äthylcyanid	3,4	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
	4,1	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Äthylencyanid	3,8	WILLIAMS (109)	Lsg opt	
Nitromethan	3,1	HÖJENDAHL (37)	Lsg opt	
	3,8	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Tetranitromethan	0	WILLIAMS (100)	Lsg opt	
Nitroäthan	4,0	HÖJENDAHL (38)*	Gas opt	
Pentaerythrit	etwa 2	ESTERMANN (23)	Mol	
$C(CH_2Br)_4$	0	EBERT u. M. (15)	Lsg fest	100
	0	ESTERMANN (23)	Mol	
$C(CH_2Cl)_4$	0	EBERT u. M. (15)	Lsg fest	
$C(CH_2I)_4$	0	EBERT u. M. (15)	Lsg fest	
$C(CH_2NO_3)_4$	vor-	EBERT u. M. (15)	Lsg fest	
	handen			
$C(CH_2COOCH_3)_4$	etwa 2,6	ESTERMANN (23)	Mol	
	2,6	EBERT u. M. (15)	Lsg fest	
	1,9	WILLIAMS (100)	Lsg opt	
$C(OCH_3)_4$	0,8	EBERT u. M. (15)	Lsg fest	
$C(OC_2H_5)_4$	I	EBERT u. M. (15)	Lsg fest	
$C(COOCH_3)_4$	I	EBERT u. M. (15)	Lsg fest	
$C(COOC_2H_5)_4$	I	EBERT u. M. (15)	Lsg fest	
α -Aminovaleriansäure- methylester	1,6	ESTERMANN (20)	Lsg T	
β -Aminovaleriansäure- methylester	2,7	ESTERMANN (20)	Lsg T	
Fluorbenzol	1,4	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	
Chlorbenzol	1,5	SMYTH u. MORGAN (81)	Lsg T	
	1,6	WILLIAMS u. KRCHMA (102)	Lsg opt	79 [17
<i>o</i> -Dichlorbenzol	2,2	ERRERA (17a)	Lsg fest	105,83,
	2,3	SMYTH u. MORGAN (79)	Lsg opt	
<i>m</i> -Dichlorbenzol	1,4	ERRERA (17a)	Lsg fest	17
	1,5	SMYTH u. MORGAN (79)	Lsg opt	100
<i>p</i> -Dichlorbenzol	0	ERRERA (17)	Lsg fest	79,17a
Brombenzol	1,5	WILLIAMS (100)	Lsg opt	38, 108
<i>o</i> -Dibrombenzol	1,7	ERRERA (17a)	Lsg fest	17
	1,9	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	
<i>m</i> -Dibrombenzol	1,2	ERRERA (17a)	Lsg fest	17
	1,6	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	[17a
<i>p</i> -Dibrombenzol	0	ERRERA (17)	Lsgfest	107,
<i>s</i> -Tribrombenzol	0	HÖJENDAHL (38)*	Lsgopt	
<i>p</i> -Chlorbrombenzol	0,1	WILLIAMS (108)	Lsgopt	
Jodbenzol	1,3	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	
<i>o</i> -Dijodbenzol	1,6	ERRERA (17a)	Lsg fest	17
<i>m</i> -Dijodbenzol	1,0	ERRERA (17)	Lsg fest	
<i>o</i> -Bromjodbenzol	1,7	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	
<i>m</i> -Bromjodbenzol	1,1	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	
<i>p</i> -Bromjodbenzol	0,5	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	
<i>o</i> -Chlortoluol	1,4	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	
<i>m</i> -Chlortoluol	1,6	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	
<i>p</i> -Chlortoluol	1,7	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	

* Von HÖJENDAHL aus den DK-Messungen von POHRT (64) berechnet.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode	Weitere Literatur
Phenol	1,7	WILLIAMS u. ALLGEIER (104)	Lsg opt	79, 105
<i>o</i> -Chlorphenol	1,3	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
<i>p</i> -Chlorphenol	2,4	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
<i>o</i> -Kresol	1,4	WILLIAMS (99)	Lsg opt	79
<i>m</i> -Kresol	1,6	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
	1,8	SMYTH u. MORGAN (79)	Lsg opt	
<i>p</i> -Kresol	1,64	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
	1,8	SMYTH u. MORGAN (79)	Lsg opt	
Benzaldehyd	2,8	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
Benzoesäure	1,0	WILLIAMS u. ALLGEIER (104)	Lsg opt	
Methylbenzoat	1,8	ESTERMANN (20)	Lsg T	
Äthylbenzoat	1,8	ESTERMANN (23)	Lsg T	
<i>o</i> -Phthalsäuredimethyl- ester	2,3	ESTERMANN (23)	Lsg T	
<i>o</i> -Phthalsäurediäthyl- ester	2,4	ESTERMANN (23)	Lsg T	
Terephthalsäure- dimethylester	2,2	ESTERMANN (23)	Lsg T	100
Terephthalsäure- diäthylester	2,3	ESTERMANN (23)	Lsg T	
Hydrochinon- diäthyläther	1,7	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
Hydrochinondiacetat	2,2	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
Phloroglucin- trimethyläther	1,8	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
Phloroglucintriacetat	2,4	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
Anisol	1,2	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
	0,8	ESTERMANN (20)	Lsg T	
Phenetol	1,0	ESTERMANN (20)	Lsg T	
Diphenyläther	1,0	ESTERMANN (20)	Lsg T	
<i>o</i> -Kresylmethyläther	2,4	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
<i>m</i> -Kresylmethyläther	1,2	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
<i>p</i> -Kresylmethyläther	1,2	WILLIAMS (99)	Lsg opt	
Benzophenon	2,5	ESTERMANN (20)	Lsg T	21
Anilin	1,6	ESTERMANN (20)	Lsg T	38
<i>p</i> -Phenylendiamin	0	WILLIAMS u. WEISSBERGER	Lsg opt	
Diphenylamin	1,3	ESTERMANN (20)	Lsg fest	
<i>o</i> -Aminobenzosäure- methylester	1,0	ESTERMANN (20)	Lsg T	
<i>m</i> -Ester	2,4	ESTERMANN (20)	Lsg T	
<i>p</i> -Ester	3,3	ESTERMANN (20)	Lsg T	
Nitrobenzol	3,9	WILLIAMS u. OGG (105)	Lsg T	49, 106
<i>o</i> -Dinitrobenzol	6,0	WILLIAMS u. SCHWINGEL (106)	Lsg opt	38
<i>m</i> -Dinitrobenzol	4,2	WILLIAMS u. SCHWINGEL (106)	Lsg opt	
	3,7	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
<i>p</i> -Dinitrobenzol	0,7	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
	0,3	WILLIAMS u. SCHWINGEL (106)	Lsg opt	
<i>s</i> -Trinitrobenzol	1,8	WILLIAMS u. SCHWINGEL (106)	Lsg opt	
	0,7	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
<i>o</i> -Nitrotoluol	3,75	WILLIAMS u. SCHWINGEL (106)	Lsg opt	38
<i>m</i> -Nitrotoluol	4,2	WILLIAMS u. SCHWINGEL (106)	Lsg opt	
<i>p</i> -Nitrotoluol	4,5	WILLIAMS u. SCHWINGEL (106)	Lsg opt	38
<i>o</i> -Chlornitrobenzol	4,3	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
	3,8	WALDEN u. WERNER (93)	Lsg opt	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode	Weitere Literatur
<i>m</i> -Chlornitrobenzol . . .	3,4	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	93
<i>p</i> -Chlornitrobenzol . . .	2,6	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	93
<i>p</i> -Bromnitrobenzol . . .	2,5	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
<i>o</i> -Nitroanisol	4,8	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
<i>p</i> -Nitroanisol	4,4	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd . . .	2,4	WILLIAMS (108)	Lsg opt	
<i>p</i> -Nitrobenzoesäure . . .	3,5	WILLIAMS (108)	Lsg opt	
<i>o</i> -Nitrilanilin	4,5	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
<i>m</i> -Nitrilanilin	4,7	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
<i>p</i> -Nitrilanilin	7,1	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
Dimethylanilin	1,4	HÖJENDAHL (37)	Lsg opt	
Pyridin	2,1	LANGE (49)	Lsg opt	
<i>p</i> -Azoxyanisol	2,4	EBERT u. v. HARTEL (14)	Lsg fest	
<i>p</i> -Azoxyphenetol	2,3	EBERT u. v. HARTEL (14)	Lsg fest	18
Azoxybenzol	1,8	EBERT u. v. HARTEL (14)	Lsg fest	
<i>p</i> -Azoxybenzoesäure- äthylester	3,2	EBERT u. v. HARTEL (14)	Lsg fest	
<i>a</i> -Nitronaphthalin	3,6	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
1—8-Dinitronaphthalin	7,1	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
1—5-Dinitronaphthalin	0,6	HÖJENDAHL (38)	Lsg opt	
<i>pp'</i> -Difluordiphenyl . . .	0,35	BRETSCHER (4)	Lsg opt	
<i>pp'</i> -Dichlordiphenyl . . .	0,35	BRETSCHER (4)	Lsg opt	
	0	WILLIAMS u. WEISSBERGER (107)	Lsg opt	
<i>pp'</i> -Dibromdiphenyl . . .	0	BRETSCHER (4)	Lsg opt	
<i>pp'</i> -Dinitrodiphenyl . . .	0	WILLIAMS u. WEISSBERGER (107)	Lsg opt	
<i>pp'</i> -Dimethoxydiphenyl . .	1,5	BRETSCHER (4)	Lsg opt	
<i>pp'</i> -Diäthoxydiphenyl . .	1,9	WILLIAMS u. WEISSBERGER (107)	Lsg opt	
<i>pp'</i> -Diacetyldiphenyl . . .	1,9	WILLIAMS (100)	Lsg opt	
Benzidin (<i>pp'</i> -Diamino- diphenyl)	1,3	WILLIAMS u. WEISSBERGER (107)	Lsg opt	4

10. Genauigkeit der Zahlenwerte. Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Zahlenwerte der Dipolmomente haben wir in der Regel auf eine Stelle nach dem Komma abgerundet. Wie ein Blick in die Tabelle 4 zeigt, weichen nämlich die Werte der verschiedenen Beobachter bei einzelnen Stoffen erheblich voneinander ab, während bei anderen gute Übereinstimmung vorliegt. Zum Teil können diese Abweichungen daran liegen, daß namentlich in den älteren Arbeiten der Reinheitsgrad der benutzten Substanzen nicht genügend beachtet wurde. Auch die reinsten handelsüblichen Qualitäten enthalten oft noch merkliche Verunreinigungen, von denen besonders das Wasser sich störend bemerkbar macht. Denn bei der abnorm hohen DK des Wassers genügen schon sehr geringe Mengen, um die DK-Messungen zu fälschen; Mengen, die sich bei der Bestimmung anderer physikalischer Konstanten, z. B. des Brechungsexponenten, noch nicht bemerkbar machen. Neben diesen und anderen rein experimentellen Ursachen dürfte aber ein Teil

der Abweichungen auf die Berechnungsmethode zurückzuführen sein. Die in älteren Arbeiten von SMYTH auf Grund der Theorie von GANS berechneten Werte weichen besonders stark von allen anderen ab, sie sind nach Absatz I als unrichtig anzusehen und daher in Tabelle 4 nicht aufgenommen worden. Aber auch die drei hier verwendeten Methoden geben vielfach erheblich abweichende Werte, insbesondere bei Molekülen mit kleinem Moment. Bei diesen ist der Orientierungsanteil P_0 der Molekularpolarisation klein gegenüber den anderen Beiträgen und wird also als kleine Differenz zweier größerer Zahlen erhalten. Er kann infolgedessen leicht mit einem größeren Fehler behaftet sein, der sich dann auf das Dipolmoment überträgt. Insbesondere darf bei solchen Stoffen der ultrarote Anteil P_A nicht vernachlässigt werden, da man sonst zu hohe Werte erhält. Als Beispiel sei der Äthyläther erwähnt, bei dem zahlreiche Messungen nach verschiedensten Methoden vorliegen (Tabelle 5).

Tab. 5. Dipolmoment von Äther nach verschiedenen Beobachtern.

$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode
0,84	DEBYE	Temperaturabhängigkeit der $DK_{\text{flüssig}}$ P aus Lösung, P' optisch
1,22	LANGE	
1,27	LERTES	Dipolrotationseffekt
1,43	ISNARDI	Nach GANS aus $DK_{\text{flüssig}}$ berechnet
1,42	SMYTH	Nach GANS aus $DK_{\text{flüssig}}$ berechnet
1,51	SMYTH	Nach GANS aus DK_{Dampf} berechnet
1,10	SÄNGER	Temperaturabhängigkeit der DK_{Dampf}
1,04	ESTERMANN	Temperaturabhängigkeit der $DK_{\text{flüssig}}$
1,14	STUART	Temperaturabhängigkeit der DK_{Dampf}

Von diesen Werten dürfte der erste, der von DEBYE aus alten Beobachtungen berechnet wurde, für die nähere Betrachtung ausscheiden, ebenso die Werte von SMYTH auf Grund der Theorie von GANS. Auch der aus dem Dipolrotationseffekt berechnete Wert ist aus experimentellen Gründen nicht sehr genau. Die theoretisch beste Methode ist unzweifelhaft die Messung der Temperaturabhängigkeit der DK des Dampfes. Auch der aus der Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeit gefundene Wert kann wohl als einigermaßen zutreffend angesehen werden. Hieraus folgt, daß die von ROLINSKI (67) gefundene geringe Assoziation (3 vH) des flüssigen Äthyläthers, die übrigens von anderen Forschern (49, 102) nicht gefunden wurde, auf die Berechnung des Moments keinen Einfluß hat. Die optische Methode liefert bei den verschiedenen Beobachtern gut übereinstimmende, aber sicher zu hohe Werte, da der ultrarote Anteil nicht vernachlässigt werden darf, weil er von der gleichen Größenordnung wie P_0 ist¹. Wir glauben daher, daß die von uns vorgenommene Abrundung dem augenblicklichen Stand der Genauigkeit entspricht.

¹ Es ist mir nicht verständlich, warum K. L. WOLF (110) diese von mir (20) und anderen (11, 97, 70) an der optischen Methode geübte Kritik unter Bezugnahme auf die Messungen von STUART am Äther als unberechtigt zurück-

VI. Dipolmoment und Molekülbau.

11. Anorganische Verbindungen. Im allgemeinen gibt das Dipolmoment einen Hinweis auf die Symmetrieverhältnisse im Molekül. Als bemerkenswertes Ergebnis ist zunächst festzustellen, daß Moleküle, die nach der chemischen Formel gleich gebaut sein sollten (z. B. CO_2 einerseits und SO_2 oder OH_2 andererseits), durchaus nicht die gleichen Symmetrieeigenschaften haben. Während nämlich CS_2 und CO_2 dipolfrei sind (andere Messungsergebnisse dürften nicht reell sein), haben die Verbindungen H_2O , H_2S und SO_2 unzweifelhaft Dipolmomente. Man wird daher für letztere eine gestreckte Struktur $O=C=O$ und $S=C=S$ annehmen haben, was auch wenigstens beim CO_2 , wo diesbezügliche

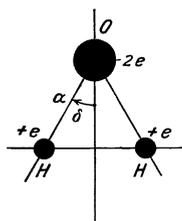


Abb. 20. Modell der H_2O -Molekel.
(Aus Helvet. physic. Acta Bd. I.)

Messungen vorliegen, mit dem experimentellen Befund über Bandenspektren und spezifische Wärme vereinbar ist (24, 25). Dagegen hat man für Wasser und SO_2 , sowie für H_2S eine andere Struktur anzunehmen. HUND (40) hat auch aus rein theoretischen Untersuchungen für Wasser ein geknicktes Modell vorgeschlagen, bei dem die beiden H -Atome und das O -Atom ein gleichschenkliges Dreieck bilden (Abb. 20). SÄNGER und STEIGER (71) berechnen unter Benutzung der von EUCKEN (24) aus den ultraroten Absorptionsspektren bestimmten Hauptträgheitsmomente die Seitenlänge des Dreiecks $a = 1,07 \cdot 10^{-8}$ cm und den

halben Winkel an der Spitze $\delta = 32^\circ$.

Aus den Dipolmomenten können wir noch einige Aussagen über Größe und Polarisierbarkeit von Ionen erhalten. Betrachtet man die Reihe der Halogenwasserstoffe

$$\begin{aligned} HCl: \mu &= 1,03 \cdot 10^{-18} \\ HBr: \mu &= 0,79 \cdot 10^{-18} \\ HJ: \mu &= 0,38 \cdot 10^{-18} \end{aligned}$$

so findet man, daß mit steigender Größe des Anions das Moment abnimmt. Da die Dipolladung nicht kleiner werden kann als das elektrische Elementarquantum, so bedeutet dieser Befund, daß die Dipollänge in der Richtung $Cl \rightarrow J$ abnimmt, also in umgekehrter Richtung geht wie die Ionenradien. Das heißt, daß die Halogenionen nicht starr sein können, sondern daß das H -Ion in die Elektronenwolke des Anions hineindringt und die Ladungsverteilung des Moleküls um so mehr sym-

weist. Selbst wenn man den Wert von STUART als richtig ansieht, so liefert die optische Methode immer noch einen wesentlich zu hohen Wert. Bei den von WOLF untersuchten *Ketonen* mit großem Moment spielt dieser Einfluß allerdings keine Rolle.

metrisch macht, je größer das Anion und seine Polarisierbarkeit ist. Ganz analog verhält sich die Reihe

$$NH_3 : \mu = 1,48 \cdot 10^{-18}$$

$$PH_3 : \mu = 0,55 \cdot 10^{-18}$$

$$AsH_3 : \mu = 0,16 \cdot 10^{-18}$$

Auch hier nimmt das Moment mit zunehmender Größe des Zentralatoms ab. Ersetzt man dagegen das Wasserstoffatom durch größere Atome, so nimmt das Moment wieder zu. Messungen entsprechender Substanzen liegen zwar nicht vor, man kann jedoch das Moment des SbJ_3 ($0,4 \cdot 10^{-18}$) als Hinweis in dieser Richtung ansehen.

12. Aliphatische Verbindungen. Auch in der organischen Chemie gibt es zahlreiche Beziehungen zwischen Dipolmoment und Molekülbau. Zunächst kann man wieder einige Symmetriebetrachtungen anstellen. Nach der klassischen Stereochemie sind die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms nach den vier Ecken eines regulären Tetraeders hin gerichtet. Das Methanatom hat also einen hohen Grad von Symmetrie und dementsprechend kein Dipolmoment. Ersetzt man ein Wasserstoffatom des Methans durch eine CH_2 -, C_2H_5 - usw. Gruppe, so bleibt immer noch eine hohe Symmetrie des Moleküls erhalten, denn auch die anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffe haben kein wesentliches Moment. Auch die Einführung eines Phenylrestes ruft keine größere Abweichung von der Symmetrie hervor. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe sind ebenfalls dipolfrei; nur bei verzweigten Ketten (α -Butylen) tritt vielleicht ein kleines Moment auf.

Ersetzt man dagegen ein H -Atom durch andere Atome oder Radikale, so wird die Symmetrie gestört und ein beträchtliches Dipolmoment entstehen. Betrachtet man homologe Reihen, z. B. die Chloride

$$CH_3Cl : \mu = 1,86 \cdot 10^{-18}$$

$$C_2H_5Cl : \mu = 1,99 \cdot 10^{-18}$$

$$C_3H_7Cl : \mu = 2,1 \cdot 10^{-18}$$

$$C_4H_9Cl : \mu = 2,2 \cdot 10^{-18}$$

oder die Alkohole

$$CH_3OH : \mu = 1,7 \cdot 10^{-18}$$

$$C_2H_5OH : \mu = 1,7 \cdot 10^{-18}$$

$$C_3H_7OH : \mu = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

$$C_4H_9OH : \mu = 1,7 \cdot 10^{-18}$$

$$C_5H_{11}OH : \mu = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

so findet man, daß jedem derartigen Atom oder Radikal näherungsweise ein bestimmtes Moment zukommt, während die Art des aliphatischen Restes keinen sehr großen Einfluß auf den Wert des Moments hat. Ganz ähnlich verhalten sich auch Reihen mit in der Mitte liegenden Substituenten, z. B. die Ketone, deren Moment etwa $2,7 \cdot 10^{-18}$ beträgt, oder die Äther, bei denen zwar die experimentellen Werte etwas aus-

einander gehen, aber doch alle in der Gegend von $1 \cdot 10^{-18}$ liegen. (Es ist jedoch sicher, daß bei den Äthern noch individuelle Unterschiede vorhanden sind.) Man kann nach dem bisher vorhandenen Material eine Tabelle für die Momente einfach substituierter Gruppen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen zusammenstellen (Tabelle 6).

Tabelle 6. Dipolmomente von Substituenten, aliphatische Reihe.

Substituent	$\mu \cdot 10^{-18}$	Substituent	$\mu \cdot 10^{-18}$
Cl	2,0	-COH	2,7
Br	1,9	NH ₂	1,3
J	1,7	CN	3,5
CH ₃ COO	1,7	-O-	1,0
OH	1,7	-CO-	2,7

Werden mehrere Atome durch den gleichen Substituenten ersetzt, so nimmt die Symmetrie wieder zu, das Moment also ab, da die Momente der einzelnen Gruppen näherungsweise als Vektoren aufzufassen und infolgedessen *geometrisch* zu addieren sind. Bei vier gleichen Substituenten im Methan sollte also die ursprüngliche Symmetrie wieder erreicht und das Moment gleich 0 sein. Dies zeigt z. B. die Reihe

$$\begin{aligned} CH_4 &: \mu = 0 \\ CH_3Cl &: \mu = 1,97 \cdot 10^{-18} \\ CH_2Cl_2 &: \mu = 1,59 \cdot 10^{-18} \\ CHCl_3 &: \mu = 0,95 \cdot 10^{-18} \\ CCl_4 &: \mu = 0 \end{aligned}$$

Es gibt jedoch Methanderivate von der Formel Ca_4 , also solche mit vier gleichen Substituenten, die diese hohe Symmetrie nicht besitzen und infolgedessen Dipolmomente haben. Nach MARCK und WEISSENBERG (56) sollen überhaupt außer der von der klassischen Stereochemie geforderten Konfiguration des regulären Tetraeders bei diesen Molekülen auch andere, weniger symmetrische Konfigurationen vorkommen können. Nach kristallographischen und röntgenographischen Untersuchungen von MARK und WEISSENBERG sollte besonders dem Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$ im festen Zustand die Symmetrie einer vierseitigen Pyramide zukommen, ebenso seinem Nitrat und Azetat. Wenn auch die Richtigkeit dieser Angaben auf Grund der neuesten Untersuchungen von KNAGGS (45), SEIFERT (72), MELLE und SCHURINK (58) als durchaus nicht erwiesen angesehen werden kann, so haben sie immerhin Veranlassung gegeben, die Symmetrieverhältnisse derartiger Moleküle durch die Bestimmung von Dipolmomenten zu untersuchen. Ein nach dem Pyramidenmodell gebautes Molekül sollte ein elektrisches Moment besitzen, während ein Tetraedermolekül dipolfrei sein sollte. Die diesbezüglichen Messungen haben nun ergeben, daß eine Anzahl dieser Verbindungen, nämlich der Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$, sein Nitrat $C(CH_2NO_3)_4$ und

Acetat $C(CH_2OOCCH_3)_4$ und die analog gebauten Verbindungen $C(OCH_3)_4$, $C(OC_2H_5)_4$, $C(COOCH_3)_4$ und $C(COOC_2H_5)_4$ ein Dipolmoment haben, während andere, wie CCl_4 , $C(NO_3)_4$, $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2Br)_4$ und $C(CH_2J)_4$ dipolfrei sind. Es ist somit erwiesen, daß Substanzen vom Typ Ca_4 in anderen Symmetriefformen als der des regulären Tetraeders vorkommen können; ob diese notwendig pyramidal gebaut sein müssen und ob die Symmetrie des ganzen Moleküls notwendig dieselbe sein muß, wie die des zentralen Kohlenstoffatoms, soll hier nicht weiter erörtert werden. (Vgl. hierzu die Arbeit von HÜCKEL [39].) Dagegen scheint es sicher zu sein, daß die Symmetrie der Moleküle im gelösten oder Dampfzustand nicht notwendig dieselbe ist wie im festen Kristall. Denn beim Penterythrit und einigen seiner Derivate liegen im freien Zustand unzweifelhaft Dipolmoleküle vor, während im Kristall mit größter Wahrscheinlichkeit symmetrischere Konfigurationen, die dipolfrei sind, anzunehmen sind. Das Umgekehrte liegt beim Tetranitromethan vor, bei dem nach den Röntgenaufnahmen von MARK und NÖTHLING (57) die vier NO_2 -Gruppen nicht gleichwertig sind, während das Molekül im gelösten Zustand kein Moment aufweist.

Die Dipolmomente von substituierten Äthylenderivaten sind von ERRERA untersucht worden. Er findet für

$$\begin{aligned} CHCl = CHCl, \text{ cis } \mu &= 1,89 \cdot 10^{-18} \\ &\text{trans } \mu = 0 \\ CH_2 = CCl_2 \quad \mu &= 1,2 \cdot 10^{-18}. \end{aligned}$$

Ebenso findet er bei den entsprechenden Bromiden und Jodiden in der cis-Form endliche Momente, in der trans-Form aber das Moment 0. Es liegt auch durchaus im Sinne unserer Symmetriebetrachtungen, daß bei den trans-Formen das Moment verschwindet. Bei den cis-Derivaten nimmt das Moment wie in der Methanreihe vom Chlor zum Jod hin ab. Man kann sogar umgekehrt sagen, daß erst die Untersuchung der Dipolmomente die Möglichkeit ergibt, die Konfiguration bei der cis-trans-Isomerie eindeutig festzulegen. Auf Grund chemischer Reaktionen ist dies bei diesen Verbindungen nicht möglich. Man hat im allgemeinen die Zuordnung auf Grund gewisser Regelmäßigkeiten in verschiedenen physikalischen Konstanten ausgeführt. Es lassen sich jedoch keine theoretischen Beziehungen zwischen diesen Konstanten und der chemischen Konstitution angeben, diese Methode zur Konfigurationsbestimmung ist daher äußerst unsicher und es ist daher auch nicht weiter verwunderlich, daß in manchen Fällen zwei Autoren die Zuordnung in verschiedener Weise vornehmen. ERRERA hat nun die Momente der beiden Chlorjodäthylene gemessen und findet für

$$\begin{aligned} CHCl = CHJ, \text{ cis } \mu &= 0,52 \cdot 10^{-18} \\ &\text{trans } \mu = 1,27 \cdot 10^{-18}. \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis steht zu den sonstigen Erfahrungen im Widerspruch und veranlaßt ERRERA zu der Annahme, daß im Chlorjodäthylen das Jod positiv zum Chlor geladen sein soll. Diese Annahme scheint uns jedoch nicht wahrscheinlich und wir möchten in Anbetracht der Unsicherheit der chemischen Konfigurationsbestimmung viel eher glauben, daß das Chlorjodäthylen mit dem Moment $\mu = 0,52 \cdot 10^{-18}$ die trans-Form, das andere dagegen die cis-Form ist.

Bemerkenswert sind auch die Dipolmomente der Aminovaleriansäure-Methylester. Die α -Form hat ein wesentlich kleineres Moment ($1,6 \cdot 10^{-18}$) als die δ -Form ($2,7 \cdot 10^{-18}$), woraus man schließen kann, daß die Kohlenstoffkette bei dieser Verbindung nicht zusammengebogen, sondern gestreckt ist.

13. Benzolderivate. Während das Benzol selbst dipolfrei ist, wird auch bei seinen Derivaten durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein anderes Atom oder Radikal ein elektrisches Moment erzeugt, das für den betreffenden Substituenten charakteristisch ist. Die Momente sind jedoch nicht genau dieselben, die bei der gleichen Substitution in aliphatischen Kohlenwasserstoffen entstehen, wie Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7. Dipolmomente von Substituenten, Benzolreihe.

Substituent	$\mu \cdot 10^{18}$	Substituent	$\mu \cdot 10^{18}$
<i>Cl</i>	-1,5	<i>NO</i> ₂	-3,8
<i>Br</i>	-1,5	<i>COH</i>	-2,8
<i>J</i>	-1,3	<i>OCH</i> ₃	-1,0
<i>F</i>	-1,4	<i>COOH</i>	-0,9
<i>OH</i>	-1,7	<i>CH</i> ₃	+0,4
<i>COOCH</i> ₃	-1,8	<i>NH</i> ₂	+1,5

Führt man zwei derartige Gruppen in verschiedenen Stellungen in den Benzolkern ein, so findet man, daß die Substituenten *CH*₃ und *NH*₂ den entgegengesetzten elektrischen Effekt ausüben wie die anderen genannten Radikale oder Atome, entsprechend dem Vektorcharakter der Dipole versehen wir daher diese beiden Gruppen mit einem +Zeichen, die anderen mit einem —Zeichen. Nach J. J. THOMSON (89) sollte man das Moment von disubstituierten Benzolderivaten in der Weise berechnen können, daß man die in der Tabelle 7 angegebenen Einzelwerte nach den Regeln der Vektoraddition addiert, wobei der Winkel zwischen den Dipolvektoren in der ortho-Stellung mit 60°, in der meta-Stellung mit 120° und in der para-Stellung mit 180° anzunehmen ist. Die Ergebnisse derartiger Rechnungen, die von verschiedenen Autoren durchgeführt worden sind, zeigen, daß man im allgemeinen qualitative, meist jedoch keine quantitative Übereinstimmung mit den gemessenen Werten erhält. Hat man zwei gleiche Substituenten, so wird durch den Eintritt des zweiten in die ortho-Stellung das Moment wesentlich vergrößert, in der meta-Stellung erreicht es wieder den Wert des einfach substituierten

Körpers und wird in der para-Stellung Null oder sehr klein. Dies sieht man z. B. bei den Chlor- und Nitrobenzolen:

Chlorbenzol: $\mu = 1,6 \cdot 10^{-18}$	Nitrobenzol: $\mu = 3,9 \cdot 10^{-18}$
<i>o</i> -Dichlorbenzol: $\mu = 2,3 \cdot 10^{-18}$	<i>o</i> -Dinitrobenzol: $\mu = 6,0 \cdot 10^{-18}$
<i>m</i> -Dichlorbenzol: $\mu = 1,5 \cdot 10^{-18}$	<i>m</i> -Dinitrobenzol: $\mu = 4,2 \cdot 10^{-18}$
<i>p</i> -Dichlorbenzol: $\mu = 0$	<i>p</i> -Dinitrobenzol: $\mu = 0,3 \cdot 10^{-18}$

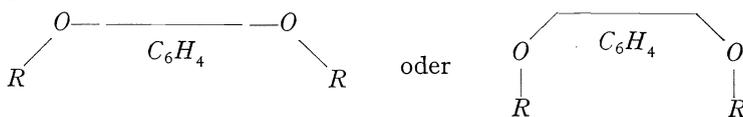
Die umgekehrte Reihenfolge findet man, wenn der zweite Substituent das umgekehrte Vorzeichen hat wie der erste, z. B. bei den Nitrotoluolen, Kresolen und den Estern der Aminobenzoessäuren. Hier wird durch den Eintritt des zweiten, das kleinere Moment erzeugenden Substituenten in die ortho-Stellung das Moment verkleinert, während es beim Eintritt in die para-Stellung vergrößert und näherungsweise gleich der Summe der Einzelwerte wird, wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergibt:

Nitrobenzol: $\mu = 3,9 \cdot 10^{-18}$	Phenol: $\mu = 1,7 \cdot 10^{-18}$
Toluol: $\mu = 0,4 \cdot 10^{-18}$	Toluol: $\mu = 0,4 \cdot 10^{-18}$
<i>o</i> -Nitrotoluol: $\mu = 3,8 \cdot 10^{-18}$	<i>o</i> -Kresol: $\mu = 1,44 \cdot 10^{-18}$
<i>m</i> -Nitrotoluol: $\mu = 4,2 \cdot 10^{-18}$	<i>m</i> -Kresol: $\mu = 1,60 \cdot 10^{-18}$
<i>p</i> -Nitrotoluol: $\mu = 4,5 \cdot 10^{-18}$	<i>p</i> -Kresol: $\mu = 1,64 \cdot 10^{-18}$
Methylbenzoat: $\mu = 1,8 \cdot 10^{-18}$	
Anilin: $\mu = 1,6 \cdot 10^{-18}$	
<i>o</i> -Ester: $\mu = 1,0 \cdot 10^{-18}$	
<i>m</i> -Ester: $\mu = 2,4 \cdot 10^{-18}$	
<i>p</i> -Ester: $\mu = 3,3 \cdot 10^{-18}$	

Quantitativ ist allerdings die Übereinstimmung zwischen der Theorie von THOMSON und den Experimenten in vielen Fällen nicht besonders gut. Dies kommt daher, daß man den Effekt der Wechselwirkung der beiden Substituenten aufeinander und auf den Benzolring, der in der Formel nicht berücksichtigt wird, im allgemeinen nicht vernachlässigen darf. Besonders auffällig sind die Abweichungen bei den Kresylmethyläthern und bei den Verbindungen:



also Paraverbindungen mit zwei gleichen Substituenten mit erheblichem Moment, die nach der THOMSONSchen Theorie das Moment 0 haben sollten. WILLIAMS (100) nimmt an, daß diese Verbindungen, bei denen Seitenketten durch ein Sauerstoffatom an den Benzolring gebunden sind, eine ätherartige Struktur haben und daß die Abweichungen von der Theorie daher kommen, daß die Seitenketten nicht in der Ebene des Benzolringes liegen, sondern durch die Sauerstoffbrücke aus ihr herausgedrängt werden. Man hätte also die Strukturformeln der Hydrochinonäther



und die der Kresole und Kresylmethyläther



zu schreiben. Die Sauerstoffbrücke am Kern ist jedoch nicht allein die Veranlassung dafür, daß disubstituierte Benzolderivate vom Typ $C_6H_4\alpha_2$ in para-Stellung Momente aufweisen, es können auch in anderen Fällen, wenn der Substituent an der einer anderen Stelle „Brückensauerstoff“ enthält, große Abweichungen von der einfachen Vektorthorie auftreten, z. B.

Benzoessäuremethylester: $\mu = 1,8 \cdot 10^{-18}$	Äthylester: $\mu = 1,8 \cdot 10^{-18}$
o-Phthalsäure-Dimethylester: $\mu = 2,3 \cdot 10^{-18}$	Diäthylester: $\mu = 2,4 \cdot 10^{-18}$
Terephthalsäure-Dimethylester: $\mu = 2,2 \cdot 10^{-18}$	Diäthylester: $\mu = 2,3 \cdot 10^{-18}$

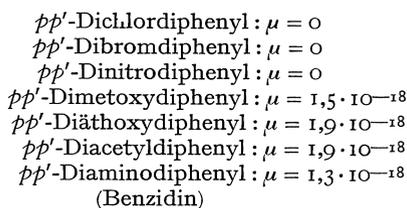
Bei diesen Verbindungen wird durch den Eintritt der zweiten Seitenkette in die ortho-Stellung das Moment bei weitem nicht so stark vergrößert wie bei den Chloriden und Nitroverbindungen. Umgekehrt wird es in der para-Stellung nicht nur nicht aufgehoben oder verkleinert, sondern ungefähr in gleicher Weise vergrößert wie in der ortho-Stellung. Das Moment hängt also hier im wesentlichen nur von der Wechselwirkung der Seitenketten untereinander ab, die Stellung im Molekül ist nur noch von untergeordneter Bedeutung. Man kann also zur Erklärung der Dipolmomente von Benzolderivaten nicht mit einem ebenen Modell auskommen, sondern muß bei Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Seitenketten ein dreidimensionales heranziehen.

Ähnliche Beziehungen liegen bei den Verbindungen vom Typ 1-3-5- $C_6H_3\alpha_3$ vor. Auch diese haben in der Regel, der einfachen Vektorthorie entsprechend, kein Moment, z. B. die Halogenide. Eine Ausnahme macht aber das s-Trinitrobenzol, sowie der Trimethyläther und das Triacetat des Phloroglucin. Auch bei diesen Stoffen, die alle deutliche Dipolmomente aufweisen, führt die einfache Vektoraddition in der Ebene nicht zu richtigen Resultaten, man wird vielmehr auch hier ein räumliches Molekülmodell zugrunde legen müssen. Der „Valenzwinkel“ am Sauerstoffatom wird auch zur Erklärung der Dipolmomente der in Ziffer 12 erwähnten aliphatischen Verbindungen vom Typ Ca_4 herangezogen.

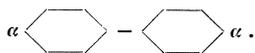
Wir möchten jedoch die hier dargestellte Betrachtungsweise, bei der die Substituenten als feste Dipole und der Kohlenwasserstoffrest als unbeeinflußter Träger derselben angesehen werden, überhaupt nicht für zweckmäßig halten. Wir möchten vielmehr die Substituenten eher als stark deformierte Ionen auffassen, die ihrerseits eine Verschiebung der Ladungen im Kohlenwasserstoffrest hervorrufen und erst zusammen mit

diesem „deformierten“ Rest einen Dipol bilden. Beim Nitrobenzol z. B. liegt also das Dipolmoment nicht nur in der Nitrogruppe, sondern im ganzen Molekül, wobei in der Nitrogruppe ein Überschuß negativer, im Benzolrest ein Überschuß positiver Ladung vorhanden ist. Noch deutlicher sind diese Verhältnisse bei einatomigen Substituenten, wie z. B. Chlor, die man ja überhaupt nicht als selbstständige Dipole ansehen kann. Sind mehrere Substituenten vorhanden, so überlagern sich die polarisierenden Wirkungen, und es ist durchaus nicht immer notwendig, daß das resultierende Molekülmoment sich nach den Regeln der Vektoraddition aus den Momenten der einfach substituierten Verbindungen zusammensetzt. Handelt es sich etwa um Verbindungen mit einem positiven und einem negativen Substituenten, z. B. um eine Aminosäure, so liegt der Schwerpunkt der positiven Ladung in der NH_2 -Gruppe, der der negativen Ladung in der $COOH$ -Gruppe, daher hat auch der Abstand dieser beiden Gruppen im Molekül einen Einfluß auf die Größe des Moments. Außerdem können natürlich auch die Substituenten selbst Dipoleigenschaften haben, so daß im allgemeinen die Verhältnisse sehr kompliziert sind.

14. Diphenylderivate. Aus der Tatsache, daß das Diphenyl selbst dipolfrei ist, können keine Schlüsse auf seine Struktur gezogen werden. Seine pp' -Derivate zeigen verschiedenes Verhalten:



Aus dem Verschwinden des Moments bei dem pp' -Dihalogen- und -Dinitroverbindungen muß man schließen, daß die beiden Ringe des Diphenyls nach einem ebenen Schema angeordnet sind, z. B.



In anderen Fällen, nämlich beim Diäthoxy- und Diacetyldiphenyl wird man infolge der näherungsweise Übereinstimmung der Größe der Dipolmomente mit denen der entsprechenden Hydrochinonderivate annehmen können, daß auch die Struktur die gleiche ist. Es würden also die beiden Benzolringe in einer Ebene liegen, während die Seitenketten beide nach derselben Seite herausragen.

Beim Benzidin fehlt aber die Analogie mit dem Benzolderivat. Das ihm entsprechende p -Phenylendiamin hat das Moment 0. Im Benzol haben also die NH_2 -Gruppen nicht das Bestreben, aus der Ebene des Benzolringes hervorzutreten. Wären nun die Benzolringe des Benzidin genau so gestreckt wie bei den Dihalogenderivaten, so müßte es eben-

falls das Moment 0 haben. Da aber die Genauigkeit der Dipolmessung beim *p*-Phenylendiamin nicht sehr groß ist, möchten wir aus diesen Beobachtungen keine weiteren Schlußfolgerungen ziehen.

Wenn wir die Ergebnisse der Dipolforschung zusammenfassend betrachten, so können wir etwa folgendes feststellen: In erster Linie gewinnen wir eine befriedigende Erklärung des dielektrischen Verhaltens der Materie, insbesondere der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation. Darüber hinaus erhalten wir einen Einblick in die Struktur der Moleküle. Allerdings muß noch die Einschränkung gemacht werden, daß diese neuen Erkenntnisse vorläufig noch fast nur qualitativer Natur sind und nur ganz allgemeine Gesetzmäßigkeiten zu erkennen gestatten. Je zahlreicher aber die Untersuchungen und je besser die experimentellen Methoden werden, desto genauere und speziellere Schlüsse werden aus der Analyse der Dipolmomente möglich sein. Es handelt sich nicht nur um das Gebiet des Molekülbaues, sondern auch um zahlreiche andere physikalische und chemische Eigenschaften, die mit dem Dipolcharakter der Moleküle in nahem Zusammenhang stehen. Hier sollen nur einige Beispiele erwähnt werden: Zunächst der große Komplex der zwischenmolekularen Kräfte, die sich in der Assoziation, in den v. D. WAALSSchen Konstanten und in den kritischen Größen bemerkbar machen, ferner die Lichtzerstreuung und die damit zusammenhängenden Probleme und manche andere mehr. Wenn auf diese Untersuchungen im Rahmen des vorliegenden Aufsatzes nicht näher eingegangen wurde, so liegt das daran, daß hier noch nicht genügend experimentelles Material vorliegt. Es ist aber sicher damit zu rechnen, daß die Dipoltheorie auch weiter zur Klärung vieler physikalischer und chemischer Erscheinungen beitragen wird.

Literaturverzeichnis.

1. BAEDCKER, K.: Z. physik. Chem. **36**, 315 (1901).
2. BORN, M.: Z. Physik **1**, 221 (1920).
3. v. BRAUNMÜHL, H. J.: Physik. Z. **28**, 141 (1927).
4. BRETSCHER, E.: Helvet. physic. Acta **1**, 355 (1928).
5. CLARK, R. I.: Nature (London) **118**, 555 (1926).
6. DEBYE, P.: Physik. Z. **13**, 97 (1912).
7. — Verh. dtsh. physik. Ges. **15**, 77 (1913).
8. — Handbuch der Radiologie **6**, 597 (1925).
9. — Z. Elektrochem. **34**, 450 (1928).
10. DURANTEZ, M. V.: Ann. Soc. esper. Fis. quim. **25**, 252 (1927).
11. EBERT, L.: Z. physik. Chem. **113**, 1 (1924).
12. — Ebenda **114**, 430 (1925).
13. — und v. HARTEL, H.: Naturwiss. **15**, 669 (1927).
14. — — Physik. Z. **28**, 786 (1927).
15. — EISENSCHITZ, L. und v. HARTEL, H.: Z. physik. Chem. B, **1**, 94 (1928).
16. ERRERA, J.: J. Physique et Radium **6**, 390 (1925).
17. — Physik. Z. **27**, 764 (1926).
- 17a. ERRERA, J.: Polarisation diélectrique, Paris 1928.
18. — Ebenda **29**, 426 (1928).

19. ERRARA, J.: *J. Physique et Radium* **29**, 689 (1928).
20. ESTERMANN, I.: *Z. physik. Chem. B*, **1**, 134 (1928).
21. — *Ebenda B*, **1**, 161 (1928).
22. — *Ebenda B*, **1**, 422 (1928).
23. — *Ebenda B*, **2**, 287 (1929).
24. EUCKEN, A.: *Z. Elektrochem.* **26**, 377 (1920).
25. — *Z. Physik* **37**, 714 (1926).
26. FALKENHAGEN, H.: *Physik. Z.* **23**, 87 (1922).
27. FORRO, M.: *Z. Physik* **47**, 433 (1927).
28. FRIVOLD, O. E.: *Physik. Z.* **22**, 603 (1921).
29. — und HASSEL, O.: *Ebenda* **24**, 82 (1923).
30. GANS, R.: *Ann. Physik* **64**, 481 (1921).
31. — *Ebenda* **11**, 797 (1903).
32. GERLACH, W.: *Ergebn. d. exakten Naturwiss.* **2/3**.
33. GOSH, P. N., MAHANTI, P. C. und SEN GUPTA, D. N.: *Z. Physik* **54**, 741 (1929).
34. GRAFFUNDER, W.: *Ann. Physik* **70**, 225 (1923).
35. HAMMER, W.: *Ber. naturforsch. Ges. Freiburg* **22**, 7 (1920).
36. HERWEG, I.: *Physik. Z.* **21**, 572 (1920).
37. HÖJENDAHL, K.: *Nature (London)* **117**, 892 (1926).
38. — *Dissertation Kopenhagen* 1928.
39. HÜCKEL, W.: *Z. physik. Chem. B*, **2**, 451 (1929).
40. HUND, F.: *Z. Physik* **31**, 81 (1924).
41. ISNARDI, H.: *Ebenda* **9**, 153 (1923).
42. JONA, M.: *Physik. Z.* **20**, 14 (1919).
43. KALLMANN, H. und REICHE, F.: *Z. Physik* **6**, 352 (1921).
44. KLIEFOTH, W.: *Ebenda* **39**, 402 (1926).
45. KNAGGS, I.: *Proc. Roy. Soc. Lond.* **122**, 69, (1929).
46. KRCHMA, I. und WILLIAMS, J. W.: *J. amer. chem. Soc.* **49**, 2408 (1927).
47. KRONIG, R. d. L.: *Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.* **12**, 488 (1926).
48. — *Ebenda* **12**, 608 (1926).
49. LANGE, L.: *Z. Physik* **33**, 169 (1925).
50. LEBEDEW: *Ann. Physik* **44**, 208 (1891).
51. LERTES, P.: *Z. Physik* **6**, 56 (1921).
52. LIPPMANN: *Ann. d. Chim. phys.* **24**, 145 (1881).
53. MAHANTI, P. C. und SEN GUPTA, D. N.: *Ind. J. Physic.* **3**, 181 (1928).
54. MANNEBACK, C.: *Physik. Z.* **27**, 563 (1926).
55. — *Ebenda* **28**, 72 (1887).
56. MARK, H. und WEISSENBERG, K.: *Z. Physik* **17**, 301 (1923).
57. — und NOETHLING: *Z. Krist.* **65**, 435 (1927).
58. MELLE, F. A. und SCHURINK, H. B. I.: *Ebenda* **69**, 1 (1928).
59. MENSING, L. und PAULI, W.: *Physik. Z.* **27**, 509 (1926).
60. NERNST, W.: *Z. physik. Chem.* **14**, 622 (1894).
61. PAULI, W. jr.: *Z. Physik* **6**, 319 (1921).
62. PAULING, L.: *Proc. nat. Acad. Amer.* **12**, 32 (1926).
63. PHILIP, J. C.: *Z. physik. Chem.* **24**, 18 (1897).
64. POHRT, G.: *Ann. Physik* **42**, 569 (1913).
65. PREUNER, G. und PUNGS, L.: *Physik. Z.* **20**, 543 (1919).
66. RIEGGER, H.: *Ann. Physik* **59**, 753 (1919).
67. ROLINSKI, J.: *Physik. Z.* **29**, 658 (1928).
68. SÄNGER, R.: *Ebenda* **27**, 165 (1926).
69. — *Ebenda* **27**, 556 (1926).
70. — *Ebenda* **28**, 455 (1927).
71. — und STEIGER, O.: *Helvet. physic. Acta* **1**, 369 (1929).

72. SEIFERT, R.: Berl. Ber. 52, 87 (1927).
73. SIRCAR: Indian J. Physics 3, 197 (1928).
74. SMYTH, C. P.: Philos. Mag. 45, 849 (1923).
75. — Ebenda 47, 530 (1924).
76. — J. amer. chem. Soc. 46, 2151 (1924).
77. — Ebenda 47, 1894 (1925).
78. — und ZAHN, C. T.: Ebenda 47, 2501 (1925).
79. — und MORGAN, S. O.: Ebenda 49, 1030 (1927).
80. — — und BOYCE, J. C.: Ebenda 50, 1536 (1928).
81. — — Ebenda 50, 1547 (1928).
82. — und STOOPS, W. N.: Ebenda 50, 1883 (1928).
83. STERN, O.: Physik. Z. 23, 476 (1922).
84. — Z. Physik 39, 761 (1826).
85. STRANATHAN, I. D.: Physic. Rev. 31, 156, 653 (1928).
86. STUART, H. A.: Z. Physik 47, 457 (1928).
87. — Ebenda 51, 496 (1928).
88. TANGL, W.: Ann. Physik 10, 748 (1903).
89. THOMSON, J. J.: Philos. Mag. 46, 513 (1923).
90. VLECK, I. H. v.: Nature (London) 118, 226 (1926).
91. — Physic. Rev. 29, 727 (1927).
92. — Ebenda 30, 31 (1927).
93. WALDEN, P. und WERNER, O.: Z. physik. Chem. B, 2 (1929).
94. WATSON, H. E.: Proc. roy. Soc. Lond. 117, 43 (1927).
95. WEIGT, H.: Physik. Z. 22, 643 (1921).
96. WEISSENBERG, K.: Naturwiss. 15, 662 (1927).
97. WILLIAMS, J. W.: Physik. Z. 29, 174 (1928).
98. — Ebenda 29, 204 (1928).
99. — Ebenda 29, 271 (1928).
100. — Ebenda 29, 684 (1928).
101. — und KRCHMA, I.: J. amer. chem. Soc. 48, 1888 (1926).
102. — — Ebenda 49, 1676 (1927).
103. — — Ebenda 49, 2084 (1927).
104. — und ALLGEIER, W. J.: Ebenda 49, 2416 (1927).
105. — und OGG, E. F.: Ebenda 50, 94 (1928).
106. — und SCHWINGEL, C.: Ebenda 50, 362 (1928).
107. — und WEISSBERGER, A.: Ebenda 50, 2332 (1928).
108. — Ebenda 50, 2350 (1928).
109. — Z. physik. Chem. 138, 75 (1928).
110. WOLF, K. L.: Ebenda B, 2, 39 (1929).
111. WREDE, E.: Z. Physik 44, 261 (1927).
112. ZAHN, C. T.: Physic. Rev. 24, 400 (1924).
113. — Ebenda 27, 455 (1926).
114. — und MILES, I. B.: Ebenda 31, 1135 (1928).
115. — — Ebenda 32, 497 (1928).

Dipolmoment und Molekularstruktur.

Von H. SACK, Leipzig.

Mit 8 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung: Entwicklung und Bedeutung der Dipolbetrachtungen . . .	307
I. Theoretische Grundlagen	310
§ 1. Dipoltheorie von DEBYE	310
§ 2. Grenzen der Anwendungsmöglichkeiten; Assoziation.	315
§ 3. Einige weitere Folgerungen aus der Dipoltheorie	319
II. Experimentelle Methoden der Dipolbestimmung	320
§ 4. Allgemeines über Messungen der DK	320
§ 5. Temperaturkoeffizient der DK von Gasen	323
§ 6. DK von Lösungen	324
§ 7. DK von Gasen bei einer Temperatur; Temperaturabhängigkeit der DK von Lösungen und reinen Flüssigkeiten.	330
§ 8. Molekularstrahlmethode	333
III. Dipolmoment und chemische Struktur.	334
§ 9. Dipolmoment homologer Reihen; Moment einer Gruppe („Gruppenmoment“)	335
§ 10. Vektoraddition der Gruppenmomente; gegenseitige Beeinflussung und „freie Drehbarkeit“	337
§ 11. Benzol und seine Derivate	343
§ 12. Diphenyl und seine Derivate	348
§ 13. Verbindungen vom Typus Ca_4	351
§ 14. Äthylenderivate; Cis- und Trans-Isomerie.	352
§ 15. Äther und ätherähnliche Moleküle	354
§ 16. Derivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe	356
§ 17. Verschiedene organische Substanzen	360
§ 18. Anorganische Substanzen	362
Literaturverzeichnis	363

Einleitung: Entwicklung und Bedeutung der Dipolbetrachtungen.

Schon früh sind Versuche unternommen worden, die dielektrischen Eigenschaften eines Mediums mit ihren chemischen und physiko-chemischen in Zusammenhang zu bringen und auf diese Weise ein neues Hilfsmittel zu gewinnen, um Fragen, wie die nach der chemischen Struktur, der Assoziation und ähnlichem, lösen zu helfen, bei denen die rein chemischen Betrachtungsweisen nicht oder nicht eindeutig zu einer Lösung führen. Es seien in diesem Zusammenhang besonders die sehr eingehenden Arbeiten von WALDEN (90) erwähnt, die als Ziel die Aufdeckung solcher Zusammenhänge haben; eine ganze Zahl augenfälliger Regelmäßigkeiten

kamen zutage, die aber doch nicht durch das Zahlenmaterial ganz eindeutig gestützt wurden. Neben den allgemeinen Schwierigkeiten, solche Zusammenhänge zwischen den einzelnen Materialeigenschaften eindeutig oder gar formelmäßig zu erfassen, standen diesem Vorgehen in diesem Falle noch zwei besondere Schwierigkeiten entgegen, die sich an den Begriff der Dielektrizitätskonstanten anknüpfen. Die Dielektrizitätskonstante eines Mediums, definiert im Sinne von FARADAY als das Verhältnis der Kapazität eines Kondensators vollständig eingebettet in dieses Medium zu der des Kondensators im Vakuum, gibt nicht unmittelbar ein quantitatives Maß für eine *molekulare* Eigenschaft. Ferner ist sie merklich abhängig von der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle, also von der sogenannten Assoziation. Da nun bei den meisten Betrachtungen die Daten von Flüssigkeiten benutzt wurden, wo in der größten Zahl der Fälle die Assoziation sehr stark stört, so ist zu verstehen, daß auf diesem Wege nicht viele genaue Regelmäßigkeiten zu erwarten waren.

Soll ein Vergleich zwischen chemischen Eigenschaften eines Moleküls und seinen dielektrischen gezogen werden, so wird man wohl zuerst ein Gesetz zur Hand haben müssen, das uns erlaubt, aus der makroskopisch gemessenen Dielektrizitätskonstanten auf die entsprechende molekulare Eigenschaft selbst zu schließen. Als ein erster solcher Versuch ist das sogenannte CLAUSIUS-MOSOTTISCHE Gesetz zu werten, das in Analogie zu setzen ist mit dem LORENTZ-LORENZschen Gesetze für Brechungsindices (das also den makroskopisch gemessenen Brechungsindex auf eine molekulare Eigenschaft zurückführt). Unter besonders einfachen Annahmen

fanden CLAUSIUS (6) und MOSOTTI (57), daß der Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$ (ε = Dielektrizitätskonstante, M = Molekulargewicht, d = Dichte) dem Eigenvolumen der Atome bzw. Moleküle proportional sein sollte und zwar mit einem universellen Proportionalitätsfaktor. Die auf diese Weise erhaltenen Eigenvolumina stimmen in manchen Fällen mit den aus der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung berechneten gut überein. Auch das aus der Formel folgende Gesetz für die Additivität bei Verbindungen und für die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten stimmt für die gleiche Gruppe von Substanzen recht gut. Die Zahl der Abweichungen ist aber viel größer als die Zahl der Substanzen, die dem Gesetz gehorchen. Ein wesentlicher Fortschritt bedeutete daher eine Umformung dieses Gesetzes durch DEBYE (7), wodurch sämtliche Anomalien erklärlich wurden. Außerdem gestatten die neuen Formeln, die elektrische Dissymmetrie (soweit es sich um Dipole, also nicht um höhere Symmetrie, wie Quadrupole usw. handelt) der Moleküle zu messen. Dadurch erlangt der Begriff des molekularen elektrischen Dipoles, mit dem schon früher gearbeitet wurde (z. B. SUTHERLAND), ohne daß er präzisiert gewesen wäre, eine reale Bestimmtheit. Solche Dipolmessungen bestreben nun, von dieser neuen elektrischen Molekulargröße aus Rück-

schlüsse auf die chemische Konstitution und ähnliche Probleme zu ermöglichen. In ähnlicher Weise haben ja auch die anderen meßbaren elektrischen Molekulargrößen, wie die Ladung (bei Betrachtung der heteropolaren Bindung, der Elektrolyse usw.) und die Polarisierbarkeit oder Beweglichkeit der Ladungen im Molekül (VAN DER WAALSsche Kräfte, usw.), vieles zur Lösung solcher Probleme beigetragen.

Kurze Zeit nach DEBYE hat J. J. THOMSON (87) ebenfalls eine Theorie der Dielektrizitätskonstanten unter Berücksichtigung der Orientierung von festen Dipolen gegeben; der sehr wesentliche Unterschied besteht aber darin, daß seine Formeln nur für Gase anwendbar sind (dort dann mit den DEBYESchen übereinstimmen), während er sie auch für Flüssigkeiten verwendet und daher falsche Zahlen erhält. Die DEBYESche Theorie dagegen gilt zwar exakt auch nur für Gase, liefert uns aber auch Methoden, Dipole von Molekülen flüssiger oder fester Substanzen durch Dielektrizitätskonstantenmessungen geeigneter Lösungen genau zu bestimmen. Immerhin hat THOMSON verschiedene, sehr interessante Schlüsse ziehen können; auch hat er bereits auf die Bedeutung solcher Dipolmessungen für chemische Fragen hingewiesen, z. B. im Hinblick auf Assoziation (er überlegte schon, ob Dipolkräfte für gewisse chemische Verbindungen genügen würden) oder auf die Aktivierung durch Zusatz von Dipolmolekülen, eine Frage, die in neuester Zeit von WOLF (109) wieder aufgegriffen worden ist. Auch zeigte er, daß sich das totale Dipolmoment eines komplizierteren Moleküls mittels Vektoraddition aus den Momenten der das Molekül konstituierenden Gruppen berechnen lassen sollte.

In den letzten Jahren ist die Zahl solcher Dipolmessungen rasch angestiegen. Ungefähr gleichzeitig haben EBERT (10), ERRERA (15) und SMYTH (76) an Hand genauerer Dipoldaten (SMYTH hatte allerdings die durch GANS [22] etwas modifizierten DEBYESchen Formeln verwendet) zeigen können, daß sich aus ihnen wichtige und eindeutige Schlüsse auf die chemische Konstitution ziehen lassen; besonders die Messungen ERRERAS an Isomeren haben den Wert dieser Methode klar vor Augen geführt. Diese ersten Erfolge verführten zu der Hoffnung, nunmehr eine nie versagende Methode zur Unterscheidung von Isomeren und für andere Konstitutionsbetrachtungen an der Hand zu haben. Die zahlreichen Untersuchungen aber, die folgten, zeigten bald (WILLIAMS [101], HØJENDAHL [32], EBERT und Mitarbeiter [11]), daß auch diese Methode ihre engen Grenzen hat. Die Strukturchemie, wie sie von VAN 'T HOFF und LE BEL ausgebaut wurde und zu einfachen Strukturschematas führte, hauptsächlich fußend auf Isomeriebetrachtungen, ist heute noch kein vollendetes Gebäude. Fragen, wie die nach der freien Drehbarkeit im Moleküle oder die nach der Möglichkeit anderer Anordnungen, als sie diese „klassische“ Theorie zuläßt (Theorie von WEISSENBERG [98]), sind noch lange nicht eindeutig entschieden. Damit ist aber auch die

Deutung der Dipolmomente nicht mehr eindeutig; bei komplizierten Molekülen werden solche Dipolbestimmungen immer noch zwischen mehreren Möglichkeiten die Wahl lassen.

Mit der genauen Bestimmung von Dipolen ist auch gleichzeitig wieder der Versuch gemacht worden, Assoziation (ERRERA, EBERT, ROLINSKI u. a.), Reaktionsgeschwindigkeiten (HÜCKEL [34]), Absorption an Oberflächen (WILLIAMS und FRUMKIN [106]), kolloidchemische (ERRERA [13]; OSTWALD [59]) und ähnliche Fragen quantitativ mit der Momentgröße in Zusammenhang zu bringen; leider sind die Ergebnisse noch sehr unbefriedigend. Andererseits werden in letzter Zeit noch verwandte Erscheinungen in den Betrachtungskreis gezogen, wie KERR-Effekt und Depolarisation des Tyndallichtes, um die Dipolbetrachtungen zu ergänzen (85, 110). Auch parallelgehende Absorptionsmessungen können oft wertvolle Ergänzungen in Dipolfragen liefern (ERRERA [15b]; WOLF [109b, 110]).

In dem vorliegenden Bericht sollen nur die Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt werden, die sich auf die chemische Konstitution der Moleküle beziehen; alle anderen Fragen sind beiseite gelassen worden. Da an dieser Stelle noch nicht über die Dipoltheorie referiert wurde, war es angezeigt, in einem ersten Kapitel kurz auf die Theorie, in einem zweiten auf die Meßmethoden und ihre Schwierigkeiten einzugehen. Dabei möge berücksichtigt werden, daß die Entwicklung dieser Gebiete eine so rasche war, daß gleichzeitig an verschiedenen Orten die gleichen Ansichten und Ideen niedergelegt wurden und eine genaue Feststellung irgendeiner Priorität oft verunmöglicht. Ausführliche Darstellungen, speziell der Theorie und ihrer Anwendungsmöglichkeiten, finden sich in: P. DEBYE: Handbuch der Radiologie 6 (1925); P. DEBYE: Polare Molekeln. Hirzel 1929.

I. Theoretische Grundlagen.

§ 1. **Dipoltheorie von DEBYE.** Von den verschiedenen Methoden, die elektrische Dissymmetrie, d. h. das Dipolmoment¹ eines Moleküls, zu bestimmen, nimmt zweifellos die von DEBYE (7) vorgeschlagene, basierend auf DK-Messungen, den bedeutungsvollsten Platz ein. Es ist daher wohl angezeigt, kurz die Theorie zu erläutern, wiewohl sie schon des öfteren in gedrängterer und breiterer Form dargestellt wurde (DEBYE [7, 8], EBERT [10], ERRERA [15b], HENRI [30], HØJENDAHL [32] u. a.).

In der Elektrizitätslehre für einen Raum mit Dielektrika unterscheidet man bekanntlich zwischen zwei Feldstärken: die gemeinhin mit

¹ Wo OSTWALD (58) u. a. unterscheiden zwischen dem „Einzelmoment“, d. h. dem Dipolmoment des isolierten Moleküls, und dem Massen- oder Gruppenmoment, d. h. dem mittleren Moment, das in Erscheinung tritt, wenn die Moleküle sich gegenseitig beeinflussen, also sogenannte Assoziation vorhanden ist. Wir befassen uns hier nur mit Einzelmomenten.

dem Namen „Feldstärke“ bezeichnete, \mathcal{E} , definiert durch $\int \mathcal{E} d\mathbf{s} = 0$, zu integrieren über eine beliebige geschlossene Kurve (Arbeit auf einem geschlossenen Wege = 0) und die sogenannte „dielektrische Verschiebung“, \mathfrak{D} , ebenfalls definiert durch ein Integral: $\int \mathfrak{D} d\mathbf{o} = 4\pi e$, zu integrieren über irgendeine geschlossene Fläche, wobei e die Summe der durch die Fläche eingeschlossenen Ladungen bedeutet (\mathfrak{D} ist also ein Maß für die wahren Ladungen). Es läßt sich allgemein zeigen, daß diese beiden Größen durch eine Beziehung miteinander verknüpft sind

$$\mathfrak{D} = \mathcal{E} + 4\pi \mathfrak{P} \quad (1)$$

Hierin bedeutet \mathfrak{P} die „Polarisation“, das ist das elektrische Moment, das 1 cm^3 des Mediums unter der Einwirkung des Feldes annimmt. Die Entstehung der Polarisation ist so aufzufassen: Die Moleküle des Mediums bestehen aus positiven und negativen Ladungen, deren zeitlich gemittelte Schwerpunkte quasielastisch an bestimmte „Ruhelagen“ im Molekül gebunden sind. Das elektrische Feld wird diese Schwerpunkte etwas auseinander ziehen und so zu einem Momente (Moment = Ladung mal Abstand der Ladungen) Anlaß geben. Fallen die Schwerpunkte ohne Anwesenheit des Feldes zusammen, so nennt man diese Moleküle elektrisch symmetrisch, andernfalls unsymmetrisch. Bei unsymmetrischen Molekülen kann man also von einem permanenten Dipol reden. Infolge der Temperaturbewegung nehmen diese Dipole alle Richtungen im Raume ein und geben im Mittel kein resultierendes Moment. Im Felde jedoch werden die Dipole versuchen, sich parallel zu diesem Felde einzustellen, es wird ein Momentenüberschuß in Feldrichtung resultieren und einen zweiten Beitrag zur Polarisation liefern. Die Erscheinung der Polarisation ist also an das Vorhandensein von Molekülen gebunden; im Vakuum sind \mathcal{E} und \mathfrak{D} identisch.

Experimentell ist ebenfalls eine Beziehung zwischen \mathcal{E} und \mathfrak{D} gefunden worden. Bezeichnet ϵ das Verhältnis der Kapazität eines Kondensators, vollständig umgeben von einem Medium, zu der Kapazität des gleichen Kondensators im Vakuum, so nennt man ϵ bekanntlich DK, und es gilt (für isotrope Medien)

$$\mathfrak{D} = \epsilon \mathcal{E} \quad (1')$$

ϵ wird hierin als Konstante, d. h. als unabhängig vom Felde angesehen. Für die bei Experimenten gewöhnlich verwendeten Felder wurden noch keine Abweichungen von diesem Gesetz gefunden; erst bei sehr hohen Feldstärken oder eigens präparierten Medien wird ϵ feldabhängig. Beschränken wir uns vorläufig auf kleine Feldstärken, so führt dieser experimentelle Befund zu der Annahme, daß \mathfrak{P} proportional \mathcal{E} sein muß, also $\mathfrak{P} = \kappa \mathcal{E}$, und daraus $\epsilon = 1 + 4\pi \kappa$; κ wird Suszeptibilität genannt und bedeutet das Moment, das 1 cm^3 im Felde 1 e. s. E. annimmt. Für uns handelt es sich nun darum, von dieser makroskopischen Materialkonstanten zu einer molekularen zu gelangen. Ist das mittlere Moment eines Moleküls im Felde \bar{m} , so ist nach Definition $\mathfrak{P} = n\bar{m}$, wenn n die

Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter bezeichnet. (Das totale Moment berechnet sich bekanntlich als Summe der Einzelmomente.) Dieses Moment muß der Feldstärke proportional sein. Wir müssen nun aber beachten, daß die am Molekül angreifende Feldstärke nicht mit der „äußeren“, makroskopisch definierten, notwendigerweise zusammenfallen muß. Diese Feldstärke wird daher zum Unterschiede als „innere“ mit \mathfrak{F} bezeichnet; sie wird ihrerseits von dem elektrischen Zustande der das betrachtete Molekül umgebenden Teilchen, d. h. von der Polarisation, abhängen. Wir schreiben:

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \nu \mathfrak{P}. \quad (2)$$

ν ist eine Konstante, die dieser gegenseitigen Beeinflussung Rechnung tragen soll; sie wird „Konstante des inneren Feldes“ genannt. Einen allgemein gültigen Ausdruck für diese Konstante zu geben wird in Anbetracht der komplizierten Verhältnisse (Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstände, von geometrischer Form usw.) sehr schwer fallen, es ist auch bis heute noch nicht gelungen. Für einige Spezialfälle ist es jedoch möglich, ν zu berechnen. Für eine regellose Verteilung bei genügender Entfernung der Moleküle voneinander, so daß eine gegenseitige Beeinflussung fortfällt (Substanzen in gasförmigem Zustande) und für eine reguläre Gitteranordnung wird (CLAUSIUS-MOSOTTI [6, 57], LORENTZ-LORENZ [46, 47]) $\nu = \frac{4\pi}{3}$

Bei Verwendung dieses Wertes und des Ansatzes $\bar{m} = \gamma \mathfrak{F}$ folgt aus (1) und (2)

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \gamma, \quad (3)$$

womit die gesuchte Beziehung zwischen makroskopischer DK und molekularem γ (molekulare Polarisierbarkeit, d. h. Moment eines Moleküls im Felde 1 e. s. E.) gefunden wäre. Für viele Zwecke ist es angebracht, (3) durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht M und Division durch die Dichte d zu modifizieren. Man erhält dann, da $n \frac{M}{d} = N = 6,06 \cdot 10^{23}$ (LOSCHMIDTSche Zahl)

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \cdot \gamma. \quad (3')$$

P heißt „Molekularpolarisation“. Es bleibt nun noch übrig, die Bedeutung von γ zu diskutieren und sie mit den oben beschriebenen zwei Arten der Polarisationsmöglichkeit in Zusammenhang zu bringen.

Wie bereits erwähnt, liefert die Tatsache der quasi-elastischen Bindung der elektrischen Ladungen im Molekül eine Erklärung der molekularen Polarisierbarkeit. Wir wollen diesen Anteil γ_0 nennen (Verschiebungs- oder optischer Anteil). Bei Betrachtung des Brechungsindex gelangten LORENTZ-LORENZ zu einem Ausdrucke, der „Molekularrefraktion“, der auch ein Maß für diese Verlagerung der elektrischen Ladungen durch ein elektrisches Feld darstellt. Sie fanden, daß

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \gamma_0, \quad (4)$$

unter den gleichen Voraussetzungen für die Konstante des inneren Feldes, die wir für die Herleitung von (3') als gültig annahmen¹. Die Identität der Beziehungen (3') und (4) ist leicht ersichtlich, wenn man (4) für den auf die Frequenz 0 extrapolierten Brechungsindex anschreibt und nun die MAXWELLSche Beziehung hinzuzieht, nach der $n_{\omega=0}^2 = \epsilon$ sein soll (wobei bekanntlich die magnetische Permeabilität = 1 gesetzt wurde). Für eine große Zahl von Stoffen besteht diese Übereinstimmung wirklich sehr angenähert, besonders für symmetrisch gebaute, wie z. B. CH_4 . Für die größere Anzahl jedoch ergeben sich erhebliche Abweichungen. Auch bei Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Polarisation, die in (3') nur durch die Dichte bestimmt sein sollte, zerfallen die Stoffe in die zwei gleichen Klassen. Alle diese Abweichungen werden nun erklärt durch den zweiten Anteil zur Molekularpolarisation, der durch die Einstellung permanenter Dipole im Felde erzeugt wird. DEBYE (7) hat, in ähnlicher Weise wie LANGEVIN für den Paramagnetismus, das mittlere Moment γ_x eines Moleküls in Richtung des Feldes berechnet. Für den Fall kleiner Felder, d. h. kleiner potentieller Energie des Dipoles im Felde im Vergleich zur Wärmebewegung (kT), wird $\gamma_x = \frac{1}{3} \cdot \frac{\mu^2}{kT}$, wobei μ das feste Dipolmoment des Moleküls, k die BOLTZMANNsche Konstante $1,37 \cdot 10^{-16}$ und T die absolute Temperatur bedeuten. Je höher die Temperatur, je stärker also die Temperaturbewegung, desto kleiner wird das mittlere Moment, was ja aus der die Einstellung der Dipole hindernden Wirkung der Temperaturbewegung hätte vorausgesagt werden können. Der Faktor $1/3$ kommt durch die Art der Mittelbildung in diese Formel. Der ursprünglichen Ableitung durch DEBYE liegt eine kontinuierliche Energieverteilung zugrunde. Eine Mittelung unter Heranziehung der Quantentheorie könnte also möglicherweise einen anderen Faktor ergeben, was auch wirklich nach der älteren Form herauszukommen schien (PAULI [61], PAULING [62]). In der neuen Quantentheorie, sowohl in der Fassung von SCHRÖDINGER, wie auch in der von HEISENBERG, ergibt sich aber wieder der Faktor $1/3$ (KRONIG [41], MENSING und PAULI [54], MANNEBACK [51], VAN VLECK [89]).

Setzen wir nun in (3') die gefundenen Werte für γ ein, so wird

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = P' + P'' \quad (5)$$

Diese Formel erlaubt uns demnach, von der DK ϵ Rückschlüsse auf das Dipolmoment μ des Moleküls zu ziehen.

Die Einstellung der Dipole im Felde bedarf einer gewissen Zeit, der sogenannten Relaxationszeit, die wesentlich von der inneren Reibung und

¹ Die eigentliche CLAUSIUS-MOSOTTISCHE Gleichung ist im Grunde nur diese Formel (also ohne Berücksichtigung des Dipolanteiles), wobei γ_0 auf Grund der Annahme berechnet ist, daß die Moleküle metallisch leitende Kugeln seien.

der Molekülgröße abhängt. Unter unseren Voraussetzungen ist sie nach DEBYE $\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$ ($\eta =$ innere Reibung, $a =$ Radius des Moleküls). Für Flüssigkeiten ist τ unter gewöhnlichen Umständen von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-10} Sekunden, d. h. schon für ultrarote Strahlen werden die Dipole dem Feldwechsel nicht mehr folgen können, für solche Felder wird $\gamma = \gamma_0$, der Dipolanteil fällt weg. Dieser Dipolanteil bedeutet immer eine Vergrößerung der DK. Gehen wir bei der Messung der DK mit der Frequenz des elektrischen Feldes immer höher, so werden wir eine Stelle erreichen, wo die Dipole dem Felde nicht mehr voll zu folgen vermögen, und die DK wird bis auf ihren optischen Wert sinken. Da in diesem Frequenzgebiete gleichzeitig eine Phasendifferenz zwischen Dipoldrehung und Feldwechsel besteht, tritt hier eine besonders starke Absorption auf. Diese vorausgesagten Erscheinungen, die eine starke Stütze der Theorie bilden, sind schon früher beobachtet worden, z. B. von DRUDE (9), und in neuerer Zeit systematisch, auch in ihrer Temperaturabhängigkeit von MIZUSHIMA (55) und KITCHIN und MÜLLER (38) untersucht worden. Da die Messungen immer an reinen Dipolflüssigkeiten vorgenommen wurden, für die, wie weiter unten gezeigt wird, unsere eingangs gemachten Annahmen nicht zutreffen, ist ein quantitativer Vergleich der Theorie mit den Experimenten nicht möglich; qualitativ aber zeigen die gemessenen Kurven den geforderten Verlauf, die aus der Relaxationszeit berechneten Werte der Molekülradien haben vernünftige Größenordnung. Quantitative Übereinstimmung ist vielleicht bei Lösungen von Dipolsubstanzen in dipollosen zu erwarten¹; ein erster Versuch in dieser Richtung bedeutet die Untersuchung von HEIM (29) an Alkohol in Paraffinöl. Er findet auch eine Abnahme der DK, kommt aber mit der Wellenlänge nicht weit genug herunter, bzw. verwendet zu hohe Temperaturen (geringe Reibung), um bis auf den optischen Wert zu gelangen. Diese Erscheinung der anomalen Dispersion darf nicht außer acht gelassen werden beim Vergleich von DK-Messungen bei verschiedenen Frequenzen.

Formel (3) erlaubt uns auch, auf einfache Weise eine Mischungsregel für DK anzugeben. Die Versuche, eine allgemein gültige Mischungsregel zu finden, sind zahlreich, waren aber bisher erfolglos; eine ausführliche Besprechung findet man bei LICHTENECKER (44). Für Substanzen, die unseren Voraussetzungen genügen, führen folgende Überlegungen zu der gewünschten Regel. In Formel (3) bedeutet $n \cdot \gamma$ bis auf einen konstanten Faktor das elektrische Moment eines Kubikzentimeters, additiv zusammengesetzt aus den Momenten der einzelnen Moleküle. Befinden sich nun im Kubikzentimeter n_i Moleküle der Polarisierbarkeit γ_i , so wird sich das Moment eines Kubikzentimeters wieder additiv zusammensetzen, d. h. an Stelle von $n\gamma$ ist $\sum_i n_i \gamma_i$ zu setzen. Dabei sind die γ_i ihrerseits

¹ Über die Notwendigkeit, Lösungen zu Messungen heranzuziehen, siehe später.

wieder mit der DK ϵ_i der reinen Substanz verknüpft durch die Beziehung $\frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} = n_i^* \gamma_i$; n_i^* ist die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter der reinen Substanz. Wenden wir dieses Vorgehen auf ein System von zwei Komponenten an, wobei wir noch ein „Molekulargewicht der Lösung“ $M_{12} = f_1 M_1 + f_2 M_2$ einführen (f_1 bzw. f_2 Molenbruch der ersten bzw. zweiten Komponente, d. h. $f_1 =$ Anzahl Mole von I dividiert durch Anzahl Mole von $I +$ Anzahl Mole von II), so erhalten wir

$$P_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \cdot \frac{M_{12}}{d_{12}} = \frac{4\pi}{3} N \cdot (f_1 \gamma_1 + f_2 \gamma_2) = f_1 P_1 + f_2 P_2. \quad (6)$$

P_1 bzw. P_2 ist die Molekularpolarisation der ersten bzw. der zweiten Substanz. Wie wir sehen werden, liefert uns diese Formel eine wertvolle Methode zur Messung von Dipolmomenten.

§ 2. Grenzen der Anwendungsmöglichkeiten; Assoziation. Die in § 1 beschriebene Theorie ist des öfteren in verschiedenen Richtungen experimentell geprüft worden, besonders die Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur und dem Druck (d. h. der Dichte) und die Mischungsregel. In verschiedenen solchen Untersuchungen wurde aus Abweichungen auf eine mehr oder weniger allgemeine Nichtigkeit der Theorie geschlossen. Aber in allen diesen Fällen kann man zeigen, daß die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Formeln nicht erfüllt waren. Versuche über die Temperatur- (JONA [36]; SÄNGER [69], ZAHN [113] u. a.) und Dichteabhängigkeit (K. WOLF [107]) der DK von Gasen, für die die idealen Gasgesetze voll oder doch sehr angenähert gültig sind, bei denen also die gegenseitige Einwirkung der Moleküle verschwindend klein geworden ist, haben stets die Theorie bestätigt. Für Gase, deren DK ja wenig von 1 abweichen, kann (5) geschrieben werden in der Form:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = A + \frac{B}{T}.$$

In der Abb. 1, die einer Arbeit von SÄNGER (69) entnommen ist, ist $\epsilon - 1$ (bei konstanter Dichte) gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen; es ist deutlich zu ersehen, daß die gemessenen Punkte auf einer Geraden liegen, wie es die Theorie verlangt. Die Neigung der Geraden ist durch B gegeben, es läßt sich also daraus μ berechnen. Nur solche Substanzen sollten eine geneigte Gerade

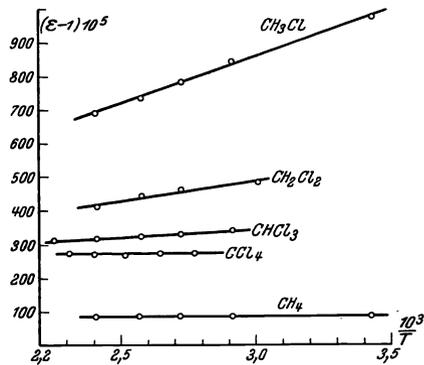


Abb. 1. Polarisation von Gasen als Funktion der Temperatur (aus SÄNGER [69]).

ergeben, die ein festes Moment aufweisen. Bei symmetrischen Molekülen, wie CH_4 , wird man kein Moment erwarten; in der Tat ist hier die Gerade parallel der $\frac{1}{T}$ -Achse.

Geht man jedoch zu Messungen an Flüssigkeiten über, so wird die Übereinstimmung mit der Theorie, sowohl was die Temperatur- als auch die Druck(Dichte)-Abhängigkeit betrifft, sehr unbefriedigend. Selbst dipollose Flüssigkeiten gehorchen nicht mehr immer dem $\frac{1}{T}$ -Gesetz. Ein viel diskutiertes Beispiel bietet das Benzol. Nach Messungen von GRAFFUNDER (25) ist seine Temperaturabhängigkeit so, daß ein imaginäres Moment daraus errechnet wurde (die Messungen werden heute allerdings angezweifelt, s. darüber später). Der Fehler liegt hier in der Anwendung des Faktors $\frac{4\pi}{3}$ für das innere Feld, wenn man diese Änderung der Polarisierung nicht der Änderung der molekularen Polarisierbarkeit zuschreiben will, was, bei diesen kleinen Temperaturänderungen, doch sehr unwahrscheinlich ist. SÄNGER (68) konnte dann auch zeigen, daß eine temperaturunabhängige Molekularpolarisation resultiert, wenn man $\frac{4\pi}{3}$ durch $\frac{4\pi}{5,214}$ ersetzt. Bei Dipol-Flüssigkeiten ist natürlich die Richtigkeit des Faktors $\frac{4\pi}{3}$ noch fraglicher, und es ist also aus diesem Grunde schon eine gute Übereinstimmung mit der Theorie bei Flüssigkeiten nicht zu erwarten.

Eine andere Erscheinung, die der Anwendungsmöglichkeit der DEBYESchen Formeln enge Grenzen setzt, ist die sogenannte Assoziation. Dipole üben in ihrer nächsten Umgebung starke elektrische Kräfte aus, die dann allerdings mit größerer Entfernung rasch abnehmen. Sind Dipole nahe beieinander gelagert, so werden sie sich gegenseitig beeinflussen und Aggregate aus zwei oder mehreren Molekülen bilden. Dabei kann diese Bindung als starr oder als zeitlich variabel oder als feste Molekülverbindung auftreten, jedenfalls kann und wird sie meistens ein falsches Moment vortäuschen, da bei der Ableitung der Formeln eine freie Einstellung des Einzelmoleküls im Felde vorausgesetzt wurde. Wie schon DEBYE (7) zeigte, kann diese Aneinanderlagerung in ganz verschiedener Weise erfolgen, z. B. durch Kettenbildung, wodurch das Moment vergrößert wird, oder auch durch Anordnungen, bei denen sich die Momente zu 0 kompensieren. Die wirklichen Momente werden also erst in Erscheinung treten, wenn die Dipole weit genug voneinander entfernt sind, d. h. wenn die Dichte klein ist. In erster Linie kommen also auch von diesem Gesichtspunkte aus Messungen an Gasen und Dämpfen in Betracht. Eine leichter zu verwendende Methode ist die der verdünnten Lösungen von Dipolsubstanzen in dipollosen, die im II. Kapitel besprochen werden soll.

Es ist verschiedentlich versucht worden, die Assoziation theoretisch zu fassen und mit anderen physikalisch-chemischen Erscheinungen in

Verbindung zu bringen. Da die Assoziation von vielen Faktoren, wie Größe des Momentes, Form des Moleküls usw., abhängig ist, ist die Ausbeute an solchen Gesetzmäßigkeiten sehr klein geblieben. Ein Maß für diese „elektrische Assoziation“ können wir durch folgendes Vorgehen erhalten: Betrachten wir eine Lösung einer Dipolsubstanz in einer Dipollosen, z. B. Benzol, und wenden darauf die Formel (6) an, wobei wir Benzol als nicht assoziierend betrachten und daher P_1 für alle Konzentrationen konstant setzen, Messen wir $\epsilon_{1,2}$ und rechnen nun nach (6) P_2 aus, so sollte diese Größe, wenn keine Assoziation auftritt, von der Konzentration f_2 unabhängig sein. In den meisten Fällen ist dies nicht der Fall, sondern P_2 als Funktion von f_2 wird durch eine Kurve wiedergegeben (siehe Abb. 3 auf S. 324). Nehmen wir weiterhin an, daß diese Änderung von P_2 nur den Dipolanteil betrifft, γ_o , der optische Anteil konstant ist (in engen Grenzen kann auch er variieren infolge der gegenseitigen Beeinflussung), so gibt diese Kurve ein anschauliches Bild von der mit anwachsender Konzentration fortschreitenden Assoziation. Der Assoziationsgrad α kann z. B. so definiert werden, indem man berechnet, wieviele Moleküle mit einem Eigenmoment entsprechend dem isolierten Moleküle nötig wären, um diesen scheinbaren Dipolanteil von P_2 hervorzubringen. Die Restzahl der Moleküle nennt man „assoziert“, α ist nun das Verhältnis der assoziierten zur gesamten Zahl der Moleküle. (ROLINSKI [67], WOLFKE [111], WOLF [109]; ERRERA [15c] hingegen definiert den Assoziationsgrad wieder anders.) Ein Bild vom eigentlichen Mechanismus der Assoziation vermittelt uns dieses α natürlich nicht, es ist lediglich eine Definition, die für viele Betrachtungsweisen sicher besser durch andere ersetzt werden wird.

ROLINSKI (67) versucht zu zeigen, daß dieses α wesentlich von der Größe des Momentes abhängt; daß dem nicht so ist, geht z. B. aus Messungen von WOLF (109) an Ketonen hervor, die alle dasselbe Moment, aber ganz verschiedene α haben. Diese Erscheinung erklärt WOLF so, daß er das Moment, wie allgemein üblich, einer bestimmten Gruppe im Molekül zuschreibt, in diesem Falle der CO-Gruppe; das Fortschreiten in der homologen Reihe bedeutet ein „Abschirmen“ des Momentes, das Molekül wird „dicker“, die anderen kommen nicht so nahe heran, die Kraftwirkungen und damit die Assoziation sind geringer. Diese Erscheinung kann man auch an anderen homologen Reihen, z. B. an den Alkoholen, beobachten, Auch WILLIAMS (104) weist die Ungültigkeit der ROLINSKISCHEN Regel nach. Eine Berechnung von α versucht WOLFKE (111) und findet sie in Übereinstimmung mit experimentellen Daten von ROLINSKI (67). Die Berechnung erfolgt auf Grund einer festen Anschauung über die Art der Assoziation, z. B. zwei Momente lagern sich immer so zusammen, daß das Moment 0 resultiert. Infolge dieses zu speziellen Schemas kann man der Rechnung keine zu große allgemeine Bedeutung beimessen.

Von einer anderen Seite her versucht ERRERA (15c) das Problem der Assoziation etwas zu fördern. Er vergleicht die Formen der Kurven $P_{1,2}$ als Funktion von f_2 von Lösungen sowohl in Dipolsubstanzen wie in dipollosen mit Dampfdruck- und Zähigkeitskurven der gleichen Lösungen und deckt gewisse Regelmäßigkeiten in ihrem Verlauf auf. Dabei unterscheidet er zwischen Dipolassoziation, von der besonders $P_{1,2}$ ein Bild liefert, und dipolloser Assoziation, z. B. durch Quadrupole usw. analog der Erklärungsweise der VAN DER WAALSSchen Kräfte durch DEBYE. Beide Arten treten in Dampfdruck- und Zähigkeitskurven zutage. Schon DEBYE (7) versuchte, die P_2 -Kurve mit der Molekulargewichtskurve (scheinbares Molekulargewicht einer gelösten Substanz bei einer gewissen Konzentration) in Zusammenhang zu bringen, in der Annahme, daß sich die „elektrische“ Assoziation im Molekulargewicht bemerkbar machen werde. Daß auch bei diesem Vorgehen Vorsicht geboten ist, zeigt eine Notiz von WILLIAMS (104), wonach es Fälle gibt, in denen P_2 konstant bleibt, das Molekulargewicht dagegen sich mit der Konzentration ändert; aus den elektrischen Daten würde man also auf keine Assoziation schließen, aus der Molekulargewichtsbestimmung dagegen wohl. Noch eine etwas andere Art der Assoziationsbetrachtung gibt SIDGWICK (73), der die Assoziation einer chemischen Verbindung durch „Elektronenpaarung“ gleichsetzt. Ein eindeutiger Entscheid in irgendeiner Richtung ist heute noch nicht möglich.

