

# ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON DER  
SCHRIFTLICHTUNG DER „NATURWISSENSCHAFTEN“

VIERZEHNTER BAND

MIT 125 ABBILDUNGEN



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER  
1935

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.  
COPYRIGHT 1935 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.  
PRINTED IN GERMANY.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Fleischmann, Dr. R. und Bothe, Professor Dr. W., Heidelberg.</b> Künstliche Kernumwandlung . . . . .	I
<b>Geiger, Professor Dr. H., Tübingen.</b> Die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung . . . . .	42
<b>v. Hippel, Professor Dr. A., Kopenhagen.</b> Der elektrische Durchschlag in Gasen und festen Isolatoren . . . . .	79
<b>Falkenhagen, Professor Dr. H., Köln.</b> Struktur elektrolytischer Lösungen . . . . .	130
<b>Hiedemann, Privatdozent Dr. E., Köln.</b> Ultraschall . . . . .	201
Inhalt der Bände I—XIV.	
I. Namenverzeichnis . . . . .	264
II. Sachverzeichnis . . . . .	268

# Künstliche Kernumwandlung.

Von R. FLEISCHMANN und W. BOTHE, Heidelberg.

Mit 12 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Übersicht über die Umwandlungstypen. . . . .	2
1. Umwandlung durch Teilchenstrahlen . . . . .	2
2. Umwandlung durch $\gamma$ -Strahlen. . . . .	4
B. Einzelfragen zu den erzwungenen Umwandlungen. . . . .	5
3. Aussendung von Deuteronen? . . . . .	5
4. Resonanz . . . . .	5
5. Umwandlung ohne Einfangen . . . . .	7
6. Kernanregung ohne Einfangen . . . . .	7
7. Umwandlung durch schwere Kerne. . . . .	7
8. Umwandlung durch Ultrastrahlung . . . . .	8
9. Verzweigte Umwandlung . . . . .	8
10. Entstehung gleicher Kerne auf verschiedenen Wegen . . . . .	9
11. Stufenweise Umwandlung? . . . . .	10
12. Isotopie höherer Ordnung . . . . .	10
C. Künstliche Radioaktivität und ihre Entstehung. . . . .	11
13. Künstliche Radioaktivität durch $\alpha$ -Teilchen . . . . .	11
14. Aussendung von Neutronen bei künstlicher Radioaktivität? . . . . .	11
15. Künstliche Radioaktivität durch Deuteronen . . . . .	11
16. Künstliche Radioaktivität durch Protonen . . . . .	12
17. Künstliche Radioaktivität durch Neutronen. . . . .	12
18. Energieverteilung der ausgesandten Elektronen und Positronen . . . . .	13
19. Abtrennung radioaktiver Isotope. . . . .	13
20. Ausbeute in Abhängigkeit von der Neutronenenergie, Paraffineinfluß, Anlagerungs- und Austauschreaktionen durch langsame Neutronen . . . . .	14
21. Entstehung langsamer Neutronen . . . . .	16
22. Geschwindigkeit der „langsamen“ Neutronen . . . . .	18
23. Absorbierbarkeit langsamer Neutronen . . . . .	19
24. Theorie der Wechselwirkung von Neutronen und Kernen . . . . .	20
D. $\gamma$ -Strahlung bei Kernprozessen . . . . .	21
25. $\gamma$ -Strahlen bei $\alpha$ -Strahlenbeschießung . . . . .	21
26. $\gamma$ -Strahlen bei Protonenbeschießung . . . . .	21
27. $\gamma$ -Strahlen bei Deuteronenbeschießung . . . . .	22
28. $\gamma$ -Strahlen bei Neutronenbeschießung . . . . .	22
E. Neue Kerne von besonderem Interesse . . . . .	25
29.—33. $H^3$ ; $He^3$ ; $Be^8$ ; Elemente 93, 94; radioaktive Reihe $4n + 1$	25
F. Elementarteilchen . . . . .	28
34. Das Neutron . . . . .	28
35. Das Positron . . . . .	29
36. Das Neutrino . . . . .	30
37. Das negative Proton . . . . .	31

	Seite
G. Spezieller Teil . . . . .	33
38. Zusammenstellung der heute bekannten und lediglich gesicherten Kernreaktionen . . . . .	33
39. Eigenschaften künstlich radioaktiver Kerne . . . . .	33
40. Absorption schneller und langsamer Neutronen . . . . .	35
41. Genaue Massen leichter Atome . . . . .	35
Literaturverzeichnis . . . . .	35

### Vorbemerkungen.

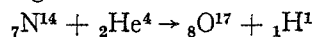
Die beiden vorjährigen Berichte: R. FLEISCHMANN und W. BOTHE; „Künstliche Kern- $\gamma$ -Strahlen, Neutronen, Positronen“ und F. KIRCHNER; „Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkanalstrahlen“ werden als Grundlage für den vorliegenden Artikel betrachtet. Auf den ersteren wird mit I und Seitenangabe, auf den letzteren mit „KIRCHNER“ und Seitenangabe verwiesen.

Es werden die neuen Ergebnisse auf dem Gebiet der Kernumwandlung behandelt, und zwar im wesentlichen vom experimentellen Standpunkt. Nicht eingegangen wird insbesondere auf die verschiedenen Vermutungen über die Systematik und die natürliche Häufigkeit der verschiedenen Atomarten.

Bezeichnungen: Die bei der Umwandlung auftretenden Teilchen: Neutronen, Protonen, Deutronen,  $\alpha$ -Teilchen sind mit  $n$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $\alpha$  bezeichnet. Eine abgekürzte Schreibweise für Kernreaktionen ist in Ziff. I eingeführt. Die Teilchen- und Quantenenergien sind — wie das bereits ziemlich allgemein üblich geworden ist — durchweg in der Einheit  $eMV = 10^6 eV = 1,59 \cdot 10^{-6}$  erg angegeben.

## A. Übersicht über die Umwandlungstypen.

1. **Umwandlung durch Teilchenstrahlen.** Atomumwandlung ist bisher erhalten worden mit  $\alpha$ -Teilchen, Protonen, Deutronen ( $H^2$ -Kernen) und Neutronen als Geschossen. Zur besseren Übersicht führen wir eine abgekürzte Bezeichnungsweise ein. Für die zuerst entdeckte Umwandlungsgleichung



schreiben wir  ${}_7N^{14}(\alpha; p) {}_8O^{17}$ . Die Bezeichnung soll andeuten, daß bei dieser Kernumwandlung ein  $\alpha$ -Teilchen gegen ein Proton ausgetauscht wird (Austauschreaktion). Wird die Gesamtheit aller gleichartig verlaufenden Umwandlungen betrachtet, so sprechen wir von Reaktionen ( $\alpha; p$ ).

Außer dem eben genannten und am längsten bekannten gibt es den Umwandlungstyp ( $\alpha; n$ ), d. h. die Aussendung eines Neutrons beim Einfangen eines  $\alpha$ -Teilchens; neue Beispiele sind die Umwandlung von Si und P (*IX7*). Denkbar wäre noch das bloße Einfangen eines  $\alpha$ -Teilchens ohne Aussendung eines Kernbestandteils ( $\alpha; -$ ).

Ein solcher Vorgang ist bis jetzt aber nicht bekannt. Schließlich ist noch zu nennen die Anregung eines Kerns durch ein  $\alpha$ -Teilchen ohne Einfangen. Dieser Fall liegt beim Lithium vor; dabei wird  $\gamma$ -Strahlung ausgesandt. Wir bezeichnen ihn mit  $(\alpha; \alpha) + \gamma$ . Vgl. Ziff. 6.

Durch Protonen sind in ähnlicher Weise folgende Umwandlungen möglich:  $(p; \alpha)$ , der häufige Fall des Austauschs eines Protons gegen ein  $\alpha$ -Teilchen, ferner  $(p; n)$ , der Austausch eines Protons gegen ein Neutron, schließlich  $(p; -)$  das Einfangen eines Protons ohne Aussenden eines Kernbestandteils. Alle diese Reaktionen sind beobachtet. Über den Vorgang  $(p; -)$ , bei dem man sehr ausgeprägte „Resonanz“ beobachtet, vgl. Ziff. 4.

Entsprechende Umwandlungen sind zu erhalten bei Beschießung mit Deuteronen. Hier sind die drei Reaktionen möglich  $(d; \alpha)$ ,  $(d; p)$  und  $(d; n)$ . Unbekannt ist bisher  $(d; -)$ .

Mit Neutronen beobachtet man  $(n; \alpha)$ ,  $(n; p)$  und  $(n; -)$ . Der letzterwähnte Prozeß, die Anlagerung eines Neutrons, ist in mehrfacher Hinsicht von besonderem Interesse. Er unterscheidet sich von den meisten Austauschprozessen sehr auffällig dadurch, daß er eine „abfallende Anregungskurve“ besitzt, d. h. die Anlagerungswahrscheinlichkeit nimmt mit zunehmender Neutronenenergie rasch ab, so daß sie nur für sehr langsame Neutronen beträchtlich ist. Diese Prozesse spielen vermutlich eine entscheidende Rolle beim kosmischen Aufbau der Elemente. Da sie unter Laboratoriumsbedingungen sehr häufig zu künstlich radioaktiven Stoffen führen, sollen sie im Zusammenhang mit der künstlichen Radioaktivität näher besprochen werden (Ziff. 20).

Bei solchen Anlagerungsprozessen ist zu erwarten, und auch vielfach beobachtet, daß die Bindungsenergie als  $\gamma$ -Strahlung frei wird. Aber auch alle übrigen erwähnten Kernreaktionen können von  $\gamma$ -Strahlung begleitet sein (Ziff. 25—28).

Neutronenprozesse sind wegen des Fehlens der COULOMB-Kraft bei schweren und leichten Kernen im großen ganzen gleich häufig, während die Umwandlung durch geladene Teilchen im Laboratorium nur bis zu einer gewissen Ordnungszahl gelingt.

Umwandlung durch  $\alpha$ -Teilchen bei schweren Elementen (Kr, X) glauben jedoch PETERSSON und SCHINTLMEISTER (90) gefunden zu haben. Sie beobachteten ionisierende Teilchen ganz kurzer Reichweite knapp außerhalb der Reichweite der gestreuten primären  $\alpha$ -Teilchen. Untersuchungen mit der Nebelkammer sind angekündigt.

Frühere Versuche, nach denen Deuteronen beim Auftreffen auf schwere Kerne (Pt) in  ${}_1\text{H}^1 + {}_0\text{n}^1$  zerspalten werden (I, S. 10), müssen jetzt anders gedeutet werden. Es handelt sich dabei um die Umwandlung  ${}_1\text{H}^2 (d; n) {}_2\text{He}^3$  und  ${}_1\text{H}^2 (d; p) {}_1\text{H}^3$  [über diese Prozesse vgl. (I, S. 9), KIRCHNER S. 80—82 und hier Ziff. 29, 30]. Beim Bestrahlen von schweren Stoffen werden  ${}_1\text{H}^2$ -Atome adsorbiert und

durch die weiter auftreffenden Deuteronen nach einer der genannten Beziehungen umgewandelt, da diese mit sehr großer Ausbeute ablaufen.

**2. Umwandlung durch  $\gamma$ -Strahlen.** Von CHADWICK und GOLDHABER (22) wurde zuerst ein andersartiger Atomumwandlungsvorgang beobachtet: die Zerspaltung eines Kerns durch  $\gamma$ -Strahlung. Man könnte diesen Vorgang vergleichsweise als Kernphotoeffekt bezeichnen, muß aber beachten, daß keine Elektronen ausgesandt werden oder auch nur dabei beteiligt sind. Das erste Beispiel war die Zerspaltung des schweren Wasserstoffs:  ${}_1\text{H}^2 + \gamma \rightarrow {}_1\text{H}^1 + {}_0\text{n}^1$ , oder in abgekürzter Bezeichnung:  ${}_1\text{H}^2 (\gamma; n) {}_1\text{H}^1$ .

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Eine Ionisationskammer wurde mit  $\text{H}^2$  (95 %) gefüllt und mit einem Verstärker und Oszillographen verbunden. Bestrahlt man die Kammer mit der  $\gamma$ -Strahlung von ThC'' (Quantenenergie 2,65 eMV), so zeigt der Oszillograph das Vorhandensein stark ionisierender Teilchen an. Aus der Ausschlagsgröße schließt man, daß es sich um Protonen mit einer Energie von 0,25 eMV handelt. Da eine Zerspaltung in zwei gleich schwere Teilchen  ${}_1\text{H}^1$  und  ${}_0\text{n}^1$  vorliegt, erhält auch das Neutron eine Energie von 0,25 eMV. Die Quantenenergie übersteigt also die Bindungsenergie von  $\text{H}^2$  um 0,5 eMV. Die Trennungsarbeit, welche die „lichtelektrische Grenze“ angibt, würde daher bei 2,1 eMV liegen. Bestrahlt man die Kammer mit  $\gamma$ -Strahlung von Ra (Quantenenergien bis etwa 2 eMV), so erhält man in der Tat keine nennenswerte Wirkung. Die Energiebestimmung für so langsame Protonen ist schwierig. Wahrscheinlich wird sich die „lichtelektrische Grenze“ bei Erhöhung der Meßempfindlichkeit, noch erniedrigen.

Die bei diesem Umwandlungsvorgang auftretenden Neutronen lassen sich bei Gegenwart von größeren Mengen  $\text{H}^2$ , z. B. in Form von schwerem Wasser, entweder in einer mit Paraffin ausgekleideten Ionisationskammer oder durch die Erregung künstlicher Radioaktivität leicht nachweisen.

Die umgekehrte Reaktion  ${}_1\text{H}^1 (n; -) {}_1\text{H}^2 + \gamma$  hat LEA (I, S. 29 bis 30) beobachtet. Die Vereinigung eines Neutrons mit einem Proton geht nach FLEISCHMANN (40) nur beim Stoß eines *langsamen* Neutrons vor sich. Die entstehende  $\gamma$ -Strahlung besitzt eine Quantenenergie von rund 1,5 eMV (164). Dies sollte wiederum die Bindungsenergie von  ${}_1\text{H}^2$  sein, vorausgesetzt, daß die ganze frei werdende Energie auf ein einziges Quant übergeht.

Ein anderes Beispiel der Atomumwandlung durch  $\gamma$ -Strahlung wurde von CHADWICK und GOLDHABER (22) vorausgesagt und von SZILLARD und CHALMERS (103) zuerst beobachtet. Sie bestrahlten Beryllium mit  $\gamma$ -Strahlen von Ra und erhielten dadurch Aussendung von Neutronen; diese wurden mit Hilfe der künstlichen Radioaktivität nachgewiesen. Versuche von BRASCH und LANGE (19) mit Röntgenstrahlen und Be ergaben schon bei 1,5 eMV Röhrenspannung

Umwandlung mit geringer, bei 2 eMV mit weitaus größerer Ausbeute. Als Spannungsquelle diente ein Stoßgenerator. ARZIMOWITSCH und PALIBIN (119) konnten bei 1,3 eMV noch keine Wirkung feststellen. Die Einsatzgrenze für die Umwandlung von Be scheint also um 1,3 eMV zu liegen. Versuche von GENTNER (43, 172) deuten auf eine Abnahme der Ausbeute bei Erhöhung der Quantenenergie bis 2,65 eMV (ThC'') hin.

## B. Einzelfragen zu den erzwungenen Umwandlungen.

3. Aussendung von Deuteronen? Es ist von verschiedenen Seiten vermutet worden, daß auch Deuteronen bei einer Kernumwandlung ausgesandt werden können. Eine Prüfung dieser Hypothese haben POLLARD und EATON (234, 155) bei einigen Reichweitengruppen der Umwandlung  $N + \alpha$  und  $B + \alpha$  durchgeführt. Insbesondere eine Gruppe kurzer Reichweite, die HEIDENREICH bei Bor beobachtet hatte, konnte möglicherweise aus Deuteronen bestehen. Durch Untersuchungen mit Proportionalzähler und Oszillograph, bei denen die Ausschlagsgröße, also die Ionisierung der Einzelteilchen, bestimmt wurde, ferner durch Beobachtungen mit magnetischer und elektrischer Ablenkung wurde gezeigt, daß in allen diesen Fällen nur Protonen, nie Deuteronen vorkommen.

In einem einzigen Fall scheint jedoch die Deuteronenaussendung nachgewiesen zu sein. OLIPHANT, KEMPTON und LORD RUTHERFORD (225) haben gefunden, daß bei der Beschießung von Be mit  $H^1$  zwei verschieden stark ionisierende Reichweitengruppen ausgesandt werden. Beide Gruppen besitzen innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche Reichweite 7 mm. Die genauere Untersuchung wurde durch Vergleich mit anders erzeugten H- und  $\alpha$ -Teilchen ähnlicher Reichweite ausgeführt und es wurde durch elektrische und magnetische Ablenkung festgestellt, daß es sich bei der einen Gruppe höchstwahrscheinlich um  ${}_1H^2$  handelt. Dies wäre der erste Fall einer Umwandlung, bei der Deuteronen ausgesandt werden.

4. Resonanz. Beim Stoß zweier Teilchen (Atomkerne) versteht man unter Resonanz das Auftreten eines Maximums für die Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit. Die Erscheinung kommt im Sinne der GAMOWSchen Theorie, die den Atomkern als Potentialtopf auffaßt, dadurch zustande, daß die DE BROGLIE-Frequenz des stoßenden Teilchens mit einer Eigenfrequenz des Potentialtopfes übereinstimmt. In diesem Fall hält sich das Teilchen besonders lange im Kern auf und hat dadurch besonders große Wahrscheinlichkeit, eine Umwandlung hervorzurufen. Resonanzumwandlung ist beobachtet bei mehreren ( $\alpha; p$ )-Prozessen, ferner bei den ( $\alpha; n$ )-Umwandlungen von Be und B. Resonanz macht sich auch bei Umwandlungen bemerkbar, die zu radioaktiven Kernen führen (2).



Die bisherigen experimentellen Ergebnisse darüber hat POLLARD (76, 235) zusammengestellt.