Von GANS (22) stammt ein Versuch, die DEBYESche Theorie für reine Flüssigkeiten anwendbar zu machen, indem die Konstante des inneren Feldes noch als Funktion des Dipolmomentes und der Molekülgestalt aufgefaßt wird. SMYTH (76) hat diese Formeln noch etwas vereinfacht und sie dann zur Bestimmung einer ganzen Reihe von Dipolmomenten aus DK-Messungen an reinen Flüssigkeiten verwandt, um gewisse Gesetzmäßigkeiten zwischen Dipolmoment und Molekülstruktur festzustellen. Aber auch diese Formeln liefern (vgl. darüber besonders SÄNGER (68), DEBYE [7]) keine einwandfreien Resultate, da die Assoziation nicht genügend berücksichtigt wird. Wenn auch die so gefundenen Dipolwerte noch an mancher Stelle der Literatur verwendet werden und auch sicher zur Aufdeckung einiger Gesetzmäßigkeiten geführt haben, so scheint doch immer mehr das Bestreben zuzunehmen, nur noch Messungen an Gasen und verdünnten Lösungen, wie sie weiter unten beschrieben werden, wo also die Assoziation mit größter Wahrscheinlichkeit vernachlässigt werden darf, zu verwenden. Aus diesem Grunde sind auch in diesem Referate die nach der GANSSchen Methode gefundenen Werte nicht berücksichtigt worden. Es möge noch bemerkt werden, daß man für Gase nach dieser Methode wieder die gleichen Werte erhält wie nach der DEBYESchen.

Weitere Modifikationen der Theorie stammen von BUGOSLAWSKI (3), der unharmonische Bindung der Elektronen in Betracht zieht, und von

LUNDBLAD (48), der auch versucht, die Konstante des inneren Feldes neu zu berechnen, so, daß die Assoziation einigermaßen mitberücksichtigt wird. Für die Dipolbestimmungen sind beide Untersuchungen nicht von Bedeutung geworden.

Gerade das Gebiet der Assoziation ist noch so unklar und wenig geordnet, daß es in diesem Rahmen unmöglich erscheint, weiter darauf einzugehen. Das Herausgreifen dieser wenigen neueren Ergebnisse soll lediglich zeigen, wie einerseits die Dipolbestimmung durch die Assoziation erschwert wird und wie andererseits diese Erscheinungen mit Aufschlüsse geben können über Molekularstruktur und physikalisch-chemische Wirkungen.

§ 3. Einige weitere Folgerungen aus der Dipoltheorie. Zum Schluß dieser theoretischen Betrachtungen soll noch auf einige mit der Theorie in engstem Zusammenhange stehende Erscheinungen eingegangen werden.

Bei Ableitung der Grundformel (4) haben wir den Dipolanteil der Polarisation gleich $\frac{4\pi}{3} n \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \mathfrak{F}$ gesetzt, d. h. proportional der Feldstärke. Das bedeutet, daß die Verdrehung der Dipole im Felde diesem proportional ist. Dies wird aber nur für kleine Felder ($\mu F \ll kT$) zutreffen, für große Felder werden die Dipole schon stark gerichtet sein und bei weiterer Vergrößerung des Feldes keinen neuen Beitrag zur Polarisation mehr liefern können; es tritt eine Sättigungserscheinung ein wie im Falle der ferromagnetischen Substanzen in einem Magnetfelde, nur sind die für die elektrische Sättigung benötigten Felder bedeutend größer, einige Millionen Volt pro Zentimeter, so daß von dieser Feldabhängigkeit der DK unter gewöhnlichen Umständen nichts zu merken ist. An reinen Flüssigkeiten wurde der Effekt nachgewiesen von HERWEG (31), KAUTSCH (37) und MALSCH (50). Aus den Abweichungen von der Konstanz der DK kann man auf die Größe des Dipolmomentes schließen; bei nicht oder sehr schwach assoziierenden Flüssigkeiten, wie Äther, stimmt das so bestimmte Moment gut mit den nach anderen Methoden gefundenen überein.

Ebenfalls eine Berechnung des Dipolmomentes wird möglich aus Messungen der Elektrostriktion, d. h. der Dichteänderung z. B. eines Gases unter dem Einflusse eines elektrischen Feldes. Solche recht schwierige Messungen sind von FRIVOLD (21) und KLIEFOTH (39) ausgeführt worden. Die gefundenen Dipolmomente sind in Übereinstimmung mit den direkt bestimmten.

In engem Zusammenhange mit der Dipoltheorie, aber gleichzeitig noch von der optischen Anisotropie der Moleküle abhängig ist der KERR-Effekt (vgl. z. B. DEBYE [7]). Unter Verwendung von Beobachtungen über die Depolarisation des Tyndall-Lichtes kann auf das Dipolmoment geschlossen werden, vorausgesetzt, daß die Lage des Momentes im Moleküle bezüglich des elektrischen Deformationsellipsoides bekannt ist. Ist

das Moment aus anderen Messungen bekannt, so kann andererseits wieder auf Anordnungen im Molekül geschlossen werden. STUART (84, 85) weist bereits auf diese Möglichkeiten hin. RAMAN und KRISHNAN (65) haben für einige Substanzen die Rechnung durchgeführt, die dann experimentell von SIRCAR (74) geprüft wurden. Noch ist das Material zu klein, um über die Tragweite dieser Methode etwas aussagen zu können. LAUTSCH (48) hat den Depolarisationsgrad einer Reihe von Flüssigkeiten gemessen und versucht, ihn mit dem Dipolmoment und der Struktur in Zusammenhang zu bringen. Dieser kurze Hinweis möge genügen und anregen, auch solche Messungen in den Gesichtskreis bei Konstitutionsbetrachtungen zu ziehen.

Eine weitere theoretische Möglichkeit zur Berechnung von Dipolmomenten gibt der Starkeffekt an ultraroten Banden (siehe DEBYE [8]). Doch liegen darüber noch keine Messungen vor.

II. Experimentelle Methoden der Dipolbestimmung.

§ 4. Allgemeines über Messungen der DK. Da sich die größte Zahl der Dipolbestimmungen aus DK-Messungen herleitet, sei eine kurze Beschreibung der hauptsächlich zur Verwendung gelangten Methoden gegeben. Sie beansprucht keine Vollständigkeit und kein Eingehen auf Details. Für weitere Literatur sei auf den zusammenfassenden Artikel von BLÜH (2) verwiesen.

Es sind hauptsächlich drei Methoden, die für neuere DK-Messungen herangezogen wurden: die Brücken-, Überlagerungs- und Resonanzmethode. Gemeinsam ist ihnen als Grundprinzip das Messen von Kapazitäten mittels hochfrequentem Wechselstrom, erzeugt durch Elektronenröhren. Je hochfrequenter der Strom, desto weniger machen sich kleine Leitfähigkeiten störend bemerkbar. Doch ist es nicht ratsam, zu all zu kurzen Wellen überzugehen (etwa unter 2 m): erstens ist vorläufig die Meßgenauigkeit noch nicht so groß, zweitens ist die Gefahr vorhanden, in ein Gebiet anomaler Dispersion (§ 1) hineinzukommen. Die gewöhnlich verwendete Wellenlänge ist 100 bis 600 m. Eine der Schwierigkeiten, die allen Methoden eigen ist, ist die Herstellung zuverlässiger Meß- und Substanzkondensatoren. Meßkondensatoren werden heute von der Technik mit genügender Genauigkeit hergestellt; die Kondensatoren, die zur Aufnahme der Substanz dienen, sind von Fall zu Fall verschieden, je nach Substanz, Substanzmenge, die zur Verfügung steht, Genauigkeit und Meßmethode. Bei *absoluten* Bestimmungen der DK muß entweder die Eigenkapazität¹ des Kondensators bekannt sein (meistens verwendet bei Gasmessungen), oder man muß einen Kondensator verwenden, der bei konstanter Kapazität der Zuführung und Streukapazität eine variable

¹ Die Kapazität braucht nicht in Zentimetern bekannt zu sein; es genügt immer, sie in Einheiten des Meßkondensators anzugeben.

Eigenkapazität hat. (Methode von NERNST.) Sind nämlich c_1 und c_2 die Eigenkapazitäten im Vakuum bzw. Luft bei zwei verschiedenen Einstellungen des Kondensators, c_0 die Kapazität der Zuführungen, so mißt man

$$\begin{aligned} a &= c_0 + c_1 & b &= c_0 + c_2 \text{ für den leeren Kondensator,} \\ a' &= c_0 + \varepsilon c_1 & b' &= c_0 + \varepsilon c_2 \text{ für den gefüllten Kondensator,} \end{aligned}$$

woraus: $\varepsilon = \frac{a' - b'}{a - b}$. Wesentlich ist, daß die Änderung der Eigenkapazität, also $c_2 - c_1$, immer die gleiche ist; ist dies erfüllt, so spielt dann die Füllhöhe keine Rolle mehr.

Relative Messungen kommen hauptsächlich bei Lösungen in Betracht. Bei Betrachtung der für die Bestimmung von Dipolen aus solchen Lösungen maßgebenden Formel (6) kann man leicht überlegen, daß besonders die Differenz zwischen der DK des reinen Lösungsmittels und der Lösung genau gemessen werden muß, der Absolutwert spielt keine so große Rolle. Man wird also die DK des Lösungsmittels aus anderen Messungen als bekannt annehmen und die der Lösung nun darauf beziehen. Man kann leicht überlegen, daß aus einer Ungenauigkeit in der Kenntnis der DK des Lösungsmittels von 1% bei idealer Messung der Differenz zur DK der Lösung eine Unsicherheit von etwa 1/4% für das Dipolmoment resultiert, eine Genauigkeit, die infolge anderer Fehlerquellen nicht leicht zu erreichen sein wird. Als Kondensatoren verwendet man mit Vorzug feste, deren Empfindlichkeit auf Füllhöhe nicht zu groß ist. Ist die Eigenkapazität c_1 , die Kapazität der Zuführung c_0 , so wird am Meßkondensator abgelesen:

$$\begin{aligned} a &= c_0 + c_1 \text{ für den leeren Kondensator,} \\ b &= c_0 + \varepsilon c_1 \text{ für den Kondensator mit Lösungsmittel (DK = } \varepsilon), \\ c &= c_0 + \varepsilon_x c_1 \text{ für den Kondensator mit der zu messenden Lösung,} \end{aligned}$$

woraus: $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_x - \varepsilon) = (\varepsilon - 1) \frac{c - b}{b - a}$. Soll $\Delta\varepsilon$ auf 2‰ gemessen werden, so müssen sowohl $(c - b)$ wie $(b - a)$ auf 1‰ gemessen werden; nun ist aber im allgemeinen $(c - b)$ (Änderung der Kapazität von Lösungsmittel zu Lösung) klein gegen $(b - a)$ (Änderung der Kapazität von Lösungsmittel zu Luft). Da die besten Meßkondensatoren nicht viel genauer als 0,5‰ ihrer Maximalkapazität sind, ist es oft besser, für den Schritt: Lösungsmittel—Lösung einen kleinen Meßkondensator, für Luft—Lösungsmittel einen zweiten, großen, geeicht in Einheiten des kleinen, zu verwenden. Oft ist es auch ratsam, besonders bei großen $\Delta\varepsilon$, zwei oder mehr Eichsubstanzen zu verwenden. Da Benzol am häufigsten als Lösungsmittel und dabei gleichzeitig als Eichflüssigkeit Verwendung findet, sei noch auf eine neue Präzisionsmessung der DK von Benzol durch HARTSHORN und OLIVER (27) hingewiesen, wo auch der Reinheitsgrad der verwendeten Substanz und sein Einfluß auf die DK berücksichtigt ist.

Für beide Methoden ist Bedingung: Guter Thermostat, unveränderliche (auch in chemischer Hinsicht) Kondensatoren mit einwandfreier Isolation. Bei Flüssigkeiten ist darauf zu achten, daß sich keine Luftbläschen im Kondensator bilden. Ferner ist auf große Reinheit der Substanz zu achten; gerade bei kleinen Dipolmomenten, wie z. B. Trinitrobenzol, können ganz geringe Verunreinigungen ein ganz falsches Moment vortäuschen (HØJENDAHL [32], EBERT [11]). Da es sich meist um Messungen bei Hochfrequenz handelt, ist es ratsam, die Kondensatoren elektrisch abzuschirmen, um definierte Kapazitäten zu erhalten.

Die *Brückenmethode* ist schon vor 1900 von NERNST zu Messungen von DK verwandt worden. Das Prinzip ist das der WHEATSTONESCHEN Brücke, wobei zwei Widerstände durch Kapazitäten ersetzt sind, neuerdings auch alle vier (siehe Abb. 2). C_1 und C_2 sind fest, C_3 ist die zu messende Kapazität, C_4 der Meßkondensator. Hat C_3 Leitfähigkeit, also einen Widerstand W , so muß, wenn das Brückeninstrument den Strom o zeigt, sein:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_3}{C_4}, \quad W_2 = W.$$

Eine andere Anordnung ist die: C_1, C_2, C_3, W fest, C_4 bestehend aus dem Flüssigkeitskondensator plus dem Meßkondensator und allenfalls

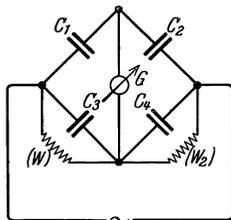


Abb. 2. Schema der Brückenschaltung.

noch parallel dazu ein variabler Widerstand; Änderungen der Kapazität des Flüssigkeitskondensators werden mittels des Meßkondensators kompensiert. Oft wird noch eine WAGNERSCHE Hilfsbrücke hinzugeschaltet. Die Vorteile der Brückenmethode sind: Unabhängigkeit von Frequenz- und Intensitätsänderungen der Stromquelle; Meßmöglichkeit des Widerstandes. Eine eingehende Diskussion dieser Meßanordnung findet man bei SKANCKE und SCHREINER (75).

Die *Überlagerungsmethode* ist neueren Datums (1919 PUNGS und PREUNER [64], 1920 HERWEG [31] u. a.). Zwei Schwingungskreise wirken auf einen aperiodischen Kreis mit Detektor und Niederfrequenzverstärker, die Schwebungen zwischen den beiden nahezu gleichfrequenten Schwingungen werden in einem Telephon bzw. Lautsprecher hörbar und vergleichbar mit einer konstanten Tonquelle (Stimmgabel, Röhrengenerator hörbarer Frequenz). Der eine Schwingungskreis bleibt konstant. Im zweiten liegen Flüssigkeits- und Meßkondensator, parallel oder in Serie geschaltet; Änderungen der Kapazität des Flüssigkeitskondensators werden durch den Meßkondensator kompensiert, bis wieder der gleiche Schwebungston hörbar wird. Bedingung ist größte Konstanz der Frequenz der beiden Schwingungskreise. (Eine Schaltung, die besonders konstante Frequenz geben soll, siehe bei MASKE [53].) Die Vorteile sind: große Empfindlichkeit bei relativ einfachem Aufbau.

Die *Resonanzmethode* wurde von WALDEN und seinen Mitarbeitern (91) auf diesem Gebiete eingeführt. Ein möglichst konstanter Schwingungskreis ist lose mit einem Resonanzkreise, in dem sich Meß- und Flüssigkeitskondensator befinden, gekoppelt. Die Kapazität wird so eingestellt, daß Resonanz eintritt, die in einem dritten, aperiodischen Detektorkreis wahrgenommen wird. Änderungen der DK werden wieder mittels des Meßkondensators kompensiert, bis wieder Resonanz eintritt.

§ 5. **Temperaturkoeffizient der DK von Gasen.** Wie bereits erwähnt, ist die Theorie vor allem auf Gase anwendbar. Es ist

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = A + \frac{B}{T}, \text{ woraus sich berechnet}$$

$$\mu = 0,0127\sqrt{B}.$$

Die Experimente können auf zwei Arten ausgeführt werden: 1. der Druck ist konstant, die Dichte variiert mit der Temperatur (ZAHN, SIRCAR u. a.), 2. die Dichte ist konstant (SÄNGER) (eine feste Menge Substanz eingeschlossen in dem Kondensator) und der Druck ändert sich mit der Temperatur. Die zweite Methode verdient wohl den Vorzug; denn man braucht bloß die Dampfdichte bei einer Temperatur und einem Druck zu kennen. Es ist leicht, gleichzeitig mit der DK-Messung eine Druckmessung zu verbinden; auf diese Art erhält man zur Kontrolle eine Zustandsgleichung. Für die erste Methode hingegen muß die Zustandsgleichung als bekannt vorausgesetzt werden, und es ist leicht möglich, daß sich durch ungenaue Kenntnis dieser Zustandsgleichung (z. B. Verwendung der VAN DER WAALSSchen Gleichung ohne zusätzliche Korrektur) Fehler in der Dipolbestimmung ergeben. In beiden Fällen können aber falsche Resultate hervorgerufen werden durch: falsche Bestimmung der Eigenkapazität des Kondensators, Kondensation des Gases auf den Kondensatorplatten oder an ungleich erwärmten Stellen, Adsorption, schlechte Isolation, Feuchtigkeitsgehalt des Gases. Obwohl die Messungen nicht einfach sind, ist doch die Genauigkeit eine relativ sehr große. STUART (83, 84) z. B. gibt als Fehler $\pm 0,02 \cdot 10^{-18}$ an, ein Wert, der wohl zehnmal kleiner ist als der bei Dipolbestimmungen nach anderen Methoden. Diese Methode ist daher besonders zur Bestimmung von sehr kleinen Momenten geeignet. Die gefundenen $\left(\frac{\varepsilon - 1}{\rho}\right)$ Kurven als Funktion von $\frac{1}{T}$ sind in allen untersuchten Fällen linear, nur MASKE (52) fand für Benzophenon eine gekrümmte Kurve, was wohl auf Assoziation zurückzuführen ist. Solche Messungen an Gasen sind schon recht zahlreich ausgeführt worden; die von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte für die Dipolmomente stimmen nicht immer sehr gut überein, so findet z. B. SÄNGER (69) für CH_3Cl $1,97 \cdot 10^{-18}$, SIRCAR (74) dagegen $1,69^1$. Für CO_2 schwanken die Werte zwischen 0 und

¹ Nach neuesten, sehr sorgfältigen Messungen findet SÄNGER (69a) für CH_3Cl $1,86$; der Wert von SIRCAR scheint also zu klein zu sein.

$0,3 \cdot 10^{-18}$; doch ist der Wert 0 heute als der wahrscheinlichste anzusehen (STUART [83]).

§ 6. **DK von Lösungen.** Nicht alle Substanzen lassen sich ohne weiteres in gasförmigem Zustande untersuchen. Bestimmungen von Dipolmomenten aus DK-Messungen an Lösungen einer Dipolsubstanz in einer dipollosen sind aus diesem Grunde und der größeren experimentellen Einfachheit wegen in viel größerem Umfange ausgeführt worden, obwohl die Grundlagen zu manchem Bedenken Anlaß geben. Diese Methode wurde von DEBYE (7) vorgeschlagen und erstmals von LANGE (42) experimentell ausgeführt. Wir wollen nun zuerst das allgemein übliche Vorgehen beschreiben, um dann die einzelnen Schritte zu diskutieren.

Man mißt bei einer bestimmten Temperatur T die Dichte $d_{1,2}$ und die DK $\epsilon_{1,2}$ einer Lösung von c_1 Molen dipollosem Lösungsmittel (z. B. Benzol) und c_2 Molen der Substanz, dessen Moment bestimmt werden soll. Nun berechnet man für mehrere Konzentrationen c_2 die Molekularpolarisation

$$\frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \cdot \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{(c_1 + c_2) \cdot d_{12}}$$

Nach Formel (6) ist sie gleich

$$\frac{c_1}{c_1 + c_2} P_1 + \frac{c_2}{c_1 + c_2} P_2.$$

P_1 , d. h. die Molekularpolarisation des Lösungsmittels, wird als bekannt und konstant angesehen, man nimmt also an, daß es keine Assoziation zeigt. Diese Annahme erlaubt uns, P_2 zu berechnen und als Funktion von $f_2 = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$ aufzutragen (Abb. 3). Für einige

wenige Substanzen (z. B. CS_2 [99])¹ ergibt sich eine gerade Linie; in den allermeisten Fällen aber ist die Kurve gekrümmt, was, wie im §2 dargelegt wurde, der Wirkung der Assoziation zuzuschreiben ist. Um diesen Einfluß zu umgehen, extrapoliert man P_2 auf den Wert P_2° für $f_2 = 0$, indem man annimmt, daß in der Grenze für $f_2 = 0$ die Assoziation verschwindet, da dann die Dipole ja sehr weit voneinander entfernt sind. Dieses P_2° wird also als der wahre Wert für die Molekularpolarisation ange-

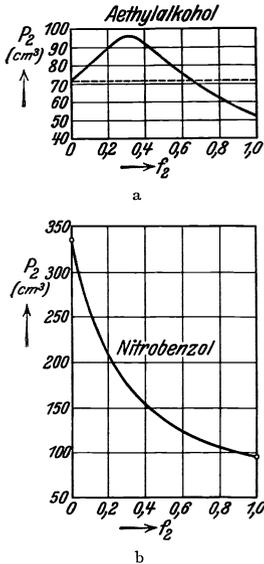


Abb. 3. Molekularpolarisation als Funktion der Konzentration (aus P. DEBYE [8]).

¹ Als Beispiel wurde auch oft Äthyläther angeführt (ESTERMANN [16], WILLIAMS [99]), nach ROLINSKI (67) ist aber auch hier $P_2(f_2)$ leicht gekrümmt, was auf eine, wenn auch nur geringe Assoziation hinweist. Man muß also auch hier auf $f_2 = 0$ extrapolieren, was die Diskrepanz zwischen den Resultaten von ESTERMANN und STUART (84) erklären dürfte.

sehen und nun nach Formel (5) $= \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = P'_2 + P''_2$ gesetzt. Wie im § 1 bereits bemerkt wurde, stellt P'_2 den „optischen“ Anteil der Polarisation dar; man sollte ihn also, seiner Bedeutung nach, z. B. aus dem Brechungsindex, extrapoliert auf die Frequenz 0, nach der LORENTZ-LORENZschen Formel berechnen können. Ist P'_2 auf diese oder eine ähnliche Art bestimmt worden, so kennt man nun auch P''_2 und damit μ .

Die erste Annahme, die diesem Vorgehen zugrunde liegt, betrifft das Lösungsmittel. Es soll dipolfrei sein, um eine Assoziation zwischen gelöstem Stoffe und Lösungsmittel möglichst zu vermeiden und darf selber keine Assoziation zeigen. Die erste Annahme ist enthalten in dem Ansätze, daß die gesamte Polarisation sich additiv aus der der beiden Komponenten zusammensetzt, die zweite äußert sich darin, daß die Polarisierung des Lösungsmittels seiner Konzentration in der Lösung proportional gesetzt wird. Im allgemeinen wird man annehmen dürfen, daß die einfachsten, symmetrisch gebauten Moleküle, wie CH_4 , C_6H_6 usw., dipollos sein werden. Die einzig einwandfreie Methode aber, dies festzustellen, ist die mittels des Temperaturkoeffizienten von Gasen oder von geeigneten Lösungen (siehe weiter unten). Von den gebräuchlichsten Lösungsmitteln (C_6H_6 , C_6H_{14} , CS_2 , CCl_4) sind so nur CCl_4 (SÄNGER [69]) und CS_2 (ZAHN und MILES [114]) gemessen worden, wobei CCl_4 das Moment 0, CS_2 dagegen $0,326 \cdot 10^{-18}$ zeigten. Trotz dieses (allerdings fraglichen) Momentes für das letztgenannte Lösungsmittel scheint es sich doch für Messungen zu eignen, wenigstens haben sich bis heute noch keine nennenswerten Abweichungen ergeben. Für eine Reihe Substanzen wurde auch die Methode dieses Paragraphen angewandt. Es wurden folgende Lösungen gemessen und innerhalb der experimentellen Fehlergrenze (etwa $0,4 \cdot 10^{-18}$) das Moment 0 gefunden: C_6H_6 in CS_2 , CCl_4 und C_6H_{14} ; C_6H_{14} in CS_2 und C_6H_6 ; CCl_4 in C_6H_6 ; CS_2 in C_6H_6 und C_6H_{14} (WILLIAMS [99], ROLINSKI [67]), C_6H_{12} in C_6H_6 (SÄNGEWALD [71a]). Auch ergaben sich alle P_{12} -Kurven als geradlinig, was auf Assoziationsfreiheit schließen läßt.

Eine weitere Annahme, deren Berechtigung nicht ohne weiteres sicher ist, ist die des Faktors $\frac{4\pi}{3}$ für die Konstante des inneren Feldes. Es handelt sich immer um Flüssigkeiten, und da ist, wie bereits erwähnt, die Frage nach der genauen Größe dieser Konstanten noch offen. Da SÄNGER (68) (siehe auch § 2) gezeigt hat, daß z. B. für Benzol die Molekularpolarisation nur dann von der Temperatur unabhängig wird (und das würde die exakte Anwendung der entwickelten Theorie für dipollose Substanzen verlangen), wenn für die Konstante des inneren Feldes $\frac{4\pi}{5,214}$ statt $\frac{4\pi}{3}$ gesetzt wird. Man könnte sich daher fragen, ob es nicht vernünftiger wäre, diesen Faktor auch den Berechnungen der Lösungen in Benzol zugrunde zu legen. Eine kleine Rechnung zeigt, daß man dann in der Tat etwas andere Momente aus den experimentellen Daten für

DK und Dichte errechnen würde, und zwar wären die Werte für diesen Fall etwa 3 bis 4% höher. Für jedes andere Lösungsmittel wäre ein anderer Faktor gültig, die Momente der Dipolmoleküle müßten dann, allerdings in engen Grenzen, mit dem Lösungsmittel, in dem sie gemessen wurden, variieren. Die Erfahrung zeigt nun, daß eine solche Abhängigkeit nicht oder nur in sehr geringem Maße besteht. Die Tabelle 1 möge das

Tabelle 1.

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Dipolmoment × 10 ¹⁸
Benzol	<i>C Cl₄</i>	0,06
	<i>C S₂</i>	0,10
	<i>C₆H₁₄</i>	0,08
Nitrobenzol. .	<i>C₆H₆</i>	3,90
	<i>C S₂</i>	3,89
	<i>C₆H₁₄</i>	3,89
Chlorbenzol. .	<i>C₆H₆</i>	1,52
	<i>C S₂</i>	1,52
	<i>C₆H₁₄</i>	1,55
Naphthalin . .	<i>C S₂</i>	0,69
	<i>C₆H₁₄</i>	0,72
Äthyläther . .	<i>C₆H₆</i>	1,22
	<i>C Cl₄</i>	1,24
a.		
Hydrochinon- diäthyläther	<i>C₆H₆</i>	1,76
	<i>C Cl₄</i>	1,72
	<i>C S₂</i>	1,74
	<i>C₆H₁₂</i>	1,74

b.

illustrieren. Sie enthält die Werte von Dipolen, gemessen in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln, und zwar unter a) von WILLIAMS (99) und unter b) von WEISSBERGER und SÄNGEWALD (97). Die Abweichungen liegen durchwegs innerhalb der Meßfehler; es müssen also schon bedeutend genauere Messungen ausgeführt werden, bis eine mögliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel sichtbar wird. Ähnlich sind die Resultate von SMYTH, MORGAN und BOYCE (79), EBERT (11), LANGE (42)¹. Ausgeschlossen ist es nicht, daß besondere Stoffe, die zu Molekülverbindungen neigen, eher eine solche Abhängigkeit zeigen werden. Ein weiterer Hinweis darauf, daß die Methode vernünftige Werte liefert, gibt der Vergleich der so gefundenen Werte mit denen nach anderen Methoden bestimmten. Auch hier ist die Übereinstimmung eine relativ sehr gute; eine entsprechende Tabelle wird am Schlusse des nächsten Paragraphen gegeben werden.

Da Benzol eine besonders ausgezeichnete Rolle als Lösungsmittel spielt, seien noch einige Worte darüber gesagt. Wie schon verschiedentlich erwähnt, hat die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation des flüssigen Benzols hauptsächlich zu den Bedenken gegen die Verwendung des Faktors $\frac{4\pi}{3}$ Anlaß gegeben. Die zugrunde liegenden Messungen waren die von TANGL (86) und GRAFFUNDER (25). ESTERMANN

¹ WOLF (109b) scheint bei einigen Ketonen eine geringe Änderung mit dem Lösungsmittel (bes. *CCl₄*) zu finden.

(16), der die Methode der Lösungen einer kritischen Prüfung unterzog, schließt aus eigenen Messungen auf eine Konstanz der Polarisation. Zu dem gleichen Schlusse kommt PARTS (60). Dagegen finden HARTSHORN und OLIVER (27) in einer, wie es scheint, sehr eingehenden und sorgfältigen Arbeit wieder den gleichen Temperaturkoeffizient der DK wie TANGL und GRAFFUNDER, was wieder zu einer temperaturabhängigen Polarisation führen würde. Die Differenzen sind noch nicht aufgeklärt, eine prinzipielle Bedeutung für unsere Methode kann dieser Frage aber nicht zugesprochen werden. Es möge noch erwähnt werden, daß SMYTH und STROOPS (81), LAUTSCH (43) u. a. für einige dipollose Moleküle (z. B. Heptan, Diphenyl) im reinen flüssigen Zustande mit dem Faktor $\frac{4\pi}{3}$ eine temperaturunabhängige Molekularpolarisation finden.

Die nächste, viel ernstere Schwierigkeit tritt auf bei der Extrapolation der Polarisation auf die Konzentration 0. Während ein großer Teil der Substanzen für kleine Werte von f_2 konstante Werte von P_2 liefert, gibt es eine Reihe anderer, deren Polarisation sich noch bei äußerst kleinen Konzentrationen mit dieser ändert. Für die erste Gruppe läßt sich daher der Grenzwert leicht genau angeben, bei der zweiten ist dies nur mit sehr großer Unsicherheit möglich. Erschwerend fällt noch ins Gewicht, daß die Punkte der P_{12} -Kurve für kleine Konzentrationen am ungenauesten zu messen sind und dadurch das Legen der Kurve und ihrer Verlängerung bis $f_2 = 0$ noch unsicherer wird. Einen besonders

Tabelle 2.

Molare Konzentration	P_2	Molare Konzentration	P_2
0,0076	86	0,005	110
0,0053	98	0,0036	130
0,003	115	0,0026	160
0,0015	193	0,002	150
0,0008	250	0,0008	200
0,0002	620		

Benzoësäure in CS_2 .Benzoësäure in C_6H_{14} .Benzoësäure in Benzol $P_2 (f_2 = 0) = 43$.

krassen Fall gibt die Tabelle 2 wieder. Sie ist aus Messungen von WILLIAMS und OGG (99a) zusammengestellt. Allerdings messen die Beobachter selber diesen Werten der experimentellen Ungenauigkeit wegen keine Bedeutung bei und verwenden sie auch nicht zu Dipolbestimmungen; immerhin scheinen mir die Werte zu regelmäßig und außerhalb des Meßfehlers, wie er von den Autoren angegeben wird, zu liegen. Ob dieser starke Gang durch fehlerhafte Konzentrationsbestimmung hervorgerufen wird, ist fraglich. Die gewöhnlich gefundenen Abweichungen sind allerdings bedeutend kleiner. Es ist klar, daß hier der Grund für viele Diskrepanzen zwischen den Dipolwerten der verschiedenen Autoren liegen kann. Die Genauigkeit kann hier nur dadurch weiter getrieben werden,

daß man die DK und Dichten der Lösungen genauer bestimmt und so die Möglichkeit gewinnt, noch kleinere Konzentrationen mit ausreichender Genauigkeit zu messen. Auch in Anbetracht der geringen Löslichkeit mancher sehr interessanter Stoffe ist eine solche Verfeinerung der Messungen, wie sie z. B. von BRETSCHER (5) angestrebt wird, sehr erwünscht. Vorläufig ist das Verhalten in der Nähe $f_2 = 0$ noch nicht systematisch untersucht. HEDESTRAND (28) versucht die Extrapolation dadurch sicherer zu gestalten, daß er DK und Dichte der Lösung direkt nach der Konzentration in einer Reihe entwickelt, die Koeffizienten des ersten, allenfalls noch des zweiten Gliedes berechnet, und nun in der Formel für die Molekularpolarisation einsetzt und zur Grenze verschwindender Konzentration übergeht. Es ist klar, daß die auf diese Art bestimmten Momente nicht wesentlich von den durch graphische Interpolation bestimmten abweichen können; es ist leicht einzusehen, daß dieses Vorgehen äquivalent ist einer entsprechenden Entwicklung der Molekularpolarisation selber nach steigender Konzentration unter Vernachlässigung der höheren Glieder. Die Genauigkeit bleibt in beiden Fällen dieselbe und abhängig von der Genauigkeit, mit der die Werte für die kleinen Konzentrationen angegeben werden können. Über die prinzipielle Schwierigkeit führt dieses Vorgehen nicht hinweg¹.

Ist P_2 für $f_2 = 0$ gefunden, so muß man, um den Dipolanteil zu erhalten, hiervon den „optischen Anteil“ subtrahieren. Die Bestimmung dieses Betrages bringt eine letzte Unsicherheit in die Rechnung. Dieser Anteil ist bedingt durch die Verschiebungen, die die Ladungen unter Einwirkung des Feldes erfahren. EBERT (10) wies wohl als erster darauf hin, daß sich dieses P'_2 aus zwei Teilen zusammensetzt: $P'_2 = P_e + P_a$. P_e entspricht der elastischen Bindung der Elektronen, P_a der der Atome, Radikale usw. im Molekülverbände². P_e wird mit ausreichender Näherung gefunden, wenn man die Molekularrefraktion für das sichtbare Spektrum mittels eines HELMHOLTZ-KETTLERSchen Ansatzes mit ein oder zwei Eigenfrequenzen auf die Frequenz 0 extrapoliert. Sowohl die Dipoleinstellungen, wie auch die Verschiebungen der Atome und Radikale im Moleküle vermögen den Schwingungen des sichtbaren Lichtes nicht mehr zu folgen, woraus die Berechtigung zu dieser Berechnungsart folgt. Die Bestimmung von P_a ist schon schwieriger. (Die Existenz von P_a bedeutet das Vorhandensein ultraroter Eigenschwingungen und die daraus folgende Unmöglichkeit einer Extrapolation der Molekularrefraktion aus

¹ Eine eingehende Diskussion einer graphischen Extrapolation und eine Fehlerabschätzung findet sich bei WEISSBERGER und SÄNGEWALD (97).

² EUCKEN und MEYER (19) führen noch außerdem den Begriff einer Polarisation durch Drehung (Drehungspolarisation) ein, entsprechend der Möglichkeit, daß in einem Moleküle mehrere Einzeldipole vorhanden sein können, die dann durch das Feld gedreht werden. Mir scheint, daß diese Polarisation nicht zu trennen ist von der durch Verschiebung der Atome oder Radikale.

dem sichtbaren Gebiete auf die Frequenz o.) EBERT (10) und ERRERA (15a) haben vorgeschlagen, zur Umgehung dieser Schwierigkeit, die DK der festen Substanz zu messen, daraus die Molekularpolarisation zu berechnen und sie gleich $P_e + P_a$ zu setzen, indem sie annehmen, daß im festen Körper die Dipole vollkommen festliegen und infolgedessen keinen Beitrag zur Polarisation geben können. Dabei ist darauf zu achten, wie ERRERA (14) gezeigt hat, daß mit genügend hoher Frequenz und genügend tief unter dem Schmelzpunkte gemessen wird; es hat sich nämlich gezeigt, z. B. beim Eis, daß in der Nähe des Schmelzpunktes für genügend langsame Schwingungen die DK viel größer sein kann, als es dem optischen Anteile entspricht, d. h. die Dipole tragen noch zur Polarisation bei; erst bei tiefen Temperaturen oder hohen Frequenzen (etwa 1 Million Hertz) verschwindet dieser Beitrag. Ferner ist zu bedenken, daß im festen Zustande der Faktor $\frac{4\pi}{3}$ für die Konstante des inneren Feldes noch unsicherer ist und es Fälle gibt, wo auch die Molekularrefraktion in festem und flüssigem Zustande sehr verschieden ist.

Die einzige Möglichkeit, den optischen Anteil genau zu bestimmen, bietet die Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der DK von Gasen oder geeigneten Lösungen (siehe nächsten §). Gehen wir zurück auf Gleichung (5), so liefert uns das temperaturunabhängige Glied direkt P' . Die Abweichung dieser Größe von P_e ist P_a . Messungen von STUART (84), SÄNGER (69), SMYTH und Mitarbeiter (80) u. a. ergaben so Werte von im Mittel 15% der Molekularrefraktion. Da meistens aber P_a nicht berechenbar ist, geht WOLF (109) so vor, daß er einfach 15% von P_e für P_a in Rechnung setzt und so wahrscheinlich einen Minimalwert für P'_2 erhält, während die meisten anderen Beobachter einfach die Molekularpolarisation einsetzen und P_a vernachlässigen. (Oft ist jedoch P_a bedeutend größer als 15% von P_e !) Die so gefundenen Werte sind dann etwas zu hoch. Bei großen Momenten $P'' \gg P'$ wird sich dieser Fehler nicht stark bemerkbar machen, bei kleinen aber (z. B. bei Benzol und ähnlichen Substanzen) einen Schluß auf die genaue Größe des Momentes direkt verunmöglichen. Momente bis $0,4 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. sind daher nach dieser Methode im allgemeinen nicht mehr von Null zu unterscheiden. ESTERMANN (16) gibt eine Tabelle, die hier in Tabelle 3 im Auszuge wiedergegeben ist, die diese auf verschiedene Arten gefundenen „optischen

Tabelle 3.

Substanz	P'_T	P_{fest}	$P_{H\alpha}$	P_∞	μ_T	μ_{fest}	$\mu_{opt.}$
Diphenylmethan . . .	57,1	54,2	55,0	51,0	0,4	0,5	0,5
Phenyläther	54,0	53,0	52,9		1,0	1,0	1,0
Benzophenon	100	67	56,4	51,5	2,5	2,8	3,0
Äthyläther	31,3		22,5	21,6	1,0		1,25
Anisol	52,7		32,7	30,0	0,8		1,28
o-Aminobenzoësäure- methylester	47,5	51,2	42,3		1,0	0,96	1,15

Anteile“ wiedergibt. In der ersten Kolonne sind die aus der Temperaturabhängigkeit der DK einer Lösung der Substanz in Benzol gewonnenen Werte verzeichnet, in der zweiten die aus der festen Substanz, in der dritten die aus dem Brechungsindex für die H_e -Linie, in der vierten schließlich die aus dem auf Frequenz 0 extrapolierten Brechungsindex. Die nächsten drei Kolonnen enthalten die entsprechenden Werte der Momente. Die Werte P'_7 sind allerdings ziemlich unsicher, da die Messungen nur in einem sehr beschränkten Temperaturintervall ausgeführt worden sind; der Wert für Äthyläther, für den auch Messungen an Gasen vorliegen (STUART, SÄNGER), ist z. B. um etwa 6 zu groß. Auch bei EBERT (II) findet man einen Vergleich von P_e mit P_{fest} . Eine weitere Vorsichtsmaßregel in der Bestimmung von P'_2 ist die von HØJENDAHL (32), WOLF (109), SÄNGEWALD (71a) angegebene, wonach die Molekularrefraktion für eine im sichtbaren Teil des Spektrums liegende Linie *in der Lösung* bestimmt wird und dann auf unendliche Verdünnung extrapoliert wird. Die folgende kleine Tabelle von WEISSBERGER und SÄNGEWALD (97) zeigt, daß

Tabelle 4.

Hydrochinon- diäthyläther in:	P_2	P_e	$\mu \cdot 10^{18}$
Benzol.	115	50,9	1,76
Tetrachlorkohlenstoff .	110	48,8	1,72
Schwefelkohlenstoff . .	113	50,2	1,74
Cyclohexan.	115	51,7	1,74

ein wenn auch nur kleiner Einfluß des Lösungsmittels auch auf diese Größe vorhanden ist, und dieses Vorgehen rechtfertigt. (Dies bedeutet, daß auch die Molekularrefraktion von der Konzentration abhängig

erscheint.) Die erste Kolonne gibt die gesamte Polarisation wieder, die zweite die so bestimmte Molekularrefraktion, die dritte das daraus berechnete Moment. WALDEN (92), SMYTH (82) u. a. dagegen finden keine Abhängigkeit von der Konzentration. Auf jeden Fall scheint der durch Vernachlässigung dieses möglichen Einflusses verursachte Fehler durch die anderen Ungenauigkeiten dieser Methode überdeckt zu werden. Andererseits bietet die Bestimmung des Brechungsindex der Lösung wenigstens bei einer Konzentration eine gute Kontrolle, da der Brechungsindex der reinen Substanz nicht immer genau bekannt ist. In Anbetracht all dieser Unsicherheiten dürfte die Genauigkeit der nach dieser Methode erhaltenen Dipolmomente selten unter $0,1 \cdot 10^{-18}$, oft aber etwas darüber liegen.

§ 7. **DK von Gasen bei einer Temperatur; Temperaturabhängigkeit der DK von Lösungen und reinen Flüssigkeiten.** Kennt man den optischen Anteil, so genügt es auch, die DK von Gasen und Dämpfen bei nur einer Temperatur zu kennen. POHRT (63) hat nach einer älteren Methode die DK einer ganzen Reihe organischer Substanzen bei verschiedenen Drucken und ein oder zwei Temperaturen gemessen. HØJENDAHL (32) hat daraus die Dipolmomente berechnet, unter der Annahme der Gültigkeit der idealen Gasgesetze. Für den optischen Teil setzt er die Molekularrefraktion für die $H\alpha$ -Linie ein. Eine gewisse Kontrolle

bietet der Vergleich der so gefundenen Momente bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte scheinen im Vergleich mit anderen Messungen an Gasen und Lösungen etwas zu hoch zu sein. Wie weit dies der Vernachlässigung des ultraroten Gliedes (P_a) oder Meßungenauigkeiten zuzuschreiben ist, läßt sich nicht sicher entscheiden.

Eine Kombination der Methode der Gase mit der der verdünnten Lösungen bedeutet die Messung des Temperaturkoeffizienten der DK verdünnter Lösungen, wie sie in besonders schöner Weise von SMYTH und MORGAN (80) ausgeführt worden ist. Die Assoziationsfreiheit, die durch den gasförmigen Zustand der Substanz im Falle der ersten Methode gewährleistet wird, wird in diesem Vorgehen durch entsprechend verdünnte Lösung der Dipolsubstanz in einer dipollosen zu verwirklichen versucht. Als Lösungsmittel verwenden SMYTH und MORGAN Hexan, wodurch ihnen ein Temperaturintervall von -90° bis $+40^\circ$ C zur Verfügung steht. Bei den verschiedenen Temperaturen wird die Molekularpolarisation bei verschiedenen Konzentrationen gemessen (die kleinsten Konzentrationen sind etwa 3%) und auf unendliche Verdünnung extrapoliert; der Theorie zufolge sollten diese extrapolierten Werte als Funktion von $\frac{1}{T}$ eine Gerade bilden, aus deren Neigung das Moment berechnet werden kann. (Gleichzeitig erhält man auch einen Wert für P_a wie bei Gasen.) Die folgende Abbildung (Abb. 4), die der genannten Arbeit entnommen ist, zeigt den

extrapolierten Wert P_2 multipliziert mit T , gegen T aufgetragen; wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit einer geraden Linie sehr gut. Ähnliche Messungen, nur in kleineren Temperaturinter-

vallen, sind schon von LANGE (42) und in neuerer Zeit von ESTERMANN (16, 17) und STRANATHAN (82a) ausgeführt worden. Da die Genauigkeit der DK-Messungen selber aber nicht genauer als bei SMYTH, das Temperaturintervall aber kleiner ist, sind diese Werte nicht so genau, wie bereits bei Besprechung der Tabelle von ESTERMANN im vorhergehenden Paragraphen bemerkt wurde. Auch für diese Methode ist eine Verfeinerung der Messungen unbedingt erforderlich, wenn man eindeu-

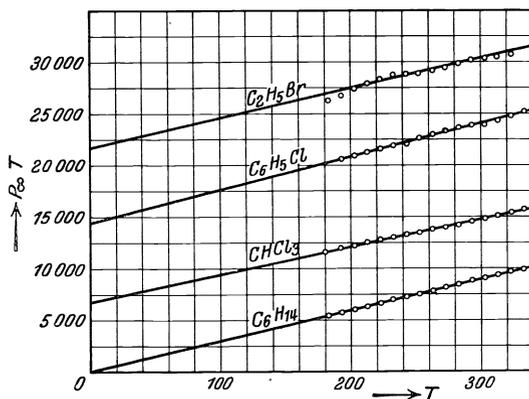


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit von Lösungen (aus SMYTH u. MORGAN [80]).

tige Resultate erzielen will; denn um die Assoziation sicher auszuschalten, muß man, wie wir gesehen haben, oft zu sehr verdünnten Lösungen übergehen, und dann ist natürlich der Temperaturkoeffizient der Lösung sehr gering. ESTERMANN gibt die Genauigkeit seiner Resultate auf 0,1 bis $0,2 \cdot 10^{-18}$ an; ferner bemerkt er, daß die Werte infolge Nichtberücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Benzols wohl um 0,1 bis $0,2 \cdot 10^{-18}$ zu klein seien, was natürlich einen Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren erschwert.

In manchen Fällen ist auch der Temperaturkoeffizient der DK der reinen Flüssigkeit zur Bestimmung des Dipolmomentes benutzt worden, so in neuerer Zeit von SMYTH und STOOPS (81) für dipollose Substanzen (verschiedene Heptane), von ESTERMANN (16) und LAUTSCH (43) auch für Dipolsubstanzen. Die Substanzen von SMYTH und STOOPS zeigen über einen sehr weiten Temperaturbereich (etwa 200°) eine bis auf 2% konstante Molekularpolarisation, die nur um etwa 1 cm^3 höher ist als die Molekularrefraktion; in diesem Falle ist daher der Schluß äußerst sicher, daß diese Stoffe kein Moment haben. ESTERMANN untersucht in den meisten Fällen, ob bei einer bestimmten Temperatur sich die Molekularpolarisation nicht ändert, wenn er die Substanz in Benzol löst (1 Konzentration). Ist keine Änderung vorhanden, so verwendet er den Temperaturkoeffizient der reinen Substanz, andernfalls mißt er den einer geeigneten Lösung. LAUTSCH läßt auch diese Kontrolle weg, seine Werte für Dipolsubstanzen sind deshalb nicht in den Tabellen des folgenden Kapitels aufgenommen worden.

Es ist vorauszusehen, daß bei der Verschiedenartigkeit der Methoden und der Meßgenauigkeiten die Übereinstimmung zwischen den Werten der verschiedenen Autoren nicht immer die beste sein wird. Als Beispiel guter Übereinstimmung mit Abweichungen, die innerhalb des experimentellen Fehlers liegen, seien Chlorbenzol und Äthyläther angeführt, deren Dipolwerte mal 10^{-18} in der Tabelle 5 angegeben sind. In der nächsten

Tabelle 5.
a) Äthyläther:

Beobachter	Methode	Moment $\times 10^{18}$	Bemerkung
STUART (84)	Gas T	1,14	etwas zu klein; Assoziation? Bei Berücksichtigung von P_u , entnommen den Mes- sungen von STUART, wird $\mu = 1,15$.
SÄNGER u. STEIGER (71)	Gas T	1,10	
ESTERMANN (16)	Flüssigk. T	1,04	
ROLINSKI (67)	Lösungen ohne Ber. v. P_u	1,22	
LANGE (42)		1,22	
WILLIAMS (101)		1,22	
b) Chlorbenzol:			
WILLIAMS (99)	Lösung; P_e	1,53	Mittel aus 3 Lösungsmitteln 2 Lösungsmittel
HÖJENDAHL (32)	„ „	1,64	
SMYTH u. Mitarbeiter (78)	„ „	1,61	
„ „ (79)	„ P_{fest}	1,56	
„ „ (80)	„ T	1,52	

Tabelle 6 finden sich einige Ergebnisse, die indessen sehr schlecht miteinander übereinstimmen, ohne daß die Abweichungen bis heute erklärlich wären.

Tabelle 6.
a) Anisol:

Beobachter	Methode	Moment $\times 10^{18}$	Bemerkung
ESTERMANN (16)	Lösung; T	0,8	Zu klein wegen Vernachlässigung des Temperaturganges des Benzols?
HØJENDAHL (32)	„ P_e	1,16	
b) o-Chlornitrobenzol:			
HØJENDAHL (32)	Lösung; P_e	4,23	
WALDEN u. WERNER (92)	„ „	3,78	
c) o-Phtalsäuredimethylester:			
ESTERMANN (17)	Lösung; T	2,3	
WEISSBERGER u. WILLIAMS (96)	„ P_e	2,8	

§ 8. Molekularstrahlmethode. Alle die bisher angeführten Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten stützen sich auf DK-Messungen und damit auf die DEBYESche Theorie. Es ist daher sehr schön, in der in diesem Paragraphen zu besprechenden Molekularstrahlmethode ein Verfahren zu besitzen, das von den anderen ganz unabhängig ist. Die Methode ist das elektrische Analogon zu der STERN-GERLACHschen Molekularstrahlmethode zur Bestimmung magnetischer Molekularmomente. Wie dort wird auch hier ein Strahl Moleküle (in Dampfform) durch ein inhomogenes Feld geschickt; infolge der Kraftwirkung des Feldes auf die Dipole erfahren diese Anziehungs- und Abstoßungskräfte, wodurch eine Verbreiterung des Strahles erzielt wird. Während im magnetischen Falle die Richtungsquantelung noch merkbar ist, was eine Aufspaltung des Strahles in mehrere bedingt, ist eine solche „Feinstruktur“ des verbreiterten Strahles im Falle der elektrischen Momente noch nicht nachweisbar gewesen; bei Verbesserung der experimentellen Anordnung wird sich das aber vielleicht noch erreichen lassen. Da die Moleküle neben dem festen Dipolmoment noch eine Polarisierbarkeit besitzen, erfahren sie noch eine zweite Kraftwirkung, die aber nur in einer Richtung wirkt, nämlich so, daß die Moleküle in das Feld hineingezogen werden; der Strahl erscheint dadurch nicht nur verbreitert, sondern auch aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt. Die Verbreiterung ist ein Maß für das Dipolmoment, die Ablenkung ein Maß für die Polarisierbarkeit, d. h. für das, was wir früher „optischen Anteil“ genannt haben. Die Methode wurde erstmals von WREDE (112) angegeben und dann von ESTERMANN (18) so ausgebaut, daß einwandfreie Resultate möglich sind und das Dipolmoment wenigstens abgeschätzt werden kann. Vielleicht gelingt es noch, die Methode

so zu vervollkommen, daß sie eine genaue Messung der Dipolgröße zuläßt. In der nächsten Abb. 5 sind zwei Aufnahmen ESTERMANNs wiedergegeben, die erste von einer unpolaren, die zweite von einer polaren Substanz [$C(CH_2Br)_4$ bzw. $C(CH_2OOCCH_3)_4$]. Oben und unten ist der Strahl nicht durch das Feld gegangen, in der Mitte dagegen wohl, dort ist der Strahl also abgelenkt und in dem einen Falle außerdem verbreitert,

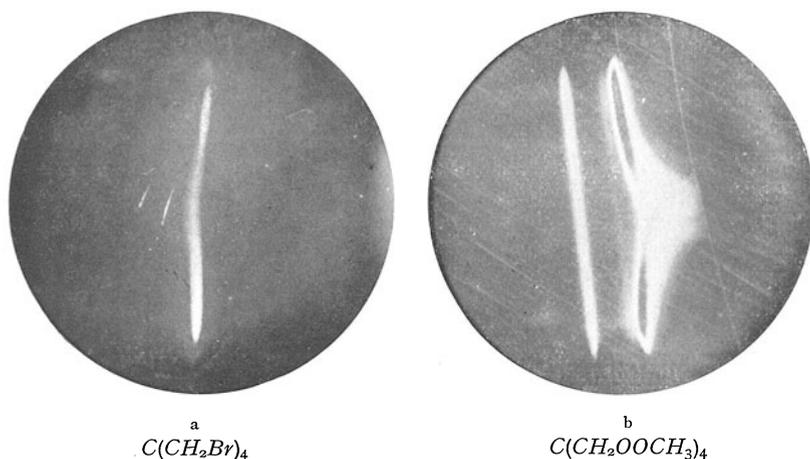


Abb. 5. Aufnahmen nach der Molekularstrahlmethode (aus ESTERMANN [18b]).

was auf den sehr schönen Aufnahmen deutlich sichtbar ist. Auf der rechten Aufnahme ist links noch der Strahl ohne Feld zu sehen. Diese Methode ist besonders dann von Vorteil, wenn es sich um Stoffe handelt, die erst bei hoher Temperatur verdampfen und auch nicht genügend löslich sind, um nach einer der anderen Methoden untersucht zu werden, wie z. B. im Falle des Pentaerythrits.

III. Dipolmoment und chemische Struktur.

Wir wollen nun im folgenden die Ergebnisse der Dipolmessungen besprechen und uns fragen, wie weit sie uns über die Struktur der Moleküle Aufschluß geben können. Dabei beschäftigen wir uns in erster Linie mit organischen Molekülen, da besonders in dieser Richtung die Erwartungen groß waren und infolgedessen auch eine sehr große Zahl von Dipolbestimmungen vorgenommen wurden. Im letzten Paragraphen soll noch kurz auf die wesentlichsten Resultate bei anorganischen Substanzen eingegangen werden. Die chemische Seite, d. h. die Tatsachen, die den Chemiker zur Aufstellung einer gewissen Formel veranlaßt haben, soll hier gar nicht berücksichtigt werden.

Über die Genauigkeit der Dipolmessungen ist im zweiten Kapitel bereits ausführlich gesprochen worden; obwohl in den allermeisten Fällen

die Genauigkeit die Angabe einer zweiten Dezimalen nicht gestattet, so ist doch von einer Auf- oder Abrundung Abstand genommen worden; die Zahlen sind also genau so wiedergegeben, wie sie sich in den Originalabhandlungen vorfinden. Da bei den benutzten Wellenlängen noch keine anomale Dispersion zu erwarten ist (siehe § 1), ist die Frequenz nicht besonders angegeben; dagegen ist jedem Meßergebnis die Methode, mit der es gefunden wurde, beigelegt, und zwar bedeuten:

GT = Temperaturkoeffizient der Gase.

GP = DK bei einer Temperatur von Gasen, optischer Anteil aus der Molekularrefraktion für eine sichtbare Linie.

LT = Temperaturkoeffizient an verdünnten Lösungen.

FT = Temperaturkoeffizient an der reinen Flüssigkeit.

LP_e = Verdünnte Lösung, optischer Anteil aus der Molekularrefraktion.

LP_a = Verdünnte Lösung, optischer Anteil mit Abschätzung des ultraroten Teiles.

LP = Verdünnte Lösung, optischer Anteil aus der Molekularrefraktion der Lösung.

LP_f = Verdünnte Lösung, optischer Anteil aus der DK der festen Substanz.

Das Lösungsmittel ist im allgemeinen Benzol; wo Messungen in mehreren Lösungsmitteln des gleichen Autors vorliegen, ist der Mittelwert genommen worden.

§ 9. **Dipolmoment homologer Reihen; Moment einer Gruppe („Gruppenmoment“).** Bei Betrachtung einer größeren Zahl Dipolmomente fällt es besonders in die Augen, daß die Momente für Glieder einer homologen Reihe gleich oder nahezu gleich sind. Die Tabelle 7 soll das illustrieren. Diese Tatsache, auf die am eindrucklichsten SMYTH (76, 81) hingewiesen hat (ferner EBERT [10]), legt es nahe, das Moment nicht auf das ganze Molekül zu verteilen, sondern es einer Gruppe, dem CO im Falle der Ketone, dem OH bei den Alkoholen usw., zuzuschreiben. Dies ist um so verlockender, als sich daraus die Möglichkeit ergibt, bei Zusammensetzung solcher Gruppen zu komplizierteren Molekülen das Dipolmoment dieses Moleküls vorauszuberechnen und so vielleicht über die Anordnung der Gruppen, also über die Konstitution, etwas aussagen zu können. Das Moment einer Gruppe müßte dann als Vektor aufgefaßt werden und das Gesamtmoment durch Vektoraddition gefunden werden. Diese Anregung wurde bereits von THOMSON (88) gegeben und hat sich, wie wir sehen werden, als sehr fruchtbar erwiesen. Wir werden daher diese Anschauung im wesentlichen den weiteren Betrachtungen zugrunde legen. Wie SMYTH (76) gezeigt hat, läßt sich dann auch das Verhalten der homologen Reihen leicht erklären. Er geht aus von der Tatsache, daß Methan (siehe Tabelle 7a) kein Moment hat. Nach der allgemein üblichen Auffassung besteht Methan aus einem zentralen Kohlenstoffatom mit den vier Wasserstoffatomen in den Ecken eines regulären Tetraeders¹.

¹ Eine Kritik dieser Auffassung siehe bei EBERT (11b, 12).

Tabelle 7. Momente homologer Reihen.

a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe:

Substanz	Bruttoformel	Autor u. Methode	Moment $\times 10^{18}$
Methan	CH_4	66, 69, GT	0
Äthan	C_2H_6	77, GT	0
<i>n</i> -Pentan	C_5H_{12}	32, GP_e	0
Pentan (Iso-Propyläthan) . .	C_5H_{12}	32, GP_e	0
Hexan	C_6H_{14}	99, LP_e 80, FT	0
<i>n</i> -Heptan	C_7H_{16}		
2,2 Dimethylpentan	C_7H_{16}	81, FT	0
2,4 "			0
3,3 "			0
2,3 "			0
2 Methylhexan			0
3 "			0
3 Äthylpentan	C_8H_{18}	81, FT	0
2, 2, 3 Trimethylbutan			C
2, 2, 4 Trimethylpentan (Octan)			0

b) Ketone:

Aceton	$CH_3-CO-CH_3$	109, LP_a	2,71
Methyläthylketon	$CH_3-CO-C_2H_5$		2,79
Methylpropylketon	$CH_3-CO-C_3H_7$		2,72
Methylbutylketon	$CH_3-CO-C_4H_9$		2,73
Methylhexylketon	$CH_3-CO-C_6H_{13}$		2,70
Methylnonylketon	$CH_3-CO-C_9H_{19}$		2,69
Diäthylketon	$C_2H_5-CO-C_2H_5$		2,72
Methyltertiärbutylketon . . .	$CH_3-CO-C(CH_3)_3$		2,79
Dipropylketon	$C_3H_7-CO-C_3H_7$		2,73
Hexamethylketon	$(CH_3)_3C-CO-C(CH_3)_3$		2,76

c) Alkohole:

Methylalkohol	CH_3OH	7, LP_e	1,64
		32, GP_e	1,73
		82 a, LP_e	1,65
Äthylalkohol	C_2H_5OH	7, LP_e	1,64
		32, GP_e	1,72
		82 a, LP_e	1,74
<i>n</i> -Propylalkohol	C_3H_7OH	99, LP_e	1,63
		24 a, ?	1,66
<i>n</i> -Butylalkohol	C_4H_9OH	24 a, ?	1,62
		42, LP_e	1,65
<i>n</i> -Hexylalkohol	$C_6H_{13}OH$	24 a, ?	1,64
<i>n</i> -Octylalkohol	$C_8H_{17}OH$	24 a, ?	1,62
<i>n</i> -Noxylalkohol	$C_9H_{19}OH$	24 a, ?	1,60
<i>n</i> -Decylalkohol	$C_{10}H_{21}OH$	24 a, ?	1,63
<i>n</i> -Duodecylalkohol	$C_{12}H_{25}OH$	24 a, ?	1,62
<i>iso</i> -Propylalkohol	C_3H_7OH	7, LP_e	1,66
		24 a, ?	1,78
		42, LP_e	1,53
<i>iso</i> -Butylalkohol	C_4H_9OH	82 a, LP_e	1,74
		24 a, ?	1,79
		42, LP_e	1,72

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Substanz	Bruttoformel	Autor u. Methode	Moment $\times 10^{18}$
iso-Amylalkohol	$C_5H_{11}OH$	24 a, ?	1,82
		42, LP_e	1,76
		82 a, LP_e	1,62
		99, LP_e	1,85
Dimethylätylcarbinol.	$C_5H_{11}OH$	42. LP_e	1,83
d) Chlor:			
Methylchlorid	CH_3Cl	32, GP_e	1,89
		69, GT	1,97
		74, GT	1,69 (?)
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	32, GP_e	2,06
		74, GT	1,98
n-Propylchlorid	C_3H_7Cl	32, GP_e	2,11
iso- "	"	32, GP_e	2,18
n-Butylchlorid.	C_4H_9Cl	32, GP_e	2,16

Es folgt daraus, daß das Moment einer C-H-Bindung gleich sein muß dem der drei restlichen H gegen das C. Man darf daher immer eine CH_3 -Bindung ersetzen durch eine CH-Bindung von entgegengesetztem Vorzeichen. Es gilt diese Regel natürlich nur so lange, als das durch CH_3 zu ersetzende H an einem C ohne Doppelbindung hängt. Ersetzt man in einer OH-Gruppe das H durch ein CH_3 , so ändert sich das Moment; z. B.: Phenol, C_6H_5OH , $\mu = 1,7 \cdot 10^{-18}$, Anisol, $C_6H_5OCH_3$, $\mu = 1,0 \cdot 10^{-18}$ (Mittelwert); Phenetol, $C_6H_5OC_2H_5$, $\mu = 1,0 \cdot 10^{-18}$, d. h. beim Ersetzen des an O gebundenen H ein Sprung im Momentwert, beim Ersetzen eines in CH_3 gebundenen H dagegen ein Gleichbleiben des Momentes. Ebenso ändert sich das Moment, wenn das zu ersetzende H an einem C, das seinerseits doppelt gebunden ist, hängt, wie die folgenden Werte zeigen (SMYTH und ZAHN [77]):

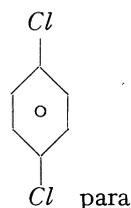
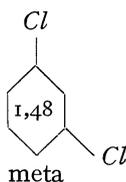
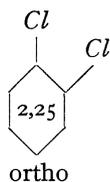
α -Butylen $\left(H_2C = C \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix} \right) \mu = 0,37 \cdot 10^{-18}$ und für Äthylen $(H_2C = CH_2)$, $\mu = 0$.

§ 10. Vektoraddition der Gruppenmomente; gegenseitige Beeinflussung und „freie Drehbarkeit“. Ähnlich, wie man sich bei Substitution einer Gruppe in einem gesättigten Kohlenwasserstoff das Moment auf den Substituenten konzentriert denkt, kann man auch bei Substitution einer Gruppe in irgendein symmetrisches Molekül das dadurch erzeugte Moment dieser Gruppe allein zuschreiben. Die nebenstehende Tabelle 8 gibt eine Reihe solcher Gruppenmomente wieder, die von WILLIAMS (101) bei Substitutionen in einem Benzolkern gefunden worden sind. Dabei kann der Vektor, der das Moment charakterisieren soll, zum Benzolkern hin oder von ihm weg gerichtet sein; diesen zwei Möglich-

Tabelle 8.

Gruppe	Moment $\times 10^{18}$
NO_2	-3,8
$C(O)H$	-2,8
OH	-1,7
Cl	-1,5
$B\gamma$	-1,5
OCH_3	-1,2
$C(O)\ddot{O}H$	-0,9
CH_3	+0,4
NH_2	+1,5

keiten ist durch das Vorzeichen Rechnung getragen, wobei für CH_3 das + Zeichen gewählt wurde. Schon diese ganz oberflächliche Darstellung führt bei einfachen disubstituierten Benzolen zu guten Übereinstimmungen mit den gefundenen Werten. Betrachten wird z. B. die drei Isomeren des Dichlorbenzols: Nehmen wir an, die Cl -Bindung habe das in der Tabelle angegebene Moment und die Richtung sei bestimmt durch die Verbindungslinie des Cl mit dem Kernmittelpunkt (der Benzolring ist als ein ebenes reguläres Sechseck angenommen), so errechnet man als Momente $\times 10^{18}$ für die Isomeren: ortho: 2,7, meta: 1,75; para: 0;



die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten: 2,25; 1,48; 0 (SMYTH [79]) ist recht befriedigend. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Substitution von *zwei* verschiedenen Gruppen, wenigstens so lange diese Gruppen einfach gebaut sind. Die Untersuchung der Para-Substitutionsprodukte ergibt dann die Möglichkeit, das Vorzeichen der Gruppen zu bestimmen, je nachdem sich die beiden Momente addieren (Gruppen haben verschiedenes Vorzeichen) oder subtrahieren (Gruppen haben gleichgerichtete Momente). In einem besonderen Paragraphen werden wir die Resultate an den Benzolderivaten im einzelnen besprechen.

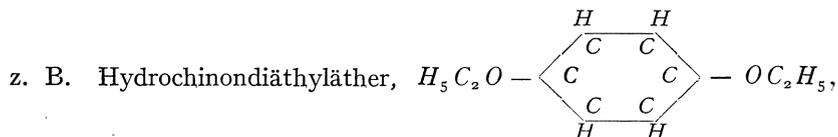
Nachdem man auf diese Weise das Gruppenmoment definiert hat, wird man sich folgende Fragen vorlegen müssen: 1. Wie weit haben diese

Tabelle 9.

Gruppe α	Moment $\times 10^{18}$		
	$C_6H_5\alpha$	$CH_3\alpha$	$H\alpha$
Cl	1,52	1,96	1,04
Br	1,51	1,86	0,79
J	1,25	1,6	0,38
CN	3,85	3,4	
OH	1,70	1,64	1,8
NO_2	3,90	3,1	

Momente konstante, den Substituenten charakterisierende Werte; 2. stimmt die Richtung des Momentes immer mit der Richtung der Valenz überein oder wie liegt das Moment in der Gruppe? Auf beide Fragen hat schon WILLIAMS eine provisorische Antwort gegeben. Er findet bei Substitution derselben Gruppe

in verschiedenen Molekülen verschiedene Momente, wie die obige Tabelle 9 (103) zeigt. Ferner fand er für gewisse p -Substitutionen in Benzol



ein relativ großes Moment, nämlich $1,7 \cdot 10^{-18}$ (101). Wäre das Gruppenmoment so gerichtet, wie wir es beim *Cl*annahmen, dann wäre ein Moment in der *p*-Stellung überhaupt unmöglich; WILLIAMS schloß aus diesem experimentellen Befund, daß das Moment schräg in der Gruppe stehen müsse¹. In der Tat enthält diese substituierte Gruppe einen sogenannten *Brückensauerstoff*, an dem, der klassischen Stereochemie zufolge, die Valenzen unter einem Winkel angreifen, also etwa so: $C_6H_5-O-C_2H_5$;

das legte es schon nahe, das Moment nicht in die Richtung $C-O$ zu legen.

Noch zwei weitere Schwierigkeiten führten dazu, den Begriff des Gruppenmomentes einmal genauer zu analysieren. Es ist dies erstens der Befund, daß einige der klassischen Stereochemie nach symmetrische Derivate des Pentaerythrits (siehe weiter unten) Momente zeigen; zweitens hat es sich gezeigt, daß die in der Tabelle 8 angegebenen Vorzeichen, z. B. für die *OH*-Gruppe, in verschiedenen Verbindungen falsche Werte liefern, und daß für diese Verbindungen gerade das umgekehrte Vorzeichen nötig wäre. Der Vergleich von *OH* mit CH_3 würde schon vermuten lassen, daß beide Gruppen das gleiche Vorzeichen haben, da in beiden das *H* außen, dem Benzolkern abgewendet, steht. HØJENDAHL (32) war wohl der erste, der durch Einführung der freien Drehbarkeit von Gruppen, die man in der Stereochemie einfachen Bindungen der Isomerieverhältnisse wegen zuschrieb, versuchte, diese Schwierigkeiten zu lösen. HÜCKEL (33), EUCKEN und MEYER (19) und EBERT (12) haben versucht, diesen Begriff der freien Drehbarkeit zu präzisieren; ferner unternahmen es EUCKEN und MEYER und WOLF (108) etwa gleichzeitig, auch den Begriff des Gruppenmomentes genauer zu definieren. Im folgenden mögen die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen angegeben werden.

Als erstes definiert man, daß nicht die Gruppe, die substituiert wird, sondern die Bindung das momenttragende Element sei; also nicht CH_3 , sondern $C-CH_3$ trägt das Moment. Man wird nun versuchen, für die wichtigsten Bindungen aus gemessenen, geeigneten Molekülmomenten die Bindungsmomente zu berechnen. Dabei muß man nun eine Annahme über die auftretenden Valenzwinkel machen. EUCKEN und MEYER und WOLF nehmen an, daß die in der Stereochemie üblichen Winkel allgemein Geltung haben. Die Winkel betragen demnach etwa 110° zwischen je zwei Valenzen des *C*-Atoms und ebenso zwischen den beiden des *O*-Atoms; bei Doppelbindung werden zwei Valenzen zusammengefaßt. Es ist klar, daß nur unter Zugrundelegung solcher definierter Winkel Dipolbetrachtungen eindeutige Resultate in bezug auf Strukturfragen ergeben können. Auf Grund dieser Annahmen haben die Autoren die folgende Tabelle 10 zusammengestellt. Die Starrheit der Winkel ist natürlich nicht absolut

¹ WILLIAMS schreibt dieses Hinausdrehen des Momentes aus der Diagonalrichtung der gegenseitigen Beeinflussung der großen Gruppen zu.

zu verstehen; Deformationen bis zum Betrage von 10^0 sollen möglich sein¹. Mit dieser Annahme über die Winkel erhalten allerdings die üblichen chemischen Strukturformeln eine reale Bedeutung. Die Formeln sind

Tabelle 10.

Bindung	Moment berechnet aus	Moment $\times 10^{18}$
C-C	$C_2H_6; \mu = 0$	0
H-O	$H_2O; \mu = 1,8$	1,6
C=O	$CH_3-CO-CH_3$	
	$\mu = 2,7$	2,3
H_3C-C	$C_6H_5CH_3; \mu = 0,4$	0,4
H-C	$CH_3; \mu = 0,4$	0,4
C-O	$C_2H_5OC_2H_5;$	
	$\mu = 1,2$	0,7
C-Cl	$C_6H_5Cl; \mu = 1,5$	1,5

nicht mehr nur Schemata zur Erklärung von Isomerieverhältnissen und chemischen Eigenschaften, sondern sie werden zu genauen Abbildern der Molekularstrukturen. In den wenigen Fällen, in denen eine eindeutige Berechnung mittels dieser Bindungsmomente möglich ist, erhält man gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten.

Die zweite prinzipielle Frage betrifft, wie schon erwähnt, die sogenannte freie Drehbarkeit. Um gewisse Isomerieverhältnisse, z. B. bei Äthanderivaten, zu erklären, nimmt man in der Stereochemie an, daß sich Gruppen um einfache Bindungen drehen können. Es ist natürlich nicht zu unterscheiden, ob eine wirkliche konstante Drehung infolge Temperaturbewegung stattfindet, oder ob gewisse Gleichgewichtslagen (also verschiedene Isomere bestehen), die energetisch so wenig sich unterscheiden, daß sie nicht voneinander zu trennen sind. Diese letztere Ansicht vertritt besonders HÜCKEL (33). Die ganze Frage ist, wie besonders EBERT (12)² betont, eine Energiefrage. Uns interessiert hier nur, wie weit die Drehbarkeit die Deutung des gemessenen Dipolmomentes beeinflusst, und wie weit andererseits Dipolmessungen über ein eventuelles Vorhandensein freier Drehbarkeit Aufschluß geben können.

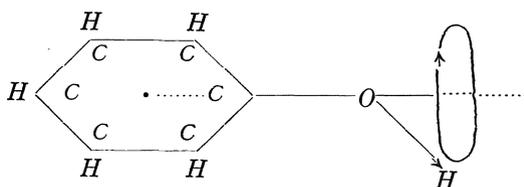
Nehmen wir einmal eine freie oder teilweise freie Drehbarkeit einer Gruppe an, in der das Moment nicht in die Valenzrichtung fällt, um die die Gruppe rotieren kann, so heißt das, daß die Richtung des Momentes zeitlich variabel ist, das resultierende (gemessene) Moment also einen Mittelwert darstellt. Dadurch können aber auch symmetrisch angeordnete Gruppen ein Moment erzeugen, z. B. in *p*-Stellung am Benzolring oder in tetraedrischer Stellung in Verbindungen vom Typus Ca_4 (HØJENDAHL [32] u. a.).

Bereits WILLIAMS (103) hat bei Betrachtung einiger symmetrischer Disubstitutionsprodukte des Äthans die freie Drehbarkeit der beiden CH_3 -Teile gegeneinander in Rechnung gesetzt. Die dort für den spe-

¹ Daß solche Deformationen wirklich auftreten, scheinen Röntgenaufnahmen an Gasen von DEBYE und Mitarbeitern an CCl_4 , $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 zu bestätigen (Physik. Z. 30, 84, 1929. Ber. Sächs. Akad. 81, 29, 1029).

² Diese Untersuchung von EBERT befaßt sich sehr eingehend mit der Frage, wie weit die Annahmen der klassischen Stereochemie mit der wirklichen Molekularstruktur verträglich sind.

ziellen Fall angestellte Rechnung kann man leicht verallgemeinern. Sind zwei Gruppen mit dem Moment a vollständig frei drehbar, so wird das Gesamtmoment im Mittel $\sqrt{2}a$. Dies ist leicht zu ersehen, wenn man bedenkt, daß sich zwei solche Gruppen wie zwei voneinander unabhängige Moleküle bewegen, und die Momente zweier solcher unabhängiger Moleküle addieren sich quadratisch. (Die Polarisierungen addieren sich linear und diese sind quadratisch im Moment.) Für den Fall, daß die Momente sich nicht vollständig frei bewegen, sondern einen Kegelmantel beschreiben, kommen wir leicht zu einer ähnlichen Formel. Wir zerlegen das Moment in eine feststehende Komponente und in eine, die senkrecht dazu steht und infolge der Drehung einen Kreis beschreibt. Dieser Fall ist z. B. verwirklicht bei der Gruppe OH im Benzol.



Um die Achse $C—O$ wird H einen Kreis beschreiben; steht das Moment schräg in der Gruppe, wie wir das oben schon annahmen, so beschreibt das Moment bei der Drehung einen Kegel; die feststehende Komponente fällt dann in die Richtung $C—O$. Betrachten wir zwei solche Momente, deren feste Komponenten einen Winkel θ miteinander bilden (Abb. 6),

so ist das resultierende Moment $= \sqrt{2a_1^2 + 4a_2^2 \cos^2 \frac{\theta}{2}}$. Diesen Formeln

kann man allerdings keinen großen Wert beimessen, da, wie bereits HÖJENDAHL bemerkte, diese Rotationen nie vollständig ungehindert sein werden. Die Dipole selber üben aufeinander Kräfte aus, die oft genügen können, die Rotation zu behindern und damit das resultierende mittlere Moment zu ändern. Außerdem können noch andere Kräfte, chemischer Natur auftreten und schließlich noch sterische Behinderungen, wenn die Atome oder Radikale so groß sind, daß sie sich nicht mehr aneinander vorbeidrehen können. Im allgemeinen werden schon relativ kleine Bewegungen aus symmetrischen Ruhelagen heraus ein scheinbares Dipolmoment erzeugen können.

In Anbetracht dieser Unsicherheiten gehen EUCKEN und MEYER so vor, daß sie für ein Molekül zwei extremale Momente berechnen, innerhalb deren die wirklich gemessenen Werte dann liegen sollen. Das eine Moment, das minimale, ist gegeben durch die Stellung, in der die Dipole

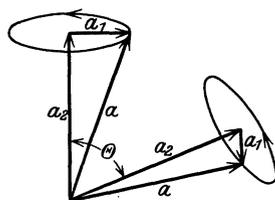


Abb. 6. Zusammensetzung zweier „drehbarer“ Gruppen

sich weitgehendst kompensieren. In diesem Falle ist die gegenseitige potentielle Energie der Dipole ein Minimum. Das maximale Moment ist bestimmt durch solche Stellungen der drehbaren Gruppen im Molekül, aus denen ein besonders großes Moment resultieren würde. Allerdings dürfte es bei komplizierteren Molekülen ziemlich schwierig sein, diese Lagen genau zu fixieren. Im allgemeinen wird die Abweichung von diesem maximalen Momente ziemlich bedeutend sein. Schon im einfachen Falle einer reinen freien Drehung wird das mittlere (gemessene) Moment bedeutend kleiner sein als das mögliche maximale. Im Beispiel zweier paralleler Gruppen (Abb. 7), die sich senkrecht zu einer gemeinsamen Achse drehen können und von denen jede das Moment a hat, ist das maximale Moment $2a$, das bei Temperaturbewegung dagegen nur $\sqrt{2}a$. Tritt noch Behinderung ein, so wird diese in den allermeisten Fällen so wirken, daß sich die Dipole abstoßen, d. h. daß das Moment noch verkleinert wird. In einfachen Fällen, wo man solche Rechnungen leicht anstellen kann, wurden diese Ansichten durch das Experiment bestätigt (z. B. Äthylenchlorid).

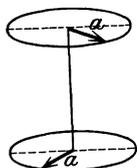


Abb. 7. Schema zweier „paralleler drehbarer“ Momente

Ein Einfluß des Feldes auf das Dipolmoment des Moleküls, wie es sich etwa EUCKEN und MEYER vorstellen, wird erst bei sehr hohen Feldstärken eintreten, wenn die Energie des Dipoles im Felde vergleichbar wird mit der Wärmeenergie (kT). Eine Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes, worauf auch EUCKEN und WOLF hinweisen, wäre wohl möglich. In den wenigen Fällen, wo Dipole mit rotierenden Gruppen mittels der Methode des Temperaturkoeffizienten der DK gemessen wurden (ESTERMANN [16, 17], GHOSH und Mitarbeiter [24b]), hat sich innerhalb

der Fehlergrenzen und der kleinen Temperaturintervalle kein solcher Effekt ergeben.

Zusammenfassend kann man wohl sagen, daß durch die Möglichkeit der Rotation der Dipole die Reichweite der Aussagen der Dipoltheorie weitgehend eingeschränkt wird. Man wird in jedem speziellen Falle versuchen müssen, zu entscheiden, wie die wirklichen Verhältnisse liegen; allgemein läßt sich heute über die freie Drehbarkeit noch nichts definitives aus sagen.

Außer diesen groben Effekten sind es noch einige im allgemeinen kleinere, die die eindeutige Auslegung der Dipolmessungen erschweren. Wie HØJENDAHL (32), und vor ihm schon THOMSON (87) erkannte, können Gruppenmomente neue Momente in den Kernmolekülen und in den anderen substituierten Gruppen induzieren. Dadurch wird das Gesamtmoment ebenfalls beeinflusst. Man kann sich leicht überlegen, daß diese im Molekül induzierten Dipole von einer solchen Größenordnung sind, daß sie experimentell schon erfaßt werden können. Wir werden das im Falle der disubstituierten Benzole nachweisen können. Diese Beeinflussung kann sowohl eine Vergrößerung (Dipolmoment und zu polarisierendes

Atom liegen hintereinander) als auch eine Verminderung (Moment und zu polarisierendes Atom liegen nebeneinander) des Gesamtmomentes hervorrufen. Eine andere Erschwerung der Berechnung des Gesamtmomentes aus den Einzelmomenten besteht darin, daß Deformationen eintreten können, z. B., indem die substituierten Atome so groß sind, daß die gegenseitigen Abstoßungskräfte zu groß werden. Eine solche Abstoßung würde eine Verminderung des Momentes bedeuten. Eine dritte Möglichkeit schließlich, durch die das Moment geändert erscheinen kann, ist die, daß bei Substitution einer Gruppe in einen Rest das Moment auch davon abhängen wird, wie dieser Rest weiter gebunden ist (EUCKEN und MEYER). Ein Beispiel bietet die in § 9 besprochene Substitution des CH_3 . Alle diese Effekte, die im allgemeinen kleinerer Größenordnung sind, sind schwer voneinander zu trennen. Man wird also bei der Berechnung solcher Momente an die Übereinstimmung nicht so hohe Anforderungen stellen dürfen, und wird sich zufrieden geben müssen, wenn die errechneten und gefundenen Zahlen ungefähr übereinstimmen. Die Rückschlüsse, die man vom Dipolmoment auf die Struktur ziehen kann, werden dadurch natürlich weiter beeinträchtigt.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen wollen wir nun in den folgenden Paragraphen die wichtigsten Meßergebnisse diskutieren.

§ 11. **Benzol und seine Derivate.** Schon bei den ersten Arbeiten über Dipolmessungen ist dem Benzol besondere Beachtung geschenkt worden. Die Struktur des Benzols ist viel diskutiert worden (vgl. HENRY [30]), und auch die Dipolmessungen sind zur Lösung dieser Frage herangezogen worden (SMYTH und MORGAN [78], WILLIAMS [101], HØJENDAHL [32]). Das Moment des Benzols selber darf heute als 0 angesehen werden; doch ist mit dieser Aussage über die Symmetrie jede der wichtigsten Formeln, die für die Struktur in Vorschlag gebracht worden sind, vereinbar. Es handelt sich hauptsächlich um zwei Anordnungen: eine räumliche (z. B. LADENBURG) und eine ebene (z. B. KEKULÉ). Um zwischen diesen Formeln zu entscheiden, haben die drei oben genannten Autoren disubstituierte Produkte des Benzols und WILLIAMS und HØJENDAHL auch trisubstituierte Derivate untersucht. Sämtliche Ergebnisse, die an Benzolderivaten gewonnen worden sind, sind in Tabelle 11 niedergelegt. Man ersieht, daß für einfache trisubstituierte Benzole, z. B. Tribrombenzol, das Moment 0 folgt. (Ob Trinitrobenzol wirklich ein Moment hat, ist noch nicht sicher). Dieser Befund ist wohl nur mit einer ebenen Formel oder, wie HØJENDAHL betont, mit einer nur sehr wenig aus der Ebene herausgebogenen Anordnung vereinbar. Im gleichen Sinne sprechen die Resultate an den Disubstitutionsprodukten, die sich alle mit einer ebenen Formel, insbesondere mit einem ebenen regulären Sechseck, erklären lassen.

Wir wollen nun zusehen, wie weit eine Berechnung des Gesamtmomentes aus den einzelnen Gruppenmomenten möglich ist. Wir ver-

Tabelle 11.
a) Benzol.

Substanz	Formel des Substituenten	Autor, Methode	Moment
Benzol	C_6H_6	$\left. \begin{array}{l} 32, GP_e \\ 99, LP_e \\ 16, FT \\ 60, FT \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right\} \text{ (d. h. } < 0,4 \cdot 10^{-18})$

b) Monosubstituierte Benzole.

Substanz	Formel des Substituenten	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$	Bemerkungen
Chlorbenzol	Cl	s. Tab. 5	1,53	
Brombenzol	Br	$\left. \begin{array}{l} 32, LP \\ 101, LP_e \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,56 \\ 1,50 \end{array} \right\}$	
Fluorbenzol	F	92, LP_a	1,39	
Jodbenzol	J	92, LP_a	1,25	
Nitrobenzol	NO_2	$\left. \begin{array}{l} 42, LP_e \\ 99, LP_e \\ 7, LP_e \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,84 \\ 3,90 \\ 3,75 \end{array} \right\}$	
Toluol	CH_3	$\left. \begin{array}{l} 78, LP_e \\ 99, LP_e \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0,40 \\ 0,46 \end{array} \right\}$	
Phenol	OH	$\left. \begin{array}{l} 78, LP_e \\ 99, LP_e \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,73 \\ 1,70 \end{array} \right\}$	
Anilin	NH_2	$\left. \begin{array}{l} 16, LT \\ 32, LP \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,60 \\ 1,51 \end{array} \right\}$	
Cyanbenzol	CN	103, LP_e	3,4	
Anisol	OCH_3	$\left. \begin{array}{l} 16, LT \\ 32, LP \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0,8 \\ 1,16 \end{array} \right\}$	
Phenetol	OC_2H_5	16, LT	1,00	
Benzaldehyd	$C(O)H$	101, LP_e	2,75	
Benzoësäure	$C(O)OH$	99, LP_e	1,0	
Benzoësäuremethyl- ester	$C(O)OCH_3$	17, LT	1,8	
Benzoësäureäthylester	$C(O)OC_2H_5$	17, LT	1,8	

c) Disubstituierte Benzole mit 2 gleichen Substituenten.