In einem andern Fall ist die Erscheinung der Resonanz in noch auffälligerer Form zu beobachten, nämlich bei der Anlagerung von Protonen an Kerne (vgl. Ziff. 26). Wird z. B. Kohlenstoff in dicker Schicht mit Protonen von genügender Energie bestrahlt, so erhält man eine  $\gamma$ -Strahlung. Ihre Intensität steigt oberhalb einer Mindestenergie der Protonen schnell zu einem Höchstwert an und bleibt dann auch bei weiterer Erhöhung der Protonenenergie auf diesem

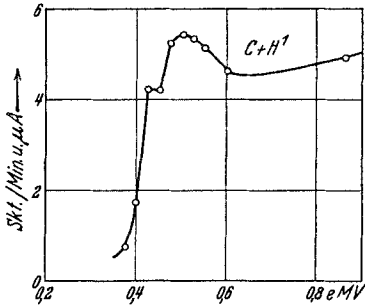


Abb. 1.  $\gamma$ -Anregungskurve von Kohlenstoff mit Protonen (dicke Schicht).

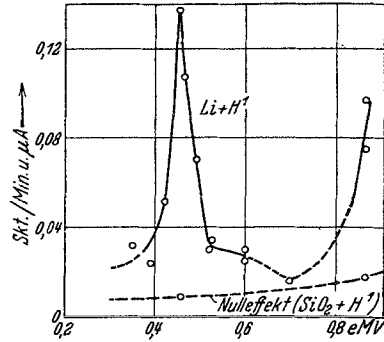


Abb. 2.  $\gamma$ -Anregungskurve von Lithium mit Protonen (dünne Schicht).

Wert. Die Erscheinung ist so zu verstehen: Protonen, die der Energie des Steilanstiegs entsprechen, sind allein wirksam. Schnellere Protonen werden in der bestrahlten Schicht erst bis zu dieser Energie abgebremst, bevor sie  $\gamma$ -Strahlung auslösen. Solange sie schneller oder langsamer sind, fehlt ihnen die Wirksamkeit. Die  $\gamma$ -Strahlung entsteht bei  ${}_6\text{C}^{12}(p; -){}_7\text{N}^{13}$ . Das Endprodukt ist radioaktiv und durch seine Halbwertzeit identifiziert. In Abb. 1 sind die Verhältnisse bei Kohlenstoff (dicke Schicht) nach Messungen von TUVE und HAFSTAD (176) wiedergegeben. Die Protonenenergie für die Resonanzvereinigung beträgt 0,40 eMV. Ähnliche Verhältnisse liegen bei Li vor. Abb. 2 zeigt die Verhältnisse beim Beschießen einer *dünnen* Li-Schicht (176). In diesem Fall sinkt die Intensität hinter dem Maximum der Wirksamkeit bei 0,45 eMV wieder ab, weil die Abbremsung der schnellen Protonen in einem unwirksamen Unterlagematerial erfolgt. Wahrscheinlich handelt es sich in diesem Fall um die Entstehung des sonst unbekanntes  $\text{Be}^8$  (vgl. Ziff. 26 und 31).

Genauere quantenmechanische Betrachtungen von BREIT und Yosr (21, 138) zeigen, daß die Vereinigungsreaktion, insbesondere bei  ${}_6\text{C}^{12}(p; -)$  in der beobachteten Ausbeute theoretisch verständlich ist.

In den Fällen, wo es sich um normale Umwandlung durch das Teilchen und nicht um Resonanz handelt, hat sich vielfach gezeigt,

daß der Anstieg der Umwandlungswahrscheinlichkeit mit der Teilchenenergie in guter Näherung der theoretischen GAMOWSchen Funktion entspricht (56, 206).

**5. Umwandlung ohne Einfangen.** Gewisse Beobachtungen bei der Umwandlung von Stickstoff durch Neutronen schienen anfänglich auf das Vorhandensein von Umwandlungen ohne Einfangen des stoßenden Neutrons hinzudeuten. Die genaue Prüfung der Vorgänge zeigte jedoch, daß in keinem einzigen Fall ein Nichteinfangprozeß vorlag. Es ergab sich vielmehr, daß in allen Fällen die quantitative Deutung nur möglich ist, wenn man annimmt, daß die Teilchen eingefangen werden. Der Verlauf dieser Umwandlungen war deshalb nicht sofort zu übersehen, weil sie durch Neutronen hervorgerufen waren, die auf dem Weg von der Neutronenquelle bis zur Nebelkammer eine Richtungsstreuung erlitten hatten [HARKINS und GANS (50)].

**6. Kernanregung ohne Einfangen.** Ein Nichteinfangprozeß, der zur Atomumwandlung führt, ist also bisher nicht sicher nachgewiesen. Anders ist es mit der Kernanregung ohne Einfangen des stoßenden Teilchens. Bei Li ist diese ursprüngliche Deutung von BOTHE und BECKER (I, Zitat 6) durch eine Untersuchung von SCHNETZLER (243) gesichert worden. Li besteht aus  $\text{Li}^6$  und  $\text{Li}^7$ . Es sendet bei der Beschießung mit  $\alpha$ -Teilchen Neutronen und  $\gamma$ -Strahlen, aber keine Protonen aus. Im Gegensatz zu einem früheren Befund (I, S. 44) konnten auch keine Positronen, weder während, noch nach der Bestrahlung gefunden werden. Durch sorgfältige Aufnahme der Anregungsfunktion für Neutronen und für  $\gamma$ -Strahlen wurde gezeigt, daß die Anregungsgrenze in beiden Fällen sehr verschieden liegt, nämlich für  $\gamma$ -Strahlen bei einer  $\alpha$ -Strahlenergie von 2,3 eMV, für Neutronen bei 4,7 eMV. Damit ist erwiesen, daß beide Strahlungen nicht beim gleichen Vorgang entstehen können. Die Neutronen entstehen durch  ${}_3\text{Li}^7 (\alpha; n) {}_5\text{B}^{10}$  (über den Umkehrprozeß vgl. Ziff. 20). Bei  $\alpha$ -Energien zwischen 2,3 und 4,7 eMV tritt nur  $\gamma$ -Strahlung, aber keinerlei Teilchenstrahlung auf. Daher bleibt zur Erklärung der  $\gamma$ -Strahlung nur die Anregung ohne Einfangen übrig.

**7. Umwandlung durch schwere Kerne.** Bisher wurden Umwandlungen nur durch  $p$ ,  $d$ ,  $\alpha$ ,  $n$  erzeugt. Die Umwandlung von Li durch  ${}_1\text{H}^1$  geht schon bei geringen Protonenenergien vor sich. Es ist anzunehmen, daß sie auch dann abläuft, wenn die gleiche Relativgeschwindigkeit zwischen den beiden Kernen dadurch erreicht wird, daß Li mit großer Geschwindigkeit auf wasserstoffhaltige Substanzen trifft. Dieser Versuch wurde von ZELENY, BRASEFIELD, BOCK und POLLARD (III) ausgeführt. Li-Kanalstrahlen von 240 ekV wurden gegen (a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (b)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und (c) Cu geschossen. Die entstehenden  $\alpha$ -Teilchen wurden mit einem Spitzenzähler nachgewiesen. Es ergaben

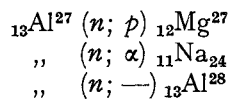
sich bei (a) 0,5, bei (b) 0,4, bei (c) 0,1  $\alpha$ -Teilchen/min. Bei (a) beträgt der Unterschied gegen den Nulleffekt (c) also 0,4  $\alpha$ -Teilchen/min. Gleiche Relativgeschwindigkeit zwischen beiden Teilchen herrscht, wenn  $H^1$ -Teilchen von 32 ekV auf Li treffen und wenn Li-Atome von 225 ekV auf H-Atome treffen. Oberhalb beider Werte ist Umwandlung nachgewiesen.

8. Auf Umwandlung durch Ultrastrahlung, wie sie z. B. STEINKE annimmt (vgl. Artikel STEINKE: Erg. exakt. Naturwiss., Bd. 13), wurde von anderer Seite aus der zeitlichen Verteilung von HOFFMANN'SCHEN Stößen zu schließen versucht. Die ursprünglichen Ergebnisse haben sich nicht bestätigt (114, 139, 140). Durch Beobachtungen im Bergwerk haben PAHL und HOSEMANN (226) gezeigt, daß die natürliche Radioaktivität von K, Rb, Sm nicht etwa künstlich durch Ultrastrahlung hervorgerufen ist.

9. Verzweigte Umwandlung. Beschießt man Stickstoff  ${}^7N^{14}$  mit  $\alpha$ -Strahlen genügender Energie, so beobachtet man neben der bei geringen  $\alpha$ -Energien auftretenden Umwandlung ( $\alpha; p$ ), die zu  ${}^8O^{17}$  führt, noch den anderen Vorgang ( $\alpha; n$ ), der  ${}^9F^{17}$  ergibt. Dieser Kern ist radioaktiv und sendet Positronen aus. Von HAXEL (184) wurde nun die Anregungsfunktion für beide Fälle aufgenommen. Es zeigt sich, daß die Ausbeute für den ersten Prozeß besonders oberhalb 6 cm  $\alpha$ -Reichweite mit zunehmender  $\alpha$ -Energie stark sinkt; gleichzeitig steigt sie für den zweiten Prozeß, der bei etwa 4 cm Reichweite einsetzt, erheblich an. Es tritt also eine Verschiebung des Verzweigungsverhältnisses zugunsten der Aussendung eines Neutrons und — nachträglich — eines Positrons ein.

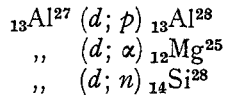
Ob die Verhältnisse bei allen ( $\alpha; p$ )-Umwandlungen ebenso liegen, ist nicht bekannt. Die Tatsache der Verzweigung kennt man bei der Umwandlung von F, Na, Mg, Al und neuerdings von Si und P (117).

Bei Beschießung mit Neutronen ist die verzweigte Umwandlung bei Kernen bis zur Ordnungszahl 30 als Normalfall anzusehen. Beschießt man Aluminium, das bekanntlich ein Reinelement ist und nur den stabilen Kern  ${}_{13}Al^{27}$  besitzt, mit Neutronen, so entstehen radioaktive Stoffe mit verschiedener Halbwertzeit. Mit Hilfe chemisch-analytischer Methoden wurde von FERMI und Mitarbeitern festgestellt (36, 118), daß das Produkt mit 12 Minuten Halbwertzeit chemisch mit Magnesium abtrennbar ist, das Produkt von 13 Stunden Halbwertzeit aber mit Natrium. Die unter gewissen Voraussetzungen außerdem auftretende Halbwertzeit von 3 Minuten läßt sich vom Aluminium nicht abtrennen; sie gehört also zu einem Isotop von Aluminium. Es kann sich dabei nur um folgende 3 Prozesse handeln:



Die ersten beiden Prozesse, die von KLARMANN (196) in der Nebelkammer direkt untersucht wurden, werden nur durch schnelle Neutronen ausgelöst, während der letzte nur bei langsamen Neutronen häufig ist. Die Umwandlung ( $n; \alpha$ ) scheint stets seltener zu sein als ( $n; p$ ). Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Neutronenenergie ist im einzelnen unbekannt, die Umwandlung ( $n; \alpha$ ) scheint jedoch höhere Neutronenenergie zu erfordern (vgl. Ziff. 20). Der Grund ist offenbar, daß die Potentialschwelle des Kernes für das  $\alpha$ -Teilchen doppelt so hoch ist wie für das Proton.

Mit Deuteronen können ebenfalls 3 Umwandlungen nebeneinander auftreten. Nach McMILLAN und LAWRENCE (217) erhält man bei  $\text{Al} + \text{H}^2$  die Umwandlungen:



( $d; p$ ) ist hundertmal häufiger als ( $d; \alpha$ ).

Auch bei Protonen scheint verzweigte Umwandlung vorzukommen. Es gibt z. B. neben  ${}_3\text{Li}^7 (p; \alpha) {}_2\text{He}^4$  auch  ${}_3\text{Li}^7 (p; -) {}_4\text{Be}^8 + \gamma$ . Im letzteren Fall beobachtet man Resonanz (Ziff. 4).

**10. Entstehung gleicher Kerne auf verschiedenen Wegen.** Es gibt viele Fälle, in denen der gleiche Kern auf verschiedenen Wegen entsteht. Falls es sich dabei um stabile Kerne handelt, läßt sich die Gleichheit nicht chemisch prüfen, man muß sich auf die richtige Deutung des Kernprozesses verlassen. Diese ist mindestens in den Fällen mit voller Sicherheit möglich, wo Elemente umgewandelt werden, die aus einer einzigen Atomart bestehen ( ${}_{13}\text{Al}^{27}$ ,  ${}_{15}\text{P}^{31}$  usw.). In Einzelfällen, wo der entstehende Kern angeregt ist, kann dessen  $\gamma$ -Strahlung die Gleichheit des Endproduktes beweisen, z. B.  ${}_6\text{C}^{13}$  aus  ${}_5\text{B}^{10} (\alpha; p)$  oder aus  ${}_6\text{C}^{12} (d; p)$ , vgl. Tabelle 1 in Ziff. 38.

Führt der Umwandlungsprozeß zu einem radioaktiven Kern, so ist die Prüfung der Gleichheit unmittelbar möglich. Zur Beweisführung verwendet man 1. die chemischen Eigenschaften des radioaktiven Kernes, 2. die Halbwertzeit der radioaktiven Abklingung, 3. Vorzeichen und Energieverteilung der ausgesandten Teilchen ( $+e$ ,  $-e$ ). Maßgebend sind meist die ersten beiden Punkte. Auf diese Weise findet man, daß z. B.  ${}_{13}\text{Al}^{28}$  auf folgende Weise erzeugt werden kann:  ${}_{12}\text{Mg}^{25} (\alpha; p)$ ,  ${}_{15}\text{P}^{31} (n; \alpha)$ ,  ${}_{14}\text{Si}^{28} (n; p)$ ,  ${}_{13}\text{Al}^{27} (n; -)$ ,  ${}_{13}\text{Al}^{27} (d; p)$ . Bei den Neutronenprozessen wurde die Halbwertzeit der Abklingung zu 137 sec bestimmt (118), beim Deuteronenprozeß zu  $156 \pm 5$  sec (217). Das ist Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit.

Besonders zu erwähnen ist der Fall des Positronen aussendenden radioaktiven Stickstoffs  ${}_7\text{N}^{13}$ . Bei Erzeugung aus  ${}_5\text{B}^{10} (\alpha; n)$  schien er eine Halbwertzeit von 14 Minuten zu besitzen, bei Erzeugung aus  ${}_6\text{C}^{12} (d; n)$  dagegen 10,3 Minuten. In beiden Fällen war das Produkt

nach den chemischen Eigenschaften Stickstoff (270). ELLIS und HENDERSON (158) haben die Bestimmung der Halbwertzeit bei Erzeugung aus  ${}_5\text{B}^{10}$  ( $\alpha$ ;  $n$ ) wiederholt und bei Vermeidung gewisser Fehlerquellen  $11,0 \pm 1$  min erhalten. FAHLENBRACH (161) erhielt auf dem gleichen Weg  $10,75 \pm 0,15$  min. Er hat insbesondere auch geprüft, und bestätigt, daß die Halbwertzeit nicht von der Energie der umwandelnden  $\alpha$ -Teilchen abhängt. Die Eigenschaften von  ${}_7\text{N}^{13}$  sind also unabhängig von der Art der Entstehung.

**11. Stufenweise Umwandlung?** Nach Versuchen von HARKINS, GANS, NEWSON und von KURIE (203, 67) scheint die Umwandlung  ${}_7\text{N}^{14}$  ( $n$ ;  $\alpha$ )  ${}_5\text{B}^{11}$  anders zu verlaufen als die sonstigen Austauschprozesse. Sie finden nämlich, daß die Energie der  $\alpha$ -Teilchen fast unabhängig von der Energie des umwandelnden Neutrons ist, im Gegensatz zu sonstigen Beobachtungen, bei denen die überschüssige kinetische Energie des Geschosses in den Umwandlungsprodukten wieder erscheint. Dieser Befund ist nach KURIE zu verstehen, wenn man annimmt, daß durch Vereinigung von  ${}_7\text{N}^{14} + {}_0n^1$  zunächst angeregtes und daher instabiles  ${}_7\text{N}^{15}$  entsteht. Bei der Bildung müßte dann Energie in Form von  $\gamma$ -Strahlung ausgesandt werden, und zwar mit einer Quantenenergie, die mit der kinetischen Energie des stoßenden Neutrons linear zunimmt. Als zweiter Vorgang würde dann nach schätzungsweise  $10^{-16}$  Sekunden der Zerfall in  ${}_5\text{B}^{11} + {}_2\text{He}^4$  folgen, der wesentlich unabhängig von der Geschoßenergie ablaufen sollte. Ähnliches soll für O, F und Ne gelten.

Der ganz ähnliche Fall  ${}_{13}\text{Al}^{27}$  ( $n$ ;  $p$ )  ${}_{12}\text{Mg}^{27}$  ist von KLARMANN (196) untersucht worden. Die Ergebnisse deuten auch hier auf eine definierte Protonenenergie hin, obwohl die einfallenden Neutronen sicher sehr inhomogen waren.

**12. Isotopie höherer Ordnung.** Besondere Verhältnisse sollen nach SOSNOWSKI (251) bei dem Produkt von Bi ( $n$ ; —) vorliegen. Wismut besteht nur aus  ${}_{83}\text{Bi}^{209}$ . Beim Bestrahlen mit Neutronen wurde nun eine schwache Radioaktivität von etwa 1 Stunde Halbwertzeit erhalten. Das Produkt ließ sich von Wismut chemisch nicht abtrennen und war insbesondere mit Tl und Pb nicht isotop. Es ist daher als  ${}_{83}\text{Bi}^{210}$  anzusehen. Nun besitzt aber RaE (Halbwertzeit 5 Tage) ebenfalls das Atomgewicht 210 und die Kernladung 83. Sollten sich die Versuche und ihre Deutung bestätigen, so würde ein Fall von Isotopie höherer Ordnung (Isomerie) aufgefunden sein, d. h. Verschiedenheit der Eigenschaften trotz gleicher Kernladung und gleichem Atomgewicht.