<i>o</i> -Dichlorbenzol	Cl	$\left. \begin{array}{l} 15b, LP_f \\ 79, LP_f \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2,24 \\ 2,25 \end{array} \right\}$	2,68
<i>m</i> - "	"	$\left. \begin{array}{l} 15b, LP_f \\ 79, LP_f \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,37 \\ 1,48 \end{array} \right\}$	1,55
<i>p</i> - "	"	$\left. \begin{array}{l} 15b, LP_f \\ 79, LP_f \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array} \right\}$	0
<i>o</i> -Dibrombenzol	Br	$\left. \begin{array}{l} 15b, LP_f \\ 92, LP_f \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,67 \\ 1,87 \end{array} \right\}$	2,60
<i>m</i> - "	"	$\left. \begin{array}{l} 15b, LP_f \\ 92, LP_f \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,22 \\ 1,55 \end{array} \right\}$	1,50
<i>p</i> - "	"	$\left. \begin{array}{l} 15b, LP_f \\ 92, LP_f \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array} \right\}$	0
<i>o</i> -Dijodbenzol	J	15b, LP_f	1,63	2,17
<i>m</i> - "	"	15b, LP_f	1,01	1,25
<i>p</i> - "	"	15b, LP_f	0	0

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Substanz	Formel des Substituenten	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$	Bemerkungen
<i>o</i> -Dinitrobenzol . . .	NO_2	$\left\{ \begin{array}{l} 32, LP \\ 99, LP_e \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,00 \\ 6,05 \end{array} \right.$	6,58
<i>m</i> - "	"	$\left\{ \begin{array}{l} 32, LP \\ 99, LP_e \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,70 \\ 3,81 \end{array} \right.$	3,80
<i>p</i> - "	"	$\left\{ \begin{array}{l} 32, LP \\ 99, LP_e \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array} \right.$	0
<i>o</i> -Xylol	CH_3	99, LP_e	0,52	0,52
<i>p</i> - "	"	"	0	0
<i>p</i> -Diäthylbenzol . . .	C_2H_5 (<i>p</i>)	97, LP	0	
Brenzkatechin	OH (<i>o</i>)	"	2,16	
Brenzkatechindimethyläther	OCH_3 (<i>o</i>)	"	1,31	
Resorcindimethyläther	" (<i>m</i>)	"	1,59	
Hydrochinondimethyläther	" (<i>p</i>)	"	1,81	
Brenzkatechindiäthyläther	OC_2H_5 (<i>o</i>)	"	1,37	
Resorcindiäthyläther	" (<i>m</i>)	"	1,70	
Hydrochinondiäthyläther	" (<i>p</i>)	$\left\{ \begin{array}{l} " \\ 101, LP_e \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,76 \\ 1,70 \end{array} \right.$	
Hydrochinon-dibutyläther	OC_4H_9 (<i>p</i>)	97, LP	1,79	
Hydrochinon-dioctyläther	OC_8H_{17} (<i>p</i>)	"	1,63	
<i>p</i> -Xylylenchlorid	CH_2Cl (<i>p</i>)	"	2,23	
Hydrochinondiacetat	$O(O)CCH_3$	101, LP_e	2,2	
<i>o</i> -Phtalsäuredimethylester	$C(O)OCH_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 17, LT \\ 96, LP_e \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,3 \\ 2,8 \end{array} \right.$	
<i>p</i> -Phtalsäuredimethylester	"	$\left\{ \begin{array}{l} 17, LT \\ 96, LP_e \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,2 \\ 2,2 \end{array} \right.$	
<i>o</i> -Phtalsäurediäthylester	$C(O)OC_2H_5$	17, LT	2,4	
<i>p</i> -Phtalsäurediäthylester	"	"	2,3	
<i>p</i> -Diaminobenzol . . .	NH_2	96, LP_e	0 (?)	
d) Disubstituierte Benzole mit verschiedenen Substituenten.				
<i>p</i> -Chlorbrombenzol	$Cl; Br$	101, LP_e	0	0
<i>o</i> -Chlornitrobenzol	$Cl; NO_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 32, LP \\ 92, " \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,25 \\ 3,78 \end{array} \right.$	4,76
<i>m</i> - "	" "	$\left\{ \begin{array}{l} 32, LP \\ 92, " \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,38 \\ 3,18 \end{array} \right.$	3,30
<i>p</i> - "	" "	$\left\{ \begin{array}{l} 32, LP \\ 92, " \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,55 \\ 2,36 \end{array} \right.$	2,25
<i>o</i> -Chlortoluol	$Cl; CH_3$	92, LP_a	1,39	1,39
<i>m</i> - "	" "	" "	1,60	1,78
<i>p</i> - "	" "	" "	1,74	1,95

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Substanz	Formel des Substituenten	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$	Bemerkungen
<i>o</i> -Bromjodbenzol . .	<i>Br</i> ; <i>J</i>	92, <i>LP_a</i>	1,73	2,38
<i>m</i> - "	" "	" "	1,14	1,39
<i>p</i> - "	" "	" "	0,49	0,25
<i>p</i> -Bromnitrobenzol .	<i>Br</i> ; <i>NO₂</i>	32, <i>LP</i>	2,53	2,19
<i>o</i> -Nitrotoluol	<i>NO₂</i> ; <i>CH₃</i> {	32, <i>LP</i>	3,64	3,61
		99, <i>LP_e</i>	3,75	
<i>m</i> - "	" "	" "	4,20	4,10
<i>p</i> - "	" "	32, <i>LP</i>	4,31	4,20
		99, <i>LP_e</i>	4,5	
<i>o</i> -Chlorphenol	<i>Cl</i> ; <i>OH</i>	101, <i>LP_e</i>	1,3	2,82 (1,63) [0,7—2,9]
<i>m</i> - "	" "	105, "	2,17	
<i>p</i> - "	" "	101, "	2,4	0,15 (3,25) [2,47] [2,3]
<i>o</i> -Nitrophenol	<i>NO₂</i> ; <i>OH</i>	105, <i>LP_e</i>	3,1	
<i>m</i> - "	" "	" "	3,9	
<i>p</i> - "	" "	" "	5,05	
<i>o</i> -Nitroanilin	<i>NO₂</i> ; <i>NH₂</i>	32, <i>LP</i>	4,45	3,27
<i>m</i> - "	" "	" "	4,72	4,69
<i>p</i> - "	" "	" "	7,1	5,26
<i>o</i> -Nitroanisol	<i>NO₂</i> ; <i>OCH₃</i>	32, <i>LP</i>	4,80	3,33, (4,45)
<i>p</i> - "	" "	" "	4,36	4,91 (2,59) [4,35] ^f
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd.	<i>NO₂</i> ; <i>C(O)H</i>	101, <i>LP_e</i>	2,4	
<i>p</i> -Nitrobenzoesäure .	<i>NO₂</i> ; <i>C(O)OH</i>	101, <i>LP_e</i>	3,5	
<i>o</i> -Kresol	<i>CH₃</i> ; <i>OH</i> {	78, <i>LP_e</i>	1,54	1,63 (1,93) [1,2—1,9]
		101, "	1,44	
<i>m</i> - "	" "	78, "	1,75	1,93 (1,63) [1,2—1,9]
		101, "	1,60	
<i>p</i> - "	" "	78, "	1,81	2,10 (1,30) [1,5] [1,6] ^f
		101, "	1,64	
<i>o</i> -Kresylmethyläther	<i>CH₃</i> ; <i>OCH₃</i>	101, <i>LP_e</i>	1,0	1,06, (1,44)
<i>m</i> - "	" "	" "	1,17	1,44, (1,06)
<i>p</i> - "	" "	" "	1,20	1,60 (0,80) [1,13] ^f
<i>o</i> -Aminobenzoë- säuremethylester {	<i>NH₂</i> ; <i>C(O)OCH₃</i>	16, <i>LT</i>	1,0	
<i>m</i> - "	" "	" "	2,4	
<i>p</i> - "	" "	" "	3,3	

e) Sym. Trisubstituierte Benzole (gleiche Gruppen).

Tribrombenzol	<i>Br</i>	32, <i>LP</i>	0	
Trinitrobenzol	<i>NO₂</i> {	32, <i>LP</i>	0,72	
		60, <i>LP_e</i>	0,8	
		101, <i>LP_e</i>	0,8	
Trimethylbenzol . . .	<i>CH₃</i>	101, <i>LP_e</i>	0	
Triäthylbenzol	<i>C₂H₅</i>	" "	0	
Phloroglucintriacetat	<i>O(O)CCH₃</i>	" "	2,4	
Phloroglucintrimethyl- äther	<i>OCH₃</i>	" "	1,8	

wenden vorerst die Tabelle 8 von WILLIAMS und beschränken uns auf solche Gruppen, bei denen die freie Drehbarkeit keine Rolle spielt, bei denen also das Moment genau in der Diagonalrichtung des Sechsecks liegt; es sind dies die ersten fünf Gruppen unter c) und die ersten sechs unter d). Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist recht gut, wie die unter „Bemerkungen“ stehenden errechneten Zahlen zeigen; insbesondere wird der Gang richtig wiedergegeben, d. h. die Änderung des Momentes beim Durchlaufen der *o*-, *m*- und *p*-Stellung. Die Abweichungen scheinen aber doch systematischer Natur zu sein. Es erscheint nämlich das berechnete Moment für die *o*-Stellung regelmäßig größer als das gemessene, für die *p*-Stellung, wenn eine Abweichung da ist, kleiner. Ausnahmen bilden Nitro- und Chlor-Toluol. Dieses Verhalten kann durch induzierte Polarisation erklärt werden. In den ersten Fällen haben beide Gruppen das gleiche Vorzeichen, sind also in der *o*-Stellung ungefähr parallel, in *p* entgegengesetzt gerichtet. Betrachtet man nur die induzierte Polarisation in den Gruppen selber, so ist klar, daß in *o* jeder Dipol in der anderen Gruppe einen entgegengesetzten erzeugt, d. h. das Moment verkleinert. In der *p*-Stellung können sich die Momente nur vergrößern. Man überlegt leicht, daß für ungleiche Gruppen, also für Nitro- und Chlor-Toluol, sowohl in *o* wie in *p* die Momente vergrößert erscheinen. Diese Überlegungen scheinen durch das Experiment bestätigt zu werden. Es darf aber nicht verhehlt werden, daß eine solche Änderung des Momentes auch durch kleine Deformationen der Gruppen bedingt sein könnte.

Betrachten wir den nächst komplizierteren Fall: Eine feststehende Gruppe und eine drehbare (OH , OCH_3)¹. Aus Messungen an Kresolen und Kresylmethyläther schloß WILLIAMS (101) auf das negative Vorzeichen dieser Gruppen, um den Gang der Zahlen beim Übergang von *o* zu *m* und *p* zu erklären. Berechnet man mit den gleichen Vorzeichen Chlorphenol, so ist der errechnete Gang gerade dem experimentell gefundenen entgegengesetzt. Würde man das Zeichen vertauschen, so ergäben sich die in runde Klammern gesetzten Werte, die nun wieder für die Kresole nicht stimmen. Diese Diskrepanz findet ihre Klärung in der Tatsache, daß die Momente schräg in diesen Gruppen stehen, die Berechnung mit Winkeln von 60°, 120° und 180° zwischen den Momenten in den verschiedenen Stellungen also unzulässig ist. Verwenden wir dagegen die Berechnungsweise von EUCKEN oder WOLF, so erhalten wir die in eckigen Klammern bzw. in []' angegebenen Werte, die mit der Erfahrung ausgezeichnet übereinstimmen. Für die *p*-Stellung fallen, wie man sich leicht überlegt, die beiden Grenzwerte (nach EUCKEN) des Momentes zusammen; daher ergibt sich für dieses Isomere nur ein Wert.

¹ CH_3 wird sich zwar auch um die Bindung $C-C$ drehen; der Symmetrie wegen liegt aber das Moment in dieser Richtung, ändert sich also bei einer Drehung nicht.

Für das andere Isomere liegt der experimentelle Wert zwischen den errechneten Grenzwerten. Ein interessanter Fall ist das *p*-Nitroanilin, dessen gemessenes Moment bedeutend über dem berechneten liegt (7,1 gegen 5,3).

Geht man nun zu noch komplizierteren Fällen über, in denen beide Gruppen Winkel und Drehbarkeiten besitzen, so werden die Verhältnisse recht unübersichtlich, wie besonders die Messungen von WEISSBERGER und SÄNGEWALD (97) zeigen. Substituiert man zwei OCH_3 -Gruppen, so nimmt das Moment von der Ortho-Stellung (Brenzkatechindimethyläther) zur Parastellung (Hydrochinondimethyläther) zu von 1,31 auf 1,81. Selbst bei Berücksichtigung der freien Drehbarkeit etwa nach der Formel, wie sie im vorigen Paragraphen angegeben wurde, müßte der Gang gerade der umgekehrte sein; die Momente dürften höchstens gleichbleiben. Bei der Größe der Gruppen ist es ja auch sehr wahrscheinlich, daß in *o*-Stellung sterische Behinderung eintreten wird und genaue Aussagen über das Moment unmöglich macht. Ersetzt man ferner im Hydrochinondimethyläther die OCH_3 -Gruppen durch OC_2H_5 oder OC_4H_9 , so bleibt das Moment konstant, und sinkt nur wenig beim Übergang zu OC_8H_{17} . Bei den Derivaten des Resorcins dagegen wird das Moment wesentlich größer beim Übergang vom Methyl- zum Äthyläther, was eigentlich nicht recht verständlich ist. Es zeigt sich eben auch hier, daß durch Substitution von großen Gruppen die Deutungsversuche sehr erschwert werden.

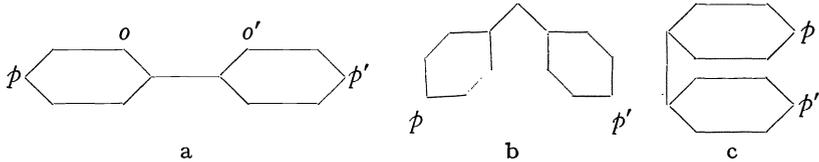
Eine besondere Rolle spielt das Diaminobenzol. Wie wir sehen werden, ist NH_3 nicht eben, sondern pyramidal gebaut, mit *N* an der Spitze und den drei *H* an der Grundfläche. Ersetzen wir nun ein *H* durch den Benzolring, so sollte das resultierende Moment nicht in der Benzoldiagonale liegen, sondern schräg dazu; das würde aber bedeuten, daß zwei solche Gruppen in *p*-Stellung ein Moment ergeben sollten, was das Experiment nicht zu bestätigen scheint. Allerdings ist die Löslichkeit und damit die Meßgenauigkeit sehr gering; der Wert scheint mir daher noch nicht genügend sicher gestellt¹.

Diese Schrägstellung des Momentes in der Gruppe und die Drehbarkeit erklären natürlich auch die von *o* verschiedenen Momente für die symmetrischen trisubstituierten Benzole, nämlich Phloroglucintriacetat und Phloroglucintrimethyläther. Anschließend hieran sei noch bemerkt, daß LONSDALE (45) mittels Röntgenanalyse für Hexamethyl-Benzol im kristallinen Zustande eine ebene Anordnung des Benzolringes findet.

§ 12. Diphenyl und seine Derivate. Auch für die Frage nach der Struktur des Diphenyls sind Dipolmessungen von Bedeutung geworden, die von WILLIAMS und WEISSBERGER (96, 102) und BRETSCHER (5) zu diesem Zwecke ausgeführt worden sind. Es gilt zu entscheiden, 1. ob die beiden Benzolringe gestreckt aneinander liegen (*a*) oder geknickt (*b*) oder gar gefaltet (*c*) (KAUFLERSche Formel), 2. ob die beiden Ringe um

¹ S. hierzu auch Fußnote auf S. 350.

ihre Verbindungsachse gegeneinander drehbar sind. Die Tabelle 12 gibt die gemessenen Werte für pp' und oo' -Derivate wieder. In der letzten Kolonne sind zum Vergleich Werte für die entsprechenden Benzolverbindungen hinzugesetzt.



Das Diphenyl selber hat kein oder nur ein sehr kleines Moment. Es läßt sich daraus aber noch kein eindeutiger Schluß auf die Struktur ziehen. Dagegen verlangen die ersten vier pp' -Derivate, deren Moment

Tabelle 12. Diphenylderivate.

Substanz	Substituent	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$	Moment im Benzol
Dyphenyl	—	5, LP_e 10, LT 43, FT 90, LP_e	0 0 0 0	0
a) Substitution pp'				
pp' Difluordiphenyl	F	5, LP_e	0	0
pp' Dichlordiphenyl	Cl	5, LP_e 90, "	0 0	0
pp' Dibromdiphenyl	Br	5, "	0	0
pp' Dinitrodiphenyl	NO_2	90, "	0	0
pp' Dicyandiphenyl	CN	5, "	1,14	—
Benzidin	NH_2	5, " 90, "	1,43 1,3	0(?)
pp' Dimethoxydiphenyl . . .	OCH_3	5, "	1,52	1,74
pp' Diäthoxydiphenyl	OC_2H_5	90, "	1,9	1,74
pp' Diphenoldiacetat	$O(O)CCH_3$	90, "	1,9	2,2
pp' Diphenyl-dicarbonensäure- dimethylester	$C(O)OCH_3$	90, "	2,2	2,2
b) Substitutionen oo'				
oo' Dichlordiphenyl	Cl	5, LP_e	1,72	
oo' Dinitrodiphenyl	NO_2	5, "	5,12	
oo' Diaminodiphenyl	NH_2	5, "	2,0	
oo' Dimethoxydiphenyl	OCH_3	5, "	1,52	
oo' Diphenoldiacetat	$O(O)CCH_3$	5, "	2,18	
oo' Diphenyl-dicarbonensäure- dimethylester	$C(O)OCH_3$	5, " 90, "	2,36 2,3	

O ist wie im Benzol, zu ihrer Deutung eine Anordnung (a). Beim pp' -Dicyandiphenyl fehlt der entsprechende Wert für das Benzolderivat; es bleiben daher zwei Möglichkeiten für die Struktur bestehen: Das Moment des CN ist gegen die Benzoldiagonale geneigt, dann kann, besonders wenn die beiden Ringe sich gegeneinander drehen, ein Moment resultieren auch bei einer Struktur (a); liegt aber das Moment in Richtung der

Diagonale, dann könnte nur eine Formel (b) oder (c) den gefundenen Wert erklären. Eine Entscheidung kann man vielleicht durch eine Messung von *p*-Dicyanbenzol erwarten; ist das Moment dort 0, so hieße das, das Moment liegt in der Diagonalrichtung. Ganz zwingend ist dieser Schluß nicht; denn es wäre auch bei geneigten Momenten möglich, daß ein Moment 0 resultiert. Dann müßte aber die Drehbarkeit aufgehoben sein und die Momente müßten *stabil* die hier skizzierte Anordnung haben.



Alle bisherigen Erfahrungen widersprechen aber einer derartigen Annahme. Genau so liegen die Verhältnisse beim *pp'*-Diaminodiphenyl (Benzidin). Wie bereits erwähnt, ist zu erwarten, daß das Moment in der NH_2 -Gruppe gegen die Diagonale geneigt ist. Dann wird die Formel (a) wahrscheinlich. Doch müßte in diesem Falle auch das Diaminobenzol ein Moment zeigen. Sollte das Moment 0 für das Benzolderivat aber richtig sein, dann müßte man wohl annehmen, daß das Diphenylderivat nach (b) oder (c) gebaut ist. Aus chemischen Gründen ist in der Tat, wenn auch wohl irrtümlich, für das Benzidin auch die Formel (c) gelegentlich angegeben worden, und WILLIAMS schloß aus seinen Messungen, daß diese Formel wirklich zutrefte. BRETSCHER ist dagegen der Meinung, daß doch die Formel (a) die richtige ist. Ein Entscheid wird wohl eine Nachmessung des Diaminobenzols bringen¹. Allerdings spricht die Kleinheit des gefundenen Momentes für Benzidin (1,4) schon sehr gegen eine Formel (c); denn in diesem Falle würde man erwarten, daß das Gesamtmoment durch Addition der Einzelmomente entsteht, die ja parallel gerichtet sind. Man berechnet so einen Wert von etwa 3,0, die Abweichung vom experimentell gefundenen Wert 1,4 ist so groß, daß sie nicht durch eine *kleine* Deformation aus der Lage (c) erklärt werden könnte².

Die *pp'*-Derivate liefern also keinen Beweis für die Drehbarkeit der Kerne gegeneinander. WEISSBERGER und WILLIAMS und BRETSCHER versuchten, ob vielleicht die *oo'*-Derivate in dieser Richtung etwas bestimmtes ergeben würden. Das von WEISSBERGER untersuchte Derivat hat so komplizierte Gruppen, daß daraus kein eindeutiger Schluß gezogen

¹ Die Annahme BRETSCHERS, daß durch das Benzidin die Drehbarkeit der beiden Kerne gegeneinander verlangt wird, trifft nicht zu, da sich die Gruppen wahrscheinlich um ihre Bindung zum Benzolkern (C—N) drehen können. Ob eine solche Drehung möglich ist, wird das genaue Moment des *p*-Diaminobenzols ergeben können.

² Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen haben WEISSBERGER und SÄNGEWALD (Zeitschr. f. Phys. Chem. (B) 5, 237, 1929) die entsprechenden methylierten Verbindungen untersucht (*m*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin und *m*-Tetramethylbenzidin), die beide das gleiche Moment haben (1,23 resp. 1,25 · 10⁻¹⁸). Da durch das Methylieren die Struktur kaum wesentlich geändert wird, wird durch diese Untersuchung die Form (a) für das Benzidin weitgehend sichergestellt.

werden konnte. BRETSCHER schließt dagegen aus den Beobachtungen an *oo'*-Dichlordiphenyl auf eine Drehbarkeit der Kerne gegeneinander. Mir scheint der Schluß nicht eindeutig: Berechnet man mit den WILLIAMSschen Daten für die Einzelmomente das resultierende Moment, so folgt, sowohl bei freier Drehbarkeit, wie auch bei einer Stellung der beiden Benzolkerne nach (a) aber mit den Ebenen der Kerne um 90° gegeneinander verdreht, ein Wert von 1,8; gemessen wurde 1,72. Es ist klar, daß daher kein eindeutiger Schluß gezogen werden kann.

§ 13. Verbindungen vom Typus Ca_4 . Seit WEISSENBERG (98) eine neue Symmetriebetrachtung in die Stereochemie eingeführt hat, und

Tabelle 13. Methanderivate (Ca_4).

Substanz	Substituent	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$
Methan	H	s. Tab. I	0
Tetrachlorkohlenstoff . . .	Cl	69, GT	0
Tetranitromethan	NO ₂	99, LP _e	0
Tetrachlormethylmethan . .	CH ₂ Cl	101, LP _e	0
Tetrabrommethylmethan . .	CH ₂ Br.	II, LP _f	0
Tetraiodmethylmethan . . .	CH ₂ I	II, LP _f	0
Orthokohlensäuremethyl- ester	OCH ₃	101, LP _e	0
Orthokohlensäureäthylester	OC ₂ H ₅	II, LP _f	0,8
Pentaerythritetraacetat . .	CH ₂ O(O)CCH ₃	II, LP _f	1,1
Pentaerythritetranitrat . .	CH ₂ ONO ₂	II, LP _f	2,6
Methantetracarbonsäure- methylester	C(O)OCH ₃	101, LP _e	1,9
Methantetracarbonsäure- äthylester	C(O)OC ₂ H ₅	II, LP _f	2,0
		II, LP _f	2,8
		II, LP _f	3,0

damit den Geltungsbereich der klassischen Theorie von VAN 'T HOFF und LE BEL einschränken wollte, ist die Frage nach der Struktur des Pentaerythrits und ähnlicher Verbindungen in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Es handelt sich darum, zu entscheiden, ob alle Ca_4 -Verbindungen tetraedrisch sind, wie es die klassische Theorie verlangt, oder ob es auch andere Konfigurationen gibt, die stabil sind, z. B. eine pyramidale, wie sie von MARK und WEISSENBERG aus Röntgenanalysen für das Pentaerythrit gefunden wurden. Aus neueren Röntgenuntersuchungen scheint aber hervorzugehen, daß sowohl Pentaerythrit selber (SCHLEEDE [72]) wie auch Pentaerythritetraacetat und Pentaerythritetranitrat (REIS und Mitarbeiter [23, 56], KNAGGS [40]) tetraedrisch gebaut sind. Ganz eindeutig sind allerdings die Ergebnisse für Pentaerythrit noch nicht, da immer Zwillingskristalle untersucht wurden. EBERT und Mitarbeiter (II) und WILLIAMS (101) haben nun versucht, durch Dipolmessungen die Sachlage zu klären. In Tabelle 13 sind die

gemessenen Werte eingetragen. (EBERT hat nur die Polarisierung angegeben, aus der dann das Moment berechnet wurde; die Genauigkeit ist nicht sehr groß, da die Löslichkeit sehr gering ist. Immerhin dürfte die Existenz von Dipolen bei den entsprechenden Substanzen außer Frage stehen.) Die Tabelle zeigt, daß es Moleküle gibt, die ein Moment besitzen, z. B. gerade das Tetraacetat. Die Schlußfolgerung von EBERT, daß die Existenz solcher Dipole eine pyramidale Anordnung verlange, ist nicht ganz stichhaltig. Sämtliche Gruppen, bei deren Substitution in CH_4 ein Moment entsteht, haben einen Brückensauerstoff, sind also gewinkelt. Berücksichtigt man noch die Drehbarkeit, so ist es leicht möglich, wie HOJENDAHL wohl zuerst zeigte, daß auch bei tetraedrischer Anordnung der Gruppen ein Moment zustande kommt, ähnlich wie bei den entsprechenden Paraderivaten des Benzols. Zu der gleichen Schlußfolgerung gelangen WILLIAMS, HÜCKEL, BRETSCHEK und EUCKEN und MEYER. Man kann also sagen, daß die Dipolmessungen keine Stütze für die WEISSENBERGSche Theorie abgeben. Interessant ist allerdings, daß Tetrachlormethylmethan ($C(CH_2Cl)_4$) und die entsprechenden Derivate für Brom und Jod kein Moment ergeben. Man sollte annehmen, daß auch in diesen Gruppen das Moment schräg angeordnet ist, und daher bei freier Drehbarkeit ein Gesamtmoment resultieren müßte. Im Falle des *p*-Xylylendichlorid, in dem diese Gruppe im Benzol substituiert ist, ergibt sich dagegen ein Moment von 2,2 (Tabelle II). Diese beiden Feststellungen scheinen sich gegenseitig zu widersprechen. WEISSBERGER und SÄNGEWALD (97) versuchen eine Erklärung dadurch zu geben, daß sie annehmen, die Gruppen seien in *p*-Stellung im Benzol so weit von einander entfernt, daß eine Drehung möglich ist, während bei der Substitution im CH_4 die Gruppen einander so nahe kommen, daß sie nicht mehr aneinander vorbeidrehen können.

ESTERMANN (18) hat auch nach der Molekularstrahlmethode Pentaerythrit und zwei Derivate untersucht (siehe § 8). Pentaerythrit, das infolge seiner schweren Löslichkeit und dem hohen Siedepunkt nach keiner anderen Methode untersucht werden kann, zeigt ein Moment, das ESTERMANN auf 2,5 schätzt. Die Messungen an den zwei Derivaten sind in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen von EBERT.

§ 14. Äthylenderivate; Cis- und Trans-Isomerie. In Tabelle 14 sind Substanzen dieser Gruppe aufgeführt. Besonderes Interesse beanspruchen die Cis- und Trans-Derivate der Dihalogenäthylene, die von ERRERA (15a) untersucht wurden und das erste Beispiel dafür lieferten, wie Dipolmessungen die Strukturbestimmungen unterstützen können.

Betrachten wir die zwei Formen $\begin{array}{c} Cl & Cl & Cl & H \\ | & | & | & | \\ C & = & C & ; & C & = & C \\ | & | & | & | \\ cis & H & H & H & Cl & trans \end{array}$, so bedeutet die

Tabelle 14. Verbindungen mit doppelt gebundenem C.

Substanz	Formel	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$
Äthylen	$H_2C = CH_2$	77, <i>GT</i>	0
<i>cis</i> -Dichloräthylen	$HCIC = CClH$	15b, <i>LP_f</i>	1,85
<i>trans</i> - "	"	15b, "	0
<i>asymm.</i> - "	$H_2C = CCl_2$	15b, "	1,18
<i>cis</i> -Dibromäthylen	$HB\gamma C = CBrH$	15b, "	1,35
<i>trans</i> - "	"	15b, "	0
<i>cis</i> -Dijodäthylen	$HJC = CJH$	15b, "	0,75
<i>trans</i> - "	"	15b, "	0
<i>cis</i> -Chlorbromäthylen	$HCIC = CBrH$	15b, "	1,55
<i>trans</i> - "	"	15b, "	0
(?) <i>cis</i> -Chlorjodäthylen	$HCIC = CJH$	15a, "	0,57
(?) <i>trans</i> - "	"	15a, "	1,27
Vinylbromid	$H_2C = CHB\gamma$	32, <i>GP_e</i>	1,48
Trimethyläthylen	$(CH_3)_2C = CHCH_3$	32, "	0,47
Diphenyläthylen	$H_2C = C(C_6H_5)_2$	17, <i>LT</i>	0,5
α -Chlorpropylen	$HCIC = CHCH_3$	32, <i>GP_e</i>	1,66
α -Butylen	$H_2C = CHC_2H_5$	77, <i>GT</i>	0,37
Allylamin	$CH_2 = CH - CH_2NH_2$	32, <i>GP_e</i>	1,20
Allylbromid	$CH_2 = CH - CH_2B\gamma$	32, "	1,93
Allylchlorid	$CH_2 = CH - CH_2Cl$	32, "	1,97

Existenz der zwei Isomeren, daß die beiden Hälften im Äthylen nicht gegeneinander drehbar sind. Es ist also möglich, eine eindeutige Vektoraddition der einzelnen Gruppenmomente, erzeugt durch die *C-Cl*-Bindung, vorzunehmen. Dann ist es klar, daß in der *Trans*-Stellung beide *Cl* symmetrisch liegen, also kein Moment erzeugen werden; im Falle der *Cis*-Stellung hingegen muß eine elektrische Dissymmetrie resultieren, wie es der experimentelle Befund auch bestätigt. EUCKEN und MEYER haben für diesen Fall auch mit ihren Annahmen das Moment berechnet und finden 0 bzw. 1,9, ERRERA fand experimentell 0 bzw. 1,85. Die Übereinstimmung ist eine sehr gute, was doch eine sichere Stütze für die Richtigkeit der Annahmen über die Valenzwinkel sein dürfte. Im asymmetrischen Dichlorbenzol liegen die zwei *Cl* auch so, daß man ein Moment erwarten wird, was auch experimentell bestätigt wird. Besonderes Interesse bietet auch das Chlorjodäthylen. Nach der Bezeichnung von ERRERA ist hier die Reihenfolge gerade umgekehrt als man erwarten würde. Da *Cl* und *J* gleichgerichtete Momente haben, sollte die *Trans*-Stellung das kleinere Moment haben. (Natürlich nicht gerade das Moment 0, da die beiden Gruppenmomente nicht gleich groß sind.) Die Messungen zeigen das Gegenteil. ERRERA versucht das so zu deuten, daß er annimmt, das *J* sei relativ zum *Cl* positiv geladen. Bei der Schwierigkeit der chemischen Trennung und Identifizierung der beiden Isomeren aber scheint es nicht ausgeschlossen, daß er die beiden Isomeren verwechselt hat. Vom Standpunkt der Dipolbetrachtung aus ist dies wohl als wahrscheinlicher anzusehen¹.

¹ S. I. ESTERMANN: Leipziger Vorträge 1929 S. 29.

Eine andere interessante Tatsache, auf die nun noch hingewiesen werden möge, ist die, daß die Substitution an einem C mit Doppelbindung ($-C=$) das gleiche Moment ergibt, wie die gleiche Substitution im Benzol, wo ja auch (nach KEKULÉ) der Substituent an einem C hängt, das seinerseits mit einer Doppelbindung weiter gebunden ist. Die Werte der Substitution an einfach gebundenen C -Atomen ergeben aber, wie bereits in § 10 bemerkt wurde (Tabelle 9) andere Werte. Allerdings liegen nur die Werte für Cl (α -Chlorpropylen), Br (Vinylbromid) und CH_3 (α -Butylen) vor; es wäre interessant, durch weitere Messungen zu ent-

Tabelle 15. Äther.

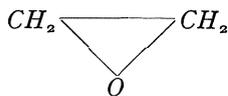
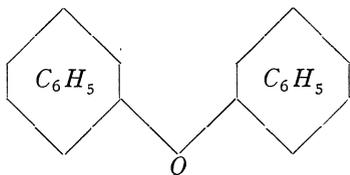
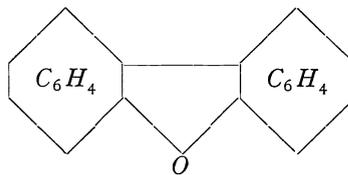
Substanz	Formel	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$
a) Dimethyläther	CH_3-O-CH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 32, GP_e \\ 71, GT \\ 84, ,, \\ \text{s. Tab. 5} \\ 71, GT \\ 16, LT \\ 16, ,, \\ 5, LP_e \\ 16, LT \end{array} \right.$	1,23
Diäthyläther	$C_2H_5-O-C_2H_5$		1,29
Dipropyläther	$C_3H_7-O-C_3H_7$		1,32
Diisoamyläther	$C_5H_{11}-O-C_5H_{11}$		1,12
Äthyl-isoamyläther	$C_2H_5-O-C_5H_{11}$		0,86
Diphenyläther	$C_6H_5-O-C_6H_5$		1,0
b) Äthylenoxyd	$\begin{array}{c} H_2C-C_6H_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	16, ,,	1,2
Diphenylenoxyd	$\begin{array}{c} C_6H_5-O-C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	5, LP_e	1,12
c) Diphenylmethan	$C_6H_5-CH_2-C_6H_5$	16, LT	1,0
Diphenylamin	$C_6H_5-NH-C_6H_5$	16, ,,	0,88
Diphenylketon (Benzophenon)	$C_6H_5-CO-C_6H_5$	16, ,,	0
			1,3
			2,5

scheiden, ob hier wirklich die Bindungen dieselben sind wie im Benzol. Vielleicht könnte sich daraus eine neue Stütze für die Formel nach KEKULÉ, auch was die Art der Bindung des C betrifft, ergeben. Die Allylverbindungen, in denen der Substituent wieder an einem einfach gebundenen C sitzt, haben Momente ähnlich denen der analogen Methanderivate.

§ 15. Äther und ätherähnliche Moleküle. Die Unterscheidung dieser Gruppe ist nicht mehr sehr eindeutig, da schließlich jedes Molekül mit einer Gruppe, in der ein Brückensauerstoff liegt, als ätherähnlich betrachtet werden kann. Die Tabelle 15 gibt die gefundenen Werte. Mit der Ätherstruktur haben sich hauptsächlich befaßt: WILLIAMS (101), STUART (84), ESTERMANN (16), SÄNGER und STEIGER (71), und BRETSCHER (5). Den Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen bildet der Winkel am O , der wohl durch die Tatsache, daß die gewöhnlichen symmetrischen Äther ein Moment haben, als gesichert angesehen werden darf.

Bei den symmetrischen Äthern sehen wir, daß der Wert des Momentes vom Methyl zum Propyl abnimmt, und zwar bedeutend von 1,31 bis auf 0,86. Für den Isoamyläther steigt das Moment wieder; die Messungen sind hier aber nicht so sicher wie die an den anderen symmetrischen Äthern, die an Gasen mit einem Fehler von $\pm 0,02$ ausgeführt worden sind. Nach dem in § 9 Gesagten würde man dagegen ein konstantes Moment erwarten, da ja immer ein CH_3 in einer CH_3 -Gruppe ersetzt wird. Es ist wahrscheinlich, daß eine Deformation des Winkels eintritt, in der Weise, daß bei längeren Gruppen sich diese Gruppen abstoßen, der Winkel dadurch größer wird. Eine solche Vergrößerung des Winkels würde die Abnahme des Momentes erklären. Eine andere Erklärung wäre die durch eine Induktionswirkung im Sinne von HØJENDAHL. Diese beiden Erklärungsweisen bedeuten aber eigentlich dasselbe: der elektrische Vektor der Bindung $O-C$ scheint sich etwas aus seiner Lage verdreht zu haben, oder der Vektor selber ist kleiner geworden. Es möge bemerkt werden, daß eine solche „Deformation“ nicht heißt, daß die Kerne wirklich verschoben sein müssen; es ist lediglich eine Aussage über die elektrische Ladungsverteilung. Es genügt, wenn die Elektronen etwas abgedrängt werden, um eine Änderung der Momentenrichtung zu erzeugen. Diphenyläther (1,12) hat ein etwas kleineres Moment als Dimethyläther (1,31), was der allgemein beobachteten Tatsache entspricht, daß die Phenylgruppe ein kleineres Moment aufweist als die Methylgruppe.

Wie wesentlich das Moment vom Winkel abhängt, den die Gruppen beim O miteinander bilden, kann BRETSCHER (5) an Hand der folgenden Verbindungen zeigen, bei denen die Winkel durch sogenannte „Spannungen“¹ stark verändert erscheinen. Man sieht, wie durch das „Schlie-

Methyläther $1,12 \cdot 10^{-18}$.Äthylenoxyd $1,88 \cdot 10^{-18}$.Diphenyläther $1,12 \cdot 10^{-18}$.Diphenyloxyd $0,88 \cdot 10^{-18}$.

Ben“ der Äther, das mit Erzeugen von Spannung verbunden ist, das Moment wesentlich geändert wird. Unter der Voraussetzung, daß die einzige Änderung in dem Winkel am O auftritt, müßte man so auf einen kleineren Winkel als 110° bei Äthylenoxyd und auf einen größeren beim

¹ Vgl. HÜCKEL: Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie.

Diphenylenoxyd schließen. Die Dipolmessungen scheinen also auch in dieser Richtung mit den uns geläufigen Anschauungen der Stereochemie in Übereinstimmung zu stehen.

Unter c) sind noch einige von ESTERMANN untersuchte Verbindungen vom Typus $C_6H_5-X-C_6H_5$ aufgezeichnet, die den Verbindungen $H_3C-X-CH_3$ zu vergleichen sind. Für CH_2 resultiert das Moment 0; in der Tat wird man auch nur ein sehr kleines Moment erwarten können. Bei NH ist das Moment größer als bei dem entsprechenden Dimethylamin (1,05, Tabelle 19), bei CO kleiner als Aceton (2,77, Tabelle 16). Besondere Schlüsse lassen sich aus diesen Momenten nicht ziehen.

§ 16. **Derivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe.** In Tabelle 16 sind die gemessenen Dipolmomente angegeben. Der Vollständigkeit halber ist die Reihe für die Chloride, die sich schon in Tabelle 7 vorfindet, nochmals angeführt. Man ersieht aus den Zahlen, daß auch bei diesen Verbindungen, wie bei der Substitution in Benzol, ein Abfall des Momentes von der *Cl*-, zur *Br*-, zur *J*-Verbindung eintritt. Bei Veränderung der Länge der aliphatischen Kette findet man im allgemeinen eine Zunahme des Momentes beim Hinzufügen der ersten neuen Methylgruppen, aber ein Konstantbleiben bei weiterer Verlängerung der Kette. Doch ist diese Regelmäßigkeit nicht überall sehr deutlich ausgeprägt¹. Auch ist eine große Zahl der Resultate, besonders der nach POHRT berechneten, nicht sehr zuverlässig. Eine Erklärung für diesen Effekt, der, wenn er wirklich existiert, nicht groß sein kann, ist vielleicht in einer induzierten Polarisation des aliphatischen Restes durch die substituierten Gruppen zu suchen. Wird der Rest größer, so nimmt auch das induzierte Moment zu und vergrößert das Gesamtmoment. Ist die Kette bereits lang, so sind die elektrischen Felder in den weiter entfernten Partien sehr klein, da ja die von den Dipolen herrührenden Feldstärken mit der Entfernung rasch abfallen; bei weiterer Verlängerung wird das Moment daher nicht mehr zunehmen.

Einen interessanten Fall bildet die sukzessive Substitution von *Cl* in Methan, die von SÄNGER (69) untersucht worden ist. Nimmt man als wahrscheinlichsten Wert für die *CCl*-Bindung 1,5, für *CH* 0,4 an (Tabelle 10), so erhält man für CH_4 : 0 (0); CH_3Cl : 1,9 (1,9); CH_2Cl_2 : 2,5 (1,6); $CHCl_3$: 1,9 (1,05); CCl_4 : 0 (0); in Klammern stehen die gemessenen Momente. Die Abweichungen sind also ganz bedeutend. Eine Erklärung wäre die, daß die Moleküle deformiert werden, und zwar so, daß die *Cl* weiter voneinander entfernt sind. Schon sehr geringe Deformationen, gemessen in der Abstandsänderung der *Cl*, genügen, um diese Verkleinerung des Momentes erklären zu können. Wie bereits S. 340 erwähnt, haben Interferenzen von Röntgenstrahlen an Gasmolekülen ein solches

¹ SÄNGER (69a) findet neuerdings für die Chloride, gemessen nach der genauen Gas-Methode, eine Zunahme von Methyl- (1,86) zu Äthyl- (1,99) und dann eine Abnahme zu Propyl- (1,87) Chlorid.

Tabelle 16. Derivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe.
a) Monosubstitutionen:

Substanz	Formel	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$
Methylchlorid (Mittel)	CH_3Cl	s. Tab. 7	1,90
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	„	2,02
<i>n</i> -Propylchlorid	C_3H_7Cl	32, „ GP_e	2,11
<i>iso</i> -„	„	32, „	2,18
<i>n</i> -Butylchlorid	C_4H_9Cl	32, „	2,16
Methylbromid	CH_3Br	32, GP_e	1,82
Äthylbromid	C_2H_5Br	32, GP_e 49, GT 80, LT	2,09 1,78 1,86
<i>n</i> -Propylbromid	C_3H_7Br	32, GP_e	2,15
Methyljodid	CH_3J	32, GP_e 49, GT 103, LP_e	1,66 1,31 (?) 1,6
Äthyljodid	C_2H_5J	32, GP_e 49, GT 103, LP_e	2,00 1,62 1,7
Nitromethan	CH_3NO_2	32, GP_e	3,78
Nitroäthan	$C_2H_5NO_2$	32, LP	3,05
Methylamin	CH_3NH_2	32, GP_e	4,03
Äthylamin	$C_2H_5NH_2$	32, „	1,31
<i>n</i> -Propylamin	$C_3H_7NH_2$	32, „	1,39
Acetonitril	CH_3CN	32, GP_e 103, LP_e	3,94 3,4
Propionitril	C_2H_5CN	32, GP_e 103, LP_e	4,05 3,4
Acetylchlorid	$CH_3C(O)Cl$	32, GP_e	2,7
Acetaldehyd	$CH_3C(O)H$	32, „ 32, GP_e	2,71 2,97
Aceton	$CH_3C(O)CH_3$	84, GT 99, LP_e 109, LP_e	2,84 2,63 2,71
Methylacetat	$CH_3O(O)CCH_3$	99, LP_e	1,67
Äthylacetat	$C_2H_5O(O)CCH_3$	99, LP_e	1,74
b) Disubstitutionen:			
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	69, GT	1,59
1,2 Äthylenchlorid	$ClH_2C - CH_2Cl$	26, LP_e 24b, GT 103, LP_e	1,86 1,56 (?) 1,75
1,1 Äthylenchlorid	$Cl_2HC - CH_3$	24b, GT 26, LP_e	2,05 1,98
1,2 Äthylenbromid	$BrH_2C - CH_2Br$	103, LP_e	1,4
1,2 Äthylenjodid	$JH_2C - CH_2J$	103, „	1,3
1,2 Äthylencyanid	$CNH_2C - CH_2CN$	103, „	3,8
1,2 Äthylenglykol	$HOH_2C - CH_2OH$	103, „	1,5
1,1 Dichlorpropan	$Cl_2HC - CH_2 - CH_3$	26, LP_e	2,06
1,2 „	$ClH_2C - CHCl - CH_3$	26, „	1,85
1,3 „	$ClH_2C - CH_2 - CH_2Cl$	26, „	2,24
2,2 „	$H_3C - CCl_2 - CH_3$	26, „	2,18

Tabelle 16. (Fortsetzung.)

Substanz	Formel	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$
α Aminovaleriansäure- methylester	$C_3H_7 - \begin{array}{l} H \\ \diagup \\ C - C(O)OCH_3 \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array}$	16, L T	1,6
δ Aminovaleriansäure- methylester	$\begin{array}{l} H_2 \\ \\ C - C_3H_6 - C(O)OCH_3 \\ \\ NH_2 \end{array}$	16, „	2,7
c) Trisubstitution:			
Chloroform	$CHCl_3$	$\left. \begin{array}{ll} 69, & G I \\ 74, & G T \\ 80, & L T \\ 99, & L P_e \\ 43, & F T \end{array} \right\}$	0,95
			1,05
			1,05
			1,10
Triphenylmethan	$CH(C_6H_5)_3$	43, F T	< 0,4

Verhalten nahegelegt; immerhin sind diese Schlußfolgerungen auch nicht vollkommen sichergestellt. Eine andere Erklärung haben EUCKEN und MEYER vorgeschlagen: Sie nehmen an, wie in § 10 bereits besprochen wurde, daß das Moment einer Cl -Bindung nicht unabhängig ist davon, wie das C , an das das Cl angefügt ist, weiter gebunden ist. Ist bereits ein Cl am C , so findet das nächste Cl , das hinzugefügt wird, andere Verhältnisse vor, als wenn das C nur an H gebunden wäre. Auf ähnliche Weise haben dann auch die HC -Bindungen andere Werte. Dieser Effekt, der von den Autoren im allgemeinen als klein angenommen wird, soll hier nun infolge der besonders starken Gruppen auch besonders kraß in Erscheinung treten. Als Stütze dieser Auffassung führen sie Überlegungen von ELLIS an, der aus Spaltungswärmen, berechnet aus spektroskopischen Daten, auf einen Unterschied der HC -Bindung in $CHCl_3$ und in C_6H_{14} schließt. Ein Entscheid zwischen diesen beiden Möglichkeiten steht noch aus. Eigentümlich ist auch, daß beim Ersetzen des einen oder beider H im CH_2Cl_2 durch CH_3 oder C_2H_5 (1,1 Dichloräthan [2,02]; 1,1 [2,06] und 2,2 [2,18] Dichlorpropan) die Momente bedeutend höher werden und untereinander etwa gleich sind.

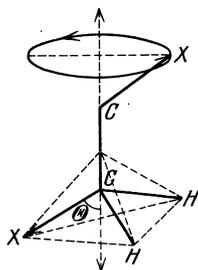


Abb. 8. „Drehung“ bei Äthanderivaten.

Besonderes Interesse beanspruchen auch die symmetrischen disubstituierten Derivate des Äthans, die besonders WILLIAMS (103) eingehend untersucht hat, und bei denen zum ersten Male die freie Drehbarkeit rechnerisch zu berücksichtigen versucht wurde. Man nimmt an, daß im Äthan und seinen Derivaten die beiden Hälften gegeneinander um die $C-C$ -Bindung rotieren können. WILLIAMS setzt ungehinderte Drehung voraus und erhält dann, bei Benutzung der in Abb. 8 gebrauchten Bezeichnung, für das resultierende Moment $\sqrt{2} a \sin \theta$, wenn a das

Moment der entsprechenden Methanverbindung bedeutet. Mittels dieser Formel kann man aus den gemessenen Momenten den Winkel θ berechnen. Die Tabelle 17 gibt ein Bild von den vorliegenden Verhältnissen.

Tabelle 17.

Substituent <i>X</i>	Moment $\times 10^{18}$			θ °
	CH_3X	$C_2H_4X_2$ beob.	$C_2H_4X_2$ ber.	
<i>Cl</i>	1,9	1,81	2,54	42
<i>Br</i>	1,82	1,4	2,43	33
<i>J</i>	1,63	1,3	2,18	34
<i>CN</i>	3,4	3,8	4,54	53
<i>OH</i>	1,64	1,5	2,19	40

Die erste Kolonne bezeichnet den Substituenten; die zweite gibt das Moment des monosubstituierten Methanderivates; die dritte das gemessene Moment für die symmetrischen disubstituierten Äthanderivate; die vierte enthält die nach der gegebenen Formel berechneten Momente unter Annahme regulärer Tetraeder ($\theta \cong 70^\circ$); die fünfte schließlich die aus den gemessenen Momenten resultierenden Winkel θ . Man ersieht, daß diese Winkel eine außerordentliche Deformation der Tetraederkonfiguration bedeuten würden¹. Man wird daher lieber der Anschauung HØJENDAHL'S zustimmen, nach der diese Abweichungen durch eine ungleichmäßige Rotation bedingt sind. Die Verkleinerung der Momente gegenüber den berechneten Werten kann dann damit erklärt werden, daß die zwei substituierten Gruppen sich gegenseitig abstoßen, die Stellungen entgegengesetzt gerichteter Momente (größte Entfernung der *X*) bevorzugt werden, das Moment dadurch verkleinert wird. Auch wird eine gegenseitige induktive Beeinflussung, ähnlich wie wir es bei den Benzolderivaten kennengelernt haben, das Moment zu verkleinern suchen. Doch scheint mir die Größenordnung des Effektes nur durch die Annahme gehinderter Rotation wiedergegeben zu werden. Man kann noch ein weiteres Ergebnis der Messungen anführen, das diese Hypothese zu stützen scheint. Betrachten wir nämlich die Dichlorpropane, die von GROSS (26) gemessen wurden, so sehen wir, daß für das 1,2-Derivat, das dem Dichloräthylen am nächsten verwandt ist, ein nur wenig größeres Moment (1,85) gefunden wird. (GROSS selber findet auch für Dichloräthylen den gleichen Wert; der von uns angegebene Wert ist ein Mittelwert.) In der 1,3-Stellung aber, wo die *Cl* an den endständigen Methylgruppen hängen, ist das Moment 2,24, also merklich größer. Rechnet man für diesen Fall, unter den gleichen Annahmen wie für das Äthylen ($\theta = 70^\circ$), das Moment aus, so findet man 2,54. Die Abweichung dieses Wertes vom gemessenen ist prozentual lange nicht mehr so groß wie beim Äthylenderivat. Man darf das vielleicht der Tatsache zuschreiben, daß die beiden *Cl* im Dichlorpropan weiter voneinander entfernt sind,

die Kraftwirkungen also geringer werden. Das würde auch eine Verringerung der Drehbehinderung bedeuten, die Übereinstimmung muß dann besser werden, was auch diesen Zahlen nach zuzutreffen scheint. Wenn auch diese Überlegungen noch nicht ganz eindeutig sind und neue Messungen an günstigen Substanzen abgewartet werden müssen, so scheint mir doch aus den Untersuchungen dieser Derivate die freie Drehbarkeit und ihr Einfluß auf das Moment deutlich zu folgen.

§ 17. Verschiedene organische Substanzen. In Tabelle 18 sind schließlich noch vereinzelte organische Substanzen aufgezählt, die nicht

Tabelle 18. Verschiedene organische Substanzen.

Substanz	Formel	Autor, Methode	Moment $\times 10^{18}$
Acetylen	$HC \equiv CH$	77, <i>GT</i>	0
a) Naphthalin	$C_{10}H_8$	99, <i>LP</i> ₆	0,7
α -Nitronaphthalin	$C_{10}H_7NO_2$	32, <i>LP</i> ¹	3,62
1,5 Dinitronaphthalin . .	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	32, „	0,6
1,8 „ „	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	32, „	7,1
b) Cyclohexan	C_6H_{12}	71 a, <i>LP</i>	0
Cyclohexanon	$C_6H_{10}-CO$	108, <i>LP</i> _a	2,75
Menthon	$C_9H_{18}-CO$	108, „	2,77
c) Dioxan	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	71 a, <i>LP</i>	< 0,45
Benzil	$C_{14}H_{10}O_2$	71 a, „	3,2
44' Diäthoxybenzil	$C_{14}H_{10}O_2(OC_2H_5)_2$	71 a, „	5,4
d) Chinolin	C_9H_7N	67, <i>LP</i> ₆	2,25
Pyridin	C_6H_5N	42, „	2,11
e) <i>p</i> -Azoxyanisol	$H_3COC_6H_5-N(O)-N-C_6H_5OCH_3$	10 a, „	2,4
<i>p</i> -Azoxyphenetol	$H_3C_2OC_6H_5-N(O)-N-C_6H_5OC_2H_5$	10 a, „	2,3
<i>p</i> -Azoxybenzolsäureäthylester	$H_5C_2O(O)CC_6H_5-N(O)-N-C_6H_5C(O)OC_2H_5$	10 a, „	3,2
Azoxybenzol	$C_6H_5-N(O)-N-C_6H_5$	10 a, „	1,8
f) Dekalin	$C_{10}H_{18}$	43, <i>FT</i>	0
Dibenzyl	$C_{14}H_{14}$	43, „	0

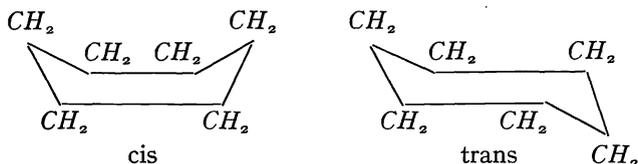
in größeren Zusammenhängen untersucht worden sind. Das Acetylen zeigt, daß eine symmetrische dreifache Bindung ähnlich wie die Doppelbindung noch kein Moment erzeugt.

Das Naphthalin scheint ein Moment zu haben. Von seinen Derivaten sind nur die Mononitro- und Dinitroverbindungen untersucht. In der

¹ WILLIAMS denkt sich nur die Stellung des *X* im Tetraeder geändert. Das ist nicht ganz richtig: Man überlegt leicht, daß auch die *HC*-Bindungen „steiler“ gestellt werden müssen; will man die *HC*-Bindungen unter dem Winkel von 70° lassen, so müssen die *C-X*-Bindungen noch stärker geneigt werden, als es schon durch den errechneten Winkel θ ausgedrückt wird.

1,8-Stellung ist das Moment etwa doppelt so groß wie das des Monoderivates; die Nitrogruppen werden also ungefähr parallel stehen. Vom stereochemischen Gesichtspunkte aus ist die Struktur des Naphthalins noch nicht eindeutig festgelegt; aus diesen wenigen Messungen aber kann zwischen keiner der chemisch möglichen Anordnungen entschieden werden.

Das Cyclohexan hat das Moment 0. Der Chemiker nimmt bekanntlich an, daß zwei Isomeren gleichzeitig existieren, eine cis-Form (Wanne) und eine trans-Form (Treppe):



Ferner ist die Anordnung den aliphatischen Verbindungen ähnlich, d. h. der Ring ist spannungsfrei, hat also die gewöhnlichen Tetraederwinkel. Beide Isomere ergeben, wie man sich leicht überlegt, das Moment 0. Daß die C-Atome im Cyclohexan sich so verhalten wie in gesättigten Kohlenwasserstoffen, scheint mir auch daraus hervorzugehen, daß zwei CO-Derivate, nämlich Cyclohexanon und Menthon, das gleiche Moment zeigen wie in den aliphatischen Derivaten. (Ein CH_2 ist ersetzt durch CO .)

Zwei ähnliche Isomere, wie bei Cyclohexan, sollte man auch beim Dioxan erwarten. In diesem Falle müßte das cis-Isomere ein Moment haben, das trans dagegen keines. SÄNGEWALD und WEISSBERGER (71a) versuchten durch fortgesetzte fraktionierte Destillation das eine Isomere getrennt zu erhalten, indem sie von jeder Fraktion das Dipolmoment maßen. Mit zunehmender Zahl der Fraktionen wurde das Dipolmoment immer kleiner, der zuletzt gefundene Wert ist kleiner als 0,45, was die Anschauung über das Dioxan zu bestätigen scheint. Die Untersuchungen an Benzil und 44'-Diäthoxybenzil haben die gleichen Autoren vorgenommen, um vielleicht einen Unterschied zwischen der weißen und gelben Form zu finden. Die Verhältnisse liegen aber so kompliziert, daß ein eindeutiger Schluß auf die Konstitution nicht möglich scheint.

Besonderes Interesse beanspruchen auch die Messungen von EBERT und v. HARTEL (10a) an anisotropen Flüssigkeiten; die Ergebnisse sind unter e) zu finden. Die Untersuchung wurde vorgenommen, um zu entscheiden, ob die BORNSche Theorie der Anisotropie dieser Substanzen die Verhältnisse richtig wiedergibt. Nach BORN sollte die Anisotropie dadurch zustande kommen, daß in den Molekülen Dipole vorhanden sind, die aufeinander so große Kräfte ausüben, daß eine Richtwirkung eintritt; diese Erklärung wäre in Parallele zu setzen mit der WEISSschen Erklärung des Ferromagnetismus. EBERT kann aber zeigen, daß die ge-

messenen Momente viel zu klein sind, um die Größenordnung des Effektes nach der BORNSchen Theorie zu erklären.

§ 18. Anorganische Substanzen. Tabelle 19 enthält die Meß-

Tabelle 19. Anorganische Substanzen.

Substanz	Formel	Autor, Methode	Moment × 10 ¹⁸
a) Argon	<i>H</i>	4, <i>GT</i>	0
Wasserstoff	<i>H</i> ₂	4, „ 20, „ 66, „	0 0 0
Stickstoff	<i>N</i> ₂	20, „ 113, „	0 0
Jod	<i>J</i> ₂	99, <i>LP_e</i>	1,2
b) Chlorwasserstoff	<i>HCl</i>	113, <i>GT</i>	1,03
Bromwasserstoff	<i>HBr</i>	113, „	0,78
Jodwasserstoff	<i>HJ</i>	113, „	0,38
Kohlenoxyd	<i>CO</i>	4, „ 20, „ 66, „ 94, „ 114, „	0,124 0,118 0,128 0,118 0,10
c) Wasser	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	36, „ 70, „ 100, <i>LP_e</i>	1,87 1,847 1,7
Schwefelwasserstoff	<i>H</i> ₂ <i>S</i>	4, <i>GT</i> 114, „	1,10 0,931
Schwefeldioxyd	<i>SO</i> ₂	4, „ 36, „ 113, „	1,60 1,76 1,61
Kohlenstoffdioxyd	<i>CO</i> ₂	4, „ 20, „ 36, „ 66, „ 83, „ 94, „ 113, „	0,145 (?) 0,208 (?) 0,3 (?) <0,13 0,00 0,142 (?) 0,06
Schwefelkohlenstoff	<i>CS</i> ₂	99, <i>LP_e</i> 114, <i>GT</i>	0 0,326 (?)
Stickoxydul	<i>NO</i> ₂	4, „	0,249
Kohlenstoffoxysulfid	<i>COS</i>	114, „	0,650
Silberperchlorat	<i>AgClO</i> ₄	99, <i>LP_e</i> 36, <i>GT</i>	4,7 1,53
d) Ammoniak	<i>NH</i> ₃	93, „ 113, „	1,44 1,46—1,51
Phosphorwasserstoff	<i>PH</i> ₃	93, „	0,54—0,56
Arsenwasserstoff	<i>AsH</i> ₃	93, „	0,13—0,18
Dimethylamin	<i>NH(CH</i> ₃ <i>)</i> ₂	32, <i>GP_e</i>	1,05
Diäthylamin	<i>NH(C</i> ₂ <i>H</i> ₅ <i>)</i> ₂	32, „	0,94
Triäthylamin	<i>N(C</i> ₂ <i>H</i> ₅ <i>)</i> ₃	32, „	0,76
e) Zinntetrajodid	<i>SnJ</i> ₄	99, <i>LP_e</i>	0

resultate, die an anorganischen Molekülen gefunden wurden. Monoatomare und diatomare Moleküle zeigen, wie erwartet werden muß, kein Moment; eine eigentümliche Ausnahme bildet das Jod, das allerdings

nur in Lösung (Molekülverbindung?) gemessen worden ist. Die Halogenwasserstoffe zeigen die gleiche Abnahme des Momentes von *Cl* über *Br* zu *J*, wie sie bei Methan- und Benzolderivaten auch gefunden wurde.

Besonderes Interesse haben H_2O und NH_3 . Die Existenz eines Momentes deutet darauf hin, daß die Anordnung der Atome in diesen Molekülen nicht linear bzw. eben, sondern gewinkelt bzw. pyramidal sein muß. Damit sind atomtheoretische Überlegungen von HUND und HEISENBERG (35) in guter Übereinstimmung; zieht man nämlich bei solchen Ionenverbindungen die Polarisierbarkeit der Atome in Betracht, so ergibt sich, daß die stabilen Lagen wirklich durch solche gewinkelte bzw. pyramidale Anordnungen realisiert sind.

Ähnlich werden die Verhältnisse liegen bei H_2S , SO_2 , bzw. bei PH_3 und AsH_3 . CO_2 hingegen hat, gemäß den besten experimentellen Daten (STUART, ZAHN), kein Moment; seine Struktur wird folglich eine linear angeordnete sein. Auch COS nimmt ZAHN (114) als gestreckt an, ebenso CS_2 , trotzdem es ein Moment (?) hat. Nach HEISENBERG ist aber auch in einem gestreckten symmetrischen Moleküle ein Moment möglich.

Im übrigen sind Resultate an anorganischen Körpern in zu kleiner Zahl bekannt, als daß allgemeinere Regelmäßigkeiten bemerkt werden könnten. Auch ist die Betrachtungsweise, die auf diesem Gebiete herrscht, wesentlich verschieden von der, die bei der Diskussion der Dipolmomente organischer Moleküle vorherrscht. In der anorganischen Chemie sind es hauptsächlich die Ionen und ihre Polarisierbarkeit, die bei einer Diskussion der Dipolmomente ausschlaggebend sein werden, während, wie wir gesehen haben, auf dem Gebiete der organischen Chemie im allgemeinen die Grundelemente die Bindungsmomente sind. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist der, daß Dipolmessungen in der organischen Chemie einen praktischen Hintergrund haben: man sucht sie zu einer neuen Methode zur Erkennung von Isomeren auszugestalten. Alles dies rechtfertigt, daß wir an dieser Stelle die anorganischen Substanzen so kurz behandelt haben.

Literaturverzeichnis.

1. BÄDECKER, K.: Z. physik. Chem. 36, 305 (1901).
2. BLÜH, O.: Physik. Z. 27, 226 (1926).
3. BOGUSLAWSKI, S.: Physik. Z. 15, 283 (1914).
4. BRAUNMÜHL, H. v.: Physik. Z. 28, 141 (1927).
5. BRETSCHER, E.: Helvet. phys. Acta 1, 355 (1928); 2, (1929).
6. CLAUSIUS, R.: Mechan. Wärmethorie 2, 94 (1874).
7. DEBYE, P.: Physik. Z. 13, 97 (1912); Verh. dtsch. physik. Ges. 15, 777 (1913); Zusammenfassung in: Handb. d. Radiologie 6, 597 (1925).
8. — Polare Molekeln. Hirzel 1929.
9. DRUDE, P.: Z. physik. Chem. 23, 267 (1897).
10. EBERT, L.: Z. physik. Chem. 113, 1, 124; 114, 430 (1925).

- 10a. EBERT, L. und HARTEL, H. v.: Physik. Z. **28**, 786 (1927) (Dipolmomente berechnet von HØJENDAHL [32]).
- 11a. — — Naturwiss. **15**, 669 (1927).
- 11b. EBERT, L., EISENSCHITZ, R. und HARTEL, H. v.: Z. physik. Chem. (B) **1**, 94 (1928).
12. EBERT, L.: Leipziger Vorträge 1929. Hirzel 1929, S. 44.
13. ERRERA, J.: Kolloid-Z. **32**, 373 (1923).
14. — J. Physique et Radium (6), **5**, 304 (1924); Trans. Farad. Soc. **24**, 162 (1928).
- 15a. — C. r. **182**, 1623 (1926); J. Physique et Radium (6), **6**, 390 (1925); Physik. Z. **27**, 764 (1926); **29**, 689 (1928).
- 15b. — Polarisation diélectrique, Presses Universitaires Paris 1928.
- 15c. — Z. physik. Chem. (A) **138**, 332 (1928); **140**, 273 (1929).
16. ESTERMANN, J.: Z. physik. Chem. (B) **1**, 134 (1928).
17. — Ebenda **1**, 424 (1928).
- 18a. — Ebenda **1**, 161 (1928); **2**, 287 (1929).
- 18b. — Leipziger Vorträge 1929. Hirzel 1929, S. 17.
19. EUCKEN, A. und MEYER, L.: Physik. Z. **30**, 397 (1929).
20. FORRÓ, M.: Z. Physik **47**, 430 (1928).
21. FRIVOLD, A. E.: Physik. Z. **22**, 603 (1921); **24**, 82 (1923).
- 22a. GANS, R.: Ann. Physik **64**, 481 (1921).
- 22b. GANS, R. und ISNARDI, H.: Physik. Z. **22**, 230 (1921).
23. GERSTÄCKER, A., MÖLLER, H. und REIS, A.: Z. Kristallogr. **66**, 355 (1928).
- 24a. GHOSH, P. N.: Nature **123**, 413 (1929).
- 24b. GHOSH, P. N., MACHANTI, P. C. und SEN GUPTA, D. N.: Z. Physik **54**, 711 (1929).
25. GRAFFUNDER, W.: Ann. Physik **70**, 225 (1923).
26. GROSS, P.: Erscheint in der Physik. Z.
27. HARTSHORN, L. und OLIVER, D. A.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **123**, 664 (1929).
28. HEDESTRAND, G.: Z. physik. Chem. (B) **2**, 428 (1929).
29. HEIM, W.: Z. Hochfrequenz **30**, H. 5/6 (1927).
30. HENRI, V.: Structur des molécules. Paris 1925.
- 31a. HERWEG, J.: Z. Physik **3**, 36 (1920).
- 31b. HERWEG, J. und PÖTZSCH, W.: Ebenda **8**, 1 (1922).
32. HØJENDAHL, K.: Studies of Dipole-Moment. Kopenhagen 1928; im Auszuge: Physik. Z. **30**, 391 (1929).
33. HÜCKEL, W.: Z. physik. Chem. (B) **2**, 451 (1929).
34. — Leipziger Vorträge 1929. Hirzel 1929, S. 83.
35. HUND, F.: Z. Physik **31**, 81; **32**, 1, (1925).
36. JONA, M.: Physik. Z. **20**, 14 (1919).
37. KAUTZSCH, F.: Physik. Z. **29**, 105 (1928).
38. KITCHIN, D. W. und MÜLLER, H.: Physic. Rev. **32**, 979 (1928).
39. KLIEFOTH, W.: Z. Physik **39**, 402 (1926).
40. KNAGGS, I. S.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **122**, 69 (1929).
41. KRONIG, R. DE: Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A. **12**, 488 (1926).
42. LANGE, L.: Z. Physik **33**, 169 (1925).
43. LAUTSCH, W.: Z. physik. Chem. (B) **1**, 115 (1928).
44. LICHTENECKER, K.: Physik. Z. **27**, 115 (1926).
45. LONSDALE, K.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **123**, 494 (1929).
46. LORENTZ, H. A.: Theory of Electrons. Ann. Physik **9**, 641 (1880).
47. LORENZ, L.: Ann. Physik **11**, 70 (1880).
48. LUNDBLAD, R.: Z. Physik **5**, 349 (1921).

49. MAHANTI, P. C. und SEN GUPTA, D. W.: *Indian J. of Phys.* **3**, 181 (1928).
50. MALSCH, J.: *Ann. Physik* **84**, 841 (1927); *Physik. Z.* **29**, 770 (1928).
51. MANNEBACK, C.: *Physik. Z.* **27**, 563 (1926).
52. MASKE, F.: *Physik. Z.* **28**, 533 (1927).
53. — *Ebenda* **30**, 197 (1929).
54. MENSING, L. und PAULI, W.: *Physik. Z.* **27**, 509 (1929).
55. MIZUSHIMA, S.: *Chem. Soc. of Jap.* **1**, 47, 163 (1926); *Physik. Z.* **28**, 418 (1927); *Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **9**, 209 (1928).
56. MÖLLER, H. und REIS, A.: *Z. Kristallogr.* **68**, 385 (1928).
57. MOSOTTI, O. F.: *Mem. di math. e fis. in Modena* **24** II, 49 (1850).
58. OSTWALD, Wo.: *Kolloid-Z.* **45**, 56 (1928).
59. — *Ebenda* **45**, 331 (1928).
60. PARTS, A.: *Z. physik. Chem. (B)* **4** (1929).
61. PAULI, W.: *Z. Physik* **6**, 319 (1921).
62. PAULING, L.: *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* **12**, 32 (1926); *Physical. Rev.* **27**, 568 (1926).
63. POHRT, C.: *Ann. Physik* **42**, 569 (1913).
64. PUNGS und PREUNER: *Physik. Z.* **20**, 543 (1919).
65. RAMAN, C. V. und KRISHNAN, K. S.: *Philosophic. Mag.* **3**, 714 (1927).
66. RIEGGER, H.: *Ann. Physik* **59**, 753 (1919).
67. ROLINSKI, J.: *Physik. Z.* **29**, 658 (1928).
68. SÄNGER, R.: *Physik. Z.* **27**, 165 (1926).
69. — *Ebenda* **27**, 556 (1926).
- 69a. — *Leipziger Vorträge 1929. Hirzel 1929. S. 1.*
70. SÄNGER, R. und STEIGER, O.: *Helvet. phys. Acta* **1**, 359 (1928).
71. — — *Ebenda* **2**, 136 (1929).
- 71a. SÄNGEWALD, R. und WEISSBERGER, O.: *Physik. Z.* **30**, 268 (1929).
72. SCHLEEDE, A. und Mitarbeiter: *Z. anorgan. u. allg. Chem.* **172**, 121; 168 313 (1928).
73. SIDGWICK, N. V.: *Electronic Theory of Valency 1927.*
74. SIRCAR, S. C.: *Indian. J. of Phys.* **3**, 197 (1928).
75. SKANCKE, S. und SCHREINER, E.: *Physik. Z.* **28**, 597 (1927).
76. SMYTH, C. P.: *Journ. amer. chem. Soc.* **46**, 2151 (1924).
77. SMYTH, C. P. und ZAHN, C. T.: *Ebenda* **47**, 2501 (1925).
78. SMYTH, C. P. und MORGAN, S. O.: *Ebenda* **49**, 1030 (1927).
79. SMYTH, C. P., MORGAN, S. O. und BOYCE, J. C.: *Ebenda* **50**, 1536 (1928).
80. SMYTH, C. P. und MORGAN, S. O.: *Ebenda* **50**, 1547 (1928).
81. SMYTH, C. P. und STOOPS, W. N.: *Ebenda* **50**, 1883 (1928).
82. SMYTH, C. P., ENGEL, E. W. und WILSON, E. B.: *Ebenda* **51**, 1736 (1929).
- 82a. STRANATHAN, J. D.: *Physic. Rev.* **31**, 653 (1928).
83. STUART, H. A.: *Z. Physik* **47**, 457 (1928).
84. — *Ebenda* **51**, 490 (1928).
85. — *Ebenda* **55**, 358 (1929).
86. TANGL, W.: *Ann. Physik* **10**, 748 (1903).
87. THOMSON, J. J.: *Philosophic. Mag.* **27**, 757 (1914).
88. — *Ebenda* **46**, 513 (1923).
89. VLECK, J. H. VAN: *Physic. Rev.* **29**, 727 (1927).
90. WALDEN, P.: *Z. physik. Chem.* **70**, 569 (1910); dort weitere Literaturangaben.
91. WALDEN, P. ULICH, H. und WERNER, O.: *Ebenda* **115**, 177 (1925).
92. WALDEN, P. und WERNER, O.: *Ebenda (B)* **2**, 10 (1929).
93. WATSON, H. E.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **117**, 43 (1927).

94. WEIGT, H.: *Physik. Z.* **22**, 643 (1921).
95. WEISSBERGER, A.: *Physik. Z.* **29**, 272 (1928).
96. WEISSBERGER, A. und WILLIAMS, J. W.: *Z. physik. Chem. (B)* **3**, 367 (1929).
97. WEISSBERGER, A. und SÄNGEWALD, R.: erscheint demnächst in der *Physik. Z.*
98. WEISSENBERG, K.: *Physik. Z.* **28**, 829 (1927); dort weitere Literaturangaben.
99. WILLIAMS, J. W.: *Physik. Z.* **29**, 174 (1928); enthält ein Referat folgender Arbeiten:
- 99a. WILLIAMS, J. W. und KRCHMA, J.: *J. amer. chem. Soc.* **49**, 1676 (1927).
- 99b. — — *Ebenda* **49**, 2408 (1927).
- 99c. WILLIAMS, J. W. und ALLGEIER, R. J.: *Ebenda* **49**, 2416 (1927).
- 99d. WILLIAMS, J. W. und OGG, E. F.: *Ebenda* **50**, 94 (1928).
- 99e. WILLIAMS, J. W. und SCHWINGEL, C.: *Ebenda* **50**, 362 (1928).
100. WILLIAMS, J. W.: *Physik. Z.* **29**, 204 (1928).
101. — *Ebenda* **29**, 271 (1928); *J. amer. chem. Soc.* **50**, 2350 (1928); *Physik. Z.* **29**, 683 (1928).
102. WILLIAMS, J. W. und WEISSBERGER, A.: *J. amer. chem. Soc.* **50**, 2332 (1928).
103. WILLIAMS, J. W.: *Z. physik. Chem.* **138**, 75 (1928).
104. — *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* **14**, 932 (1928).
105. — Zusammenfassender Bericht, im Erscheinen.
106. WILLIAMS, J. W. und FRUMKIN, A.: *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* **15**, 400 (1929).
107. WOLF, K.: *Ann. Physik* **83**, 884 (1927); *Z. physik. Chem.* **131**, 90 (1927).
108. WOLF, K. L.: *Z. physik. Chem. (B)* **3**, 128 (1929).
- 109a. WOLF, K. L. und LEDERLE, E.: *Physik. Z.* **29**, 948 (1928).
- 109b. WOLF, K. L.: *Z. physik. Chem. (B)* **2**, 39 (1929).
110. — *Leipziger Vorträge 1929.* Hirzel 1929, S. 110; 124.
111. WOLFKE, M.: *Physik. Z.* **29**, 713 (1928).
112. WREDE, E.: *Z. Physik* **44**, 261 (1927).
113. ZAHN, C. T.: *Physic. Rev.* **24**, 400 (1924); **27**, 455 (1926).
114. ZAHN, C. T. und MILES, J. B.: *Ebenda* **32**, 497 (1928).

Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie.

Zweiter Teil:

Die Weiterentwicklung seit 1926.

Von OTTO HALPERN, Leipzig und HANS THIRRING, Wien.

Mit 11 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
31. Einleitung	368
VII. Relativität und Elektronenspin	370
32. Rekapitulation, die Anwendung der Wellengleichung auf konservative Systeme	370
33. Die zeitabhängige Wellengleichung	372
34. Die relativistische Wellengleichung nach SCHROEDINGER	376
35. Übersicht über die Entwicklung der Theorie der mehrfachen Quantelung	379
36. Die Hypothese des Elektronenspins	385
37. Die neuere Vorstellung von der Wasserstoff-Feinstruktur	389
38. Der wellenmechanische Viererstrom	392
39. Die DIRACsche Theorie des Kreiselektrons bei Abwesenheit äußerer Felder	398
40. Die DIRACsche Theorie des Kreiselektrons bei Anwesenheit äußerer Felder	404
Leistungen der Theorie	409
VIII. Einkörperprobleme	409
41. Oszillator und Rotator; Methodisches	409
42. Störungstheorie konservativer Systeme	414
43. Das ungestörte Wasserstoffatom	420
44. Einfluß äußerer Felder auf das Wasserstoffatom	424
45. Probleme der Beugung der Materie	427
46. Überspringen eines Potentialberges	432
47. Störungstheorie nicht-stationärer Systeme	435
48. Dispersionstheorie.	438
49. Photo- und COMPTON-Effekt	441
IX. Mehrkörperprobleme	444
50. Teilchenentartung, ein spezielles Beispiel	444
51. Teilchenentartung, der allgemeine Beweis für n -Körper- Probleme	448
52. Das Helium-Atom	451
53. Theorie der Bandenspektren und Kernspin	455
54. Die Berechnung des Wasserstoffmoleküls	458
55. Ausblick auf Gruppentheorie und Chemie	459
56. Der AUGER-Effekt	460
57. Vorbemerkung über klassische Statistik	461

	Seite
58. Die neue Statistik	462
59. Die statistischen Rechenmethoden, die Statistik von BOSE und FERMI	464
60. Theorie des idealen Gases	467
61. Die Metallelektronen als entartetes FERMI-Gas	472
62. Lichtelektrische Grenze und RICHARDSON-Effekt	473
63. Der Paramagnetismus der Metalle	475
64. Die Rotationswärme des Wasserstoffmoleküls	476
65. Zur Theorie des Ferromagnetismus.	478
X. Interpretation der Theorie	480
66. Problemstellung.	480
67. Die ursprüngliche HEISENBERGSche Fassung; SCHRÖDINGERS Wellenmechanik im weiteren Sinne	482
68. Die statistische Interpretation der Quantenmechanik; Trans- formationstheorie	485
69. Nähere Diskussion der statistischen Interpretation; ein EIN- STEINSches Gedankenexperiment	487
70. Die HEISENBERGSche Ungenauigkeitsrelation: Rein mecha- nische Probleme	491
71. Die HEISENBERGSche Ungenauigkeitsrelation: Wechselwirkung von Strahlung und Materie	496
72. Die HEISENBERGSche Ungenauigkeitsrelation: Aufklärung scheinbarer Paradoxien in mechanischen Problemen	500
73. Abschließende Bemerkungen zur Wellenmechanik	503
Literaturverzeichnis	505

31. Einleitung. Der vorliegende Bericht bildet die Fortsetzung eines Referates, das der eine von uns im vorigen Bande der „Ergebnisse“ veröffentlicht hat¹. Zur Vereinfachung der Rückverweisungen auf den I. Teil wurden die Abschnittsziffern und die Gleichungen fortlaufend weiternummeriert, so daß beide Teile zusammen ein einheitliches Ganzes bilden.

Die Aufgabe, eine möglichst leichtfaßliche Darstellung der Quanten- und Wellenmechanik im Rahmen eines kurzen Referates zu geben, ist fast hoffnungslos schwierig und die Verfasser sind nicht sicher, ob sie diesem Ziel im vorliegenden Bericht auch nur einigermaßen nahe genug kommen konnten. Die Quantentheorie der Spektren war schon im ersten Jahrzehnt ihres Bestehens zu einer Wissenschaft von ganz ansehnlichem Umfang angewachsen; seit dem Erscheinen der epochemachenden Arbeiten von HEISENBERG und SCHRÖDINGER setzte nun gar eine besonders stürmische Entwicklung ein, so daß innerhalb von knappen 4 Jahren ein neuer Wissenszweig sozusagen aus der Erde gestampft wurde, zu dessen erschöpfender Behandlung eine zweisemestrige 5stündige Universitätsvorlesung nicht ausreichen würde. Die Quantentheorie ist heute schon ein größeres Wissensgebiet als es beispielsweise die MAXWELLSche Elektrodynamik zu jener Zeit war, als ABRAHAM sein bekanntes Lehrbuch der Elektrizität schrieb. Zudem zeichnet sich die neue Wissenschaft nicht

¹ Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. VII, S. 384, 1928.

allein durch großen Umfang, sondern auch durch Tiefe aus: Ihr Studium wird durch begriffliche Schwierigkeiten, weitgehende Abstraktionen und durch den großen mathematischen Apparat so erschwert, daß die Mehrzahl der Fachphysiker selbst heute noch weit davon entfernt ist, die neuere Entwicklung der Theorie mit wirklichem Verständnis verfolgen zu können. Es ist daher nicht zu verwundern, daß es dem Nichtphysiker erst recht große Schwierigkeiten bereiten muß, in die verwickelten Gedankengänge der neuen Theorie einzudringen. Trotzdem dürfte sich für die meisten, die die nötige mathematische Vorbildung besitzen, die Mühe lohnen. Der ästhetische Sinn des abstrakten Forschergeistes muß immer wieder an der von SOMMERFELD mit Recht hervorgehobenen bizarren Schönheit und harmonischen Gesetzmäßigkeit der Spektren und ihrer Feinstruktur Gefallen finden und der mehr auf das Praktische gerichtete Forscher hat Aufklärungen über die Konstitution der Materie und über das Wesen der chemischen Bindungen zu erhoffen. Dieser Umstand rechtfertigt die große Zahl der neu erscheinenden Darstellungen der Quanten- und Wellenmechanik, zu denen auch der vorliegende kurz orientierende Bericht gehört.

Der vorliegende II. Teil des Berichtes behandelt im Abschnitt VII die Weiterbildung der allgemeinen Grundlagen der Wellenmechanik: Die zeitabhängige und die relativistische SCHRÖDINGER-Gleichung, sowie die neuere Verallgemeinerung der Theorie durch DIRAC. Vor der Behandlung der DIRACschen Theorie wird ein etwas weiter ausholender Exkurs über jene Gedankengänge und Erfahrungstatsachen der älteren Quantentheorie eingeschaltet, die zur Aufstellung der Hypothese des Elektronenspins durch UHLENBECK und GOUDSMIT führten.

In den Abschnitten VIII und IX wird ein Überblick über die bisherigen Leistungen der Theorie gegeben: Theorie des ZEEMAN- und STARK-Effektes, Streuung der α -Strahlen, kalte Elektronenemission, AUGER-Effekt, Radioaktivität, Dispersion, Photoeffekt, Comptoneffekt, Mehrkörperproblem, die Aufklärung des Heliumproblems, Molekülbildung. Ferner wird auch der Zusammenhang mit der Statistik von Systemen vieler Freiheitsgrade (BOSE-FERMI) besprochen.

Der letzte Abschnitt X enthält schließlich eine Diskussion der bisherigen Interpretationsversuche der Theorie und eine Erörterung der zugehörigen begrifflichen Fragen: Wellenpakete, statistische Deutung der Wellenmechanik, die doppelte (korpuskulare und undulatorische) Natur von Materie und Strahlung, Ungenauigkeitsrelationen usw. usw. Die gegenwärtige Sachlage läßt sich dahin charakterisieren, daß ein mathematischer Formalismus gefunden wurde, der nicht nur gewisse Feinheiten der Spektren, sondern auch eine Anzahl anderer physikalischer Erscheinungen und obendrein das chemische Verhalten vieler Elemente in erstaunlich zutreffender Weise wiedergibt, daß jedoch dieser Erfolg nur durch Einführung recht ungewohnter Begriffe und Vorstellungen er-

zielt werden konnte, wobei unsere Auffassung über die Grundprinzipien des physikalischen Geschehens und der Kausalität weitgehend abgeändert wurde.

Einige Worte seien noch über die Abgrenzung des Stoffes gesagt. Wenn auch die Verfasser vor mathematischen Entwicklungen keineswegs zurückgeschreckt sind, sondern sogar die Methodik mancher Rechnungen ziemlich ausführlich behandelt haben, so mußten sie doch auf die Darstellung jener Teile der Theorie verzichten, die zu ihrer Entwicklung höhere Hilfsmittel benötigen. Hierher gehören, um nur die wichtigsten Punkte zu nennen, die gruppentheoretischen Untersuchungen, die „Quantelung der Amplituden“ und die Transformationstheorie in ihrer exakten Fassung. Mit der Weglassung dieser Gebiete soll jedoch keineswegs ein negatives Werturteil ausgesprochen werden — es sei denn eines über die Fähigkeit der Verfasser, diese Fragen heute schon in halbwegs verständlicher Form darstellen zu können.

VII. Relativität und Elektronenspin.

32. Rekapitulation, die Anwendung der Wellengleichung auf konservative Systeme. Zur Erleichterung des Verständnisses des Folgenden beginnen wir mit einer kurzen Rekapitulation. Die in Abschnitt VI dargestellte einfachste Fassung der Wellenmechanik bezieht sich auf konservative Systeme, d. h. insbesondere auf jene Atomprobleme, bei denen ein oder mehrere Elektronen sich unter vernachlässigbarer Wechselwirkung in statischen Kraftfeldern bewegen. Die auf dieser Stufe allgemeinste Form der Wellengleichung war gegeben durch Gleichung (91):

$$\left\{ H \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, q \right) - E \right\} \psi = 0. \quad (91)$$

Diese Gleichung ist so zu verstehen: Man hat in der HAMILTON-Funktion des Systems, $H(p, q)$, die Impulse p_k durch die Operatoren $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$ zu ersetzen:

$$p_k \longrightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}, \quad (90)$$

wodurch der Ausdruck in der geschlungenen Klammer von (91) zu einem Differentialoperator zweiter Ordnung wird, der auf die „Wellenfunktion“ ψ anzuwenden ist. Der Energieparameter E bedeutet dabei die konstante Gesamtenergie des konservativen Systems, die dem numerischen Wert der HAMILTON-Funktion des Systems gleich ist:

$$E = H(p, q). \quad (96)$$

Vor der Ausführung der Vertauschung (90) würde also der Klammerausdruck in (91) identisch verschwinden. Als Beispiel für die Verwendung der in (91) verwendeten Symbolik sei der Fall der Bewegung eines ein-

zelen Elektrons von der Masse μ in einem Potentialfeld $V(q)$ herangezogen. Es gilt:

$$H = \frac{1}{2\mu} \sum p_i^2 + V(q).$$

Die hierzu gehörige Wellengleichung lautet nach Multiplikation mit $\frac{8\pi^2\mu}{h^2}$

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - V)\psi = 0. \quad (71)$$

Im Gegensatz zu den Aufgaben der herkömmlichen Feldphysik bildet nun nicht die Integration der Gleichung (71), d. h. die Ermittlung der Lösungsfunktion $\psi(q)$ das Hauptproblem, sondern vielmehr die Ermittlung jener Eigenwerte des Parameters E , für die (71) nicht identisch verschwindende Lösungen besitzt, die den natürlichen Randbedingungen (Endlichkeit, Stetigkeit und Verschwinden im unendlich Fernen) genügen. Die diskreten Eigenwerte E des Problems stellen die Energiestufen des Systems, also in der Sprache der älteren Quantentheorie die Energien der stationären Bahnen dar. Die Frequenzen des von dem betreffenden System emittierten Spektrums ergeben sich aus der BOHRschen Frequenzbedingung:

$$h\nu = E_m - E_n.$$

Die Frequenzen des Spektrums erhält man also allein schon durch Bestimmung der Eigenwerte E_n des Problems; zur Berechnung der Linienintensitäten (und des durch die Intensitäten gegebenen Polarisationszustandes) benötigt man weiter noch die zu den Eigenwerten E_n gehörigen Lösungen ψ_n , die als die Eigenfunktionen der Gleichungen (71) bzw. (91) bezeichnet werden. Wie man aus den Eigenfunktionen zu den Matrizen $q(nm)$ bzw. $p(nm)$ gelangt, ist in den Ziffern 28 und 29 angegeben worden; die Berechnung der Linienintensitäten erfolgt sodann mittels der Gleichung (27), Ziffer 4.

Der im vorstehenden angegebene Formelapparat ermöglicht also die Berechnung der Frequenzen und Linienintensitäten der Spektren solcher Atomsysteme, bei denen sich das Elektron, bzw. die Elektronen in einem statischen Kraftfeld befinden. Diese Voraussetzung ist exakt nur für das Einelektronenproblem und für die zugehörigen Störungseffekte (z. B. STARK-Effekt) erfüllt. Zu den hier angeführten Einschränkungen des Verwendungsbereiches tritt bei dem verwendeten mathematischen Schema noch eine weitere Einschränkung formaler Natur. Die durch (90) angegebene Vertauschung der Impulse durch die Differentialoperatoren ist nur für die p_k selbst und für ihre positiv ganzzahligen Potenzen sinnvoll definiert. Ist also beispielsweise n eine ganze Zahl, so lautet die entsprechende Vertauschungsregel:

$$p_k^n = \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^n \frac{\partial^n}{\partial q_k^n}. \quad (90a)$$

Die Aufstellung einer Wellengleichung durch Nachbildung einer HAMILTON-Funktion läßt sich also nur dann durchführen, wenn sich H durch ganzzahlige Potenzen und Potenzprodukte der p_k ausdrücken läßt. Dieser Umstand hat bei der Aufstellung der relativistischen Wellengleichung (Ziff. 34) eine Rolle gespielt.

33. Die zeitabhängige Wellengleichung. Bei jenen Atomproblemen, wo es sich um die Bewegung von Elektronen in zeitlich variablen Feldern handelt, z. B. beim Dispersionsproblem, kommt man mit den Gleichungen vom Typus (71) bzw. (91) nicht mehr aus. In diesen Gleichungen war gemäß Ziffer 24 die Zeitabhängigkeit der ψ -Funktion durch den in der Schwingungslehre üblichen Ansatz eliminiert worden:

$$\psi = f(x, y, z) e^{2\pi i \nu t}. \quad (68)$$

Die genannten Gleichungen enthalten daher nur mehr die Ortskoordinaten als unabhängige Variablen; sie wären exakt nicht mehr als eigentliche „Wellengleichungen“, sondern als „Schwingungs“- oder „Amplitudengleichungen“ zu bezeichnen.

Wie nun SCHRÖDINGER in seiner vierten Mitteilung bemerkte, bestand „das dringende Bedürfnis, die Theorie auf nichtkonservative Systeme auszudehnen, weil sich nur auf diese Weise das Verhalten des Systems unter der Einwirkung vorgegebener äußerer Kräfte, z. B. einer Lichtwelle oder eines vorüberfliegenden fremden Atoms studieren läßt“¹. Wenn nun die potentielle Energie V die Zeit explizit enthält, ist es im allgemeinen unmöglich, die Wellengleichung durch einen Ansatz von der Form (68) zu befriedigen, analog wie man ja beispielsweise auch die Gleichung für die erzwungenen Schwingungen eines Oszillators

$$m\ddot{x} + kx = f(t)$$

nicht durch einen mit der Eigenfrequenz des frei schwingenden Systems periodisch veränderlichen Ansatz erfüllen kann. Man findet also in solchen Fällen mit der Amplitudengleichung nicht mehr das Auslangen, sondern muß auf die eigentliche Wellengleichung zurückgreifen.