Auf einen anderen Fall, der aber noch unsicher ist, hat GAMOW (I, Zitat 196) hingewiesen. Gewöhnliches nichtradioaktives Blei enthält nach früherer Bestimmung 0,08 %  ${}_{82}\text{Pb}^{210}$ . Nun ist RaD chemisch ebenfalls Pb und besitzt auch das Atomgewicht 210. Wenn sich die

Existenz eines stabilen  $\text{Pb}^{210}$  bestätigen sollte, würde ein Fall von Isotopie höherer Ordnung vorliegen. (Bekannter Fall UZ,  $\text{UX}_2$ .)

### C. Künstliche Radioaktivität und ihre Entstehung.

13. **Künstliche Radioaktivität durch  $\alpha$ -Teilchen.** Durch  $\alpha$ -Teilchen läßt sich bei einer größeren Zahl von Atomkernen künstliche Radioaktivität erhalten. Gleich nach der Entdeckung wurde festgestellt, daß dabei eine neue Art von Radioaktivität zu beobachten ist, die Aussendung von *Positronen*. Es hat sich herausgestellt, daß dies durchaus nicht ausnahmslos der Fall ist. Man kennt bis jetzt zwei Prozesse, bei denen ein Elektronen aussendender Kern entsteht, nämlich die Umwandlung  $_{12}\text{Mg}^{25} (\alpha; p)$   $_{13}\text{Al}^{28}$  (I, S. 42) und den von FAHLENBRACH (160) neu beobachteten Fall  $_{14}\text{Si}^{29} (\alpha; p)$   $_{15}\text{P}^{32}$ . Es besteht die Regel, daß radioaktive Isotope, deren Masse kleiner ist, als die aller stabilen Isotope, Positronen aussenden, während Kerne mit größerer Masse Elektronen aussenden. Diese Regel besitzt keine Ausnahme. Es gibt auch Fälle, in denen die Masse des radioaktiven Kerns zwischen denen zweier stabiler liegt, z. B.  $\text{Cl}^{36}$  und  $\text{Br}^{80}$ ; beide senden Elektronen aus.

Es wurde schon in Ziff. 9 erwähnt, daß der zur Erzeugung radioaktiver Kerne führende Prozeß ( $\alpha; n$ ) bei höheren  $\alpha$ -Energien gegenüber ( $\alpha; p$ ) bevorzugt wird.

14. **Aussendung von Neutronen bei künstlicher Radioaktivität?** Von CURIE, JOLIOT und PREISWERK (I, 188) wurde seinerzeit ein Versuch angestellt, der Grund zu der Annahme zu geben schien, daß der künstlich radioaktive Kern  $\text{Al}^{28}$  imstande ist, Neutronen auszusenden. Inzwischen wurden von verschiedenen Seiten ähnliche Versuche ausgeführt. DUNNING, PEGRAM und FINK (151) konnten die Aussendung mit Hilfe einer Ionisationskammer und Oszillograph weder bei  $\text{Al}^{28}$  aus  $P + n$  bestätigen, noch bei Al, Cu, Fe feststellen, das mit Neutronen bestrahlt worden war. GUREWICH (175) glaubt, aus  $\text{Al}^{28}$  einige Neutronen mittels einer paraffinbedeckten photographischen Platte beobachtet zu haben.

15. **Künstliche Radioaktivität durch Deuteronen.** Auch bei Umwandlung durch Deuteronen können positronen- oder elektronenaktive Kerne entstehen. Beispiele sind für Positronenaussendung  $_{6}\text{C}^{11}$  aus  $_{5}\text{B}^{10} (d; n)$ , für Elektronenaussendung  $_{11}\text{Na}^{24}$  aus  $_{11}\text{Na}^{23} (d; p)$ . Die Umwandlung von C, B, N wurde von COCKROFT, GILBERT und WALTON (142) genauer untersucht. Insbesondere konnte die Rückstoßenergie bei Entstehung von  $_{7}\text{N}^{13}$  aus  $_{6}\text{C}^{12} (d; n)$  aus der Absorbierbarkeit dieser Kerne in Al-Folien zu 150—350 eKV bestimmt werden.

Beobachtungen, nach denen schwere Elemente (Pt-Blech) beim Beschießen mit Deuteronen in Luft radioaktiv werden, erklären sich aus der Entstehung von radioaktivem Sauerstoff  $_{8}\text{O}^{15}$ , der Positronen

aussendet. Er wird aus Stickstoff auf dem Wege  ${}^7\text{N}^{14} (d; n) {}^8\text{O}^{15}$  gebildet und durch den übertragenen Impuls niedergeschlagen. Er besitzt eine Halbwertzeit von 2 Minuten. Diese Halbwertzeit beobachtet man beim Beschießen aller Stoffe in Luft (74). Umwandlungen durch Deuteronen treten, ebenso wie solche durch  $\alpha$ -Teilchen, mit den heute verfügbaren Energien nur bei leichteren Kernen auf.

**16. Künstliche Radioaktivität durch Protonen.** Radioaktivität bei Beschießung von Kohlenstoff mit  $\text{H}^1$  ist jetzt nachgewiesen. Wie HAFSTAD und TUVE (177) gezeigt haben, wird die Umwandlung im Gegensatz zu früheren Feststellungen (I, S. 45) doch nicht durch Verunreinigungen des  $\text{H}^1$  durch  $\text{H}^2$  verursacht. Es gibt sowohl die Umwandlung  ${}^6\text{C}^{12} (p; -)$  als auch  ${}^6\text{C}^{12} (d; n)$ . Beide führen zu  ${}^7\text{N}^{13}$ . Die Anregungsfunktion ist verschieden. Das Einfangen des Protons ist ein Resonanzvorgang (vgl. Ziff. 4); mit  ${}^1\text{H}^2$  zeigt die Ausbeute der Umwandlung einen anderen und viel ausgedehnteren Anstieg.

Zum gleichen Ergebnis kamen COCKROFT, GILBERT und WALTON (142). Sie fanden für Protonen eine 10mal kleinere Ausbeute als für Deuteronen.

**17. Künstliche Radioaktivität durch Neutronen.** Mit Neutronen läßt sich künstliche Radioaktivität beim größten Teil aller Elemente erhalten (FERMI und Mitarbeiter). Das ist verständlich, weil sie als ungeladene Teilchen vom COULOMBSchen Kernfeld nicht beeinflußt werden. Die Neutronenumwandlungen führen entweder zu stabilen Kernen [z. B.  ${}^7\text{N}^{14} (n; \alpha) {}^5\text{B}^{11}$ ] oder zu radioaktiven Kernen, und zwar beobachtet man dann ausschließlich Elektronenaussendung. Die erreichbare Intensität ist unter Umständen so groß, daß es möglich ist, die Abklingung mit ziemlich unempfindlichen Ionisationskammern zu verfolgen (115). Das Fehlen von Positronen wurde bei vielen Stoffen nach der Trochoidenmethode [THIBAUD (I, S. 32)] von AMALDI und SEGRÈ (5) geprüft. Die radioaktiven Kerne senden außerdem häufig  $\gamma$ -Strahlen aus.

Ein Beispiel einer Abklingungskurve von  ${}^{25}\text{Mn}^{56}$  aus  ${}^{26}\text{Fe}^{56} (n; p)$  ist in Abb. 3 wiedergegeben. Sie wurde mit einem vorbestrahlten Zählrohr aus Eisen aufgenommen (FLEISCHMANN, unveröffentlicht). Die eingetragenen Punkte entsprechen bei der  $\beta$ -Strahlkurve den Einzelbeobachtungen der Zählrohrausschläge in je 10 min. Man erkennt daraus die ungefähre Größe der auftretenden statistischen Schwankungen. Ferner ist die Intensität der vom gleichen Kern ausgesandten  $\gamma$ -Strahlung eingetragen. Der Abfall geht mit der gleichen Halbwertzeit wie bei der Kurve für Elektronen, nämlich mit  $2\frac{1}{2}$  Stunden, vor sich. Daneben sind beide Kurven in logarithmischem Maßstab dargestellt; bei der  $\beta$ -Strahlung sind hierbei je 5 Einzelbeobachtungen zusammengefaßt.

Die künstliche Radioaktivität durch Neutronen stellt den wichtigsten Fall der Umwandlung durch Neutronen dar und den

häufigsten der künstlichen Radioaktivität. Mit Hilfe der Neutronen ist es gelungen, neue Elemente mit Kernladungen über 92 zu erhalten, ferner Glieder der bisher unbekannt radioaktiven Zerfallsreihe mit Massen  $4n + 1$  (vgl. Ziff. 32 und 33).

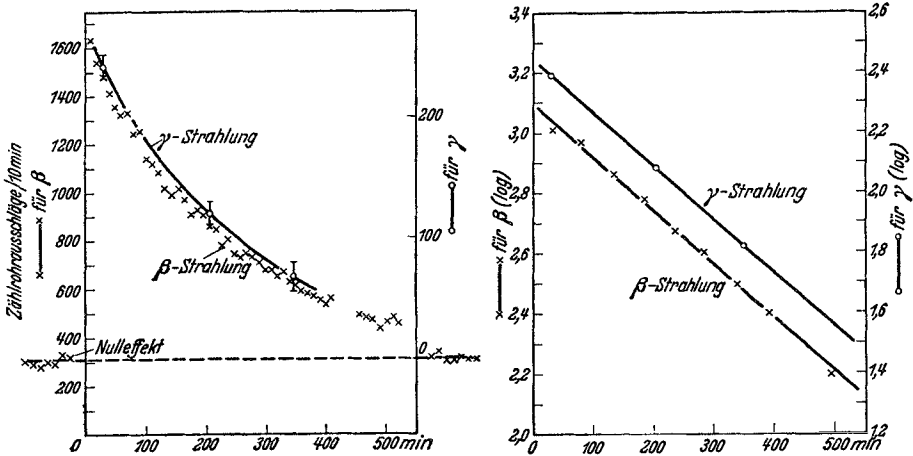


Abb. 3. Künstliche Radioaktivität von Eisen mit Neutronen ( $Mn^{54}$ ).

Neutronen verschiedener Herkunft ( $RaEm + Be$ ,  $d + Li$ ,  $\gamma + D_2O$  usw.) sind sämtlich fähig, künstliche Radioaktivität zu erzeugen (14, 78, 103, 123, 174, 198, 232).

18. Die Energieverteilung der ausgesandten Elektronen und Positronen ist für viele Kerne aufgenommen worden (2, 5, 8, 64, 113, 205, 33, 86). Man erhält ausnahmslos ein kontinuierliches Spektrum, der Verlauf ist ähnlich wie bei den natürlich radioaktiven Stoffen (z. B.  $RaE$ ). Für diese hat nun SARGENT eine Beziehung zwischen Höchstenergie und Halbwertszeit aufgestellt. Sie verknüpft, ähnlich der GEIGER-NUTTALLSchen Beziehung für  $\alpha$ -Strahler, den Logarithmus der Höchstenergie und den Logarithmus der Halbwertszeit. Man erhält experimentell zwei lineare Beziehungen zwischen beiden Größen; gewisse Kerne genügen der einen, gewisse der anderen Beziehung. Nach theoretischen Überlegungen [vgl. GAMOW (41)] rührt das davon her, daß der Kernspin beim Zerfall sich entweder um 0 oder um 1 ändert. Soweit die Energiespektren bei der künstlichen Radioaktivität genügend bekannt sind, liefern sie zum Teil Punkte, die auf einer der SARGENTSchen Geraden liegen (z. B.  $C^{14}$ ,  $N^{13}$ ,  $Al^{28}$  nach ANDERSON und NEDDERMEYER I, 183). Vgl. Abb. 4.

19. Abtrennung radioaktiver Isotope. Für die chemische Abtrennung und Identifizierung künstlich radioaktiver Atome hat sich für gewisse Fälle das folgende Verfahren als besonders nützlich



erwiesen. Beschießt man chemische Verbindungen der umzuwandelnden Elemente, so wird der umgewandelte Kern durch den Stoß des Neutrons aus dem Molekülverband herausgeschlagen und läßt sich unter Umständen leicht chemisch abtrennen. Das Verfahren stammt von SZILLARD und CHALMERS (102) und wurde von ihnen zuerst auf Äthyljodid angewendet. Das umgewandelte freigewordene Jod läßt sich nachher als AgJ fällen. Das Verfahren ist, wie dieses Beispiel zeigt, vor allem dort anzuwenden, wo das erzeugte radioaktive Atom mit dem umzuwandelnden Isotop ist, also bei Umwandlungen ( $n; -$ ). Man erhält die radioaktiven Atome stark angereichert.

Einen ähnlichen Erfolg kann man bei gasförmigen Stoffen durch

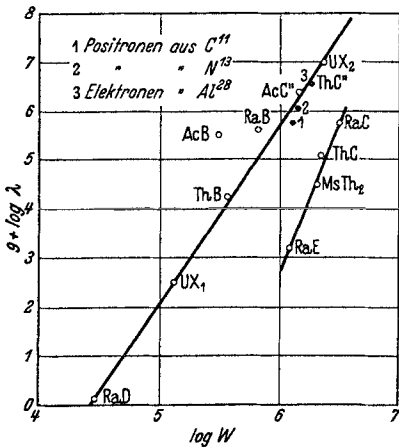


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Halbwertzeit  $\lambda$  und Grenzenergie  $W$  des kontinuierlichen Elektronen- bzw. Positronenspektrums. (Vgl. Ziff. 18.)

Bestrahlung mit Neutronen im elektrischen Feld erzielen. Die Atome erhalten eine Ladung und können auf einer Elektrode gesammelt werden. Es gelingt nach PANETH und FAY (227) auf diese Weise, das radioaktive Atom  $As^{76}$ , das aus  $As^{75}$  durch Einfangen eines Neutrons entsteht, im Verhältnis 1 : 1500, unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen 1 : 20 000 anzureichern.

Ebenso gelang es schon vorher FERMI und Mitarbeitern (5), radioaktives Jod aus gasförmigem Äthyljodid mit geringerer Ausbeute auf einem aufgeladenen Draht zu sammeln.

**20. Ausbeute in Abhängigkeit von der Neutronenenergie, Paraffin- einfluß, Anlagerungs- und Austauschreaktionen durch langsame Neutronen.** Es wurden verschiedene Versuche angestellt, um die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Kernprozesses in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Neutronen zu erhalten. Bis jetzt ist es nicht gelungen, verschiedene Geschwindigkeitsbereiche von Neutronen getrennt herzustellen. Bisherige Versuche mit Neutronenquellen, deren *höchste* Energie verschieden liegt, deren Geschwindigkeitsverteilung aber nicht berücksichtigt werden kann, zeigen deutlich, daß manche Umwandlungsprozesse höhere Neutronenenergie erfordern als andere. BJERGE und WESTCOTT (14) stellten Versuche mit Neutronen verschiedener Herkunft an und bezogen sie auf gleiche Neutronenintensität, gemessen mit Ionisationskammer und Oszillograph. Sie fanden, daß der Prozeß  ${}_{15}P^{31} (n; \alpha) {}_{13}Al^{28}$  mit Neutronen von  $H^2 + H^2$ , die etwa 2 eMV besitzen, nicht mehr in meßbarer Intensität vor sich geht, im Gegensatz zum Prozeß

${}_{15}\text{P}^{31}(n; p){}_{14}\text{Si}^{31}$ , dessen Häufigkeit bereits 30% derjenigen beträgt, die man mit den viel energiereicheren Neutronen aus  $\text{Be} + \text{RaEm}$  (bis 14 eMV) erhält. Ähnliche Ergebnisse erhielten KURTSCHATOW und Mitarbeiter (198). Nach PREISWERK (232) lassen sich mit den ebenfalls langsameren Neutronen aus  $\text{B} + \text{RaEm}$  die Umwandlungen  $\text{Si}(n; p)$ ,  $\text{Al}(n; p)$ ,  $\text{Fe}(n; p)$  nicht mehr erregen.

In vielen Fällen beobachtet man eine überraschend große Zunahme der Erregung künstlicher Radioaktivität mit *abnehmender* Neutronenenergie. FERMI und Mitarbeiter (38) haben gefunden, daß sich viele Elemente viel stärker aktivieren lassen, wenn die Neutronen vor dem Auftreffen auf die umzuwandelnde Substanz erst Paraffin, Wasser oder andere wasserstoffhaltige Stoffe durchdrungen haben. Es zeigte sich bald, daß der Paraffineinfluß bei allen Umwandlungen auftritt, bei denen das Neutron angelagert wird und ein zu dem ursprünglichen isotoner Kern entsteht. Die Erscheinung erklärt sich folgendermaßen: Beim Durchgang durch Paraffin ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) treffen die Neutronen mit H-Atomen zusammen. Nach den Gesetzen der klassischen Mechanik gibt ein stoßendes Neutron (Masse  $m_1$ ) bei zentralem Stoß gegen ein Teilchen von der Masse  $m_2$  den Bruchteil der Energie  $\frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}$  ab, beim Stoß gegen ein Proton also die ganze Energie, beim Stoß gegen einen Bleikern nur rund  $\frac{1}{52}$ . Beim Durchgang durch wasserstoffhaltige Substanzen entstehen daher durch wiederholte Zusammenstöße Neutronen mit geringer kinetischer Energie. Diese können dann offenbar besonders leicht an andere Kerne angelagert werden.

Die Frage, ob langsame Neutronen wirksam sind, wird nach FERMI und Mitarbeitern (38, 118) am einfachsten geprüft, indem man die Aktivierung einmal bestimmt, ohne daß sich Paraffin in der Nähe befindet, zum anderen Mal mit Paraffin. Das Verhältnis wird „Verstärkungsfaktor“ genannt und bei FERMI mit  $\alpha$  bezeichnet.  $\alpha$  ist für verschiedene aktivierbare Stoffe verschieden und hängt von der Energieverteilung der verwendeten Neutronenquelle ab. Mit  $\text{RaEm} + \text{Be}$  hat  $\alpha$  Werte zwischen 3 und 40, mit  $\text{RaEm} + \text{B}$  steigt  $\alpha$  bis 120.  $\alpha = 1$  bedeutet Unwirksamkeit langsamer Neutronen.

Läßt man die Neutronen einmal durch gewöhnliches Wasser, das andere Mal durch schweres Wasser hindurchgehen, so erhält man nach DUNNING und PEGRAM (30) für schnelle Neutronen innerhalb der Meßgrenze von 2% die gleiche Durchlässigkeit. Das ist nicht verwunderlich, weil beide Arten Wasser gleich viele Kerne enthalten, die zu einer Richtungsstreuung Anlaß geben, und diese im wesentlichen die „Absorption“ bedingt. Andererseits werden Neutronen durch  $\text{D}_2\text{O}$  viel weniger verlangsamt als durch  $\text{H}_2\text{O}$  wegen der größeren Masse des D. Dies zeigen Versuche von HERSZFINKIEL, ROTBLAT und ŻYW (185). Darnach wird die Aktivierung von Ag durch

Einschalten von 1,5 cm H<sub>2</sub>O auf das 6,4fache, bei Einschalten der gleichen Schichtdicke D<sub>2</sub>O nur auf das Doppelte gesteigert (185, 143).

Alle bisherigen Beobachtungen stimmen darin überein, daß *alle* Umwandlungen von der Art ( $n; -$ ) durch Paraffin verstärkt werden. Bei der Anlagerung des Neutrons ist in verschiedenen Fällen  $\gamma$ -Strahlung nachgewiesen (Näheres in Ziff. 28). Umgekehrt darf man aber nicht schließen, daß die Umwandlung durch langsame Neutronen in *jedem* Fall nach dem Schema ( $n; -$ ) erfolgt. In einigen Fällen tritt statt der Anlagerung eine Austauschumwandlung ( $n; \alpha$ ) ein [FERMI und Mitarb. (115)]. Man beobachtet dabei keine  $\gamma$ -Strahlung,

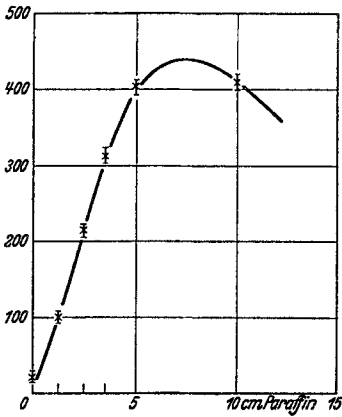


Abb. 5. Langsame Neutronen, gemessen durch Radioaktivität von Silber.

die verfügbare Energie wird vielmehr auf die beiden durch Umwandlung entstehenden Kerne verteilt. Dieser Fall tritt bei B und Li ein (115), in geringerem Maß auch bei N (141).

Genau bekannt ist der Umwandlungsvorgang  ${}_5\text{B}^{10} (n; \alpha) {}_3\text{Li}^7$  durch Untersuchungen von TAYLOR und GOLDHABER (255) mit einer mit Borax getränkten photographischen Platte und durch Nebelkammeraufnahmen bei Gegenwart von Methylborat, die KURTSCHATOW und Mitarbeiter (200) ausgeführt haben. Es entstehen zwei Teilchen. Der entstehende Li-Kern besitzt eine Reichweite von 0,3 cm, das  $\alpha$ -Teilchen eine solche von 0,9 cm (200); Die Summe beider Reichweiten ist nach (255)  $1,1 \pm 0,1$  cm. Nach SCHNETZLER (243) erfordert der Umkehrprozeß  ${}_3\text{Li}^7 (\alpha; n) {}_5\text{B}^{10}$  einen Energieaufwand, der mit der hier freiwerdenden Energie übereinstimmt. Bei dem Vergleich muß die Schwerpunktschwindigkeit genau berücksichtigt werden. Die Umwandlung von Li geht nach CHADWICK und GOLDHABER (141) nach der Beziehung  ${}_3\text{Li}^6 (n; \alpha) {}_1\text{H}^3$  vor sich. Das  $\alpha$ -Teilchen bekommt 1,5 cm, das H<sup>3</sup>-Teilchen 5,5 cm Reichweite. Nach (138a) sind die Reichweiten 2,0 und 6,5 cm.

21. Die Entstehung langsamer Neutronen in Paraffin wurde von FLEISCHMANN (164) näher verfolgt. Bestrahlt man Silber aus festem Abstand mit Neutronen, so tritt eine schwache Aktivierung durch Anlagerung ( $n; -$ ) ein, die vermutlich von langsamen schon vom Präparat ausgehenden Neutronen herrührt. Schiebt man Paraffinschichten verschiedener Dicke dazwischen, so erhält man eine Verstärkung der künstlichen Radioaktivität im selben Maß, als langsame Neutronen entstanden sind (Abb. 5). Das Maximum der Wirksamkeit wird bei etwa 7 cm Paraffindicke erreicht.

Einfacher und empfindlicher ist folgendes Verfahren (164) zum Nachweis langsamer Neutronen, das allerdings eine Vorfiltrierung der primären schnellen Neutronen mit 25 cm Pb zur Beseitigung der  $\gamma$ -Strahlung des Präparates (RaEm + Be) voraussetzt. Man verwendet an Stelle der künstlichen Radioaktivität zur Messung die bei der Anlagerung entstehende  $\gamma$ -Strahlung, die mit einem Zählrohr gemessen wird (Ziff. 28). Cd absorbiert langsame Neutronen sehr stark und gibt  $\gamma$ -Strahlung. Die Ursache liegt ebenfalls in einer Anlagerung ( $n; \gamma$ ), diese führt aber in diesem Fall zu einem stabilen Kern. Bestimmt wurde die Zunahme der Ausschlagszahl des Zählrohrs,

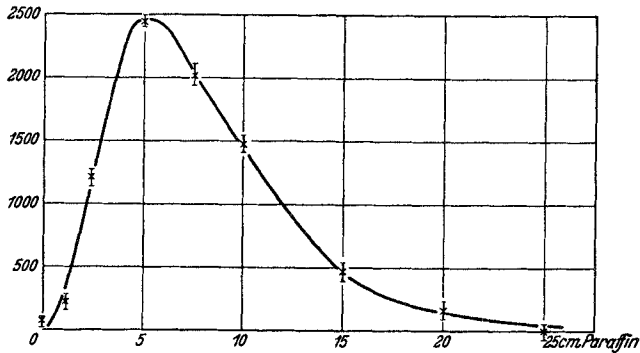


Abb. 6. Langsame Neutronen, gemessen durch Cd- $\gamma$ -Strahlung.

wenn man hinter dem Paraffin verschiedener Dicke ein Cd-Blech einschiebt. Sie dient als Maß für die Menge der langsamen Neutronen. Abb. 6 zeigt den Intensitätsverlauf hinter verschiedenen Paraffindicken. Man erhält einen Anstieg bis zu einem Maximum bei 5 cm, daran schließt sich eine abfallende  $e$ -Kurve. Wie nähere Betrachtungen zeigen, setzen sich die langsamen und schnellen Neutronen in den ersten 5—10 cm ins Gleichgewicht. Der Endabfall mit einer Halbwerttdicke von 3,5 cm entspricht der Absorbierbarkeit der *schnellen*, noch nicht verlangsamten Neutronen, die gesondert bestimmt wurde. Aus der Form des Anstiegs erkennt man, daß die langsamen Neutronen eine Halbwerttdicke von etwa 2,5 cm besitzen und selten mehr als 5 cm Paraffin durchdringen. Zu gleichen Folgerungen kommt man aus Versuchen, bei denen diejenigen Neutronen beobachtet werden, die aus Paraffin nach *rückwärts* gestreut wurden. Ihre Intensität ist beträchtlich.

Zusatz bei der Korrektur: BJERGE und WESTCOTT (135a) haben ähnliche Versuche ausgeführt. Sie umgaben ein Präparat von RaEm + Be mit Wasser oder Borsäurelösungen von Konzentrationen bis 4% in Form von Kugeln mit verschiedenem Radius. Die langsamen Neutronen wurden einerseits mit Hilfe der künstlichen Radioaktivität von Silber, andererseits durch die Umwandlung Li ( $n; \alpha$ )

nachgewiesen. Bei Wasser ergaben sich ganz ähnliche Kurven wie Abb. 5. Das Maximum liegt je nach dem Nachweisverfahren bei 8 cm (Ag) oder 10 cm (Li). Paraffin verhielt sich praktisch wie Wasser. Bei Lösungen von Borsäure bleibt die Kurvenform im großen ganzen erhalten, nur wird das Maximum zu kleineren Dicken verlagert und hat viel geringere Höhe. Bei einer 4%igen Lösung und bei Nachweis mit Li sind überhaupt nur mehr sehr wenige langsame Neutronen festzustellen. Das rührt von der in Ziff. 23 besprochenen anomalen Absorbierbarkeit langsamer Neutronen in Bor her.

**22. Geschwindigkeit der „langsamen“ Neutronen.** Unter „langsamen“ Neutronen sind bisher diejenigen verstanden, bei denen Anlagerungsreaktionen bevorzugt ablaufen. Man kann fragen, ob die dazu nötigen Geschwindigkeiten so klein sind, daß sie in der Größenordnung der Temperaturbewegung oder darunter liegen. In diesem Fall würde die Aktivierung hinter Paraffin noch zunehmen, wenn dieses auf sehr tiefe Temperatur gebracht wird. Den ersten Versuch darüber haben FERMI und Mitarbeiter (118) ausgeführt. Ein Temperatureinfluß konnte zunächst nicht festgestellt werden. Versuche anderer Forscher (154) schienen darauf hinzudeuten, daß doch eine Erhöhung um einige Prozent eintritt. MOON und TILLMANN (220, 256a) finden bei Ag, Cu und Rh Erhöhungen von 17—30%, bei J nur 10% (vgl. auch 210). Neuere Versuche von FERMI und Mitarbeitern (117) zeigen, daß beim Kühlen des Paraffins auf die Temperatur der flüssigen Luft die Aktivierung von Ag, V, Al tatsächlich um 10—20% gesteigert wird, während bei Rh kein Einfluß zu bemerken ist.

Viel direkter erhält man eine Aussage über die wirksame Geschwindigkeit durch einen eleganten Versuch von FERMI und Mitarbeitern, bei dem die Geschwindigkeit der von Paraffin rückwärts gestreuten Neutronen eingeht (117). Auf einer Drehscheibe von 80 cm Durchmesser werden dem Rand entlang ein Mn- oder V-Blech, eine Neutronenquelle und nochmals ein Mn- oder V-Blech in gleichen Abständen (5 cm) befestigt. Oberhalb und unterhalb der Scheibe befinden sich Paraffinringe von 10 × 20 cm Querschnitt. Setzt man die Scheibe in Drehung (1600 Umdrehungen/Min.), so bewegen sich Präparat und Bleche zwischen dem Paraffin hindurch. Die Aktivierung erfolgt, während sich die Scheibe in schneller Drehung befindet. Man stellt nach Ende der Bestrahlung fest, daß die dem Präparat vorseilende Ag-Schicht um 10% weniger aktiviert wurde als die nachfolgende. Daraus ist zu schließen, daß bei der Aktivierung von Mn oder V Neutronen beteiligt sind, deren Geschwindigkeit mit der Umfangsgeschwindigkeit der Scheibe ( $\sim 70 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$ ) vergleichbar ist.

Andererseits sind aber auch Neutronen mit größerer Geschwindigkeit wirksam. Das zeigt die in Ziff. 19 erwähnte Abtrennungsmethode

von SZILLARD und CHALMERS. Da dort Jod bei einer Anlagerungsreaktion ( $n; -$ ) aktiviert und aus dem Moleküleverband von Äthyljodid ausgeschleudert wird, so müssen die umwandelnden Neutronen eine Energie besitzen, die die Ablösearbeit überschreitet, also mindestens  $1-2 \text{ eV} \left( 14-20000 \frac{\text{m}}{\text{sec}} \right)$ .

Man hat nach den vorliegenden Ergebnissen guten Grund zu der Annahme, daß die Anlagerungsreaktionen, welche mit den üblichen Neutronenquellen ohne Paraffinverstärkung beobachtet werden, auf langsame Neutronen zurückzuführen sind, die von der Quelle selbst ausgehen.

Eine Aussage über die Aussendung langsamer Neutronen aus verschiedenen Präparaten läßt sich aus der Bestimmung des Verstärkungsfaktors  $\alpha$  für Anlagerungsreaktionen (vgl. Ziff. 20) bei Verwendung verschiedener Neutronenquellen machen. Ist der Verstärkungsfaktor groß, so sendet die Quelle selbst wenig „langsame“ Neutronen aus, ist er klein, so sendet sie viele langsame Neutronen aus. Nach Versuchen von AMALDI, FERMI u. a. (II7) findet man bei Neutronen aus RaEm + B, Mg, Al durchweg größere Werte für  $\alpha$  als für solche aus RaEm + Be. Die letztere Quelle sendet also verhältnismäßig viele langsame Neutronen aus.

**23. Absorbierbarkeit langsamer Neutronen.** Schnelle Neutronen durchdringen große Stoffmengen sehr leicht. Wie DUNNING, PEGRAM und FINK (I5I) gefunden haben, treten aus einer Kugel von 25,7 cm Radius bei Wasser 38 %, bei Kohle 78 %, bei Blei 75 % der Neutronen von RaEm + Be noch aus. Dagegen werden langsame, in Paraffin abgebremste Neutronen in einigen Stoffen sehr stark absorbiert, weil sie leicht mit anderen Kernen reagieren. Nach FERMI u. a. (39) genügen z. B.  $4 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$  Bor, um die Hälfte der langsamen Neutronen zu absorbieren. Eine tabellenmäßige Zusammenstellung findet sich in Ziff. 40. Der Wirkungsquerschnitt beträgt für Cd  $10 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ , für B  $3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ . Diese Werte sind außerordentlich hoch. Zum Vergleich sei daran erinnert, daß die erste BOHRsche Bahn in Cadmium eine Fläche von rund  $3,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  besitzt. Der Kernquerschnitt des Cd beträgt dagegen nur rund  $1,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

Es ist nicht wahrscheinlich, daß der zur Anlagerung führende Geschwindigkeitsbereich bei allen Prozessen genau der gleiche ist. Daher ist es durchaus möglich, daß die eine Umwandlung ihr Wechselwirkungsmaximum bei etwas größerer, die andere bei etwas kleinerer Neutronenenergie hat. Genauere Angaben sind zur Zeit noch nicht möglich. Es kann daher sein, daß die für langsame Neutronen bestimmten Absorptionskoeffizienten etwas verschieden ausfallen, je nach der zum Nachweis der langsamen Neutronen verwendeten Umwandlung. FERMI und Mitarbeiter (39, 7, II5, II6, II8) haben

vor allem die Aktivierung von Rh und Ag verwendet und die Zahl der bei der Abklingung ausgesandten Elektronen bestimmt. DUNNING, PEGRAM, FINK und MITCHEL (152, 153) verwendeten die Umwandlung  $Li(n; \alpha)$  und zählten die dabei ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen. In beiden Fällen werden die Ergebnisse von der Anregungsfunktion des zum Nachweis verwendeten Prozesses beeinflusst. Anders ist es bei Messungen von FLEISCHMANN (165), der die in der Neutronen absorbierenden Substanz entstehenden  $\gamma$ -Strahlen zum Nachweis verwendet (vgl. Ziff. 28).

#### 24. Theorie der Wechselwirkung von Neutronen und Kernen.

Es hat sich gezeigt, daß die Quantenmechanik ohne Einführung neuer Hypothesen in der Lage ist, von den wesentlichen Zügen der Erscheinungen Rechenschaft zu geben (125, 230, 135). Die umfassendste Theorie hat BETHE (135) gegeben. Hiernach besteht der wesentliche Unterschied gegenüber der auf dem GAMOWschen Atommodell beruhenden Theorie der Umwandlung durch *geladene* Teilchen darin, daß ein Atomkern für das Neutron keinen Potentialwall, sondern nur ein Potentialloch darstellt, so daß noch Neutronen von sehr kleiner Energie in den Kern eindringen können. Die hohe Wirkungswahrscheinlichkeit gerade der langsamen Neutronen beruht zum Teil darauf, daß sie sich besonders lange im Kern aufhalten, sie ist daher umgekehrt proportional der Neutronengeschwindigkeit. Hinzu kommt aber noch die Möglichkeit einer Resonanz, die allerdings weit weniger scharf und daher häufiger zu beobachten ist als die beim Stoß *geladener* Teilchen auftretenden Resonanzen. Durch solche Resonanz in der Nähe der Energie Null kann die Wirkungswahrscheinlichkeit sehr stark erhöht werden; bei welchen Kernen dies eintritt, kann man ebensowenig voraussagen wie bei geladenen Teilchen, weil unsere Kenntnisse vom Bau der Kerne dazu noch nicht ausreichen. Für die einzelnen Wechselwirkungsarten ergeben sich noch folgende Besonderheiten [durchweg nach BETHE (135)].

Das Anlagern langsamer Neutronen ist nicht für jeden Kern möglich, sondern nur für solche, welche ein unbesetztes Neutronenniveau mit der azimuthalen Quantenzahl  $l = 1$  ( $p$ -Niveau) haben. Daher ist zu schließen, daß Stoffe, in welchen die langsamen Neutronen lange Diffusionswege haben, kein freies Neutronen- $p$ -Niveau besitzen.

Große Wirkungsquerschnitte für Anlagerung durch Resonanz gehen parallel mit solchen für elastische Streuung von Neutronen.