Dieses Zurückgreifen auf die eigentliche Wellengleichung kann nun nicht etwa in der Weise vor sich gehen, daß man den in Ziffer 24 beschrittenen Weg, der von der klassischen Wellengleichung

$$\Delta\psi - \frac{1}{u^2}\ddot{\psi} = 0 \quad (67)$$

zur SCHRÖDINGERSchen Gleichung (71) führt, nach rückwärts verfolgt. Denn dieser Weg führte ja über die Relation $\ddot{\psi} = -4\pi^2\nu^2\psi$, die dem Ansatz (68) entspricht, der wie oben erwähnt, für den allgemeinen Fall nichtkonservativer Systeme nicht zu verwenden ist.

Zur Aufstellung der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung wollen wir also gar nicht mehr an die Wellengleichung der Feldphysik (67) an-

¹ Im Rahmen der Matrizentheorie war die Erweiterung der Theorie auf nichtkonservative Systeme schon früher von HEISENBERG durchgeführt worden.

knüpfen. Wir gewinnen die gesuchte Gleichung vielmehr durch sinnge-
mäßige Übertragung jenes Formalismus, mit dem aus dem Energieansatz
bzw. aus der HAMILTON-Funktion die HAMILTON-JACOBSISCHE partielle
Differentialgleichung (H. P.) gebildet wird. Allerdings handelt es sich
bei den im folgenden angedeuteten Überlegungen um einen rein formalen
Weg zur Aufstellung einer zeitabhängigen Wellengleichung, der durchaus
nicht den Charakter einer zwingenden Ableitung besitzt. Wir deuten die
Herleitung der Gleichung in zwei Schritten, nämlich a) für konservative
Systeme, b) für nichtkonservative Systeme an.

a) *Konservative Systeme.* Die Energiegleichung sei gegeben durch:

$$H(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f) - E = 0. \quad (97)$$

Die Integration des zugehörigen Systems von $2f$ Bewegungsgleichungen
(12) kann nun bekanntlich zurückgeführt werden auf die Integration
einer einzigen partiellen Differentialgleichung erster Ordnung (H. P.),
die man erhält, indem man in (97) die Vertauschung vornimmt:

$$p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}, \quad (98)$$

wobei S die aus der resultierenden partiellen Differentialgleichung erster
Ordnung zu bestimmende unbekannte Funktion (Wirkungsfunktion) ist.
Die Ausführung der Vertauschung (98) führt also die Gleichung (97)
über in die H.P.

$$H\left(q_1 \dots q_f, \frac{\partial S}{\partial q_1} \dots \frac{\partial S}{\partial q_f}\right) - E = 0. \quad (99)$$

Die Anwendung dieser Gleichung auf die klassische, d. h. punktmecha-
nische Behandlung eines Bewegungsproblems beruht auf folgendem
Umstand: Hat man ein vollständiges, d. h. außer von den f unabhängigen
Variablen q_k und dem Energieparameter E noch von f willkürlichen
Integrationskonstanten α_k abhängiges Integral der Gleichung (99)
gefunden,

$$S(q_1 \dots q_f, E, \alpha_1 \dots \alpha_f), \quad (100)$$

so sind die Integrale der Bewegungsgleichungen in impliziter Form ge-
geben durch das Gleichungssystem

$$\frac{\partial S}{\partial q_k} = p_k, \quad \frac{\partial S}{\partial \alpha_k} = \beta_k, \quad \frac{\partial S}{\partial E} = t - t_0, \quad (101)$$

wobei die β_k weitere f willkürliche Konstante sind. Die Gleichungen (101)
liefern nach Elimination von E ein System von $2f$ Gleichungen, welche die
Unbekannten q_k und p_k als Funktionen der Zeit und der Integrations-
konstanten geben. Diese den Theoretikern schon seit nahezu einem Jahr-
hundert bekannten Zusammenhänge waren für die Gedankengänge
SCHRÖDINGERS, die zur Aufstellung der Wellenmechanik geführt hatten,
von Bedeutung; sie spielen aber für die folgenden Betrachtungen der
vorliegenden Darstellung keine Rolle mehr.

Aus den Ausführungen dieser und der vorangehenden Ziffer ergibt sich, daß man von der Energiegleichung $H(q, p) = E$ sowohl zur H.P. als auch zur SCHRÖDINGER-Gleichung gelangt, indem man die Impulse durch die partiellen Ableitungen nach den zugehörigen kanonisch konjugierten Koordinaten ersetzt. Wodurch unterscheiden sich nun die beiden Übergänge voneinander? Beim Übergang zur H.P. wird der Differentialoperator $\frac{\partial}{\partial q_k}$ zuerst an der Funktion S ausgeübt, sodann wird das Resultat dieser Operation, nämlich die partielle Ableitung $\frac{\partial S}{\partial q_k}$ als Argument in die Funktion H eingeführt, worauf die durch die funktionelle Struktur von H vorgeschriebenen Operationen, z. B. Potenzierungen an $\frac{\partial S}{\partial q_k}$ vorgenommen werden. Beispiel: Massenpunkt in einem Potentialfeld $V(q)$:

Energiesatz:

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + V(q) = E. \quad (102)$$

H.P.:

$$\frac{1}{2\mu} \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial q_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial q_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial q_3} \right)^2 \right\} + V(q) - E = 0. \quad (103)$$

Im Gegensatz hierzu hat sich der Übergang vom Energiesatz zur SCHRÖDINGER-Gleichung in der folgenden Weise zu vollziehen: Anstelle der p_k werden die Operatoren $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$ in H eingeführt und die durch die Funktion H angegebenen Operationen wie Potenzierungen usw. symbolisch an diesen Operatoren vorgenommen, bevor noch die Differentiationen an der ψ -Funktion ausgeführt werden. Hierdurch entsteht ein zusammengesetzter Differentialoperator $[H-E]$, der erst nach seiner Fertigstellung an der Wellenfunktion ψ anzugreifen hat. So heißt beispielsweise die zum Energiesatz (97) gehörige SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_3^2} \right) + V(q) - E \right\} \psi = 0. \quad (104)$$

b) *Nichtkonservative Systeme.* Im allgemeinen hat man es in der Punktmechanik mit einer zeitabhängigen Wirkungsfunktion zu tun, die mit dem unter a) betrachteten, zeitunabhängigen Anteil S der Wirkungsfunktion in dem nur für konservative Systeme gültigen Zusammenhang steht:

$$W = E - St. \quad (105)$$

Die HAMILTON-Funktion ist für die nichtkonservativen Systeme definiert durch:

$$H = \sum p_k \dot{q}_k - T + V, \quad (106)$$

wobei T die kinetische Energie des Systems darstellt. H muß im allgemeinen Fall nichtkonservativer Systeme nicht mit der Gesamt-

energie E identisch sein. Ersetzt man in (106) die \dot{q}_k durch die p_k , so wird H wieder eine Funktion der q und p und der Zeit t :

$$H(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f, t). \quad (107)$$

Die zugehörige H.P. lautet dann:

$$H\left(q_1 \dots q_f, \frac{\partial W}{\partial q_1} \dots \frac{\partial W}{\partial q_f}, t\right) + \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \quad (108)$$

Zur zeitabhängigen H.P. gelangt man also formal, indem man in der Relation $H(q, p, t) - E = 0$ (die nebenbei bemerkt für nichtkonservative Systemen nicht mehr mit konstantem E erfüllt ist!) die negativ genommene Energie ($-E$) durch den Differentialquotienten $\frac{\partial W}{\partial t}$ ersetzt. Der entsprechende Übergang zur zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung wird dann naturgemäß so zu erfolgen haben, daß man die Differenz $H - E$ zu einem Operator macht, indem man erstens gemäß (90) die Impulse durch die zugehörigen Ableitungen nach den Koordinaten ersetzt und zweitens die Vertauschung hinzufügt

$$(-E) \rightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}. \quad (109)$$

Die gesuchte zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung heißt daher:

$$\left\{ H\left(q, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, t\right) + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi = 0. \quad (110)$$

Die zu ψ gehörige konjugiert-komplexe Funktion $\bar{\psi}$ muß dann natürlich jener Gleichung genügen, die man aus (110) erhält, indem man i durch $-i$ ersetzt:

$$\left\{ H\left(q, -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, t\right) - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \bar{\psi} = 0. \quad (110^*)$$

Für den Fall, daß H die Form hat:

$$H = \frac{1}{2\mu} \sum p_k^2 + V(q, t)$$

geht (110) über in

$$\Delta \psi - \frac{8\pi^2\mu}{\hbar^2} V\psi \pm \frac{4\pi i\mu}{\hbar} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (111)$$

wobei das obere Vorzeichen für ψ und das untere für $\bar{\psi}$ gilt. Das Auffallende an dieser Gleichung ist, daß sie von zweiter Ordnung in den räumlichen Koordinaten und von erster Ordnung in t ist. Sie ist also nicht vom Typus der Wellengleichung (67) der Feldphysik, sondern vom Typus der Wärmeleitungsgleichung. Daß die Lösungen von (111) periodische Funktionen der Zeit sind und nicht exponentiell von ihr abhängen wie die Lösungen der Wärmeleitungsgleichung, liegt daran, daß der Koeffizient von $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ in (111) imaginär ist.

Die Anwendung der zeitabhängigen Wellengleichung (111) auf den Comptoneffekt und auf das Dispersionsproblem werden wir in den Ziffern 47—49 kennen lernen.

34. Die relativistische Wellengleichung nach SCHROEDINGER. Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf die Übertragung der „klassischen“, d. h. nichtrelativistischen Bewegungsgleichungen auf die Wellenmechanik. Es bestand nun das Bedürfnis nach einer Ausdehnung dieser Betrachtungen auf die Relativitätsmechanik. Die Gründe dazu liegen auf der Hand: Nach dem Relativitätsprinzip müssen alle Naturgesetze gegenüber der LORENTZ-Transformation invariant sein. Diese Forderung hatte sich wiederholt schon als heuristisch wertvoll erwiesen; es sei nur auf den Satz von der Trägheit der Energie verwiesen, der in voller Allgemeinheit erst aus dem Relativitätsprinzip gefolgert worden ist. Insbesondere auf dem Gebiete der Quantentheorie der Spektren hatte die Einführung der Relativitätsmechanik die ersten Aufklärungen über die Feinstruktur der wasserstoffähnlichen Spektren geliefert. Die Wellenmechanik wäre also unvollständig, wenn sie nicht in die von der Relativitätstheorie postulierte LORENTZ-invariante Form gebracht werden könnte.

Der Wellenmechanik haftet ferner in jener Gestalt, in der sie in der vorliegenden Darstellung bisher gebracht wurde, Gl. (71), (91) und (111), der Mangel an, daß sie sich nur auf solche atommechanische Systeme bezieht, bei denen sich die Kräfte aus einem Skalarpotential $V(q)$ herleiten lassen. Nun ist aber einer der wichtigsten Prüfsteine jeder Spektraltheorie das Problem des ZEEEMAN-Effektes: die Aufspaltung der Energieniveaus in einem äußeren Magnetfeld. Die bei Anwesenheit magnetischer Felder auf das Elektron wirkenden Kräfte lassen sich jedoch bekanntlich nicht mehr aus einem Skalarpotential V herleiten; sie hängen ja außer von den Koordinaten noch von der Geschwindigkeit des Teilchens ab. Die ponderomotorischen Kräfte, die ein durch die Feldvektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} gegebenes elektromagnetisches Feld auf eine mit der Geschwindigkeit u bewegte Punktladung e ausübt, ist bekanntlich gegeben durch:

$$\mathfrak{f} = e(\mathfrak{E} + [u\mathfrak{H}]). \quad (112)$$

Dabei lassen sich für den allgemeinen Fall eines zeitlich veränderlichen elektromagnetischen Feldes die elektrische Feldstärke \mathfrak{E} und die magnetische Feldstärke \mathfrak{H} in der folgenden Weise aus einem Skalarpotential V und einem Vektorpotential \mathfrak{A} herleiten:

$$\mathfrak{E} = -\text{grad } V - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{A}} \quad \mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}, \quad (113)$$

wobei V und \mathfrak{A} selbst Lösungen der verallgemeinerten POISSONSchen Gleichungen sind:

$$\Delta \mathfrak{A} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathfrak{A}} = -4\pi \frac{e\mathfrak{v}}{c} \quad \Delta V - \frac{1}{c^2} \ddot{V} = -4\pi \rho \quad (114)$$

ρ und \mathfrak{v} bedeuten hier Dichte bzw. Geschwindigkeit der felderzeugenden Ladungen, während u die Geschwindigkeit der vom Feld beeinflussten Punktladung e ist.

Es handelt sich also darum, die Wellengleichung in eine relativistisch invariante Form zu bringen und sie gleichzeitig so zu verallgemeinern, daß sie auch solche Probleme zu behandeln gestattet, bei denen die auf die Elektronen wirkenden Kräfte durch die Gleichungen (II2) bis (II4) gegeben sind.

SCHRÖDINGER (41), sowie GORDON (80) und KLEIN (93) ist es gelungen, den beiden hier gestellten Forderungen dadurch gerecht zu werden, daß sie den in der vorigen Ziffer erläuterten Formalismus der Nachbildung der Wellengleichung aus der H.P. auf jene Gestalt der H.P. übertrugen, die in relativistisch invarianter Form die Bewegung eines Elektrons unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes beschreibt.

Die betreffende Gleichung lautet:

$$\left(\frac{1}{c} \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{e}{c} V\right)^2 - \left(\frac{\partial W}{\partial x} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_x\right)^2 - \left(\frac{\partial W}{\partial y} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_y\right)^2 - \left(\frac{\partial W}{\partial z} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_z\right)^2 - \mu^2 c^2 = 0. \quad (\text{II5})$$

Das Rezept für die Umformung der H.P. in eine Wellengleichung besteht nun in der Vertauschungsvorschrift:

$$\frac{\partial W}{\partial t} \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}; \quad \frac{\partial W}{\partial x} \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{usw.} \quad (\text{II6})$$

Im Sinne der Ausführungen der letzten Ziffer hat dabei die Ausführung der durch die Operatoren (II6) angegebenen Differentiationen erst *nach* dem Quadrieren zu erfolgen, wobei im vorliegenden Falle die Operatoren nur an der Wellenfunktion ψ anzugreifen haben¹. Der von der ersten Klammer in (II5) herrührende Term der entstehenden Wellengleichung heißt also beispielsweise:

$$-\left(\frac{h}{2\pi c}\right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \frac{2e}{c^2} V \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \left(\frac{e}{c}\right)^2 V^2 \psi.$$

Die vollständige relativistisch-magnetische Wellengleichung lautet nach Ausführung der Vertauschung (II6) und nach Multiplikation mit $-4 \frac{\pi^2}{h^2}$

$$\Delta \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \frac{4\pi i e}{h c} \left(\frac{V}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathfrak{A} \text{ grad } \psi \right) + \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \left(V^2 - \mathfrak{A}^2 - \frac{\mu^2 c^4}{e^2} \right) \psi = 0. \quad (\text{II7})$$

Die Gleichung (II7) läßt sich mit Hilfe der in der relativistischen Elektrodynamik üblichen Bezeichnungsweise in eine Form schreiben, die ihre Sym-

¹ Nach SOMMERFELD (Wellenmechanischer Ergänzungsband, Vieweg 1928, § 9 — im folgenden zitiert als „SOMMERFELD, W. E.“) haben die Operatoren (II6) auch an den Potentialfunktionen V und \mathfrak{A} anzugreifen. Bei der Summation über die vier Koordinaten verschwinden aber mit Rücksicht auf die Bedingung $\text{div } \mathfrak{A} + \frac{1}{c} \dot{V} = 0$ jene Glieder, welche die Ableitungen der Potentiale enthalten. Man kann daher im vorliegenden Falle einfacher von vornherein das Übereinkommen treffen, die Operatoren nur an der Wellenfunktion u selbst anzugreifen zu lassen.

metrie hinsichtlich der Raum-Zeitkoordinaten besser zur Geltung bringt.

Man setzt $x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z, \quad x_4 = ict,$ (118)

$$\mathbf{P}_1 = \mathfrak{A}_x, \quad \mathbf{P}_2 = \mathfrak{A}_y, \quad \mathbf{P}_3 = \mathfrak{A}_z, \quad \mathbf{P}_4 = iV \quad (119)$$

$$p_k = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad (120)$$

wobei jetzt p_k gar nicht mehr eine Impulskomponente bedeutet, sondern direkt selbst schon jener Operator ist, durch den die Impulse beim Übergang zur Wellengleichung zu ersetzen sind. Die Ruhmasse des Elektrons sei schließlich mit μ_0 bezeichnet. Dann heißt die Wellengleichung in symmetrischer Gestalt

$$\left\{ \sum_1^4 \left(p_k + \frac{e}{c} \mathbf{P}_k \right)^2 + \mu_0^2 c^2 \right\} \psi = 0. \quad (121)$$

(Der Klammerausdruck ist wieder so zu verstehen, daß zuerst die innerhalb der Klammern stehenden Operationen auszuführen sind, worauf dann erst die Operatoren p_k bzw. ihre Potenzen die Wellenfunktion ψ ergreifen.)

In (121) ist der Wellengleichung des Einkörperproblems die allgemeinste und vollendetste Form gegeben worden, die der im vorliegenden Bericht bisher dargestellten Entwicklungsstufe der Theorie entspricht. Es liegt nahe zu fragen, ob sie auch als die endgültige Form zu betrachten ist. Die Antwort auf diese Frage mußte sich nach dem Erfolge richten: man hat zu untersuchen, wie sich die Gleichung an jenen Problemen bewährt, die sie über das Anwendungsgebiet der ursprünglichen Wellengleichung hinaus zu behandeln gestattet. Diese Probleme sind der ZEEEMAN-Effekt und die Feinstruktur der Wasserstofflinien.

Zur Berechnung des ZEEEMAN-Effektes vereinfacht man die Gleichung (121), indem man die relativistischen Glieder (höhere Potenzen von $1/c$) streicht und sich außerdem auf die ersten Potenzen der Komponenten der magnetischen Feldstärke beschränkt. Man erhält dann die Näherungsgleichung¹

$$\Delta u + \frac{4\pi i}{h} \left\{ \frac{e}{c} (\mathfrak{A} \text{ grad } u) - \mu_0 \frac{\partial u}{\partial t} \right\} - \frac{8\pi^2 \mu_0}{h^2} eV u = 0, \quad (122)$$

aus der sich tatsächlich der normale ZEEEMAN-Effekt mit den gleichen Aufspaltungen wie nach der ursprünglichen BOHRschen Theorie ergibt. Der Fortschritt gegenüber früher besteht darin, daß man durch Bildung der HEISENBERG'schen Matrizen gemäß Ziffer 28 zu eindeutigen Auswahl- und Polarisationsregeln für die ZEEEMAN-Komponenten gelangt (SOMMERFELD, W.E. § 10).

¹ Die in (122) auftretende Variable u ist mit der in (121) auftretenden Wellenfunktion ψ nicht direkt identisch, sondern geht aus ihr durch Abspaltung eines Zeitfaktors hervor, indem für die Wellenfunktion der Ansatz gemacht wird: $\psi = u e^{\mp \frac{2\pi i}{h} \mu_0 c^2 t}$. Im Gegensatz zu SOMMERFELD bezeichnen wir die zeitabhängige Wellenfunktion mit ψ und die zeitunabhängige mit u .

Zur Behandlung der relativistischen Feinstruktur spezialisiert man die allgemeine Gleichung (121), indem man $\mathfrak{U} = 0$ setzt und mit Rücksicht auf den statischen Charakter des Problems wieder die im folgenden mit u bezeichnete zeitunabhängige Wellenfunktion durch den Ansatz einführt

$$\psi = u(x, y, z) e^{\frac{2\pi i}{h} Et}. \quad (123)$$

Man erhält dann die relativistische Gleichung für statische Felder

$$\mathcal{A}u + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} \{ (E + \mu_0 c^2 - eV)^2 - \mu_0^2 c^4 \} u = 0, \quad (124)$$

aus der sich nach Streichung der Glieder, die c^2 im Nenner enthalten, die ursprüngliche SCHRÖDINGER-Gleichung (71) ergibt. Die Ausrechnung der Eigenwerte dieser Gleichung führt auf die gewöhnlichen Wasserstoffterme von der Form R/n^2 , wobei jeder einzelne Termwert ebenso wie nach der älteren Theorie n -fach aufgespalten ist, nur mit dem Unterschied, daß die Aufspaltung viel größer ausfällt als früher. Während also die ursprüngliche SOMMERFELDSche Theorie die Feinstruktur des Wasserstoffspektrums richtig wiederzugeben vermochte, würde sich nach SCHRÖDINGER (und ebenso auch nach der mit der Wellenmechanik praktisch äquivalenten HEISENBERGSchen Theorie) eine Feinstruktur des Wasserstoffspektrums ergeben, die wesentlich gröber ist als die wirklich beobachteten Werte. Die Aufdeckung dieses Umstandes vermochte aber das Vertrauen in die neue Theorie nicht mehr zu erschüttern, da man zu jener Zeit schon mit ziemlicher Sicherheit vermuten konnte, daß die Wasserstofffeinstruktur noch durch einen zweiten Faktor beeinflusst wird, der erst mit den relativistischen Niveaudifferenzen zusammen das endgültige Aufspaltungsbild bedingt. Dieser zweite Faktor ist der von UHLENBECK und GOUDSMIT eingeführte Elektronenspin, über den in den nächsten Ziffern berichtet werden soll.

35. Übersicht über die Entwicklung der Theorie der mehrfachen Quantelung¹. Zur Darstellung der Überlegungen, die zur Aufstellung der Hypothese des rotierenden Elektrons führten, müssen wir ein wenig weiter ausholen und auf die Geschichte der Entwicklung der BOHRschen Theorie zurückgreifen. Wir werden dabei in den folgenden Ziffern 35—37 durchweg mit den Elektronenbahnvorstellungen der älteren Quantentheorie operieren und erst nachträglich den Weg zu den quanten- und wellenmechanischen Vorstellungen anbahnen.

Der erste große Fortschritt, den die Quantentheorie der Spektren nach den grundlegenden Arbeiten BOHRs gemacht hatte, bestand darin, daß SOMMERFELD im Jahre 1915 auf Grund der Relativitätstheorie

¹ Das Wort „mehrfache Quantelung“ ist hier im Sinne der älteren Sprachweise gemeint; es bezieht sich auf die Einführung mehrerer Quantenzahlen (SOMMERFELD, PLANCK, SCHWARZSCHILD) und hat mit der neuerdings im Rahmen der Quantenelektrodynamik ebenfalls als „mehrfache Quantelung“ bezeichneten Quantisierung der Amplituden nichts zu tun.

eine Aufklärung der Feinstruktur des Wasserstoffspektrums geben konnte. Es ergab sich bei dieser Gelegenheit die wichtige Erkenntnis, daß die Energieniveaus der stationären Zustände der Einelektronensysteme nicht eine eindimensionale, sondern eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit bilden, also nach zwei Laufzahlen anzuordnen sind, da in entsprechender Weise auch die stationären Zustände selbst durch zwei Quantenzahlen gekennzeichnet sind. Die stationären Bahnen des Wasserstoffelektrons sind KEPLER-Ellipsen, deren große Achse proportional dem Quadrat der „Hauptquantenzahl“ n ist und deren Parameter (halbe Brennpunktssehne normal zur großen Achse) proportional dem Quadrat der „Nebenquantenzahl“ oder „Azimutalquantenzahl“ k ist. Gemäß der allgemeinen Form (29) der Quantenbedingungen sind die mit \hbar multiplizierten Quantenzahlen gleich den „Wirkungsvariablen“ I_k des Problems. Es gilt¹

$$I_1 = n\hbar \quad I_2 = k\hbar,$$

wobei I_1 nach dem oben Gesagten proportional der Wurzel aus der großen Bahnachse ist und $\frac{I_2}{2\pi}$ den „Bahndrehimpuls“, d. h. den Drehimpuls des umlaufenden Elektrons in bezug auf den Kern darstellt. Wählt man etwa als Einheit des Drehimpulses die Größe $\frac{\hbar}{2\pi}$, so wird der Bahndrehimpuls einfach gleich k .

Nach der klassischen Mechanik liegt die große Achse der Bahnellipse im Raume fest; die Bewegung des Elektrons läßt sich gemäß (20) in eine FOURIER-Reihe nach einer einzigen Grundfrequenz, der Umlauffrequenz des Elektrons, entwickeln. Nach der Fundamentalformel

$$\nu_k = \frac{\partial H(I_1 \dots I_f)}{\partial I_k} \quad (17a)$$

ist daher wegen $\nu_2 = 0$ die Energie H auch nur von der einen Wirkungsvariablen I_1 , also nur von der Quantenzahl n abhängig; Bahnen gleicher Hauptachse und verschiedener Exzentrizität besitzen die gleiche Energie. Man bezeichnet derartige bedingt periodische Systeme, bei denen der Periodizitätsgrad, d. h. die Zahl der voneinander unabhängigen Grundfrequenzen, geringer ist als die Zahl der Freiheitsgrade, als *entartet*. Dem klassischen Entartungsmerkmal des Zusammenfallens (bzw. des linear-ganzzahligen Zusammenhanges) gewisser Grundfrequenzen entspricht in der Quantentheorie gemäß (17a) bzw. gemäß der damit in Zusammenhang stehenden BOHRschen Frequenzbedingung das Zusammenfallen von Energieniveaus, die zu verschiedenen Quantenzuständen gehören. Ein System wäre also, quantentheoretisch gesprochen, entartet, wenn

¹ In Ziffer 8 waren die verschiedenen Quantenzahlen mit n_k bezeichnet (29), wobei als Index der Buchstabe k verwendet wurde, der nicht mit der BOHRschen Nebenquantenzahl k zu verwechseln ist. Der Zusammenhang zwischen der in Ziffer 8 und hier verwendeten Bezeichnungsweise ist: $n_1 = n$, $n_2 = k$.

gewisse stationäre Zustände mit verschiedenen Quantenzahlen gleiche Energie besitzen oder, in die neuere Sprache der Wellenmechanik übersetzt: wenn zu einem und demselben Eigenwerte verschiedene Eigenfunktionen gehören. Bekanntlich kann nun die Entartung durch das Angreifen von kleinen störenden Kräften aufgehoben werden: Es treten in der Bewegung neue unabhängige Grundfrequenzen auf und die im entarteten System zusammenfallenden Energieniveaus spalten sich. Eine solche entartungsaufhebende störende Wirkung ist nun die relativistische Massenveränderlichkeit des Elektrons, die wie eine vom COULOMBSchen Gesetz abweichende Zentralkraft wirkt: Unter ihrem Einfluß beschreibt das Elektron eine KEPLER-Bahn mit langsamer Periheldrehung, wobei die Perihellänge, d. h. der Winkel zwischen der großen Bahnachse und einer raumfesten Richtung, gerade die zu I_2 kanonisch konjugierte Winkelvariable $w_2 = \nu_2 t$ ist. Gemäß (17a) wird dann die Bahnenergie außer von der großen Achse noch vom Bahndrehimpuls und damit wegen (29) auch von der Azimutalquantenzahl k abhängig. Die Umlauffrequenz ν_2 der von der Massenveränderlichkeit herrührenden Periheldrehung ist um Größenordnungen kleiner als die Umlauffrequenz ν_1 des Elektrons selbst. Infolgedessen ist gemäß (17a) die Abhängigkeit der Energie von I_2 bzw. von der Nebenquantenzahl k eine sehr schwache, d. h. die zu verschiedenen Werten von k gehörigen Energieniveaus unterscheiden sich nur sehr wenig voneinander; es resultiert dementsprechend die nur schwer auflösbare Feinstruktur der einzelnen Wasserstofflinien.

Die Fruchtbarkeit des Gedankens der mehrfachen Quantelung, die durch SOMMERFELDS Feinstrukturtheorie und nahezu gleichzeitig auch durch die Behandlung des STARK- und ZEEMAN-Effektes in die Spektraltheorie eingeführt wurde, offenbarte sich insbesondere, als es BOHR gelang, die entsprechenden Betrachtungen auf die Theorie der Alkalispektren auszudehnen. Die Spektren der Alkalien stehen unter den optischen Spektren der Mehrelektronensysteme dem Wasserstoffspektrum am nächsten, weil sie durch Quantenübergänge eines Elektrons, des sogenannten „Leuchtelektrons“, erzeugt werden, das im Mittel einen größeren Abstand vom Kern besitzt als die übrigen Elektronen des Atoms, so daß seine Bewegung angenähert durch die einer Punktladung in einem Zentralfeld beschrieben werden kann. Der Atomrumpf, d. h. das aus dem Kern und den übrigen Elektronen des Atoms bestehende System, erzeugt ein angenähert zentralsymmetrisches Feld, wobei die Abhängigkeit der Kraft von der Entfernung nicht mehr exakt dem COULOMBSchen Gesetz folgt, da der Atomrumpf nur auf große Distanzen wie eine Punktladung wirkt. Die Abweichungen vom COULOMBSchen Gesetz wirken nun als Störungskräfte, die analog wie die Relativitätskorrekturen die Entartung des Systems aufheben und eine Spaltung der zu gleichem n und verschiedenem k gehörigen Energieniveaus erzeugen.

Der Unterschied gegenüber dem Wasserstoff liegt darin, daß die Störungskräfte der Rumpfelektronen viel ausgiebiger wirken als die relativistische Massenveränderlichkeit, so daß also die Aufspaltung der Energieniveaus eine wesentlich größere ist als im Falle des Wasserstoffs. Man hat es nicht mehr mit einer Feinstruktur zu tun, sondern mit einem Zerfallen des Spektrums in verschiedene Reihen von Spektralserien.

In der Tat hatte sich ja schon früher aus den empirischen Untersuchungen der Spektroskopiker ergeben, daß die Spektraltermine der Alkalien nach zwei Laufzahlen zu ordnen seien, die nun nachträglich bis auf eine additive Konstante mit den Quantenzahlen zu identifizieren

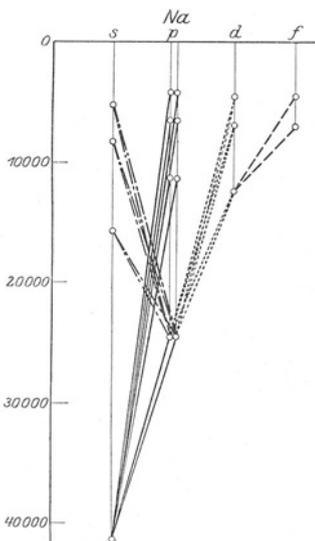


Abb. 1. Termschema des Natriums. (Aus F. HUND, *Linienpektren*, Berlin, Springer 1927).

sind. Die Abb. 1 gibt das bekannte Termschema des Natriums wieder: Die Höhe der einzelnen Punkte über einem (nicht eingezeichneten) Nullniveau stellt den Energiewert der Terme dar. Die vertikal übereinander angeordneten Terme gehören zu gleichen k -Werten. Es hat sich aus später zu erläuternden Gründen als zweckmäßig erwiesen, als Nebenquantenzahl an Stelle von k die Größe $l = k - 1$ einzuführen¹. Die von den Spektroskopikern mit $s, p, d, f \dots$ bezeichneten Termreihen sind in der folgenden bekannten Weise den Werten der Nebenquantenzahl l zuzuordnen:

$$\begin{array}{cccc}
 s & p & d & f \dots \\
 l = 0 & 1 & 2 & 3 \dots
 \end{array}$$

Würde man die Terme des Wasserstoffspektrums in ein der Abb. 1 entsprechendes Schema bringen, so erhielte man eine Figur, die sich von Abb. 1 dadurch unterscheidet,

daß die zu gleichen n -Werten gehörigen Niveaus, die bei den Alkalien verschieden hoch liegen, nahezu auf gleiche Höhe kommen. Es fallen dementsprechend beim Wasserstoff mehrere Spektralserien zu einer einzigen mit Feinstruktur versehenen Serie zusammen. Die BALMER-Serie würde sich beispielsweise gemäß der Terminologie der Alkalispektren u. a. aus folgenden Serien zusammensetzen: $2p - ms$ (scharfe N.S.); $2p - md$ (diffuse N.S.) und $2s - mp$ (Hauptserie).

¹ Im Zusammenhang damit ist auch nicht mehr k , sondern l als der Bahndrehimpuls zu betrachten. Diese Annahme stößt im Rahmen der ursprünglichen BOHR'schen Theorie auf die Schwierigkeit, daß die zu den s -Termen gehörigen Bahnen mit $l = 0$ einen verschwindenden Drehimpuls haben müßten, also „Pendelbahnen“ wären, die zu einem Zusammenstoß zwischen Kern und Elektron führen würden. In der neueren Theorie verschwindet diese Schwierigkeit (vgl. Ziffer 38).

Die Weiterentwicklung der Spektraltheorie mußte nun der Erfahrungstatsache Rechnung tragen, daß die einzelnen bereits nach zwei Quantenzahlen geordneten Energieniveaus der Alkalispektren (und auch anderer optischer Spektren) selbst noch eine Feinstruktur aufweisen. Im Falle der Alkalien sind alle Terme mit Ausnahme des s -Terms doppelt; bei den in der nächsten Reihe des periodischen Systems stehenden Erdalkalien treten Triplets auf, in der nächsten Reihe wieder Dubletts und Quartetts usw. Nach dem von RYDBERG schon lange vor Aufstellung der Quantentheorie empirisch gefundenen *spektroskopischen Wechselsatz* treten in der 1., 3., 5. usw. Reihe des periodischen Systems geradzählige Termaufspaltungen auf, in der 2., 4., 6. Reihe dagegen ungeradzählige Termaufspaltungen.

Die bei der oberflächlichen Betrachtung am nächsten liegende Vermutung, daß man es bei der Alkalifeinstruktur etwa so wie beim Wasserstoff mit einem Relativitätseffekt zu tun habe, erweist sich bei einiger Überlegung sofort als unhaltbar. Denn die relativistische Massenveränderlichkeit bewirkt eine Aufspaltung der zu gleichen n - und verschiedenen k -Werten (bzw. in der neueren Ausdrucksweise zu verschiedenen l -Werten) gehörigen Niveaus. Diese Aufspaltung ist im Falle der Alkalispektren durch den störenden Einfluß der Rumpfelektronen ohnedies schon so weitgehend besorgt worden, daß das oben geschilderte Auseinanderfallen der einzelnen Serien erfolgte. Diese schon getrennten Alkaliniveaus werden also durch die relativistische Massenveränderlichkeit nur noch eine weitere, ganz unbedeutende Verschiebung, nicht aber eine nochmalige Aufspaltung erleiden.

SOMMERFELD sah sich daher im Jahre 1920 veranlaßt, zur Erklärung der Komplexstruktur der Spektren außer n und k noch eine dritte Quantenzahl j einzuführen, die er als die „innere Quantenzahl“ bezeichnete. Für die modellmäßige Deutung dieser inneren Quantenzahl lag zu jener Zeit von seiten der deduktiven Spektraltheorie (Berechnung der Energieniveaus aus den Modellen) kein Anhaltspunkt vor; die Deutung mußte erst schrittweise auf induktivem Wege gewonnen werden. Zunächst zeigte es sich, daß man der beobachteten Anzahl der Feinstrukturkomponenten der Linien durch die folgenden Annahmen gerecht werden konnte:

a) Jedem Termdublett ist ein um je eine Einheit differierendes Paar von j -Werten zuzuschreiben; diese Paare rücken ferner von Reihe zu Reihe um eine Einheit weiter. Nach der gegenwärtig als richtig erkannten Bezifferung lauten die j -Werte für die Dubletterme der Alkaliserien:

$$p : 1/2 \text{ und } 3/2; \quad d : 3/2 \text{ und } 5/2; \quad f : 5/2 \text{ und } 7/2 \dots$$

b) Für die Linienkombinationen gilt die Auswahlregel:

$$\Delta j = \begin{cases} + 1 \\ 0 \\ - 1 \end{cases} \quad (125)$$

Diese aus der Erfahrung hergeleitete Auswahlregel bildet den Schlüssel für die modellmäßige Deutung von j . Wir wollen die diesbezüglichen Gedankengänge nur in Schlagworten skizzieren: Wir vergleichen die Auswahlregel (125) mit jener, die für die Azimutalquantenzahl h bzw. l gilt: $\Delta l = \pm 1$. Dies ist auf Grund des Korrespondenzprinzips folgendermaßen zu deuten: Die mit h multiplizierten Quantenzahlen sind gemäß (29) gleich den entsprechenden Wirkungsvariablen des Systems. Wenn die Bewegung der zugehörigen kanonisch konjugierten Variablen „obertonfrei“ erfolgt, treten auch in dem zugeordneten quantentheoretischen Spektrum nur die „Grundfrequenzen“ auf, d. h. es sind nur solche Übergänge mit Strahlung verbunden, für die sich die betreffende Quantenzahl (hier l) um höchstens 1 ändert. Aus der Gültigkeit der Auswahlregel (125) für j kann also umgekehrt geschlossen werden, daß hj eine Wirkungsvariable ist, deren zugehörige Winkelvariable einen gleichförmigen Umlauf ausführt, ähnlich wie das bei der Perihellänge der Fall ist, deren kanonisch konjugierte Wirkungsvariable, der Bahndrehimpuls, proportional l ist.

Neben dem Bahndrehimpuls ist nun der Drehimpuls des gesamten Atomsystems eine Wirkungsvariable, deren zugehörige Winkelvariable „obertonfrei“ fortschreitet. Die zum Gesamtdrehimpuls gehörige Quantenzahl muß daher, ebenso wie die zum Bahndrehimpuls gehörige, nach dem Korrespondenzprinzip eine Auswahlregel von der Form (125) erfüllen. Man ist auf diese Weise zu der Vermutung geführt worden, daß die innere Quantenzahl j den Gesamtdrehimpuls des Atoms darstellt. Woher der Unterschied zwischen Bahndrehimpuls und Gesamtdrehimpuls kommt, wird in der nächsten Ziffer besprochen werden. Vorher behandeln wir im Zusammenhang mit der Frage der mehrfachen Quantelung noch die Einführung der vierten Quantenzahl m .

Schon beim relativistischen Einelektronenproblem erreicht die Bewegung den Periodizitätsgrad 3, sobald eine Störung, etwa in Form eines äußeren elektrischen oder magnetischen Feldes auftritt. Das Atom ist dann also (auch als dreidimensionales System betrachtet) nicht mehr entartet; den drei klassischen unabhängigen Grundfrequenzen entsprechend, treten auch drei Quantenzahlen n , l und m auf. Die im magnetischen Feld hinzutretende zusätzliche Bewegung besteht aus einer Präzession der Bahnebene um die magnetische Feldrichtung als Achse (LARMOR-Präzession). Die Frequenz der LARMOR-Präzession ist proportional der magnetischen Feldstärke und hängt außerdem nur von der Lage und Masse der umlaufenden Elektronen, nicht aber von den übrigen Bahnelementen ab. Sie beträgt:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \frac{e |\mathfrak{H}|}{2\mu c}. \quad (126)$$

Die zu dem gleichmäßig fortschreitenden Präzessionswinkel kanonisch konjugierte Wirkungsvariable ist die Komponente des Drehimpulses in

der Richtung des Magnetfeldes. Bezeichnen wir sie mit I_3 , so ist die „magnetische Quantenzahl“ m einzuführen durch die Quantenbedingung

$$I_3 = \frac{m\hbar}{2\pi}. \quad (127)$$

Wählt man etwa wieder $\frac{\hbar}{2\pi}$ als Einheit des Drehimpulses, so wird m direkt gleich der Impulskomponente in der Feldrichtung. Die Bedingung (127) besagt dann einfach, daß die Impulskomponente in der Feldrichtung nur ganzzahlige Werte annehmen kann. Diese „Richtungsquantelung“ ist durch die bekannten Versuche von STERN und GERLACH sehr eindrucksvoll bestätigt worden.

Da dem mechanischen Impulsmoment bewegter Ladungen auch ein magnetisches Moment entspricht (vgl. Ziffer 36), und da weiter die Energie eines Magneten im Felde von der Orientierung seiner Momentenachse gegen die Feldrichtung abhängt, so besitzen die verschiedenen, durch die Quantenbedingung (127) erlaubten Orientierungen im Magnetfeld verschiedene Energien. Es tritt die als ZEEMAN-Effekt bekannte Aufspaltung der Terme im Magnetfeld auf.

Es stellte sich weiter im Laufe der Zeit heraus, daß schon beim Einlektronenproblem Bahnimpuls und Gesamtdrehimpuls nicht identisch sind (vgl. Ziffer 38). Man hat dann m als die Komponente des Gesamtdrehimpulses in der Feldrichtung anzusehen. Da diese Komponente bei paralleler oder antiparalleler Orientierung der Impulsachse zum Felde äußerstensfalls den Absolutbetrag j erreichen kann, ist der Laufbereich der magnetischen Quantenzahl gegeben durch:

$$m = -j, \quad -j + 1, \dots, j - 1, \quad j. \quad (128)$$

Unter Benützung der auf dem angedeuteten Wege allmählich gewonnenen Erkenntnis von der vierfachen Quantelung der Elektronenbahnen hat PAULI im Anschluß an STONERS Weiterbildung der BOHRschen Theorie des periodischen Systems ein Gesetz aufstellen können, das eine große heuristische Fruchtbarkeit erwiesen hat: Es dürfen in einem Atom nicht zwei oder mehrere Elektronen vorkommen, die hinsichtlich aller vier Quantenzahlen n , l , j und m miteinander übereinstimmen. Auf dieses PAULISCHE PRINZIP lassen sich sowohl die Besetzungszahlen der einzelnen Elektronenschalen (K -, L -, M -Schale usw.) zurückführen als auch die damit zusammenhängenden Periodenlängen des periodischen Systems (vgl. hierzu Ziff. 36, letzter Absatz).

36. Die Hypothese des Elektronenspins. Da nach den Ausführungen der vorigen Ziffer zwischen dem Bahndrehimpuls und dem Gesamtdrehimpuls ein Unterschied besteht, erhebt sich die Frage nach der modellmäßigen Deutung des zusätzlichen Drehimpulses $j-l$. Die nächstliegende Idee war natürlich die, den zusätzlichen Drehimpuls dem Atomrumpf zuzuschreiben. Man denke an den einfachsten Fall eines Alkaliatoms: Beim Lithium läuft das Leuchtelektron auf einer zweiquantigen

Bahn um den Atomrumpf, der aus dem Kern und den beiden einquantigen Elektronen der *K*-Schale besteht. Wenn beide *K*-Elektronen im gleichen Sinn umlaufen, dann müßten sie ein von 0 verschiedenes resultierendes Impulsmoment erzeugen. Dieses Rumpfmoment würde zusammen mit dem Bahndrehimpuls *l* den resultierenden Gesamtdrehimpuls *j* liefern.

Im Laufe der Entwicklung ergab sich jedoch die Unhaltbarkeit der Annahme, daß der restliche Drehimpuls dem Atomrumpf zuzuschreiben sei. Näheres darüber findet sich bei F. HUND, Linienspektren und periodisches System der Elemente, SPRINGER 1927, §§ 14, 16, 18. Von den diversen Gründen, die gegen die erwähnte Annahme sprechen (anomaler ZEEMAN-Effekt, diamagnetisches Verhalten des Atomrumpfs, Abhängigkeit der Größe des Alkalidubletts von der Atomnummer, Erdalkalispektren) wollen wir hier nur einen einzigen zur Diskussion heranziehen, da die damit zusammenhängenden Betrachtungen für die Folge von Bedeutung sind: Wenn ein elektrisch geladener Massenpunkt mit der Ladung *e* und der Masse μ einen Umlauf beschreibt, dessen Impulsmoment *p* ist, so besitzt das System gleichzeitig ein magnetisches Moment vom Betrage $\frac{e}{2\mu c} p$. Das Wasserstoffelektron im Grundzustand, dessen Impulsmoment in absoluten Einheiten $\frac{h}{2\pi}$ beträgt, erzeugt beispielsweise ein magnetisches Moment vom Betrage

$$\frac{e}{2\mu c} \frac{h}{2\pi} \quad (\text{BOHRSCHE Magneton}). \quad (129)$$

Ebenso müßte der Atomrumpf, dessen umlaufende Ladungen alle das gleiche Vorzeichen haben, ein magnetisches Moment besitzen, das $\frac{e}{2\mu c}$ mal so groß ist als sein Impulsmoment.

Nun führt aber die empirische Systematik der Serienspektren und des anomalen ZEEMAN-Effektes zu folgenden Schlüssen: Der zusätzliche Drehimpuls unbekannter Herkunft (Differenz zwischen *l* und *j*) muß, in $\frac{h}{2\pi}$ als Einheit ausgedrückt, $\pm \frac{1}{2}$ betragen, dagegen muß das zugehörige magnetische Moment, dessen Größe aus den ZEEMAN-Aufspaltungen erschlossen werden kann, ein ganzes BOHRSCHE Magneton sein. Das Verhältnis zwischen magnetischem und Impulsmoment jenes unbekanntes Trägers des zusätzlichen Drehimpulses beträgt also $\frac{e}{\mu c}$ statt $\frac{e}{2\mu c}$, wie es bei einem System umlaufender punktförmiger Ladungen zu erwarten wäre. Dieser Umstand zusammen mit anderen Anhaltspunkten, die gegen die Annahme des Rumpfdrehimpulses sprechen, führte PAULI schon 1924 auf den Gedanken, den Unterschied zwischen Bahndrehimpuls und Gesamtdrehimpuls dem Elektron selbst zuzuschreiben. UHLENBECK und GOUDSMIT (81) haben dann im Herbst 1925 die radikale Hypothese des Kreiselektrons (spinning electron) aufgestellt:

Das Elektron besitzt einen Eigendrehimpuls von der Größe $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ und ein magnetisches Moment $\frac{e}{2\mu c} \frac{h}{2\pi}$. Das Elektron wirkt also gleichzeitig als Kreisel und als Magnet, was darauf hindeuten würde, daß es eine endliche Ausdehnung hat und um eine durch sein Zentrum gehende Achse rotiert. Das Verhältnis zwischen magnetischem Moment und Drehimpuls ist $\frac{e}{\mu c}$, also doppelt so groß wie bei einem aus umlaufenden gleichnamig geladenen Massenpunkten bestehenden System. In der Tat ergibt sich, wie UHLENBECK und GOUDSMIT bemerkten, das von ihnen supponierte Verhältnis $\frac{e}{\mu c}$ für eine rotierende massive Kugel konstanter Massendichte, die mit Oberflächenladung versehen ist. Es wäre aber vorläufig wohl verfrüht, sich ein detailliertes Bild über das Zustandekommen von mechanischem und magnetischem Moment des Elektrons zu machen. Die Annahme, daß das Elektron die oben angeführten Momente besitzt, genügt allein schon, um für die Theorie der Komplexstruktur der Spektren und des anomalen ZEEMAN-Effektes die nötigen modellmäßigen Anhaltspunkte zu liefern.

Das Kreiselektron unterliegt ebenso wie das Atom als Ganzes einer Richtungsquantelung. Infolge seines Umlaufes um den Kern ist es einem Magnetfeld ausgesetzt, das von dem relativ zu ihm bewegten Kern erzeugt wird. Seine Drehachse kann deswegen bei nicht vorhandenem oder schwachem äußeren Feld nur parallel oder antiparallel der Achse des Bahndrehimpulses stehen. In starken Magnetfeldern richtet sich dagegen die Orientierung nach dem äußeren Feld (PASCHENBACK-Effekt, vgl. HUND I. c. § 15).

In den Einheiten $h/2\pi$ ausgedrückt hat der Drehimpuls des Kreiselektrons, der im folgenden kurz als „Spinmoment“ bezeichnet werden soll, den Wert $\frac{1}{2}$. Wir ordnen also dem Elektron die „Spinquantenzahl“ $s = \pm \frac{1}{2}$ zu. Der gesamte Drehimpuls ist dann für Systeme mit einem Leuchtelektron gegeben durch:

$$j = l + s = l \pm \frac{1}{2}, \quad (130)$$

was gerade auf die auf S. 383 angegebenen j -Werte für die Alkalidubletts führt. Die Dublettaufspaltung der Alkaliniveaus ist natürlich zurückzuführen auf die magnetische Energie der Wechselwirkung zwischen dem vom Kernumlauf am Ort des Elektrons erzeugten Magnetfeld und dem als Elementarmagnet fungierenden Elektron selbst. Wenn \mathfrak{H} die Feldstärke des genannten Magnetfeldes ist und \mathfrak{M} das magnetische Moment des Elektrons, so ist die zusätzliche magnetische Energie gegeben durch

$$\Delta E = - (\mathfrak{H} \mathfrak{M}), \quad (131)$$

wobei das Skalarprodukt $(\mathfrak{H} \mathfrak{M})$ bei Parallelstellung positiv und bei Antiparallelstellung negativ ist. Es blieb dann im Rahmen der Elek-

tronenbahnauffassung bloß ungeklärt, wieso die s -Niveaus keine Dublett-aufspaltung erleiden. Man hatte dieser Tatsache in der empirischen Termsystematik dadurch Rechnung getragen, daß man für die s -Niveaus $l = 0$ setzte und mit der Quantenzahl j den Absolutwert des gesamten Drehimpulses bezeichnete. Den s -Termen kommt dann nur der Wert $j = 1/2$ zu. In der modellmäßigen Erklärung muß man dementsprechend annehmen, daß die Bahnen mit $l = 0$ an sich weder Drehimpuls noch magnetisches Moment besitzen. Dieser Forderung hätten nach der älteren Vorstellung nur die wegen der Kernzusammenstöße als unmöglich angesehenen Pendelbahnen genügt. Nach der Wellenmechanik ergibt sich dagegen ganz von selbst das Verschwinden von Drehimpuls und magnetischem Moment für $l = 0$, sowie die Einfachheit der zugehörigen Energieniveaus (vgl. Ziffer 38).

Es sei schließlich noch angedeutet, wieso das in der vorigen Ziffer formulierte PAULI-Prinzip unter Benützung der Hypothese des Elektronenspins die Herleitung der Besetzungszahlen für die Elektronen der K -, L -, M -... Schalen der Atome gestattet. Wir schicken dazu noch folgende Bemerkung voraus: Die Quantenzahlen n , l und j beziehen sich auf Absolutwerte und sind daher wesentlich positiv. Dagegen bedeutet s die Komponente des Spinnmomentes in der Richtung des Bahndrehimpulses und m die Komponente des gesamten Drehimpulses in der Richtung einer ausgezeichneten Achse (Magnetfeld). s und m können daher gleichviel positive und negative Werte annehmen.

Man bezeichnet nach PAULI Elektronen, die zu gleichen Werten von n und l gehören, die also nach der ursprünglichen BOHRschen Terminologie auf gegebenen n_k -Bahnen umlaufen, als äquivalente Elektronen. Wir fragen nun nach der maximalen Anzahl von äquivalenten Elektronen, die in einem Atom vorkommen können. Zu einem gegebenen l -Wert gehören gemäß (130) die beiden Werte für j :

$$j = l + 1/2, j = l - 1/2.$$

Die Zahl der hierzu möglichen m -Werte ergibt sich aus folgender Bilanz:

$$\begin{array}{l} j = l - 1/2: m = -l + 1/2, -l + 3/2, \dots, l - 3/2, l - 1/2. \quad \text{Anzahl: } 2l \\ j = l + 1/2: m = -l - 1/2, -l + 1/2, \dots, l - 1/2, l + 1/2. \quad \text{Anzahl: } 2l + 2 \\ \hline \text{Zusammen: } 4l + 2 \end{array}$$

Die maximale Anzahl der zur Quantenzahl l gehörigen äquivalenten Elektronen beträgt also $z = 2(2l + 1)$. Zu einer vorgegebenen Hauptquantenzahl n gehören nun die n verschiedenen Werte für l : $0, 1 \dots n-1$. (Die früher von BOHR benützte Nebenquantenzahl $k = l + 1$ lief bekanntlich von 1 bis n .) Wir gelangen dadurch zu folgender Aufstellung für die maximalen Besetzungszahlen:

K-Schale:	$n = 1$	$l = 0$	$z = 2$
L-Schale:	$n = 2$	$l = 0$	$z = 2$
		$l = 1$	$z = 6$
			Maximalzahl der L-Elektronen: 8

<i>M</i> -Schale:	$n = 3$	$l = 0$	$z = 2$
		$l = 1$	$z = 6$
		$l = 2$	$z = 10$
	Maximalzahl der <i>M</i> -Elektronen: 18		
<i>N</i> -Schale:	$n = 4$	$l = 0$	$z = 2$
		$l = 1$	$z = 6$
		$l = 2$	$z = 10$
		$l = 3$	$z = 14$
	Maximalzahl der <i>N</i> -Elektronen: 32		

Man gelangt also auf diese Weise gerade zu den für die Periodenlängen charakteristischen Zahlen 2, 8, 18, 32

Die Verteilung der Werte der einzelnen Quantenzahlen über die acht Elektronen der *L*-Schale (NEON-Konfiguration) hat man sich beispielsweise auf Grund des PAULI-Prinzips und der Spinhypothese gemäß folgender Tabelle vorzustellen, in der wir des leichteren Verständnisses halber noch die durch die übrigen Quantenzahlen ohnedies schon gegebene, also überschüssige Spinquantenzahl s hinzufügen.

n	l	(s)	j	m
2	0	$(\frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
2	0	$(-\frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
2	1	$(\frac{1}{2})$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$
2	1	$(\frac{1}{2})$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
2	1	$(\frac{1}{2})$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$
2	1	$(\frac{1}{2})$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$
2	1	$(-\frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
2	1	$(-\frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Es ist überraschend, daß die Folgerungen aus dem PAULISCHEN Prinzip sich auch in ihrer Anwendung auf die inneren Elektronenkonfigurationen so gut bewähren. Denn die Quantenzahlen, mit denen dieses Prinzip operiert, beziehen sich ja ursprünglich auf die Einelektronensysteme, während man es bei den abgeschlossenen Elektronenschalen mit Systemen zu tun hat, in denen eine merkliche Wechselwirkung der Elektronen aufeinander zu erwarten wäre.

37. Die neuere Vorstellung von der Wasserstoff-Feinstruktur.

Nach den Ausführungen von Ziffer 35 besteht vom Standpunkt der älteren Theorie aus zwischen der Feinstruktur des Wasserstoffs und jener der Alkalien ein grundsätzlicher Unterschied: Die zu gleichen Werten von n und verschiedenen Werten von l gehörigen Energieniveaus bilden beim Wasserstoff einen Feinstrukturkomplex, bei den Alkalien dagegen gehören sie den verschiedenen Termserien $s, p, d, f \dots$ an. Die Feinstrukturkomponenten der Alkaliterme gehören dagegen zu gleichen l -Werten; sie unterscheiden sich voneinander durch die innere Quantenzahl j , bzw. nach der Interpretation auf Grund der Spinhypothese durch die beiden möglichen Orientierungen des magnetischen Momentes des

Leuchtelektrons. In der Tat besteht auch, abgesehen von der quantenmäßigen Deutung, ein grundlegender empirischer Unterschied zwischen den beiden Arten von Feinstruktur: Die Zahl der Feinstrukturkomponenten ist bei der Termreihe des Wasserstoffs gleich der Hauptquantenzahl n ; sie beträgt bei der Grundbahn der BALMER-Serie 2, bei den Anfangsbahnen dieser Serie dagegen 3, 4 . . . in inf. Dagegen hat man es bei den $p, d, f \dots$ Serien der Alkaliterme immer mit Feinstruktur-*doublets* zu tun.

Trotz dieser grundlegenden Unterschiede ergaben sich mit der Zeit gewisse Anhaltspunkte, die für einen gemeinschaftlichen Ursprung beider Arten von Feinstruktur sprechen. Die Röntgenspektren, die bekanntlich von jeher wasserstoffähnlichen Charakter zeigten, wiesen andererseits nach theoretischen Untersuchungen von LANDÉ und nach Experimenten von MILLIKAN und BOWEN auch eine bestimmte Analogie mit den Alkalispektren auf, so daß man, wie SOMMERFELD gelegentlich bemerkte, aus der Gleichung

$$\text{Wasserstoffspektren} = \text{Röntgenspektren} = \text{Alkalispektren}$$

auf eine Wesensverwandschaft zwischen Wasserstoffspektren und Alkalispektren einschließlich ihrer Feinstrukturen schließen mußte. Diese Vermutung wurde durch die Spinhypothese und ihre Erfolge noch weiter bestärkt. Solange man den für den Unterschied zwischen l und j verantwortlichen zusätzlichen Drehimpuls dem Atomrumpf zuschrieb, mußte man wohl annehmen, daß er beim Wasserstoff, dessen Atomrumpf aus dem nackten Proton besteht, verschwindet. Sobald man dagegen dem Elektron selbst Drehimpuls und magnetisches Moment zuschreibt, muß man auch beim Wasserstoff mit zwei verschiedenen Orientierungen der Spinnmomente rechnen, die verschiedener magnetischer Energie entsprechen. Als Folge davon hätte man noch eine weitere Dublettaufspaltung der einzelnen Feinstrukturkomponenten zu erwarten. Vom gegenwärtigen Standpunkt aus hat sich also die theoretische Behandlung des Problems der Wasserstoff-Feinstruktur in zwei Punkten von der ursprünglichen SOMMERFELDSchen Theorie zu unterscheiden: a) Die Berechnung der Energieniveaus für die n_r -Bahnen hat nicht nach der Punktmechanik, sondern nach der Wellenmechanik unter Benützung der relativistischen SCHRÖDINGER-Gleichung (124), Ziffer 34, zu erfolgen. b) Die von der magnetischen Energie des Kreiselektrons verursachte Dublettaufspaltung der einzelnen n_r -Terme ist zu berücksichtigen.

Die Durchführung der diesbezüglichen Rechnungen brachte nun den folgenden höchst bemerkenswerten Tatbestand zutage, der an die dramatische Pointe eines JULES VERNE-Romans erinnert: Die unter a) und b) angeführten Änderungen der Theorie kompensieren einander, so daß nach der vervollständigten Theorie in der angewendeten Näherung gerade wieder die SOMMERFELDSchen Feinstrukturformeln resultieren!

SOMMERFELD hatte also bei seiner klassischen Behandlung des Feinstrukturproblems in Unkenntnis des Elektronenspins und der Wellenmechanik einen doppelten Fehler begangen; beide Fehler kompensierten aber einander, so daß die PASCHENSchen Feinstrukturmessungen gerade die von der Theorie vorhergesagten Resultate lieferten. Dieser Umstand hatte bei den Theoretikern das Vertrauen auf die mehrfache Quantelung befestigt und so den Anlaß zum weiteren Aufschwung der Theorie gegeben. Hätte man dagegen vor der Erkenntnis des Elektronenspins von vornherein mit der an sich wohl richtigeren SCHRÖDINGER-Gleichung gerechnet, so wäre man zu Ergebnissen gelangt, die durch die Erfahrung sofort widerlegt worden wären, so daß sich das Zutrauen in die Theorie wesentlich verringert hätte.

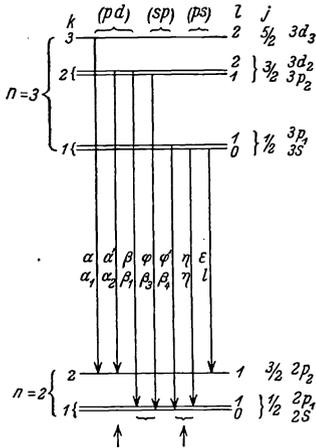
Daß sich trotz der durch den Spin verursachten Dublettaufspaltung die Zahl der Energieniveaus gegenüber der klassischen Behandlung nicht vermehrt, liegt an einer bei diesem Problem auftretenden Entartungserscheinung, die zur Folge hat, daß gewisse Energieniveaus wieder zusammenfallen. Der Grundterm des Wasserstoffs bleibt ebenso wie die s -Terme der Alkalien einfach (vgl. Ziffer 35). Für die beiden nächsthöheren Terme, deren Differenz bekanntlich die H_α -Linie bildet, gibt die nachfolgende Tabelle die Termwerte und deren Zuordnung zu den Quantenzahlen nach der ursprünglichen SOMMERFELDSchen Theorie und nach der gegenwärtigen Auffassung an. Es bedeutet dabei $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$ die SOMMERFELDSche Feinstrukturkonstante und $\Delta\nu = \frac{R\alpha^2}{2^4}$ die Dublettaufspaltung des Grundterms der BALMER-Serie.

Termwert	Zuordnung der Quantenzahlen					
	ältere Auffassung		neue Auffassung			
$R\left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{2^4}\right) + \Delta\nu$	n	k	n	l	s	j
	2	1	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ 1/2 \end{array} \right.$
$R\left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{2^4}\right)$	2	2	2	1	$1/2$	$3/2$
$R\left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{3^4}\right) + 2\left(\frac{2}{3}\right)^4 \Delta\nu$	3	1	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ 1/2 \end{array} \right.$
$R\left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{3^4}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{2}{3}\right)^4 \Delta\nu$	3	2	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3/2 \\ 3/2 \end{array} \right.$
$R\left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{3^4}\right)$	3	3	3	2	$1/2$	$5/2$

Die entsprechende graphische Darstellung wird durch Abb. 2 wiedergegeben, die SOMMERFELDS W. E., § 9 E entnommen ist.

So befriedigend es auf der einen Seite auch ist, daß der Elektronenspin die aus der Anwendung der relativistischen Wellengleichung falsch resultierenden Termwerte wieder richtigstellt, so mußte es doch beim

Stand von 1926 als ein Mangel der Theorie betrachtet werden, daß die Spinhypothese ad hoc fingiert werden mußte und einen Fremdkörper in der Wellenmechanik bildete. Es bestand zweifellos das Bedürfnis, die Grundgleichungen der Wellenmechanik von vornherein so zu fassen, daß



sich aus ihnen selbst schon der Elektronenspin ergab. Dieses Ziel wurde nun in einer sehr bedeutsamen Erweiterung der Theorie durch DIRAC erreicht, über die in Ziff. 39 berichtet werden soll.

38. Der wellenmechanische Viererstrom. Vor der Einführung der DIRACschen Theorie wollen wir noch im Anschluß an die allgemeine relativistische Wellengleichung (121) Ziffer 34 einen Begriff einführen, der in den in VIII und IX behandelten Anwendungen der Theorie eine wichtige Rolle spielt.

Die Berechnung von Intensitäten, Polarisationen und die damit zusammenhängende Herleitung von Auswahlregeln aus der Wellengleichung werden ermöglicht durch den in den Gl. 94 bzw. 95 angegebenen Zusammenhang zwischen den Eigenfunktionen der Wellengleichung

Abb. 2. Anfangs- und Endniveaus der H_α -Linie. Links die alte, rechts die neue Quantenzifferung. (Aus A. SOMMERFELD, W.E., Kap. I.)

und den HEISENBERG'schen Matrizen (vgl. Ziff. 14, 28 und 29):

$$q_k(nm) = \int q_k \psi_n \bar{\psi}_m d\tau; \quad p_k(nm) = \frac{\hbar}{2\pi i} \int \psi_n \frac{\partial \bar{\psi}_m}{\partial q_k} d\tau.$$

Diese für das Folgende sehr wichtigen Beziehungen basieren auf der Tatsache, daß die Eigenfunktionen ψ_n der Wellengleichung ein orthogonales Funktionssystem darstellen:

$$\int \psi_n \psi_m d\tau = 0, \quad \text{für } n \neq m. \tag{132}$$

Die Orthogonalitätsrelation (132) läßt sich für die ursprüngliche Gestalt der SCHRÖDINGER-Gleichung (71) ganz leicht mit Hilfe des elementaren GREENSchen Satzes herleiten. Es gilt bekanntlich für zwei Funktionen f und g :

$$\int (f \Delta g - g \Delta f) d\tau = \oint \left(f \frac{dg}{dn} - g \frac{df}{dn} \right) d\sigma, \tag{133}$$

wobei das Flächenintegral rechts über die Umgrenzung des Integrationsraumes auf der linken Seite zu erstrecken ist. Setzt man nun $f = \psi_n$, $g = \psi_m$ und integriert man über den ganzen Raum, so verschwindet die rechte Seite, weil der Integrand des Oberflächenintegrals von höherer als zweiter Ordnung verschwindet¹. Die linke Seite formt man um, indem

¹ Die ψ verschwinden mindestens wie $\frac{1}{r}$, also $\frac{d\psi}{dn}$ mindestens wie $\frac{1}{r^2}$.

man an Stelle von $\Delta\psi$ seinen Wert aus der SCHRÖDINGER-Gleichung (71) einsetzt. Man erhält dann

$$(E_n - E_m) \int \psi_n \psi_m d\tau = 0,$$

was für $E_n \neq E_m$ auf die Orthogonalitätsrelation (132) führt. Die Eigenfunktionen bilden also nur bei nicht vorhandener Entartung ein orthogonales Funktionensystem. Auch für das Produkt einer Eigenfunktion ψ_n mit dem konjugiert komplexen Wert $\bar{\psi}_m$ einer anderen Eigenfunktion gilt eine analoge Orthogonalitätsrelation

$$\int \psi_n \bar{\psi}_m d\tau = 0, \text{ für } n \neq m. \quad (132a)$$

Man gelangt zu ihr in der gleichen Weise wie oben, indem man in (133) $f = \psi_n$, $g = \bar{\psi}_m$ setzt.

Die hier angegebene Ableitung von (132) bzw. (132a) mit Hilfe des elementaren GREENSchen Satzes (133) bezieht sich auf die Eigenlösungen von Wellengleichungen der Form $\Delta\psi \propto \psi$. Darüber hinaus läßt sich nun mit Hilfe einer Verallgemeinerung des GREENSchen Satzes zeigen, daß die Orthogonalität der Eigenfunktionen weiter auch für die Lösungen jener Differentialgleichungen gilt, die sich in der Form schreiben lassen:

$$L(u) = 0, \quad (134)$$

wobei $L(u)$ ein sogenannter selbstadjungierter Differentialausdruck ist¹. Die linke Seite der allgemeinsten (relativistisch-magnetischen) Form der Wellengleichung ist nun ein solcher selbstadjungierter Differentialausdruck, daher gilt die Orthogonalitätsrelation (132) auch für die Lösungen der allgemeinen Wellengleichung.

Wegen der Homogenität der Wellengleichung sind ihre Lösungsfunktionen nur bis auf einen willkürlichen konstanten Faktor gegeben. Damit also die oben angegebenen, aus den Eigenfunktionen gebildeten Matrizen einen bestimmten Zahlwert erhalten, ist es nötig; die Eigenfunktionen zu normieren, was in der üblichen Weise durch die Vorschrift geschieht:

$$\int |\psi_n|^2 d\tau = \int \psi_n \bar{\psi}_m d\tau = 1. \quad (135)$$

Diese letztere Gleichung läßt sich mit der Orthogonalitätsrelation (132a) in die Beziehung zusammenfassen:

$$\int \psi_n \bar{\psi}_m d\tau = \delta_{nm}. \quad (132b)$$

Die Lösungen u_n der zeitabhängigen Wellengleichungen (111) bzw. (121) sind nun selbst Funktionen von t . Wenn also die Normierungsbedingung (135) für einen bestimmten Zeitpunkt erfüllt ist, so wird sie nur dann ständig erfüllt bleiben, wenn

$$\frac{d}{dt} \int \psi_n \bar{\psi}_m d\tau = 0, \text{ für } n \neq m \text{ und } n = m \quad (136)$$

¹ R. COURANT-D. HILBERT, Methoden der mathematischen Physik, I. Bd., Springer 1924, S. 200; A. SOMMERFELD, W.E., S. 125.

ist, was eben wegen der Zeitabhängigkeit der Eigenfunktionen u keineswegs *von vornherein* selbstverständlich ist. Es stellt sich aber nachträglich heraus, daß die Beziehung (136) tatsächlich auch für die zeitveränderlichen Eigenfunktionen u_n erfüllt ist, und zwar hängt dies ebenfalls mit dem Umstand zusammen, daß die linke Seite der Wellengleichung ein selbstadjungierter Differentialausdruck ist. Aus den Lösungen solcher Gleichungen läßt sich nämlich stets ein bestimmter vektorieller Differentialausdruck bilden, dessen verallgemeinerte Divergenz (Summe der partiellen Ableitungen der einzelnen Komponenten nach den entsprechenden Koordinaten) verschwindet. Wir deuten den Gedankengang der Ableitung der Einfachheit halber für den Fall der nichtrelativistischen Wellengleichung (111) an, wobei wir uns auf den Fall ohne Magnetfeld, $\mathfrak{A} = 0$, beschränken. Aus der oben erwähnten Verallgemeinerung des GREENSchen Satzes läßt sich folgern, daß die Lösungen der Gleichung (111) die folgende Beziehung erfüllen:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi \bar{\psi}) + \frac{\hbar}{4\pi i \mu} \operatorname{div}(\psi \operatorname{grad} \bar{\psi} - \bar{\psi} \operatorname{grad} \psi) = 0. \quad (137)$$

Die Gleichung (137) gilt auch, wenn man in ihr für ψ und $\bar{\psi}$ für sich jede beliebige Eigenfunktion einsetzt, also allgemein für $n = m$ oder $n \neq m$:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi_n \bar{\psi}_m) + \frac{\hbar}{4\pi i \mu} \operatorname{div}(\psi_n \operatorname{grad} \bar{\psi}_m - \bar{\psi}_m \operatorname{grad} \psi_n) = 0.$$

Integriert man (137) über den ganzen Raum, so läßt sich der die räumliche Divergenz enthaltende zweite Term mittelst des GAUSSSchen Satzes in ein Oberflächenintegral verwandeln, das aus denselben Gründen verschwindet, wie das Flächenintegral in (133). Es bleibt daher

$$\frac{d}{dt} \int (\psi_n \bar{\psi}_m) d\tau = 0$$

für beliebige Werte von n und m . Dadurch ist für $n \neq m$ die „Persistenz der Orthogonalität“ und für $n = m$ die „Persistenz der Normierung“

$$\int \psi_n \bar{\psi}_m d\tau = \delta_{nm}$$

gewährleistet.

Bei Verwendung der gemäß (132b) „auf Eins normierten“ Eigenfunktionen ist die Gleichung (83) von Ziff. 28 für die Dichte der SCHRÖDINGERSchen „Ladungswolke“ abzuändern, indem jener Faktor, der in der dort verwendeten, nicht normierten ψ -Funktion offen gelassen wurde, explizit hinzugefügt werden muß. Für die dem einzelnen Elektron entsprechende Ladungswolke¹ hat zu gelten:

$$\varrho = e \psi \bar{\psi}, \quad (83a)$$

da sich durch Integration über den gesamten Raum unter Benützung dieses Ausdruckes und mit Hilfe von (132b) tatsächlich für die Gesamtladung der Wert e ergibt. Die Gleichung (83a) ordnet also der Wellen-

¹ Bezüglich der physikalischen Deutung der Ladungswolke vgl. Ziff. 68 u. 69.

funktion eine fiktive elektrische Dichteverteilung des über den ganzen Raum „verschmierten“ Elektrons zu (vgl. hierzu ebenfalls Ziff. 68).

Die relativistische Verallgemeinerung dieser Zuordnung ergibt sich nun unter Verwendung der Gleichung (121). Die dem Übergang von der nicht relativistischen (111) zur relativistischen Wellengleichung (121) entsprechende Verallgemeinerung der Beziehung (137) lautet¹:

$$\sum_{k=1}^4 \frac{\partial S_k}{\partial x_k} = 0 \quad \text{mit} \quad (138)$$

$$S_k = \frac{e}{\mu_0} \left\{ \frac{\hbar}{4\pi i} \left(\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} - \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) - \frac{e}{c} \mathbf{D}_k \psi \bar{\psi} \right\}. \quad (139)$$

Für die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion ψ ist dabei gesetzt:

$$\psi = u(x, y, z) e^{\frac{2\pi i}{h} \mu_0 c^2 t}. \quad (140)$$

Die Gleichung (138) ist nun als das wellenmechanische Gegenstück zu den Erhaltungssätzen der Materie und der Elektrizität zu betrachten. In der Mechanik der Kontinua gilt bekanntlich die Kontinuitätsgleichung, die besagt, daß der Dichtezuwachs pro Zeiteinheit an irgendeiner Stelle des Körpers gleich dem Überschuß der in das Volumelement einströmenden Materiemenge über die ausströmende Menge sein muß. Bezeichnet man also mit ρ_m die Dichte einer materiellen Flüssigkeit und mit ρ die elektrische Ladungsdichte, ferner mit \mathbf{u} in beiden Fällen den Strömungsvektor, so gelten:

Die hydrodynamische Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \text{div}(\rho_m \mathbf{u}) = 0 \quad (141)$$

und der gleichgebaute Satz von der Erhaltung der Elektrizität

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (141a)$$

In der relativistischen Elektrodynamik wird nun bekanntlich die elektrische Ladungsdichte mit den drei Komponenten der Stromdichte zu einem Tensor erster Stufe, dem sogenannten Viererstrom zusammengezogen:

$$s_1 = \frac{\rho u_x}{c}, \quad s_2 = \frac{\rho u_y}{c}, \quad s_3 = \frac{\rho u_z}{c}, \quad s_4 = i\rho.$$

Der Satz von der Erhaltung der Elektrizität (141a) nimmt dann in relativistischer Schreibweise die Gestalt an:

$$\frac{\partial s_k}{\partial x_k} = 0,$$

die mit (138) formal völlig übereinstimmt. Zu diesem Umstand kommt noch die Tatsache, daß die zeitliche Komponente S_4 des Ausdrucks (139)

¹ Vgl. SOMMERFELD, W. E., S. 127, Gl. (25), wo auch der Wert des in (139) verwendeten Normierungsfaktors begründet ist.

unter Benützung von (140) in den mit i multiplizierten Ausdruck (83a) für die Ladungsdichte übergeht (SOMMERFELD, l. c. Gl. [24]). Wir werden auf diese Weise dazu geführt, den Ausdruck (139) in dynamischen Problemen ebenso als Viererstrom der fiktiven fluktuierenden „Ladungswolke“ anzusehen, wie wir früher den Ausdruck (83a) als die Ladungsdichte dieser Wolke betrachtet hatten.

Der „Verschmierung“ der Ladung des Elektrons über den ganzen Raum entspricht auch eine ebensolche Verschmierung seiner Masse. Man kann dann im gleichen Sinne und mit den gleichen Vorbehalten (Ziff. 68) wie von einer Ladungswolke auch von einer entsprechenden „Massenwolke“ des Elektron sprechen, deren materielle Dichte gegeben ist durch

$$\frac{\mu_0}{e} S_k = \frac{h}{4\pi i} \left(\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} - \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) - \frac{e}{c} \mathbf{O}_k \psi \bar{\psi}. \quad (139a)$$

Unter Zuhilfenahme der hier angegebenen Begriffe einer fingierten Dichte der Elektrizität und Materie bzw. des zugehörigen Viererstroms, lassen sich nun gewisse Fragen klären, die im Rahmen der älteren Elektronenbahnvorstellung Schwierigkeiten gemacht hatten. Bevor wir darauf eingehen, muß zur Erläuterung noch folgende Bemerkung eingeschaltet werden: Wir hatten bei unseren wellenmechanischen Betrachtungen bisher die Eigenfunktionen und Eigenwerte der Einfachheit halber wie eine eindimensionale Mannigfaltigkeit behandelt und demnach mit einer einzigen Laufzahl n bzw. m versehen. Nun tritt bei mehrdimensionalen Problemen natürlich ebenso wie in der älteren Quantentheorie gemäß Ziff. 35 eine mehrfache Quantelung auf; die Eigenwerte und Eigenfunktionen bilden eine nach mehreren Laufzahlen zu ordnende Mannigfaltigkeit. Wir bezeichnen die Quantenzahlen des Einelektronenproblems (zunächst ohne Berücksichtigung des Elektronenspins) in der üblichen Weise wieder mit n, l, m (der Buchstabe m hatte in den oben benützten Ausdrücken wie z. B. $\psi_n \bar{\psi}_m$ nur einen anderen numerischen Wert der einen Quantenzahl n bedeutet, während er im nachstehenden wieder als die „magnetische Quantenzahl“ im Sinne von Ziff. 35 aufzufassen ist). Man hätte also ausführlicher zu schreiben

$$\begin{aligned} \text{statt } \psi_n: & \psi_n, l, m, \\ \text{statt } \psi_m: & \psi_n', l', m', \end{aligned}$$

wobei n', l', m' irgendwelche andere numerische Werte der drei Quantenzahlen n, l, m bedeuten. Bei Abwesenheit äußerer Felder und bei Vernachlässigung der Relativitätskorrekturen tritt bekanntlich eine doppelte Entartung ein, die darin besteht, daß die Eigenwerte nur von n , nicht aber von l und m abhängig sind, so daß die eindimensionale Anordnung der Eigenwerte $E_1, E_2 \dots E_n \dots$ bei Anwendung der erwähnten Näherung gerechtfertigt ist.

Wir knüpfen nun an die allgemeinen Gedankengänge von Ziff. 35 S. 382 an. Wir hatten dort gesagt, daß es sich aus bestimmten Gründen als zweckmäßig erwiesen hat, als Azimutalquantenzahl die Größe $l = k - 1$ einzuführen und daß dementsprechend auch l an Stelle von k als das Impulsmoment der Bahn (gerechnet in den Einheiten $h/2\pi$) anzusehen sei. Den s -Bahnen kommt daher das Impulsmoment 0 zu, was im übrigen auch mit der aus den magnetischen Eigenschaften hervorgehenden Tatsache im Einklang steht, daß diese Bahnen auch kein magnetisches Moment besitzen. Auf Grund der Elektronenbahnvorstellung könnte man sich nun eine Bahn mit verschwindendem Impulsmoment und verschwindendem magnetischen Moment nur so realisiert denken, daß das Elektron auf einer mitten durch den Kern gehenden Geraden hin- und herpendelt. Diese fingierten Pendelbahnen müßten nun bei endlichen Dimensionen von Kern und Elektron zu einem Zusammenstoß dieser Korpuskeln führen, weshalb man in den Anfängen der Quantentheorie die Pendelbahnen schlechthin ausschloß. Durch die oben erwähnte Normierung für die s -Terme sah man sich nun veranlaßt, diese Pendelbahnen durch die Hintertüre wieder in die Theorie einzuführen, ohne daß die erwähnten Schwierigkeiten bezüglich der Kernzusammenstöße gemildert wurden.

Im Lichte der Wellenmechanik stellt sich nun die Sachlage folgendermaßen dar. An Stelle der einzelnen Elektronenbahnen tritt das Wellenfeld der Eigenfunktionen $\psi_{n, l, m}$. In ähnlicher Weise wie nun in der klassischen Feldphysik das elektromagnetische Feld Energie transportiert, führen die ψ -Wellen gemäß (139) bzw. (139a) elektrische Ladung bzw. Materie mit sich. Wir wollen den räumlichen Teil des durch (139) gegebenen Viererstroms, also die gewöhnliche dreidimensionale elektrische Stromdichte mit \mathfrak{s} bezeichnen, den entsprechenden, durch den räumlichen Teil von (139a) gegebenen Materiestrom mit \mathfrak{s}_m . Bezeichnet man ferner mit \mathbf{r} den Radiusvektor vom Koordinatenursprung (Atomkern) zum Volumelement $d\tau$, so erhält man für das Impulsmoment \mathfrak{J} und das magnetische Moment \mathfrak{M} des Systems

$$\mathfrak{J} = \int [\mathbf{r} \mathfrak{s}_m] d\tau \quad (142)$$

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r} \mathfrak{s}] d\tau. \quad (142a)$$

Die Größen \mathfrak{s} und \mathfrak{s}_m hängen gemäß (139) bzw. (139a) von den Eigenfunktionen $\psi_{n, l, m}$ ab. Bildet man nun die Momente (142) bzw. (142a) für die den s -Termen zugehörigen Eigenfunktionen mit $l = 0$, so erhält man $\mathfrak{J} = \mathfrak{M} = 0$.

Aus dem Formalismus der Wellenmechanik ergibt sich also das Verschwinden des Impulsmoments und des magnetischen Momentes der s -Terme, ohne daß von Elektronenbahnen überhaupt, geschweige denn von durch den Kern laufenden Pendelbahnen die Rede wäre.

Darüber hinaus läßt sich zeigen, daß bei Mehrelektronensystemen die gemäß (142a) gerechneten Momente der abgeschlossenen Elektronenschalen (Edelgaskonfigurationen) ebenfalls verschwinden (SOMMERFELD, W. E., Kap. I, § 8 C). Diese Resultate stehen im Einklang mit der Erfahrungstatsache, daß der Wasserstoff und die Edelgase diamagnetisch sind.

Für $l \neq 0$ ergibt sich ein von der älteren Quantenmechanik etwas abweichendes Resultat, indem die Momente nicht einfach proportional l , sondern proportional $\sqrt{l(l+1)}$ werden. Der Bahndrehimpuls, der zu einem Zustand mit der Azimutalquantenzahl l gehört, ist also gegeben durch

$$s = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}. \quad (143)$$

Aus der Gleichung (139) für den Viererstrom lassen sich noch die Grenzbedingungen für die ψ -Funktion an irgendwelchen Unstetigkeitsflächen ableiten. Da der Viererstrom der Materie und Elektrizität überall endlich und stetig sein muß, folgt, daß sowohl die Funktion ψ als auch die Ableitung $\frac{d\psi}{dn}$ (wobei n nicht eine Quantenzahl, sondern die Normalenrichtung bezeichnet) zu beiden Seiten einer Unstetigkeitsfläche denselben Wert haben muß. Wenn also beispielsweise an der Grenzfläche eines Körpers die elektrische Feldstärke von einem hohen Wert plötzlich auf Null abnimmt, so gelten an dieser „Unstetigkeitsstelle des Feldes“ die eben erwähnten Grenzbedingungen für ψ und $\frac{d\psi}{dn}$. Hiervon wird beispielsweise bei der Behandlung des Problems des Elektronenaustritts aus Metalloberflächen Gebrauch gemacht (Ziff. 46).

39. Die Diracsche Theorie des Kreiselektrons bei Abwesenheit äußerer Felder¹. Den Abschluß der bisherigen formalen Entwicklung der Quantenmechanik bildet die DIRACsche Theorie des Kreiselektrons. Wir müssen uns bei ihrer Wiedergabe noch mehr als in manchen anderen Teilen dieses Berichtes in großen Zügen referierend verhalten und auf die Angabe des Rechenganges im einzelnen verzichten; ja wir können es nicht einmal unternehmen, alle Gedankengänge, die zur Aufstellung dieser Theorie geleitet haben, ganz konkret wiederzugeben, da zu ihrer Reproduktion Kenntnis gewisser Gebiete der Quantenmechanik (der Transformationstheorie) erforderlich ist, auf die wir auch im späteren Teil schon aus mathematischen Rücksichten nur ganz cursorisch eingehen werden.

Beginnen wollen wir mit der Aufzählung der Leistungen, welche die DIRACsche Theorie des Kreiselektrons zu verzeichnen hat. Sie stellt eine relativistisch invariante Theorie dar, welche gleichzeitig die Spineffekte ohne weitere Zusatzannahmen liefert. Hierzu gehört in ihrer Anwendung

¹ DIRAC (66).

auf Atomprobleme die richtige Feinstrukturformel sowie der ZEEMAN-Effekt der Dublettatome. Durch sie ist, abgesehen von einigen noch unten zu besprechenden prinzipiellen Mängeln, der Problemkreis des Spinelektrons vollkommen erschöpft.

Der Leitgedanke bei der Aufstellung der neuen DIRACschen Gleichung war im wesentlichen der folgende: Die relativistische Wellengleichung (I2I) hatte zwei Mängel. Sie enthielt die Erscheinungen des Spins nicht und sie war von zweiter Ordnung in der Zeit, während die klassische Wellengleichung (III) (besser Wärmeleitungsgleichung) von erster Ordnung in der Zeit war. Daß dieses Auftreten der höheren Ordnung einen Mangel darstellt, kann man nur im Zusammenhang mit den Überlegungen der Transformationstheorie wirklich exakt einsehen (vgl. Ziff.68). Wir begnügen uns hier mit der einfachen Mitteilung, daß es sich als mathematisch nicht möglich erweist, die allgemeine Transformationstheorie auf Differentialgleichungen anzuwenden, die von höherer als erster Ordnung in der Zeit sind¹.

In diesem Zusammenhang ist vielleicht folgende Bemerkung recht aufklärend: Die relativistische HAMILTONSche Funktion lautet bekanntlich

$$H = \mu c^2 \sqrt{1 + \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{\mu^2 c^2}} + V$$

und die entsprechende HAMILTON-JACOBISChe Gleichung

$$\mu c^2 \sqrt{1 + \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{\mu^2 c^2}} + V = \frac{\partial W}{\partial t}. \quad (\text{I44})$$

Sie ist in den Impulsen *von erster Ordnung*, aber *nicht linear*. Nun ist in Ziffer 32 (vgl. 90a) die Notwendigkeit betont worden, nur ganze Funktionen von p in die HAMILTONSche Funktion aufzunehmen. Man half sich damit, daß man die in der klassischen Physik sicher richtige Gleichung bildete

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t} - V\right)^2 = \mu^2 c^4 \left(1 + \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{\mu^2 c^2}\right). \quad (\text{I45})$$

¹ Wir greifen hier voraus auf die in Ziff. 47 gegebene Darstellung der Variation der Konstanten. Wenn wir den dort gegebenen Rechenvorgang auf eine Differentialgleichung übertragen, die von zweiter, statt wie in (226) von erster Ordnung in der Zeit ist, so sieht man sofort, daß das Problem manchmal undefiniert wird. Wir müßten dann außer den a_k zur Zeit $t=0$ auch noch die \dot{a}_k zur Zeit $t=0$ kennen, was z. B. für die Anwendung der Störungsrechnung über unser physikalisches Wissen hinausreicht. Es würde dann der Ansatz

$$a_m = 1, \quad a_n = o(n \neq m)$$

keineswegs mehr genügen, vielmehr müßten wir über alle \dot{a}_n zur Zeit $t=0$ noch orientiert sein. Um ähnliche Schwierigkeiten handelt es sich auch bei der Anwendung der Transformationstheorie.

In dieser jetzt in den Impulsen quadratischen Gleichung wurde dann die quantenmechanische Übersetzung (116) vorgenommen. Eigentlich wurde aber durch diesen formal bedingten Umweg die Ordnung der Gleichung ganz unberechtigt erhöht und dieser Schritt ist es gerade, der jetzt von DIRAC durch seine neue Formulierung rückgängig gemacht wird. Natürlich muß man dann andere Hilfsmittel heranziehen, um die Schwierigkeiten der in p irrationalen Funktion H zu beseitigen; diesen wollen wir uns jetzt zuwenden.