Bei Austauschprozessen  $(n; \alpha)$  oder  $(n; p)$  wird die Wahrscheinlichkeit noch dadurch beeinflusst, daß das entstehende geladene Teilchen den Potentialwall des Kernes von innen her durchdringen muß. Dies geschieht offenbar um so leichter, je mehr Energie bei der Reaktion frei wird. Die Reaktionen  $(n; \alpha)$  sind nun gewöhnlich exotherm, daher sollen sie bei kleiner Ordnungszahl  $< 16$  (niedrigem Potentialwall für  $\alpha$ -Teilchen) auch für langsame Neutronen mit großer

Ausbeute möglich sein [vgl. die in Ziff. 20 besprochenen Prozesse  ${}_3\text{Li}^6 (n; \alpha) {}_1\text{H}^3$ ;  ${}_5\text{B}^{10} (n; \alpha) {}_3\text{Li}^7$ ]. Mit steigender Neutronengeschwindigkeit nimmt die Wahrscheinlichkeit zuerst stark ab (kleinere Verweildauer im Kern), dann wieder zu, weil die übertragene Energie dem  $\alpha$ -Teilchen die Durchdringung des Potentialwalls erleichtert. Der letztere Anstieg ist auch bei höherer Ordnungszahl bis etwa  $Z = 27$  zu erwarten, bei denen langsame Neutronen nach der Erfahrung ohne merkliche Wirkung bleiben. Die Reaktionen  $(n; p)$  sind dagegen stets endotherm und daher für langsame Neutronen nicht möglich. Erst bei höherer Neutronengeschwindigkeit bekommt das entstehende Proton genügend Energie, um den Potentialwall durchdringen zu können. Für beide Umwandlungstypen wird mit den beschränkten Neutronenenergien, die heute zur Verfügung stehen, die Umwandlung nur bis zu einer gewissen mittleren Ordnungszahl gelingen, weil dann der Potentialwall für die entstehenden Teilchen zu hoch wird. So erklärt sich, daß bei den schweren Kernen nur Anlagerungsprozesse beobachtet werden.

In allen Fällen ergeben sich Wirkungsquerschnitte von der richtigen Größenordnung.

BETHE diskutiert auch noch die Möglichkeit einer Kernanregung durch ein vorbeifliegendes Neutron, ohne daß dieses eingefangen wird.

#### D. $\gamma$ -Strahlung bei Kernprozessen.

25.  $\gamma$ -Strahlung durch  $\alpha$ -Beschießung. Neue Umwandlungsprozesse, die zu einer  $\gamma$ -Strahlaussendung führen, sind nicht bekannt geworden. Wohl aber konnte im Falle des Bors zum erstenmal die Entstehung der  $\gamma$ -Strahlung unmittelbar aufgeklärt werden, und zwar in dem von BOTHE und BECKER früher angenommenen Sinn (I, Zitat 6).

Bekanntlich sendet Bor bei der Beschießung mit  $\alpha$ -Teilchen Protonen mit mehreren Reichweitengruppen, Neutronen und  $\gamma$ -Quanten aus. BOTHE und v. BAEYER (137, 122) haben nun mit einer Koinzidenzanordnung gezeigt, daß bei der Umwandlung  ${}_5\text{B}^{10} (\alpha; p)$   ${}_6\text{C}^{13}$  Protonen einer kürzeren Gruppe (33 cm Reichweite) gleichzeitig mit  $\gamma$ -Quanten, also beim selben Elementarprozeß ausgesandt werden. Zwischen den Protonen der längsten Reichweite (74 cm) und  $\gamma$ -Quanten besteht keine Gleichzeitigkeit. Damit ist gezeigt, daß die  $\gamma$ -Strahlung mindestens zum Teil derselben Umwandlung entstammt, wie die Protonen. Man schließt weiter, daß die kürzere Protonengruppe so entsteht, daß ein Teil der verfügbaren Energie zu einer Anregung des Kerns  ${}_6\text{C}^{13}$  verbraucht wird, während bei der längsten Protonengruppe die ganze verfügbare Energie auf das Proton übergeht. Quantenenergie und Ausbeute der  $\gamma$ -Strahlen sind hiermit im Einklang.

26.  $\gamma$ -Strahlen durch Protonenbeschießung entstehen bei verschiedenen Umwandlungen. Wie schon erwähnt (Ziff. 4), beobachtet man



bei einigen leichteren Kernen dabei ein Resonanzmaximum für gewisse Protonenenergien. Dieses liegt für C bei 0,4, für F bei 0,8, für Li bei 0,45 (176) oder 0,6 (145) und für Be bei 0,450 eMV Protonenenergie (176, 146). In diesen Fällen liegt wahrscheinlich eine Additions-umwandlung ( $p; -$ ) vor und eine solche muß aus Energiegründen von  $\gamma$ -Strahlung begleitet sein. Die Li-Strahlung besitzt die größte bis jetzt bekanntgewordene Quantenenergie, nämlich 16 eMV. Von CRANE, DELSASSO, FOWLER und LAURITSEN (25) wurden die von ihr ausgelösten sekundären Elektronen in der Nebelkammer untersucht und eine Verteilung bis zu einer definierten Höchstenergie bei 16 eMV festgestellt. Zur Deutung wurde zunächst (70) der Prozeß  ${}_3\text{Li}^7(p; \alpha) {}_2\text{He}^4$  herangezogen. Danach könnte Helium in einem hohen Anregungszustand entstehen und so  $\gamma$ -Strahlen der überraschend großen Quantenenergie erzeugen. Da die differentielle Anregungsfunktion ein scharfes Maximum zeigt, wird man Resonanzvereinigung bei dem Prozeß  ${}_3\text{Li}^7(p; -) {}_4\text{Be}^8 + \gamma$  zur Deutung vorziehen (145). Die  $\gamma$ -Strahlung mit der hohen Quantenenergie von 16 eMV wird dann zweifellos beim Entstehen eines neuen  $\alpha$ -Teilchens im Kerninnern erzeugt. Neuerdings (146a) neigen die Verfasser wieder der früheren Deutung zu.

Bei B wird noch über eine  $\gamma$ -Strahlung durch Protonen berichtet (63).

ECKARDT, GEBAUER und RAUSCH v. TRAUBENBERG (156) glauben bei Li durch Beschießen mit Kanalstrahlen von 60 ekV neben der Röntgenstrahlung des Kanalstrahlrohres eine schwache Eigenstrahlung von 80 ekV gefunden zu haben.

**27.  $\gamma$ -Strahlung durch Deuteronenbeschießung.** Näher untersucht wurde die  $\gamma$ -Strahlung, die beim Beschießen von B mit Deuteronen entsteht. Sie erzeugt Elektronen mit Energien bis 7,2 eMV. Diese sollen vier verschiedenen Energiegruppen angehören [CRANE, DELSASSO, FOWLER, LAURITSEN (27, 144)]. Die  $\gamma$ -Strahlung aus  $\text{Be} + {}_1\text{H}^2$  liefert Elektronen bis 3,5 eMV (146); die Untersuchungen sind mit der Nebelkammer ausgeführt.

**28.  $\gamma$ -Strahlung durch Neutronenbeschießung.** Bei Beschießung mit Neutronen wird Paraffin zur Aussendung von  $\gamma$ -Strahlen angeregt (I, S. 29/30). Gegen die Deutung durch den Prozeß  ${}_1\text{H}^1(n; -) {}_1\text{H}^2 + \gamma$  bestanden zunächst Einwände [AUGER (I, Zitat 121), CHADWICK und GOLDHABER (22)].

Nach FLEISCHMANN (40, 164) gelangt man zu einer voll befriedigenden Deutung, wenn man annimmt, daß die  $\gamma$ -Strahlung durch die langsamen, in Paraffin erst entstehenden Neutronen erzeugt wird. Bei der Aufstellung Neutronenquelle, Paraffin, Zählrohr findet man nämlich, daß die  $\gamma$ -Strahlung mit der Schichtdicke zunächst beschleunigt ansteigt (Abb. 7). Die Kurve erreicht ferner ihre größte Steilheit (Wendepunkt) dort, wo die langsamen Neutronen nach

Abb. 6 (Ziff. 21) ihre größte Intensität besitzen. Dann geht sie durch ein Maximum bei etwa 12 cm. Bei weiterer Vergrößerung der Schichtdicke nimmt sie ab, weil die in den vordersten Schichten gebildete

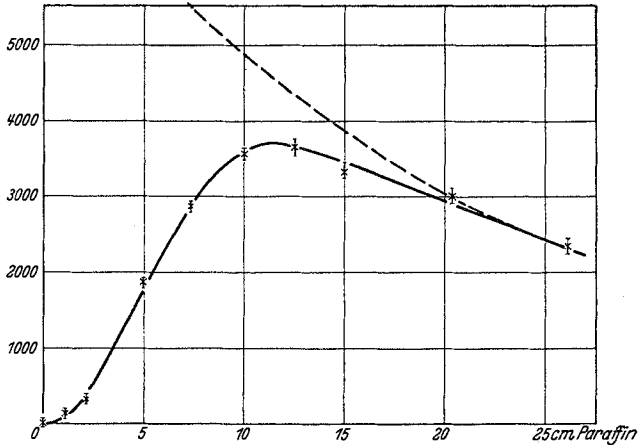


Abb. 7. Anstiegskurve der Paraffin- $\gamma$ -Strahlung.

$\gamma$ -Strahlung in den tieferen Schichten absorbiert wird. Die verschiedenen Strahlenarten haben in Abhängigkeit von der Paraffindicke für kleine Schichtdicken bis auf einen Proportionalitätsfaktor in erster Näherung folgenden Intensitätsverlauf: Schnelle Neutronen  $e^{-\mu x}$  oder genähert  $1 - \mu x$ , langsame Neutronen  $\mu x$  (Abb. 6),  $\gamma$ -Strahlung  $\frac{1}{2} \mu x^2$  (Abb. 7).

Bei folgenden weiteren Stoffen wurde ebenfalls  $\gamma$ -Strahlung gefunden und näher untersucht: Fe, Cu, Cd, Pb, Al. In allen Fällen bekommt man eine weitaus höhere Wirkung, wenn die Neutronen, bevor sie auf die genannten Stoffe treffen, erst Paraffin durchsetzt haben. Es sind also auch hier langsame Neutronen wirksam. Abb. 8 zeigt die Intensität der Sekundärstrahlung verschiedener Stoffe einmal ohne, einmal mit Paraffin-, „Vorfilterung“. Die Aufstellung ist dabei Präparat (RaEm + Be), 20 cm Pb zur Schwächung der intensiven  $\gamma$ -Strahlung des Präparats, 5 cm Paraffin bzw. 5 cm

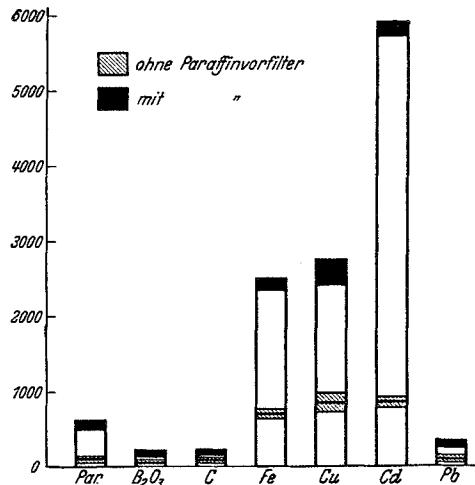


Abb. 8. Intensität der Sekundär- $\gamma$ -Strahlungen durch Neutronen, die Paraffin vorher durchdrungen haben (Fehlergrenze schwarz ausgefüllt) und ohne Vorschalten von Paraffin (Fehlergrenze schraffiert).

leerer Raum, 5 cm Pb um die  $\gamma$ -Strahlung des Paraffins zu absorbieren, Zählrohr, Sekundärstrahler.

Bei der Untersuchung der durch Neutronen ausgelösten Sekundärstrahlung, insbesondere bei Messungen über ihre Absorbierbarkeit, muß man Sorge tragen, daß im Absorber oder in sonstigen in der Nähe befindlichen Körpern, insbesondere auch im verwendeten Zählrohr, keine  $\gamma$ -Strahlung erzeugt wird. Das ist durch Einschieben von Absorbieren für langsame Neutronen möglich. Cd, das, wie oben erwähnt, sehr stark absorbiert, ist nur dann verwendbar, wenn die

dabei entstehende  $\gamma$ -Strahlung nicht stört. Sonst verwendet man besser  $B_2O_3$ , das keine  $\gamma$ -Strahlung ausstrahlt und sich in glasartigen Platten herstellen läßt.

Untersucht man die Intensität der mit langsamen Neutronen erzeugten  $\gamma$ -Strahlen in der Aufstellung Neutronenquelle, Schicht, Zählrohr in Abhängigkeit von der Dicke der Schicht, so erhält man zunächst Zunahme der Intensität bis zu einem Maximum, dann Abnahme. Wie aus Abb. 9 zu ersehen ist, erstreckt sich der Anstieg

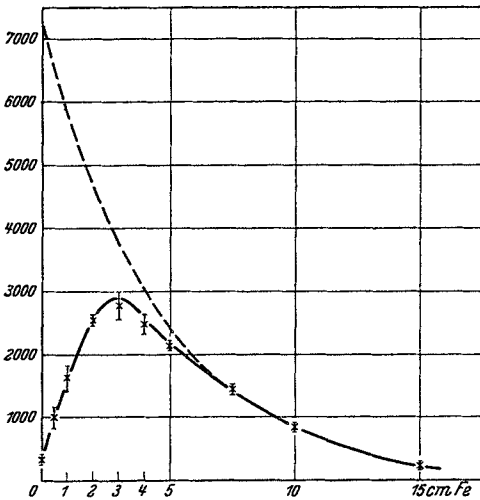


Abb. 9. Anstiegskurve der Fe- $\gamma$ -Strahlung.

bei Fe über einige Zentimeter. Der Endabfall, der punktiert zu kleineren Schichtdicken extrapoliert ist, entspricht der Absorbierbarkeit der Fe- $\gamma$ -Strahlung in Fe, wie sich aus weiteren Beobachtungen ergibt. Man erhält einen Absorptionskoeffizienten  $\mu = 0,23 \text{ cm}^{-1}$ . Der Unterschied der ausgezogenen (gemessenen) und der punktierten Kurve entspricht der mit der Schichtdicke abfallenden Intensität der langsamen Neutronen. Die Abnahme entspricht einem Exponentialgesetz mit dem Absorptionskoeffizienten  $\mu = 0,65 \text{ cm}^{-1}$ . Ein anderes Beispiel, bei dem die Verhältnisse im Grunde gleichartig sind, der Absorptionskoeffizient für langsame Neutronen aber viel größer ist, zeigt Abb. 10, die sich auf Cd bezieht. Es genügen danach weniger als 0,05 cm Cd, um alle Neutronen zu absorbieren. Die Abnahme der  $\gamma$ -Strahlung bei Vergrößerung der Schichtdicke auf 0,4 cm ist eben merklich. Cu verhält sich ganz ähnlich wie Fe; Pb besitzt für langsame Neutronen einen sehr kleinen Absorptionskoeffizienten und sendet eine viel weichere Strahlung aus.

Die Quantenenergien der entstehenden  $\gamma$ -Strahlen liegen zwischen 0,5 und 2,6 eMV. Man findet sie aus der Absorbierbarkeit in verschiedenen Stoffen, insbesondere in leichten Elementen (Al), durch Vergleich mit der bekannten mittleren Quantenenergie von gefilterter RaC- und ThC''- $\gamma$ -Strahlung.

Über einen Fall besonders harter  $\gamma$ -Strahlung berichten JOLIOU und KOWARSKI (193). Sie gingen von der Tatsache aus, daß sich die Massen vieler Isotope ziemlich genau um 1,00 unterscheiden. Würde man das eine Isotop durch Addition eines Neutrons in das nächst schwerere überführen können, so müßte bei einer Neutronenmasse von 1,0085 eine Energie von etwa 0,0085 Masseneinheiten = 8 eMV frei werden. Sie beobachteten mit der Nebelkammer im Magnetfeld in der Tat schnelle

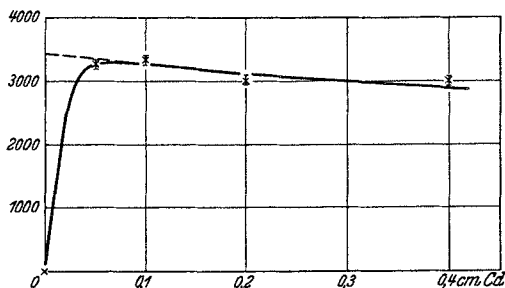


Abb. 10. Anstiegskurve der Cd- $\gamma$ -Strahlung.

Elektronen von mehr als 10 eMV, wenn ein Ag-Block, der mit Neutronen aus Po + Be bestrahlt wurde, neben der Kammer stand.

## E. Neue Kerne von besonderem Interesse.

29. Wasserstoffisotop  $H^3$ . Der Nachweis von  $H^3$  beruht vor allem auf der Umwandlung  ${}_1H^2$  ( $d$ ;  $p$ )  ${}_1H^3$ , die bereits bei KIRCHNER (S. 81) besprochen ist. Die Versuche darüber von DEE wurden inzwischen genauer mitgeteilt (149). (Vgl. auch Abb. 11.)

Man konnte vermuten, daß im gewöhnlichen Wasserstoff neben  $H^2$  in noch geringeren Mengen  $H^3$  vorkommt. Geht man von stark angereichertem schwerem Wasserstoff aus, so ist zu erwarten, daß sein Gehalt an  $H^3$  erheblich größer ist und direkt nachweisbar wird. TUVE, HAFSTAD und DAHL (49) haben nun Kanalstrahlen des schweren Wasserstoffs von 1100 ekV untersucht und ihre Reichweite in Luft gemessen. Man beobachtet Reichweiten von 31—32 mm, 23, 17,5 und 12,5 mm. Die Verfasser ordnen sie mit guten Gründen folgenden Teilchen zu:  $H^1$ ,  $H^2$ ,  $H^3$  und Molekülen  $H^2H^1$ .

30. Existenz von  ${}_2He^3$ . Bei der Beschießung von  $H^2$  mit  $H^2$  geht noch die Umwandlung in  ${}_2He^3 + {}_0n^1$  vor sich. Der experimentelle Grund, diesen Prozeß anzunehmen, liegt zunächst im Auftreten von Neutronen (s. KIRCHNER, S. 82). Inzwischen wurde der Prozeß näher untersucht. Bei dieser Umwandlung wird der schwerere der beiden entstehenden Kerne eine Geschwindigkeit erhalten, die nur wenig von derjenigen des Schwerpunktes des ganzen Systems

abweicht. Er kann daher nur in einer von der Primärriechtung wenig abweichenden Richtung erwartet werden. In der Tat haben nun DEE und GILBERT (150) in der Nebelkammer Teilchen von 6,6 mm Reichweite beobachtet, die nur in der angenäherten Vorwärtsrichtung auftreten. Es handelt sich zweifellos um  ${}^2\text{He}^3$ . Für die Energie erhält man 0,7 eMV. Abb. 11 zeigt eine Aufnahme. Die Neutronen aus dem gleichen Prozeß sind mit einer mit Paraffin ausgekleideten

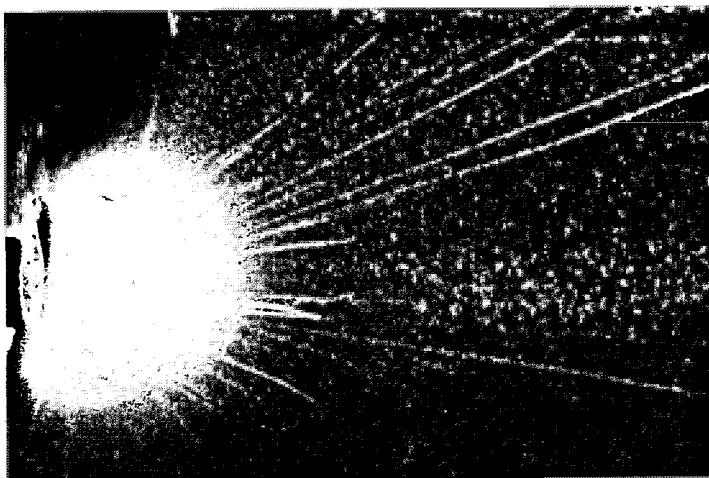


Abb. 11. Heller Bezirk: Deuteronen dringen von links in schweren Wasserstoff ein. Kurze Bahnen:  ${}^2\text{He}^3$  aus  ${}^1\text{H}^2$  ( $d; n$ ). Lange Bahnen:  ${}^1\text{H}^1$  und  ${}^1\text{H}^3$  aus  ${}^1\text{H}^2$  ( $d; p$ ).

Ionisationskammer und Oszillograph nachgewiesen und ihre Energie zu 2 eMV bestimmt worden. Das Verhältnis dieser beiden Energien entspricht der Erwartung aus dem Impulssatz, wenn die Deutung zutrifft.

Die Existenz von  ${}^2\text{He}^3$  ist noch durch eine Protonenumwandlung gesichert, nämlich den Vorgang  ${}^3\text{Li}^6$  ( $p; \alpha$ )  ${}^2\text{He}^3$ . Früher waren zwei Reichweitengruppen von 11,5 und 6—8 mm festgestellt worden. Nimmt man an, daß es sich um  $\text{He}^3$  und  $\text{He}^4$  handelt, so ist das beobachtete Verhältnis der kinetischen Energien 4 : 3, wie es nach dem Impulssatz erwartet wird. Durch Nebelkammeraufnahmen von DEE (149) ist in der Tat gezeigt worden, daß beide Teilchen in entgegengesetzter Richtung ausgeschleudert werden und vom gleichen Umwandlungsvorgang stammen. Abb. 12 gibt eine Aufnahme. Die Zuordnung zu  ${}^3\text{Li}^6$  ist aber andererseits dadurch sicher, daß es OLIPHANT, SHIRE und CROWTHER (vgl. KIRCHNER, S. 67) gelang, im Massenspektrographen genügende Mengen der getrennten Li-Isotope zu erhalten, mit denen die Zuordnung der Reichweitengruppen zu den Isotopen einwandfrei möglich war.

Nach der Reaktion  ${}_1\text{H}^2 (d; n) {}_2\text{He}^3$  wurde versucht (17, 53),  $\text{He}^3$ -haltiges Gas künstlich zu erzeugen und es in einem Massenspektrographen nachzuweisen. Die bisherigen Versuche sind noch nicht beweiskräftig (247).

Nach KURTSCHATOW und Mitarbeitern (65) ist  $\text{He}^3$  nicht radioaktiv (Halbwertszeit sicher über 3 Jahre), was möglich schien, da seine Masse größer ist als die von  $\text{H}^3$  oder von  $\text{H}^3 + \text{Positron}$ .

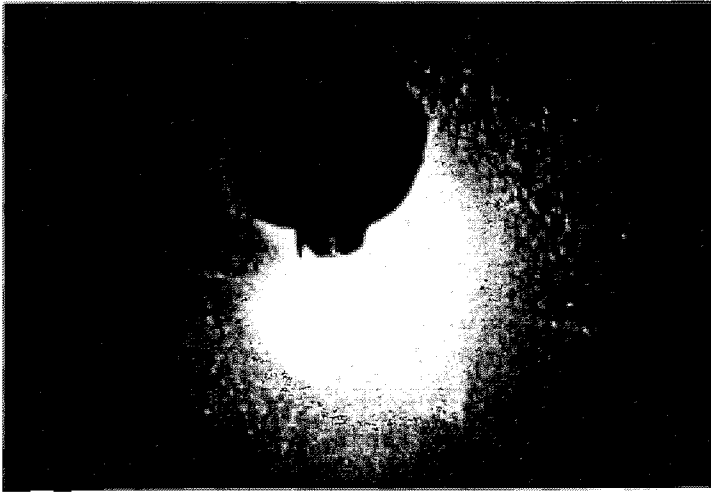


Abb. 12.  ${}_3\text{Li}^6 (p; \alpha) {}_2\text{He}^3$ . Das  $\text{He}^3$ - und  $\text{He}^4$ -Teilchen wird etwa unter  $90^\circ$  zu dem von oben kommenden Proton ausgesandt.

**31. Das Isotop  ${}_4\text{Be}^8$**  entsteht mit großer Wahrscheinlichkeit bei einem Resonanzprozeß  ${}_3\text{Li}^7 (p; -)$  und bei der Umwandlung  ${}_5\text{B}^{11} (p; \alpha)$ . Frühere Bedenken gegen seine Stabilität entfallen, da sich seine Masse bei Verwendung der neuen ASTONschen Massenwerte (121) höchstwahrscheinlich kleiner ergibt als die Summe von 2 Heliumkernen.

**32. Elemente der Ordnungszahlen 93 und 94.** Der ursprüngliche Befund von FERMI, RASETTI und D'AGOSTINO (I, S. 50), daß sich bei der Beschießung von Uran mit Neutronen radioaktive Kerne mit größerer Ordnungszahl als 92 erhalten lassen, hat sich bestätigt. Die beiden Produkte von 13 min und 90 min Halbwertszeit verhalten sich chemisch anders als alle Elemente mit Ordnungszahlen von 80 bis 92 (178). Einwände dagegen wurden von GROSSE und AGRUSS (44, 45) vorgebracht. Nach ihren Beobachtungen mit Protaktinium sollten die von FERMI herangezogenen Gründe gegen Element 91 nicht stichhaltig sein. FERMI und Mitarbeiter (117) wiederholten daraufhin die Versuche und fanden die ursprünglichen Schlüsse bestätigt. HAHN und MEITNER (178, 179) konnten ebenfalls die Verschiedenheit des 13- und 90-Minuten-Produktes von  ${}_{91}\text{Pa}$  bestätigen. Sie verwendeten das mit

Pa isotope UZ als Zusatz. Es gelang ihnen, den 13- und 90-Minuten-Körper so abzutrennen, daß ihm weniger als  $\frac{1}{1000}$  der vorher zugesetzten UZ-Menge beigemischt war. Weiter gelang es ihnen, die beiden Körper chemisch zu trennen. Schließlich scheint die Halbwertszeit von 90 Minuten durch Überlagerung zweier Halbwertszeiten von 50—70 Minuten und 2—3 Tagen zustande zu kommen. Die Körper mit diesen drei Perioden gehören Elementen an, die jenseits von Uran liegen, welchen, läßt sich noch nicht sagen.

**33. Radioaktive Reihe  $4n + 1$ .** Produkte der bisher fehlenden radioaktiven Reihe mit Massen  $4n + 1$  ( $n$  eine ganze Zahl) haben HAHN und MEITNER (180) und CURIE, v. HALBAN und PREISWERK (147, 148) durch Umwandlung von Thorium mit Neutronen erhalten. Thorium, das von den natürlichen radioaktiven Umwandlungsprodukten befreit ist, gibt künstliche  $\beta$ -Radioaktivität durch Neutronen mit Halbwertszeiten von 1 min,  $2\frac{1}{2}$  min, 11 (15) min, 25 bis 30 min und mit  $3\frac{1}{2}$  Stunden. Der Körper mit 25 bis 30 min Halbwertszeit ist chemisch Thorium und tritt bei Gegenwart von Paraffin verstärkt auf; er ist daher  ${}_{90}\text{Th}^{233}$  aus  ${}_{90}\text{Th}^{232}$  ( $n; -$ ). Aus diesem Kern entsteht als Folgeprodukt  ${}_{91}\text{Pa}^{233}$  mit  $2\frac{1}{2}$  min Halbwertszeit und daraus vermutlich ein langlebiger  $\alpha$ -Strahler. Wird nur während einer Zeit bestrahlt, die kleiner ist als  $30^{\text{min}}$  ( ${}_{90}\text{Th}^{233}$ ), aber größer ist als  $2\frac{1}{2}$  min ( ${}_{91}\text{Pa}^{233}$ ), so ist auch der  $2\frac{1}{2}$ -min-Körper nur in geringer Menge vorhanden. Das zeigt, daß tatsächlich der eine Körper aus dem anderen entsteht (148).

Die übrigen Umwandlungen sind nicht durch Paraffin verstärkbar, sind also keine Anlagerungsreaktionen. Der Körper mit 1 min Halbwertszeit ist  ${}_{88}\text{Ra}^{229}$  aus  ${}_{90}\text{Th}^{232}$  ( $n; \alpha$ ). Daraus entsteht  ${}_{89}\text{Ac}^{229}$ , das eine Halbwertszeit von 11 (15) min besitzt, und daraus schließlich  ${}_{90}\text{Th}^{229}$ , das — aus Analogie zu den bekannten natürlichen Zerfallsreihen — vermutlich ein langlebiger  $\alpha$ -Strahler ist.

Die Halbwertszeit von  $3\frac{1}{2}$  Stunden gehört sehr wahrscheinlich zu  ${}_{89}\text{Ac}^{232}$  aus  ${}_{90}\text{Th}^{232}$  ( $n; p$ ). Dieses verwandelt sich wieder in  ${}_{90}\text{Th}^{232}$ . Die letzteren beiden Umwandlungen verlaufen außerhalb der Reihe  $4n + 1$ .

## F. Elementarteilchen.

**34. Das Neutron.** Durch die neuen ASTON'schen Massen (121) von  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{He}^4$  und  $\text{Cl}^{35}$  (vgl. Ziff. 41) verschieben sich fast alle anderen Massenwerte und ebenso die daraus abgeleitete Masse des Neutrons. Den sichersten Wert liefert die Umwandlung  $\text{H}^1$  ( $n; -$ )  $\text{H}^2 + \gamma$  und ihre Umkehrung  $\text{H}^2$  ( $\gamma; n$ )  $\text{H}^1$ . Die Masse des Neutrons folgt dann aus den Massen von  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  und aus der Bindungsenergie von  $\text{H}^2$ . Um diese zu erhalten, muß bei dem ersten Prozeß die Quantenenergie

der  $\gamma$ -Strahlung bestimmt werden. FLEISCHMANN (164) erhielt dafür 1,5 eMV. Dieser Energiebetrag ist direkt als Bindungsenergie von  $H^2$  anzusehen, da die Vereinigung ja nur bei langsamen Neutronen vor sich geht (Ziff. 28), deren kinetische Energie unberücksichtigt bleiben kann. Verwendet man die neuen ASTRONschen (121) Massen  $H^1 = 1,0081$  und  $H^2 = 2,0148$  (jeweils neutrale Atome), so ergibt sich für die Masse des Neutrons  $n = 1,0083$ .

Beim umgekehrten Prozeß muß die Mindestenergie bestimmt werden, bei der eine Spaltung von  $H^2$  eben noch eintritt, oder die kinetische Energie der Zerspaltungsprodukte. Man erhält für die Bindungsenergie 2,1 eMV (22) (vgl. Ziff. 2).

Zu dem Wert von 1,0083 führen auch viele andere Umwandlungsgleichungen; der Wert dürfte ziemlich sicher sein (vgl. Ziff. 41).

Die Masse des Neutrons und die des Protons 1,00755 unterscheiden sich danach um 0,00075 entsprechend 0,7 eMV. Energetisch sind dann beide Umwandlungsgleichungen möglich:

$$n + {}_+e \rightleftharpoons p + 1,2 \text{ eMV}$$

und

$$p + {}_-e \rightleftharpoons n - 0,2 \text{ eMV.}$$

Wahrscheinlich kommen beide im Kerninnern vor [vgl. FERMIS Theorie des  $\beta$ -Zerfalls (39a)].

Die Frage einer eventuellen spontanen Umwandlung der freien Teilchen wurde auch diskutiert (100, 108, 265).

Das magnetische Moment des Neutrons versuchten INGLIS und LANDÉ (I, Zitat 201; 191, 69) aus dem magnetischen Gesamtmoment schwerer Kerne abzuleiten. Sie erhielten — 0,6 Kernmagnetonen.

Über die Streuung beim Zusammenstoß von Neutronen und Protonen liegt eine neue Arbeit von HARKINS, GANS, KAMEN und NEWSON (182) vor. Sie finden, daß im Schwerpunktsystem keine Gleichverteilung der Rückstoßatome über alle Richtungen zu beobachten ist. Von den durch Neutronen aus  $MsTh \alpha + Be$  getroffenen Protonen werden 77% nach vorne, 23% nach rückwärts gestreut. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit früheren Versuchen (I, S. 25) überein, wo Gleichverteilung gefunden wurde. In einer theoretischen Arbeit von BETHE und PEIERLS (130) wird Gleichverteilung im Schwerpunktsystem bis zu Energien von 40 eMV abgeleitet.

**35. Das Positron.** Die Entstehung von Elektronenpaaren ( ${}_+e + {}_-e$ ) aus  $\gamma$ -Strahlung wurde von BEWLOGUA und DIXIT (13) neu untersucht. Ra- $\gamma$ -Strahlung traf auf Al, Ag, Pb und löste dort Elektronen und Positronen aus. Durch magnetische Ablenkung wurden beide Teilchenarten getrennt und ihre Intensität photographisch bestimmt. Das Verhältnis Positronen/Elektronen ergab sich zu 0,015; 0,10; 0,185 für Al, Ag, Pb. Der Anstieg ist linear mit der Ordnungszahl, wie auch von anderer Seite gefunden wurde (I, S. 33) und wie es theoretisch erwartet wird.



Ähnliche Versuche führte BENEDETTI (128) mit der  $\gamma$ -Strahlung von RaTh durch. Er wies die magnetisch abgelenkten Elektronen und Positronen mit dem Zählrohr nach und fand ebenfalls Übereinstimmung mit der Theorie.

Positronen entstehen auch in natürlich radioaktiven Kernen durch innere Umwandlung der  $\gamma$ -Strahlung. Nach Beobachtungen von ALICHANOW und KOSODAEW (3) sendet RaB + C natürliche Positronen aus. Ihre Zahl beträgt 0,3% der Elektronen. Die innere Umwandlung wurde theoretisch behandelt von JAEGER und HULME (192). Sie finden Umwandlung in einer Größenordnung, die mit den eben genannten Versuchen übereinstimmt. Das Positron soll in diesem Fall den größeren Teil der Energie erhalten [vgl. auch ROSE und UHLENBECK (241)].

Die Entstehung von Elektronenpaaren durch schnelle Elektronen glauben SKOBELTZYN und STEPANOWA (246) durch Nebelkammeraufnahmen im Magnetfeld nachgewiesen zu haben. Für den endgültigen Beweis ist das Versuchsmaterial bis jetzt wohl noch zu klein.

Mit der möglichen Entstehung von Positronen bei der Abbremsung sehr schneller geladener Teilchen (Elektronen, Protonen) haben sich BETHE und HEITLER (12) theoretisch befaßt; sie machen Angaben über die durch solche Prozesse begrenzte Reichweite schneller Teilchen in verschiedenen Stoffen.

Die Theorie der *Positronenvernichtung* ist von BETHE (131) neu behandelt worden. Es zeigte sich, daß im Gegensatz zu früheren Vorstellungen auch *schnelle* Positronen eine ziemlich große Vernichtungswahrscheinlichkeit besitzen. Die bei der Vernichtung frei werdende Energie, die sich zusammensetzt aus  $2 m c^2 +$  kinetische Energie kann vollständig auf 1 Quant übergehen oder sich auf 2 verteilen. Im zweiten Fall erhält das eine Quant praktisch die ganze Energie des Positrons ( $m c^2 + E_{\text{kin}}$ ), das andere demnach rund  $m c^2$ . Der Einquantenprozeß ist viel seltener, aber nicht ganz zu vernachlässigen. Hieraus ergeben sich neue Deutungsmöglichkeiten für die Versuche über die anomale Streuung harter  $\gamma$ -Strahlen (I, S. 39/40).

**36. Das Neutrino.** Das Neutrino ist ein hypothetisches Teilchen. Es soll die elektrische Ladung Null besitzen und den Spin  $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ . Seine Ruhemasse soll entweder von der Größenordnung der Elektronenmasse sein oder kleiner oder Null. Es soll beim radioaktiven  $\beta$ -Zerfall gleichzeitig mit dem Elektron ausgesandt werden und dadurch die Aufrechterhaltung des Energiesatzes im kontinuierlichen  $\beta$ -Spektrum ermöglichen. Auch gleichzeitig mit dem Positron soll es ausgesandt werden (in diesem Fall auch als Antineutrino bezeichnet). Ferner beseitigt die Neutrinohypothese gewisse Schwierigkeiten bezüglich des Kernspins, z. B. erklärt sie die Tatsache, daß beim  $\beta$ -Zerfall der Kernspin derselbe bleibt, obwohl das ausgesandte Elektron

den Spin  $\frac{1}{2}$  fortführt. Das Neutrino soll ein magnetisches Moment  $\neq 0$  (OPPENHEIMER) oder  $= 0$  (FERMI) besitzen. Genauere Betrachtungen zeigen, daß seine Wechselwirkung mit der Materie jedenfalls sehr gering zu erwarten ist und stark von der Annahme über das magnetische Moment abhängt.