Wenn wir die Gleichung von erster Ordnung in der Zeit schreiben, so muß sie auch wegen der relativistischen Symmetrie der Raum-Zeit-Koordinaten von erster Ordnung in den räumlichen Koordinaten sein, da sie nur dann gegen eine LORENTZ-Transformation invariant sein kann. Nun ist die ursprüngliche SCHRÖDINGERSche Gleichung, die von zweiter Ordnung in den räumlichen Koordinaten ist, abgesehen eben von den Spineffekten, durch die Erfahrung aufs beste bestätigt worden. Es ist nicht möglich, daß eine Differentialgleichung erster Ordnung für eine Funktion ψ völlig äquivalent sein soll einer Differentialgleichung zweiter Ordnung für ψ . Wohl aber können wir uns ein System für zwei oder mehrere Funktionen ψ_i denken, aus dem durch gegenseitige Elimination Differentialgleichungen zweiter Ordnung für die ψ_i entstehen. Diese Eliminationsgleichungen müssen dann mit großer Annäherung den ursprünglichen SCHRÖDINGERSchen Gleichungen entsprechen¹.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen wollen wir nun den DIRACschen Ansatz ohne weitere Begründung einfach hinschreiben. Dieser lautet zunächst für den Fall des kräftefreien Elektrons

$$(\hat{p}_0 + \alpha_1 \hat{p}_1 + \alpha_2 \hat{p}_2 + \alpha_3 \hat{p}_3 + \alpha_4 \mu c) \psi = 0. \quad (146)$$

Hierin bedeuten

$$\hat{p}_0 = -\frac{h}{2\pi i} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \hat{p}_1 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \text{ usw.}$$

Die Größen α_k sind Koeffizienten, deren Rechengesetze wir vorläufig noch offen lassen. Wir können nur sagen, daß sie sicher nicht den Rechengesetzen der gewöhnlichen Zahlen entsprechen werden. Denn dann würde in der Gleichung (146) nur die eine Funktion ψ vorkommen, während wir doch früher schon gesagt hatten, daß wir ein System von Gleichungen

¹ Wir illustrieren das im Text Gesagte an dem Verhältnis der NEWTONschen und HAMILTONschen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik für einen Massenpunkt von einem Freiheitsgrad. Die NEWTONsche Bewegungsgleichung $\mu \ddot{x} = -\frac{\partial V}{\partial x}$ ist von zweiter Ordnung in der Zeit t . Ihr äquivalent ist das System von zwei Differentialgleichungen erster Ordnung
 1) $\mu \dot{x} = p$ 2) $\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x}$, worin p den Impuls des Massenpunktes bedeutet. Einsetzen von (1) in (2) liefert sofort die NEWTONsche Bewegungsgleichung.

für mehrere unbekannte Funktionen aufstellen müssen. Die Größen α_k werden also so etwas wie ein zweireihiges Koeffizientenschema in einem System linearer Gleichungen darstellen, das wir durch bestimmte Zusatzforderungen festlegen werden.

Zu diesem Zwecke lassen wir den Operator

$$(-\hat{p}_0 + \alpha_1 \hat{p}_1 + \alpha_2 \hat{p}_2 + \alpha_3 \hat{p}_3 + \alpha_4 \mu c)$$

nochmals auf den Ausdruck (146) einwirken

$$\left. \begin{aligned} &(-\hat{p}_0 + \alpha_1 \hat{p}_1 + \alpha_2 \hat{p}_2 + \alpha_3 \hat{p}_3 + \alpha_4 \mu c) \\ &(\hat{p}_0 + \alpha_1 \hat{p}_1 + \alpha_2 \hat{p}_2 + \alpha_3 \hat{p}_3 + \alpha_4 \mu c) \psi = 0 \end{aligned} \right\}. \quad (147)$$

Wir müssen nun annehmen, daß die unbekanntenen Größen α_i nicht von den Koordinaten abhängen und deshalb mit den Impulsen vertauschbar¹ sind. Denn für ein kräftefreies Elektron sind die Punkte des Raumes gleichberechtigt, wir können also setzen

$$\alpha_k \hat{p}_i \psi = \hat{p}_i \alpha_k \psi \dots \quad (148)$$

Dann wird (147) vollständig ausgeschrieben so aussehen

$$I + II + III = 0 \dots \quad (147a)$$

Darin bedeuten die Abkürzungen

$$\begin{aligned} I &\equiv \left[\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left\{ \frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} - \left(\alpha_1^2 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \alpha_2^2 \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \alpha_3^2 \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \right\} + \alpha_4^2 \mu^2 c^2 \right] \psi. \\ II &\equiv -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left\{ (\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_1) \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} + (\alpha_1 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_1) \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_3} \right. \\ &\quad \left. + (\alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_2) \frac{\partial^2}{\partial x_2 \partial x_3} \right\} \psi. \\ III &\equiv -\frac{\hbar \mu c}{2\pi i} \left\{ (\alpha_1 \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_1) \frac{\partial}{\partial x_1} + (\alpha_2 \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_2) \frac{\partial}{\partial x_2} \right. \\ &\quad \left. + (\alpha_3 \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_3) \frac{\partial}{\partial x_3} \right\} \psi. \end{aligned}$$

Dabei ist es natürlich nicht erlaubt, $\alpha_i \alpha_k$ an Stelle von $\alpha_k \alpha_i$ zu schreiben, da die Größen α nach dem Gesagten sicher keine kommutative Multiplikation gestatten werden.

Wir fordern nun, daß im *kräftefreien Falle* die durch *einen Eliminationsprozeß* gewonnene *Differentialgleichung zweiter Ordnung* für die Größen ψ_i mit der *relativistischen* (121) *übereinstimmt*. Tatsächlich läßt sich diese Forderung durch passende Zerspaltung von (147a) leicht erfüllen. Wir genügen ihr durch den folgenden Ansatz:

$$\left. \begin{aligned} I = II = III = 0 \\ \alpha_i^2 = 1 \dots \\ \alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 0 \quad (i \neq k) \end{aligned} \right\}. \quad (149)$$

Die Relationen (149) sind es nun, die zur Bestimmung der Größen α_k dienen. Wenn wir die Größe α_i kennen werden, so werden wir dann auch

¹ Vertauschbar = kommutierbar.

wissen, wieviele Funktionen ψ_i wir einzuführen gezwungen sind. Wir verzichten darauf, die allgemeine und systematische Lösungsmethode für (149) hier zu diskutieren, sondern geben nur das Resultat an. Zu dem Zwecke betrachten wir nach dem Vorgange von DIRAC sechs Koeffizientenschemata von je vier Zeilen und Kolonnen, die wir der Reihe nach mit den Buchstaben $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \rho_1, \rho_2, \rho_3$ bezeichnen. Diese Koeffizientenschemata sehen folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{I} & 0 & 0 \\ \mathbf{I} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{I} \\ 0 & 0 & \mathbf{I} & 0 \end{pmatrix} & \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_3 &= \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix} & \rho_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \rho_2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} & \rho_3 &= \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Die σ und ρ sind also vierreihige Matrizen, die auch denselben Rechengesetzen genügen sollen, wie es in Ziff. 13 (36, 37) für die Heisenbergschen Matrizen verlangt war. Z. B. gilt für ρ_1 , daß alle seine Elemente ρ_1^{ik} 0 sind mit Ausnahme von $\rho_1^{13}, \rho_1^{24}, \rho_1^{31}, \rho_1^{42}$, die alle gleich 1 sind. Der untere Index bei den Matrizen ρ_i, σ_i bezieht sich immer auf die Feststellung der Matrix, die oberen Indizes auf das entsprechende Element der durch den unteren Index festgelegten Matrix. Entsprechend für $\sigma_2: \sigma_2^{ik} = 0$, außer $\sigma_2^{12} = \sigma_2^{34} = -i, \sigma_2^{21} = \sigma_2^{43} = i$. Für die Multiplikation zweier Matrizen gilt dann das Gesetz $(\sigma_i \rho_k)^{ln} = \sum_m \sigma_i^{lm} \rho_k^{mn}$ ganz analog zu (37).

Von diesen Matrizen σ_i und ρ_k läßt sich nun zeigen, daß sie den Relationen genügen

$$\sigma_i^2 = \rho_i^2 = \mathbf{I}. \quad (149a)$$

$$\sigma_i \sigma_k + \sigma_k \sigma_i = 0. \quad (149b)$$

$$\rho_i \rho_k + \rho_k \rho_i = 0. \quad (149c)$$

$\sigma_i^2 = \mathbf{I}$ bedeutet natürlich, daß die durch Multiplikation entstandene Matrix $\sigma_i \sigma_i$ eine Einheitsmatrix ist [vgl. Ziff. 12, (41)].

$$(\sigma_i \sigma_i)^{lm} = \delta_{lm} \begin{pmatrix} \delta_{lm} = \mathbf{I}, & l = m \\ \delta_{lm} = 0, & l \neq m \end{pmatrix}.$$

Berechnen wir zur Illustration etwa σ_2^2 :

$$(\sigma_2^2)^{lm} = \sum_k \sigma_2^{lk} \sigma_2^{km}.$$

Diese Summe über k enthält höchstens ein Glied, da σ_2 in jeder Zeile und Kolonne nur ein Glied hat. Für $l = m$ ist dieses eine Glied wirklich vorhanden z. B.

$$(\sigma_2^2)^{11} = \sum_k \sigma_2^{1k} \sigma_2^{k1} = \sigma_2^{12} \cdot \sigma_2^{21} = (-i) i = 1.$$

Für $l \neq m$ aber ist dieses Glied nicht vorhanden, z. B.

$$(\sigma_2^2)^{12} = \sum_k \sigma_2^{1k} \sigma_2^{k2} = \sigma_2^{12} \sigma_2^{22} = 0 \text{ wegen } \sigma_2^{22} = 0.$$

Es ist also wirklich σ_2^2 eine Diagonalmatrix.

Entsprechend verifiziert man (149b).

So gilt z. B.:

$$\begin{aligned} (\sigma_1 \sigma_1)^{lm} &= \sum_k \sigma_1^{lk} \sigma_1^{km} \\ (\sigma_2 \sigma_1)^{lm} &= \sum_k \sigma_2^{lk} \sigma_1^{lm}. \end{aligned}$$

Also etwa für $l = 3$:

$$\begin{aligned} (\sigma_1 \sigma_2)^{3m} &= \sigma_1^{34} \sigma_2^{4m} = i \delta_{3m} \\ (\sigma_2 \sigma_1)^{3m} &= \sigma_2^{34} \sigma_1^{4m} = -i \delta_{3m}. \end{aligned}$$

Durch Addition folgt sofort (149b).

Wir könnten nun bereits die ρ_i bzw. σ_i für die α_i nehmen, da sie denselben Relationen (149) genügen. Doch brauchen wir wegen (146) vier und nicht drei Größen. Diese vierte Größe gewinnen wir durch Verwendung der Relation

$$\sigma_i \rho_k = \rho_k \sigma_i. \quad (149d)$$

Man bestätigt (149d) durch explizites Ausrechnen; wir zeigen es für das Produkt von σ_3 und ρ_1 .

$$\begin{aligned} (\sigma_3 \rho_1)^{lm} &= \sum_k \sigma_3^{lk} \rho_1^{km}, \\ (\rho_1 \sigma_3)^{lm} &= \sum_k \rho_1^{lk} \sigma_3^{km}, \end{aligned}$$

Etwa

$$\begin{aligned} l &= 4, \\ (\sigma_3 \rho_1)^{4m} &= \sigma_3^{44} \rho_1^{4m} = -\delta_{2m}, \\ (\rho_1 \sigma_3)^{4m} &= \rho_1^{42} \sigma_3^{2m} = -\delta_{2m}. \end{aligned}$$

Ebenso beweist man leicht die Richtigkeit der Relationen

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \rho_1 &= i \rho_2 \\ \rho_2 \rho_3 &= i \rho_1 \\ \rho_1 \rho_2 &= i \rho_3 \end{aligned} \right\} \quad (149e)$$

und entsprechend für σ .

Setzen wir nun

$$\alpha_1 = \varrho_1 \sigma_1 = \sigma_1 \varrho_1 \quad (150a)$$

$$\alpha_2 = \varrho_1 \sigma_2 = \sigma_2 \varrho_1 \quad (150b)$$

$$\alpha_3 = \varrho_1 \sigma_3 = \sigma_3 \varrho_1 \quad (150c)$$

$$\alpha_4 = \varrho_3 \quad (150d)$$

so sind damit alle Relationen (149) erfüllt. So gibt z. B.

$$\alpha_2^2 = \varrho_1 \sigma_2 \varrho_1 \sigma_2 = \varrho_1 \varrho_1 \sigma_2 \sigma_2 = \mathbf{I},$$

$$\alpha_3 \alpha_2 = \varrho_1 \sigma_3 \varrho_1 \sigma_2 = \varrho_1 \varrho_1 \sigma_3 \sigma_2 = -\varrho_1 \varrho_1 \sigma_2 \sigma_3 = -\varrho_1 \sigma_2 \varrho_1 \sigma_3 = -\alpha_2 \alpha_3.$$

Wir wollen nun mit den gewonnenen Größen $\alpha_1 \dots \alpha_4$ die Gleichungen (146) explizit angeben

$$(\not{p}_0 + \varrho_1 \sigma_1 \not{p}_1 + \varrho_1 \sigma_2 \not{p}_2 + \varrho_1 \sigma_3 \not{p}_3 + \varrho_3 \mu c) \psi = 0 \quad (151)$$

und daraus unter Verwendung von (149e)

$$(\varrho_1 \not{p}_0 + \sigma_1 \not{p}_1 + \sigma_2 \not{p}_2 + \sigma_3 \not{p}_3 - i \varrho_2 \mu c) \psi = 0. \quad (151a)$$

Diese eine Gleichung (151) stellt natürlich ein Quadrupel von Gleichung dar; z. B. lautet der Ausdruck $\varrho_3 \psi$ ausführlich geschrieben:

$$(\varrho_3 \psi)^i = \sum_k \varrho_3^{ik} \psi^k \quad (i = 1, 2, 3, 4); \quad (151b)$$

hierbei reduziert sich die Summe über k wegen der Gestalt der Matrix ϱ (bzw. σ) auf ein Glied. Die erste Gleichung (151a) lautet also:

$$\begin{aligned} & + \frac{\hbar}{2\pi i} \left(-\varrho_1^{13} \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_3}{\partial t} + \sigma_1^{12} \frac{\partial \psi_2}{\partial x_1} + \sigma_2^{12} \frac{\partial \psi_2}{\partial x_2} + \sigma_2^{11} \frac{\partial \psi_1}{\partial x_3} \right. \\ & \left. - i \varrho_2^{13} \mu c \psi_3 \right) = 0. \end{aligned} \quad (152)$$

Führt man ganz nach dem gegebenen Schema die Ausrechnung für alle vier Gleichungen durch, so erhält man das folgende System, das wir der Vollständigkeit und Übersichtlichkeit halber hier noch explizit angeben:

$$(\not{p}_0 + \mu c) \psi_1 + (\not{p}_1 - i \not{p}_2) \psi_4 + \not{p}_3 \psi_3 = 0. \quad (152a)$$

$$(\not{p}_0 + \mu c) \psi_2 + (\not{p}_1 + i \not{p}_2) \psi_3 - \not{p}_3 \psi_4 = 0. \quad (152b)$$

$$(\not{p}_0 - \mu c) \psi_3 + (\not{p}_1 - i \not{p}_2) \psi_2 + \not{p}_3 \psi_1 = 0. \quad (152c)$$

$$(\not{p}_0 - \mu c) \psi_4 + (\not{p}_1 + i \not{p}_2) \psi_1 - \not{p}_3 \psi_2 = 0. \quad (152d)$$

40. Die Diracsche Theorie des Kreiselektrons bei Anwesenheit äußerer Felder. Für den Fall der Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes benutzen wir die früher gegebene Verallgemeinerung [vgl. Ziff. 34, (118) bis (121)] und setzen an Stelle von \not{p}_0 bzw. \not{p}_1

$$\not{p}_0 + \frac{e}{c} \varphi_0, \text{ bzw. } \not{p}_1 + \frac{e}{c} \varphi_1 \text{ usw.}$$

Dann tritt an Stelle von (151)

$$\begin{aligned} & \left\{ \not{p}_0 + \frac{e}{c} \varphi_0 + \varrho_1 \left[\sigma_1 \left(\not{p}_1 + \frac{e}{c} \varphi_1 \right) + \sigma_2 \left(\not{p}_2 + \frac{e}{c} \varphi_2 \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \sigma_3 \left(\not{p}_3 + \frac{e}{c} \varphi_3 \right) \right] + \varrho_3 \mu c \right\} \psi = 0. \end{aligned} \quad (153)$$

Bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes zeigt sich aber bereits der wesentliche Unterschied des DIRACschen Gleichungssystems von den bisherigen (117) bzw. (121), während die Eliminationsgleichung zweiter Ordnung im *kräftefreien Fall* mit der alten relativistischen Gleichung (121) zur exakten Übereinstimmung gebracht worden war. Wenden wir auf (153) wie früher den Operator (vgl. (147))

$$\left[-\left(\hat{p}_0 + \frac{e}{c} \varphi_0\right) + \varrho_1 \left\{ \sigma_1 \left(\hat{p}_1 + \frac{e}{c} \varphi_1\right) + \sigma_2 \left(\hat{p}_2 + \frac{e}{c} \varphi_2\right) + \sigma_3 \left(\hat{p}_3 + \frac{e}{c} \varphi_3\right) \right\} + \varrho_3 \mu c \right]$$

an, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} & \left[-\left(\hat{p}_0 + \frac{e}{c} \varphi_0\right)^2 + \left\{ \sum_k \sigma_k \left(\hat{p}_k + \frac{e}{c} \varphi_k\right)^2 + \mu^2 c^2 \right\} \psi + \right. \\ & \quad + \varrho \left[\left\{ \sum_k \sigma_k \left(\hat{p}_k + \frac{e}{c} \varphi_k\right) \right\} \left(\hat{p}_0 + \frac{e}{c} \varphi_0\right) - \right. \\ & \quad \left. \left. - \left(\hat{p}_0 + \frac{e}{c} \varphi_0\right) \left\{ \sum_k \sigma_k \left(\hat{p}_k + \frac{e}{c} \varphi_k\right) \right\} \right] \right] \psi = 0. \end{aligned} \quad (154)$$

Wir führen jetzt die in (154) angedeuteten Differentiationen

$$\left(\hat{p}_k = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} \right),$$

soweit sie sich auf die Potentiale φ beziehen, zum Teil aus; es ergibt sich so nach durchaus elementaren Zwischenrechnungen, bei denen nur immer die Nichtvertauschbarkeit der ϱ beachtet werden muß, folgendes Gleichungssystem

$$\begin{aligned} & \left\{ -\left(\hat{p}_0 + \frac{l}{c} \varphi_0\right)^2 + \sum_k \left(\hat{p}_k + \frac{l}{c} \varphi_k\right)^2 + \mu^2 c^2 + \right. \\ & \quad \left. + \frac{eh}{2\pi c} \sum_k \sigma_k \mathfrak{E}_k + \frac{ieh}{2\pi c} \varrho_1 \sum_k \sigma_k \mathfrak{G}_k \right\} \psi = 0. \end{aligned} \quad (155)$$

Hierin bedeutet \mathfrak{E}_k und \mathfrak{G}_k die entsprechende Komponente der elektrischen und magnetischen Feldstärke, die sich nach (113) aus den φ_i ableiten lassen.

Abgesehen von den Gliedern $\sum_k \sigma_k \mathfrak{E}_k$ bzw. $\varrho_1 \sum_k \sigma_k \mathfrak{G}_k$ stimmt (155) mit (121) genau überein. Die beiden Zusatzglieder aber bewirken einen zweifachen Unterschied gegen die frühere relativistische Wellengleichung.

Erstens stellt (155) wieder ein Quadrupel von Gleichungen dar, doch sind jetzt die Gleichungen für die ψ_i *nicht mehr separiert*; im allgemeinen wird *jede Gleichung mehrere ψ enthalten*, vgl. (151b). (Im Spezialfall des statischen Zentralfeldes gelingt, wie wir weiter unten sehen werden, eine solche Separation.)

Der zweite wesentliche Unterschied gegen (121) liegt in der Gestalt der Faktoren, die die neu hinzutretenden ψ in (155) tragen.

Betrachten wir zur Veranschaulichung den besonderen Fall $\mathfrak{G}_2 = \mathfrak{G}_3 = \mathfrak{G}_1 = \mathfrak{G}_2 = \mathfrak{G}_3 = 0$. Dann erhält die erste Gleichung (155) das Zusatzglied

$$\frac{e\hbar\mathfrak{G}_1}{2\pi c} \sigma_1^{12} \psi_2.$$

Wir können sie (in der natürlich nicht mehr völlig adäquaten Sprache der älteren Theorie) so charakterisieren, daß das Elektron scheinbar ein magnetisches Moment vom Betrage $\frac{e\hbar}{4\pi\mu c}$, bzw. ein analoges elektrisches Moment trägt¹. Dies ist aber genau die eine Hälfte des Inhalts der in Ziff. 36 besprochenen GOUDSMIT-UHLENBECKSchen Hypothese, die sich hier als Konsequenz des allgemeinen DIRACschen Ansatzes ergibt. Natürlich ist ein direkter allgemeiner Vergleich wegen der erwähnten Tatsache der Nichtseparierbarkeit in den ψ_i nicht möglich, wir werden weiter unten im Falle des Zentralfeldes den „Spinterm“ noch genauer kennen lernen. Auch das Auftreten eines elektrischen Momentes, das hier ganz formal auftritt, wird sich in Ziff. 43 verständlich machen lassen.

Wir hätten noch, um die völlige Richtigkeit der DIRACschen Ansätze zu beweisen, den Nachweis zu führen, daß (146) gegenüber LORENTZ-Transformationen invariant ist. Dies ist von Haus aus nicht selbstverständlich, da wir nicht wissen, wie sich die $\alpha_1 \dots \alpha_4$ bei LORENTZ-Transformationen verhalten. DIRAC hat gezeigt, daß die notwendige Invarianz des Gleichungssystems (146) tatsächlich zu Recht besteht.

Nun handelt es sich noch um den anderen Teil der GOUDSMIT-UHLENBECKSchen Hypothese, nach der dem Elektron auch ein Drehimpuls von der Größe $\frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\pi}$ zukommt. Mit jener Näherung, mit der wir überhaupt bei einer neuen Theorie die Begriffe der alten anwenden dürfen, folgt dies gleichfalls ohne weitere Zusatzannahme aus den DIRACschen Gleichungen. Wir skizzieren nur den Gedankengang, der zu diesem Resultat führt.

In Ziff. 38 waren für den Bahndrehimpuls *bestimmte* Werte angegeben, wie $J=0$ für die s-Schale; daraus geht auch hervor, daß dieser Bahndrehimpuls ein Integral der quantenmechanischen Gleichungen darstellt. Dies ist nun in der DIRACschen Theorie nicht mehr möglich; vielmehr zeigt hier die Rechnung, daß nicht der Bahndrehimpuls allein, sondern dieser, vermehrt um Zusatzterme von ähnlicher Gestalt wie in (155), konstant ist. Der Betrag dieser Zusatzterme ist genau $\frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\pi}$. Dies entspricht dem spektroskopischen Sachverhalt, der zur Einführung der inneren Quantenzahl j Veranlassung gegeben hat (vgl. Ziff. 35 bis 37).

Für zentralsymmetrische Felder, in denen das Vektorpotential verschwindet, kann man die Gleichungen (153) wesentlich vereinfachen und

¹ Die Division mit 2μ ist nötig, um volle formale Analogie mit (111) herzustellen.

umformen. Man erreicht so auf einem längeren Rechenwege, den wir hier nicht näher angeben, als Eliminationsresultat eine Gleichung zweiter Ordnung von folgender Gestalt:

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \chi}{\partial r} + \left[\frac{\left\{ \frac{E}{c} + V(r) \right\}^2 - \mu^2 c^2}{h^2} - \frac{j(j+1)}{4\pi^2 r^2} \right] 4\pi^2 \chi - \frac{1}{\frac{E}{c} + V + \mu c} \frac{\partial V}{\partial r} \left(\frac{\partial \chi}{\partial r} + \frac{j+1}{r} \chi \right) = 0. \quad (156)$$

$$\chi = \frac{1}{r} \psi_3.$$

Dann ist ψ_1 gegeben durch die Gleichung

$$\frac{\partial \psi_3}{\partial r} + \frac{j}{r} \psi_3 = \frac{2\pi \left(\frac{E}{c} + V + \mu c \right)}{h} \psi_1. \quad (157)$$

Für ψ_2 und ψ_4 gelten dieselben Gleichungen, so daß wir an Stelle von vier verschiedenen Lösungen nur zwei erhalten. Dies hat eine allgemeine Bedeutung, die wir gleich näher besprechen werden. E bedeutet in (156) und (157) den gesuchten Eigenwertparameter, V ist die potentielle Energie, die voraussetzungsgemäß nur Funktion von r ist, j entspricht in gewissem Sinne dem früheren l .

Den Vergleich von (156) mit den anderen Theorien und mit der Erfahrung verschieben wir auf Ziff. 43.

Nach dieser Wiedergabe der Leistungen der DIRACschen Theorie ist es noch angebracht, mit wenigen Worten zu sagen, warum sie nach der Ansicht ihres Urhebers nicht als eine befriedigende Lösung des Elektronenproblems angesehen werden kann. Wir gehen zu diesem Zwecke zurück auf die Gleichung (153) für ein Partikel der Ladung e :

$$\left[\not{p}_0 + \frac{e}{c} \not{p}_0 + q_1 \left\{ \sum_k \sigma_k \left(\not{p}_k + \frac{e}{c} \not{p}_k \right) \right\} + q_3 \mu c \right] \psi = 0. \quad (153)$$

Denken wir uns die Gleichung für ein Partikel der Ladung $-e$ aufgeschrieben, welches bei derselben Masse μ sich in demselben Felde bewegen möge, so lautet sie

$$\left[\not{p}_0 - \frac{e}{c} \not{p}_0 + q_1 \left\{ \sum_k \sigma_k \left(\not{p}_k - \frac{e}{c} \not{p}_k \right) \right\} + q_3 \mu c \right] \psi = 0. \quad (153a)$$

Nun steht es uns ohne weiteres frei, unsere Definition der Impulse dahin abzuändern, daß wir i an Stelle von $-i$ setzen, also

$$\not{p}_0 = + \frac{h}{2\pi i c} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \not{p}_k = - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k}.$$

Dies kann in dem Schlußresultate nichts ändern, sondern hätte lediglich zur Folge, daß gewisse der Größen ψ an Stelle ihrer konjugiert komplexen treten.

(153a) lautet dann:

$$\left[\hat{p}_0 + \frac{e}{c} \varphi_0 + \varrho_1 \left\{ \sum_k \sigma_k \left(\hat{p}_k + \frac{e}{c} \varphi_k \right) \right\} - \varrho_3 \mu c \right] \psi = 0. \quad (153b)$$

Nun können wir jederzeit an Stelle von ϱ_3 auch $-\varrho_3$ setzen. Denn hierdurch wird keine der Relationen (149a bis d), (150a bis d) verletzt¹.

Mit dieser Änderung aber lautet dann (153b):

$$\left[\left(\hat{p}_0 + \frac{e}{c} \varphi_0 + \varrho_1 \left\{ \sum_k \sigma_k \left(\hat{p}_k + \frac{e}{c} \varphi_k \right) \right\} + \varrho_3 \mu c \right) \right] \psi = 0. \quad (153c)$$

Die Gleichung (153c) für das Partikel entgegengesetzter Ladung $-e$ ist damit vollkommen identisch geworden mit der ursprünglichen (153) für das Partikel der Ladung $+e$ und gleicher Masse. Wir können den Sachverhalt auch so ausdrücken: Das DIRACSCHE Gleichungssystem (153) bezieht sich ebensowohl auf Partikeln der Ladung $+e$ und $-e$, das heißt aber, daß es für Partikel der Ladung $+e$ zuviel Lösungen enthält. Da weder $+e$ noch $-e$ voreinander bevorzugt sind, so beziehen sich gerade die Hälfte der Lösungen auf positive, die Hälfte auf negativ geladene Partikel. Da im allgemeinen zwei verschiedene Lösungen miteinander kombinieren können, d. h. ein Partikel entweder spontan oder unter dem Einfluß äußerer Felder aus dem Zustande mit einer Eigenfunktion, die zu $+e$ gehört, in den Zustand mit einer zu $(-e)$ gehörigen Eigenfunktion übergehen kann, so bedeutet dies, daß nach der DIRACSCHE Theorie die Elektronen das Vorzeichen ihrer Ladung wechseln können. Dies ist ein Effekt, für den niemals experimentelle Anzeichen beobachtet worden waren. Auch kann man zeigen, daß dabei, nämlich bei dem Übergange der Ladung $+e \rightarrow -e$ auch das Vorzeichen der Gesamtenergie E sich ändern muß. (Dies ergibt sich aus genau demselben Substitutionsprozeß, der uns früher zu den Gleichungen [153a bis c] geführt hat.) Da hier E die Gesamtenergie bedeutet, also etwa im feldfreien Falle

$$E = mc^2 + \text{kinetische Energie}$$

so führt die DIRACSCHE Theorie zu dem in keiner Weise verständlichen Ergebnis, daß Partikel mit *negativer Masse* existieren müssen.

Wir haben damit die prinzipiellen Einwände, die sich gegen die DIRACSCHE Theorie vorbringen lassen, wiedergegeben. Wir möchten nur hervorheben, daß diese keineswegs die DIRACSCHE Theorie allein, sondern genau so z. B. die frühere relativistische Gleichung (121) treffen, was man auf genau dem gleichen Wege zeigen kann. In der Praxis wird man also bis zur Behebung dieser Schwierigkeiten so vorgehen, daß man lediglich die eine Hälfte der Lösungen, welche positiver Masse entsprechen, beibehält und nur sie einem Vergleich mit der Erfahrung unterwirft.

¹ Wir sehen an diesem Beispiel, daß unsere Lösung für α_k keineswegs die einzige ist, was ja auch für unsere Zwecke nicht gefordert wird.

Daß dieser in allen Punkten befriedigend ausfällt, hatten wir schon einleitend erwähnt und werden wir in Ziff. 43, 44 noch etwas näher ausführen.

Aus historischen Gründen scheint es uns noch angebracht, darauf hinzuweisen, daß die Idee, das Verhalten des Spinelektrons statt durch eine durch mehrere Eigenfunktionen zu beschreiben, bereits vor DIRAC von PAULI¹ und DARWIN² angewendet worden war. Ihre Theorie, die sich mit zwei Funktionen begnügt, hatte gegenüber der DIRACschen den Nachteil, nicht relativistisch invariant zu sein.

Leistungen der Theorie.

VIII. Einkörperprobleme.

41. Oszillator und Rotator; Methodisches. Als erste Anwendung der in Kapitel IV, VI, VII entwickelten theoretischen Anschauungen wollen wir uns mit den quantenmechanischen Eigenschaften des Oszillators und Rotators befassen. Die Beschäftigung mit diesen mathematisch einfachsten Systemen wird uns gleichzeitig Gelegenheit geben, Methoden zu illustrieren, die in der Quantenmechanik immer wieder zur Bestimmung der Eigenwerte angewendet werden.

Die SCHRÖDINGERSche Gleichung des linearen Oszillators, dessen potentielle Energie dem Quadrate der Elongation proportional ist, lautet:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{a^2}{2} x^2 \right) \psi = 0 \dots \quad (158)$$

$$\left(2\pi \nu = \frac{a}{\sqrt{\mu}} \right).$$

Bei Aufsuchen der gewissen Regularitätsbedingungen (vgl. Ziff. 25, 26) genügenden Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung hat man sich für die singulären Punkte der Differentialgleichung zu interessieren. Diese singulären Punkte sind jene Werte der Koordinaten, für die ein Koeffizient der gesuchten Funktion oder ihrer Ableitung unendlich wird. Dabei denken wir uns immer mit dem Faktor der höchsten Ableitung durchdividiert, so daß das Glied $\frac{d^2 \psi}{dx^2}$ den Koeffizienten 1 trägt. Außer diesen singulären Stellen ist noch immer gesondert das Verhalten „im Punkte unendlich“ zu untersuchen. Darunter versteht man folgendes: Wir ersetzen die unabhängige Variable durch die Substitution

$$\xi = \frac{1}{x}$$

und fragen dann, ob die so aus der ursprünglichen Gleichung entstehende Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + f(\xi) \frac{d\psi}{d\xi} + g(\xi) \psi = 0$$

¹ PAULI (35).

² DARWIN (63).

im Punkte $\xi = 0$ regulär oder singular ist. Darnach sprechen wir dann davon, ob die ursprüngliche Differentialgleichung „im Punkte unendlich“ regulär oder singular war.

Wenn wir als Lösung einer Differentialgleichung eine Potenzreihe ansetzen:

$$\psi = c_0 + c_1(x - x_0) + c_2(x - x_0)^2 + \dots$$

deren Koeffizienten c_i wir durch Einsetzen in sie bestimmen, so konvergiert diese Lösung nach allgemeinen Sätzen in einem Kreise um x_0 bis zum nächsten singularen Punkt. Das Verhalten der Potenzreihe in der Umgebung von x_0 , falls x_0 selber ein singularer Punkt ist, muß dann nach gut ausgearbeiteten Methoden der Theorie der Differentialgleichungen noch gesondert untersucht werden. (Mit einem solchen Fall haben wir es weiter unten beim Wasserstoffatom zu tun, wo man eine am Punkte 0 beginnende Potenzreihe anzusetzen hat, nachdem man vorher das Verhalten in der Umgebung von $r = 0$ besonders untersucht hat.)

Die Differentialgleichung (158) zeigt keinen singularen Punkt im Endlichen. Hingegen ist der Punkt unendlich singular, wie sich aus der Substitution $x = \frac{1}{\xi}$ ergibt.

$$\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{d\psi}{d\xi} + \frac{8\pi^2 m}{h} \left(\frac{E}{\xi^4} - \frac{a^2}{2\xi^6} \right) \psi = 0. \quad (158a)$$

Eine Potenzreihe in x

$$\psi = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 x \dots$$

vom Ursprunge $x_0 = 0$ aus angesetzt, wird also im allgemeinen für große Werte von x nicht beschränkt bleiben. Wir führen nun durch die folgenden Substitutionen neue abhängige und unabhängige Variable ein, wobei wir auch noch die Koeffizienten von (158) durch passende Abkürzungen ersetzen:

$$\begin{aligned} \frac{8\pi^2 \mu E}{h^2} &= \varepsilon, & \frac{2\pi \sqrt{\mu} a}{h} &= b \\ \psi &= e^{-\frac{b}{2} x^2} \cdot u(x) & x &= \frac{y}{\sqrt{b}}. \end{aligned}$$

Dann wird (158) als Differentialgleichung für die unbekannte Funktion u , die als Funktion von y gedacht ist, folgende Gestalt annehmen:

$$\frac{d^2 u}{dy^2} - 2y \frac{du}{dy} + \left(\frac{\varepsilon}{b} - 1 \right) u = 0 \dots \quad (159)$$

(Die Substitution $\psi = e^{-\frac{b}{2} x^2} u$ ist durch eine Betrachtung des angenäherten Verhaltens von ψ an der Stelle $\xi = 0$ nahe gelegt.) (159) suchen wir nun durch eine Potenzreihe in y zu integrieren; als Bedingung müssen wir dabei fordern, daß u für große reelle Werte von y schwächer unendlich wird als $e^{+\frac{y^2}{2}}$; dann sind wir sicher, daß $\psi = e^{+\frac{y^2}{2}} u$ für große y verschwindet.

Einsetzen von

$$u = c_0 + c_1 y + c_2 y^2 + \dots$$

in (159) liefert für die c_k folgende Rekursionsformel:

$$c_k \left(-\frac{\varepsilon}{b} + 2k + 1 \right) = c_{k+2} (k+1)(k+2). \quad (160)$$

Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden: a) ein Koeffizient c_{n+2} verschwindet; b) kein Koeffizient c_{n+2} verschwindet.

Im ersten Falle verschwinden dann auch wegen (160) alle höheren Koeffizienten, die Reihe bricht ab und wird zu einem Polynom n ten Grades in y . Unsere Regularitätsbedingung ist dann sicher erfüllt, denn jedes Polynom wird schwächer unendlich als die Exponentialfunktion. Das Verschwinden von c_{n+2} (bei von Null verschiedenem c_n) ist aber nur möglich, wenn

$$\varepsilon = b(2n + 1) \dots \quad (161)$$

(161) setzt eine *unendliche diskrete Mannigfaltigkeit* von Werten für ε fest, die ein Erfüllen der Regularitätsbedingung gestatten. Mit den alten Bezeichnungen lautet (161):

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu \dots \quad (162)$$

Wenn (161) nicht erfüllt, so haben wir es nicht mehr mit einem Polynom, sondern mit einer ganzen transzendenten Funktion zu tun. Dann ist aber unsere Regularitätsforderung nicht mehr erfüllbar; denn eine leichte Abschätzung der Koeffizienten zeigt, daß u für große Werte von y sich wie e^{y^2} verhält, demgemäß ψ wie $e^{\frac{y^2}{2}}$ unendlich wird. Wir können also mit der Feststellung schließen, daß nur für die durch (161) bzw. (162) gegebenen Werte des Eigenwertparameters ε bzw. E eine reguläre Lösung von (158) existiert.

Die hier abgeleiteten Polynome nennt man HERMITESCHE Polynome¹ mit der üblichen Abkürzung H_n . Diese Methode, einen Reihenansatz durch Verfügung über den in die Rekursionsformel eingehenden Eigenwertparameter abbrehen zu lassen, ist das wichtigste Hilfsmittel zur strengen Lösung von derartigen Eigenwertproblemen. Die weitere Rechnung geht dann gewöhnlich so vor sich, daß man ein Problem unter Abspaltung eines als kleine Störung bezeichneten Teiles der potentiellen Energie streng löst und das vollständige Problem nach den weiter unten eingehend geschilderten Störungsmethoden behandelt.

Physikalisch ist an dem Resultat (162) merkwürdig, daß der Oszillator nicht mehr wie in der früheren Theorie ganzzahlig, sondern halbzahlig gequantelt ist. Dies macht sich im Spektrum nicht weiter bemerkbar, da hier bei der Differenzbildung der konstante Teil $\frac{1}{2} h \nu$

¹ Vgl. für die hier gegebene Darstellung COURANT-HILBERT, Methoden der mathematischen Physik, Band I, besonders Kapitel V.

wegfällt. Wohl aber spielt dieser Zusatz eine gewisse Rolle bei manchen Betrachtungen über Nullpunktsenergie (Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallatomen, welche derartige harmonische Schwingungen ausführen), sowie bei manchen Erscheinungen der Bandenspektren, auf die wir hier jedoch nicht näher eingehen können. Es scheint, daß die nicht ganz eindeutigen Experimente doch zugunsten der neuen halbzahligen Quantelung sprechen.

Die Auswahlregel für den idealen Oszillator der alten BOHRschen Theorie, nach der sich die Quantenzahl n nur um ± 1 ändern kann, läßt sich aus (162) sehr leicht gewinnen. Man kann nämlich ohne große Mühe zeigen, daß

$$x_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_n \psi_m dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-bx^2} H_n(\sqrt{b}x) H_m(\sqrt{b}x) dx \quad (163)$$

nur für $m = n \pm 1$ von Null verschieden ist.

Wir gehen zur Besprechung des Rotators über. Die SCHRÖDINGERsche Gleichung des Rotators, der sich um eine feste Achse drehen kann, lautet infolge Abwesenheit jeglicher potentieller Energie

$$\frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 J}{h^2} E \psi = 0 \quad (164)$$

($J = \text{Trägheitsmoment}$).

Die Eigenfunktionen sind

$$\psi = \frac{\cos\left(\frac{\sqrt{8\pi^2 EJ}}{h} \varphi\right)}{\sin\left(\frac{\sqrt{8\pi^2 EJ}}{h} \varphi\right)} \dots \quad (165)$$

Da wir verlangen müssen, daß

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$$

ist, da der Winkel φ um bis auf ganze Vielfache von 2π definiert ist und φ eine eindeutige Funktion von ψ sein muß, erhalten wir

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 EJ}{h^2}} = l, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Damit ergibt sich für die Energie

$$E_l = \frac{l^2 h^2}{8\pi^2 J} \quad (166)$$

in voller Übereinstimmung mit dem Werte der alten BOHRschen Theorie.

Wesentlich anders wird der Sachverhalt, wenn wir einen Rotator betrachten, dessen Achse nicht im Raume fest ist. Dies ist der in der Natur allein realisierte Fall, den wir etwa in den Rotationen zweiatomiger Moleküle verwirklicht finden. Für diese lautet dann die SCHRÖDINGERsche Differentialgleichung unter der Voraussetzung, daß das Trägheitsmoment um beide Achsen gleich ist

$$\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 JE}{h^2} \psi = 0. \quad (167)$$

In (167) bedeuten ϑ und φ die bekannten Polarwinkel zur Festlegung einer Richtung; die Gleichung entspricht völlig der Bewegung eines Massenpunktes mit konstantem Abstand vom Ursprung, also dem sphärischen Pendel. Diese Differentialgleichung kann man nach der Methode der Separation der Variablen lösen. Wir setzen zu diesem Zwecke

$$\psi = f(\vartheta) g(\varphi).$$

Dann zerfällt (167) in zwei voneinander unabhängige gewöhnliche Differentialgleichungen

$$\frac{d^2g}{d\varphi^2} = -A^2 g(\varphi) \quad (168)$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{df}{d\vartheta} \right) + \left(\frac{8\pi^2 J E}{h^2} - \frac{A^2}{\sin^2\vartheta} \right) f(\vartheta) = 0 \quad (169)$$

von denen (168) die Lösungen

$$g = \frac{\cos}{\sin} [A\varphi] \quad (170)$$

hat. Für A muß man, um wieder

$$g(\varphi + 2\pi) = g(\varphi)$$

zu erhalten, $A = m$, $m = 0, 1, 2 \dots$ setzen. Die Lösung von (169) gelingt mit denselben Methoden (Reihenansatz), die wir bei der Behandlung des Oszillators angewendet haben. Wir setzen zu diesem Zwecke zunächst

$$\cos\vartheta = x$$

und erhalten dann an Stelle von (169)

$$(1 - x^2) \frac{d^2f}{dx^2} - 2x \frac{df}{dx} + f(x) \left(\frac{8\pi^2 J E}{h^2} - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) = 0 \quad (171)$$

(171) ist die Differentialgleichung der zugeordneten Kugelfunktionen (vgl. COURANT-HILBERT, loc. cit.).

Ihre singulären Punkte sind, abgesehen von dem uns vorläufig nicht interessierenden Punkt „unendlich“, die Stellen $x = \pm 1$. Setzen wir also wieder eine Potenzreihe in der Gestalt

$$f = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$$

vom Nullpunkt aus an, so wird diese nur bis zu den Punkten ± 1 , also innerhalb des Einheitskreises konvergieren.

Setzt man zunächst $m = 0$, so läßt sich wieder eine zweigliedrige Rekursionsformel aufstellen, wieder zeigt man, wie beim Oszillator, daß nur im Falle des Abbrechens der Reihe Regularität an den Punkten $x = \pm 1$ erzielt werden kann. Die Bedingung für dieses Abbrechen ist jetzt analog zu (162) eine Festlegung des Koeffizienten von f

$$\frac{8\pi^2 J E}{h^2} = l(l + 1); \quad l = 0, 1, 2 \dots \quad (172)$$

Daraus erhalten wir für die Energie des Rotators mit freier Achse

$$E = \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar^2}{8\pi^2 J} - \frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J}. \quad (173)$$

Die so entstehenden Polynome sind die bekannten LEGENDRESCHEN Polynome, gewöhnlich mit $P_l(x)$ bezeichnet (einfache Kugelfunktionen). Aus ihnen gewinnt man die Lösungen der Gleichung (171) für $m \neq 0$ nach der Formel

$$f_e^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (174)$$

$$m \leq l$$

Man sieht es der Gleichung (171), ebenso wie früher der Gleichung (159), an, daß sie bei einem Vorzeichenwechsel der unabhängigen Variablen ihre Gestalt nicht ändert. Daraus folgt, daß die HERMITESCHEN und LEGENDRESCHEN Polynome immer entweder nur gerade oder nur ungerade Potenzen der Unabhängigen enthalten.

Diese Polynome genügen ebenso wie die HERMITESCHEN Polynome der allgemeinen Orthogonalitätsrelation (vgl. Ziff. 38).

Zur physikalischen Interpretation von (173) bemerken wir, daß die Energieniveaus eines raumfesten und frei drehbaren Rotators nach (166) bzw. (173) nicht die gleichen sind. Abgesehen von einem für Spektren unwesentlichen konstanten Teil ist der frei drehbare Rotator *halbzahlig* gequantelt, was für viele Fälle der Bandenspektren bereits vor Aufstellung der neuen Quantentheorie bemerkt wurde. Hier kann man nämlich bei Bildung von

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m$$

schon aus dem Spektrum den Unterschied zwischen halb- und ganzzahliger Quantelung entnehmen, was beim Oszillator nicht möglich war.

42. Störungstheorie konservativer Systeme. Wir beschäftigen uns in diesem Kapitel mit den Leistungen der Theorie auf dem Gebiete der *Einkörperprobleme*. Darunter werden jene Fälle verstanden, bei denen auf das betrachtete Partikel Kräfte wirken, während die Rückwirkung des Partikels nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die zugehörigen Probleme sind nun fast durchweg von der Art, daß die entsprechenden mechanischen Gleichungen bzw. die SCHRÖDINGERSCHE Wellengleichung nicht streng integriert werden können und auch eine strenge Bestimmung der Eigenwerte im allgemeinen nicht möglich ist. Die einfachen Methoden der Ziffer 42 versagen gewöhnlich bei komplizierteren Systemen. Man hat, um über diese Schwierigkeiten hinwegzukommen, eine Reihe von Näherungsverfahren ausgearbeitet, die als die *Störungstheorie der Quantenmechanik* bezeichnet werden. Am praktischesten schließt man sich bei der Anwendung dieser Störungsverfahren an die SCHRÖDINGERSCHE

Wellengleichung an, für die entsprechende Methoden von SCHRÖDINGER¹ selbst, BORN² und DIRAC³ gegeben sind. Wir behandeln im folgenden, ohne dabei Gewicht auf besondere Strenge und Allgemeinheit zu legen, die Störungstheorie abgeschlossener konservativer Systeme.

Wir illustrieren das Verfahren zunächst an dem einfachen Beispiel für den Fall eines Freiheitsgrades. Es sei die zugehörige Wellengleichung

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - V) \psi = 0. \quad (71)$$

Darin bedeutet V die gesamte potentielle Energie, die sich in zwei Teile zerlegen lassen möge,

$$V = V_0 + \lambda V_1.$$

Wir setzen nun voraus, daß wir für $V = V_0$ die Gleichung streng integriert haben, d. h. die Eigenfunktionen und die zugehörigen Eigenwerte ψ_k^0, E_k^0 ermittelt haben. Wir fragen uns nun, welchen Einfluß das hinzutretende Glied λV_1 in der Wellengleichung auf die bestimmten Eigenfunktionen und Eigenwerte hat. (Der Faktor λ wird hier, wie in der Störungsrechnung üblich, nur dazu verwendet, um anzudeuten, daß wir es hier mit einem Gliede anderer Größenordnung zu tun haben, da wir konsequenterweise bei einer Näherungsrechnung die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen werden; im Schlußresultate ist also λ einfach gleich 1 zu setzen.) Das Charakteristikum dieser Rechnung ist, daß wir nach der Veränderung eines bestimmten Eigenwertes E_k und einer bestimmten Eigenfunktion ψ_k durch die Störung fragen. Wir setzen demgemäß als Lösung der Differentialgleichung mit Störungsglied versuchsweise an

$$\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^0 + \lambda \psi_k^1, \\ E_k &= E_k^0 + \lambda E_k^1, \end{aligned}$$

und trachten die ψ_k^1 und E_k^1 so zu bestimmen, daß (71) bis auf Glieder von zweiter und höherer Ordnung in λ erfüllt ist.

Gleichung (71) zerfällt dann in die beiden folgenden:

$$\psi_k^{0''} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E_k^0 - V_0) \psi_k^0 = 0, \quad (71a)$$

$$\psi_k^{1''} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E_k^0 - V_0) \psi_k^1 = - \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E_k^1 - V_1) \psi_k^0. \quad (71b)$$

Dabei ist (71b) gleich der Wellengleichung für den ungestörten Fall mit dem Unterschiede, daß sie in ψ_k^1 , *nicht homogen* ist.

Zur Integration bedienen wir uns des bekannten Satzes, nach dem sich eine jede gewissen Regularitätsbedingungen genügende Funktion

¹ SCHRÖDINGER (40).

² BORN (17).

³ DIRAC (67).

in eine Reihe nach Eigenfunktionen, die zueinander orthogonal stehen, entwickeln läßt.

$$f(x) = \sum_n a_n \psi_n(x). \quad (175)$$

Die Koeffizienten a_n bestimmen sich dabei durch die Relation

$$a_n = \int f(x) \psi_n(x) dx. \quad (176)$$

Dies ist eine unmittelbare Folge von (132), wie man durch Multiplikation der rechten und linken Seite von (175) mit ψ_n sofort einsieht.

Wir führen nun diese Entwicklung für die rechte und linke Seite von (71b) durch. Wir setzen

$$\psi_k^{\text{I}} = \sum_l a_l \psi_l^{\circ}. \quad (177)$$

Die Koeffizienten der unbekanntnen Funktion ψ_k^{I} bestimmen wir jetzt durch Einsetzen von (177) in die Differentialgleichung (71b). Nun gilt aber wegen (71a)

$$\psi_l^{\circ\prime\prime} - \frac{8\pi^2\mu}{h^2} V \psi_l^{\circ} = - \frac{8\pi^2\mu}{h^2} E_l^{\circ} \psi_l^{\circ}.$$

Also erhalten wir nach Einsetzen dieser Beziehung in die linke Seite von (71b)

$$\sum_l a_l (E_l^{\circ} - E_k^{\circ}) \psi_l^{\circ} = (E_k^{\text{I}} - V_{\text{I}}) \psi_k^{\circ}. \quad (178)$$

Die rechte Seite läßt sich ebenfalls nach Eigenfunktionen entwickeln

$$(E_k^{\circ} - V_{\text{I}}) \psi_k^{\circ} = \sum_l b_l \psi_l^{\circ} \quad (179)$$

wobei wir betonen, daß hier alle Koeffizienten b_l durch die nullte Näherung bereits bekannt sind. Nun muß nach bekannten Sätzen nicht nur der gesamte Ausdruck der linken Seite gleich dem der rechten sein, sondern auch jeder Koeffizient von ψ_l° für sich

$$a_l (E_l^{\circ} - E_k^{\circ}) = b_l. \quad (180)$$

Man erkennt dies am einfachsten, indem man die rechte und linke Seite mit ψ_l° multipliziert und über x integriert. Dann verschwinden alle Koeffizienten bis auf den l ten. Wir erhalten so als neue Eigenfunktion

$$\psi_k^{\text{I}} = \sum_l \frac{b_l}{E_l^{\circ} - E_k^{\circ}} \psi_l^{\circ}. \quad (181)$$

Diese Lösung ist vollständig bis auf den k ten Koeffizienten, der wegen des verschwindenden Nenners unbestimmt bleibt. Wir bestimmen ihn durch die zusätzliche Bedingung, daß

$$b_k = 0. \quad (182)$$

Damit ist jede Unstetigkeit in der Reihe (181) ausgeschaltet.

Die Bedingung (182) können wir immer erfüllen, da wir ja noch über die Eigenwertsstörung E_k^{I} verfügen können, um die Eigenlösung regulär zu machen. Es ergibt sich so aus (179) und (176)

$$b_k = \int dx \psi_k^{\circ 2} (E_k^{\text{I}} - V_{\text{I}}) = 0 \quad (183)$$

und damit für E_k^i wegen (135)

$$E_k^i = \int dx V_1 \psi_k^{\circ 2}. \quad (184)$$

Wir haben damit die vollständige Lösung des Eigenwertproblems in erster Näherung erbracht und stellen nochmals die Schlußformeln zusammen. Sie lauten:

$$\psi_k^i = \sum_l \frac{b_l}{E_l^{\circ} - E_k^{\circ}} \psi_l^{\circ}, \quad (181)$$

$$b_k = 0, \quad (182)$$

$$E_k^i = \int V_1 \psi_k^{\circ 2} dx, \quad (184)$$

$$\psi_k = \psi_k^{\circ} + \psi_k^i, \quad E_k = E_k^{\circ} + E_k^i.$$

In praktischen Fällen, wo es uns oft nur auf die Ausrechnung der Eigenwertstörung, d. h. der Energieänderung, und nicht auf Kenntnis der Eigenfunktion ankommt, können wir von der Relation (184) dahin Gebrauch machen, daß wir die Störungseigenwerte auf Grund der Kenntnis der Eigenfunktionen nullter Ordnung bestimmen, ohne die Eigenfunktionen erster Ordnung kennen zu müssen¹.

Bei Anwendung des Verfahrens auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden ändert sich für sogenannte nicht entartete Systeme nichts. Unter entarteten bzw. nicht entarteten Systemen versteht man bekanntlich solche, bei denen zu einem Eigenwerte mehrere oder nur eine Eigenfunktion gehören (vgl. Ziff. 35). Nach allgemeinen mathematischen Sätzen gehört für einen Freiheitsgrad bei den in Betracht kommenden Differentialgleichungen zu jedem Eigenwert nur eine Eigenfunktion. Dies ist aber im allgemeinen nicht mehr der Fall für Differentialgleichungen von mehreren Freiheitsgraden. Wenn man die Übertragung des bisherigen Schemas auf den Fall mehrerer Freiheitsgrade mit Entartung sich durchdenkt, so sieht man gleich, an welcher Stelle des Rechenganges durch die Entartung gewisse Schlüsse unmöglich gemacht werden. Es handelt sich wieder um die Bestimmung der a_{k_1} , a_{k_2} für jene Eigenfunktionen, die den gleichen Eigenwert haben. Wir erhalten z. B., wenn zwei Eigenfunktionen k_1 , k_2 den gleichen Eigenwert E_k haben, die sinnlosen Gleichungen

$$a_{k_1} = \frac{b_{k_1}}{E_k - E_k}, \quad (180a)$$

$$a_{k_2} = \frac{b_{k_2}}{E_k - E_k}, \quad (180b)$$

ganz analog zur früheren Gleichung (180). Nun konnten wir früher die einzige Gleichung (182) mit dem einen Eigenwertparameter E^1 befrie-

¹ Es sei daran erinnert, daß dieses Störungsverfahren seine volle Analogie in dem mechanischen Störungsverfahren der alten BOHR'schen Theorie hat; auch bei dieser genügte es, um die Energie in erster Ordnung zu bestimmen, die Bewegung in nullter Ordnung zu kennen. Die Zusatzenergie war dann einfach gleich dem Mittelwerte des Störungspotentials über die ungestörte Bewegung, ganz analog wie in (184).

digen, dies geht aber nicht mehr jetzt mit zwei Gleichungen (180a, b) und einem Eigenwertparameter E_k^I . Diese mathematische Betrachtung legt nahe, daß der Einfluß der Störung darin bestehen wird, daß der betrachtete Energiewert E_k in zwei Energiewerte aufspalten wird:

$$E_k^I = E_k^0 + \lambda E_k', \quad E_k^{II} = E_k^0 + \lambda E_k''.$$

Wir haben dann gerade genug Koeffizienten, um beiden Gleichungen (180a, b) zu genügen.

Hierzu tritt aber noch eine leichte Komplikation des Problems. Ebenso nämlich wie bei einem betrachteten Eigenwerte E_k jede der beiden Eigenfunktionen ψ_{k_1} und ψ_{k_2} für sich der Gleichung

$$L(\psi_k) + \alpha(E_k - V)\psi_k = 0$$

genügt, so genügt auch eine beliebige Linearkombination

$$\psi = c_1 \psi_{k_1} + c_2 \psi_{k_2},$$

worin wir nur wegen

$$\begin{aligned} \int \psi \bar{\psi} dx &= 1 \\ c_1 \bar{c}_1 + c_2 \bar{c}_2 &= 1 \end{aligned} \quad (185)$$

fordern müssen. Welche Koeffizienten aber im gestörten System dann die richtigen sind, können wir von Haus aus nicht sagen, sondern müssen es vielmehr aus unserem Störungsformalismus erst bestimmen. Der Unterschied gegenüber dem Fall der nicht entarteten Systeme liegt also, um es zu wiederholen, in folgenden zwei Punkten. Zunächst spaltet im allgemeinen ein Term, zu dem mehrere Eigenfunktionen gehören, unter dem Einfluß der Störung in mehrere Terme auf und zweitens ist uns das Ausgangssystem der ψ_k noch nicht bekannt, sondern muß zur Bestimmung der ersten Näherung vorher festgelegt werden.

Wir illustrieren den Rechengang an dem Fall eines zweifach entarteten Systems. Die Formeln lassen sich aber ohne jede Mühe auf beliebige Entartung sofort übertragen und werden nur ein bißchen umfangreicher. Es sei also in der ungestörten Differentialgleichung

$$L(\psi) + (E - V_0)\psi = 0.$$

E_k ein Eigenwert, zu dem die beiden Eigenfunktionen ψ_{k_1} und ψ_{k_2} gehören. Wir bilden aus diesen beiden die Linearkombination

$$\left. \begin{aligned} \psi_k^{I0} &= c_{11} \psi_{k_1} + c_{12} \psi_{k_2} \\ \psi_k^{II0} &= c_{21} \psi_{k_1} + c_{22} \psi_{k_2} \end{aligned} \right\} \quad (186)$$

und setzen wieder als Lösung der vollständigen Gleichung an:

$$\left. \begin{aligned} \psi_k^I &= \psi_k^{I0} + \varphi_k^I \\ \psi_k^{II} &= \psi_k^{II0} + \varphi_k^{II} \end{aligned} \right\} \quad (187)$$

$$E_k = E_k^0 + \varepsilon_k. \quad (188)$$

¹ ψ_{k_1} und ψ_{k_2} können auch hier als orthogonal und normiert angenommen werden; sind sie es ursprünglich nicht, so lassen sich leicht zwei Linearkombinationen bilden, die diese Bedingungen erfüllen.

Einsetzen von (187) und (188) in die Differentialgleichung und Ordnen nach Potenzen von λ liefert

$$\mathfrak{L}(\varphi_k^I) + (E_k^0 - V_0)\varphi_k^I = -(\varepsilon_k - V_1)\psi_k^{I0}. \quad (189)$$

(189) ist vollkommen analog zu (71 b). Um nun die notwendigen zwei Bedingungen zu erhalten (vgl. 180a, b), verlangen wir analog zu (182), daß jetzt

$$\int dx (\varepsilon - V_1)\psi_k^{I0}\psi_{k_1} = 0, \quad (190a)$$

$$\int dx (\varepsilon - V_1)\psi_k^{I0}\psi_{k_2} = 0. \quad (190b)$$

Einsetzen der Ausdrücke (186) liefert unter Berücksichtigung der Orthogonalität folgende zwei linearen Gleichungen

$$c_{11}(\varepsilon_{11} - \varepsilon) + c_{12}\varepsilon_{12} = 0, \quad (191a)$$

$$c_{12}\varepsilon_{12} + c_{22}(\varepsilon_{22} - \varepsilon) = 0. \quad (191b)$$

Hierin ist z. B. ε_{lm} eine Abkürzung für

$$\int dx V_1 \psi_{kl} \psi_{km} = \varepsilon_{lm}.$$

(191a, b) ist ein System linearer homogener Gleichungen zur Bestimmung der c_{ik} . Bekanntlich hat dieses System nur dann eine von Null verschiedene Lösung, wenn die Determinante aus seinen Koeffizienten verschwindet:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon, & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (192)$$

Diese Determinante ist eine quadratische Funktion von ε . Wir können also durch Bestimmung von ε immer erreichen, daß sie verschwindet. Die verschiedenen Lösungen für ε geben dann die *neuen Eigenwerte* an. Nach Bestimmung der $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ können wir aus (191a, b) die Größen c_{ik} berechnen und damit ebenso wie früher auch in erster Näherung durch Einsetzen in (186) und (189) die $\varphi_k^I, \varphi_k^{II}$. Wieder gilt aber, was schon bei dem nicht entarteten Fall hervorgehoben wurde, daß die *Bestimmung der Eigenwerte* in erster Näherung bereits mit Hilfe von (192) möglich ist, *bevor wir die Eigenfunktionen in erster Näherung kennen*. Ja wir brauchen nicht einmal das richtige Koeffizientenschema c_{ik} berechnet zu haben, es genügt die Kenntnis der Eigenfunktionen ψ_{k_1}, ψ_{k_2} nullter Ordnung mit beliebigen Koeffizienten¹.

Auf die Behandlung der Störungen höherer Ordnungen (d. h. der Glieder proportional λ^2 usw.), sowie auf Fragen der Konvergenz gehen wir hier nicht näher ein. Hingegen ist es für viele praktische Fälle wichtig, folgende Punkte genau zu beachten. Bei Systemen, die, wie z. B. das Wasserstoffatom, sowohl ein diskretes als auch ein kontinuierliches

¹ Über ein Störungsverfahren von WENTZEL und BRILLOUIN, das besonders den Zusammenhang mit der früheren SOMMERFELDSchen Quantenbedingung hervortreten läßt, vgl. SOMMERFELD W.E. S. 158.

Spektrum haben¹, genügt es nicht, bei der Entwicklung die Eigenfunktion ψ_k^i lediglich als Reihe der diskreten Eigenfunktionen anzusetzen, sondern wir müssen hierzu noch das kontinuierliche Spektrum nehmen

$$\psi_k^i = \sum_l a_l \psi_l + \int dE a(E) \psi(E).$$

Besonders bei nicht stationären Problemen spielt die Berücksichtigung des kontinuierlichen Eigenwertspektrums eine entscheidende Rolle.

Wir hätten bei unserer mehr referierenden Darstellung auf die detaillierte Wiedergabe dieser mathematisch ungemein eleganten Störungsmethode verzichtet, wenn nicht die Rücksicht auf die Erscheinungen bei Mehrkörperproblemen uns die genauere Darlegung der Behandlung entarteter Systeme nahegelegt hätte. Tatsächlich ist, wie wir in Ziff. 52 sehen werden, die Determinante (192) der mathematische Ausdruck für jene große Gruppe von „Austauschphänomenen“, die für die neue Quantentheorie so recht charakteristisch sind und die überraschendsten experimentellen Verifikationen gestattet haben.

Wir möchten nur noch zum Abschlusse der Störungsrechnung bemerken, daß dieses ganze Verfahren mit zahlreichen Anwendungen von SCHRÖDINGER selbst gegeben wurde (40).

43. Das ungestörte Wasserstoffatom. Die Leistungen der Quantenmechanik in der Frage des Wasserstoffatoms bzw. des einfach ionisierten Heliumatoms, das sich von diesem im wesentlichen durch die doppelte Kernladung unterscheidet, sind in ihrer Entwicklung bereits in den Ziffern 26, 35 bis 37 eingehend geschildert worden, so daß uns im wesentlichen nur mehr eine Zusammenstellung einzelner Formeln, sowie die Besprechung des Einflusses äußerer Felder übrig bleibt. Die ursprüngliche SCHRÖDINGERSche Wellengleichung (bzw. die ihr äquivalenten Matrizenprobleme) lieferte für das Wasserstoffproblem die Gleichung

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (193)$$

Hierin bedeutet, abgesehen von bekannten Symbolen, Z die Kernladung, die z. B. für He gleich 2 zu setzen ist.

(193) wird zweckmäßig in Kugelkoordinaten durch Separation gelöst: $\psi = \chi(r)g(\vartheta)h(\varphi)$. Man erhält dann für $g(\vartheta)h(\varphi)$ die Gleichung (167), in der der Koeffizient von $g(\vartheta)h(\varphi)$ wieder $l(l+1)$ wird. (Dies ist verständlich, denn $g(\vartheta)h(\varphi)$ beschreiben die Bewegung bei konstantem r , also eines „sphärischen Pendels“ oder Rotators mit freier Achse.) Die Lösungen sind entsprechend die zugeordneten Kugelfunktionen

$$g(\vartheta)h(\varphi) = e^{\pm im\varphi} P_l^m(\cos \vartheta) \quad (194a)$$

$$l = 0, 1, 2 \dots; m = 0, 1, 2 \dots; m \leq l.$$

¹ Jenes entspricht in der klassischen Theorie den Ellipsen-, dieses den Hyperbelbahnen.

Für $\chi(r)$ ergibt sich die Gleichung

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\chi}{dr} + \left(\frac{8\pi^2\mu E}{h^2} + \frac{8\pi^2\mu Z e^2}{h^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi = 0 \quad (194b)$$

Die Diskussion von (194b) mit den singulären Punkten $r=0$, $r=\infty$ kann z. B. nach der Methode der Ziff. 41 durchgeführt werden. Wir begnügen uns mit der Angabe des Resultats.

1. Für $E < 0$ gibt es keine im ganzen Raum endlich bleibenden Lösungen, außer wenn

$$E_n = -\frac{2\pi^2 e^4 \mu Z^2}{n^2 h^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (195)$$

Dann ist

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} = \frac{2\pi^2 e^4 \mu Z^2}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (196)$$

(196) ist die BALMER-FORMEL bei Vernachlässigung der Feinstruktur¹.

$\chi(r)$ ist dann von der Gestalt $L(r)e^{-\frac{r}{an}}$; hierin ist $L(r)$ ein Polynom in r , dessen Gestalt und Grad von n und l abhängt (LAGUERRESCHES Polynom). a bedeutet $\frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m Z}$ und ist gleich dem Radius der Grund-

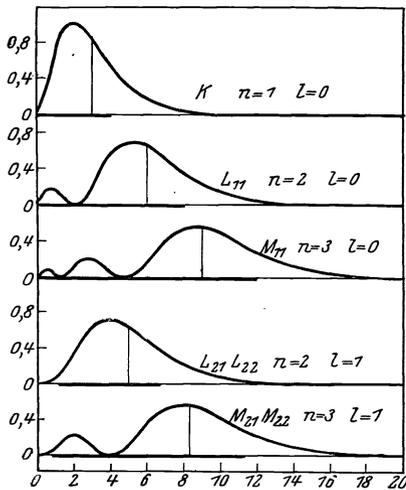


Abb. 3. Ladungsdichte und Eigenfunktion beim H-Atom.

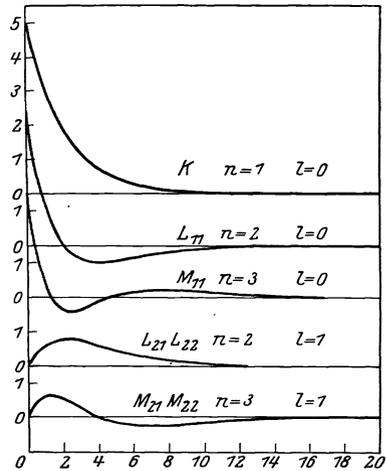


Abb. 4.

bahn in der alten Theorie. ($a = 0,53 \cdot 10^{-8}$). Die Figuren 3 und 4 geben für die niedrigsten Quantenzahlen den Verlauf von χ und $r^2 \chi^2$.

¹ Man kann leicht zeigen, daß auch der Einfluß der Mitbewegung des Kernes ganz wie in der früheren BOHR'SCHEN Theorie geliefert wird; dies geschieht dadurch, daß nun die Wellengleichung in 6 Freiheitsgraden ansetzt und die Bewegung des Schwerpunktes separiert wird.

Wir sehen daraus, daß ψ für Werte von der Größenordnung dieses Radius a merklich von 0 verschieden ist, hingegen für größere Werte recht steil abfällt.

2. Für $E > 0$ haben wir bei beliebigen Werten von E im ganzen Raum reguläre Lösungen, wir sprechen demgemäß von einem kontinuierlichen Eigenwertspektrum. Die Lösungen lassen sich in geschlossener Form nicht angeben, nur ihr asymptotischer Ausdruck für große r ist bekannt und lautet:

$$\chi(r) \propto \frac{1}{r} e^{\frac{2\pi i \sqrt{E} \mu}{\hbar} r}.$$

Das Wasserstoffatom ist in dieser Näherung ein mehrfach entartetes System. Zu jedem Wert von l und m gehört bei gleichem n ein und derselbe Wert der Energie. Durch eine einfache Abzählung der Kugelfunktionen erhalten wir den Grad der Entartung n^2 .

Die relativistische Wellengleichung (117):

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\chi}{dr} + 4\pi^2 \chi \left[\frac{\left(\frac{E}{c} + \frac{Z e^2}{c r}\right)^2 - \mu^2 c^2}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{4\pi^2 r^2} \right] = 0$$

liefert mit $\varphi = \frac{Z e}{r}$ eine Feinstruktur, d. h. verschiedene Werte der Energie für verschiedene l bei gleichem n . Doch ist der numerische Wert nicht in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die Relativitätskorrektur macht sich in (117) so geltend, als ob, abgesehen von einem konstanten Term, eine Zusatzkraft proportional r^{-3} wirken würde.

Wie in Ziff. 37 auseinandergesetzt, hat noch der Elektronenspin einen Einfluß auf die Berechnung der Energiewerte. Ihn gewinnt man durch folgende Überlegung: Das Elektron ist äquivalent einem Magneten vom magnetischen Momente $m = \frac{e \hbar}{4 \mu \pi c}$ gleich einem BOHRschen Magneton. Es bewegt sich relativ zum Kern mit der Geschwindigkeit v . Dies können wir auch so auffassen, als ob das Elektron ruhe und der Kern sich relativ zu ihm mit der Geschwindigkeit $-v$ bewege. Dann erregt die Ladung des Kernes infolge ihrer Bewegung am Orte des Elektrons ein magnetisches Feld¹ von der Größe $\mathfrak{H} = \frac{e}{c r^3} [\mathbf{r} \mathbf{v}]$ oder wenn man v durch den Drehimpuls ausdrückt

$$\mathfrak{H} = \frac{e}{\mu c r^3} N \quad (N = \text{Drehimpuls der Bahn}) \quad (197)$$

Die potentielle Energie des Elektrons ist dann nach (131) gegeben durch

$$V_{spin} = \mathfrak{H} m. \quad (198)$$

Eine genauere Diskussion der bei den einzelnen Transformationen entstehenden Verhältnisse, die von THOMAS geliefert wurde, zeigten, daß

¹ Dies erkennt man, weil der rotierende Kern einem Kreisstrom äquivalent ist, z. B. aus dem BIOT-SAVARTSchen Gesetz.

der Wert (198) für die Berechnung der Energie noch um den Faktor $\frac{1}{2}$ zu verkleinern sei.

$$V_{spin} = \frac{e^2}{2\mu^2 c^2 r^3} N. \quad (199)$$

Ein bewegter Magnet erfährt also im elektrischen Feld eine Kraft. Die Berechnung der Termwerte hat nun so zu erfolgen, daß wir die beiden Störungsglieder

$$V_{rel} \sim \frac{1}{r^2}, \quad V_{spin} \sim \frac{1}{r^3}$$

in die Wellengleichung einsetzen und nach der geschilderten Methode für entartete Systeme die Energie berechnen.

Wir erhalten so als vollständige Wellengleichung

$$\mathcal{A}\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} - V_{rel} - V_{spin} \right) \psi = 0.$$

Als Resultat ergibt sich in der Bezeichnungsweise der Ziff. 35 bis 37

$$E_{nlj} = R\hbar \left[\frac{Z^2}{n^2} + \frac{4\pi^2 e^4 Z^4}{h^2 c^2 n^3} \left\{ \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} + \frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right\} \right] \left(s = \frac{1}{2} \right). \quad (200)$$

Aus (200) sieht man sofort den wesentlichen Unterschied in der alten und neuen Auffassung der Feinstruktur: Während früher bei Abwesenheit des ersten Z^4 proportionalen Termes eine Aufspaltung nur bei *verschiedenem* l (Bahndrehimpuls) eintrat, ist dies jetzt nicht mehr der Fall, da sich noch die $j = l \pm \frac{1}{2}$ voneinander unterscheiden können. Man nennt Dubletts mit gleichem l , aber verschiedenem j Spin- oder eigentlich relativistische Dubletts, während man Dubletts bei gleichem j , aber verschiedenen l als Abschirmungsdubletts bezeichnet.

Beim Wasserstoff bzw. He^+ gilt

$$E_{nl_1 j} - E_{nl_2 j} = 0 \quad (201)$$

$$l_1 = j + \frac{1}{2}, \quad l_2 = j - \frac{1}{2}, \quad (202)$$

d. h. Abschirmungsdubletts existieren nicht. Wohl aber treten sie in Röntgenspektren auf, wo man die abschirmende Wirkung der anderen Elektronen neben der Kernladung zu berücksichtigen hat.

Die DIRACsche Theorie des Kreiselektrons liefert die beschriebenen Effekte ohne Zusatzannahme. Man erkennt dies leicht, wenn man in (156) den letzten Term, um den sich die DIRACsche Gleichung für χ von der gewöhnlichen relativistischen unterscheidet, entsprechend umformt. Dabei muß man berücksichtigen, daß er wegen des großen Nenners μc eine kleine Korrektur ist. Man erhält dann genau den Zusatzterm (199).

Die exakte Integration der DIRACschen Gleichung liefert, wie GORDON¹ und DARWIN² gezeigt haben, für die Energie den Ausdruck

$$E = \frac{\mu c^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{(n + \sqrt{j^2 - \alpha^2})^2}}} \quad (203)$$

$$\left(\alpha = \frac{2\pi e^2 Z}{\hbar c} \right).$$

(203) ist der exakte Ausdruck der SOMMERFELDSchen Feinstrukturformel, wie er in der alten BOHRschen Quantentheorie zu Recht bestand.

(200) stellt die erste Näherung von (203) dar.

Hier fügen wir nur noch eine kurze Bemerkung über die Größe j (den Gesamtimpuls) der DIRACschen Theorie an. j tritt in (156) in zwei Gestalten auf; als $j(j + 1)$ und als $j + 1$. Der erste Term nimmt dieselben Zahlen 0, 2, 6 usw. an, gleichgültig, ob wir j positive Werte mit Einschluß der Null, oder positive und negative Werte mit Ausschluß der Null annehmen lassen. $j + 1$ aber nimmt für $j = k$, und $j = -k - 1$, die beide für $j(j + 1)$ den gleichen Wert $k(k + 1)$ ergeben, die verschiedenen Werte $k + 1$ und $-k$ an. D. h. die beiden zugehörigen Energiewerte sind verschieden. DIRAC beziffert also j folgendermaßen:

$$j = -1, +1, -2, +2 \quad (204)$$

und erhält so die frühere Auswahlregel für l . Doch müssen wir uns hier mit diesen Andeutungen begnügen.

44. Einfluß äußerer Felder auf das Wasserstoffatom. Der Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf das Wasserstoffatom ist nach der Wellenmechanik nur bis auf Glieder, die bereits das Quadrat oder höhere Potenzen der Feldstärke enthalten, gleich dem der alten BOHRschen Theorie. Die Wellengleichung des Systems lautet bei Annahme eines homogenen elektrischen Feldes in der z -Richtung

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} - eFz \right) \psi = 0. \quad (205)$$

Wie in der Mechanik kann man auch hier die Gleichung separieren, indem man sogenannte parabolische Koordinaten durch die Definition einführt:

$$x = \sqrt{\lambda \sigma} \cos \varphi, \quad y = \sqrt{\lambda \sigma} \sin \varphi, \quad z = \frac{1}{2} (\lambda - \sigma).$$

In Kugelkoordinaten haben λ und σ die anschauliche Bedeutung $r \pm z$. (205) wird dann

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\lambda \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\sigma \frac{\partial \psi}{\partial \sigma} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\sigma} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\pi^2 \mu}{\hbar^2} \left[E (\lambda + \sigma) + 2Z\epsilon^2 - \frac{1}{2} eF (\lambda^2 - \sigma^2) \right] \psi = 0, \quad (206)$$

¹ (78).

² (64).

(206) läßt sich dann in drei Gleichungen separieren durch den Ansatz

$$\psi = f(\lambda) g(\sigma) h(\varphi).$$

Diese sind von ähnlichem Typus wie die ursprünglichen SCHRÖDINGER'schen Gleichungen (194a, b), und lassen sich näherungsweise leicht integrieren. Wir erhalten als Resultat für die Energie im elektrischen Feld

$$E = E_0 + \frac{3h^2}{8\pi^2\mu Z e^2} F n n' - \frac{h^6 n^4 F^2}{16\mu^3 Z^4 (2\pi e)^6} \cdot \\ [17n^2 - 3n'^2 - 9m^2 + 19]. \quad (207) \\ \pm n', m = 0, 1, 2, 3 \dots$$

In (207) bedeuten n' und m neue Quantenzahlen; wir sehen, daß bei Berücksichtigung des Gliedes $\propto F$ die Entartung nur noch eine Quantenzahl betrifft, während nach der vollständigen Formel (207) die Energie von allen drei Quantenzahlen abhängt.

Der in F lineare Term stimmt überein mit der bekannten EPSTEIN-SCHWARZSCHILD'schen Formel für die Aufspaltung der Wasserstofflinien in mäßig starken elektrischen Feldern. Für sehr starke Felder muß der quadratische Term mit berücksichtigt werden, der mit dem alten Ausdrucke bis auf den Summanden 19 und eine verschiedene Zählung von m übereinstimmt. Eine Prüfungsmöglichkeit der quantenmechanischen Formel bestand auch in der Auswertung des quadratischen Termes für den Grundzustand, in dem $n = 1$, $n' = m = 0$ zu setzen ist. Wir erhalten dann für die elektrische Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand, bezogen auf den feldfreien Zustand $F = 0$

$$\Delta E = -F^2 \frac{9h^6}{256\pi^6 Z^4 \mu^3 e^6}, \quad (208)$$

während der Wert der alten Theorie $\frac{2}{9}$ hiervon betrug. Nun gilt nach der klassischen Elektrizitätslehre für die Dielektrizitätskonstante eines Gases mit N Atomen in der Volumeneinheit

$$\epsilon = 1 - \frac{8\pi \Delta E \cdot N}{F^2}. \quad (209)$$

Die Einsetzung von (208) in (209) liefert für die Dielektrizitätskonstante des atomaren Wasserstoffs

$$\epsilon = 1 + \frac{9Nh^6}{32\pi^5 \mu^3 e^6}.$$

Dieser Wert stimmt mit dem beobachteten merklich besser überein als der auf Grund der alten Theorie berechnete¹.

Die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten, in die jede einzelne Linie beim STARK-Effekt aufspaltet, wurden von SCHRÖDINGER² berechnet und in befriedigender Übereinstimmung mit den Beobach-

¹ (95).

² SCHRÖDINGER (40).

tungen gefunden. Dabei wurde als Maß für die Intensität einer Linie das zugehörige Dipolmoment

$$x_{n_1 n'_1; n_2 n'_2} = \int x \psi_{n_1 n'_1} \psi_{n_2 n'_2} d\tau$$

verwendet, wie es dem alten HEISENBERGSchen Ansatz (27a) entsprach.

Der ZEEMAN-Effekt des Wasserstoffatoms bietet nach dem Gesagten (vgl. Ziff. 35 bis 37) bedeutendes Interesse, da wir ja das Wasserstoffatom genau so aufzufassen haben wie ein Alkaliatom. Wir ergänzen nur noch zu den Ausführungen von Ziff. 37 folgende Einzelheiten über den anomalen ZEEMAN-Effekt. Die Energie eines Partikels mit dem magnetischen Momente m im Felde \mathfrak{H} ist nach (131)

$$\Delta E = -(\mathfrak{H}m). \quad (131)$$

Das magnetische Moment, das sich in der Sprache des Elektronenspins aus Bahn- und Eigenmoment des Elektrons zusammensetzt, ist nun im Falle eines schwachen Magnetfeldes nicht direkt bekannt, da sowohl der Spin als auch das Bahnmoment keine Integrale der Bewegungsgleichungen sind, sondern nur der resultierende Gesamtimpuls. Die Kenntnis des Gesamtimpulses allein aber bzw. der magnetischen Quantenzahl m ermöglicht nicht ohne weiteres die Angabe des magnetischen Moments. Es hat nun bereits vor der Quantenmechanik LANDÉ auf halb empirischem, halb korrespondenzmäßigem Wege eine Formel angegeben, die aus der Kenntnis der Multipllettstruktur (Dublett, Triplet usw.), der Art des Termes (s, p, d) und des resultierenden Drehimpulses die magnetische Aufspaltung zu berechnen gestattet. Nach ihm gilt für die magnetische Energie etwa eines Dublettatoms

$$\Delta E = \frac{eh\mathfrak{H}}{4\pi\mu c} mg, \quad (210)$$

worin g den LANDÉschen Faktor

$$g = \frac{j + \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}} \quad (211)$$

bedeutet. Diese empirisch sehr weitgehend bestätigte Formel gilt nur für schwache Magnetfelder, d. h. für solche, bei denen die Aufspaltung der einzelnen Terme infolge inneratomarer Kräfte groß ist gegenüber der Aufspaltung des Terms durch das äußere Magnetfeld. Für sehr starke Magnetfelder, bei denen sich das erwähnte Verhältnis umkehrt, tritt ein sehr allgemeiner Effekt auf, der nach seinen Entdeckern PASCHEN-BACK-Effekt genannt wird. Dieser besteht darin, daß die Komponenten eines Multipletts gewissermaßen in eine Linie zusammenrücken, die dann für sich die normale LORENTZsche Aufspaltung zeigt.

Der Wasserstoff genügt vollkommen den hier geschilderten Bedingungen. Im Magnetfeld tritt zu den Störungsgliedern $\sim \frac{1}{r^2}$ und $\sim \frac{1}{r^3}$

noch die Störung durch das Magnetfeld hinzu. Bedeutet \mathfrak{M} den Bahnimpuls und \mathfrak{S} den Spin des Elektrons, so gilt wegen (131)

$$-\Delta E = \frac{eh}{4\pi\mu c} \left[(\mathfrak{S}\mathfrak{M}) + (\mathfrak{S}\mathfrak{S}) \right]. \quad (212)$$

Darin bedeutet $(\mathfrak{S}\mathfrak{M})$ gewissermaßen die Störung der Bahn durch das Magnetfeld, während $(\mathfrak{S}\mathfrak{S})$ die Wechselwirkung zwischen Spin und Magnetfeld mißt. Die genauere Rechnung, zuerst durchgeführt in einer wichtigen Arbeit von HEISENBERG und JORDAN¹, liefert für die Änderung der Energie des Wasserstoffatoms den Ausdruck

$$\Delta E = h\omega_m m - \frac{h\omega_D}{4} \pm \frac{h}{2} \sqrt{\omega_m^2 + 2\omega_D m + \omega_D^2 \left(l + \frac{1}{2} \right)^2} \quad (213)$$

In (213) bedeutet $\omega_m = \frac{e\mathfrak{S}}{4\pi\mu c}$, das ist die Frequenzänderung des normalen ZEEMAN-Effektes, während ω_D die Dublettaufspaltung infolge inneratomarer Kräfte mißt. Dieser Ausdruck enthält als Grenzfall einerseits die LANDÉsche g -Formel, andererseits den PASCHEN-BACK-Effekt. Setzen wir nämlich

$$\omega_m < \omega_D$$

so wird (213) gleich

$$\Delta E = h\omega_m m g$$

dem früheren Ausdruck (210). Umgekehrt wird für

$$\omega_m \gg \omega_D$$

der Energieunterschied gleich dem LORENTZschen Werte.

Über diese Berechnung der Energieniveaus hinaus hat die Quantenmechanik in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Erfahrung eine Reihe weiterer, teils korrespondenzmäßig und empirisch gewonnener Formeln über die Intensitäten in Multiplettstruktur und deren ZEEMAN-Effekten abzuleiten vermocht. Doch müssen wir für die nähere Darlegung auf die bereits erwähnte grundlegende Untersuchung von HEISENBERG und JORDAN¹ verweisen. Schließlich sei noch ohne Rechnung mitgeteilt, daß auch die DIRACsche Theorie des Spinelektrons außer der SOMMERFELDSchen Feinstrukturformel den ZEEMAN-Effekt und die Intensitäten in voller Übereinstimmung mit der elementaren Theorie des Spins und mit der Erfahrung liefert.

45. Probleme der Beugung der Materie. Die Übereinstimmung in der Form der SCHRÖDINGERSchen Gleichung mit den Gleichungen der Optik ermöglicht es, Erscheinungen qualitativ vorauszusagen und dann auch quantitativ zu bestätigen, indem man die entsprechenden Phänomene aus dem Gebiete der Strahlung auf die Materie überträgt. Besonders zwei Beispiele sind für die einschlägigen Fragen von Wichtigkeit geworden. Wir meinen damit die Streuung der α -Partikel an Atomkernen

¹ (84).

und die selektive Reflexion von Elektronen an Kristallen. Die erste Erscheinung war schon in der klassischen Theorie bekannt und verständlich. Wenn ein α -Partikel an einem, der Einfachheit halber als ruhend vorausgesetztem, Attraktionszentrum vorüberfliegt, so wird es je nach dem Abstände, den es von diesem Zentrum bei größter Annäherung aufweist, abgelenkt. Wir denken uns eine Schar von α -Partikeln mit ursprünglich gleicher Richtung auf die streuende Materieschicht auftreffen; nehmen wir an, daß infolge großen Abstandes der streuenden Zentren ein α -Partikel in der Regel nur von *einem* Kern, wenn überhaupt, merklich beeinflußt wird, so gilt für die Intensität der Streuung i unter einem Winkel ϑ zur Einfallsrichtung die bekannte RUTHERFORDSche Formel

$$i = \frac{\pi i_0 e^2 E^2}{2 \mu^2 v^4 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \quad (214)$$

e , E Ladung von α -Partikeln und Kern, i_0 einfallender Strom, v Geschwindigkeit, μ Masse der α -Partikeln.

Auf den grundlegenden Unterschied der klassischen und quantentheoretischen Auffassung, der darin besteht, daß wir in der klassischen Theorie den kleinsten Kernabstand p eines mit der Geschwindigkeit v bewegten α -Partikels prinzipiell noch angeben können, während in der Quantentheorie die gleichzeitige Bestimmung von p und v nicht mehr möglich ist, gehen wir in Ziffer 70—72 sehr ausführlich ein. An dieser Stelle wollen wir lediglich das Problem behandeln, wie wir eine solche Streuung von α -Partikeln unter Zuhilfenahme der SCHRÖDINGERSchen Gleichung und der Ausdrücke (139) für den Viererstrom wiedergeben können.

Die SCHRÖDINGERSche Differentialgleichung lautet in unserem Fall:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} (W - V(r)) \psi = 0. \quad (215)$$

Hierin bedeutet $V(r)$ die potentielle Energie dieses Attraktionszentrums; dabei können wir für die in Betracht kommenden nahen Abstände $V(r)$ durch das Potential des Kernes $\frac{eE}{r}$ ersetzt denken, während wir für große Entfernungen noch die Abschirmung der Elektronenhülle in Rechnung zu ziehen haben. Diese Gleichung können wir optisch so interpretieren, als ob wir es mit der Beugung einer Lichtwelle in einem Medium zu tun hätten, in dem der Brechungsindex eine Funktion des Radius darstellt. Bei einer solchen Beugung wird nach bekannten Gesetzen eine Streuung des Lichtes nach allen Winkeln hin auftreten und es ist nun unsere Aufgabe, die Streuintensität als Funktion des Winkels zu bestimmen. In der Optik ist die Intensität einer Welle proportional dem Quadrate ihrer Amplitude und ganz analog sind auch unsere Ausdrücke (139) für den Viererstrom proportional dem Quadrate von ψ und dessen Ableitung.

Die Integration der Gleichung geht praktisch am besten so vor sich, daß man durch sukzessive Approximationen dem Einfluß der Störung Rechnung trägt. Wir greifen, bevor wir den Rechengang skizzieren, das Resultat vorweg, daß der quantenmechanische Ausdruck für die Intensität der Streuung *exakt mit dem RUTHERFORDSchen* übereinstimmt. Dies ergibt sich nicht nur auf Grund der angenäherten, sondern auch einer strengen Integration des Problems¹.

Die Rechnung derartiger Probleme verläuft nun etwa folgendermaßen. Wir betrachten zunächst die ungestörte Bewegung, das ist der Fall, bei dem wir von der Wirkung des Attraktionszentrums absehen. Dann lautet die SCHRÖDINGERSche Gleichung:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \psi_0 + k^2 \psi_0 &= 0, \\ \left(k^2 = \frac{8\pi^2 \mu W}{h^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}; \right. & \\ \left. \lambda = \frac{h}{\mu v} = \text{Brogliesche Wellenlänge!} \right) & \end{aligned} \right\} \quad (216 a)$$

$$\psi_0 = e^{ikz},$$

wenn wir das Koordinatensystem so legen, daß die ungestörte Welle parallel der z -Achse fortschreitet.

In nächster Näherung setzen wir

$$\psi = \psi_0 + \lambda \psi_1$$

und bestimmen ψ_1 durch Einsetzen in (215), wobei wir Glieder von der Gestalt λ^2 vernachlässigen.

$$\Delta \psi_1 + k^2 \psi_1 = \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} V \psi_0 = \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \frac{eE}{r} e^{ikz}. \quad (216 b)$$

Diese inhomogene Gleichung läßt sich dann nach bekannten Methoden der Potentialtheorie integrieren und liefert als Resultat für große r , bei denen ausschließlich beobachtet wird, einen Ausdruck von der Gestalt

$$\psi_1 = \frac{1}{r} f(\vartheta) e^{ikr}, \quad (216 b)$$

worin ϑ den Winkel zwischen der in der z -Achse liegenden Einfallrichtung und der Streurichtung bedeutet.

Dieser Gestalt der Eigenfunktion (216b) entspricht dann gemäß (139) ein winkelabhängiger Viererstrom, dessen Radialkomponente gegeben ist durch

$$I_r \sim \frac{1}{r^2} f^2(\vartheta). \quad (217)$$

Durch eine Kugeloberfläche vom Radius r geht dann die Teilchenzahl

$$i \sim r^2 I_r \sim f^2(\vartheta). \quad (218)$$

¹ (54), (79).

Die Ausrechnung zeigt, daß (218) mit dem Ausdruck (214) genau übereinstimmt. Die hier gegebene Darstellung ist eine spezielle Anwendung der allgemeinen Theorie von M. BORN¹ über den Zusammenstoß materieller Partikel. BORN konnte in seiner Abhandlung auch das grundlegende Resultat der Experimente von FRANCK und HERTZ ableiten, nach dem ein Elektron beim Zusammenstoß mit einem Atom entweder bei konstanter Energie (elastisch) gestreut wird, wie es auch bei dem früher behandelten Fall des α -Partikels eintritt, oder unter Energieverlust weitergeht; dabei ist die Energieänderung ΔE gleich $E_2 - E_1$, worin E_1 , E_2 die Energieniveaus des Atoms vor und nach dem Stoßprozeß bedeuten (*inelastischer Elektronenstoß*). BORN hat auch die Konvergenz dieses Näherungsverfahrens untersucht und im allgemeinen bestätigt gefunden.

Die RUTHERFORDSche Formel (214) ist von der Erfahrung mit gewissen Abweichungen gut bestätigt worden. Diese Abweichungen kann man nach dem Gesagten nicht mehr auf Rechnung der Quantenmechanik schieben, sondern man sucht sie durch Annahmen über die Struktur des Atomkernes zu deuten.

Die zweite „Beugungserscheinung“ ist die selektive Reflexion von Elektronen an Kristallen, die vielleicht den eindrucksvollsten Beleg für die Wellennatur der Materie bildet². Trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge λ auf die Oberfläche eines regulären Kristalls auf, so treten bekanntlich dann in speziellen Richtungen intensive Beugungserscheinungen auf, wenn die LAUESchen Relationen zu Recht bestehen

$$d(\alpha - \alpha_0) = n_1 \lambda, \quad (218 \text{ a})$$

$$d(\beta - \beta_0) = n_2 \lambda, \quad (218 \text{ b})$$

$$d(\gamma - \gamma_0) = n_3 \lambda. \quad (218 \text{ c})$$

Hierin bedeuten

$\alpha\beta\gamma$ Richtungskosinus des gebeugten Strahls,

$\alpha_0\beta_0\gamma_0$ Richtungskosinus des einfallenden Strahles,

d = Gitterabstand,

n_1, n_2, n_3 = ganze Zahlen.

Analoge Versuche, bei denen der Röntgenstrahl durch ein Elektronenbündel von Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit ersetzt war, führten zu genau denselben Erscheinungen, wobei in die LAUESchen Relationen als Wellenlänge die Größe

$$\lambda = \frac{h}{\mu v}$$

¹ BORN (17).

² Wir wollen mit dem Ausdrucke Wellennatur keineswegs der weiter unten gegebenen Diskussion vorgreifen, in der wir uns für den konsequenten Partikelstandpunkt zu entscheiden haben werden, sondern lediglich die formale Analogie hervorheben, die zwischen den optischen und materiellen Erscheinungen in Intensitäts- und Beugungsfragen besteht.

nach (60) einzusetzen ist. Ebenso wie man bei den Röntgenstrahlen eine Serie verschiedener Versuchsanordnungen zum Nachweis der Beugungserscheinungen ausgearbeitet hat, konnte man die entsprechenden Phänomene bei Elektronenstrahlen wiederfinden. So haben die ersten Entdecker der Erscheinung, die Amerikaner DAVISSON und GERMER¹ im wesentlichen mit der ursprünglichen LAUE-FRIEDRICH-KNIPPINGSchen Anordnung gearbeitet, mit dem Unterschiede, daß sie nicht im durchgehenden, sondern im reflektierten Strahle arbeiteten. Dies war notwendig, weil der Kristall für Elektronen ein unvergleichlich höheres Absorptionsvermögen besitzt als für Röntgenstrahlen. Nach der Methode von DEBYE und SCHERRER arbeiteten G. P. THOMSON² und RUPP³, die eine große Anzahl von Substanzen mit Kathodenstrahlen verschiedenster Geschwindigkeit untersuchten, regelrechte LAUE-Aufnahmen im durchgehenden Strahl, bei dünnen Glimmerblättchen wurden von KIKUCHI⁴ ausgeführt, der außer den bekannten Raumgitterinterferenzen auch noch Flächengitterinterferenzen auffand.

Bei allen Autoren, die mit relativ langsamen Kathodenstrahlen arbeiteten (Energie der Primärelektronen etwa 100 V.) ,waren die LAUESchen Relationen nicht genau erfüllt, im allgemeinen um so besser, je größer die Primärenergie war. Diese Abweichung von der LAUESchen Relation ließ sich (für manche Fälle sogar angenähert quantitativ) auf einen Brechungsindex des Kristalls zurückführen. Ebenso nämlich, wie ein Medium, das optisch anders beschaffen ist als das Vakuum, die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes* bzw. die *Wellenlänge ändert*, so ändert auch ein Medium, in dem ein anderes Potential herrscht als im leeren Raum, die *zugehörige Wellenlänge der Elektronen*. Denken wir uns zwei Gebiete zusammenstoßend, in deren einem das Potential Null, in deren anderem das konstante Potential Φ herrsche, dann gilt für Elektronen, die in beiden Räumen die gleiche Gesamtenergie E haben sollen, die Wellengleichung

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E \psi_1 = 0, \quad (219a)$$

$$\frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - \Phi) \psi_2 = 0. \quad (219b)$$

(219a, b) liefern:

$$\psi_1 = e^{i k_1 x}, \quad k_1 = \sqrt{\frac{8\pi^2 \mu E}{h^2}} = \frac{2\pi \mu v}{h} = \frac{2\pi}{\lambda_1},$$

$$\psi_2 = e^{i k_2 x}, \quad k_2 = \sqrt{\frac{8\pi^2 \mu (E - \Phi)}{h^2}},$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \sqrt{\frac{E - \Phi}{E}} = \sqrt{1 - \frac{\Phi}{E}}.$$

¹ DAVISSON und GERMER (21).

² THOMSON (105).

³ RUPP (100), (101).

⁴ KIKUCHI (92).

Der Faktor von x in ψ_1 bzw. ψ_2 ist der Wellenlänge verkehrt proportional. Die Wellenlänge unterscheidet sich also in den beiden Räumen um den Faktor

$$\lambda_1 = \lambda_2 \sqrt{1 - \frac{\Phi}{E}}. \quad (220)$$

Nach der optischen Relation $\lambda_1 = n\lambda_2$ haben wir also

$$n = \sqrt{1 - \frac{\Phi}{E}}$$

als Brechungsindex des Mediums 2 gegen das Medium 1 zu bezeichnen. Die Einführung eines Brechungsindex zur Deutung der Abweichungen von der LAUESchen Relation wurde zuerst von ECKART¹ vorgeschlagen und später besonders von BETHE² sehr ausführlich im Zusammenhange mit den energetischen Eigenschaften eines Kristalls diskutiert. Qualitativ spricht die Tatsache, daß für große E die Abweichungen von der LAUESchen Relation verschwinden, für die Einführung des Brechungsindex, da dann $\frac{\Phi}{E} \rightarrow 0$. Durch Vergleich der Beobachtungen mit der Relation (220) lassen sich für eine ganze Anzahl von Metallen die mittleren Potentiale Φ bestimmen, die in ihnen herrschen. Es ergibt sich so, daß Φ immer kleiner als Null ist und im Durchschnitt von der Größenordnung 10 Volt. Das Vorzeichen von Φ ist in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Elektronen im Kristallinneren festgehalten werden müssen. Auf den Zusammenhang dieser Größen mit der neuen Statistik und dem RICHARDSON-Effekte (vgl. Ziff. 62) können wir hier nur kurz hinweisen, um so mehr, da uns die Verhältnisse noch keineswegs völlig geklärt zu sein scheinen.

46. Überspringen eines Potentialberges. Wir behandeln in diesem Paragraphen ein Problem, das üblicherweise als das Phänomen der Überspringung einer Potentialschwelle gekennzeichnet wird. Es handelt sich hierbei im Prinzip um die folgende Erscheinung.

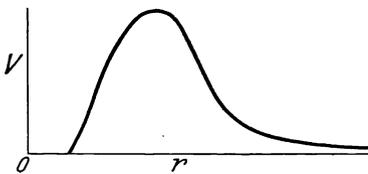


Abb. 5. Schematische Darstellung eines Potentialberges.

Denken wir uns den Verlauf des Potentials etwa als Funktion des Radius rein schematisch durch die beistehende Abb. 5 gegeben. Wenn sich dann ein Partikel, in der Sprache

der klassischen Mechanik gesprochen, im Gebiet der kleinen Radien befindet, so wird es in das Gebiet großer Radien nur dann hinüberkommen können, wenn seine kinetische Energie groß genug ist, um den skizzierten Potentialberg zu überwinden. Ist seine kinetische Energie kleiner, so bleibt es dauernd in dem Gebiete kleiner Radien eingeschlossen.

¹ ECKART (72).

² BETHE (56).

In der Quantenmechanik ist diese Art der Beschreibung aus einer Reihe von Gründen unzureichend, ja sogar unzulässig. Die allgemeine Bedeutung, die das schematische Beispiel, das wir hier besprochen haben, für die Interpretation der quantenmechanischen Gleichungen besitzt, wollen wir hier außeracht lassen und vielmehr in aller Ausführlichkeit in Ziff. 72 im Zusammenhange mit der allgemeinen Würdigung der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation besprechen. Wir begnügen uns hier mit der formalen Diskussion an Hand der Wellengleichung.

Nach der Wellengleichung haben wir das Problem so anzupacken, daß wir eine Eigenfunktion mit zugehörigem Eigenwert aufsuchen, die im ganzen Raume gültig ist, wobei in die Differentialgleichung der Wert des Potentials als Funktion des Radius einzusetzen ist.

Wir konkretisieren die Behandlung sofort an einem praktisch wichtigen Fall, dem der Emission von Elektronen aus kalten Metallen. Hierunter wird die Beobachtung verstanden, daß starke elektrische Felder (von der Größenordnung 10^6 V/cm) in der Lage sind, auch bei Zimmertemperatur Elektronen zum Austritt aus Metallen zu bringen. Da nach den Gesetzen der Elektrostatik die Feldstärke in das Metall nicht eindringt, ist dieser Effekt nicht ohne weiteres zu verstehen. Wir werden in Ziff. 61, 62 noch eingehender über die Struktur der Metalle und der in ihnen vorhandenen Elektronen auf Grund der neuen Quantenstatistik zu handeln haben. Hier genüge die durch eine Reihe von Erfahrungen (RICHARDSON-Effekt, lichtelektrische Erscheinungen usw.) belegte Tatsache, daß die Elektronen im Metall durch eine Potentialdifferenz von der Größenordnung einiger Volt gegen den Außenraum festgehalten werden¹. Der Potentialverlauf sieht dann schematisch folgendermaßen aus. An der Oberfläche des Metalls haben wir den erwähnten Sprung im Potential, das bei Anwesenheit äußerer Felder bis ins Unendliche ungeändert

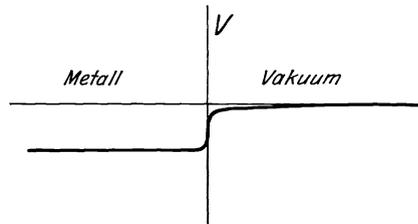


Abb. 6. Potentialverlauf an der Grenze Metall-Vakuum.

bleibt (Abb. 6). Denken wir uns nun ein äußeres Feld von solcher Richtung eingeschaltet, daß es Elektronen vom Metall weg beschleunigen würde, so hat das Potential folgende Gestalt. Wir haben hier den durch Abb. 7 illustrierten Fall. Nach der klassischen Mechanik könnte ein Elektron auch bei Anwesenheit eines äußeren Feldes nur dann austreten, wenn seine kinetische Energie größer als der Potentialsprung Metall—Vakuum wäre. Nach der Wellenmechanik haben wir, wie oben bereits gesagt, eine Lösung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung

¹ Wir empfehlen die Lektüre dieses Abschnittes womöglich im Zusammenhange mit Ziff. 61, 62 zu wiederholen.

chung für den ganzen Raum aufzusuchen. Wir bilden sie praktisch in der Art, daß wir die zwei Gebiete Metall und Außenraum gesondert behandeln und die beiden Lösungen ψ_M und ψ_A durch die an der Grenzfläche gültige Grenzbedingung (vgl. Ziff. 38) zusammensetzen.

Wir haben damit eine vollständige Lösung, die im ganzen Raume gültig ist, erhalten, und zwar gilt:

$$\mathcal{A}\psi_M + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E - V_M)\psi_M = 0, \quad (221a)$$

$$\mathcal{A}\psi_A + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E - V_A)\psi_A = 0, \quad (221b)$$

$$\psi_M(0) = \psi_A(0), \quad (221c)$$

$$\frac{d\psi_M}{dx}(0) = \frac{d\psi_A}{dx}(0). \quad (221d)$$

Im Außenraum hat das Elektron, wie man sofort einsieht, ein kontinuierliches Eigenwertspektrum. Bildet man dann mit ψ_A den elektrischen Strom nach (139), so bekommt man die in der Zeiteinheit wegfliegende Anzahl von Elektronen. Damit ist eine wellentheoretische Deutung des Phänomens der kalten Elektronenemission gegeben¹.

Voraussetzung unserer Rechnung ist natürlich, daß die Anzahl der das Metall verlassenden Elektronen im Verhältnis zur Gesamtmenge so klein ist, daß

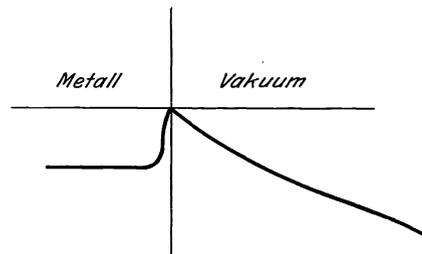


Abb. 7. Potential bei angelegtem Feld.

eine merkliche Änderung der Verhältnisse durch den Strom nicht eintritt, eine Bedingung, die experimentell stets erfüllt ist.

Der Vergleich der detailliert ausgeführten Theorie mit der Erfahrung fällt mindestens qualitativ recht befriedigend aus.

Vollkommen analog zu dem Fall der Elektronenemission ist auch die Erklärung, die unabhängig voneinander GURNEY und CONDON² einerseits, GAMOW³ andererseits zur Deutung der α -Strahlenemission radioaktiver Körper beigebracht haben. Daß α -Partikel im Atomkerne festgehalten werden, erklärt man sich bei unserer augenblicklichen Unkenntnis der Gesetze des Kernaufbaues folgendermaßen: Nach dem COULOMBSchen Gesetze müßte ein α -Partikel vom Kern immer abgestoßen werden und könnte sich ihm niemals unbegrenzt nähern. Die Bindung von α -Partikeln im Kern deutet man deshalb rein schematisch durch die Annahme,

¹ (76).

² GURNEY und CONDON (62).

³ GAMOW (77).

daß das COULOMBSche Potential in der Nähe des Kerns seine Gestalt ändert (vgl. die schematische Abb. 5).

Durch dieses Umbiegen des Potentialverlaufes soll es ermöglicht werden, daß das α -Partikel an den Kern gebunden ist. Wir haben durch diese Schematisierung bereits wieder das Problem auf das früher erwähnte Überspringen eines Potentialberges zurückgeführt. Im Kerninneren befindet sich das α -Partikel unter Wirkung uns unbekannter Kräfte, über die wir schematisch die folgenden Annahmen machen. Wir behandeln das α -Partikel im Kerninneren so, als ob es bis zur Entfernung $r=r_0$ frei wäre. Von r_0 bis ins Unendliche nehmen wir dann wieder schematisch den COULOMBSchen Potentialverlauf

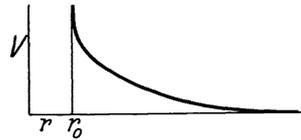


Abb. 8. Schematischer Potentialverlauf im Innern und in der Nähe des Atomkernes.

an (Abb. 8). Damit ist das Problem formal völlig identisch mit dem der Extraktion von Elektronen aus kalten Metallen geworden. Wir haben jetzt wieder eine im ganzen Raum gültige Lösung der SCHRÖDINGERschen Gleichung aufzusuchen, die wir wieder zweckmäßig aus zwei Teilen mit Zusammen-

stückelung an der Stelle r_0 aufbauen. Die Häufigkeit eines Austrittes von α -Partikeln aus dem Kern wird dann genau so berechnet wie im Falle der Elektronenmission und liefert das überraschende Resultat, daß die empirische GEIGER-NUTTALLsche Relation als ein Ergebnis der theoretischen Ansätze herauskommt. Diese GEIGER-NUTTALLsche Relation besagt, daß die Zerfallskonstante eines Elementes und die kinetische Energie des beim Zerfall ausgesandten α -Partikels in der Beziehung stehen

$$\log \lambda = A + B \log E. \quad (222)$$

Hierin sind A und B für eine radioaktive Familie konstant.

47. Störungstheorie nicht stationärer Systeme. Die SCHRÖDINGERsche Gleichung (71) ist bekanntlich nur dann korrekt, wenn wir von einer konstanten Energie des Systems zu sprechen berechtigt sind. In allen Fällen, bei denen zeitabhängige Kräfte bestehen [z. B. $V = V(t)$], ist dies nicht mehr der Fall, und wir müssen an Stelle von (71) die vollständige Gleichung

$$\mathcal{A}\psi - \frac{4\pi i \mu}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} V\psi = 0 \quad (III)$$

zur Diskussion heranziehen.

Da die exakte Berechnung in diesen Fällen kaum jemals durchführbar ist, hat man ein sehr anschauliches Störungsverfahren ausgearbeitet, das in vielen Fällen ohne besondere Integration den Effekt störender Kräfte voraussehen läßt.

Schreiben wir (III) in der Form

$$\mathcal{A}\psi - \frac{4\pi i \mu}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (V_0 + V_1)\psi = 0, \quad (223)$$

worin $V(x, y, z, t) = V_0(x, y, z) + V_1(x, y, z, t)$,
so können wir die allgemeine Lösung von

$$\Delta \psi - \frac{4\pi i \mu}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} V_0 \psi = 0 \quad (223a)$$

in der Gestalt

$$\psi = \sum a_n e^{\frac{2\pi i E_n t}{h}} u_n + \int dE a(E) e^{\frac{2\pi i E t}{h}} u(x, E) \quad (224)$$

geben. Hierin bedeuten die a_n konstante Faktoren, die u_n die *bekannt* *Eigenfunktionen* des ungestörten Systems und wir haben bereits durch die Schreibweise zum Ausdruck gebracht, daß wir nicht nur das diskrete, sondern auch das kontinuierliche Eigenwertspektrum berücksichtigen. Im folgenden wollen wir der bequemen Schreibweise halber nur die diskrete Terme hinschreiben, doch ist immer im Auge zu behalten, daß die Formeln durch die Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums zu ergänzen sind, wobei an Stelle der Summen Integrale treten. Wegen

$$\int d\tau \psi \bar{\psi} = \int d\tau \left[\sum_n a_n \bar{a}_n \psi_n \bar{\psi}_n + \sum_k \sum_l a_k \bar{a}_l \psi_k \bar{\psi}_l e^{\frac{2\pi i (E_k - E_l) \tau}{h}} \right] = \mathbf{I}$$

gilt

$$\sum_n a_n \bar{a}_n = \mathbf{I}$$

und zwar für alle Zeiten, nicht nur für die Anfangszeiten. Auch die vollständige Gleichung (223) können wir nun mit dem Ansatz (224) zu befriedigen trachten, nur werden jetzt die a_n nicht mehr Konstante, sondern Funktionen der Zeit werden, die wir eben aus (223) bestimmen wollen. Dabei nehmen wir die a_n zur Zeit $t=0$ als bekannt an. Einsetzen von (224) in (223) liefert dann:

$$V_1 \sum_k a_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} u_k - \frac{h}{2\pi i} \sum_k \dot{a}_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} u_k = 0. \quad (225)$$

Setzen wir $V_{km}(t) = \int \bar{u}_k u_m V_1 d\tau$, so ergibt Multiplikation von (225) mit einem u_k und Integration

$$i = \frac{2\pi i}{h} \sum_l V_{kl}(t) e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_l)t} a_l. \quad (226)$$

Dies ist ein System von totalen Differentialgleichungen für die Unbekannten $a_k(t)$, in denen die Koeffizienten $V_{kl}(t)$ *bekannt* *Funktionen der Zeit* sind. Bis hierher waren die Ausführungen vollkommen streng. Zur Integration ist es jedoch notwendig, Näherungsannahmen zu machen. Vorher aber wollen wir noch beweisen, daß $\sum a_n \bar{a}_n = \mathbf{I}$ auch bei zeitabhängigen störenden Kräften zu allen Zeiten gilt, wenn es irgendeinmal gegolten hat. Zu dem Zwecke bilden wir

$$\dot{\bar{a}}_k a_k + \bar{a}_k \dot{a}_k$$

mit Hilfe von (226) und erhalten damit wegen $\bar{V}_{km} = V_{mk}$ das gewünschte Resultat

$$\frac{d}{dt} \sum_n a_n \bar{a}_n = 0. \quad (227)$$

Diese Relation (227) ist von fundamentaler Bedeutung für die in Ziff. 68 zu besprechende statistische Interpretation. Denn sie erlaubt es, die Größen $a_n \bar{a}_n$ proportional der Anzahl der im Zustande n befindlichen Atome zu setzen, da die Gesamtzahl der Atome wegen (227) sich nicht ändert.

Die näherungsweise Integration führen wir nun so durch, daß wir zunächst auf der rechten Seite für die Größen a_k ihre Werte a_k^0 zur Zeit $t=0$ setzen.

Wir erhalten dann als Lösung von (226)

$$a_k(t) = a_k(0) + \frac{2\pi i}{h} \sum_l \int_0^t V_{kl} e^{\frac{2\pi(E_k - E_l)t}{h}} a_l dt. \quad (228)$$

Diese Lösung ist natürlich nur eine erste Näherung, doch läßt sie sich durch weitere Approximationen entsprechend verbessern und genügt (abgesehen von der DIRACschen Dispersionstheorie) praktisch für alle in Betracht kommenden Fälle.

Die physikalische Bedeutung der Zeitintegrale in (228) läßt sich einfach angeben. Nehmen wir etwa an, daß für $t=0$ alle a_l mit Ausnahme von a_m gleich Null sind, dann gilt

$$a_l(t) = \frac{2\pi i}{h} \int_0^t V_{lm}(t) e^{\frac{2\pi i(E_l - E_m)t}{h}} a_m dt. \quad (229)$$

Diese Integrale sind also ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Überganges von m nach l innerhalb der Zeit $0 \leq t \leq t_x$ unter Voraussetzung des Anfangszustandes $a_m = 1$, $a_n = 0$, ($n \neq m$).

Besonders interessant wird die Gestalt von (229), wenn die störenden Kräfte und damit V_{km} periodische Funktionen der Zeit sind. Wir erhalten dann durch Ausführung der Integration aus (228)

$$a_l = a_m \left\{ c_{mn} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_l + h\nu)t}}{E_n - E_l + h\nu} + \bar{c}_{nm} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_l - h\nu)t}}{E_n - E_l - h\nu} \right\} \quad (229)$$

Es ist dann also a_l als eine Fourierreihe nach der Zeit dargestellt, bei der die Amplituden charakteristische Nenner tragen.

$$E_n - E_l \pm h\nu. \quad (230)$$

In dieser Fourierreihe werden jene Glieder ausschlaggebend sein, für die ein Nenner sehr klein wird oder gar verschwindet. Jedoch bleibt auch für Verschwinden des Nenners

$$E_k - E_l \pm h\nu = 0 \quad (231)$$

der entsprechende Ausdruck in (229) endlich. Denken wir uns den Zähler des Ausdruckes (229) $e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_l \pm h\nu)t}$ für sehr kleine Zeiten entwickelt, so erhalten wir als Amplitude

$$a_l \sim t. \quad (232)$$

Die Berechnung von zeitabhängigen Störungsproblemen wird also im allgemeinen so vor sich gehen, daß wir nachsehen, wo kleine oder verschwindende Nenner auftreten. Diese Nenner, Resonanznenner genannt, geben dann dem entsprechenden Terme das entscheidende Übergewicht über alle anderen, sonst in Betracht kommenden Übergangsmöglichkeiten.

Es handelt sich hier gewissermaßen um eine Erweiterung des Begriffes „Entartung“; während bei der stationären Lösung Entartung so definierbar war, daß zwei Eigenfunktionen *dieselbe Energie besitzen*, d. h. also dieselbe Zeitabhängigkeit $e^{\frac{2\pi i E}{h}t}$ aufweisen, können wir hier im zeitabhängigen Falle nur mehr davon sprechen, daß zwei Eigenfunktionen *dieselbe Zeitabhängigkeit* haben, ohne ihnen deswegen auch die gleiche Energie zuzuschreiben. Überhaupt ist die eindeutige Zuschreibung der Energie nur möglich, wenn die Eigenfunktion eine einfach periodische Funktion der Zeit ist. Den tieferen Grund hierfür werden wir weiter unten bei Besprechung der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation kennen lernen.

48. Dispersionstheorie. Als erstes zeitabhängiges Störungsproblem behandeln wir die Erscheinungen der Dispersion. Hierzu übernehmen wir aus der klassischen Theorie den auch sicher in der Quantenelektrodynamik zu Recht bestehenden Satz, daß der Brechungsindex eines Mediums bestimmt ist durch das elektrische Moment, das die Partikeln unter dem Einfluß der einfallenden Welle annehmen. Es seien in der Volumseinheit N unabhängig voneinander schwingende Gebilde vorhanden. Bezeichnen wir die störende Kraft mit \mathcal{E} , so gilt für den Brechungsindex des Mediums

$$n^2 - 1 = 4\pi N \frac{m}{\mathcal{E}}, \quad (233)$$

worin m das unter Einfluß der störenden Kraft entstandene elektrische Moment eines Atoms bedeutet.

Die Berechnung verläuft ganz analog zu dem in Ziff. 47 gegebenen Schema. Es laute die vollständige Gleichung

$$\Delta\psi - \frac{4\pi i\mu}{h} \frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (V_0 + Az \cos 2\pi\nu t) \psi = 0, \quad (234)$$

worin $Az \cos 2\pi\nu t$ das Potential bedeutet, aus dem sich die elektrische Feldstärke ableitet.

Bei den folgenden Betrachtungen nehmen wir an, daß die einstrahlte Frequenz ν mit keiner Absorptionsfrequenz $\nu_{kl} = \frac{E_k - E_l}{h}$ zusammenfällt, so daß keiner der Nenner in (238) verschwindet. Die Behand-

lung der Absorptionsprozesse sowie der Rückwirkung des Atoms auf das Strahlungsfeld muß damit ausgeschaltet bleiben. Die Annahme ist notwendig, um die Konvergenz unserer Näherungsrechnung zu sichern.

Wir betrachten etwa die Dispersion eines Systems, bei dem sich vor Einfallen der Welle alle Atome im Zustande mit der Energie E_n befunden haben. Dann können wir ansetzen

$$\psi_n = \psi_n^{\circ} + \lambda \varphi_n(x, y, z, t)$$

und erhalten damit wieder für φ_n eine inhomogene Gleichung

$$\Delta \varphi_n - \frac{4\pi i \mu}{h} \frac{\partial \varphi_n}{\partial t} - \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} V_0 \varphi_n = \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} A z \psi_n^{\circ} \cos 2\pi \nu t. \quad (235)$$

Durch ganz analoge Betrachtungen wie in Ziff. 42 und Ziff. 47 ergibt sich daraus mit den Abkürzungen

$$\psi_n^{\circ} = u_n^{\circ} e^{\frac{2\pi i E_n t}{h}} \quad (236a)$$

$$\varphi_n = w_n^{\pm} e^{+\frac{2\pi i}{h}(E_n + h\nu)t} + w_n^{-} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - h\nu)t} \quad (236b)$$

$$\Delta w_n^{\pm} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E_n + h\nu - V_0) w_n^{\pm} = \frac{4\pi^2 \mu}{h^2} A z u_n^{\circ}. \quad (237)$$

Aus der Lösung für w_n^{\pm} , bzw. φ_n können wir dann nach (139) die elektrische Dichte finden, diese ergibt sich zu

$$Q_{nn} = u_n \bar{u}_n + 2 \cos 2\pi \nu t \sum_l \frac{(E_n - E_l) A z_{nl} u_n^{\circ} \bar{u}_l^{\circ}}{(E_n - E_l)^2 - h^2 \nu^2} \quad (238)$$

und entsprechend das elektrische Moment etwa in der x -Richtung

$$m_x^{nn} = \int x Q_{nn} d\tau.$$

Damit ist der mathematische Teil der Frage erledigt und wir haben jetzt noch die Interpretation von (238) durchzuführen.

In der klassischen Theorie war die Dispersionsformel eines Systems, das mehrere Eigenfrequenzen hatte (im Falle idealer linearer Oszillatoren), gegeben durch

$$n^2 - 1 = \sum_l \frac{S_l}{\nu_{nl} - \nu^2}. \quad (239)$$

Wir sehen hier die Analogie zu (238). In der Quantentheorie sind ebenso wie in der klassischen die *beobachteten Emissionsfrequenzen* maßgebend für den Gang der Dispersionsformel. In der klassischen Theorie fielen diese Frequenzen ν_{nl} zusammen mit den Frequenzen der Bewegung in der Quantentheorie ist dies nicht mehr der Fall, trotzdem gehen, wie es auch korrespondenzmäßig notwendig ist, in die Dispersionsformel nur die beobachtbaren optischen Frequenzen ein. Die Größen S_l in (239) stellen ein Maß für die Stärke der Oszillatoren dar; ihnen entspricht in (238) die Größe

$$(E_n - E_l) A z_{nl} u_n u_l.$$

Noch eine Feinheit weist die hier gewonnene Dispersionsformel auf, die schon früher von KRAMERS korrespondenzmäßig gewonnen worden

war. Wir denken uns etwa in der Sprache der alten BOHRschen Theorie ein Atom in einem angeregten Zustande, dessen Energie $E_n > E_l$ sei. Dann gehen in die Dispersionsformel als maßgebende Oszillatoren nicht nur die den Übergängen $E_n - E_l$ ($l > n$) entsprechenden Glieder der Summe (238) ein, die wir gewissermaßen als die Absorptionsglieder bezeichnen könnten, sondern auch die Glieder $(E_n - E_l)$ ($l < n$)¹.

Schließlich enthält die quantentheoretische Formel noch Möglichkeiten, die wir, wenn auch auf anderem Gebiete, bereits in der klassischen Theorie angetroffen haben. Wir meinen damit das Auftreten von sogenannten Kombinations- (Summations- und Differenz-) Schwingungen. Darunter verstehen wir folgendes: Wenn ein mechanisches System, etwa ein linearer Oszillator, bei dem die rücktreibende Kraft der Elongation proportional ist, von einer periodischen äußeren Kraft zum Schwingen angeregt wird, so treten nur zwei verschiedene Frequenzen in seiner Bewegung auf, nämlich seine Eigenfrequenz ν_0 und die Frequenz der äußeren Störung ν . Ganz anders liegt der Fall, wenn es sich um einen nicht harmonischen Oszillator handelt, bei dem also die rücktreibende Kraft noch höhere Potenzen der Elongation enthält. Dann treten in der erzwungenen Schwingung außer den beiden erwähnten Frequenzen noch neue Frequenzen von der Gestalt

$$\nu_0 \pm \nu$$

auf, denen man nach ihrem Bau den oben erwähnten Namen Kombinations-schwingungen gegeben hat. Diese Erscheinung ist in der Akustik seit sehr langer Zeit bekannt und vielfach studiert. Bei den Dispersionserscheinungen der Optik ist man bisher praktisch immer mit der Annahme ausgekommen, daß die betrachteten Gebilde sehr angenähert durch harmonische Oszillatoren darstellbar sind. Erst in den letzten Jahren haben Versuche, besonders des indischen Physikers RAMAN² gezeigt, daß dies nicht durchwegs zutrifft. Gewisse Moleküle, die mehrere Eigenfrequenzen (Kernschwingung, Rotation, Elektronenbewegung) aufweisen, zeigen im gestreuten Lichte nicht nur die Frequenz des einfallenden Strahles, sondern diese vermehrt bzw. vermindert um eine Eigenfrequenz der Schwingung oder der Rotation.

Es handelt sich hier also um einen rein klassischen Effekt, der nur zufällig erst jetzt beobachtet wurde und ausgezeichnet in das quantentheoretische Schema hineinpaßt. Die Bestimmung der in (238) gegebenen elektrischen Dichte Q_{nn} des Zustandes n bestimmt ja allein nicht vollständig das Verhalten eines Atoms. Es tritt noch hinzu das elektrische Moment, das den Übergängen zugeordnet ist

$$Q_{nk} d\tau = \psi_n \bar{\psi}_k d\tau.$$

¹ Wir treffen hier jenes Verhalten an, das in der bekannten EINSTEINSchen Ableitung der PLANCKSchen Strahlungsformel als positive und negative erzwungene Absorption eine wichtige Rolle spielt.

² RAMAN (99).

Dieses elektrische Moment hat dann die Zeitabhängigkeit $e \frac{2\pi i(E_n - E_k \pm h\nu)t}{h}$, was genau unseren früher gegebenen Darlegungen über Kombinations-töne entspricht.

Nur der Vollständigkeit halber führen wir noch an, daß man bei der Berechnung der Dispersionserscheinungen besondere Rücksicht auf das kontinuierliche Eigenwertspektrum zu nehmen hat, da man nur mit seiner Hilfe eine modellmäßige Ableitung der Oszillatorenstärke in Über-einstimmung mit der Erfahrung gewinnen kann. (Vgl. hierzu unsere Hinweise in Ziff. 42 und 47.)

49. Photo- und Comptoneffekt. Die Erscheinungen des Photo- und COMPTON-Effektes haben schon immer als die stärkste Stütze für die Quantennatur der Strahlung gegolten. In der Sprache dieser Vorstellung ausgedrückt, lauten die Erscheinungen des Photo- bzw. COMPTON-Prozesses folgendermaßen:

1. Ein Lichtquant von der Frequenz ν verschwindet, ein Elektron, das mit der Energie E_n an ein Atom gebunden sei, fliegt mit einer kinetischen Energie W davon, so daß

$$W = h\nu - E_o^1. \quad (240)$$

(EINSTEINSCHES Gesetz des Photoeffektes.)

2. Ein Lichtquant der Frequenz trifft in seiner Fortpflanzung entlang der z -Achse auf ein freies ruhendes Elektron; hierbei ändert es seine Frequenz ν in eine andere ν' und seine Richtung in die durch den Winkel Θ charakterisierte, während das Elektron mit der Geschwindigkeit v in der Richtung ϑ davonfliegt. Hierbei gelten zwischen den Größen ν , ν' , Θ , v und ϑ die Relationen (siehe Abb. 9).

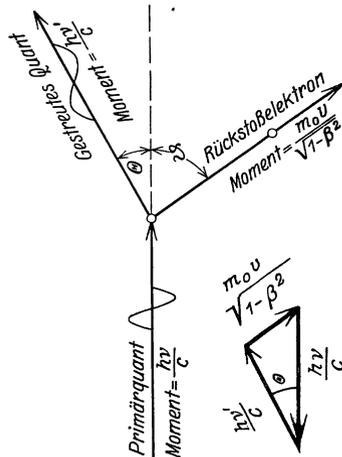


Abb. 9. Veranschaulichung der Erhaltungssätze beim COMPTON-Effekt.

$$h\nu = h\nu' + \mu c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} - 1 \right) \quad (241)$$

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \Theta + \frac{\mu v}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \cos \vartheta \quad (242a)$$

$$0 = -\frac{h\nu'}{c} \sin \Theta + \frac{\mu v}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \sin \vartheta \quad (242b)$$

Die Wellenlängen des primären und gestreuten Lichtstrahles hängen,

¹ E_o ist der negative Termwert des Elektrons, dessen Energie bei Bindung an das Atom immer negativ ist.

wie man durch Elimination sofort erkennt, folgendermaßen miteinander zusammen:

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{\mu c} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (243)$$

Diese Relationen (241, 242a, 242b) stellen die Erhaltungssätze für Energie und Impuls dar, wobei dem Lichtquant von der Frequenz ν die Energie $h\nu$ und der Impuls $\frac{h\nu}{c}$ zugeschrieben werden. Bei dem Prozeß der Streuung am freien Elektron wird also, wie aus (241) hervorgeht, die *Frequenz immer vermindert*; dies ist eine selbstverständliche Folge des Energiesatzes, da ja die Energie des Elektrons auf Kosten der primären Lichtenergie gehen muß.

Als freie Elektronen kann man im wesentlichen jene bezeichnen, bei denen die Ablösearbeit sehr klein ist gegenüber dem Energiequant $h\nu$ des einfallenden Lichtes. Dies gilt in guter Annäherung für die Streuung von Röntgenstrahlen an Elementen niedriger Ordnungszahl. Bei zunehmender Ordnungszahl (abnehmender Frequenz) sind die Verhältnisse nicht mehr so einfach zu schematisieren und gehen schließlich, was die Auslösung der Elektronen anlangt, in die Gesetze des Photoeffektes über, für den nur mehr die Frage der Energiebilanz wesentlich ist. Um die Impulsbilanz beim Photoeffekt braucht man sich deswegen nicht zu kümmern, weil die im Verhältnis zu $h\nu$ mit beträchtlicher Energie gebundenen Elektronen in Wechselwirkung mit dem Atomrest stehen, der entsprechende Größen des Impulses aufnimmt.

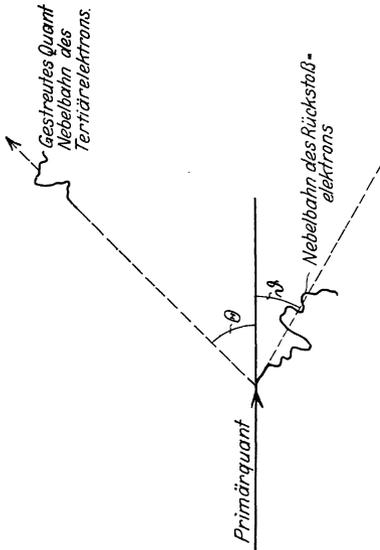


Abb. 10. Versuch von COMPTON-SIMON.

Die in (240) und (241, 242) gegebenen Gesetze des Photo- und COMPTON-Effektes sind vom Experiment in weitestem Umfange bestätigt worden. Außer den Beobachtungen über Energie der weggeschleuderten Elektronen und Frequenzänderungen des Streulichtes sind vor allem zwei Versuche von BOTHE und GEIGER¹ einerseits, COMPTON und SIMON² andererseits von bedeutendem Interesse. Die erstgenannten Experimente zeigen, daß die Streuung des Lichtes und das Wegfliegen der

¹ BOTHE und GEIGER (60).

² COMPTON und SIMON (61).

Elektronen beim COMPTON-Effekte innerhalb der Meßgenauigkeit *gleichzeitig* erfolgt. Die COMPTON-SIMONSchen Versuche wiesen nach, daß das Gesetz von der Erhaltung des Impulses nicht nur statistisch zu Recht besteht, sondern für jeden Einzelprozeß. Sie zeigten durch Aufnahme in der WILSON-Kamera (siehe Abb. 10) an einer großen Anzahl von einzelnen Prozessen, daß die Winkel Θ und ϑ innerhalb der Meßgenauigkeit tatsächlich den Relationen (241), (242 a, b) genügen. Dies war, abgesehen von den weiter unten besprochenen Intensitätsfragen, im wesentlichen der Stand der Theorie vor Aufstellung der Quantenmechanik. Wir sehen, daß es zur Deutung unumgänglich nötig erscheint, korpuskulare Annahmen über die Natur des Lichtes einzuführen, wobei der Zusammenhang mit den Welleneigenschaften des Lichtes völlig dahingestellt blieb.

Wir dürfen es nach dem Gesagten wohl als einen besonders wichtigen Erfolg der Quantenmechanik bezeichnen, daß sie in der Lage ist, die geschilderten Effekte ohne jede besondere korpuskulare Annahme über die Natur des Lichtes wiederzugeben. Besonders leicht ist die formale Beherrschung des Photoeffektes, der zur eigentlichen Gänze in den allgemeinen Formeln von Ziff. 47 enthalten ist. Sehen wir wieder, wie es den Tatsachen entspricht, das ungestörte Atom in dem Zustand mit der Eigenfunktion u_m und lassen wir die periodische Störung $V_r = A z \cos 2\pi\nu t$ wirken, so treten noch (230) neue Eigenfunktionen auf, deren Koeffiziente die Nenner

$$E_l - E_m - h\nu. \quad (244)$$

Maßgebend sind die Terme mit verschwindendem Nenner. Wir erhalten also sofort das EINSTEINSche lichtelektrische Gesetz

$$E_l = h\nu + E_m \quad (E_l > 0, E_m < 0).$$

In der Sprache der Quantenmechanik ausgedrückt, vollzieht sich der Photoeffekt also folgendermaßen: Ein Elektron mit der Eigenfunktion $u_m e^{\frac{2\pi i E_m t}{\hbar}}$ wird durch die einfallende Frequenz ν angeregt zu Übergängen nach dem Zustand mit der Eigenfunktion $u_l e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(h\nu + E_m)t}$. Hierbei muß immer

$$E_l > 0$$

sein, damit das Elektron wirklich frei davonfliegen kann. Wir haben es also hier mit der Kombination eines diskreten Eigenwertes mit einem kontinuierlichen zu tun.

Die Gesetze des COMPTON-Effektes lassen sich im Prinzip in genau derselben Weise ableiten wie jene des Photoeffektes. Nur tritt hier noch eine besondere Bedingung hinzu. Während nämlich beim Photoeffekt eine Kombination des Anfangsterms mit jedem beliebigen Endterm mög

lich war, ist dies hier nur für solche Endterme der Fall, bei denen der Impuls des Elektrons zusammen mit dem Impuls der ausgesandten Strahlung gerade den Relationen (242a, b) genügt. Dies ist das Ergebnis einer Rechnung, die wir in ihren Einzelheiten hier nicht wiedergeben können¹.

Die überraschenden Ergebnisse der reinen Lichtquantentheorie sind also als Folgerungen der Quantenmechanik zu gewinnen, wobei der Ausdruck für das Viererpotential des Lichtes aus der MAXWELLSchen Theorie zu übernehmen ist, ebenso wie früher der Ausdruck für das Potential des Atomkernes. Es besteht also bei dem heutigen Stand unseres Wissens kein zwingender Grund zur Annahme von „Lichtatomen“. Wie weit gewisse allgemeine Anschauungen über den Parallelismus von Wellen und Korpuskeln auch zu einer Annahme von Lichtkorpuskeln bestimmen können, soll hier nicht besprochen werden; die Frage greift im Grunde bereits in das Gebiet der Quantenelektrodynamik über, die erst im Entstehen begriffen ist.

Wir haben bisher noch nicht über die Häufigkeit „mit der Streuprozesse vor sich gehen, sowie über die Richtungsverteilung gesprochen. Zur Bestimmung dieser Größen liefert die reine Lichtquantentheorie gar keinen Anhaltspunkt, vielmehr mußten schon in der alten Quantentheorie korrespondenzmäßige Überlegungen helfend eingreifen. Die neue Quantenmechanik kann diese Fragen eindeutig beantworten, da ja bekanntlich der Viererstrom ein Maß für die Häufigkeit der Elementarprozesse darstellt. Da nun die Eigenfunktionen im allgemeinen richtungsabhängig sein werden, ergibt sich so die Möglichkeit zur Deutung der einschlägigen Fragen. Wir begnügen uns, ohne nähere Rechnungen, mit der Mitteilung, daß die theoretischen Voraussagen über Intensität und Winkelabhängigkeit in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen².

IX. Mehrkörperprobleme.

50. Teilchenentartung, ein spezielles Beispiel. Wir haben uns im vorhergehenden durchwegs mit sogenannten Einkörperproblemen beschäftigt und die Wechselwirkung zwischen der betrachteten Korpuskel

¹ (70), (80).

² Von besonderen Feinheiten der quantenmechanischen Behandlung erwähnen wir noch die Untersuchung von WENTZEL über den Comptoneffekt an gebundenen Elektronen, die den früher geschilderten Übergang zum reinen Photoeffekt darstellen sollen, sowie die strenge Berechnung des Comptoneffektes nach der DIRACschen Theorie an Stelle der SCHRÖDINGER-GORDONSchen relativistischen Wellengleichung von KLEIN und NISHINA (94); diese Autoren haben für die in Betracht kommenden Frequenzbereiche fast vollständige Übereinstimmung mit den im Text geschilderten Arbeiten gefunden, lediglich für sehr kurze Frequenzen etwa der durchdringenden Höhenstrahlung könnte man Abweichungen in Intensität und Winkelverteilung erwarten.

und anderen Atomen durch äußere Felder schematisiert, die ihrerseits keine Veränderungen durch die Vorgänge im betrachteten Atom erfahren. Die folgenden Abschnitte sollen sich im einzelnen mit der Wechselwirkung atomarer Gebilde beschäftigen. Bei diesen Mehrkörperproblemen treten gewisse Erscheinungen neu auf, für die wir in der klassischen Physik kein Analogon aufzuweisen haben. Diesen neuen Erscheinungen verdanken wir auch die Möglichkeit, eine ganze Reihe qualitativ rätselhafter Erscheinungen, wie etwa die Multiplettstruktur und verwandtes, quantitativ zu deuten. Um den Sachverhalt möglichst anschaulich hervortreten zu lassen, beginnen wir mit der Wiedergabe eines von HEISENBERG¹ herrührenden Beispiels, das bereits alle charakteristischen Merkmale aufweist.

Betrachten wir zwei lineare Oszillatoren, die zunächst ohne Wechselwirkung entlang einer Geraden Schwingungen ausüben sollen. Die Wellengleichung des Systems lautet dann:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left[E - \frac{a^2}{2} (x_1^2 + x_2^2) \right] \psi = 0. \quad (245)$$

Die Lösung dieser Wellengleichung ψ ist einfach ein Produkt der beiden Wellenfunktionen der einzelnen Oszillatoren oder allgemeiner gesprochen eine Summe von linearen Funktionen dieser Produkte. Wir können von Haus aus gar nicht unterscheiden, ob bei gegebener Gesamtenergie E der Oszillator 1 die Energie ε_1 und der Oszillator 2 die Energie ε_2 hat, oder umgekehrt, sofern nur $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E$.

Die allgemeine Lösung läßt sich also durch die Summe geben

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

$$\psi_1 = \psi_{\varepsilon_1}(x_1) \psi_{\varepsilon_2}(x_2), \quad \psi_2 = \psi_{\varepsilon_2}(x_1) \psi_{\varepsilon_1}(x_2), \quad (246)$$

worin die Koeffizienten c_i wegen der Orthogonalitätsbedingung $\int \psi \bar{\psi} dx_1 dx_2 = 1$, $\int \psi_i \bar{\psi}_k dx_1 dx_2 = \delta_{ik}$ der Gleichung $\sum c_i^2 = 1$ genügen müssen, ansonsten aber vollkommen willkürlich sind. Wir haben also zu einem Eigenwerte nicht eine, sondern mehrere Eigenfunktionen, können also sagen, daß das System entartet ist.

Die Behandlung solcher entarteter Systeme geht in bekannter Weise so vor sich, daß wir eine kleine Störung anbringen und untersuchen, ob dann die Eigenwerte aufspalten, so daß zu jedem Eigenwert schließlich nur mehr eine Eigenfunktion gehört. Dabei ist unser Fall von den früher betrachteten der Energieentartung insofern unterschieden, als es bei der Energieentartung einen physikalischen Unterschied ausmachte², ob sich das Partikel im Zustand 1 oder 2 befand, während es in unserem Falle wegen der vorausgesetzten vollkommenen Gleichheit der beiden Oszillatoren völlig ununterscheidbar ist, ob wir es mit dem Zustand ε_1 ,

¹ HEISENBERG (27).

² Z. B. bei der kalten Elektronenmission innerhalb oder außerhalb des Metalles.

ε_2 oder $\varepsilon_2, \varepsilon_1$ zu tun haben. Entartungen, die durch die vollkommene Gleichheit (Vertauschbarkeit) der betrachteten Teile eines mechanischen Systems hervorgebracht werden, nennen wir *Teilchenentartung* (*Austauschentartung*).

Nun bringen wir eine kleine Störung in der potentiellen Energie an, etwa von der Gestalt $\lambda x_1 x_2$. Diese Störungsfunktion ist in den Koordinaten der Partikel *symmetrisch*¹. Dies ist kein Zufall, sondern physikalisch notwendig, eben wegen der vorher erwähnten Vertauschbarkeit der beiden Partikel. Auch jede andere Störungsfunktion (elektromagnetisches Feld) muß in den Teilchenkoordinaten symmetrisch sein. Die Wellengleichung lautet dann in entsprechenden Einheiten.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + (E - V_0 - \lambda x_1 x_2) \psi = 0. \quad (247)$$

Durch die Substitution

$$X_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \quad X_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad (248)$$

läßt sie sich separieren und wir erhalten wie früher die Lösung als Produkt zweier Eigenfunktionen von Oszillatoren, diesmal aber verschiedener Frequenz:

$$\begin{aligned} \nu_1^2 &= \nu_0^2 + \lambda^2, \quad \nu_2^2 = \nu_0^2 - \lambda^2 \\ E &= \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) h\nu_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) h\nu_2. \end{aligned} \quad (249)$$

Die Entartung ist hiermit aufgehoben, die Terme liegen jetzt nicht mehr äquidistant, sondern verschieden.

Wir interessieren uns nun für die Frage, welche Übergänge in dem gekoppelten System zunächst bei Abwesenheit äußerer Störungen möglich sind. Nun war in Ziff. 14 gezeigt worden, daß nach der klassischen Theorie die Ausstrahlung eines elektromagnetischen Systems beliebiger Ladungsverteilung nach der HERTZschen Theorie durch sein Dipolmoment bestimmt ist. Dieser Ansatz wurde in Ziff. 14 unter Zuhilfenahme korrespondenzmäßiger Betrachtungen in die Quantenmechanik übernommen, wobei (unter Voraussetzung kartesischer Koordinaten) das Matrixelement des Dipolmomentes ex_{mn} dem Übergange $m \rightarrow n$ zuzuordnen war.

Diese Darlegungen bedürfen nun noch einer kleinen Erweiterung. Schon in der klassischen Theorie bestimmen nicht allein das Dipolmoment, sondern auch die sogenannten Multipole die Ausstrahlung. In dem von uns zu behandelnden Fall zweier linearer Oszillatoren ist das Dipolmoment gegeben durch

$$e(x_1 + x_2) = e\sqrt{2} X_1,$$

¹ Eine Funktion $f(x_1, x_2)$ heißt symmetrisch in x_1 und x_2 , wenn $f(x_1, x_2) = f(x_2, x_1)$, und antisymmetrisch in x_1 und x_2 , wenn $f(x_1, x_2) = -f(x_2, x_1)$.

die höheren Pole sind z. B. durch Ausdrücke von der Gestalt

$$x_1^2 + x_2^2 \text{ usw.}$$

gegeben. Wenn der Dipol infolge irgendeiner mechanischen Eigenschaft des Systems verschwindet, so sind es eben die Multipolmomente, die dann die Ausstrahlung bestimmen. Dies gilt, wie gesagt, schon in der klassischen Theorie. In der Quantenmechanik sind dann ganz entsprechend die Matrizelemente der Multipolmomente

$$(x_1^2 + x_2^2)_{mn}, \text{ usw.}$$

zu bilden, die die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen m und n zu berechnen gestatten.

In dem speziellen Falle der Gültigkeit von (248), (249) hängt die Matrix der Separationskoordinate X_1 nur von der Quantenzahl n_1 , die der Separationskoordinate X_2 nur von n_2 ab. Die Matrix des Dipolmomentes $e(x_1 + x_2)_{mn}$ berechnet sich dann laut (248) zu

$$e X_1 n_1 n'_1.$$

Daraus ergibt sich, daß das den Übergängen zuzuordnende Dipolmoment ausschließlich von n_1 abhängt, also vermöge des Dipolmomentes so wie beim linearen Oszillator nur Übergänge von $n_1 \rightarrow n_1 \pm 1$ auftreten können. Spontane Änderungen der Quantenzahl n_2 sind also in dieser Näherung nicht möglich.

Um die exakten Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten zu bestimmen, müssen wir aber jetzt noch den Einfluß der Multipolmomente berücksichtigen. Von diesen aber läßt sich ohne weitere Rechnung die wichtige Aussage machen, daß sie symmetrisch in den Koordinaten x_1 und x_2 sind; dies ist selbstverständlich, da keiner der beiden Oszillatoren vor dem anderen ausgezeichnet ist. Eine symmetrische Funktion von x_1 und x_2 muß aber, in den Koordinaten X_1 und X_2 ausgedrückt, die Koordinate X_2 nur in geraden Potenzen enthalten, da sie wegen (248) bei Vertauschung von x_1 und x_2 ihr Vorzeichen umkehrt. Die Matrixelemente des linearen Oszillators sind nun (vgl. 41) von der Gestalt

$$x_{ik} \neq 0 \text{ für } i = k \pm 1.$$

Dementsprechend sind die Matrixelemente von X_2 gleich

$$X_{2 n_2, n'_2} \neq 0, \text{ für } n_2 = n'_2 \pm 1.$$

Bei der Berechnung der Matrixelemente einer geraden Potenz von X_2 liefert nun die Anwendung der Matrizenmultiplikationsregel (37) sofort das Resultat, daß nur solche Matrizelemente (ik) von Null verschieden sein können, bei denen sich i und k um gerade Zahlen unterscheiden. Daraus folgt, daß die Strahlung auch bei Berücksichtigung aller Multipole nur Änderungen von n_2 um eine gerade Zahl bewirken kann. Es ist durch spontane Übergänge nicht zu erreichen, daß das System aus einem Zustand mit ungeradem n_2 in einen solchen mit geradem n_2 übergeht. Die Gesamtheit aller Termwerte zerfällt also in zwei Systeme, die mit-

einander nicht kombinieren. Denken wir uns in der Natur anfänglich nur ein System realisiert, so kann durch spontane Ausstrahlung das zweite hieraus nicht entstehen.

Diese Aussage ist nun zu erweitern durch Einbeziehung äußerer Störungskräfte. Doch auch diese ändern nichts an den eben gemachten Schlüssen. Da sie nämlich gleichfalls sicher symmetrisch in x_1 und x_2 sind, also auch sicher die Koordinate X_2 nur in gerader Potenz enthalten werden, so liefern auch sie nur solche Matricelemente, bei denen eine Änderung von X_2 um eine gerade Zahl auftritt. Der Zerfall in zwei nicht kombinierende Termsysteme bleibt also auch für den allgemeinsten Fall der Berücksichtigung von Ausstrahlung und äußeren Kräften zu Recht bestehen.

Diese weitreichenden Schlüsse waren ausschließlich ermöglicht durch die vollkommene Gleichheit der betrachteten Partikel; dies ist genau der für alle Atomtheorien charakteristische Zug. Wir können demgemäß erwarten, daß wir auch bei allgemeinen mechanischen Systemen dasselbe Verhalten, nämlich Aufhebung der Entartung bei Kopplung zweier gleicher Systeme und Auftreten nicht kombinierender Termsysteme, wiederfinden werden.

51. Teilchenentartung, der allgemeine Beweis für N-Körper-Probleme. Um einen allgemeinen Beweis für das Auftreten nicht kombinierender Termsysteme zu geben, betrachten wir die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung des Mehrkörperproblems

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + (H_1 + H_2 + \dots + H_f) \psi = 0. \quad (250)$$

Hierin ist H_i der Operator des i ten Elektrons; von einer Wechselwirkung sehen wir vorderhand ab. Eine Lösung dieser Wellengleichung ist dann gegeben durch:

$$\Psi_I = e^{\frac{2\pi i E t}{\hbar}} \psi(E_1, x_1) \psi(E_2, x_2) \dots \psi(E_f, x_f). \quad (251)$$

Dabei gilt

$$\sum E_i = E. \quad (251a)$$

Aus dieser Lösung gewinnen wir genau so wie früher beliebig viel andere Lösungen, indem wir die Indizes vertauschen und die entstehenden Ausdrücke mit beliebigen Koeffizienten zu linearen Funktionen zusammensetzen.

$$\Psi_{II} = e^{\frac{2\pi i E t}{\hbar}} \psi(E_1, x_k) \dots \psi(E_k, x_1). \quad (252)$$

$$\Psi_{III} = c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} \text{ usw.} \quad (252a)$$

Bei Abwesenheit von Wechselwirkung und Störungskräften wird dann jedes Elektron für sich in seinem Zustand verbleiben oder spontan Strahlung emittieren. Denken wir uns Wechselwirkung hinzu, so wird nach den Formeln der allgemeinen Störungstheorie (vgl. Ziff. 47) Energie von

einem Elektron zu anderen Elektronen übergehen, der Anfangszustand also nicht konstant bleiben. Wir behaupten nun folgenden allgemeinen Satz: Wenn zur Zeit $t=0$ die betrachtete Lösung in den Koordinaten x_1, x_2 symmetrisch (antisymmetrisch) ist, so bleibt sie auch bei beliebigen Störungskräften für alle Zeiten symmetrisch (antisymmetrisch).

Es sei also zur Zeit $t=0$ $\Psi(1, 2, 3 \dots) = \Psi(2, 1, 3)$, dann ist auch $H[\Psi(1, 2, 3)] = H[\Psi(2, 1, 3 \dots)]$.

Da $\Psi_I \dots \Psi_{II}$ jede für sich der SCHRÖDINGER-Gleichung genügen, so genügt auch ihre Differenz, es gilt also für $t=0$

$$H[\Psi_I - \Psi_{II}] - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} [\Psi_I - \Psi_{II}] = 0. \quad (253)$$

Das heißt wenn die Differenz zu einem Zeitpunkt verschwindet, verschwindet sie immer. Eine bestehende Symmetrie kann also nie gestört werden; ist anfänglich nur ein System bestimmter Symmetrie vorhanden, so geht es nie in eines anderer Symmetrie über.

Daß auch $\Psi_I - \Psi_{II}$ der SCHRÖDINGER-Gleichung genügt, können wir nur deswegen behaupten, weil aus physikalischen Symmetriegründen jede Störungsfunktion in allen Koordinaten symmetrisch sein muß. Damit ist gezeigt, daß es sicher nicht-kombinierende Lösungssysteme der SCHRÖDINGER-Gleichung gibt; wie viele nicht-kombinierende Systeme bei einem N -Körperproblem auftreten, ist ein algebraisches Problem, dessen Lösung zuerst von WIGNER gegeben wurde.

Wir greifen nun von allen nicht kombinierenden Termsystemen zwei heraus, die sicher weder untereinander noch mit irgendeinem anderen Termsystem kombinieren können. Bei dem ersten nehmen wir an, daß die Eigenfunktion symmetrisch in den *kartesischen Koordinaten aller Partikel* sein soll, d. h. also ihre Gestalt bei einer beliebigen Permutation der Indizes nicht ändert. Wir nennen diese Lösung die *symmetrische*. Die zweite Lösung ist jene, bei der die Eigenfunktion bei Vertauschung zweier beliebiger Partikel ihr Vorzeichen wechselt. Wir nennen sie die *antisymmetrische*. Beide Lösungen können nach dem Gesagten mit keiner anderen kombinieren, da jede andere Lösung weniger symmetrisch als die symmetrische Lösung und symmetrischer als die antisymmetrische ist. Wir gewinnen die symmetrische bzw. antisymmetrische Lösung im einfachen Falle, daß die Lösung gegeben ist als Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Systeme, folgendermaßen: Es soll sein

$$\Psi_{sym} = \sum \psi_1 \psi_2 \dots \psi_f \quad (254)$$

und

$$\Psi_{anti} = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_f(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \dots & \psi_f(x_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_f) & \dots & \psi_f(x_f) \end{vmatrix}. \quad (255)$$

Das Summenzeichen in (254) bedeutet, daß über alle Permutationen der Indizes zu summieren ist.

Daß zwei symmetrische oder antisymmetrische Eigenfunktionen nur mit solchen gleicher Symmetrie kombinieren können, sieht man auch folgendermaßen leicht ein: Es sei V' die Störungs- (Wechselwirkungs-) Funktion, die, wie wiederholt betont, in den Koordinaten der Partikel symmetrisch ist. Dann ist die Wahrscheinlichkeit eines Überganges $m \rightarrow n$ proportional zu

$$\int dx_1 \dots dx_f \dots \psi_m V' \psi_n \dots \quad (256)$$

(vgl. Ziff. 47) und natürlich unabhängig von der Bezifferung der Variablen.

Nehmen wir eine Vertauschung etwa von x_i mit x_k vor, so bleibt V' und das Integrationselement ungeändert, $\psi_m \psi_n$ aber ändern ihr Vorzeichen, wenn sie nicht die gleicher Symmetrie in x_i und x_k besitzen. Da also das Integral einerseits bei der Umnummerierung seinen Wert nicht ändern darf, andererseits sich mit (-1) multipliziert, muß es verschwinden. Dies gilt für jedes Paar von Indizes i und k ; eine in allen Indizes symmetrische (antisymmetrische) Funktion kann also ausschließlich mit symmetrischen (antisymmetrischen) Funktionen kombinieren.

Welches Termsystem in der Natur realisiert ist, ob dieses Termsystem von der Natur des Partikels abhängt, bzw. ob für ein Partikel mehrere Termsysteme existieren, können wir aus der *Theorie* bei ihrem heutigen Stande nicht entnehmen. Hingegen sagt die *Erfahrung* aus, daß tatsächlich zunächst für Elektronen nur *ein Termsystem*, nämlich *das antisymmetrische realisiert* ist. Dies ist nämlich in der Sprache der Wellenfunktionen ausgedrückt der Inhalt des früher formulierten PAULI-schen Verbotes. Denken wir uns etwa zwei Elektronen in einem Atom, so ist unter Vernachlässigung der Wechselwirkung ihre antisymmetrische Lösung gegeben durch

$$\Psi_{anti} = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)$$

Sie verschwindet also identisch, wenn die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen gleich sind. Dies ist der Inhalt des PAULI-Verbotes, dahin erweitert, daß auch in allen jenen Fällen, wo die Elektronen in verschiedenen Zuständen sich befinden, trotzdem nur die antisymmetrische Lösung realisiert werden darf. Würde nämlich bei Elektronen in verschiedenen Zuständen auch eine andere, z. B. die symmetrische Lösung, in der Natur vorkommen, so könnte dann ein Übergang zu jenem Zustand eintreten, bei dem beide Elektronen bei symmetrischer Eigenfunktion dieselben Quantenzahlen haben, im Widerspruch zu dem PAULI-schen Verbote.

Für Protonen hat die Erfahrung erst in letzter Zeit durch Beobachtungen über Bandenspektrum und spezifische Wärme des Wasserstoffmoleküls gezeigt, daß auch bei ihnen nur das antisymmetrische System realisiert ist. Wir gehen hierauf weiter unten näher ein.

Die Definition der antisymmetrischen (symmetrischen) Lösung und ihr Zusammenhang mit dem PAULI-Verbot bezog sich ausdrücklich auf *kartesische* Koordinaten der Partikel. Dieser auffällige Umstand läßt sich bei dem heutigen Stand der Theorie, der das PAULI-Verbot zwar gestattet, aber nicht fordert, nicht ganz verstehen. Wahrscheinlich hängt er damit zusammen, daß nur in kartesischen Koordinaten die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit eine *symmetrische* Funktion der Koordinaten ist ($x_1 + x_2$). Betrachten wir etwa zwei Punkte von je einem Freiheitsgrade und führen wir relative Koordinaten ein

$$\xi_1 = x_1, \quad \xi_2 = x_2 - x_1$$

so ist das Dipolmoment hier gegeben durch

$$x_1 + x_2 = 2\xi_1 + \xi_2.$$

52. Das Helium-Atom. Die wichtigste Anwendung der Theorie auf Mehrkörperprobleme besteht in der genauen Analyse des Heliumatoms. Wie in Teil I dieses Referates geschildert, war es in erster Reihe dieses Problem, an dem die alte BOHRsche Theorie völlig gescheitert ist. Wir können dies nach dem Gesagten so ausdrücken, daß es eben die prinzipielle Unmöglichkeit für die Begründung nicht kombinierender Term-systeme war, die eine Bewältigung des Heliumproblems nicht gestattete.

Beim Helium treten zwei Elektronen unter Einfluß des für die folgenden Betrachtungen unveränderlich ruhend gedachten Kernes zu einem Atom zusammen. Vernachlässigen wir zunächst die Wechselwirkung, so haben wir wieder den typischen Fall der Entartung; zu einer bestimmten Energie E gehören mehrere Eigenfunktionen $\psi_1(\varepsilon_1)\psi_2(\varepsilon_2)$ bzw. $\psi_1(\varepsilon_2)\psi_2(\varepsilon_1)$ wenn nur $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E$.

Berücksichtigen wir nun die elektrische Wechselwirkung der Elektronen, so spaltet jeder Term auf¹.

Durch Berücksichtigung der elektrischen Wechselwirkung wird also diese Entartung aufgehoben. An dieser Stelle macht sich nun die große Bedeutung der in Ziff. 42 gegebenen Störungstheorie der entarteten Systeme voll geltend. Wir haben in wörtlicher Anwendung der Formeln (187)—(191) sowohl die ε als die Wurzeln der Determinantengleichung, als auch die c_{ik} zu bestimmen. Hier spielt wieder die Gleichheit beider Elektronen die entscheidende Rolle; sie bewirkt, daß außer der für *alle* Systeme zu Recht bestehenden Relation $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ auch noch gilt

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} \quad (257)$$

(dies folgt aus der Bedeutung von ε_{ik} , vgl. 191). Damit ergibt sich als Lösung von (190)

$$\varepsilon = \varepsilon_{11} \pm \varepsilon_{12} \quad (258)$$

und entsprechend für c_{ik}

$$c_{11} = \pm c_{12} \quad (259a)$$

$$c_{11} = c_{22} \quad (259b)$$

¹ Wir erhalten dann zwei verschiedene Eigenfunktionen.

ferner wegen der Normierungsbedingung

$$c_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (259c)$$

Die gesuchten Lösungen sind also

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\psi_{\varepsilon_1}(x_1) \psi_{\varepsilon_2}(x_2) + \psi_{\varepsilon_2}(x_1) \psi_{\varepsilon_1}(x_2))], \quad (260a)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\varepsilon_1}(x_1) \psi_{\varepsilon_2}(x_2) - \psi_{\varepsilon_2}(x_1) \psi_{\varepsilon_1}(x_2)]. \quad (260b)$$

(260a) ist die symmetrische, (260b) die antisymmetrische Lösung. Im Falle des Zwei-Elektronenproblems existieren keine weiteren.

Dies gibt das empirische Verhalten des Heliumatoms noch nicht vollständig wieder. Wir haben beim Helium in der Natur zwei Termsysteme realisiert, das Ortho- und das Parasystem, von denen das erste ein Triplet-, das zweite ein Singuletsystem ist. Der Grundzustand gehört dem *P*-System an. Wir müssen also unser Modell noch etwas verfeinern, da wir es ja vorläufig nur mit zwei streng nicht kombinierenden Termsystemen zu tun haben, während die *O*- und *P*-Systeme, wenn auch nur schwach, doch miteinander kombinieren. Die Unvollständigkeit in unserer Darlegung liegt in der Vernachlässigung des Elektronenspins. Die beiden magnetischen Momente können sowohl parallel als auch antiparallel stehen. Bei Vertauschung von zwei Elektronen ist darauf zu achten, ob ihre Magnete gleichgerichtet sind, da nur dann die beiden Elektronen als völlig äquivalent bezeichnet werden können und die Vertauschung an dem physikalischen Zustand nichts ändert.

Wir wollen nun unsere Darstellung durch die Einbeziehung des Elektronenspins korrigieren. Wir nennen den *P*-Term jenen, der in den Koordinaten der Elektronen, abgesehen vom Spin, symmetrisch, den *O*-Term jenen, der in den Koordinaten der Elektronen (wieder abgesehen vom Spin) antisymmetrisch ist. Wir verabreden nun, die das Verhalten des Spins charakterisierende Eigenfunktion so zu zählen, daß sie ihr Vorzeichen ändert, wenn sich die Richtung des Spins umkehrt. (Das ist eine Annahme, die sich bei tieferer Untersuchung der gruppentheoretischen Verhältnisse verifizieren läßt.) Dann müssen bei den *P*-Termen die Elektronenmagnete antiparallel, bei den *O*-Termen parallel stehen. Hierdurch ist gesichert, daß die totale von Koordinaten und Spin abhängige Eigenfunktion bei Vertauschung zweier Elektronen ihr Vorzeichen ändert.

Wenn wir von der „Richtung der Elektronenmagnete“ sprechen, so hat dies nur einen Sinn, wenn wir eine Richtung im Raum physikalisch auszeichnen. Hierzu denken wir uns ein Magnetfeld eingeschaltet; in

¹ *P*-Terme hier Para-Terme, nicht zu verwechseln mit *P*=Principal-Terme (Hauptserie)!

diesem können dann die Elektronenmomente folgende Werte annehmen. m = Gesamtmoment, m_i = Einzelmoment.

$$m = m_1 + m_2$$

$$m_1 = \pm \frac{1}{2}, \quad m_2 = \pm \frac{1}{2}$$

$$m = 1, \quad m_1 = m_2 = \frac{1}{2} \quad (261\alpha)$$

$$m = 0, \quad m_1 = \frac{1}{2}, \quad m_2 = -\frac{1}{2} \quad (261\beta)$$

$$m = 0, \quad m_1 = -\frac{1}{2}, \quad m_2 = \frac{1}{2} \quad (261\gamma)$$

$$m_1 = -1, \quad m_2 = -\frac{1}{2}, \quad m_3 = -\frac{1}{2} \quad (261\delta)$$

Zu jedem Wert von m gehört nach (131) ein bestimmter Wert der Energie. Der zu $m=0$ gehörige Energiewert läßt sich aber, wie aus unserer Aufstellung hervorgeht, auf zwei Arten realisieren, d. h. er ist entartet.

Bisher hatten wir bei der Diskussion der Spinrichtungen so gesprochen, als ob keine Wechselwirkung der Elektronen bestünde. Dies muß noch richtig gestellt werden, um zum korrekten Schlußresultat zu kommen. Die *elektrische* Wechselwirkung der Elektronen ändert an der gegebenen Einteilung nichts, denn sie ist von der relativen Richtung der Momente unabhängig. Nun besteht aber auch eine *magnetische* Wechselwirkung, die von der relativen Orientierung abhängt. Wir haben also unsere Störungsrechnung, die bisher nur die COULOMBSchen Kräfte berücksichtigt hatte, durch die Spinkräfte zu ergänzen, und müssen dabei den oben geschilderten Umstand berücksichtigen, daß das Ausgangssystem *auch bezüglich der Spinorientierung* entartet war.

Die Spinwechselwirkung hebt diese Entartung in der Orientierung, wie die Rechnung zeigt, ebenso auf, wie es die COULOMBSchen Kräfte durch Aufspaltung in *P*- und *O*-Terme getan hatten. Die Anordnungen (261 α) und (261 δ) sind von Haus aus nicht entartet und in den Elektronenmomenten symmetrisch. Die beiden entarteten Anordnungen (261 β) und (261 γ) spalten in eine symmetrische und eine antisymmetrische auf (vgl. 259). Wir erhalten also im ganzen *drei* in den Elektronenmomenten symmetrische und *eine* antisymmetrische Lösung.

Bezeichnet man die in den Elektronenkoordinaten symmetrische bzw. antisymmetrische Lösung mit Φ_s bzw. Φ_a , die drei in den Momenten symmetrischen Eigenfunktionen mit $\chi_{s_1}, \chi_{s_2}, \chi_{s_3}$, und die eine in den Momenten antisymmetrische mit χ_a , so lautet das vollständige Schema aller Lösungen

$$\Phi_s \cdot \chi_{s_1}, \quad \Phi_s \cdot \chi_{s_2}, \quad \Phi_s \cdot \chi_{s_3}, \quad \Phi_a \cdot \chi_a \quad (262a)$$

$$\Phi_s \cdot \chi_a, \quad \Phi_a \cdot \chi_{s_1}, \quad \Phi_a \cdot \chi_{s_2}, \quad \Phi_a \cdot \chi_{s_3}. \quad (262b)$$

Das System (262a) ist in den Elektronen symmetrisch, das System (262b) antisymmetrisch. Nur dieses ist in der Natur realisiert.

Wir rekapitulieren also schematisch die Verhältnisse beim Heliumatom. Erste Näherung: beide Elektronen ohne Wechselwirkung. Zweite Näherung: Berücksichtigung der elektrischen Wechselwirkung. Jeder Term spaltet in zwei auf, die zugehörige Eigenfunktion ist in den Elektronenkoordinaten symmetrisch bzw. antisymmetrisch. Dritte Näherung: Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkung der Elektronen. Jeder (schon früher in zwei aufgespaltene) Term spaltet jetzt in vier mal zwei Terme auf, von denen die Hälfte in den Elektronenkoordinaten symmetrisch, die andere Hälfte antisymmetrisch ist, während sechs Terme in den Elektronenmomenten symmetrisch, zwei antisymmetrisch sind. Aus diesen acht Termen gewinnen wir das vollständige, vier Termreihen enthaltende antisymmetrische System, indem wir die in den Koordinaten symmetrischen Lösungen mit den antiparallelen Magneten zusammensetzen und umgekehrt. Die anderen vier symmetrischen Lösungen sind im Einklang mit dem PAULI-Prinzip in der Natur nicht realisiert.

Diese schematische Darstellung des *He*-Atoms beinhaltet bereits alle wesentlichen Züge des *He*-Spektrums: Es gibt zwei Termsysteme, die miteinander schwach kombinieren (nur infolge der magnetischen Wechselwirkung), das eine System ist einfach (*P*-Terme) und ihm gehört der Grundzustand an; dies ist sofort verständlich, da im Grundzustand bei gleichen „Bahnen“ der Elektronen die Magnete antiparallel stehen müssen.

Damit sind alle qualitativen Züge des Heliumspektrums wiedergegeben, sogar noch etwas über die Beobachtung hinaus. Man hatte nämlich ursprünglich das Orthoheliumspektrum für ein Dublettspektrum gehalten, was unter anderem auch im Widerspruch mit dem RYDBERGSchen Wechselsatz stand. Erst neuere Beobachtungen haben gezeigt, daß es sich hier um ein verschwimmendes Triplet handelt. Die Triplettauffassung wird auch gestützt durch die Intensitätsmessungen, die ein nach den Regeln von BURGER-DORGEO anomales Intensitätsverhältnis für Dublett, aber ein richtiges für verschwimmende Triplets zeigen. Auch der Diamagnetismus des Heliums ist eine Konsequenz dieser qualitativen Ansätze. Im Grundzustand ist nämlich der Bahnimpuls $s=0$ und die Magnete stehen antiparallel, es ist also kein magnetisches Moment vorhanden.

An quantitativen Aufgaben ist nun zweierlei zu lösen: Die Berechnung des tiefsten Termes, der gleich der Ionisierungsspannung ist, einerseits, und die Abweichung der Terme von den Wasserstofftermen für angeregte Zustände andererseits. Das erste Problem ist zum erstenmal in befriedigender Weise von KELLNER gelöst worden, der sich hierzu einer Approximationsmethode nach RITZ bediente. Die Berechnung der

angeregten Terme wurde durch *Störungstheorie* von HEISENBERG selbst durchgeführt, wobei sich befriedigende Übereinstimmung zumindest für die Terme mit größerem Bahnimpuls ergab. Der KELLNERSche Wert für die Ionisierungsspannung lag bereits dem beobachteten recht nahe. Neuere Untersuchungen von HYLLERAAS haben diese Übereinstimmung bis auf Promille verbessert.

53. Theorie der Bandenspektren und Kernspin. Die theoretische Behandlung von Molekülen gleicher Atome hat wichtige Aufschlüsse über den Kernspin und die für Protonen gültige Statistik (vgl. Ziff. 64) zu liefern vermocht. Wir erkennen dies am einfachsten durch Diskussion des folgenden schematischen Beispiels. Betrachtet werde eine Molekel bestehend aus zwei gleichen Atomen (z. B. H_2 , N_2 , O_2). In erster Annäherung können wir die Eigenfunktionen in Faktoren zerlegen, die den einzelnen Freiheitsgraden der Molekel entsprechen, diese Freiheitsgrade sind: 1. Die Bewegung des Molekelschwerpunktes; diese Bewegung ist von den inneren Bewegungen der Kerne und Elektronen sicher unabhängig, ihre Eigenfunktion ist sicher symmetrisch in den Koordinaten beider Kerne, damit auch für alle folgenden Betrachtungen nicht mehr wesentlich. 2. Die Schwingungen der Kerne relativ zueinander, die ihren Ausdruck in den sogenannten Molekülschwingungsspektren finden. Auch hier gehen die Koordinaten beider Kerne vollkommen symmetrisch ein, wir können also diese Eigenfunktion ebenso wie die der Translation für die Beurteilung des Symmetriecharakters ausschalten. 3. Die Bewegung der Elektronen innerhalb der Molekel. Hierüber liegt eine Untersuchung von HUND (86a) vor, der gezeigt hat, daß die zugehörige Eigenfunktion in den Koordinaten der Kerne je nach dem Charakter der Bewegung symmetrisch oder antisymmetrisch ist; im Grundzustand ist sie immer symmetrisch. 4. Die Rotation der Molekel, um eine Achse durch ihren Schwerpunkt, die sich im Rotationsspektrum ausdrückt. Wird der Winkel um diese Achse mit φ und der Drehimpuls mit $p_\varphi = \frac{n\hbar}{2\pi}$ bezeichnet, so ist die zugehörige Eigenfunktion proportional $e^{in\varphi}$, vgl. (165) und (165a).

Ein Anwachsen von φ um π bedeutet Vertauschung der Kerne. Dabei ändert die Eigenfunktion ihr Vorzeichen oder bleibt ungeändert, je nachdem n ungerade oder gerade ist. Wir können uns also folgendes Schema der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Lösungen einer Molekel

Antisymmetrisches System	Symmetrisches System
Elektroneneigenfunktion symmetrisch, $p = \frac{\hbar}{2\pi} (1, 3, 5, 7 \dots)$	Elektroneneigenfunktion symmetrisch, $p = (0, 2, 4 \dots) \frac{\hbar}{2\pi}$
Elektroneneigenfunktion antisymmetrisch, $p = \frac{\hbar}{2\pi} (0, 2, 4 \dots)$	Elektroneneigenfunktion antisymmetrisch, $p = (1, 3, 5, 7 \dots) \frac{\hbar}{2\pi}$

machen, wobei wir nochmals darauf hinweisen, daß sich hier die *Symmetriebetrachtungen auf die Kerne* und nicht auf die *Elektronenkoordinaten* beziehen.

Welches der beiden Systeme, die miteinander, wie bereits bekannt, nicht kombinieren können, in der Natur realisiert ist, können wir von Haus aus nicht sagen. Hingegen wissen wir auf Grund des obigen Schemas folgendes: Es sei etwa nur das antisymmetrische System realisiert. Dann kann eine Änderung in p wegen des Auswahlprinzips für den Rotator (vgl. Ziff. 4r) nur eintreten, wenn gleichzeitig auch ein Elektronensprung vor sich geht, d. h. eine Änderung des Elektronenterms von einer in den Kernkoordinaten symmetrischen zu einer antisymmetrischen Form bzw. umgekehrt. Betrachten wir zur Illustration den Übergang von einem symmetrischen zu einem antisymmetrischen Elektronenterm. Dann sind nur Übergänge etwa von 1 nach 2, 3 nach 4 usw., nicht aber von 2→3, 4→5 usw. möglich, jede zweite Linie, die wir sonst nach dem Auswahlprinzip erwarten müßten, fällt aus. Dies ist tatsächlich bei den Banden des Sauerstoffes beobachtet worden. Dabei ist für die Betrachtung gleichgültig, ob das symmetrische oder antisymmetrische Termssystem realisiert ist.

Eine Bestätigung dieser theoretischen Anschauung wurde in letzter Zeit durch Beobachtungen über das Absorptionsspektrum des Sauerstoffes gegeben¹. Die ganzen Betrachtungen beruhen wesentlich auf der völligen Gleichheit der beiden Kerne. Denken wir uns einen Kern durch ein Isotop ersetzt, so fallen alle Vertauschungsbetrachtungen weg und es müssen in dem Spektrum alle Linien, nicht nur jede zweite auftreten. Diese Betrachtung hat ihre Bestätigung in äußerst präzisen Beobachtungen über das Absorptionsspektrum des Sauerstoffes gefunden, bei dem man bisher von der Existenz von Isotopen nichts gewußt hat. Betrachtet man nur die starken Linien, so fällt tatsächlich eine jede zweite Linie aus, ganz im Einklang mit dem obigen Schema. Dazwischen liegend aber beobachtet man sehr schwache Absorptionslinien, die scheinbar verbotenen Übergängen entsprechen. Diese Absorptionslinien liegen jedoch nicht an jener Stelle, die einem Sauerstoff mit dem Molekulargewicht 32 und dem entsprechenden Trägheitsmomente zugeordnet sind, sondern leicht verschoben, so als ob Sauerstoff vom Molekulargewicht 33 bzw. 34 vorhanden wäre. Wir haben es hier offenbar mit der Neuentdeckung von Sauerstoffisotopen zu tun, für die derartige Auswahlverbote nicht mehr zutreffen. Das Mischungsverhältnis dieser Isotopen ist von der Größenordnung 1‰, so daß sie sich bisher der chemischen Atomgewichtsbestimmung zu entziehen vermochten.

Neben diesem Typus von Banden, bei denen jede zweite Linie ausfällt, treten solche Banden auf, bei denen zwar alle Linien vorhanden sind,

¹ GIAUQUE und JOHNSTON, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1436 (1929).

aber wechselnde Intensitäten zeigen. Jede zweite Linie ist schwächer als die vorhergehende. Diese Tatsache läßt sich in sehr schöner Weise deuten, wenn wir wieder den beiden Kernen einen Spin zuschreiben, so wie wir es mit den Elektronen im Helium getan haben. Wir müssen dann wieder die verschiedenen Möglichkeiten berücksichtigen, die durch die Einstellung der Kernmomente auftreten. Die Betrachtung ist vollkommen analog zu der bei den Heliumelektronen. Wir haben wieder drei Fälle von parallel und einen von antiparallel gerichteten Momenten. Wir können jetzt unser System wieder vervollständigen, indem wir das folgende Schema bilden:

Antisymmetrisches System	Symmetrisches System
1. Elektroneneigenfunktion symmetrisch a) $\phi = \frac{\hbar}{2\pi} (0, 2, 4 \dots)$ Kernmagnete antisymmetrisch b) $\phi = \frac{\hbar}{2\pi} (1, 3, 5 \dots)$ Kernmagnete symmetrisch	1. Elektroneneigenfunktion symmetrisch a) $\phi = \frac{\hbar}{2\pi} (0, 2, 4 \dots)$ Kernmagnete symmetrisch b) $\phi = \frac{\hbar}{2\pi} (1, 3, 5 \dots)$ Kernmagnete antisymmetrisch
2. Elektroneneigenfunktionen antisymmetrisch a) $\phi = \frac{\hbar}{2\pi} (0, 2, 4 \dots)$ Kernmagnete symmetrisch b) $\phi = \frac{\hbar}{2\pi} (1, 3, 5 \dots)$ Kernmagnete antisymmetrisch	2. Elektroneneigenfunktion antisymmetrisch a) $\phi = \frac{\hbar}{2\pi} (0, 2, 4 \dots)$ Kernmagnete antisymmetrisch b) $\phi = \frac{\hbar}{2\pi} (1, 3, 5 \dots)$ Kernmagnete symmetrisch

Ganz gleichgültig, ob das symmetrische oder antisymmetrische System in der Natur realisiert ist: jedenfalls hat bei beiden Schemata die Gruppe mit parallel stehenden Kernmomenten die dreifache Häufigkeit wie die mit antiparallel stehenden. Daraus ergibt sich bereits die Tatsache des Intensitätswechsels. Es kann jetzt wieder dank der Kernmomente jede Linie auftreten, aber jede zweite Linie ist dreimal so häufig wie die vorhergehende. Die Betrachtung ist vollkommen analog zum Falle des Heliums, wo auch drei Orthoterme und nur ein Paraterm auftreten; die Entscheidung, welches Termsystem in der Natur vorkommt, wäre dadurch zu liefern, daß man für den Elektronengrundzustand feststellt, ob die apriorische Häufigkeit der geraden oder ungeraden Rotationszahlen größer ist. Spektrale Beobachtungen haben bei Wasserstoff den Intensitätswechsel in dem theoretischen Verhältnis 1:3 aufgezeigt.