Es sind vor allem zwei Erscheinungen, bei denen sich gegebenenfalls die Existenz des Neutrinos meßbar äußern könnte:

1. Zusammenstoß eines Neutrinos mit einem Elektron.
2. Beim  $\beta$ -Zerfall müßte sich der Rückstoß des ausgesandten Neutrinos geltend machen. Ein  $\beta$ -aktiver Kern (z. B. RaE oder, wegen der kleineren Masse besser,  ${}^7\text{N}^{13}$ ) würde dann nach dem Zerfall einen Impuls besitzen, der sich mit dem Impuls des ausgesandten Elektrons nicht zu Null addiert. Wegen der geringen Rückstoßenergie ist es schwierig, die genügende Meßgenauigkeit zu erreichen.

Zu 1. wurden Versuche angestellt. CHADWICK und LEA (23) haben mit einer Ionisationskammer die von 100 mCurie RaD + E + F ausgehende Strahlung untersucht und gefunden, daß von der Neutrinostrahlung höchstens eine Ionisierung von  $2 \frac{\text{Ionenpaaren}}{\text{cm}^3\text{sec}}$  herrühren konnte, das wäre etwa soviel, wie die kosmische Ultrastrahlung in Meereshöhe erzeugt.

Da beim Zusammenstoß mit einem Neutrino möglicherweise nur sehr langsame Elektronen entstehen, sind Versuche mit dem Zählrohr aussichtsreicher, weil das günstige Verhältnis von Teilchenzahl zu Ionisation sich hierbei auswirken kann. NAHMIA (222) hatte die Strahlung von 4900 mg Ra zur Verfügung. Er verfolgte deren Absorbierbarkeit mit einem Zählrohr bis zu Dicken von 90 cm Pb. Er fand keine Andeutung einer durchdringenderen Komponente und schließt aus seinen Versuchen, daß ein Neutrino höchstens einen Zusammenstoß auf 300000 km Normalluft erfahren kann. Hieraus ergibt sich nach einer von BETHE (132) entwickelten Theorie, daß das Neutrino ein magnetisches Moment von höchstens  $\frac{1}{5600}$  BOHRsche Magnetonen besitzen kann.

Im Sinne der Theorie des  $\beta$ -Zerfalls von PERRIN und von FERMI (39a) hängt die Energieverteilung des  $\beta$ -Kontinuums in der Nähe der Höchstenergie beträchtlich von der Masse des Neutrinos ab. HENDERSON (184a) hat sie dort für ThC und ThC'' neu aufgenommen und kommt zu dem Schluß, daß die Masse des Neutrinos nur ein kleiner Bruchteil der Masse des Elektrons sein kann.

**37. Das negative Proton** wurde von GAMOW (vgl. 41) hypothetisch eingeführt, um die Stabilitätsverhältnisse bei den schweren Kernen besser deuten zu können. Es soll, abgesehen von dem umgekehrten Ladungsvorzeichen, die gleichen Eigenschaften wie ein gewöhnliches Proton haben und nur im Innern der Kerne vorkommen.

Tabelle 1. Zusammenstellung der bekannten Kernreaktionen mit  $\gamma$ -Energie und Energietönung (eMV).

${}^1_1\text{H}^1$	(n; —)	${}^1_1\text{H}^2 + \gamma$ (1,5)	+ 1,5 <sup>1</sup>	${}^9_9\text{F}^{19}$	(n; p)	${}^8_8\text{O}^{19}$		
${}^1_1\text{H}^2$	( $\gamma$ ; n)	${}^1_1\text{H}^1$	— 2,1 <sup>1</sup>	„	(n; $\alpha$ )	${}^7_7\text{N}^{16}$	+ 0,85	
„	(d; n)	${}^2_2\text{He}^3$	+ 2,67	„	(p; —)	${}^{10}_{10}\text{Ne}^{20} + \gamma$		
„	(d; p)	${}^1_1\text{H}^3$	+ 3,97	„	(p; $\alpha$ )	${}^8_8\text{O}^{16}$	+ 8,0	
${}^3_3\text{Li}^6$	(n; $\alpha$ )	${}^1_1\text{H}^3$		„	(d; n)	${}^{10}_{10}\text{Ne}^{20}$		
„	(p; $\alpha$ )	${}^2_2\text{He}^3$	+ 2,6	„	(d; $\alpha$ )	${}^8_8\text{O}^{17}$		
„	(d; p)	${}^3_3\text{Li}^7$	< 5,0	„	( $\alpha$ ; n)	${}^{11}_{11}\text{Na}^{22} + \gamma$ (~ 1,2)	+ 1,8	
„	+ d	$\rightarrow {}^2_2\text{He}^4$	+ 22,06	${}^{10}_{10}\text{Ne}^{20}$	(n; $\alpha$ )	${}^8_8\text{O}^{17}$	— 3,9	
${}^3_3\text{Li}^7$	(p; —)	${}^4_4\text{Be}^8 + \gamma$ (16)	+ 17,06	${}^{11}_{11}\text{Na}^{23}$	(n; —)	${}^{11}_{11}\text{Na}^{24}$		
„	+ p	$\rightarrow {}^2_2\text{He}^4$	$\geq 14,60$	„	(n; p)	${}^{10}_{10}\text{Ne}^{23}$		
„	+ d	$\rightarrow {}^2_2\text{He}^4 + n$	— 3,0	„	(p; $\alpha$ )	${}^{10}_{10}\text{Ne}^{20}$		
„	( $\alpha$ ; n)	${}^5_5\text{B}^{10}$		„	(d; n)	${}^{12}_{12}\text{Mg}^{24}$		
${}^3_3\text{Li}^{(7)}$	( $\alpha$ ; $\alpha$ )	${}^3_3\text{Li}^{(7)} + \gamma$ (0,5)	— 3,0	„	(d; p)	${}^{11}_{11}\text{Na}^{24}$	+ 4,65	
${}^4_4\text{Be}^9$	( $\gamma$ ; n)	${}^4_4\text{Be}^8$	— 1,3	„	(d; $\alpha$ )	${}^{10}_{10}\text{Ne}^{21}$	+ 6,7	
„	(p; —)	${}^5_5\text{B}^{10} + \gamma$ (5,5)	+ 2,2	„	( $\alpha$ ; p)	${}^{12}_{12}\text{Mg}^{26} + \gamma$ (~ 1,8)	+ 1,0	
„	(p; $\alpha$ )	${}^3_3\text{Li}^6$	+ 6,7	${}^{12}_{12}\text{Mg}^{24}$	(n; p)	${}^{11}_{11}\text{Na}^{24}$		
„	(d; n)	${}^5_5\text{B}^{10} + \gamma$ (3,5)	+ 3,0	„	(d; $\alpha$ )	${}^{11}_{11}\text{Na}^{22}$		
„	(d; $\alpha$ )	${}^3_3\text{Li}^7$	+ 19,4	„	( $\alpha$ ; n)	${}^{14}_{14}\text{Si}^{27}$		
„	( $\alpha$ ; n)	${}^6_6\text{C}^{12} + \gamma$ (5,1)	+ 3,0	„	( $\alpha$ ; p)	${}^{13}_{13}\text{Al}^{27} + \gamma$ (0,5)	— 1,6	
${}^5_5\text{B}^{10}$	(n; $\alpha$ )	${}^3_3\text{Li}^7$	+ 19,4	${}^{12}_{12}\text{Mg}^{25}$	( $\alpha$ ; p)	${}^{13}_{13}\text{Al}^{28}$		
„	(d; n)	${}^6_6\text{C}^{11}$	+ 3,0	${}^{12}_{12}\text{Mg}^{26}$	(n; $\alpha$ )	${}^{10}_{10}\text{Ne}^{23}$		
„	(d; p)	${}^5_5\text{B}^{11}$	+ 19,4	„	(p; $\alpha$ )	${}^{11}_{11}\text{Na}^{23}$		
„	+ d	$\rightarrow {}^3_2\text{He}^4$	+ 8,94	${}^{13}_{13}\text{Al}^{27}$	(n; —)	${}^{13}_{13}\text{Al}^{28}$		
„	( $\alpha$ ; n)	${}^7_7\text{N}^{13}$	+ 8,64 <sup>3</sup>	„	(n; p)	${}^{12}_{12}\text{Mg}^{27}$		
„	( $\alpha$ ; p)	${}^6_6\text{C}^{13} + \gamma$ (3,1)	+ 3,0	„	(n; $\alpha$ )	${}^{11}_{11}\text{Na}^{24}$		
${}^5_5\text{B}^{11}$	+ p	$\rightarrow {}^3_2\text{He}^4$	+ 8,94	„	(p; $\alpha$ )	${}^{12}_{12}\text{Mg}^{24}$		
„	(p; $\alpha$ )	${}^4_4\text{Be}^8$	+ 8,64 <sup>3</sup>	„	(d; n)	${}^{14}_{14}\text{Si}^{28}$		
„	(d; n)	${}^6_6\text{C}^{12}$	+ 8,0	„	(d; p)	${}^{13}_{13}\text{Al}^{28}$	+ 5,3	
„	+ d	$\rightarrow {}^3_2\text{He}^4 + {}^0_0\text{n}^1 + \gamma$ (?) <sup>2</sup>	+ 13,7	„	(d; $\alpha$ )	${}^{12}_{12}\text{Mg}^{25}$	+ 6,6	
„	(d; $\alpha$ )	${}^4_4\text{Be}^9$	— 1,3	„	( $\alpha$ ; n)	${}^{15}_{15}\text{P}^{30} + \gamma$ (~ 0,55)	+ 2,5	
${}^6_6\text{C}^{12}$	(p; —)	${}^7_7\text{N}^{13} + \gamma$		„	( $\alpha$ ; p)	${}^{14}_{14}\text{Si}^{30}$ } und ~ 2)		
„	(d; n)	${}^7_7\text{N}^{13}$		${}^{14}_{14}\text{Si}^{28}$	(n; p)	${}^{13}_{13}\text{Al}^{28}$		
„	(d; p)	${}^6_6\text{C}^{13} + \gamma$ (3,0)		${}^{14}_{14}\text{Si}^{29}$	( $\alpha$ ; n)	${}^{16}_{16}\text{S}^{32}$		
„	(d; $\alpha$ )	${}^5_5\text{B}^{10}$		„	( $\alpha$ ; p)	${}^{15}_{15}\text{P}^{32}$		
${}^7_7\text{N}^{14}$	(n; $\alpha$ )	${}^5_5\text{B}^{11}$	+ 1,2	„	(d; $\alpha$ )	${}^{13}_{13}\text{Al}^{27}$		
„	(p; $\alpha$ )	${}^6_6\text{C}^{11}$	+ 8,0	${}^{15}_{15}\text{P}^{31}$	(n; p)	${}^{14}_{14}\text{Si}^{31}$		
„	(d; n)	${}^8_8\text{O}^{15}$	+ 13,7	„	(n; $\alpha$ )	${}^{13}_{13}\text{Al}^{28}$		
„	(d; p)	${}^7_7\text{N}^{15} + \gamma$ (4,7)		„	( $\alpha$ ; n)	${}^{17}_{17}\text{Cl}^{34}$		
„	(d; $\alpha$ )	${}^6_6\text{C}^{12}$		„	( $\alpha$ ; p)	${}^{16}_{16}\text{S}^{34}$	— 0,1	
„	( $\alpha$ ; n)	${}^9_9\text{F}^{17} + \gamma$ (~ 1,4)		${}^{16}_{16}\text{S}^{32}$	(n; p)	${}^{15}_{15}\text{P}^{32}$		
„	( $\alpha$ ; p)	${}^8_8\text{O}^{17}$		${}^{17}_{17}\text{Cl}^{35}$	(n; $\alpha$ )	${}^{15}_{15}\text{P}^{32}$		
				${}^{17}_{17}\text{Cl}$	(n; —)	${}^{17}_{17}\text{Cl} + \gamma$		

<sup>1</sup> Vgl. Ziff. 2 und 34.<sup>2</sup> Ohne Möglichkeit der Zuordnung zu  $\text{B}^{10}$  oder  $\text{B}^{11}$ : +  $\gamma$  (1,6) und +  $\gamma$  (7,0).<sup>3</sup> Stabilität von  ${}^4_4\text{Be}^8$  verlangt größere Energietönung als beim vorhergehenden Prozeß!

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

$^{19}\text{K}$ ( $n; -$ ) $^{19}\text{*K}$	$^{33}\text{As}^{75}$ ( $n; -$ ) $^{33}\text{*As}^{76}$	$^{59}\text{Pr}$ ( $n; -$ ) $^{59}\text{*Pr}$
$^{19}\text{K}^{41}$ ( $\alpha; n$ ) $^{21}\text{*Sc}^{44}$	$^{34}\text{Se}$ ( $n; -$ ) $^{34}\text{*Se}$	$^{60}\text{Nd}$ ( $n; -$ ) $^{60}\text{*Nd}$
$^{20}\text{Ca}^{42}$ ( $n; p$ ) $^{19}\text{*K}^{42}$	$^{35}\text{Br}$ ( $n; -$ ) $^{35}\text{*Br}$	$^{62}\text{Sm}$ ( $n; -$ ) $^{62}\text{*Sm}$
$^{21}\text{Sc}^{45}$ ( $n; -$ ) $^{21}\text{*Sc}^{46}$	$^{39}\text{Y}$ ( $n; -$ ) $^{39}\text{Y} + \gamma$	$^{63}\text{Eu}$ ( $n; -$ ) $^{63}\text{*Eu}$
„ ( $n; \alpha$ ) $^{19}\text{*K}^{42}$	$^{40}\text{Zr}$ ( $n; -$ ) $^{40}\text{*Zr}$	$^{65}\text{Tb}$ ( $n; -$ ) $^{65}\text{*Tb}$
$^{23}\text{V}^{51}$ ( $n; -$ ) $^{23}\text{*V}^{52}$	$^{42}\text{Mo}$ ( $n; -$ ) $^{42}\text{*Mo}$	$^{68}\text{Er}$ ( $n; -$ ) $^{68}\text{*Er}$
$^{24}\text{Cr}^{52}$ ( $n; p$ ) $^{23}\text{*V}^{52}$	$^{44}\text{Ru}$ ( $n; -$ ) $^{44}\text{*Ru}$	$^{74}\text{W}$ ( $n; -$ ) $^{74}\text{*W}$
$^{25}\text{Mn}^{55}$ ( $n; -$ ) $^{25}\text{*Mn}^{56}$	$^{45}\text{Rh}$ ( $n; -$ ) $^{45}\text{*Rh}$	$^{75}\text{Re}$ ( $n; -$ ) $^{75}\text{*Re}$
„ ( $n; \alpha$ ) $^{23}\text{*V}^{52}$	$^{46}\text{Pd}$ ( $n; -$ ) $^{46}\text{*Pd}$	$^{77}\text{Ir}$ ( $n; -$ ) $^{77}\text{*Ir} + \gamma$
$^{26}\text{Fe}$ ( $n; -$ ) $^{26}\text{Fe} + \gamma(2,6)$	$^{47}\text{Ag}$ ( $n; -$ ) $^{47}\text{*Ag} + \gamma$	$^{78}\text{Pt}$ ( $n; -$ ) $^{78}\text{*Pt}$
$^{26}\text{Fe}^{56}$ ( $n; p$ ) $^{25}\text{*Mn}^{56}$	$^{48}\text{Cd}$ ( $n; -$ ) $^{48}\text{Cd} + \gamma(2,1)$	$^{79}\text{Au}$ ( $n; -$ ) $^{79}\text{*Au} + \gamma$
$^{27}\text{Co}^{58}$ ( $n; -$ ) $^{27}\text{Co}^{60} + \gamma$	$^{49}\text{In}$ ( $n; -$ ) $^{49}\text{*In}$	$^{80}\text{Hg}$ ( $n; -$ ) $^{80}\text{Hg} + \gamma$
„ ( $n; \alpha$ ) $^{25}\text{*Mn}^{56}$	$^{51}\text{Sb}$ ( $n; -$ ) $^{51}\text{*Sb}$	$^{82}\text{Pb}$ ( $n; -$ ) $^{82}\text{*Pb} + \gamma$
$^{29}\text{Cu}$ ( $n; -$ ) $^{29}\text{*Cu} + \gamma(2,5)$	$^{52}\text{Te}$ ( $n; -$ ) $^{52}\text{*Te}$	(0,45)
$^{30}\text{Zn}$ ( $n; p$ ) $^{29}\text{*Cu}$	$^{53}\text{J}^{127}$ ( $n; -$ ) $^{53}\text{*J}^{128}$	$^{90}\text{Th}^{232}$ ( $n; -$ ) $^{90}\text{*Th}^{233}$
$^{31}\text{Ga}$ ( $n; -$ ) $^{31}\text{*Ga}$	$^{55}\text{Cs}^{133}$ ( $n; -$ ) $^{55}\text{*Cs}^{134}$	$^{90}\text{Th}^{232}$ ( $n; \alpha$ ) $^{88}\text{*Ra}^{229}$
$^{32}\text{Ge}$ ( $n; -$ ) $^{32}\text{Ge}$	$^{56}\text{Ba}$ ( $n; -$ ) $^{56}\text{*Ba}$	$^{92}\text{U}^{238}$ ( $n; -$ ) $^{92}\text{*U}^{239}$

## G. Spezieller Teil.

**38. Zusammenstellung der heute bekannten und lediglich gesicherten Kernreaktionen.** Die Umwandlungen sind in Tabelle 1 in der in Ziff. I erklärten Bezeichnungsweise aufgeführt. Die Reihenfolge bestimmt zunächst der umzuwandelnde Kern, dann das in den Kern eintretende, dann das ausgesandte Teilchen. Die Reihenfolge ist dabei nach der Masse:  $-$ ,  $\gamma$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $\alpha$ . Soweit bei dem Prozeß eine  $\gamma$ -Strahlung beobachtet und mit guten Gründen zugeordnet wurde, ist diese durch  $+ \gamma$  vermerkt. Soweit die Quantenenergie bereits bestimmt wurde, ist sie in Klammern in eMV beigefügt. Noch weiter rechts steht, soweit bekannt, die Energietönung der Umwandlung ebenfalls in eMV. Viele entstehende Kerne sind radioaktiv. Sie sind durch Vorsetzen eines Sterns gekennzeichnet.