Die Entscheidung über das realisierte Termsystem, das auch für *Protonen das antisymmetrische* ist, wurde erst durch Beobachtungen über die spezifische Wärme des Wasserstoffs geliefert, auf die wir weiter unten im einzelnen eingehen (vgl. Ziff. 64).

54. Die Berechnung des Wasserstoffmoleküls. Zum Problem der Molekülbildung hat die alte Quantentheorie keinen brauchbaren Beitrag zu liefern vermocht. Dies ist um so eher verständlich, als sie ja bereits bei dem einfacheren Beispiel des Heliumatoms keine Erfolge aufzuweisen vermochte. Die neue Quantenmechanik hatte zunächst in gewisser Hinsicht die Aussichten auf eine Erklärung der Atomattraktion verschlechtert. Neutrale Atome ziehen einander bekanntlich an, wenn sie Dipole oder höhere Pole besitzen. Wenn sie vollkommen kugelsymmetrisch sind, so üben sie aufeinander keine Attraktionskräfte aus. Nun ist das Wasserstoffatom im Grundzustande kugelsymmetrisch. Zwar bleibt diese Kugelsymmetrie nicht erhalten, wenn sich zwei Atome einander nähern, doch ist dies bereits ein Störungseffekt. Ungestörte Atome würden nach den einfachen elektrostatischen Betrachtungen aufeinander überhaupt nicht wirken.

Trotzdem war es HEITLER und LONDON möglich, eine Molekülbildung des Wasserstoffs ohne Annahme einer gegenseitigen Polarisierung lediglich auf Grund der Wechselwirkung der ungestörten Atome weitgehend quantitativ zu deuten. Dies kommt dadurch zustande, daß wir es hier wieder mit einem entarteten System zu tun haben, bei dem durch die Teilchenentartung neue Möglichkeiten geschaffen werden.

Quantitativ drückt sich das Gesagte folgendermaßen aus: Die SCHRÖDINGERSche Gleichung eines Wasserstoffmoleküls bei festgehaltenen Kernen, die sich im relativen Abstand a_0 voneinander befinden, lautet:

$$\mathcal{A}_1 \psi + \mathcal{A}_2 \psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \psi = 0. \quad (263)$$

Hierin bedeuten a, b die beiden Kerne, 1, 2 die Elektronen, r_{a1} dementsprechend den Abstand des Kernes a von Elektron 1. (263) enthält das Wechselwirkungspotential aller Kerne und Elektronen. Dieses Problem wird nun in erster Näherung störungstheoretisch behandelt. Als Grundlösung setzen wir an, daß das Elektron 1 sich um den Kern a , das Elektron 2 um den Kern b bewegt, wobei von einer Wechselwirkung der beiden Atome vorläufig abgesehen wird.

Als Störungsenergie fassen wir dann den Einfluß von Kern a und Elektron 1 auf Kern b und Elektron 2 und umgekehrt auf. Nun ist der betrachtete Ausgangszustand entartet. Es könnte nämlich ebenso gut das Elektron 2 beim Kern a und Elektron 1 beim Kern b sich befinden. Diese Entartung liefert für den Grundzustand zwei Eigenfunktionen, bei Berücksichtigung der Wechselwirkung spalten dann auch die Eigenwerte auf und wir erhalten wieder eine symmetrische und eine antisymmetrische Lösung. Nur die symmetrische Lösung zeigt einen negativen Wert und zwar ein deutliches Minimum der Energie für $a_0 = 0,75 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die antisymmetrische Lösung hat immer eine über Null liegende Energie, ihr entspricht also keine Vereinigung der Atome zu einem Mole-

kül. Da aber nach dem PAULISCHEN Prinzip die definitive Lösung in den Koordinaten antisymmetrisch sein muß, erhalten wir als Lösung für das Molekül die symmetrische Lösung mit antiparallelen Elektronenmagneten.

Quantitativ ergeben sich nach den Rechnungen von HEITLER und LONDON bzw. späteren Arbeiten von WANG für die Dissoziationsarbeit und den Kernabstand folgende Werte:

$$D = 3.8 \text{ eV} \quad a_0 = 0.75 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

während $D = 4.3 \text{ eV}$, $a_0 = 0.76 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ beobachtet wurde.

HEITLER und LONDON haben anschließend mit analogen Methoden das Problem der Heliummolekülbildung untersucht. Auch hier würde wieder die symmetrische Lösung Molekülbildung ergeben; doch kann man jetzt dem PAULI-Prinzip nicht mehr dadurch Rechnung tragen, daß man die Elektronenmagnete antiparallel eingestellt denkt. Wir haben es ja schon beim Heliumatom mit zwei Elektronen und antiparallem Spin zu tun, haben also keine Möglichkeit mehr, zwei weitere Elektronen in diesen selben Zustand aufzunehmen. Aus dem PAULISCHEN Prinzip ergibt sich so die beobachtete Tatsache, daß das Heliumatom im Grundzustand keine Moleküle zu bilden fähig ist.

Dieser selbe Ausschließungsgrund aber gilt nicht mehr, wenn die Heliumatome angeregt sind. Dann befinden sich die Elektronen in verschiedenen Quantenzuständen und es ist prinzipiell möglich, durch geeignete Verfügung über die Stellung der Elektronenmagnete eine Molekülbildung herbeizuführen. Tatsächlich wurden auch Moleküle von angeregtem Helium beobachtet.

55. Ausblick auf Gruppentheorie und Chemie. Wir haben bereits in der Einleitung die Gründe hervorgehoben, aus denen wir in diesem Artikel auf die Behandlung der gruppentheoretischen Probleme Verzicht geleistet haben. Trotzdem möchten wir an dieser Stelle wenigstens andeuten, welche weitgehende Bedeutung für die eben auseinandergesetzten Fragen der Mehrkörpermechanik die Gruppentheorie besitzt. Es handelt sich da bei allen Fragen der Teilchenentartung immer wieder um Multiplizität von Termen, die durch die völlige Gleichheit der elementaren Partikel hervorgerufen wird. Diese entarteten Terme können nun durch äußere Felder oder durch Wechselwirkung aufgespalten werden. Da auch diese störenden Kräfte immer gewisse Symmetrien besitzen, die ihrerseits wieder durch die Gleichheit aller Elementarpartikel bedingt sind, versteht man leicht, daß hier jene mathematische Disziplin eine maßgebende Rolle zu spielen berufen ist, die sich gerade mit der Symmetrie bei Vertauschung gleicher Elemente und mit der Ordnung solcher Vertauschungen in bestimmte ausgezeichnete Klassen beschäftigt. Mathematisch gesprochen handelt es sich immer um die Theorie einer

Gleichung, deren Ordnung gleich dem Entartungsgrad des betrachteten Terms ist.

Physikalisch beobachtbar werden dann die behandelten Entartungserscheinungen sowohl bei den Multiplettspektren und deren Veränderungen im elektrischen und magnetischen Feld, als auch bei der energetisch wichtigen Frage der Aufspaltung von Energiezuständen bei der Wechselwirkung von Atomen, also bei chemischen Problemen. Wir hatten schon bei der Besprechung des Problems des Heliummoleküls erkannt, daß die Molekülbildung im Grundzustand durch das PAULIVERBOT unmöglich gemacht wurde. Ganz allgemein vermochte nun LONDON (96) zu zeigen, daß das Eintreten homöopolarer Bindung davon abhängt, ob die beiden Atome je ein oder mehrere Elektronen beistellen können, deren magnetischen Momente ohne Verletzung des PAULI-Prinzips sich antiparallel einstellen können. So besitzt z. B. das Chlor sieben Elektronen im dreiquantigen Zustand. Es vermag nun eine homöopolare Bindung so einzugehen, daß es entweder ein Elektron als Valenzelektron behält und die sechs übrigen sich paarweise antiparallel stellen, oder drei Elektronen als Valenzelektronen und zwei Paare, fünf Valenzelektronen und ein Paar, sieben Valenzelektronen und kein Paar. Edelgase mit einer kompletten Schale, in der paarweise die Magnete antiparallel stehen, zeigen im Grundzustand keine homöopolare Valenz.

Wir müssen uns an dieser Stelle mit Rücksicht auf die bedeutende mathematische Komplikation des Gebietes versagen, näher auf diese Fragen einzugehen.

56. Der Auger-Effekt. Eine interessante Erscheinung, die vielfach in Begleitung des gewöhnlichen Photoeffektes auftrat, ist der sogenannte AUGER-Effekt. Unter ihm versteht man die Beobachtung, daß bei einem Photoprozesse häufig neben Elektronen, deren Energie der Relation (240) genügt, auch solche der Energie

$$E = P_1 - 2P_2 \quad (264)$$

auftreten. Man hat sich diesen Effekt folgendermaßen zu deuten. In der Sprache der Lichtquantentheorie entferne ein Lichtquant der Energie $h\nu$ etwa aus der K -Schale ein Elektron, für das eben die Relation (240) gilt. Das ionisierte Atom hat dann eine Lücke in der K -Schale, die dadurch beseitigt wird, daß ein Elektron aus einem Zustand höherer Energie (L -, M -Schale usw.) in die K -Schale übergeht und so fort, bis die Reorganisation des Atoms vollzogen ist. Bei diesen Übergängen kann nun entweder die Energiedifferenz in Form von Strahlung ausgesendet werden, dann müßte man infolge dieser Prozesse Röntgenstrahlen von der Frequenz

$$h\nu' = P_1 - P_2 \quad (265)$$

beobachten. Es kann aber auch sein, und dies ist der Fall des AUGER-Effektes, daß die frei werdende Energie $P_1 - P_2$ nicht in Strahlung aus-

gesandt wird, sondern einem anderen Elektron, etwa der L -Schale, zugeführt wird, das dann mit der Energie

$$E = P_1 - 2P_2$$

davonfliegt. In der Sprache der Quantenmechanik handelt es sich hier um eine Intensitätsfrage: je nachdem, ob die Wahrscheinlichkeit für die Ausstrahlung oder für den mechanischen Prozeß größer ist, wird Röntgenemission oder AUGER-Effekt eintreten. Man kann natürlich im Prinzip diese beiden Wahrscheinlichkeiten berechnen und näherungsweise ist dies von WENTZEL (54) und FUES ausgeführt worden.

Wir können den Sachverhalt in einer uns schon geläufigen Sprache etwa so ausdrücken: Zwischen den Eigenfunktionen des Anfangszustandes, die im diskreten Spektrum liegen und denen des Endzustandes, die zum Teil im kontinuierlichen Spektrum liegen, besteht wegen (264) Resonanz, die zu Übergängen Veranlassung gibt.

57. Vorbemerkung über klassische Statistik. Zur richtigen Herausarbeitung der neuen quantenstatistischen Formulierungen wird es nützlich sein, zunächst mit einigen Worten die Prinzipien der bisherigen statistischen Wärmelehre kurz wiederzugeben: Wir beschäftigen uns bei den in Betracht kommenden Anwendungen im wesentlichen mit Systemen, die aus vielen einzelnen Partikeln bestehen, deren jedes unabhängig von dem Zustande aller anderen Partikel die quantentheoretisch erlaubten Terme annehmen kann. Dann hat die klassische Statistik und unverändert die Statistik der BOHRschen Quantentheorie für die Berechnung von Mittelwerten folgende Vorschrift gegeben: Wenn wir der Reihe nach Termwerte und Atome durchnummerieren, so ist ein Zustand dadurch gekennzeichnet, daß wir die Atome mit ihren Nummern angeben, die den ersten, den zweiten Terme usw. aufweisen. Die Wahrscheinlichkeit einer Verteilung, bei der wir nur wissen, daß n_1 Atome den ersten, n_2 den zweiten Term usw. aufweisen, ist dann nach dem bekannten BOLTZMANNschen Ausdrücke gegeben durch

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} \quad (\sum n_i = N). \quad (266)$$

Dieser Ausdruck kommt folgendermaßen zustande: Der Wert des Zählers entsteht durch beliebige Permutationen der Nummern der Atome, die die verschiedenen Terme zeigen. Andererseits müssen wir noch durch die Zahl aller jener Vertauschungen dividieren, bei denen zwei Partikeln desselben Termwertes miteinander vertauscht wurden. Daher die einzelnen Glieder des Nenners. Das statistische Problem bestand nun darin, jene Verteilung der n_i aufzusuchen, bei der der Ausdruck (266) ein Maximum wird unter Einhaltung der folgenden Bedingungen:

$$\sum n_i = N \quad (267a)$$

$$\sum n_i \varepsilon_i = E. \quad (267b)$$

Die erste besagt, daß die Anzahl aller Partikel konstant gehalten werden

muß, die zweite, daß die gesamte Energie des Systems bei jeder Vertauschung dieselbe ist. Diese wahrscheinlichste Verteilung ergibt sich dann folgendermaßen:

$$n_i = N \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}}} \quad (k = \text{BOLTZMANNsche Konstante,} \quad (268)$$

$$T = \text{absol. Temp.})$$

Durch das BOLTZMANNsche Prinzip, welches Wahrscheinlichkeit und Entropie miteinander verknüpft, bzw. auf einem äquivalenten Wege, erhält man dann Ausdrücke für die thermodynamischen charakteristischen Funktionen; so wird die freie Energie

$$F = -kT \log \sum_l e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}} \quad (269)$$

und es gelten dann die bekannten thermodynamischen Relationen

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \quad (S \text{ Entropie}) \quad (270)$$

$$F = E + T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (271)$$

Um also das wesentliche der bisherigen Statistik nochmals hervorzuheben: Ein Zustand¹ gilt in der bisherigen Statistik dann als eindeutig bestimmt, wenn wir von *jedem individuellen Atom* angeben, welchen Term es besitzt.

Bei all diesen Überlegungen hatten wir angenommen, daß jeder Termwert nur auf eine Weise realisiert werden kann, d. h. wir hatten Entartungen als aufgehoben angenommen. Kann ein Termwert auf mehrere Weisen realisiert werden, z. B. der *l*te Term *g_l*mal, so treten zu den Formeln (266), (268), (269) noch Faktoren hinzu, die sogenannten Gewichtungsfaktoren, welche die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten angeben. Wir erhalten dann z. B.

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_l g_l e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}}} \quad (268a)$$

$$F = -kT \log \sum_l g_l e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}}. \quad (269)$$

58. Die neue Statistik. Die bisher gemachten Bemerkungen über klassische Statistik werden nun sinngemäß in die Quantenstatistik übertragen, erfahren jedoch dabei aus zwei Gründen eine entscheidende Modifikation. Für das individuelle Partikel gilt noch immer, daß sein Zustand durch seinen einfachen Eigenwert bzw. die zugehörige Eigenfunktion gekennzeichnet ist. Der Zustand des Gesamtsystems aber ist jetzt

¹ Dabei ist Zustand im wesentlichen so definiert, wie in manchen Lehrbüchern das Wort Mikrozustand erklärt wird.

nicht mehr durch Kenntnis der Eigenfunktion eines jeden individuellen Partikels gegeben. Dies wäre dann richtig, wenn auch im Gesamtsystem die Eigenwerte einfach wären; das sind sie aber nicht wegen der in dem letzten Kapitel besprochenen Teilchenentartung. Betrachten wir z. B. ein System von zwei Partikeln, von denen jedes ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung und des anderen Partikels z. B. drei verschiedene Terme (Eigenfunktionen) besitzen möge. Wir bezeichnen die Terme der Reihe nach mit 1, 2, 3 und unterscheiden die Partikel durch die Indizes a und b . Dabei nehmen wir im folgenden an, daß die Eigenwerte der Partikel durch die Anwesenheit des zweiten Partikels nicht merklich geändert werden.

Hätten wir es mit klassischer Statistik zu tun, so gäbe es jetzt neun verschiedene Zustände, die wir folgendermaßen charakterisieren können: Das Partikel a kann in jedem der Zustände 1 bis 3 sich befinden und unabhängig davon das zweite Partikel gleichfalls. Die neun Eigenfunktionen, die wir bei klassischer Abzählung erhielten, würden dann so aussehen:

$$\left. \begin{array}{lll} \psi_a(1) \psi_b(1) & \psi_a(1) \psi_b(2) & \psi_a(1) \psi_b(3) \\ \psi_a(2) \psi_b(1) & \psi_a(2) \psi_b(2) & \psi_a(2) \psi_b(3) \\ \psi_a(3) \psi_b(1) & \psi_a(3) \psi_b(2) & \psi_a(3) \psi_b(3) \end{array} \right\} \quad (270)$$

Nach der Theorie der Mehrkörperprobleme ist aber in der Quantenmechanik nicht die Gesamtheit der hier hingeschriebenen Lösungen realisiert, sondern nur ein mit den anderen nicht kombinierendes Termsystem; in unserem Falle gibt es so wie bei Helium nur zwei nicht kombinierende Termsysteme, nämlich das symmetrische und das antisymmetrische. Das symmetrische¹ hat sechs verschiedene Zustände

$$\left. \begin{array}{l} \psi_a(1) \psi_b(1), \quad \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1), \quad \psi_a(1) \psi_b(3) + \psi_a(3) \psi_b(1) \\ \psi_a(2) \psi_b(2), \quad \psi_a(2) \psi_b(3) + \psi_a(3) \psi_b(2), \quad \psi_a(3) \psi_b(3), \end{array} \right\} \quad (271)$$

das antisymmetrische nur drei

$$\left. \begin{array}{l} \psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_a(2) \psi_b(1), \quad \psi_a(1) \psi_b(3) - \psi_a(3) \psi_b(1) \\ \psi_a(2) \psi_b(3) - \psi_a(3) \psi_b(2). \end{array} \right\} \quad (272)$$

Wir sehen also, daß in der Quantenmechanik nicht die Gesamtheit der verschiedenen Zustände möglich ist, sondern eine aus dieser Gesamtheit herausgegriffene kleinere Mannigfaltigkeit, deren Umfang je nach der Wahl des Termsystems verschieden ist. *Ein Zustand ist also in der Quantenmechanik gekennzeichnet durch seine Eigenfunktion, die sich auf alle Elemente des Systems bezieht.* Vertauschung zweier Partikel bewirkt, daß die Eigenfunktion höchstens in ihrem Vorzeichen sich ändert. Für das folgende treffen wir die Verabredung, daß Eigenfunktionen, die sich nur in ihrem Vorzeichen unterscheiden, nicht als verschiedene gezählt werden sollen. Dies ist physikalisch vernünftig; denn da alle physikalischen

¹ Abgesehen von konstanten Normierungsfaktoren.

Aussagen (vgl. Ziff. 38) durch das Quadrat der Eigenfunktion bestimmt sind, liefern zwei nur im Vorzeichen verschiedene Eigenfunktionen keine beobachtbaren Unterschiede.

Durch die hier gemachten Bemerkungen ist im Prinzip die quantenstatistische Behandlung eindeutig vorgeschrieben. Wir wiederholen nochmals: Als verschiedene Zustände eines quantenmechanischen Systems werden sinngemäß nur solche Zustände betrachtet, deren Eigenfunktionen sich (auch abgesehen vom Vorzeichen) unterscheiden. Alle diese Zustände werden von Haus aus als gleich wahrscheinlich angesehen. Die Berechnung statistischer Mittelwerte ist damit zurückgeführt auf die Abzählung aller Eigenfunktionen, die das betrachtete quantenmechanische System besitzt. Dabei muß man von vornherein wissen, welche Statistik, d. h. welche Auswahl des nicht kombinierenden Systems (symmetrisch, antisymmetrisch) für das betrachtete Partikel zu Recht besteht.

59. Die statistischen Rechenmethoden; die Statistik von Bose und Fermi. Die im vorigen Abschnitt erwähnte Abzählung aller Eigenfunktionen zur Lösung des statistischen Problems ist eine zwar vollkommen korrekte, aber für praktische Rechenzwecke unbequeme Vorschrift. Wir haben es bei statistischen Problemen mit mechanischen Systemen zu tun, die eine ungeheuer große Anzahl von elementaren Partikeln enthalten. So befindet sich z. B. in 2 g H_2 $6 \cdot 10^{23}$ Moleküle. Jede einen Zustand definierende Eigenfunktion hängt von $3N$ Variablen ab, ein direktes Rechnen ist kaum durchführbar. Es ist bequemer, für die Berechnung Formeln anzugeben, die sich ausschließlich auf mechanische Eigenschaften des Einzelpartikels beziehen.

Wir greifen nochmals zurück auf das frühere Beispiel von zwei Partikeln, von denen jedes drei Zustände annehmen kann, und setzen zunächst voraus, daß in der Natur nur das symmetrische Termsystem realisiert sei. Der erwähnte Unterschied zwischen klassischer und neuer Statistik, daß nämlich in der einen zur vollständigen Bestimmung des Zustandes die Kenntnis der Eigenfunktion des individuellen Partikels, in der Quantenmechanik aber nur die Eigenfunktion des Gesamtsystems notwendig ist, legt nun den Gedanken nahe, ob wir durch Umänderung der Statistik eine einfache Abzählung der Eigenfunktionen des Gesamtsystems gewinnen können. Wir fragen also im folgenden nicht mehr danach: In welchem Zustande befindet sich das individuelle Atom 1, 2, 3 usw., sondern wir fragen: Wieviel von den vorhandenen g_i -Zuständen enthalten n_i -Atome? Diese Umkehrung ist sinnvoll, denn wir haben damit bereits dem wesentlichen Zug der Quantenmechanik Rechnung getragen. Es ist uns gleichgültig, ob das Atom a in dem ersten und das Atom b im zweiten Zustand sich befindet oder umgekehrt, diese scheinbar verschiedenen Zustände sind im Sinne der Quantenmechanik voneinander gar nicht mehr unterschieden, denn die den Zustand charakterisierende

Eigenfunktion ist symmetrisch in den Partikelkoordinaten und bleibt folglich ungeändert bei Vertauschung der Atome a und b .

Bei Ausführung an unserem Beispiel lautet die Sache folgendermaßen: Wir fragen: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß beide Atome ein und denselben Zustand haben? Diese Wahrscheinlichkeit, die man durch Abzählung der Eigenfunktionen (271) feststellt, ist gerade $\frac{1}{2}$, während die Wahrscheinlichkeit, daß die beiden Atome in verschiedenen Zuständen sich befinden, auch $\frac{1}{2}$ ist. Nach der BOLTZMANNNSCHEN Abzählung (vgl. 270) wäre die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Atome in ein und demselben Zustand sich befinden, nur $\frac{1}{3}$ gewesen.

Ganz analog ist die Betrachtung für den Fall der antisymmetrischen Eigenfunktionen. Auch jetzt fragen wir wieder: Wie groß ist die Anzahl der Zustände, die von keinem oder einem Atom besetzt sind? Mehr als ein Atom kann nie in einem Zustande sitzen. An unserem früheren Beispiel erkennt man, daß von den drei möglichen Zuständen immer je zwei besetzt sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß alle Atome sich in einem Zustande befinden, ist Null.

Diese einfache Abzählung für drei mögliche Zustände und zwei Atome läßt sich nun formal sehr einfach erweitern auf g_i Zustände und N Atome. Das betrachtete System habe die Energieniveaus $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_k$, von denen der l te g_l -fach entartet sei. Diese Angaben über Terme und ihre Vielfachheit beziehen sich, wie nochmals betont sei, auf das *Einzelatom*, nicht auf das Gesamtsystem. Wir behaupten nun, daß wir die möglichen Eigenfunktionen des Gesamtsystems in ihrer richtigen Vielfachheit durch Beantwortung der folgenden statistischen Fragen, die nur mit Termen des Einzelatoms befaßt sind, erhalten können.

Sei zunächst das realisierte Gesamtsystem symmetrisch; wir fragen, welches die wahrscheinlichste Verteilung n_l der Atome unter den Nebenbedingungen (267a, 267b) ist. Die Antwort lautet jetzt abweichend von (266):

Man bestimme das Maximum des Produktes (g_l = Gewichtsfaktor)

$$\overline{W} = \frac{g_l!}{g_l^{(0)}! g_l^{(1)}! g_l^{(2)}! \dots} \quad (273)$$

$$(0 \leq g_l^{(k)} \leq g_l; g_l^{(k)} = 0, 1, 2 \dots) \quad \sum_i i g_l^{(i)} = g_l$$

unter den Nebenbedingungen

$$\sum_l \sum_i i g_l^{(i)} = N \quad (274)$$

$$\sum_l \sum_i i g_l^{(i)} = E \quad (275)$$

$g_l^{(i)}$ bedeutet die Anzahl der Zustände der Energie ε_l , die i Atome enthalten. Dann sind die wahrscheinlichsten Werte von n_e gegeben durch

$$n_l = \sum_i i g_l^{(i)}. \quad (276)$$

Aus der Kenntnis der n_l ergibt sich dann leicht die der thermodynamischen Funktionen (vgl. 269).

Zum Beweis unserer Behauptung betrachten wir zunächst nur Vertauschungen, die den Term ε_l betreffen. Denken wir uns etwa wie in Ziff. 57 bei der BOLTZMANNschen Statistik zwei Atome a und b vertauscht, so liefert das keine neuen Eigenfunktionen des Gesamtsystems, denn dieses ist in allen Atomen symmetrisch. Wohl aber erhalten wir eine neue Eigenfunktion, wenn wir aus den g_l Zuständen der Energie ε_l zwei herausgreifen und ihre Besetzungszahlen vertauschen. Dieser Austausch läßt die Bedingungen (274) und (275) intakt. Er entspricht in dem Schema (271) der Vertauschung zweier Eigenfunktionen. Derartige Vertauschungen können wir nur $g_l!$ ausführen, dies ergibt den Zähler eines Gliedes von (273). Wenn aber die beiden Zustände der Energie ε_l die gleiche Anzahl von Atomen enthalten haben, so liefert ihre Vertauschung nichts neues; wir müssen also alle jene Möglichkeiten in Abzug bringen, die dieser Vertauschung entsprechen. Nun gibt es $g_l^{(i)}$ Zustände der Energie ε_l , die i Atome enthalten; eine Vertauschung zweier solcher Zustände darf nicht als neue Möglichkeit gezählt werden, wir müssen also durch $g_l^i!$ dividieren. Dies gilt für jedes i und liefert so den Nenner von (273).

Ganz analog, nur noch etwas einfacher wird die Betrachtung für das antisymmetrische System von Eigenfunktion. Die Betrachtungen gelten wörtlich mit dem Unterschied, daß g_l^i nur für g_l^0 und g_l^1 von Null verschieden. Da in keinem Zustand mehr als ein Atom sich befinden kann, ist diese Einschränkung selbstverständlich. Wir erhalten also an Stelle von (273)

$$\overline{|Z|} \frac{g_l!}{g_l^0! g_l^1!} = \overline{|Z|} \frac{g_l!}{g_l^0! (g_l - g_l^0)!} = \overline{|Z|} \frac{g_l!}{(g_l - g_l^0)! g_l^1!} \quad (277)$$

und an Stelle von (274, 275, 276) tritt

$$\sum_l g_l^1 = N \quad (278)$$

$$\sum_l \varepsilon_l g_l^1 = E \quad (279)$$

$$n_l = g_l^1. \quad (280)$$

Wir rekapitulieren die Bedeutung der neuen statistischen Rechenmethoden: Ebenso wie bei der BOLTZMANNschen Statistik beschäftigt man sich nur mit der Vielfachheit der Terme des Einzelatoms. Während es aber dort einen Unterschied gemacht hat, ob das Atom a oder b eine Term innehatte, ist dies hier belanglos; wichtig ist nur wieviel Zustände bestimmter Energie vorhanden sind (g_l) und wieviele von ihnen kein Atom oder mehrere enthalten (g_l^0, g_l^1).

Man benennt diese neue statistische Rechenmethode nach ihren Vertretern BOSE (59) (symmetrische Eigenfunktionen) und FERMI (75) (anti-

symmetrische Eigenfunktionen). Sie sind schon vor dem Entstehen der neuen Quantenmechanik geschaffen worden. Auf die Gedankengänge, die zu dieser neuartigen Statistik geführt hatten, kommen wir weiter unten (vgl. Ziff. 60) noch zurück.

60. Theorie des idealen Gases. Unter einem idealen Gas wird in der Quantenmechanik ebenso wie in der klassischen Theorie ein System von Partikeln verstanden, die aufeinander keine merkliche potentielle Energie besitzen. Der Unterschied gegenüber der klassischen Theorie liegt natürlich darin, daß wir auch bei solchen Systemen, wo der Einfluß der potentiellen Energie auf die vorhandenen Eigenwerte sehr klein ist, doch immer die Symmetriebedingungen des Gesamtsystems im Auge behalten müssen. Wir führen die Rechnung nach den in den vorigen Paragraphen gegebenen Formeln sowohl für symmetrische als auch für antisymmetrische Eigenfunktionen durch und werden erst im Schlußresultat entsprechend spezialisieren.

Die Wellengleichung eines Systems, bestehend aus N voneinander praktisch unabhängigen Partikeln, lautet dann

$$\sum_i^N \mathcal{A}_i \psi + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} E \Psi = 0. \quad (278)$$

Wir können diese Gleichung in N Gleichungen aufspalten, von denen sich jede nur auf ein Partikel beziehen

$$\mathcal{A}_i \psi_i + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} \varepsilon_i \psi_i = 0 \quad (278a)$$

wobei die Summe der Eigenwerte die Bedingung

$$\sum_i \varepsilon_i = E \quad (278b)$$

erfüllt. Diese N Partikeln mögen in einem Gefäß von den Kantenlängen

$$0 \leq x \leq a, \quad 0 \leq y \leq b, \quad 0 \leq z \leq c$$

eingeschlossen sein, als Bedingung dafür schreiben wir an, daß

$$\left. \begin{aligned} \psi_i(0, y, z) = \psi_i(x, 0, z) = \psi_i(x, y, 0) = \\ \psi_i(a, y, z) = \psi_i(x, b, z) = \psi_i(x, y, c) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (279)$$

Durch diese Bedingungen (279) sind wir sicher, daß am Rande sowohl die Dichte als auch der Strom verschwindet (vgl. Ziff. 38).

Als Lösung für ein Partikel erhalten wir durch Separation in x, y, z

$$\psi_h = A \sin k_1 x \sin k_2 y \sin k_3 z \quad (280)$$

Die Bedingungen (279) liefern dann für die k_1, k_2, k_3 die Relationen:

$$k_1 = \frac{n_1 \pi}{a} \quad (281a)$$

$$k_2 = \frac{n_2 \pi}{b} \quad (n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2) \quad (281b)$$

$$k_3 = \frac{n_3 \pi}{c} \quad (281c)$$

und für ε_i nach (278a)

$$\varepsilon_{n_1}, n_2, n_3 = \frac{h^2}{8\mu} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right). \quad (282)$$

Nach (282) sind also nur diskrete Energiewerte für jedes Partikel erlaubt. Doch liegen die möglichen Eigenwerte so dicht aneinander, daß wir die Anzahl der Eigenwerte in einem bestimmten Intervall mit genügend großer Annäherung durch eine kontinuierliche Funktion darstellen können. Diese kontinuierliche Funktion gibt uns an, wieviel Eigenwerte im Intervall $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ zu liegen kommen. Der Vorgang ist identisch mit der Berechnung der Eigenschwingungen eines Hohlraumes bzw. Kristalls in der alten Quantentheorie. Wir erhalten so

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi abc}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (283)$$

Unter Verwendung dieses Wertes können wir jetzt die Formeln (273) bis (276), bzw. (277)—(280) auswerten. Die gesuchte wahrscheinlichste Verteilung der g_ε bzw. n_ε ergibt sich sofort durch die bekannte Berechnung des Maximums von (273) bzw. (277). Die Rechnung geht bei BOLTZMANN, BOSE UND FERMI völlig parallel. Wir erhalten als Resultat:

$$\text{BOSE: } n(\varepsilon) = \frac{g(\varepsilon)}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \quad (284)$$

$$\text{FERMI: } n(\varepsilon) = \frac{g(\varepsilon)}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}} + 1} \quad (285)$$

Die Konstante α ist, wie oben, durch die Bedingung

$$\sum n_\varepsilon = \int n(\varepsilon) d\varepsilon = N$$

bestimmt.

Es ist lehrreich, (268), (284) und (285) miteinander zu vergleichen. Zu diesem Zwecke schreiben wir (268a) in der Form

$$n_i = g_i e^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (268b)$$

wobei α durch (267a) bestimmt ist. Wir sehen sofort, daß wenn $e^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}} \gg 1$ ist, beide neuen Statistiken in die BOLTZMANNsche übergehen. BOSE- und FERMI-Statistik unterscheiden sich nur um das Vorzeichen der 1 im Nenner. Die Bedeutung von α ist ebenso wie in der klassischen Theorie gleich $(+kT)$ mal der freien Energie. Der Wert von α bestimmt die Abweichung vom klassischen Verhalten, die sogenannte Entartung.

Wir diskutieren jetzt den Fall der symmetrischen Eigenfunktion. Dieser hat Bedeutung für den Fall der Lichtquanten. Wir denken uns die Strahlung nach dem Vorgange EINSTEINS aus lauter Lichtatomen zusammengesetzt, für die nach einer vor der Aufstellung der Quantenmechanik entstandenen Arbeit von BOSE eine Statistik gilt, die jetzt als die der symmetrischen Eigenfunktionen erkannt wurde. Wir haben

dann auf Grund der fundamentalen EINSTEINSchen Lichtquantenhypothese

$$\varepsilon = h\nu$$

zu setzen.

Die Nebenbedingung (274) fällt in diesem Falle weg ($\alpha=0$). Denn es ist ohne weiteres möglich, daß sich ein Lichtquantum etwa von der Energie $h\nu$ in zwei Lichtquanten von der Energie $\frac{h\nu}{2}$ umsetzt. Eine *Beschränkung der Teilchenzahl* ist für Lichtquanten nicht gegeben. Nur der Ausdruck für $g(\varepsilon)$ ist hier zu korrigieren, da wir hier nicht mehr mit der klassischen, sondern der relativistischen Wellengleichung zu rechnen haben und die verschiedenen Polarisationsmöglichkeiten des Lichtes berücksichtigen müssen. Es tritt dann an Stelle von (283) der Ausdruck

$$g(\varepsilon) = g(h\nu) = \frac{8\pi V\nu^2}{c^3}. \quad (283a)$$

Damit erhalten wir also als Anzahl der Lichtquanten von der Frequenz ν in dem Volumen V

$$n(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 V d\nu}{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)}. \quad (286)$$

Multiplizieren wir die Anzahl der Lichtquanten mit ihrer individuellen Energie $h\nu$, so erhalten wir die Energiedichte

$$\varrho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (287)$$

in genauer Übereinstimmung mit dem auf Grund ganz anderer Betrachtungen abgeleiteten PLANCKSchen Strahlungsgesetz.

Ein Grund dafür, daß für Lichtquanten diese Statistik der symmetrischen Eigenfunktionen (BOSESche Statistik) gilt, ist a priori nicht gegeben, vielmehr ist unser Rechenvorgang nur durch den Erfolg zu rechtfertigen.

In der Entwicklung der Quantentheorie hat das Studium der Strahlungsschwankungen eine große Rolle gespielt. Man verstand darunter die theoretische Berechnung der Abweichungen der Energieverteilung von ihrem Mittelwerte, der eben durch das PLANCKSche Gesetz bestimmt war. Diese auf Grund des PLANCKSchen Gesetzes thermodynamisch berechneten Schwankungen wiesen nun die beträchtliche Schwierigkeit auf, daß man sie durch kein bekanntes Modell verstehen konnte. Dachte man sich die Strahlung aus Wellen zusammengesetzt, wie es die klassische Theorie des Lichtes forderte, so konnte man nur einen Teil der Schwankungen erklären, während ein zweiter Teil unverständlich blieb. Wurde umgekehrt die Strahlung gewissermaßen als ein Gas aus Lichtatomen aufgefaßt, wofür eine große Reihe neuerer experimenteller Untersuchungen, wie die oben geschilderten PHOTO- und COMPTON-Effekte usw. sprachen,

so erhielt man ausschließlich den oben erwähnten ungedeuteten Teil der Schwankungsformel; dabei wurde selbstverständlich bei dem damaligen Stande der Theorie der statistischen Berechnung die BOLTZMANNsche Formel zugrunde gelegt. Wenn man jedoch nach der hier gegebenen BOSESchen Statistik die Schwankungen ausrechnet, so ergibt sich dasjenige Schwankungsgesetz für die Strahlung, das man auch aus rein thermodynamischen Betrachtungen auf Grund des PLANCKschen Strahlungsgesetzes abgeleitet hatte. Es zeigt sich so auch in diesem zwar bisher experimentell nicht prüfbar, aber theoretisch sehr bedeutsamen Punkte eine merkliche Überlegenheit der neueren Anschauungen.

Eine Anwendung der BOSESchen Statistik auf materielle Systeme hat bisher noch zu keinen praktischen Erfolgen geführt. Dies liegt daran, daß e^α für alle in Betracht kommenden Gase, Temperaturen und Drucke groß gegen 1 ist und somit die MAXWELLSche Verteilung gilt. Die Auswertung der Nebenbedingung (274) liefert für e^α den Näherungswert

$$e^\alpha = \frac{V}{N h^3} (2 \pi m k T)^{3/2}. \quad (288)$$

Einsetzen von Zahlenwerten zeigt¹, daß (288) selbst für die Gase mit kleinstem Molekulargewicht (Elektronen ausgenommen) erst in der Nähe des absoluten Nullpunktes und bei so hohem Drucke mit 1 vergleichbar wird, daß eine Vernachlässigung der intermolekularen (VAN DER WAALSschen) Kräfte längst nicht mehr erlaubt ist.

Es gilt also mit größter Annäherung auch dann, wenn theoretisch die BOSESche Statistik richtig wäre, für materielle Gase die MAXWELLS-BOLTZMANNsche Verteilung.

Wir spezialisieren nun für den für Elektronen wichtigen Fall der antisymmetrischen Eigenfunktionen, für den (285) gilt. Wieder erkennen wir, daß für $e^\alpha \gg 1$ (285) in die MAXWELLSche Verteilung übergeht. Dies ist neuerlich äquivalent mit

$$\frac{V}{N h^3} (2 \pi m k T)^{3/2} \gg 1. \quad (288a)$$

Wie bei der BOSE-Statistik gilt auch hier für alle Gase *außer freien Elektronen* immer mit größter Annäherung die klassische Statistik.

Jene Fälle, in denen die Bedingung (288a) nicht mehr zu Recht besteht, nennt man Fälle der Entartung und man spricht von leicht entartetem Gase, wenn der klassische Zustand noch angenähert, aber nicht mehr vollständig zu Recht besteht und von vollständiger Entartung, wenn

$$e^\alpha \sim 1 \text{ oder } e^\alpha < 1,$$

das heißt die klassische Statistik nicht einmal angenähert richtig ist.

Eine merkwürdige Eigenschaft, die der Statistik der antisymmetrischen Eigenfunktionen, die nach ihrem Urheber auch FERMI-Statistik

¹ Für He ist e^α bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck von der Größenordnung 10^5 .

genannt wird, zukommt, besteht in dem Auftreten einer *Nullpunktsenergie* und eines *Nullpunktsdruckes*, d. h. das FERMI-Gas besitzt auch am absoluten Nullpunkt noch kinetische Energie. Qualitativ kann man dies ohne jede Rechnung aus den Grundprinzipien der FERMI'schen Statistik entnehmen. Die Zahl der Eigenfunktionen unterhalb der Energie ε_0 ist nach (283) proportional $\int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$. Dies ist jedenfalls eine endliche

Zahl; da zu keiner Eigenfunktion mehr als ein Atom gehören darf, muß immer die Energie des Gesamtgases mindestens so groß sein, daß die Anzahl der Eigenfunktionen unterhalb dieser Energie größer oder gleich der Anzahl der vorhandenen Atome ist. Eine analoge Betrachtung kann man auch für den Impuls durchführen. Quantitativ stellt sich das folgendermaßen dar.

Die niedrigste Energie, die das Gas annehmen kann, ist dadurch gegeben, daß die Anzahl der vertretenen Eigenfunktionen, anfangend von der Energie 0 eines einzelnen Atomes bis zu einer Grenzenergie ε_0 eines Atoms

$$\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon_0^{3/2} = N \quad (289)$$

gerade gleich der Zahl der vorhandenen Partikel ist. Dann ist aber die Gesamtenergie des Gases gleich

$$\begin{aligned} U_0 &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{4\pi V}{5h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon_0^{5/2} = \frac{3}{40} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \cdot N = \\ &= \frac{3}{5} \varepsilon_0 N. \end{aligned} \quad (290)$$

Diese Gesamtenergie des Gases am absoluten Nullpunkt ist vom Volumen abhängig, wovon allein schon die Existenz eines Druckes am absoluten Nullpunkt thermodynamisch nach der Gleichung

$$\frac{\partial u}{\partial V} + p = T \frac{\partial p}{\partial T}$$

folgt. Dieser Nullpunktsdruck beträgt

$$p = \frac{1}{20} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. \quad (291)$$

Noch eine weitere Eigenschaft sowohl der BOSE'schen als auch der FERMI'schen Statistik des idealen Gases ist von Bedeutung. Während in der klassischen Statistik die Behandlung von Freiheitsgraden eines Atoms, die miteinander nicht in Wechselwirkung stehen, also z. B. der Translationsbewegung des Schwerpunktes und der Rotationsbewegung voneinander unabhängig waren, gilt dies in der Statistik von BOSE und FERMI nicht mehr. Dies kann man am einfachsten folgendermaßen verstehen. Zwei Partikel mit derselben Eigenfunktion der Translation, aber

verschiedenen Rotationszuständen, sind nicht Atome in demselben Zustand und demgemäß nicht mehr vertauschbar. Hingegen tritt wieder die alte Unabhängigkeit ein, wenn die Bedingung (288a) erfüllt ist, so daß wir für alle materiellen Atome (abgesehen von den unten noch zu behandelnden Elektronen) diese Statistik unabhängig voneinander durchführen können.

61. Die Metallelektronen als entartetes Fermigas. Bereits die klassische Elektronentheorie hatte die Leitfähigkeit der Metalle durch die Annahme von frei in ihnen beweglichen Elektronen zu deuten gesucht und auf diesem Wege bedeutende Erfolge erzielt. Wir erinnern besonders an die Ableitung des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes, welches besagt, daß der Quotient aus Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit der absoluten Temperatur proportional ist, wobei die klassische Theorie sogar den Zahlenfaktor angenähert richtig wiederzugeben vermochte. In einer großen Fülle von Einzelheiten freilich hat dann die Ausarbeitung der Theorie zu Widersprüchen in sich und mit den Experimenten geführt, so daß man das Bild der freien Metallelektronen im allgemeinen aufzugeben genötigt war. Der vielleicht wichtigste Einwand bestand in der Beobachtung, daß die spezifische Wärme des Metalls bei den normalen Temperaturen nur so groß ist, wie es sich auf Grund des Gesetzes von DULONG-PETIT berechnen ließ, so daß die angeblich freien, gasähnlich bewegten Elektronen gar keine spezifische Wärme aufzuweisen schienen.

Seit dem Auftreten der Quantentheorie hat man wiederholt versucht, unter gewissen Abänderungen der Statistik diese Metallelektronen als Gas aufzufassen, das aber nicht mehr dem idealen Gaszustand angehören, sondern entartet sein sollte. Doch hat erst die FERMISCHE Statistik in ihrer Anwendung durch SOMMERFELD auf diesem Gebiete Erfolge davonzutragen vermocht.

Von den Metallelektronen macht sich SOMMERFELD das folgende Bild. Jedes Atom im Metall gibt ein oder mehrere seiner äußeren Elektronen (Valenzelektronen) ab, so daß es positiv geladen zurückbleibt. Die Elektronen können sich dann im Metall so bewegen, als ob im Mittel auf sie keine Kräfte wirken, da ja die freie Ionenladung durch die Elektroenn im Mittel kompensiert wird. Dieses Bild ist natürlich nur roh, aber doch für viele Fragen eine sehr brauchbare Annäherung und hat den Ausgangspunkt für wertvolle Verfeinerungen der Theorie der elektrischen Leitung gegeben, die unter Berücksichtigung dieser Potentialverhältnisse im Kristallgitter von BLOCH und PEIERLS ausgeführt wurden. Wir beschränken uns in diesem Artikel schon aus rechnerischen Gründen auf die SOMMERFELDSche Approximation.

Wenden wir auf dieses „Elektronengas“ bei Zimmertemperatur unser Kriterium (288) an, so ergibt sich

$$e^{\alpha} \ll 1.$$

Erst wenn T von der Größenordnung 10^4 wird, nähert sich e er Einheit. Wir haben es also nicht mit dem in der Nähe des klassischen Verhaltens liegenden Fall zu tun, sondern vielmehr mit dem anderen Grenzfall der völligen Entartung. Für diesen sind bereits von FERMI Näherungsformeln aufgestellt worden. Sie lauten:

$$U = U_0 + \left(\frac{2\pi^8}{9}\right)^{1/3} \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \frac{m k^2 T^2}{h^2} \cdot N \quad (292)$$

$$p = p_0 + \left(\frac{16\pi^8 N}{24^3 V}\right)^{1/3} \frac{m k^2 T^2}{h^2}. \quad (293)$$

Man ersieht aus ihnen außer dem schon erwähnten Auftreten der Nullpunktsenergie und des Nullpunktsdruckes auch die Art und Weise, wie die Energie bzw. die anderen thermodynamischen Funktionen für tiefe Temperaturen und große Entartung sich verhalten. Im besonderen erkennt man, daß die spezifische Wärme eines entarteten Gases viel kleiner ist als dem Wert der klassischen Statistik $\frac{3k}{2}$ entspricht und mit abnehmender Temperatur gegen Null geht. Die wesentliche Schwierigkeit der klassischen Annahme von praktisch frei beweglichen Elektronen ist hierdurch beseitigt.

Von Interesse ist noch die Größenordnung der mittleren kinetischen Energie, die einem Metallelektron bei Zimmertemperatur zukommt. Diese berechnet sich aus (290) zu etwa 10^{-11} erg. (6 Volt). Die mittlere kinetische Energie der klassischen Theorie hätte etwa 10^{-14} erg. betragen. Dabei ist zu beachten, daß die *Temperaturabhängigkeit* dieser großen Energien (d. h. die spezifische Wärme der Elektronen) sehr klein ist.

Auf Grund dieser Vorstellungen hat SOMMERFELD ganz in Analogie zur klassischen Theorie elektrische und Wärmeleitfähigkeit der Metalle untersucht und eine Reihe wesentlicher Erscheinungsgruppen zum Teil auch quantitativ wiederzugeben vermocht.

Wir wollen auf die detaillierte Behandlung der Nichtgleichgewichtszustände an dieser Stelle verzichten und nur noch in den nächsten zwei Paragraphen einiges über thermionische Erscheinungen und den Paramagnetismus von Metallen wiedergeben.

62. Lichtelektrische Grenze und Richardson-Effekt. Die Ausendung von Elektronen aus heißen Metallen wird durch die bekannte RICHARDSONSche Gleichung geregelt. Nach dieser berechnet sich die Anzahl der Elektronen pro Kubikzentimeter im Gleichgewichte mit einem heißen Metall unmittelbar an der Oberfläche des Metalls zu

$$q = A T^{3/2} e^{-\frac{\chi}{kT}}. \quad (294)$$

Hierin bedeutet χ die Arbeit, die am absoluten Nullpunkt geleistet werden muß, um ein Elektron aus dem Metall an die Oberfläche zu führen. A ist eine für viele Metalle in der Gegend von $3,10^{15}$ liegende Konstante.

Nach unserem Modell der Metallelektronen läßt sich diese Formel in einfacher Weise folgendermaßen ableiten: Im thermodynamischen Gleichgewicht muß die Differenz der freien Energie der Elektronen im Metall und im Außenraum gleich der bei der Überführung zu leistenden Arbeit sein. Wir hatten nun bereits früher darauf hingewiesen, daß die Elektronen im Metall eine sehr große mittlere kinetische Energie sogar am absoluten Nullpunkt besitzen. Daß sie das Metall nicht verlassen, kommt nur dadurch zustande, daß an der Grenzfläche Metall—Vakuum ein Potentialsprung besteht, der die Elektronen im Metall zurückzuhalten trachtet. Dieser Potentialsprung muß so groß sein, daß nach Abrechnung der kinetischen Energie der Elektronen noch immer eine Arbeit notwendig ist, um die Elektronen aus dem Metall zu entfernen. Diesen Potentialsprung können wir bei unseren jetzigen Kenntnissen theoretisch nur sehr roh berechnen, er ist vorläufig eine für das Metall charakteristische empirische Konstante.

Dann müssen wir unsere statistischen Betrachtungen noch in einem Punkte verfeinern. Bekanntlich ist das Elektron kein strukturloser Massenpunkt, sondern besitzt ein mechanisches (und magnetisches) Moment. Denken wir uns ein sehr schwaches Magnetfeld eingeschaltet, dessen Einfluß auf die Energiewerte, wie schon viele Male bei solchen Betrachtungen, vernachlässigt werden soll, so kann das Elektron zwei Lagen annehmen, die beide von Haus aus gleichberechtigt sind. Nach unserer Schlußbemerkung von Ziff. 60 können wir also die ganze Statistik so durchführen, als hätten wir im Metall zwei verschiedene Sorten von Elektronen, die jede für sich untereinander und mit dem Außenraum im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Dann gilt für die freie Energie innerhalb des Metalls[†]

$$F_M = U + T \frac{\partial F}{\partial T} = U_0 \quad (295)$$

und im Außenraume, wo nur sehr wenig Elektronen vorhanden sind und wo wir demgemäß mit der klassischen Statistik rechnen dürfen, für die freie Energie

$$F_G = k T N \left(\frac{3}{2} - \log \frac{2e^{\frac{5}{2}} V}{N h^3} (2 \pi m k T)^{3/2} \right). \quad (296)$$

Unser Wert weicht von dem üblichen um den Summanden

$$- N k T \log 2$$

ab, was eben aus den zwei Einstellungsmöglichkeiten des Elektronenspins sich erklärt. Im Gleichgewicht muß dann gelten

$$\frac{\partial F_M}{\partial N} - \frac{\partial F_G}{\partial N} = \chi_0,$$

[†] Wir sind berechtigt, mit den am absoluten Nullpunkt geltenden Verhältnissen zu rechnen, da die Entartung vollständig ist.

worin χ_0 den geschilderten Potentialsprung bedeutet. Daraus ergibt sich dann

$$\frac{N}{V} = \varrho = 2 \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\chi_0 - \frac{\partial U_0}{\partial N}}{k T}}. \quad (297)$$

Nach dem SOMMERFELDSchen Modell ist also die Konstante A der RICHARDSONSchen Gleichung (294) universell und hat den Wert

$$\frac{2}{h^3} (2\pi m k)^{3/2}.$$

Als Arbeit am absoluten Nullpunkt für die Entfernung eines Elektrons aus dem Metallinneren ergibt sich (vgl. 290)

$$\chi = \chi_0 - \frac{\partial U_0}{\partial N} = \chi_0 - \frac{5}{3} \frac{U_0}{N} = \chi_0 - \varepsilon_0. \quad (298)$$

Wir sehen also, daß diese Arbeit nicht gleich dem ganzen Potentialsprung, sondern vielmehr gleich dem Potentialsprung weniger der *maximalen kinetischen Energie* ist, welche das Elektron am absoluten Nullpunkt besitzt [(vgl. 290)]. Diese Arbeit ist aber auch maßgebend für die sogenannte lichtelektrische rote Grenze. Denken wir uns, es werde dem Elektron im Metall von einem Lichtquantum seine Energie $h\nu$ abgegeben, so kann das Elektron aus energetischen Gründen nur dann das Metall verlassen, wenn

$$h\nu \geq \chi = \chi_0 - \varepsilon_0.$$

Es gibt also eine rote Grenze der lichtelektrischen Wirkung, für die die Energie eines Lichtquants mit der RICHARDSONSchen Größe χ zusammenfällt.

63. Der Paramagnetismus der Metalle¹. Die Tatsache, daß die Elektronen ein magnetisches Moment besitzen, würde nach der klassischen Statistik die Annahme eines Elektronengases im Metallinneren fast unmöglich machen. Es würden nämlich in diesem Falle die Elektronen bei tiefen Temperaturen durch ein Magnetfeld überwiegend parallel gerichtet werden, was eine ungemein starke temperaturabhängige paramagnetische Suszeptibilität der Metalle zur Folge hätte. Derartiges ist bisher in keinem Falle beobachtet worden, vielmehr zeigen die Metalle überwiegend Diamagnetismus oder einen relativ schwachen temperaturabhängigen Paramagnetismus. Die Theorie dieser Erscheinung läßt sich nach PAULI (98) folgendermaßen geben:

Die Elektronen im Metallinneren gehorchen der FERMI-Statistik, also ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron der kinetischen Energie ε_{kin} ein magnetisches Moment $+\frac{e\hbar}{4\pi m c} H$ in der Feldrichtung hat, gegeben durch

$$n(\varepsilon_{kin}, \mu) = \frac{g(\varepsilon_{kin}, \mu)}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_{kin} + \mu H}{\hbar T}} + 1}. \quad (299)$$

¹ In Ziff. 63 bedeutet ausnahmsweise m die Elektronenmasse und μ das magnetische Element.

Das mittlere magnetische Moment eines Metalls ist dann gegeben durch

$$\int_0^{\infty} \mu n(\epsilon, +\mu) d\epsilon - \int_0^{\infty} \mu n(\epsilon, -\mu) d\epsilon.$$

Näherungsweise ergibt dann die Ausrechnung für das magnetische Moment der Volumeinheit

$$\chi H = \frac{e^2}{4\pi m c^2} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{1/3} H. \quad (300)$$

Wir haben hier nur den temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil hingeschrieben, der auch für Zimmertemperatur allein in Betracht kommt, und den sehr schwachen temperaturabhängigen Bestandteil weggelassen. Über diesen paramagnetischen Effekt lagert sich natürlich der von der Elektronenbewegung innerhalb der Ionen herrührende Diamagnetismus, den wir hier nicht besonders in Rechnung gesetzt haben. Die PAULISCHE Formel stimmt der Größenordnung nach recht gut bei den Alkalimetallen, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>
$\chi \cdot 10^7$ beob. . . .	5·9	5·1	0·9	— 0·5
$\chi \cdot 10^7$ ber. . . .	6·6	5·2	4·9	4·5

Bei den höheren Atomnummern macht sich der Diamagnetismus bereits überwiegend geltend.

Anschaulich läßt sich dieser schwache Paramagnetismus dadurch verstehen, daß die Elektronen im Metall gerade so wie etwa im Heliumgrundzustand sich paarweise in den Zuständen kleinster kinetischer Energie zusammendrängen, wobei ihre Magnete auf Grund des PAULI-Verbotes antiparallel gerichtet sein müssen. Es tritt also eine weitgehende Kompensation der Elementarmagnete durch das PAULI-Verbot ein; mehr als zwei Elektronen können sich in einem Zustand nicht aufhalten.

64. Die Rotationswärme des Wasserstoffmoleküls. Das Wasserstoffmolekül zeigt bei mittleren Temperaturen die spezifische Wärme $\frac{5k}{2}$, die sich aus den Beiträgen der Translation $\left(\frac{3k}{2}\right)$ und der Rotation um zwei Achsen durch den Schwerpunkt (k) mit dem Trägheitsmoment J darstellen läßt. Bei tiefen Temperaturen nimmt diese spezifische Wärme ab und sinkt bei etwa 70° auf $\frac{3k}{2}$. Dieser Abfall der spezifischen Wärme ist qualitativ ohne weiteres verständlich infolge der Quantelung der Rotationsenergie. Doch haben die alten Theorien eine quantitative Darstellung des Abfalles nicht zu bringen vermocht. (Daß wir hier die Rotationswärme ganz unabhängig von der Translationsbewegung nach der Quantenstatistik behandeln, ist dadurch gerechtfertigt, daß wir es mit einem Gas geringer Dichte zu tun haben. Vgl. hierzu die Schlußbemerkungen von Ziff. 60.)

Nach der Quantenstatistik ist die Rotationswärme gegeben durch den Ausdruck

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_l g_l \varepsilon_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}}{\sum_l g_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}} \quad (300)$$

$$c_{rot} = \frac{d\bar{\varepsilon}}{dT},$$

worin g_l das Gewicht des l ten Zustandes bedeutet. Die Bestimmung dieser Gewichte hängt nun vollkommen davon ab, welche Eigenfunktion für die Protonen gültig ist. Aus den Bemerkungen über den Intensitätswechsel im Wasserstoffbandenspektrum geht jedenfalls hervor, daß die Protonen einen Spin besitzen und daß nur eine Gruppe der Eigenfunktionen in der Natur realisiert ist. Wir können im folgenden entscheiden, daß es die antisymmetrische ist; da nämlich nach einer Untersuchung von HUND (86a) der Elektronengrundzustand immer *symmetrisch* in den *Kernkoordinaten* ist, so hat bei symmetrischer totaler Eigenfunktion der Kerne der Rotationszustand 0 das statistische Gewicht 1, während der Rotationszustand 1 das statistische Gewicht 3 hat (Para- und Orthoterm). Eine Abzählung der Kugelfunktionen (vgl. Ziff. 41) liefert den Entartungsgrad der Rotation des gewöhnlichen Rotators zu $2n + 1$; nach dem obigen erhalten dann die Zustände mit geradem n den Faktor 1, mit ungeradem den Faktor 3, herrührend von den vier verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten des Kernspins. Setzen wir nun dementsprechend für die Rotationswärme an:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_0^{\infty} g_{2n} \varepsilon_{2n} e^{-\frac{\varepsilon_{2n}}{kT}} + 3 \sum_0^{\infty} g_{2n+1} \varepsilon_{2n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{2n+1}}{kT}}}{\sum_0^{\infty} g_{2n} e^{-\frac{\varepsilon_{2n}}{kT}} + 3 \sum_0^{\infty} g_{2n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{2n+1}}{kT}}}, \quad (301)$$

so ergibt sich daraus eine Formel für die spezifische Wärme, die mit den Erfahrungen gar nicht übereinstimmt. Die Deutung dieses Umstandes läßt sich nach DENNISON folgendermaßen durchführen. Wenn die Kerne keinen Spin besäßen, so würden Übergänge zwischen geradzahigen und ungeradzahigen Rotationsquantenzahlen im Elektronengrundzustand überhaupt unmöglich sein; infolge des Spins sind sie möglich, doch ist ihre Häufigkeit sehr gering, nämlich proportional der Wechselwirkungsenergie der beiden Magnete. Es ist nun durchaus vernünftig, anzunehmen, daß während der relativ kurzen Beobachtungszeit, die etwa von der Größenordnung einiger Tage ist, eine Kombination zwischen geradzahigen und ungeradzahigen Rotationsquantenzahlen nicht auftritt. Wir haben es dann gewissermaßen mit einer Mischung von zwei Gasen zu tun, von denen die eine Komponente nur geradzahige, die andere

nur ungeradzahlige Rotationsquanten aufweist und bei denen das Verhältnis der apriorischen Wahrscheinlichkeiten, wie beim Para- und Ortho-term 1:3 ist. Wir haben demgemäß für die freie Energie eines solchen Mischgases, das sich nicht ins Gleichgewicht setzt, anzusetzen.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{4} \frac{\sum_0^{\infty} g_{2n} \varepsilon_{2n} e^{-\frac{\varepsilon_{2n}}{kT}}}{\sum_0^{\infty} g_{2n} e^{-\frac{\varepsilon_{2n}}{kT}}} + \frac{3}{4} \frac{\sum_0^{\infty} g_{2n+1} \varepsilon_{2n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{2n+1}}{kT}}}{\sum_0^{\infty} g_{2n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{2n+1}}{kT}}}. \quad (302)$$

Daraus erhalten wir eine spezifische Wärme, die mit den beobachteten Werten ausgezeichnet übereinstimmt.

Eine direkte Verifizierung der DENNISONschen Hypothese, daß wir es mit dem Gemisch von zwei selten kombinierenden Gasen zu tun haben, haben neuere Versuche von BONHOEFFER und HARTECK (58) einerseits, EUCKEN (74) andererseits erbracht. Durch Beobachtung von Wasserstoff sehr hohen Druckes war es möglich, bei tiefen Temperaturen die Umwandlung der energiereicheren Orthomodifikation in die energieärmere Paramodifikation zu beobachten. Ließ man diesen Wasserstoff mehrere Tage lang bei hohem Drucke stehen, so änderte sich ganz in Übereinstimmung mit der Theorie seine spezifische Wärme, und nahm langsam den Wert an, der für den Parawasserstoff zu Recht besteht. Die Steigerung des Druckes hatte den Zweck, häufigere Übergänge zwischen den beiden Modifikationen durch Vergrößerung der Stoßzahl anzuregen.

Weiters haben diese Versuche den Beweis erbracht, daß auch für Protonen die antisymmetrischen Eigenfunktionen Gültigkeit besitzen. Da nämlich der Grundzustand in den Kernkoordinaten symmetrisch ist, so müßte bei Wahl der symmetrischen Eigenfunktion die Rotationsquantenzahl Null, die dreifache apriorische Häufigkeit der Rotationsquantenzahl 1 besitzen, im Widerspruche zu den Beobachtungen, die wie beim Heliumatom das umgekehrte Verhältnis ergeben haben.

65. Zur Theorie des Ferromagnetismus. Die Quantentheorie des Mehrkörperproblems hat einen überraschenden Beitrag zur Deutung der ferromagnetischen Erscheinungen beizubringen vermocht. Wenn auch der mathematische Apparat, der zur Herleitung der Resultate notwendig war, dem kompliziertesten Gebiete der Gruppentheorie entnommen war, und auch die Ausrechnung einzelner Detailpunkte auf schwer überwindliche mathematische Schwierigkeiten stieß, so möchten wir doch nicht versäumen, an dieser Stelle ohne Eingehen auf die Rechnung, eine Übersicht über die physikalischen Leitgedanken zu geben, die bei diesen Untersuchungen in Anwendung kamen.

Die Schwierigkeiten der klassischen Theorien auf dem Gebiete des Ferromagnetismus bestanden bekanntlich in folgendem: Gewisse Körper (Eisen, Kobalt, Nickel, eben die Ferromagnetika) zeigten auch bei Ab-

wesenheit jedes äußeren Magnetfeldes oft den Zustand spontaner Magnetisierung, der bei manchen Substanzen durch äußere Felder vielfach wenig beeinflussbar war und im wesentlichen von der Temperatur abhing. Bei höheren Temperaturen oberhalb eines für die Substanz jeweils charakteristischen kritischen Punktes (CURIE-Punktes) verschwand der Ferromagnetismus und ging in Paramagnetismus über, der selbstverständlich nur bei äußerem erregendem Feld ein von Null verschiedenes magnetisches Moment aufwies.

In der Sprache der Statistik ausgedrückt, können wir diesen Sachverhalt auch folgendermaßen charakterisieren. Wir nehmen an, daß die Atome der Ferromagnetika, wie von anderen Fällen her bekannt, Elementarmagnete tragen. Wenn dann im Inneren des Metalls eine Wechselwirkung mit der Tendenz bestünde, die Elementarmagnete einander parallel zu richten, so würde dies die qualitative Möglichkeit zur Entstehung ferromagnetischer Erscheinungen bieten. Man kann eine solche Wechselwirkung rein formal einführen, wie dies von P. WEISS in seiner Hypothese des inneren Feldes geschehen ist, und kann dann mit diesen Formeln eine Reihe von Erscheinungen qualitativ und angenähert quantitativ wiedergeben. Unerklärt bleibt dabei nur, welcher Art diese Wechselwirkungskräfte im Inneren des Metalls sein können.

Zunächst scheidet nach einer einfachen Größenordnungsbetrachtung magnetische Wechselwirkungskräfte aus, da sie nur den Effekt Null oder höchstens einen sehr kleinen Effekt liefern könnten. Denken wir uns elektrische Kräfte zwischen den Atomen wirken, die eine solche Gleichrichtung zur Folge haben müßten, so kann man unter gewissen Annahmen einfache Modelle durchrechnen, ohne jedoch damit ferromagnetische Erscheinungen zu gewinnen.

Einen ungemein aufklärenden Beitrag über die Natur der Elementarmagnete brachten die bekannten Experimente von RICHARDSON, BARNETT, EINSTEIN, DE HAAS u. a. Bei diesen Effekten wurde festgestellt, daß die Elementarmagnete anomales Verhältnis zwischen magnetischem und Impulsmoment haben. Als dann später die Quantentheorie des Zeemeneffektes auf das gleiche anormale Verhältnis und schließlich zur Aufstellung der Spinhypothese führte, lag es nahe anzunehmen, daß man es beim Ferromagnetismus gleichfalls mit einem Spineffekt zu tun hätte. Diese Tatsache kombinierte HEISENBERG (83) mit der weiteren, daß die Kräfte zwischen gleichartigen Partikeln nicht einfach durch ihre elektrische Wechselwirkung gekennzeichnet sind, sondern daß hierzu noch die Wirkung des Teilchenaustausches tritt. Ein System von N Elektronen, wobei N von der Größenordnung der Anzahl der Atome im Mol ist, ist zunächst entartet, wenn wir von der Wechselwirkung der einzelnen Elektronen absehen.

Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung spaltet das System in eine große Anzahl von verschiedenen Termen auf, von denen ein bestimmter

Teil zu antisymmetrischen Eigenfunktionen gehört. (Die Betrachtung ist hier genau so wie beim Heliumatom, nur daß wir von N statt von zwei Elektronen sprechen.) Wir behandeln gewissermaßen das ganze Metallstück mit seinen N Elektronen als ein einheitliches mechanisches Riesenatom. Unter diesen vielen Eigenfunktionen wird es, wie die Rechnung zeigt, eine große Anzahl geben, bei denen ein Teil der Elektronen, der größer ist als die Hälfte aller Elektronen, mit ihren Elementarmagneten in *eine* Richtung zeigt. Wir haben nun ganz nach den oben beschriebenen statistischen Prinzipien die Energie einer jeden solchen Eigenfunktion zu bestimmen, weiters zu berechnen, wie groß ihr resultierendes magnetisches Moment ist und dann den statistischen Mittelwert des magnetischen Momentes auszurechnen.

Solange nicht irgend einmal ein äußeres Feld die Elektronenmagnete wenn auch nur teilweise gleichgerichtet hat, wird das magnetische Moment eines makroskopischen Metallstückes im Mittel Null sein, da die einzelnen unregelmäßig liegenden Mikrokristalle zwar jeder für sich ein magnetisches Moment besitzen, deren Richtung aber ganz dem Zufall überlassen ist, so daß sie im Mittel sich aufheben. Ein schwaches Magnetfeld bewirkt eine Gleichrichtung und damit auch nach seiner Abschaltung das Erscheinen einer remanenten Magnetisierung.

Das Auftreten der ferromagnetischen Erscheinungen ist also ein statistischer Effekt und demgemäß selbstverständlich temperaturabhängig. Auch zeigt die Rechnung, ganz in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß oberhalb der bestimmten kritischen Temperatur die Wärmebewegung so stark wird, daß eine spontane Magnetisierung sich nicht mehr ausbilden kann.

Wir heben zum Schlusse noch einmal den prinzipiellen Unterschied dieser Erklärung und der klassischen, die ja auch elektrische Wechselwirkung eingeführt hat, hervor:

In der klassischen Theorie war bestimmend die elektrische Wechselwirkung zweier oder mehrerer punktförmiger Atome, in der Quantentheorie hingegen die rein elektrostatische Wechselwirkung der beiden Atome, vermehrt um diejenigen Glieder, welche infolge der Entartung den Partikelaustausch bewirken. Diese Austauschglieder ermöglichen den Erfolg der quantentheoretischen Deutung.

X. Interpretationen der Theorie.

66. Problemstellung. Wir haben in den vorangehenden Abschnitten eine Reihe von Fällen untersucht, wie z. B. alle nichtstationären Probleme, bei denen die Interpretation, die wir der Quantenmechanik im ersten Teile unseres Referates gegeben hatten, keineswegs mehr aufrecht bleibt. Es war dort gezeigt, wie nach der Matrizenmethode oder mit Hilfe der Wellengleichung die stationären Zustände eines Systems, sowie

die Intensitäten bei einem Übergang zu berechnen sind. Von Ort, Geschwindigkeit oder anderen mechanischen Bestimmungsstücken einer Partikel, wie wir sie z. B. in der Theorie des COMPTON-Effektes eingeführt hatten, war nirgends die Rede, ja es war sogar als besonderer Vorzug der HEISENBERGSchen Fassung ausgeführt, daß das Eingehen derartiger „prinzipiell unbeobachtbarer“ Größen in die Theorie vermieden wurde. Es könnte nun so aussehen, als wären wir in unseren weiteren Auseinandersetzungen gewissermaßen rückfällig geworden, und es ergibt sich so die Verpflichtung, eine zusammenfassende Interpretation der Gleichungen von unserem jetzigen Standpunkte aus zu geben. Wir sind uns dabei vollkommen bewußt, daß wir den Problembereich der sogenannten mehrfachen Quantelung, wie er besonders in den Arbeiten von JORDAN, KLEIN und WIGNER (89, 90) eine maßgebende Rolle spielt, aus unseren Betrachtungen ausschalten. Es handelt sich bei den genannten Untersuchungen um fundamentale Ansätze, deren anschauliche Bedeutung aber in vieler Hinsicht noch nicht völlig klar ist und wohl erst im Zusammenhang mit der im Entstehen begriffenen Quantenelektrodynamik klar hervortreten wird.

Wir erinnern in diesem Zusammenhange nochmals an die zwei, auf den ersten Blick gar nicht zusammenhängenden fundamentalen Schwierigkeiten, denen die Quantentheorie begegnet ist. Es handelt sich erstens um den ganzen Komplex von Erscheinungen, der mit dem Worte „Lichtquantenphänomene“ gekennzeichnet ist. Grob ausgedrückt lassen sich die einschlägigen Tatsachen so aussprechen, als ob dem Lichte außer seiner ausnahmslos beobachteten Wellennatur noch eine korpuskulare Natur zukäme, die sich in allen Fragen des Energie- und Impulsumsatzes als herrschend zeigt. Die zweite Gruppe von „Unverständlichkeiten im klassischen Sinne“ waren all die Erscheinungen, die mit den Worten „stationärer Zustand und Übergang“ zusammenhingen. Es sah hier so aus, als ob die klassischen kinematischen Relationen nicht mehr völlig zu Recht bestünden, so als ob aus der Gesamtheit aller kinematisch-dynamisch möglichen Bahnen gewisse aus unerklärlichen Gründen allein realisierbar wären.

Hieran fügen wir noch eine allgemeine Bemerkung über einen Sachverhalt, der in den Jahren vor Aufstellung der neuen Quantenmechanik vielfach diskutiert wurde. Es handelt sich hier um die prinzipielle Frage einer Messung in atomaren Gebieten. Es war eine Grundvoraussetzung der klassischen Physik, daß die Begriffe, mit denen sie operierte, einer störungsfreien Messung zugänglich wären. Dies sollte heißen, daß für jede einzelne Messung ein Probekörper existiert, dessen Einfluß auf das zu messende System beliebig klein gemacht werden kann. Dies stellte ein *Postulat* der klassischen Physik dar; es war aber längst als fraglich angesehen, ob dieses Postulat sich mit der Existenz von Atomen, das ist kleinst denkbaren Meßkörpern, als verträglich erweisen würde. Prak-

tische Bedeutung hatte diese hier geschilderte Problematik aber nicht gewonnen, sie war mehr als kritischer Einwand gegen gewisse Versuche gedacht, den Aufbau der kleinsten Partikel, Elektronen und Protonen feldmäßig zu deuten.

67. Die ursprüngliche Heisenbergsche Fassung; Schrödingers Wellenmechanik im weiteren Sinne. Den Gedankeninhalt der ursprünglichen HEISENBERGSchen Untersuchungen brauchen wir hier nicht mehr ausführlich wiederzugeben, da er im ersten Teil des Referates eine eingehende Besprechung gefunden hat. Es mögen also die folgenden erinnernden Bemerkungen genügen. Ein mechanisches Gebilde werde charakterisiert durch seine HAMILTONSche Funktion, wobei aber die Koordinaten und Impulse mit raum-zeitlichen Größen direkt nichts zu tun haben, sondern Rechengesetzen genügende mathematische Größen sind. Eine eindeutige Rechenvorschrift führt für abgeschlossene Systeme zur Bestimmung der Koordinatenmatrizen und der Diagonalmatrix der Energie; diese Diagonalmatrix wird als die Gesamtheit der möglichen Energieniveaus des Systems charakterisiert, den Koordinatenmatrizen wird im speziellen Falle, wo die HAMILTONSche Funktion in kartesischen Koordinaten aus der klassischen Physik übernommen wurde, die Bedeutung eines Maßes für die Linienintensitäten zugeschrieben.

Diese Theorie ist in sich weitgehend geschlossen. Als ihren wesentlichen, natürlich im Entwicklungsstande begründeten Mangel müßte man bezeichnen, daß sie keinerlei direkte Angaben macht, wie diese die optischen Verhältnisse kennzeichnenden Matrizen begrifflich mit wirklichen raumzeitlichen Koordinaten und Impulsen zusammenhängen. Die Theorie muß ja auch auf den makroskopischen Koordinatenbegriff Bezug nehmen, wenn es sich um die Berechnung der Intensitäten handelt; nicht alle Matrizen, sondern nur die den kartesischen Koordinaten nachgebildeten sind hierfür direkt brauchbar. Es war vorauszusehen, daß die Ausbildung der Theorie in irgendeiner Form diesen Anschluß liefern würde.

Die SCHRÖDINGERSche Wellenmechanik läßt sich nun von zwei Seiten in diesem Zusammenhange besprechen. In erster Reihe ist sie als mathematisches Verfahren vollständig äquivalent dem HEISENBERGSchen Matrizenverfahren; diese eindeutige Korrespondenz ist bekanntlich von SCHRÖDINGER (39) und ECKART (71) nachgewiesen worden. Wir sind berechtigt, jeden Sachverhalt mit Eigenfunktionen zu beschreiben, und sind dabei sicher, immer die entsprechende Matrizentheorie aufstellen zu können¹.

¹ Wir fühlen uns in diesem Zusammenhange berechtigt, von den besonderen Feinheiten, die die Verschiedenheiten der nichtkommutativen Rechenmethoden (Matrizen, q-Zahl usw. einerseits, WIENER-, SCHRÖDINGER-, JORDAN-, DIRACScher Operatoralkulus andererseits) ausmachen, hier zu abstrahieren, da sich hierdurch am Begrifflichen nichts Wesentliches bei dieser vereinfachten Darstellung ändert.

Soweit müßte also eigentlich von einer besonderen Interpretation der SCHRÖDINGERSchen Theorie nicht die Rede sein, man könnte sich begnügen, von den verschiedenen heuristischen Gesichtspunkten zu sprechen, die zu der Aufstellung der beiden Theorien geführt haben. In zweiter Hinsicht jedoch liegt die Sache noch wesentlich anders. SCHRÖDINGER hat den Versuch gemacht, in einer ganz bestimmten Art und Weise Anschluß an die klassische Kinematik, ja noch mehr, sogar an die klassische Feldphysik zu gewinnen. Obwohl er selber [102) bereits einige Jahre vor der Aufstellung der neuen Quantenmechanik für die Möglichkeit, ja sogar Wahrscheinlichkeit einer nicht kausalen statistischen Theorie der Atomvorgänge im Prinzipie eingetreten war, schien sich ihm in Anschluß an die BROGLIESchen Ideen doch die Möglichkeit zu bieten, mit Hilfe seines neuen Kalküls ein mehr konservatives Programm durchzuführen. Sein Gedankengang, den wir schon in Ziff. 28 angedeutet hatten, war etwa der folgende:

Bekanntlich verwendet man zur Berechnung der elektrischen Strahlungserscheinungen vorteilhaft den Ausdruck

$$\rho = \psi \bar{\psi}$$

für die elektrische Dichte. Darin sei ψ durch den allgemeinsten Ausdruck (224) dargestellt. Dieser Wert für die elektrische Dichte sieht so aus, als wäre das Elektron, um dessen ψ -Funktion es sich etwa hier handeln würde, über den ganzen Raum kontinuierlich mit einer vom Ort abhängigen Dichte verschmiert. Die Eigenfunktion selbst ist durch eine trigonometrische Reihe in der Zeit dargestellt; die Abhängigkeit eines Gliedes dieser Reihe von t ist von der Gestalt

$$e^{\frac{2\pi i E_n t}{h}}.$$

Für die Zeitabhängigkeit der Größe $\psi \bar{\psi}$ erhalten wir dann im Gegensatz zu der Zeitabhängigkeit der Eigenfunktionen selber die Ausdrücke

$$\psi \bar{\psi} = \sum_k \sum_l a_k \bar{a}_l u_k \bar{u}_l e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k - E_l) t}. \quad (303)$$

Es sind nun im SCHRÖDINGERSchen Sinne Zustände, d. h. Eigenfunktionen gar nicht das physikalisch real Existente. Es sind auch diese Eigenfunktionen selber bzw. ihre zeitliche Abhängigkeit ja gar nicht physikalisch beobachtet worden. Beobachtbar sind zunächst nur die Frequenzen und Intensitäten der Strahlung, die einem Übergang korrespondieren, also die zeitliche Abhängigkeit $e^{\frac{2\pi i}{h} (E_h - E_l) t}$ besitzen.

Wichtig ist auch noch der SCHRÖDINGERSche Hinweis auf die besondere Art der räumlichen Verteilung einer solchen „Ladungswolke“ (vgl. Ziff. 43, Abb. 3, 4). Es zeigt sich, daß die Ladung im wesentlichen auf einen Bereich beschränkt ist, der von der Größenordnung der üblichen Atomdimensionen ist, so daß sich ein Widerspruch mit der Er-

fahrung aus dieser Annahme der kontinuierlichen Verteilung nicht ergeben würde. Weiters zeigte SCHRÖDINGER (103) an dem Beispiele linearer Oszillatoren, daß man durch eine entsprechende Superposition von Eigenlösungen

$$\Psi = \sum_k c_k \psi_k$$

ein Gebilde herstellen könne, dessen Schwerpunkt sich für alle Zeiten so verhält, wie ein harmonisch schwingender Massenpunkt. Man nennt derartige Gebilde, die man durch die Superposition von Eigenlösungen zusammensetzt, *Wellenpakete*.

Der Übergang von der klassischen zur Quantenkinematik ist nach SCHRÖDINGER im Prinzip recht einfach und anschaulich. *Er ist völlig analog dem Übergang von der geometrischen zur Wellenoptik*. Wir erläutern dies am einfachsten am eindimensionalen Fall. Gegeben sei die Wellengleichung des Lichtes. Aus der Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}$$

(n = Brechungsindex)

können wir durch die Substitution

$$\varphi = e^{2\pi i \left(\nu t - \frac{S}{\lambda n} \right)} \quad (304)$$

(S = Phase der Lichtquelle)

die neue Gleichung für S gewinnen

$$\frac{2\pi i}{\lambda n} \frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2 n^2} \left(\frac{dS}{dx} \right)^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \quad (305)$$

Wir wissen, daß für sehr kurze Wellen die geometrische Optik zu Recht besteht. Tatsächlich erhalten wir, wenn wir in (305) den ersten Term vernachlässigen, die Gleichung

$$\left(\frac{dS}{dx} \right)^2 = n^2,$$

die bekanntlich die geradlinige Ausbreitung des Lichtes und die Erscheinungen der Reflexion und Brechung im Sinne der geometrischen Optik beherrscht.

Ebenso können wir aus der SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung durch die gleiche Substitution

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} W} \quad (306)$$

zur Gleichung

$$\frac{2\pi i}{h} W'' - \frac{4\pi^2}{h^2} W'^2 + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - V) = 0 \quad (307)$$

übergehen, die für $h \rightarrow 0$ in die HAMILTON-JACOBISCHE Differentialgleichung der Mechanik

$$\frac{1}{2\mu} \left(\frac{dW}{dx} \right)^2 + V = E \quad (308)$$

übergeht.

Die SCHRÖDINGERSche Interpretation ließ sich auch direkt übertragen auf die Behandlung nichtstationärer Probleme. Wir haben es dann in seinem Sinne mit einer nicht mehr periodisch veränderlichen Ladungskonfiguration zu tun.

Wir fassen also noch einmal diese spezielle Form der SCHRÖDINGERSchen Interpretation zusammen. Nach ihr besteht eine kontinuierliche Verteilung der Materie über den gesamten Raum; bestimmte angegebene Funktionen der Eigenfunktion kennzeichnen die Dichte von Energie und Impuls, Ladung und Strom an jeder Stelle und zu jeder Zeit. Die Funktion ψ ist bestimmt, wenn wir ihre Differentialgleichung, d. h. die äußeren Felder und die Wechselwirkung der Partikel, sowie ihren Anfangszustand kennen. Aus diesem Anfangszustand ergibt sich dann streng determiniert der Verlauf der Funktion ψ für alle Zeiten.

Diese SCHRÖDINGERSche Auffassung hat sich im allgemeinen nicht durchsetzen können. An ihre Stelle ist vielmehr bei der großen Mehrzahl der Physiker eine Anschauung getreten, die ausgesprochen statistischen Charakter trägt. Bevor wir die Gründe, die für dieses Abgehen von der SCHRÖDINGERSchen Interpretation maßgebend sind, näher auseinandersetzen, möchten wir diese dritte Auffassung kurz skizzieren.

68. Die statistische Interpretation der Quantenmechanik; Transformationstheorie. Die dritte wesentliche Interpretation der Quantenmechanik ist eine rein statistische. In ihr werden die klassischen Begriffe von Ort, Geschwindigkeit, Impuls, Energie usw. des mechanischen Systems unverändert beibehalten. Einschränkungen werden nach ihr nur durchgeführt, was die Verknüpfung und gleichzeitige Beobachtung von mechanisch-kinematischen Größen anlangt. Weiter behält diese Interpretation von Haus aus den strengen Partikelcharakter bei, den auch die klassische Physik den Atomen zugeschrieben hat. Nach ihr ist es ohne weiteres möglich, von einem scharf bestimmten Orte eines Elektrons zu sprechen. Sie läßt sich im wesentlichen etwa folgendermaßen formulieren: Gegeben sei z. B. eine Lösung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung eines abgeschlossenen Systems von der Gestalt

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} Et} u_{n_1, n_2, \dots, n_f}.$$

Durch Kenntnis dieser Eigenfunktion ist uns der Wert der Energie und eventuell noch weiterer ($f-1$)-Integrale des Systems, wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade bedeutet, bekannt. Darunter ist folgendes zu verstehen: In der ursprünglichen BOHRschen Theorie waren durch die f Quantenzahlen ebensoviel Funktionen von p und q festgelegt, die natürlich Integrale der mechanischen Bewegungsgleichungen sein mußten. In die Sprache der Quantenmechanik übersetzt bedeutet dies, daß wir f Größen angeben können, deren Matrizen Diagonalmatrizen sein müssen (dabei sehen wir von Entartungen der Einfachheit halber ab). Als Beispiel seien

die beim Wasserstoffatom festgelegten Größen (vgl. Ziff. 43 und Ziff. 72) angeführt; diese sind: 1. die Energie $x(p, q)$; 2. das Quadrat des Drehimpuls $\sum (xp_y - yp_x)^2$, das durch die Quantenzahl l bestimmt ist; 3. die Komponente des Drehimpulses um die z -Achse ($xp_y - yp_x$), die durch die Quantenzahl m festgelegt wird.

Aus der Eigenfunktion können wir dann in bekannter Weise Ausdrücke wie z. B. $\psi \frac{\partial \psi}{\partial x_i} - \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x_i}$ usw. bilden, die wir schon bisher als Viererstrom usw. interpretiert hatten. *In der neuen Fassung bedeuten dann diese Größen die Wahrscheinlichkeit dafür, bei einem Experiment ein Partikel in dem Koordinatenbereich $dx_1 \dots dx_f$ anzutreffen, wenn wir wissen, daß das System sich im Zustand mit der Eigenfunktion $u_{n_1 \dots n_f}$ befindet.*

Dieses Verfahren läßt sich natürlich ganz formal auf die nicht abgeschlossenen Systeme übertragen. Auch dann ist das betrachtete System, dessen Lösung etwa von der Gestalt (224) sei, charakterisiert durch die Größen a_n , die wegen der Normierungsbedingung die Relation

$$\sum_n a_n \bar{a}_n = 1$$

erfüllen müssen. Wir hatten in dem Abschnitt über Variation der Konstanten gezeigt, daß diese Relation immer dann für alle Zeiten zu Recht besteht, wenn sie zu einer Zeit erfüllt ist. Dies erlaubt uns, die Größen $a_k \bar{a}_k$ als Maß für die Wahrscheinlichkeit zu betrachten, daß das betreffende System zu einer bestimmten Zeit sich im Zustande mit der Eigenfunktion u_k befindet.

Für abgeschlossene Systeme führt diese Interpretation zu genau denselben Gesetzen wie früher.

Wir wollen nun eine Reihe von Einzelheiten dieser hier gegebenen statistischen Interpretation diskutieren, um so ein besseres Verständnis für diese sehr allgemeine und weittragende Aussage zu gewinnen. Als erstes ist nach dem Gesagten folgende Frage sehr naheliegend: Welches Verhältnis besteht zwischen denjenigen mechanischen Größen, über die wir etwas wissen, und denjenigen, über die wir auf Grund unseres Wissens eine Wahrscheinlichkeitsaussage treffen? Nun ist ein jedes mechanische System von f Freiheitsgraden charakterisiert durch $2f$ Größen, nämlich f Koordinaten und f generalisierte Impulse. Eine Eigenfunktion eines abgeschlossenen, nicht entarteten Systems, legt f und nur f Funktionen von p und q fest, unter denen sich auch die Energie befindet. Die zu den f bekannten Größen kanonisch konjugierten Größen sind nicht festgelegt und sie sind es gerade, auf die sich unsere Wahrscheinlichkeitsaussagen beziehen. Dieser hier geschilderte Vorgang ist noch insofern speziell, als wir als Basis unserer Berechnung immer eine Lösung der SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung angesetzt haben. DIRAC (69) und JORDAN (88) haben nun die folgende wesentliche Erweiterung des Formalismus durchgeführt, die

man als *Transformationstheorie der Quantenmechanik* bezeichnet. Ebenso wie die SCHRÖDINGERSche Gleichung dadurch entsteht, daß man die HAMILTONSche Funktion als Operator ansetzt und deren Eigenwerte zu bestimmen sucht, kann man auch eine beliebige andere Funktion der Koordinaten und Impulse in Operatorform ansetzen und rein mathematisch die Eigenwerte dieser Funktion ebenso wie früher der HAMILTONSchen Funktion bestimmen. Es haben dann DIRAC und JORDAN das wesentliche Resultat abgeleitet, das wir folgendermaßen aussprechen: Um zu bestimmen, mit welcher Wahrscheinlichkeit wir in einem System einer mechanischen Variablen q den Wert Q zuschreiben können, wenn wir wissen, daß der Wert einer anderen mechanischen Größe $f(p, q)$ F ist, hat man ein bestimmtes Eigenwertproblem zu lösen, das mit der Funktion f als Operator gebildet wurde. Die entstehenden Eigenlösungen erlauben dann, die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, daß der Größe q ein Wert Q zukommt. Wir sehen sofort, daß der SCHRÖDINGERSche Fall ein Spezialfall dieses allgemeinen Verfahrens ist. Hier ist z. B. die gesuchte Größe Q die Koordinate q selber, die bekannte Größe der HAMILTONSche Operator; die HAMILTONSche Funktion liefert in das Eigenwertproblem eingesetzt, gerade die SCHRÖDINGERSche Wellengleichung und der Ausdruck $\psi^* \psi$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System sich gerade in einer Lage mit der Koordinaten Q befindet.

Wir können begreiflicherweise auf die recht komplizierten mathematischen Deduktionen, die diesem kurz formulierbaren Satze zugrunde liegen, hier nicht näher eingehen. Wir wollen nur noch ohne Beweis das allgemeine Resultat angeben, das sich auf die gegenseitige Abhängigkeit kanonisch konjugierter Größen bezieht und das wir später in einer großen Reihe von Spezialfällen noch näher erläutern werden.

Wenn wir über den Wert der Größe p eine Aussage machen können — sei es, daß wir ihr exakt den Wert P zuschreiben oder nur wissen, daß sie *alle möglichen* Werte mit einer mittleren Abweichung $\overline{(\Delta p)^2}$ annehmen kann, so liefert dann die Theorie das Ergebnis, daß der Fehler (die mittlere Abweichung) der kanonisch konjugierten Größe q der Relation genügt

$$\overline{(\Delta p)^2} \overline{(\Delta q)^2} \sim h^2.$$

Wenn uns also die eine der beiden kanonisch konjugierten Größen exakt bekannt ist, so ist die andere vollkommen unbestimmt. Diese Formulierung der sogenannten HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation haben wir hier nur des Zusammenhanges halber an die Transformationstheorie angeschlossen, ihre wesentliche Bedeutung werden wir an Hand einzelner Beispiele noch weiter unten besprechen.

69. Nähere Diskussion der statistischen Interpretation; ein Einsteinsches Gedankenexperiment. Die statistische Interpretation in der Quantenmechanik weicht von den bisherigen Vorstellungen der Physik

so grundlegend ab, daß es wohl angebracht erscheint, ihre begrifflichen Grundlagen genauer zu analysieren.

Die kausale Physik läßt sich etwa folgendermaßen kennzeichnen: Der Zustand eines mechanischen Systems sei charakterisiert durch die Angabe von $2 f$ Größen, etwa der Koordinaten und Impulse. Kenntnis dieser Größen zu einer bestimmten Zeit $t = t_0$ erlaubt dann zusammen mit der Kenntnis der mechanischen Gesetze (abgesehen von Rechenschwierigkeiten) die Bestimmung der $2 f$ Größen zu jeder beliebigen Zeit.

Die statistische Interpretation hingegen besagt: Es seien zur Zeit $t = t_0$ alle an dem System gleichzeitig meßbaren Größen bestimmt; dann erlaubt die Kenntnis der Naturgesetze Wahrscheinlichkeitsaussagen zu machen über die Häufigkeit, mit der bei wiederholten Versuchsreihen vom gleichen Anfangszustand nach Ablauf ein und derselben Zeit verschiedene Werte der charakterisierenden Größen angenommen werden.

Sowohl in der klassischen als auch in der Quantenmechanik muß man also zunächst angeben, welche beobachtbaren Größen den Zustand eines Systems charakterisieren. Es kann dabei von vornherein der Fall sein (und wir werden in Ziff. 70 auch sehen, daß dies tatsächlich in der Natur realisiert ist), daß bei einem mechanischen System nach der klassischen und Quantenmechanik verschiedene Größen als für den Zustand charakteristisch angesehen werden müssen. Doch wollen wir davon vorläufig absehen, da es *in diesem Zusammenhang* nicht wesentlich ist.

Die Formulierung der statistischen Interpretation bezieht sich auf das Ergebnis wiederholter Versuchsreihen; wir haben dabei die Möglichkeit offen gelassen, daß einzelne für das System charakteristische Größen bei jedem Versuch in derselben Weise sich ändern, daß also für diese Größen gewissermaßen Kausalität gilt. Es ist für die Gültigkeit einer statistischen Interpretation nur notwendig, daß mindestens eine das mechanische System charakterisierende Größe in nicht eindeutig bestimmter Weise sich mit der Zeit ändert.

Wir verweisen als Beispiel auf den Fall des Photoeffektes (vgl. Ziff. 49). Wir hatten dort sowohl über die Energie (d. h. den Absolutbetrag der Geschwindigkeit), als auch über die Geschwindigkeitsrichtung der ausgelösten Elektronen eine Aussage gemacht. Nun ging aus dem dortigen Paragraphen hervor, daß nur zwei Eigenfunktionen solcher Art miteinander kombinieren, daß die Energie des Elektrons der Gleichung (240) genügt, während die Winkelverteilung der wegfliegenden Elektronen durch den Viererstrom gekennzeichnet war; dieser erlaubte in keiner Weise eindeutig vorherzusagen, in welcher Richtung das Elektron wegfliegen wird. Es gilt also für den Ausfall eines Photoprozesses die Aussage, daß zwar die Energie eindeutig bestimmt ist, hingegen über die Geschwindigkeitsrichtung nur eine Wahrscheinlichkeitsaussage gemacht werden kann.

Wir weisen ausdrücklich auf eine Möglichkeit hin, die für eine statisti-

sche Theorie zu Recht bestehen könnte, im Falle der Quantenmechanik aber, wie wir eben gesehen haben, *nicht* gilt. Es hätte auch die Energie der wegfliegenden Elektronen alle möglichen Werte annehmen und nur ihr Mittelwert für viele Versuche der Gleichung (240) genügen können. Die Erhaltungssätze für Energie und Impuls (vgl. Ziff. 49, COMPTON-Effekt) zeigen jedoch, daß dies nicht zu Recht besteht, sondern daß für diese Größen exakt kausale Beziehungen bestehen¹.

Die Verhältnisse werden durch ein von EINSTEIN herrührendes Beispiel ungemein veranschaulicht. Es handelt sich hier um folgendes Experiment: Ein Bündel α -Strahlen von gleicher Energie und Geschwindigkeitsrichtung falle auf eine kleine Öffnung in einem Schirm auf und werde an dieser nach allen möglichen Richtungen zerstreut. Wir betrachten das Schicksal eines einzelnen Partikels nach dem Passieren der Öffnung. Hinter dem Schirm denken wir uns (vgl. Abb. 11) etwa einen Film aufgespannt, auf dem wir die Spuren der eintreffenden α -Partikel fixieren können. Dann gibt die winkelabhängige Größe $\psi\bar{\psi} = f(\vartheta)$ die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein α -Partikel in der Richtung (ϑ) davonfliegt. Nun wissen wir erfahrungsgemäß, z. B. aus Aufnahmen in der WILSON-Kamera, daß ein α -Partikel sehr ange-

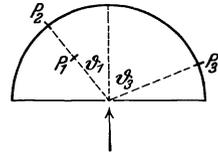


Abb. 11. EINSTEINSCHES Gedankenexperiment.

nähert geradlinig durch einen gaserfüllten Raum hindurchfliegt. Während also zunächst die Wahrscheinlichkeit dafür, ein α -Partikel unter dem Winkel $+\vartheta$ bzw. $-\vartheta$ anzutreffen, aus Symmetriegründen gleich groß war, können wir mit größter Wahrscheinlichkeit behaupten, daß ein α -Partikel, von dem wir in dem gasgefüllten Raum zwischen Schirm und Film eine Spur bei P_1 unter dem Winkel ϑ_1 (vgl. Abb. 11) beobachten, auch auf dem Film in einem nahe bei ϑ_1 gelegenen Winkel auftreffen wird. Diesen Sachverhalt können wir aber auch so darstellen: Die Beobachtung des α -Partikels unter dem Winkel ϑ_1 verändert die Wahrscheinlichkeit hierfür, das α -Partikel unter einem Winkel ϑ_2 anzutreffen.

Bis hierher ist diese Überlegung sehr alltäglich. Sie gewinnt jedoch besonderes Interesse durch den von EINSTEIN (73) hervorgehobenen Umstand, daß es sich hier gewissermaßen um eine „Fernwirkung“ handelt. Dies sieht man folgenderweise leicht ein. Vor der Beobachtung des α -Partikels bei P_1 bestand eine Wahrscheinlichkeit, etwa $w(\vartheta_3)$, dafür, das α -Partikel im Punkte P_3 auf dem Film anzutreffen. Nach der Beobachtung ist diese Wahrscheinlichkeit nicht mehr $w(\vartheta_3)$, sondern 0 [oder mindestens sehr viel kleiner als $w(\vartheta_3)$], geworden. Nun können wir uns die Punkte P_1 und P_3 beliebig weit auseinander denken, so daß nach

¹ Wir sehen bei diesen Betrachtungen von gewissen Fällen der DIRACschen Dispersionstheorie (68) ab.

der Feldphysik (dem Relativitätsprinzip) ein Signal von P_1 bis P_3 mindestens die Zeit

$$\frac{\overline{P_1 P_3}}{c} = \Delta t$$

benötigt. Im Falle der Quantenmechanik jedoch hat sich die Wahrscheinlichkeit in P_3 durch die Beobachtung in P_1 momentan geändert.

So interessant diese Bemerkung ist, so deckt sie doch, wie wir glauben, keinen inneren Widerspruch in der Quantenmechanik auf. Die Quantenmechanik ließ sich ja relativistisch invariant formulieren und es ist selbstverständlich, daß ihre Ergebnisse nicht im Widerspruch zu allgemeinen Sätzen der Relativitätstheorie stehen dürfen. Dies ist aber auch keineswegs bei dem betrachteten Beispiel der Fall; denn die Relativitätstheorie verbietet lediglich die Ausbreitung eines Signals mit Überlichtgeschwindigkeit. In unserem Falle aber handelt es sich um die *Änderung der Wahrscheinlichkeit für ein Versuchsergebnis*, und es ist vollkommen unmöglich, einen realen physikalischen Vorgang als ein Signal zu konstruieren, welches diesem Verhalten der Wellenfunktion gleichgesetzt werden kann. Es kommt in diesem Beispiele besonders schön die formale Natur der Beschreibung durch die Wellenfunktion zum Ausdruck. Man sieht deutlich, daß eine direkte Zuordnung materieller Vorgänge zu dem Verhalten der Eigenfunktionen im allgemeinen unmöglich ist und leicht zu Widersprüchen mit dem für alle physikalischen Theorien gültigen Relativitätsprinzip führen kann.

Wir möchten zum Abschluß dieser Ziffer vor einem Irrtum ausdrücklich warnen, dem man bei der Besprechung der hier behandelten Fragen häufig begegnet. Diese von uns bekämpfte Ansicht lautet etwa folgendermaßen: Die statistische Interpretation der Quantenmechanik ist in keiner Weise notwendig oder im Wesen der Sache begründet. Vielmehr legt der quantenmechanische Formalismus besonders in der Gestalt der SCHRÖDINGERSchen Theorie eine kausale Interpretation nahe. Diese kausale Interpretation besteht in folgendem: Die Eigenfunktion ψ ist bestimmt, wenn wir sie zur Zeit $t=t_0$ im ganzen Raume kennen. Tatsächlich sieht man dann leicht ein, daß die SCHRÖDINGERSche zeitabhängige Gleichung (III) nur eine Lösung hat, die zur Zeit $t=t_0$ in den gegebenen Anfangszustand übergeht. (Dies folgt schon aus allgemeinen Sätzen über die Eindeutigkeit der Lösungen von Differentialgleichungen.) Die Eigenfunktion ψ ist also „kausal“ vollkommen bestimmt.

Unseres Erachtens liegt hier ein logischer Fehler vor, der durch eine stillschweigende Ersetzung der verwandten Begriffe Gesetzlichkeit und Kausalität zustande gekommen ist. Unter „Gesetzlichkeit“ soll ganz allgemein jede Verknüpfung einer raum-zeitabhängigen Größe mit ihren Werten an einer anderen Stelle des Raumes und der Zeit verstanden werden. „Kausalität“ ist der engere Begriff. Er bezieht sich auf die

Gesetzlichkeit beobachtbarer Größen, d. h. solcher Größen, deren Wert wir, wenn auch nur durch Gedankenexperimente, exakt angeben können. Für die Größe ψ gilt lediglich eine gesetzliche Formulierung; denn es ist von keiner Seite auch nur versucht, geschweige denn erreicht worden, ein Gedankenexperiment anzugeben, das eine Messung der Größe ψ gestattet. Jede Physik, sei sie kausal oder nicht kausal, wird Gesetze beinhalten müssen; die in diese Gesetze eingehenden Größen, deren Veränderung mit der Zeit auch eindeutig bestimmt sein kann, werden aber in der statistischen Physik der Beobachtung unzugänglich sein, während die beobachtbaren Größen nicht als eindeutige Zeitfunktionen angebar sein werden.

70. Die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation: Rein mechanische Probleme. Wir hatten die HEISENBERGSche Ungenauigkeitsrelation im Zusammenhang mit der allgemeinen Transformationstheorie bereits kurz in ihrer mathematischen Gestalt wiedergegeben. In dieser lautet sie: Wenn zwei quantenmechanische Größen q und p zueinander kanonisch konjugiert sind, und wir über die Größe q bzw. über ihre Abweichung $(\Delta q)^2$ vom Mittelwert eine Aussage machen können, so gilt für die Abweichung $(\Delta p)^2$ der Größe p vom Mittelwert die Relation

$$(\Delta q)^2 (\Delta p)^2 \approx h^2.$$

Wir wollen in diesem Abschnitt uns hauptsächlich mit der physikalischen Interpretation dieses HEISENBERGSchen Satzes befassen, ohne Gewicht auf eine exakte mathematische Formulierung der verwendeten Theoreme zu legen. Diese läßt sich in strenger und allgemeiner Form nur mit Hilfe des uns unzugänglichen Apparates der Transformationstheorie geben. Doch auch so glauben wir, abgesehen von mathematischen Feinheiten, eine erschöpfende Darlegung des wesentlichen Inhaltes der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation geben zu können.

Wir wollen mit einigen allgemeinen Bemerkungen über „physikalische“ Größen in der klassischen und Quantentheorie beginnen. Unter einer physikalischen Größe wollen wir eine solche Größe verstehen, zu deren quantitativer Bestimmung ein Experiment mindestens in Gedanken angebar ist, die also, kurz gesagt, *meßbar* ist.

Es war eine zunächst stillschweigend, später explizit gemachte Voraussetzung der klassischen Theorie, daß die Messung der in sie eingehenden Größen ohne merkliche Veränderung der zu messenden Größen möglich sein sollte. Oder schärfer und exakter gesagt, *daß einer physikalischen Größe ein eindeutiges Meßresultat zugeordnet werden kann*. Weiter war es eine stillschweigende Voraussetzung der klassischen Theorie, daß *alle in sie eingehenden Größen unabhängig voneinander meßbar sein sollen*. Zur Erfüllung dieser Voraussetzungen hatte man den Begriff des *Probekörpers* eingeführt, d. h. jenes beliebig klein zu wählenden Meßinstruments, dessen Rückwirkung auf die zu messende oder eine andere

das System charakterisierende Größe beliebig klein gemacht werden kann.

Jede Vorstellung einer Atomistik der Materie macht die Fiktion eines solchen Probekörpers zumindest anzweifelbar, vielleicht sogar völlig sinnlos. Es ist nur schwer einzusehen, wie man mit Gebilden von definiter, nicht zu unterbietender Größe andere Gebilde der gleichen Größenordnung ausmessen soll, ohne daß der Meßprozeß das Resultat in nicht vorherzusehender Weise beeinflußt. Die Quantentheorie als eine spezifisch atomistische Theorie konnte diese klassischen Voraussetzungen nicht ohne weiteres übernehmen; die Art und Weise, wie sie sie modifizierte, findet ihren anschaulichen Ausdruck in der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation.

Zunächst ist auf die für den ersten Anblick große Kompliziertheit des Problems des Meßkörpers hinzuweisen. Wir können uns beliebig komplizierte und zusammengesetzte Gebilde denken, mit denen wir unsere Messungen ausführen; eine allgemeine Aussage über die Natur quantenmechanischer Messungen läßt sich also nur durch Herausgreifen einer verhältnismäßig einfachen allgemeinen Eigenschaft aller mechanischen Systeme erreichen. Nun gehen in die quantenmechanischen Gleichungen keine universellen Konstanten ein, außer dem Wirkungsquantum. Denn Ladung und Masse der Partikel sind *bei dem heutigen Stande der Theorie* durchaus willkürlich, und es wäre ohne weiteres möglich, daß in der Quantenmechanik gar keine Elektronen oder Protonen bestimmter Art Eingang finden. Wir können also erwarten, daß in eine allgemeine Aussage über quantenmechanische Messungen (mindestens bei dem jetzigen Stande der Theorie) lediglich das Wirkungsquantum eingehen wird.

Um das Resultat vorweg zu nehmen: Die Quantenmechanik läßt die klassische Voraussetzung einer beliebig genauen Messung einer quantenmechanischen Größe zu Recht bestehen, hingegen zeigt sie die Unrichtigkeit der zweiten Voraussetzung, daß nämlich alle physikalischen Größen unabhängig voneinander beliebig genau gemessen werden können. Diese gleichzeitige Meßbarkeit schränkt sie auf bestimmte mechanisch einfach charakterisierte Gruppen von physikalischen Größen ein.

Zur Illustration bringen wir einige möglichst einfache Beispiele aus der Quantenmechanik. Die Lösung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung für ein freies Partikel konstanter Energie ist gegeben durch die Eigenfunktion¹ $\psi = e^{ikx}$. Der Impuls, der diesem Partikel zuzuordnen ist, ist gegeben durch den Ausdruck

$$I_x \propto \psi \frac{d\bar{\psi}}{dx} - \bar{\psi} \frac{d\psi}{dx} \propto \hbar.$$

¹ Wir nehmen nur ebene Wellen in einer Richtung an, lassen also die Lösung e^{-ikx} für die folgende Betrachtung der Einfachheit halber weg.

Er ist also unabhängig von x überall proportional k . Wir haben es also mit einem mechanischen System *einheitlichen Impulses* zu tun oder in der üblichen Sprache: *Der Impuls unseres Systems ist scharf bestimmt*. Fragen wir umgekehrt im Sinne der statistischen Definition nach der Wahrscheinlichkeit dafür, das Partikel mit der erwähnten Eigenfunktion in einem bestimmten Gebiete mit der Koordinate x_0 anzutreffen. Diese Wahrscheinlichkeit ist gegeben durch

$$\psi \bar{\psi} \propto 1.$$

Sie ist also von x unabhängig, d. h. der Ort des Partikels mit dieser Eigenfunktion ist vollkommen unbestimmt, die Wahrscheinlichkeit, es an einem Punkte des Raumes anzutreffen, für alle Punkte gleich groß. In der Sprache der Quantenmechanik ausgedrückt: *der Ort des Partikels ist vollkommen unbestimmt*.

Wir können die Lösung $\psi = e^{ikx}$ nun in einfacher Weise so verallgemeinern, daß Impuls und Koordinate gerade ihre Rolle vertauschen, was den Grad der Bestimmtheit anlangt. Zu diesem Zwecke bilden wir den Ausdruck

$$\psi = \int_{-\infty}^{+\infty} dka(k) e^{i\pi \frac{\hbar k^2}{2m} t} e^{ikx}. \quad (309)$$

ψ ist gleichfalls eine Lösung der SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung (III), nur ist sie nicht mehr so einfach von der Zeit abhängig, sondern ähnlich allgemein wie (224).

Die Koeffizienten a_k denken wir uns nach bekannten mathematischen Sätzen über Darstellung unbestimmter Funktionen durch FOURIERSCHER Integrale so bestimmt, daß ψ für $t=0$ nur an *einem Punkte* des Raumes merklich von Null verschieden ist, an allen anderen Punkten verschwindet mit der Bedingung, daß $\int dx \psi \bar{\psi} = 1$.

Bilden wir aus (309) nach bekannten Regeln den Impuls, so sehen wir, daß dieser jetzt von der Koordinate x abhängig ist und alle möglichen Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ mit verschiedener Wahrscheinlichkeit annehmen kann.

Wir können an diesem einfachen Beispiel sofort den wesentlichen Sachverhalt entnehmen. Koordinate und Impuls sind zueinander kanonisch konjugiert. Einem scharfen Impulswerte entspricht ein einziges Glied

$$e^{ikx} \text{ bzw. } e^{-ikx}.$$

Dieses einzige Glied aber macht $\psi \bar{\psi}$ von x unabhängig und liefert deshalb Unbestimmtheit der Koordinate. Umgekehrt erfordert Festlegung der Koordinate in (309) unendlich viel Glieder von der Gestalt e^{ikx} mit variablem k . Jedem einzelnen dieser Glieder aber entspricht ein anderer Impuls, so daß wir jetzt die Unbestimmtheit in der zur Koordinate konjugierten Größe erhalten.

Ähnlich steht es z. B. mit den in der klassischen Mechanik konjugierten Größen Energie und Zeit. Wenn die HAMILTONSche Funktion des Systems zeitunabhängig ist, so lautet die Lösung der SCHRÖDINGERschen Gleichung bekanntlich

$$\psi = u(x) e^{\frac{2\pi i}{h} E t}$$

Die Größe $\psi \bar{\psi}$ ist dann von der Zeit unabhängig und mit ihr alle Mittelwerte

$$\int \psi f(p, q) \bar{\psi} dx$$

mechanischer Größen. In unserer Sprache ausgedrückt: *Bei scharfer Kenntnis der Energie ist das zeitliche Verhalten des Systems absolut stationär.*

Hingegen läßt sich jede beliebige zeitabhängige Lösung [vgl. (224)] durch eine Reihe (bzw. ein Integral) mit Gliedern der Gestalt

$$\int dE a(E) u(x, E) e^{\frac{2\pi i}{h} E t}$$

darstellen. Wir können dann das Verhalten der Wahrscheinlichkeit $\psi \bar{\psi}$ bzw. der mechanischen Mittelwerte

$$\int \psi f(p, q) \bar{\psi} dx$$

bestimmen; diese Größen werden zeitabhängig sein¹. Dagegen ist es jetzt nicht mehr erlaubt, von einer bestimmten Energie des Systems zu sprechen. Diese Energie wird jetzt alle möglichen Werte je nach dem Zeitpunkt der Messung annehmen².

Wir haben in unseren Beispielen einen Grenzfall diskutiert, dadurch gekennzeichnet, daß *immer die eine Größe scharf bestimmt, die andere völlig unbestimmt war*. Der allgemeinere Fall wird natürlich darin bestehen, daß die Eigenfunktion für beide kanonisch konjugierten Größen ein Intervall mit im allgemeinen variabler Wahrscheinlichkeit als zulässig erklärt. Für diesen Fall läßt sich durch die folgende einfache Betrachtung eine Abschätzung der Größe des Intervalls bzw. der Wahrscheinlichkeit, mit der die quantenmechanische Größe die einzelnen Werte in diesem Intervall annehmen kann, folgendermaßen ge-

¹ Z. B. wird $\psi \bar{\psi}$ bei zwei verschiedenen Termen

$$\psi = a_1 u_1 e^{\frac{2\pi i}{h} E_1 t} + a_2 u_2 e^{\frac{2\pi i}{h} E_2 t}$$

von der Gestalt sein

$$\psi \bar{\psi} = A + B e^{\frac{2\pi i}{h} (E_1 - E_2) t} + C e^{\frac{2\pi i}{h} (E_2 - E_1) t}.$$

² In der Sprache der Matrizen ausgedrückt, wird der HAMILTONSche Operator jetzt nicht nur Diagonalglieder in der Energiematrix liefern, die ja zeitunabhängig wären, sondern auch Glieder, die Übergängen entsprechen,

also von der Zeit in der Form $e^{\frac{2\pi i}{h} (E_m - E_n) t}$ abhängen.

winnen: Es seien also p und q zueinander kanonisch konjugiert, d. h. es gilt gemäß (90) und (93) für die quantenmechanischen Operatoren

$$(pq - qp)\psi = \frac{\hbar}{2\pi i}\psi.$$

Wir nehmen nun an, daß¹

$$\int \psi q \bar{\psi} d\tau = \bar{q} = 0, \quad \int \psi p \bar{\psi} d\tau = \bar{p} = 0. \quad (310)$$

Der Mittelwert von q und p verschwindet also, wir interessieren uns im Sinne der Wahrscheinlichkeitstheorie um die quadratische Abweichung vom Mittelwert

$$\overline{(q - \bar{q})^2} = \overline{q^2} - \bar{q}^2 = \int \psi q^2 \bar{\psi} d\tau = \overline{(\mathcal{A}q)^2} \quad (311a)$$

$$\overline{(p - \bar{p})^2} = \overline{p^2} - \bar{p}^2 = \int \psi p^2 \bar{\psi} d\tau = \overline{(\mathcal{A}p)^2}. \quad (311b)$$

Dann folgt wegen $\int \psi \bar{\psi} d\tau = 1$ aus (311a) und (311b) durch Multiplikation die Ungleichung³

$$\overline{(\mathcal{A}q)^2} \cdot \overline{(\mathcal{A}p)^2} \cong \frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{4\pi^2}. \quad (312)$$

Unsere früheren Beispiele ordnen sich dem allgemeinen Fall sehr schön unter. Wenn die eine der beiden kanonisch konjugierten Größen scharf bestimmt ist ($\overline{(\mathcal{A}q)^2} = 0$), so muß die andere vollkommen unbestimmt sein ($\overline{(\mathcal{A}p)^2} \rightarrow \infty$), damit das Produkt ihrer quadratischen Abweichungen immer der Relation (312) genügt. Die Relation (312) bezeichnet man als die HEISENBERGSche *Ungenauigkeitsrelation*.

Unsere Auseinandersetzungen bezogen sich zunächst nur auf kanonisch konjugierte Größen. Nun handelt es sich in praktischen Fällen auch um allgemeinere Funktionen dieser kanonisch konjugierten Größen und es erhebt sich die Frage, was man über die Messung dieser allgemeinen Funktionen aussagen kann. Da ergibt sich sofort folgende einfache Formulierung: *Gleichzeitig scharf bestimmbar sind nur jene physikalischen Größen, die miteinander (im Sinne der Operatorenrechnung) ver-*

¹ In dieser Ziffer bedeutet der Querstrich über ψ immer „konjugiert komplex“, über den mechanischen Variablen aber den wahrscheinlichkeitstheoretischen Mittelwert.

² Dies bedeutet keine Einschränkung der Allgemeinheit. Denn wenn z. B.

$$\bar{q} = \int \psi q \bar{\psi} d\tau = a \\ \bar{p} = \int \psi p \bar{\psi} d\tau = b$$

sind, so brauchen wir lediglich die neuen Größen

$$q - a = q' \\ p - b = p'$$

einzuführen, die dann wieder wegen

$$(p'q' - q'p')\psi = \frac{\hbar}{2\pi i}\psi$$

zueinander kanonisch konjugiert sind und für die dann sicher $\bar{q}' = \bar{p}' = 0$ gilt.

³ WEYL (53).

tauschbar sind. Denn wenn eine Größe p nicht gleichzeitig mit ihrer kanonisch konjugierten Größe q scharf bestimmt werden kann, so kann auch eine Funktion, die p enthält, nicht gleichzeitig mit q scharf bestimmt werden. Das mathematische Kriterium aber dafür, daß eine Funktion die eine zu einer Größe p konjugierte Größe q enthält, ist ihre Nichtvertauschbarkeit $(fq)\psi \neq (qf)\psi$. Von dieser Eigenschaft, daß nur miteinander vertauschbare quantenmechanische Operatoren gleichzeitig scharf gemessen werden können, werden wir weiter unten zur Aufklärung einiger scheinbarer Paradoxien noch Gebrauch machen.

71. Die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation. Wechselwirkung von Strahlung und Materie. Bei dieser Komplikation des Sachverhaltes erscheint es verlockend, nach einem Ausweg zu suchen, der vielleicht zunächst in folgendem erblickt werden könnte. Bei dem heutigen Stande der Theorie ist die Elektrodynamik mit der Quantenmechanik noch nicht einheitlich verschmolzen. Vielleicht erlaubt die noch unbekannte Elektrodynamik die gleichzeitige Messung kanonisch konjugierter Größen, die auf rein mechanischem Wege sich als undurchführbar erwiesen hat. Diese Hoffnung scheidet jedoch; soweit wir ohne Kenntnis der allgemeinen Elektrodynamik bisher die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischem Feld und Materie kennen, geht auch in sie ein diskontinuierliches Element in solcher Weise ein, daß Koordinate und Impuls nicht simultan bestimmt werden können.

Der physikalisch wesentliche Punkt für diese Behauptung ist unsere Kenntnis des Mechanismus des COMPTON-Effektes. Der COMPTON-Effekt ist wohl der allgemeinste Fall für die Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen. Bei zusammengesetzten Atomen kann die Erscheinung noch dadurch kompliziert werden, daß das Atom außer kinetischer Energie noch innere Energie durch Übergang in einen höheren Quantenzustand erhält, doch ändert dies nichts an dem allgemeinen Schema der Gleichungen (241), (242 a), (242 b), die die Erhaltung von Energie und Impuls garantieren.

Stellen wir uns etwa die Aufgabe, *den Ort eines Elektrons möglichst genau zu messen.* Die Ortsbestimmung eines kleinen materiellen Partikels führen wir praktisch etwa in einem Mikroskop durch, das wir mit Licht passender Wellenlänge beleuchten. Nun hat schon lange vor der Quantenmechanik die Beugungstheorie der optischen Instrumente gelehrt, daß wir mit Licht bestimmter Wellenlänge λ die Lage eines Objektes nur bis auf die Größe

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\varphi}{2}} \quad (313)$$

genau bestimmen können, worin φ den Öffnungswinkel des Mikroskopobjektivs bedeutet oder, anders ausgedrückt, $\frac{\varphi}{2}$ den maximalen Streu-

ungswinkel, unter dem das durch einen COMPTON-Prozeß modifizierte Licht noch ins Mikroskop gelangt. Es ist also zur genauen Ortsbestimmung angezeigt, eine möglichst kurze Wellenlänge zu verwenden, und wir wollen in praktischen Grenzen hier keine prinzipielle Einschränkung erblicken und z. B. für unser Gedankenexperiment auch die Verwendung der kürzesten bekannten Gammastrahlung als erlaubt ansehen. Dies führt dann dazu, daß wir den Ort des zu messenden Gebildes mit der Genauigkeit

$$\Delta q \propto \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\varphi}{2}} \quad (314)$$

als gegeben ansehen können. Nicht dasselbe gilt jedoch von der Messung des Impulses. Beim COMPTON-Prozeß wird bekanntlich auf das Elektron ein Impuls von der Größenordnung

$$\frac{h\nu}{c} \sin \vartheta$$

[vgl. (242 a), (242 b)] übertragen. Dadurch erhält der ursprüngliche Elektronenimpuls eine Unbestimmtheit von der Größe

$$\Delta p \propto \frac{2h\nu}{c} \sin \frac{\varphi}{2}. \quad (315)$$

Das Produkt der Unbestimmtheit von Koordinate und Impuls ergibt sich dann zu

$$\Delta p \Delta q \propto h. \quad (316)$$

Wir sehen also, daß der Streuungsmechanismus des COMPTON-Effektes die Aufrechterhaltung der mechanisch bewiesenen Ungenauigkeitsrelation garantiert.

Besonders illustrativ ist bei der Verwendung von Strahlung die *genaue Bestimmung des Impulses* bei *ungenauer Ortsbestimmung*, die wir, gleichfalls Auseinandersetzungen BOHRs (57) folgend, hier wiedergeben. Um den Impuls, d. h. im wesentlichen die Geschwindigkeit eines Elektrons, zu messen, wollen wir etwa die *Frequenzänderung* bestimmen, die beim COMPTON-Effekt an der Streustrahlung beobachtbar ist. Wird das Elektron am Anfang als ruhend vorausgesetzt (Impuls Null), so gelten die Formeln (241, 242a, 242b). Diese Ausdrücke ändern sich natürlich, wenn das Elektron anfänglich eine Geschwindigkeit besitzt. Um zu den Gesetzen für den COMPTON-Effekt am ursprünglich bewegten Elektron zu gelangen, gehen wir am zweckmäßigsten so vor. Wir führen ein neues Bezugssystem ein, in dem das Elektron am Anfang ruhen soll. In diesem Bezugssystem aber ist die Frequenz der einfallenden Welle nicht mehr dieselbe wie im ursprünglichen, sondern etwa

$$\nu_1 = \nu_0 \frac{1 - \frac{v}{c} \cos \varphi}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (317)$$

nach den Transformationsformeln der speziellen Relativitätstheorie (DOPPLER-Effekt). φ bedeutet in (317) den Winkel zwischen der Richtung der Primärgeschwindigkeit des Elektrons und der Wellennormalen des Lichtstrahles. In diesem neuen Bezugssystem gelten dann, wenn man nur ν durch ν_1 ersetzt, die Formeln (241, 242a, 242b). Hierauf transformieren wir wieder Winkel und Frequenz des zweiten Bezugssystems nach der Streuung in das erste Bezugssystem zurück und erhalten so die neuen Gesetze des COMPTON-Effektes am bewegten Elektron, in die natürlich die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons eingeht. Wegen der Abhängigkeit von ν ist die Änderung der Frequenz jetzt eine andere als beim COMPTON-Effekt am ruhenden Elektron. Damit ist gezeigt, daß prinzipiell eine Frequenzmessung beim COMPTON-Effekt zur Bestimmung der Geschwindigkeit (des Anfangsimpulses) des Elektrons dienen kann.

Um nun die Frequenzänderung möglichst genau zu bestimmen, muß man folgenden Punkt genau beachten. Ein endlicher Wellenzug, der etwa zur Zeit $t = t_0$ beginnen und zur Zeit $t = t_0 + \tau$ enden möge, hat keine scharf definierte Frequenz, sondern läßt sich mathematisch nur durch ein FOURIER-Integral darstellen, in dem alle möglichen Frequenzen auftreten werden. Sei der Lichtstrahl etwa durch sein elektromagnetisches Potential u charakterisiert, dann gilt

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty} c(\nu) e^{i\nu t} d\nu, \quad (318)$$

wobei die $c(\nu)$ durch die Bedingung zu bestimmen sind, daß u zwischen t_0 und $t_0 + \tau$ gleich $e^{i\nu_0 t}$, sonst aber 0 ist. Allerdings kann man durch Ausrechnen des FOURIER-Integrals leicht zeigen, daß im wesentlichen die Frequenzen in dem Bereich

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{1}{\tau}$$

eine von Null verschiedene Amplitude $c(\nu)$ besitzen werden, während außerhalb dieses Bereiches die Amplituden sehr stark abfallen. Der ideale Grenzfall

$$\mu = e^{i\nu_0 t}$$

entspricht dem einer Welle von unendlicher Länge. Es ist also die Frequenz und damit die beim COMPTON-Effekt eintretende Impulsänderung nur bestimmt bis auf Glieder von der Größenordnung

$$m\nu \propto mc \frac{(\nu - \nu_0)}{\nu_0} \propto \frac{mc}{\nu_0 \tau}. \quad (319)$$

Im Prinzip kann man durch genügende Länge des Wellenzuges (entsprechend spektrale Schärfe) die Impulsänderung beliebig genau bestimmen. Dies ist ganz analog zu der Bemerkung über die Ortsmessung, nach der man durch genügende Verkleinerung von λ den Ort beliebig genau messen kann.

Hingegen ist die Genauigkeit für die Messung des Ortes jetzt nicht mehr beliebig erhöhbar. Der COMPTON-Effekt kann während der ganzen Zeit des Vorüberstreichens der Welle, also zwischen t_0 und $t_0 + \tau$ eintreten, ohne daß wir den Zeitpunkt des Eintretens exakt bestimmen können; denn wir müssen die Welle ungestört ablaufen lassen, um die genügende Genauigkeit in der Impulsmessung zu erhalten. Das Elektron kann also die Impulsänderung $\frac{h\nu_0}{c}$ an irgendeinem Zeitpunkt zwischen t_0 und $t_0 + \tau$ erfahren haben, so daß seine Lage nur bis auf Glieder von der Größenordnung

$$\frac{h\nu_0}{mc} \tau \approx \Delta q$$

genau bestimmbar ist. Man sieht sofort, daß wieder für

$$\Delta p \Delta q \approx h \frac{mc}{\nu_0 \tau} \cdot \frac{h\nu_0 \tau}{mc} \approx h$$

die Relation (316) gilt.

Diese Formulierung der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation erlaubt uns nun einen deutlichen Einblick, warum die raum-zeitlichen Atomvorstellungen abzulehnen waren, um einen Fortschritt in der Quantenmechanik zu erzielen. Diese raum-zeitlichen Atommodelle der alten BOHRSchen Theorie hatten mit dem Begriff der mechanischen Bahn eines Partikels gearbeitet. Dieser Begriff ist aber nach dem jetzt Gesagten sinnlos. Wir können wohl prinzipiell durch ein Experiment den Ort eines Elektrons im Wasserstoffatom bestimmen, wobei dieses Atom vor der Messung z. B. als im Grundzustand befindlich angesehen werden möge. Um jedoch von der Bahn im Grundzustand zu sprechen, müssen wir die zeitliche Aufeinanderfolge von Orten beobachten. Dies ist aber keineswegs möglich, ohne den Zustand des Atoms grundlegend zu beeinflussen. Soll die Bahn auch nur halbwegs genau angegeben werden, so muß die Wellenlänge des für die Messung verwendeten Lichtes kleiner als die Bahndimension sein. Dann ist aber die Energie des zugehörigen Lichtquanten so groß, daß das Atom schon bei der ersten Messung aller Wahrscheinlichkeit nach ionisiert oder zumindest in seinem Energiezustand beträchtlich verändert werden würde. Mathematisch formuliert ist dies selbstverständlich, denn die Bezeichnung „Atom im Grundzustand“ setzt eine scharfe Energiebestimmung voraus. Dann kann nicht gleichzeitig die Koordinate scharf bestimmt werden, da die Energie auch die Impulse enthält, und folglich mit der Koordinate nicht vertauschbar ist.

Verständlich ist auch nach der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation der Übergang zur makroskopischen klassischen Physik. Da die Größe h für alle praktischen Dimensionen ungemein klein ist, bedeutet ein Fehler in Impuls und Koordinate von dieser Größenordnung nichts, was für makroskopische Messungen auch nur einigermaßen in Betracht kommt. Es sind also streng genommen alle Aussagen der klassischen Physik nur genau bis auf Glieder von der Größenordnung h , doch ist

der Fehler für alle praktischen Zwecke weit unter der Beobachtungsgrenze.

72. Die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation: Aufklärung scheinbarer Paradoxien in mechanischen Problemen. Die genaue Beachtung der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation hilft auch aus manchen scheinbar paradoxen Schwierigkeiten heraus, die aber ihren Ursprung mehr in Sprachnachlässigkeiten finden, hervorgerufen durch die unserem Denken ganz ungewohnte Einschränkung der gleichzeitigen Meßbarkeit verschiedener Größen. Wir wollen dies an zwei quantenmechanischen Beispielen im folgenden illustrieren.

Betrachten wir etwa den folgenden möglichen einfachen Fall. Ein Partikel befinde sich in einem Felde konstanten Potentials, das lediglich etwa an der Stelle $x=0$ einen Sprung aufweist

$$x < 0, V=0; \quad x > 0, V=W.$$

Die Lösung der Wellengleichung gewinnen wir durch Aneinanderstückeln der Lösungen für die beiden Gebiete an der Sprungstelle, wie es in Ziffer 38 und 46 auseinandergesetzt und angewendet wurde.

Es gilt also

$$x < 0: \psi = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (320a)$$

$$x > 0: \psi = C e^{ik'x} + D e^{-ik'x} \quad (320b)$$

$$k^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} E$$

$$k'^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - W).$$

Von diesen Lösungen müssen wir nun verlangen, daß ψ und $\frac{d\psi}{dx}$ für $x=0$ stetig sind; dies ist durch geeignete Verfügung über die Konstanten immer erzielbar. Zunächst sei angenommen, daß

$$W < E.$$

Dann haben wir es durchweg mit Exponentialfunktionen rein imaginären Arguments zu tun, so daß alle Lösungen überall endlich bleiben. Fügen wir noch die Bedingung hinzu, daß für $x > 0$ nur auslaufende Wellen vorhanden sein sollen, also nur Partikel, die von 0 nach ∞ gehen, so haben wir $C=0$ zu setzen. Die einzelnen Glieder können wir dann folgendermaßen interpretieren:

$B e^{-ikx}$ stellt die einfallende, $A e^{ikx}$ die reflektierte und $D e^{-ik'x}$ die durchgehende (gebrochene) Welle dar. Die etwas nachlässige Formulierung lautet dann: Es fällt von links eine Welle mit der Energie E auf eine Potentialschwelle W und wird an ihr reflektiert und gebrochen. Diese Formulierung führt zu einem scheinbaren Paradoxon, wenn wir annehmen, daß der Potentialsprung W größer als E ist. Dann werden nämlich für $x > 0$ die Exponenten der e -Potenz reell, wir müssen den Koeffizienten C diesmal auf alle Fälle Null setzen, da die Eigenfunktion sonst für $x \rightarrow \infty$ würde und erhalten für positive x keine harmo-

nische Welle mehr, sondern eine monoton abklingende Exponentialfunktion. Wieder mißt der Ausdruck

$$\psi \bar{\psi} = D^2 e^{-2x \sqrt{8\pi^2 u (W-E) / \hbar}}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Partikel durch die Potentialschwelle hindurchgeht. Formulieren wir wieder den Sachverhalt in der früheren nachlässigen Sprache, so würde er lauten: Eine Welle der Energie E falle von links auf eine Potentialschwelle, deren Sprung größer ist als die kinetische Energie des Partikels. Während nun in der klassischen Theorie kein einziges Partikel durch diese Schwelle hindurchtreten könnte, ist dies in der Quantentheorie nicht mehr der Fall. Hier besteht auch bei beliebig großer Potentialschwelle eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit dafür, daß Partikel kleinerer kinetischer Energie sie durchsetzen.

Diese Formulierung muß nach den vielen Beispielen der letzten Abschnitte unbedingt paradox wirken, bedeutet sie doch gewissermaßen eine Verletzung des Energiesatzes: Beliebige wenig kinetische Energie vermag, wenn auch in seltenen Fällen, einen beliebig großen Potentialunterschied zu überwinden. Das Paradoxon ist jedoch lediglich durch eine unrichtige Beschreibung des Sachverhaltes entstanden. Die verwendeten Eigenfunktionen $e^{\pm ikx}$, denen eine bestimmte Energie mit Recht zugeordnet werden kann, zeigen gar nicht die Eigenschaft, daß eine Welle „von links“ auf eine Potentialschwelle auffällt. Dies wäre auch nach dem Gesagten vollkommen unmöglich, denn die Aussage „von links“ bedeutet eine örtliche Lokalisierung der Partikel, wenn auch nur in sehr geringem Umfang. Andererseits legt die Eigenfunktion $e^{\pm ikx}$ den Impuls scharf fest. Diese gleichzeitige Aussage ist auf Grund der Ungenauigkeitsrelation unmöglich. In Wirklichkeit bedeutet die Eigenfunktion e^{-ikx} lediglich, daß eine Welle sich „von links nach rechts“ ausbreitet.

Wir wollen den Sachverhalt noch anders beleuchten. Der Ansatz für die Lösung in den beiden Teilgebieten

$$\begin{aligned} x < 0, \psi &= e^{-ikx} \\ x > 0, \psi &= 0 \end{aligned}$$

widerspricht den Randbedingungen, nach denen $\psi, \frac{d\psi}{dx}$ für

$$x = 0$$

stetig sein müssen. Er würde den Fall einer von links auf die Schwelle auftreffenden ebenen Welle repräsentieren. Wollen wir umgekehrt wirklich den Fall einer von links auf den Potentialsprung treffenden ebenen Welle darstellen, so müssen wir die Eigenfunktion für $x < 0$ in der Gestalt (224) ansetzen. Dann treten aber in ihr alle möglichen Energien und Impulse auf und es ist gar nicht verwunderlich, daß auch einmal

ein Partikel die Schwelle übersetzen kann. Es würden dann, anschaulich gesprochen, eben solche Partikel durch die Potentialschwelle hindurchgehen, deren Energie größer als die Potentialdifferenz ist.

Halten wir umgekehrt die Bedingung konstanten Impulses aufrecht, so läßt sich dann keine örtliche Bedingung mehr vorschreiben, wir können dann nur mehr davon sprechen, daß der ganze Raum bereits von den ψ -Wellen erfüllt ist und, physikalisch gesprochen, daß auch am Anfang schon die Wahrscheinlichkeit dafür ein Partikel auf der Seite $x > 0$ anzutreffen, von Null verschieden war.

Zur weiteren Illustration diene die Besprechung über die Eigenschaften des Drehimpulses und seiner Komponenten. In Ziffer 38 war gezeigt worden, daß die z -Komponente des Drehimpulses in Einheiten $\frac{\hbar}{2\pi}$ gemessen durch den Wert m gegeben war, wobei m alle Werte von $\pm 0, 1, 2 \dots l$ durchlaufen kann. Dabei ist l durch die Gleichung bestimmt

$$M^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} l(l+1),$$

worin M^2 das Quadrat des Drehimpulses bedeutet. Anschaulich würde man etwa folgendermaßen argumentieren. Wir denken uns das Atom z. B. durch ein äußeres Feld so gerichtet, daß sein Drehimpuls in die Richtung des Feldes, die wir als z -Achse wählen, fällt. Dann ist

$$M_z^2 = M^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} m^2 \leq \frac{\hbar^2}{4\pi^2} l^2.$$

Dieser Wert ist kleiner als M^2 .

Zur Lösung dieses Widerspruches haben wir folgendes zu überlegen. Der Drehimpuls etwa in der z -Richtung

$$M_z = x p_y - y p_x$$

entspricht dem quantenmechanischen Operator

$$M_z \psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi. \quad (321a)$$

Ebenso gilt

$$M_x \psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi, \quad (321b)$$

$$M_y \psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi. \quad (321c)$$

Diese quantenmechanischen Operatoren M_x, M_y, M_z sind *miteinander nicht vertauschbar*. Bestimmen wir z. B. die Differenz

$$M_x M_y \psi - M_y M_x \psi,$$

so erhalten wir:

$$(M_x M_y - M_y M_x) \psi = \frac{\hbar}{2\pi i} M_z \psi. \quad (322)$$

(322) ist durch einfaches Ausdifferenzieren sofort zu bestätigen; natürlich gelten auch die entsprechenden Relationen bei zyklischer Vertauschung von x, y, z .

Es ist also die Behauptung sinnlos, daß wir das Atom durch ein äußeres Feld so zu richten vermögen, daß sein Drehimpuls in die Feldrichtung fällt. Wir können nicht gleichzeitig eine Messung von M_x und M_y machen, da diese beiden Größen nicht miteinander vertauschbar sind. Dies wäre aber erforderlich, um eine solche Orientierung eines Atoms durchzuführen. Denn diese Orientierung würde ja

$$\begin{aligned} M_x &= M_y = 0 \\ M_z &= \frac{lh}{2\pi} \end{aligned}$$

bedeuten.

Wohl aber können wir gleichzeitig M_x und M^2 messen, denn es ist M^2 gleich dem quantenmechanischen Operator

$$(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) \psi = M^2 \psi.$$

Wir überlassen die einfache Rechnung dem Leser, der sich durch Ausführung der Differentiationen sofort davon überzeugen kann, daß tatsächlich die quantenmechanischen Operatoren M_x und M^2 miteinander vertauschbar sind. Es ist also keineswegs ein Paradoxon darin zu erblicken, daß der Maximalwert von M_z^2 nicht mit M^2 übereinstimmt, sondern vielmehr eine sehr schöne und anschauliche Bestätigung der Gedankengänge, die der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation zugrunde liegen.

73. Abschließende Bemerkungen zur Wellenmechanik. Wir können jetzt auch die Gründe angeben, die gegen die SCHRÖDINGERSche Auffassung sprechen und deshalb ihre völlige Durchsetzung verhindert haben. Der erste bezieht sich darauf, daß in der SCHRÖDINGERSchen Theorie der Partikelcharakter der Atome nicht genügend zum Ausdruck kommt. Wenn bei SCHRÖDINGER die Atome über den ganzen Raum verteilt sind und man von einer bestimmten Lage nicht recht sprechen kann, so ist dem entgegenzuhalten, daß wir doch z. B. in der WILSON-Kamera oder bei sonstigen Experimenten die Lage eines Elektrons recht genau angeben können. Demgegenüber hat SCHRÖDINGER darauf verwiesen, daß seine Wellenpakete ja auch nur eine kleine Ausdehnung besitzen und deswegen nicht in Widerspruch mit der Beobachtung stehen. Doch ist gerade das so instruktive Beispiel des Oszillators, auf das wir früher verwiesen hatten, nicht geeignet, diesen Sachverhalt allgemein richtig zu charakterisieren. Denn z. B. gerade beim Falle eines Elektronenstrahls merklich gleicher Geschwindigkeit ist ein Wellenpaket im üblichen Sinne gar nicht vorhanden, sondern die Ladungsdichte $\psi\bar{\psi}$ über den ganzen Raum gleichmäßig verteilt. Bilden wir aber eine Eigenfunktion ψ , so daß etwa zur Zeit $t=0$ die Ladungsdichte nur in einem relativ kleinen Bereich von 0 verschieden ist, so wird dieses Paket nicht dauernd beisammen bleiben, sondern sich mit der Zeit zerstreuen und schließlich beliebig große Dimensionen annehmen. Dieser Umstand ist es ja gerade,

der der Statistik einen so guten Sinn gibt, indem dort die Ladungsdichte nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elementarpartikeln bedeuten würde. Bei SCHRÖDINGER aber, der mit der Vorstellung der Ladungsdichte Ernst macht, bildet sich das Dilemma heraus, daß eine einzelne Beobachtung eines Elektrons, wodurch wir etwa in der WILSON-Kamera angenähert seine Lage bestimmen, gewissermaßen eine plötzliche Kontraktion des Wellenpaketes auf einen einzigen Punkt (ein sehr kleines Gebiet) zur Folge hatte. Diese Wirkung wäre dann eigentlich ein physikalischer Prozeß mit Überlichtgeschwindigkeit, also wirklich ein Signal, und wäre von dem früher geschilderten EINSTEINSchen Einwand wohl viel mehr getroffen, als die Wahrscheinlichkeitspakete. Man müßte demnach, um die SCHRÖDINGERSche Auffassung zu halten, ungefähr so argumentieren: Es ist gar nicht richtig, daß ein einzelnes Wellenpaket sich im Laufe der Zeit zerstreut, jedes Wellenpaket für sich hält zusammen und geht aus uns unbekanntem gesetzlichen Rücksichten diejenige Bahn, die wir in der WILSON-Kamera beobachten. Unsere Unkenntnis der Atomphysik erlaubt uns heute noch nicht, von jedem Wellenpaket den Weg exakt anzugeben, sondern wir müssen uns mit den statistischen Aufgaben begnügen. Diese Interpretation kann nicht widerlegt werden, man kann nur sagen, daß sie über den Rahmen unserer Erfahrung hinausgeht und daß wir beim heutigen Stande unseres Wissens keinen Anhaltspunkt dafür haben, daß derartige Parameter atomarer Vorgänge, die den Ablauf des Einzelprozesses gesetzlich regeln sollen, uns je bekannt würden. Eigentlich würde diese letzte Darstellung keine Interpretation der quantenmechanischen Gleichungen, sondern vielmehr ein Desideratum einer neuen Theorie darstellen.

Ein zweiter Einwand gegen die SCHRÖDINGERSche Realität der Ladungswolke mit seiner Ablehnung des Begriffes der stationären Zustände ist die Tatsache der spontanen Emission. Wir wollen diesen Fall an einem sehr einfachen Beispiel erläutern. Ein Atom befinde sich etwa im Grundzustand und werde mit Licht einer Frequenz bestrahlt, welche durch Absorptionsprozesse (in der Sprache der alten Quantentheorie gesprochen) Übergänge in den Zustand 3 mit der Eigenfunktion ψ_3 auslöse. Wir können uns die einfallende Strahlung beliebig schwach denken (etwa gekennzeichnet durch ihre Amplitude a) und wissen dann, daß nach Störungsrechnung auch ψ_3 dieser Amplitude a proportional sein wird. Außerdem wird (vgl. Dispersionstheorie, Ziff. 48) auch noch die Anregung ohne Absorption durch Mitschwingen der anderen Zustände hervorgerufen, die auch gleichfalls durchweg proportional a sein wird. Nach der alten Quantentheorie und auch nach der jetzigen statistischen Interpretation wird der Vorgang so zu verstehen sein, daß die im Zustand 3 befindlichen Atome spontan unter Aussendung der entsprechenden Frequenzen in die Zustände 2 und 1 übergehen, wobei die Ausstrahlungsintensitäten den Übergangswahrscheinlichkeiten proportional sein wer-

den. Diese Übergangswahrscheinlichkeiten sind vollkommen unabhängig davon, ob Zustand 2 von Haus aus angeregt ist oder nicht. Nach der SCHRÖDINGERSchen Interpretation hingegen wären die Übergangswahrscheinlichkeiten proportional

$$w_{3 \rightarrow 1} \propto a, \quad w_{3 \rightarrow 2} \propto a^2,$$

weil

$$\psi_1 \propto a^0, \quad \psi_2, \quad \psi_3 \propto a.$$

Man sieht also, daß die Übergänge von 3 nach 1 und nach 2 verschiedene Häufigkeiten haben, je nach der Intensität der einfallenden Strahlen. Durch Verringerung der Strahlungsintensität kann man die Häufigkeit des Überganges $3 \rightarrow 2$ beliebig klein machen, entgegen der bisherigen Auffassung und der Beobachtung¹.

Wir müssen also zusammenfassend als die Ansicht der großen Mehrzahl der auf diesem Gebiete arbeitenden theoretischen Physiker die Meinung wiedergeben, daß der heutige Stand der Quantenmechanik eine Kontinuumsinterpretation, wie sie von SCHRÖDINGER versucht worden ist, nicht zuläßt. Es bleibt natürlich unbenommen zu vermuten oder zu hoffen, daß die weitere Entwicklung die Formulierung der kausalen Theorie erlauben wird. Inwieweit man derartige Hoffnungen auf die heute noch nicht ausgearbeitete Elektrodynamik setzen soll, kann an dieser Stelle nicht untersucht werden. Wir wollen aber mit der Bemerkung nicht zurückhalten, daß unseres Erachtens die heutige statistische Interpretation der Quantenmechanik keine erkenntnistheoretischen Mängel aufweist, die sich nicht auch in anderen Zweigen der Physik wiederfinden.

Literaturverzeichnis.

A. Monographien und Referate.

1. BIGGS, H. F.: Wave Mechanics, an Introductory Sketch. London: Humphrey Milford 1927.
2. BIRTWISTLE, G.: The New Quantum Mechanics. Cambridge University Press 1928.
3. BOHR, N.: Das Quantenpostulat und die neuere Entwicklung der Atomistik. Naturwissenschaften 16, 245. 1928.
4. BORN, M.: Vorlesungen über Atommechanik I. Berlin: Julius Springer 1925.

¹ Es ist nicht zu vergessen, daß die SCHRÖDINGERSchen Wellen nicht im dreidimensionalen, wirklichen Raum, sondern vielmehr im f -dimensionalen Konfigurationsraum laufen. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen wird dieses Problem der Wellenpakete im allgemeinen recht kompliziert und keineswegs auch nur annähernd so einfach formulierbar wie es dank dem zufälligen Zusammenfallen von wirklichem und Konfigurationsraum beim Eielektronenproblem der Fall ist. Der ganze Problemkomplex ist aber vom statistischen Standpunkt aus in sehr maßgebender Weise in Arbeiten von JORDAN, KLEIN und WIGNER behandelt worden, auf die wir mit Rücksicht auf ihre große Kompliziertheit hier nicht eingehen können.

5. — Probleme der Atomdynamik. Berlin: Julius Springer 1926.
6. BRILLOUIN, L.: La nouvelle mecanique atomique. Journ. de Physique (6) 7, 135. 1926.
7. DE BROGLIE, L.: Les principes der la nouvelle mecanique ondulatoire. Ebenda 7, 321. 1926.
8. — Untersuchungen zur Quantentheorie, übersetzt von W. BECKER. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1927.
9. — Ondes et Mouvements. Paris: Gauthiers-Villars, 1926.
10. DARROW, K.: Introduction to Wave-Mechanics, The Bell System. Technical Journal 6, 653. 1927.
11. FLAMM, L.: Die neue Mechanik. Naturwissenschaften 15, 569. 1927.
12. HAAS, A.: Materiewellen und Quantenmechanik. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1928.
13. HEISENBERG, W.: Quantenmechanik. Naturwissenschaften 14, 989. 1926.
14. JORDAN, P.: Die Entwicklung der neuen Quantenmechanik. Ebenda 15, 614, 636. 1927.
15. LANDÉ, A.: Neue Wege der Quantenmechanik. Ebenda 14, 543. 1926.
16. SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig: Barth 1927.

B. Originalabhandlungen.

17. BORN, M.: Zeitschr. f. Physik 38, 803. 1926; 40, 167. 1926.
18. — und JORDAN, P.: Zeitschr. f. Physik 34, 858. 1925.
- 18a. —, HEISENBERG, W. und JORDAN, P.: Ebenda 35, 557. 1925.
19. — und WIENER, N.: Ebenda 43, 172. 1927.
20. DE BROGLIE, L.: Thèses. Paris 1924; Annales de Physique 10, 22. 1925.
21. DAVISSON, C. und GERMER, L. H.: Nature 119, 558. 1927; Physical Review (2) 30, 705. 1927.
22. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. 109, 642. 1925; 110, 561. 1926; 112, 661. 1926; 113, 621. 1926; 114, 243, 710. 1927; 117, 610. 1928; 118, 351. 1928.
23. EINSTEIN, A.: Berlin. Ber. 1924. 261; 1925. 3, 18.
24. — Ebenda. 1923. 359.
25. ELSASSER, W.: Naturwissenschaften 13, 711. 1925.
26. HEISENBERG, W.: Zeitschr. f. Physik 33, 879. 1925.
27. — Ebenda 38, 411. 1926.
28. — Ebenda 39, 499. 1926.
29. — Ebenda 43, 172. 1927.
30. — und JORDAN, P.: Ebenda 35, 812. 1926.
31. KRAMERS, H. A.: Dissertation. Kgl. Danske Videnk, Selsk. Skrifter, Naturvidensk. Afd. 8, Raekke III, 3, 287. 1919.
32. — Nature 113, 673; 114, 310. 1924.
33. — und HEISENBERG, W.: Zeitschr. f. Physik 31, 681. 1925.
34. LADENBURG, R.: Ebenda 4, 451. 1921.
35. PAULI, W.: Ebenda 43, 601. 1927.
36. RAMSAUER, C.: Ann. d. Physik 64, 513. 1921; 66, 546. 1921; 72, 345. 1923.
37. SCHRÖDINGER, E.: Ebenda 79, 361. 1926.
38. — Ebenda 79, 489. 1926.
39. — Ebenda 79, 734. 1926.
40. — Ebenda 80, 437. 1926.
41. — Ebenda 81, 109. 1926.
42. — Ebenda 82, 257. 1927.
43. SOMMERFELD, A.: Zeitschr. f. Physik 47, 1. 1928.
44. SMEKAL, A.: Naturwissenschaften 11, 873. 1923.

C. Lehrbücher, Monographien, Berichte usw.

45. BORN-JORDAN: Elementare Quantenmechanik. Berlin: Julius Springer 1929.
46. DE BROGLIE (übersetzt von R. PEIERLS): Wellenmechanik. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1929.
47. DARROW (übersetzt von RABINOWITSCH): Einführung in die Wellenmechanik. Leipzig: Hirzel 1929.
48. FRENKEL: Einführung in die Wellenmechanik. Berlin: Julius Springer 1929.
49. GUTH: Quantenphysik. Im Handbuch der Physik von GEIGER-SCHEEL 4. Berlin: Julius Springer 1929.
50. LANDÉ: Optik, Mechanik und Wellenmechanik. Ebenda 20. Berlin: Julius Springer 1928.
51. PLANCK-Heft der Naturwissenschaften. Heft 26. Berlin: Julius Springer 1929.
52. SOMMERFELD: Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband. Braunschweig: Vieweg 1929.
53. WEYL: Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig: Hirzel 1928.
54. WENTZEL: Unperiodische Vorgänge in der Wellenmechanik. Zusammenfassender Bericht in der Phys. Z. 29, 321. 1928.

D. Originalabhandlungen.

55. AUGER: Ann. de Phys. 6, 183. 1926.
56. BETHE: Ann. d. Phys. 87, 55. 1928.
57. BOHR: Naturwissenschaften 16, 245. 1928.
58. BONHOEFFER und HARTECK: Berlin. Ber. 103. 1929.
59. BOSE, S. N.: Zeitschr. f. Physik 27, 384. 1924.
60. BOTHE-GEIGER: Ebenda 32, 639. 1925.
61. COMPTON-SIMON: Phys. Rev. 26, 289. 1925.
62. CONDON-GURNEY: Ebenda 33, 127. 1929.
63. DARWIN: Lond. Proc. 116, 227. 1927.
64. — Ebenda 118, 654. 1928.
65. DENNISON: Ebenda 115, 483. 1927.
66. DIRAC: Ebenda 117, 610; 118, 351. 1928.
67. — Ebenda 112, 661. 1926.
68. — Ebenda 114, 243 u. 710. 1927.
69. — Ebenda 113, 621. 1927.
70. — Cambr. phil. soc. 23, 500. 1926.
71. ECKART: Phys. Rev. 28, 711. 1926.
72. — Proc. Nat. Acad. Washington 1927.
73. EINSTEIN: Bericht vom Solvaykongreß 1927 (Diskussionsbemerkungen).
74. EUCKEN und HILLER: Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 4, 413. 1929.
75. FERMI: Zeitschr. f. Physik 36, 902. 1926.
76. FOWLER-NORDHEIM: Lond. Proc. 121. 1928.
77. GAMOW: Zeitschr. f. Physik 51, 204. 1928.
78. GORDON: Ebenda 48, 11. 1928.
79. — Ebenda 48, 180. 1928.
80. — Ebenda 40, 117. 1926.
81. GOUDSMIT-UHLENBECK: Naturw. 13, 953. 1925.
82. HEISENBERG: Zeitschr. f. Physik 41, 239. 1927.
83. — Ebenda 49, 619. 1928.
84. — -JORDAN: Ebenda 37, 263. 1926.
85. HEITLER: Zeitschr. f. Phys. 47, 835. 1928.
86. — -LONDON: Ebenda 44, 455. 1927.

- 86a. HUND: Ebenda 42, 93, 1927.
87. HYLLERAAS: Ebenda 54, 347. 1929.
88. JORDAN: Ebenda 40, 809. 1926; 44, 1. 1927.
89. — -KLEIN: Ebenda 45, 751. 1927.
90. — -WIGNER: Ebenda 47, 631. 1928.
91. KELLNER: Ebenda 42. 1927.
92. KIKUCHI: Jap. Journ. Phys. 5, 83. 1928.
93. KLEIN: Zeitschr. f. Phys. 37, 895. 1926.
94. — -NISHINA: Ebenda 52, 853. 1929.
95. LENNARD-JONES: Lond. Proc. 105, 640. 1924.
96. LONDON: Zeitschr. f. Physik 46, 455. 1927.
97. PAULI: Ebenda 35, 765. 1925.
98. — Ebenda 41, 81. 1927.
99. RAMAN: Vgl. PRINGSHEIM, Naturw. 16, 597. 1928.
100. RUPP: Ann. de phys. 85, 901. 1928.
101. — Naturwissenschaften 17, 174. 1929.
102. SCHRÖDINGER: Ebenda 11. 1923.
103. — Ebenda 14, 664. 1926.
104. THOMAS: Phil. Mag. 3, 1. 1927.
105. THOMSON, G. P.: Lond. Proc. 117, 600. 1928.
106. WIGNER: Zeitschr. f. Physik 40, 492 u. 883. 1927.

Inhalt der Bände 1–8.

I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
Auerbach, Friedrich (Berlin), Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation	1	228—255
Bartels, J. (Berlin-Eberswalde), Die höchsten Atmosphärenschichten	7	114—157
Becker, F. und Grotrian, W. (Potsdam), Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien.	7	8—91
Benedicks, C. (Stockholm), Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität	8	25—68
Bjerrum, Niels (Kopenhagen), Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen	5	125—145
Bodenstein, Max (Hannover), Chemische Kinetik	1	197—209
— Photochemie	1	210—227
Boegehold, H. (Jena), Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit ABBE	8	69—146
Braunbek, W. (Stuttgart), Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers.	6	124—154
Brill, A. (Neubabelsberg), Die Strahlung der Sterne	3	1—37
Brodhun, E. (Berlin), Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert.	6	231—278
Brüche, E. (Berlin), Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln	8	185—228
v. Brunn, A. (Danzig-Langfuhr), Der empirische Zeitbegriff.	4	70—85
Cassel, H. (Berlin), Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes	6	104—123
Coehn, Alfred (Göttingen), Kontaktpotential	1	175—196
Estermann, I. (Hamburg), Elektrische Dipolmomente von Molekülen	8	258—306
Eucken, A. (Breslau), Der NERNST sche Wärmesatz	1	120—162
Franck, J. (Göttingen), Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen.	2	106—123
Freundlich, Erwin (Potsdam), Die Energiequellen der Sterne	6	27—43
Frumkin, A. (Moskau), Die Elektrokapillarkurve	7	235—275
Gerlach, Walther (Tübingen), Magnetismus und Atombau	2	124—146
— Atomstrahlen.	3	182—198
Grammel, R. (Stuttgart), Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen	1	92—119
Grotrian, W. , s. unter Becker, F.		
Gudden, Bernhard (Göttingen), Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle	3	116—159
Güntherschulze, A. (Charlottenburg), Elektrische Ventile und Gleichrichter	3	277—315

	Band	Seite
Halpern, O. (Leipzig), s. unter Thirring.		
Hanle, W. (Göttingen), Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz	4	214—232
Heckmann, G. (Göttingen), Die Gittertheorie der festen Körper . .	4	100—153
Henning, F. (Berlin-Lichterfelde), Wärmestrahlung	1	163—174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen	2	88—105
Hertz, Paul (Göttingen), Statistische Mechanik	1	60—91
Heß, R. (München), Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne . . .	3	38—54
Hettner, G. (Berlin), Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte	7	209—234
Hopmann, J. (Bonn), Die Bewegungen der Fixsterne	2	1—18
Hückel, E. (Zürich), Zur Theorie der Elektrolyse	3	199—276
Hund, F. (Leipzig), Molekelbau	8	147—184
Jeffreys, Harold (Cambridge), The origin of the solar system . . .	7	1—7
Johnsen, A. (Berlin), Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur . .	1	270—297
Jordan, P. (Hamburg), Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand	7	158—208
Kallmann, H. und Mark, H. (Berlin-Dahlem), Der COMPTONSche Streuprozeß	5	267—325
Katz, J. R. (Kopenhagen), Quellung I. Teil	3	316—404
— Die Quellung II. Teil	4	154—213
Kienle, Hans (Göttingen), Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie	3	55—66
Kirsch, G. (Wien), Atomzertrümmerung	5	165—191
Kneser, H. O. (Marburg), Der aktive Stickstoff	8	229—257
Kohlrusch, K. W. F. (Graz), Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes	5	192—212
Kopff, A. (Heidelberg), Das Milchstraßensystem	2	50—81
— (Berlin-Dahlem), Probleme der fundamentalen Positionsastonomie	8	1—24
Kratzer, A. (Münster), Stand der Theorie der Bandenspektren . . .	1	315—334
Landé, Alfred (Tübingen), Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt	2	147—162
Laski, G. (Berlin), Ultrarotforschung	3	86—115
Laue, M. v. (Berlin-Zehlendorf), Röntgenstrahlenspektroskopie . . .	1	256—269
Mark, H. , s. unter Kallmann, H.		
Masing, G. und Polanyi, M. (Berlin), Kaltreckung und Verfestigung	2	177—245
Meitner, Lise (Berlin-Dahlem), Der Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlen	3	160—181
Meyermann, B. (Göttingen), Die Schwankungen unseres Zeitmaßes .	7	92—113
Minkowski, R. (Hamburg) und Sponer, H. (Göttingen), Über den Durchgang von Elektronen durch Atome	3	67—85
Noddack, I. und W. (Charlottenburg), Das Rhenium	6	333—373
Orthmann, W. (Berlin), Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte	6	155—200
Paneth, Fritz (Berlin), Das periodische System der chemischen Elemente	1	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium)	2	163—176
Pietsch, Erich (Berlin) Gasabsorption unter dem Einfluß der elektrischen Entladung — clean up — und verwandte Erscheinungen . .	5	213—266

	Band	Seite
Polanyi, M. , s. unter Masing, G.		
Prager, R. (Neubabelsberg), Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921	1	1—25
Prey, A. (Prag), Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse	4	30—69
Pringsheim, Peter (Berlin), Lichtelektrische Wirkung und Photo- lumineszenz	1	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen	5	146—164
Sack, H. (Leipzig), Dipolmoment und Molekularstruktur	8	307—366
Schmidt, Hermann (Düsseldorf), Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper	7	342—383
Schnauder, G. (Potsdam), Entwicklung und Stand der Parallaxen- forschung	2	19—49
Schoenberg, Erich (Breslau), Über die Strahlung der Planeten	5	1—46
Schwab, Georg-Maria (München), Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen	7	276—341
Seliger, Paul (Berlin-Lichterfelde), Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie	5	47—95
— Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil	6	279—332
Sponer, H. (Göttingen), Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen.	6	75—103
— s. unter Minkowski, R.		
Steinhaus, W. (Charlottenburg), Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe.	6	44—74
Stracke, G. (Berlin-Dahlem), Die kleinen Planeten	4	1—29
Strömgren, Elis (Kopenhagen), Unsere Kenntnisse über die Bewegungs- formen im Dreikörperproblem	4	233—242
Thirring, Hans (Wien), Die Relativitätstheorie	1	26—59
— Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926	7	384—431
— und Halpern, O. (Leipzig), Die Grundgedanken der neueren Quanten- theorie. Zweiter Teil: Die Weiterentwicklung seit 1926.	8	367—508
Vogt, H. (Heidelberg), Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne	6	1—26
Wanach, B. (Potsdam), Die Polhöenschwankungen.	2	82—87
Wegener, Alfred (Graz), Ergebnisse der dynamischen Meteorologie.	5	96—124
Wehnelt, A. (Berlin-Dahlem), Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen	4	86—99
Wentzel, Gregor (München), Fortschritte der Atom- und Spektral- theorie	1	298—314

II. Sachverzeichnis.

Aggregatzustand, adsorbierter (H. Cassel, Berlin)	6	104—123
Astronomie, Fortschritte im Jahre 1921 (R. Prager, Neubabelsberg)	1	1—25
Atmosphärensichten, höchste (J. Bartels, Berlin-Eberswalde)	7	114—157
Atom- und Spektraltheorie, Fortschritte (Gregor Wentzel, München)	1	298—314
Atombau und Magnetismus (W. Gerlach, Tübingen)	2	124—146

	Band	Seite
Atome, Durchgang von Elektronen (R. Minkowski, Hamburg und H. Sponer, Göttingen)	3	67—85
— und Moleküle, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
Atomstrahlen (W. Gerlach, Tübingen)	3	182—198
Atomzertrümmerung (G. Kirsch, Wien)	5	165—191
Bandenspektren. Stand der Theorie (R. Kratzer, Münster)	1	315—334
Comptonischer Streuprozess (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267—325
Dipolmoment und Molekularstruktur (H. Sack, Leipzig)	8	307—366
Dipolmomente, Elektrische von Molekülen (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306
Dissoziation, elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
Dissoziationswärme von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen)	6	75—103
Dreikörperproblem, Bewegungsformen (Elis Strömberg, Kopenhagen)	4	233—242
Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden, Göttingen)	3	116—159
Elektrokapillarkurve (A. Frumkin, Moskau)	7	235—275
Elektrolyse, Theorie (E. Hückel, Zürich)	3	199—276
Elektrolyte, starke, kritische Arbeiten zu ihrer elektrolytischen Theorie (W. Orthmann, Berlin)	6	155—200
Elektrolytische Dissoziation, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
Elektronen, Freie als Sonden des Baues der Molekeln (E. Brüche, Berlin)	8	185—228
Elemente, Chemische, periodisches System (Fritz Paneth, Berlin)	1	362—403
Element 72 (Hafnium) (Fritz Paneth, Berlin)	2	163—176
Ferromagnetische Erscheinungen und magnetische Eigenschaften der Stoffe, unsere Kenntnis von ihrer Natur (W. Steinhaus, Charlottenburg)	6	44—74
Fixsterne, Bewegungen (J. Hopmann, Bonn)	2	1—18
Gasabsorption unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch, Berlin)	5	213—266
Gase, Dissoziationswärme, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen)	6	75—103
— Lichtelektrische Ionisierung (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146—164
Gasreaktionen, heterogene, theoretische und experimentelle Fortschritte (Georg-Maria Schwab, München)	7	276—341
Gittertheorie der festen Körper (G. Heckmann, Göttingen)	4	100—153
Gleichrichter und Ventile, Elektrische (Güntherschulze, Charlottenburg)	3	277—315
Hafnium (Element 72) (Fritz Paneth, Berlin)	2	163—176
Ionen, elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum, Kopenhagen)	5	125—145
Ionisierung, Lichtelektrische von Gasen (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146—164
Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey, Prag)	4	30—69

	Band	Seite
Kaltreckung und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177—245
Kinetik, Chemische (Max Bodenstein, Hannover)	1	197—209
Kontaktpotential (Alfred Coehn, Göttingen)	1	175—196
Kristallisierte Stoffe, Elektrizitätsleitung (Bernhard Gudden, Göttingen)	3	116—159
Kristallstruktur, Fortschritte (A. Johnsen, Berlin)	1	270—297
Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335—361
Lichtquantenhypothese, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg)	7	158—208
Magnetische Eigenschaften und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe, unsere Kenntnis von ihrer Natur (W. Steinhaus, Charlottenburg)	6	44—74
Magnetismus und Atombau (W. Gerlach, Tübingen)	2	124—146
Mechanik, Statistische (Paul Hertz, Göttingen)	1	60—91
Meßverfahren, photographisches (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde)	5	47—95
— II. Teil	6	279—332
Meteorologie, dynamische, Ergebnisse (Alfred Wegener, Graz)	5	96—124
Milchstraßensystem (A. Kopff, Heidelberg)	2	50—81
Molekelbau (F. Hund, Leipzig)	8	147—184
—, freie Elektronen als Sonden (E. Brüche, Berlin)	8	185—228
Molekularstruktur und Dipolmoment (H. Sack, Leipzig)	8	307—366
Moleküle und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
—, elektrische Dipolmomente (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306
Nebel, galaktische und Ursprung der Nebellinien (F. Becker und W. Grotrian, Potsdam)	7	8—91
Nernstscher Wärmesatz (A. Eucken, Breslau)	1	120—162
Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen (H. Sponer, Göttingen)	6	75—103
Optische Instrumente seit Abbe, ihre Theorie (H. Boegehold, Jena)	8	69—146
Oxydkathoden, praktische Anwendungen (A. Wehnelt, Berlin-Dahlem)	4	86—99
Parallaxenforschung, Entwicklung und Stand (G. Schnauder, Potsdam)	2	19—49
Photochemie (M. Bodenstein, Hannover)	1	210—227
Photolumineszenz und Lichtelektrische Wirkung (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335—361
Photometrie, ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert (E. Brodhun, Berlin)	6	231—278
Planeten, kleine (G. Stracke, Berlin-Dahlem)	4	1—29
— Strahlung (Erich Schoenberg, Breslau)	5	1—46
Polhöschwankungen (B. Wanach, Potsdam)	2	82—87
Positionsastronomie, Fundamentale (A. Kopff, Berlin-Dahlem)	8	1—24
Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
Quantenhypothese, Licht-, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg)	7	158—208
Quantentheorie, Grundgedanken I. Teil. (Hans Thirring, Wien)	7	384—431
— II. Teil (O. Halpern, Leipzig und Hans Thirring, Wien)	8	367—508
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. VIII.	33	

	Band	Seite
Quellung, I. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	3	316—404
— II. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	4	154—213
Radioaktives Zerfallsgesetz, experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz)	5	192—212
Radiometerkräfte, neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen (G. Hettner, Berlin)	7	209—234
Relativitätstheorie (Hans Thirring, Wien)	1	26—59
— allgemeine, astronomische Prüfungen (Hans Kienle, Göttingen)	3	55—66
Resonanzfluoreszenz, magnetische Beeinflussung (W. Hanle, Göttingen)	4	214—232
Rhenium (I. und W. Noddack)	6	333—373
Röntgenstrahlenspektroskopie (M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf)	1	256—269
Solar system, the origin (H. Jeffreys, Cambridge)	7	1—7
Spektral- und Atomtheorie (Gregor Wentzel, München)	1	298—314
Sterne, Statistik der Leuchtkräfte (R. Heß, München)	3	38—54
— Strahlung (A. Brill, Neubabelsberg)	3	1—37
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt, Heidelberg)	6	1—26
— Die Energiequellen (E. Freundlich, Potsdam)	6	27—43
Stickstoff, aktiver (H. O. Kneser, Marburg)	8	229—257
Strahlen der Planeten β und γ , Zusammenhang (Lise Meitner, Berlin-Dahlem)	3	160—181
Streuprozeß, COMPTONScher (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267—325
Temperaturen, tiefe, Erzeugung und Messung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde)	2	88—105
Thermoelektrizität, jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse (C. Benedicks, Stockholm)	8	25—68
Ultrarotforschung (G. Laski, Berlin)	3	86—115
Ventile und Gleichrichter, Elektrische (Güntherschulze, Charlottenburg)	3	277—315
Verfestigung und Kaltreckung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177—245
Wärmesatz, NERNSTscher (A. Eucken, Breslau)	1	121—162
Wärmestrahlung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde)	1	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt, Düsseldorf)	7	342—383
Wasserstoffatome, freie, ihre Eigenschaften (K. F. Bonhoeffer, Berlin)	6	201—230
Wellen, Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender (R. Grammel)	1	92—116
Zustandsgleichung und -begrenzung des festen Körpers (W. Braunbek, Stuttgart)	6	124—154
Zeemaneffekt, Fortschritte (A. Landé, Tübingen)	2	147—162
Zeitbegriff, empirischer (A. v. Brunn, Danzig-Langfuhr)	4	70—85
Zeitmaß, Schwankungen (B. Meyermann, Göttingen)	7	92—113
Zerfallsgesetz, radioaktives, experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz)	5	192—212

Handbuch der Astrophysik

Unter Mitarbeit von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben von Professor
Dr. G. Eberhard, Potsdam, Professor Dr. A. Kohlschütter, Bonn
und Professor Dr. H. Ludendorff, Potsdam

Band I: Grundlagen der Astrophysik, I. Teil. In Vorbereitung.

Inhaltsübersicht: Physiologische und psychologische Grundlagen. Von Dr. A. Kühl, München. — Das Fernrohr und seine Prüfung. Von Dr. A. König, Jena. — Anwendung der theoretischen Optik. Von Dr. H. Schulz, Berlin-Lichterfelde. — Theorie der spektroskopischen Apparate. Wellenlängen. Von Geheimrat Professor Dr. C. Runge†, Göttingen. — Sternspektrographie und Bestimmung von Radialgeschwindigkeiten. Von Professor Dr. G. Eberhard, Potsdam. — Apparate und Methoden zur Messung der Strahlung der Himmelskörper. Von Dr. W. E. Bernheimer, Wien. — Stellar-astronomische Hilfsmittel. Von Professor Dr. A. Kohlschütter, Bonn. — Reduktion photographischer Himmelsaufnahmen, Sammlung von Formeln und Tafeln. Von Professor Dr. O. Birck, Potsdam.

Band II: Grundlagen der Astrophysik.

II. Teil / Erste Hälfte: Mit 134 Abbildungen. XI, 430 Seiten. 1929.
RM 66.—; gebunden RM 69.—

Inhaltsübersicht: Theoretische Photometrie. Von Professor Dr. E. Schoenberg, Breslau. — Spektralphotometrie. Von Professor Dr. A. Brill, Neubabelsberg. — Kolorimetrie. Von Professor Dr. K. F. Bottlinger, Neubabelsberg. — Lichtelektrische Photometrie. Von Professor Dr. H. Rosenberg, Kiel.

II. Teil / Zweite Hälfte. In Vorbereitung.

Inhaltsübersicht: Photographische Photometrie. Von Professor Dr. G. Eberhard, Potsdam. — Visuelle Photometrie. Von Professor Dr. W. Hassenstein, Potsdam. — Sachverzeichnis der ersten und zweiten Hälfte.

Band III: Grundlagen der Astrophysik, III. Teil. In Vorbereitung.

Inhaltsübersicht: 1. Teil: Wärmestrahlung. Von Professor Dr. W. Westphal, Berlin-Zehlendorf. — Thermodynamics of the Stars. By Professor Dr. E. A. Milne, Oxford. — Die Ionisation in den Atmosphären der Himmelskörper. Von Professor Dr. A. Pannekoek, Amsterdam. — The Principles of Quantum Theory. By Professor Dr. S. Rosseland, Oslo. — 2. Teil: Die Gesetzmäßigkeiten in den Spektren. Von Professor Dr. W. Grotrian, Potsdam. — Gesetzmäßigkeiten der Multipllett-Spektren. Von Professor Dr. O. Laporte, Ann Arbor, U.S.A. — Bandenspektren. Von Dr. K. Wurm, Potsdam.

Band IV: Das Sonnensystem. Mit 221 Abbildungen. VIII, 501 Seiten.
1929. RM 76.—; gebunden RM 78.80

Inhaltsübersicht: Strahlung und Temperatur der Sonne. Von Dr. W. E. Bernheimer, Wien. — Solar Physics. By Professor G. Abetti, Florence. — Eclipses of the Sun. By Professor Dr. S. A. Mitchell, Charlottesville, Va. — Die physische Beschaffenheit des Planetensystems. Von Professor Dr. K. Graff, Wien. — Kometen und Meteore. Von Professor Dr. A. Kopff, Berlin-Dahlem. — Sachverzeichnis.

Band V: Das Sternsystem, I. Teil. In Vorbereitung.

Inhaltsübersicht: Classification and Description of Stellar Spectra. By Professor Dr. R. H. Curtiss, Ann Arbor, U.S.A. — Die Temperaturen der Fixsterne. Von Professor Dr. A. Brill, Neubabelsberg. — Dimensions, Masses, Densities, Luminosities and Colours of the Stars. By Professor Dr. Knut Lundmark, Lund. — Stellar Clusters. By Professor H. Shapley, Cambridge, U.S.A. — Nebulae. By Professor Dr. H. D. Curtis, Pittsburgh. — Die Milchstraße. Von Professor Dr. B. Lindblad, Stockholm.

Band VI: Das Sternsystem, II. Teil. Mit 123 Abbildungen. IX, 474 Seiten.
1928. RM 66.—; gebunden RM 68.70

Inhaltsübersicht: The Radial Velocities of the Stars. By Dr. K. G. Malmquist, Lund. — Die veränderlichen Sterne. Von Professor Dr. H. Ludendorff, Potsdam. — Novae. By Professor F. J. M. Stratton, Cambridge. — Double and Multiple Stars. By Dr. F. C. Henroteau, Ottawa. — Sternverzeichnis. — Sachverzeichnis.

Jeder Band des Handbuches ist einzeln käuflich, jedoch verpflichtet die Abnahme eines Teiles eines Bandes zum Kauf des ganzen Bandes.

Bahnbestimmung der Planeten und Kometen.

Von Professor Dr. **G. Stracke**, Observator am Astronomischen Rechen-Institut zu Berlin-Dahlem. Mit 21 Abbildungen. VIII, 365 Seiten. 1929.
RM 26.—; gebunden RM 28.60

* **Allgemeine Grundlagen der Physik.** Bearbeitet von G. Beck, W. E. Bernheimer, R. Fürth, E. Guth, H. Reichenbach, H. Thirring. Redigiert von **H. Thirring**. Mit 98 Abbildungen und einer Tafel. XI, 667 Seiten. 1929. RM 60.—; gebunden RM 62.80

* **Elektronen, Atome, Moleküle.** Bearbeitet von W. Bothe, W. Gerlach, H. G. Grimm, O. Hahn, K. F. Herzfeld, G. Kirsch, L. Meitner, St. Meyer, F. Paneth, H. Pettersson, K. Philipp, K. Przibram. Redigiert von **H. Geiger**. Mit 148 Abbildungen. VIII, 568 Seiten. 1926. RM 42.—; gebunden RM 44.70

* **Negative und positive Strahlen. Zusammenhängende Materie.** Bearbeitet von H. Baerwald, O. F. Bollnow, M. Born, W. Bothe, P. P. Ewald, H. Geiger, H. G. Grimm, E. Rüdhardt. Redigiert von **H. Geiger**. Mit 374 Abbildungen. XI, 604 Seiten. 1927. RM 49.50; gebunden RM 51.60

Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Von Dr. **J. Franck**, Professor an der Universität Göttingen, und Dr. **P. Jordan**, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. (Band III aus der Sammlung „Struktur der Materie“.) Mit 51 Abbildungen. VIII, 312 Seiten. 1926. RM 19.50; gebunden RM 21.—

Vorlesungen über Atommechanik. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dr. **Friedrich Hund**, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen, von Dr. **Max Born**, Professor an der Universität Göttingen.

Erster Band: Mit 43 Abbildungen. IX, 358 Seiten. 1925. RM 15.—; gebunden RM 16.50

Zweiter Band: **Elementare Quantenmechanik.** Von Dr. **Max Born**, Professor an der Universität Göttingen, und Dr. **Pascual Jordan**, Professor an der Universität Hamburg. Erscheint Dezember 1929. (Band II u. IX aus der Sammlung „Struktur der Materie“.)

* **Quanten.** Bearbeitet von W. Bothe, J. Franck, P. Jordan, H. Kulenkampff, R. Ladenburg, W. Noddack, W. Pauli, W. Pringsheim. Redigiert von **H. Geiger**. Mit 225 Abbildungen. X, 782 Seiten. 1926. RM 57.—; gebunden RM 59.70

Einführung in die Wellenmechanik. Von Dr. **J. Frenkel**, Professor für Theoretische Physik am Polytechnischen Institut in Leningrad. Mit 10 Abbildungen. VIII, 317 Seiten. 1929. RM 26.—; gebunden RM 27.60

Vier Vorlesungen über Wellenmechanik. Gehalten an der Royal Institution in London im März 1928. Von **E. Schrödinger**, ord. Professor der Theoretischen Physik an der Universität Berlin. Übersetzt von Dr. Hans Kopfermann. Mit 3 Abbildungen. V, 57 Seiten. 1928. RM 3.90

* *Bilden Band IV, XXII, XXIV und XXIII aus dem **Handbuch der Physik**, herausgegeben von E. Geiger und K. Scheel. Vollständig in 24 Bänden.*