Für die Umrechnung von Energie in Masseneinheiten (Atomgewichtseinheiten, bezogen auf  $\text{O}^{16} = 16,000$ ) gilt die Beziehung  $0,93 \text{ eMV} = 0,001 \text{ Masseneinheiten}$ .

Literaturzitate zu den einzelnen Umwandlungen findet man bei FLÜGGE und KREBS (166).

**39. Eigenschaften künstlich radioaktiver Kerne.** Hinsichtlich der Radioaktivität bei Beschießung mit  $\alpha$ -Teilchen und mit Deuteronen wird auf die Zusammenstellung I, S. 44 und S. 48 verwiesen. Darüber hinaus sind neue Tatsachen zu finden in (142, 160, 161).

Über künstliche Radioaktivität durch Neutronen findet sich eine umfassende Tabelle über die Ergebnisse von FERMI und Mitarbeitern in (118); weitere Tatsachen findet man in (147, 148, 166, 180, 186, 187, 202, 248, 249, 250, 251, 253).

Tabelle 2. Wirkungsquerschnitte für Neutronen in  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>.

Z = Ordnungszahl, El. = Element

S = Wirkungsquerschnitt für schnelle Neutronen (154a)

L<sub>1</sub> = Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen (154a)L<sub>2</sub> = Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen (39, 7, 157, 165)

Z	El.	S	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	Z	El.	S	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>
1	H <sup>1</sup>	1,68	35		45	Rh <sup>103</sup>		115	400
1	H <sup>2</sup>	1,71	4,0		46	Pd		10	
3	Li	1,84	45	160	47	Ag		55	100 (39)
4	Be <sup>9</sup>	1,65	5,3		48	Cd		3300	10000 (2200)
5	B	1,60	360	3000	49	In			450
6	C <sup>12</sup>	1,65	4,1		50	Sn	4,3	4,0	
7	N <sup>14</sup>	1,76	11,3		51	Sb		8,1	
8	O <sup>16</sup>		3,3		52	Te		8,2	
9	F <sup>19</sup>		2,5		53	J <sup>127</sup>	4,6	9,4	40
11	Na <sup>23</sup>		4,2		56	Ba		140	
12	Mg		3,5		57	La <sup>139</sup>		80	
13	Al <sup>27</sup>	2,4	1,5		58	Ce		~25	
14	Si		2,5		59	Pr <sup>141</sup>		25	100
15	P <sup>31</sup>		14,7		60	Nd		220	
16	S	2,6	1,4		62	Sm		4700	
17	Cl		39	130	63	Eu		<1000	
19	K		8,2		64	Gd		30000	
20	Ca		11,0		65	Tb <sup>159</sup>		<1000	
22	Ti		11,9		66	Dy		700	
23	V <sup>51</sup>		10		67	Ho <sup>165</sup>		~400	
24	Cr		4,9		68	Er		120	
25	Mn <sup>55</sup>		14,3		69	Tu <sup>169</sup>		~500	
26	Fe	3,0	12,0	7,8 (7,5)	70	Yb		90	
27	Co <sup>59</sup>		35	100	71	Lu <sup>175</sup>		~400	
28	Ni		15,4		73	Ta <sup>181</sup>		27	
29	Cu	3,2	7,5	(7,3)	74	W	5,3	23	
30	Zn	3,3	4,7		75	Re		89	
32	Ge		~75		76	Os		27	
33	As <sup>75</sup>		8,6		77	Ir		285	800
34	Se		19		78	Pt		25	
35	Br		11,8		79	Au		88	1000
38	Sr		~9		80	Hg	5,8	380	1000
39	Y <sup>89</sup>		800	7000	81	Tl		11	
40	Zr		16,7		82	Pb	5,7	8,6	(2,3)
41	Nb <sup>93</sup>		~14		83	Bi <sup>209</sup>		8,2	
42	Mo		7,1		90	Th <sup>232</sup>		32	
44	Ru		12,5		92	U <sup>238</sup>		43	

**40. Absorption schneller und langsamer Neutronen.** In Tabelle 2 sind die Wirkungsquerschnitte für Neutronen eingetragen, in Spalte 3 für die schnellen nach Beobachtungen, die in (I, S. 22) besprochen sind, in Spalte 4 für langsame nach DUNNING, PEGRAM, FINK und MITCHELL (154a). In Spalte 5 sind Messungen von FERMI und Mitarbeitern (39, 7) aufgeführt. Die eingeklammerten Werte sind aus (157, 165) entnommen. Über die Meßverfahren vgl. Ziffer 23.

Die Wirkungsquerschnitte sind in  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup> als Einheit angegeben. Man kann sie anschaulich als atomare Absorptionskoeffizienten auffassen. Es ist hervorzuheben, daß bei Elementen, die Isotopengemische sind, der gemessene Wirkungsquerschnitt einen Mittelwert über alle Atomarten darstellt. Bei den Reinelementen (99,8 bis 100%) ist dem chemischen Symbol in Spalte 2 die Massenzahl beigelegt.

#### 41. Genaue Massen leichter

**Atome.** Alle massenspektroskopischen Bestimmungen von Kernmassen bedürfen einer Überprüfung, da sich gezeigt hat, daß das bisher angenommene Verhältnis He<sup>4</sup>: O<sup>16</sup> nicht ganz richtig war. Durch geeignete Wahl der Massen haben einerseits BETHE (134), andererseits OLIPHANT, KEMPTON und LORD RUTHERFORD (225) versucht, alle genau bekannten Umwandlungsgleichungen samt Energietönungen innerhalb der Meßgenauigkeit gleichzeitig zu befriedigen. Die so erhaltenen Werte (Mittel aus beiden Bestimmungen) sind in Tabelle 3 wiedergegeben; sie sind wohl im Augenblick die besten im Druck erschienenen Werte. Von den bisherigen massenspektroskopischen Bestimmungen weichen sie erheblich ab, passen aber ziemlich zu den neuen (vorläufigen) ASTON'schen Werten, die ebenfalls in der Tabelle mitgeteilt sind. Wenn ASTON's endgültige Ergebnisse vorliegen, wird man alle anderen Werte aus den Umwandlungsgleichungen neu berechnen.

Tabelle 3.  
Genaue Massen für neutrale Atome, bezogen auf O<sup>16</sup> = 16.

Aus Umwandlungsgleichungen. [Nach OLIPHANT, KEMPTON und LORD RUTHERFORD (225) und nach BETHE (134).]		Neue massenspektroskopische Bestimmung [ASTON (222)].
<sub>0</sub> n <sup>1</sup>	1,0084	
<sub>1</sub> H <sup>1</sup>	1,0081	1,0081
<sub>1</sub> H <sup>2</sup>	2,0142	
<sub>1</sub> H <sup>3</sup>	3,0161	
<sub>2</sub> He <sup>3</sup>	3,0171	
<sub>2</sub> He <sup>4</sup>	4,0034	4,0041
<sub>3</sub> Li <sup>6</sup>	6,0162	
<sub>3</sub> Li <sup>7</sup>	7,0166	
<sub>4</sub> Be <sup>9</sup>	9,0137	
<sub>5</sub> B <sup>10</sup>	10,0145	
<sub>5</sub> B <sup>11</sup>	11,0110	
<sub>6</sub> C <sup>12</sup>	12,0032	12,0048
<sub>6</sub> C <sup>13</sup>	13,0069	
<sub>7</sub> N <sup>14</sup>	14,0076	
<sub>7</sub> N <sup>15</sup>	15,0053	
<sub>8</sub> O <sup>16</sup>	16,—	16,—
<sub>8</sub> O <sup>17</sup>	17,0040	

#### Literaturverzeichnis.

1934.

1. FLEISCHMANN, R. u. W. BOTHE: Erg. exakt. Naturwiss. 13, 1 (1934).
2. ALICHANOW, A. J., A. J. ALICHANIAN and B. S. DŽELEPOW: Nature (Lond.) 134, 254 (1934).

3. ALICHANOW, A. J. u. M. S. KOSODAEW: *Z. Physik* 90, 249 (1934).
4. AMALDI, E., E. FERMI, F. RASETTI ed E. SEGRÈ: *Nuovo Cim.* 11, 442 (1934).
5. — ed E. SEGRÈ: *Nuovo Cim.* 11, 452 (1934).
6. — O. D'AGOSTINO ed E. SEGRÈ: *Ricerca scient.* 5, (2), No 9/10, 381 (1934).
7. — — E. FERMI, B. PONTECORVO, F. RASETTI ed E. SEGRÈ: *Ricerca scient.* 5, (2), No 11/12, 467 (1934).
8. AMBROSEN, J.: *Z. Physik* 91, 43 (1934).
9. AUGER, P.: *C. r. Acad. Sci. Paris* 199, 413 (1934).
10. — *C. r. Acad. Sci. Paris* 199, 414 (1934).
11. BARTLETT, jr., J. H.: *Physic. Rev.* 46, 435 (1934).
12. BETHE, H. and W. HEITLER: *Proc. roy. Soc. Lond. A* 146, 83 (1934).
13. BEWILOGUA, L. u. K. R. DIXIT: *Physik. Z.* 35, 699 (1934).
14. BJERGE, T. and C. H. WESTCOTT: *Nature (Lond.)* 134, 177 (1934).
15. — — *Nature (Lond.)* 134, 286 (1934).
16. BLAU, M. u. H. WAMBACHER: *Wien. Ber. IIa* 143, 401 (1934).
17. BLEAKNEY, W., G. P. HARNWELL, W. W. LOZIER, PH. T. SMITH and H. D. SMYTH: *Physic. Rev.* 46, 81 (1934).
18. BONNER, T. W. and L. M. MOTT-SMITH: *Physic. Rev.* 46, 258 (1934).
19. BRASCH, A., F. LANGE, A. WALY, T. E. BANKS, T. A. CHALMERS, L. SZILLARD and H. C. WEBSTER: *Nature (Lond.)* 134, 880 (1934).
20. BREIT, G. and I. I. RABI: *Physic. Rev.* 46, 230 (1934).
21. — and F. L. YOST: *Physic. Rev.* 46, 1110 (1934).
22. CHADWICK, J. and M. GOLDBABER: *Nature (Lond.)* 134, 237 (1934).
23. — and D. E. LEA: *Proc. Cambridge philos. Soc.* 30, 51 (1934).
24. COCKCROFT, J. D. and E. T. S. WALTON: *Proc. roy. Soc. Lond. A* 144, 704 (1934).
25. CRANE, H. R., L. A. DELSASSO, W. A. FOWLER and C. C. LAURITSEN: *Physic. Rev.* 46, 531 (1934).
26. — and C. C. LAURITSEN: *Physic. Rev.* 45, 746 (1934).
27. — L. A. DELSASSO, W. A. FOWLER and C. C. LAURITSEN: *Physic. Rev.* 46, 1109 (1934).
28. DANYSZ, M., J. ROTBLAT, L. WERTENSTEIN and M. ZYW: *Nature (Lond.)* 134, 970 (1934).
29. DUNCANSON, W. E. and H. MILLER: *Proc. roy. Soc. Lond. A* 146, 396 (1934).
30. DUNNING, J. R. and G. P. PEGRAM: *Physic. Rev.* 45, 768 (1934).
31. EASTMAN, E. D.: *Physic. Rev.* 46, 1 (1934).
32. — *Physic. Rev.* 46, 238 (1934).
33. ELLIS, C. D. and W. J. HENDERSON: *Proc. roy. Soc. Lond. A* 146, 206 (1934).
34. ELSASSER, W.: *C. r. Acad. Sci. Paris* 199, 1213 (1934).
35. — *C. r. Acad. Sci. Paris* 199, 1406 (1934).
36. FERMI, E., E. AMALDI, O. D'AGOSTINO, F. RASETTI and E. SEGRÈ: *Proc. roy. Soc. Lond. A* 146, 483 (1934).
37. — *Nuovo Cim.* 11, 429 (1934).
38. — E. AMALDI, B. PONTECORVO, F. RASETTI ed E. SEGRÈ: *Ricerca scient.* 5, (2), No 7/8 (1934).
39. — B. PONTECORVO e F. RASETTI: *Ricerca scient.* 5, (2), No 9/10 (1934).
- 39a. — *Z. Physik* 88, 161 (1934).
40. FLEISCHMANN, R.: *Naturwiss.* 22, 839 (1934).
41. GAMOW, G.: *Physik Z.* 35, 533 (1934).
42. GAPON, E. N.: *Z. Physik* 90, 279 (1934).
43. GENTNER, W.: *C. r. Acad. Sci. Paris* 199, 1211 (1934).
44. GROSSE, A. v. and M. S. AGRUSS: *Physic. Rev.* 46, 241 (1934).
45. — — *Nature (Lond.)* 134, 773 (1934).

46. GUÉBEN, G.: *Nature (Lond.)* **134**, 625 (1934).
47. TUVE, M. A., L. R. HAFSTAD and O. DAHL: *Physic. Rev.* **45**, 746 (1934).
48. HAFSTAD, L. R., M. A. TUVE and C. F. BROWN: *Physic. Rev.* **45**, 746 (1934).
49. TUVE, M. A., L. R. HAFSTAD and O. DAHL: *Physic. Rev.* **45**, 840 (1934).
50. HARKINS, W. D. and D. M. GANS: *Physic. Rev.* **46**, 397 (1934).
51. — — *Nature (Lond.)* **134**, 968 (1934).
52. HARNWELL, G. P., H. D. SMYTH, S. N. VAN VOORHIS and J. B. KUPFER: *Physic. Rev.* **45**, 769 (1934).
53. — — and W. D. URRY: *Physic. Rev.* **46**, 437 (1934).
54. HAXEL, O.: *Z. Physik* **90**, 373 (1934).
55. HEISENBERG, W.: *Z. Physik* **90**, 209 (1934).
56. HENDERSON, M. C., M. S. LIVINGSTON and E. O. LAWRENCE: *Physic. Rev.* **46**, 38 (1934).
57. HEVESY, G., M. PAHL and R. HOSEMANN: *Nature (Lond.)* **134**, 377 (1934).
58. KÖNIG, A.: *Z. Physik* **90**, 197 (1934).
59. KRAVKOV, V.: *C. r. Acad. Sci. Leningrad* **3**, 235 (1934).
60. KURTSCHATOW, B., I. KURTSCHATOW, G. ŠČEPKIN et A. WIEBE: *C. r. Acad. Sci. Leningrad* **3**, 228 (1934).
61. KURTSCHATOW, I., L. MYSOVSKY, G. ŠČEPKIN et A. WIEBE: *C. r. Acad. Sci. Leningrad* **3**, 224 (1934).
62. — — B. KURTSCHATOW, G. ŠČEPKIN et A. WIEBE: *C. r. Acad. Sci. Leningrad* **3**, 423 (1934).
63. — — G. ŠČEPKIN, A. WIEBE et V. BERNASEVSKY: *C. r. Acad. Sci. Leningrad* **1**, No 8 (1934).
64. — — — *C. r. Acad. Sci. Leningrad* **3**, 574 (1934).
65. — — C. SINELNIKOV, G. ŠČEPKIN u. A. WIEBE: *Physik. Z. Sowjet-U.* **5**, 922 (1934).
66. — — *Physik. Z. Sowjet-U.* **5**, 919 (1934).
67. KURIE, F. N. D.: *Physic. Rev.* **46**, 324 (1934).
68. — *Physic. Rev.* **46**, 330 (1934).
69. LANDÉ, A. and D. R. INGLIS: *Physic. Rev.* **46**, 76 (1934).
70. LAURITSEN, C. C. and H. R. CRANE: *Physic. Rev.* **46**, 537 (1934).
71. LAWRENCE, E. O., M. C. HENDERSON and M. S. LIVINGSTON: *Physic. Rev.* **46**, 324 (1934).
72. — *Physic. Rev.* **46**, 746 (1934).
73. LIVINGSTON, M. S., M. C. HENDERSON and E. O. LAWRENCE: *Physic. Rev.* **46**, 325 (1934).
74. — and E. McMILLAN: *Physic. Rev.* **46**, 437 (1934).
75. MARGENAU, H.: *Physic. Rev.* **46**, 107 (1934).
76. — and E. POLLARD: *Physic. Rev.* **46**, 228 (1934).
77. — *Physic. Rev.* **46**, 613 (1934).
78. MEITNER, L.: *Naturwiss.* **22**, 759 (1934).
79. METZNER, E.: *Wien. Ber. IIa* **143**, 579 (1934).
80. McMILLAN, E.: *Physic. Rev.* **46**, 325 (1934).
81. — *Physic. Rev.* **46**, 868 (1934).
82. MONOD-HERZEN, G.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **199**, 859 (1934).
83. MURPHY, G. M. and H. JOHNSTON: *Physic. Rev.* **45**, 761 (1934).
84. NEWMAN, F. H. and H. J. WALKER: *Nature (Lond.)* **134**, 537 (1934).
85. — — *Nature (Lond.)* **134**, 288 (1934).
86. NISHINA, Y., R. SAGANE, M. TAKEUCHI and R. TOMITA: *Sci. Pap. Tokyo* **25**, 1 (1934).
87. OLLANO, Z. and M. L. OLIPHANT: *Nature (Lond.)* **134**, 735 (1934).
88. PATON, R. F.: *Physic. Rev.* **46**, 229 (1934).
89. — *Z. Physik* **90**, 586 (1934).



90. PETERSSON, H. u. J. SCHINTLMEISTER: Wien. Ber. IIa 143, 385 (1934).  
 91. POLLARD, E. and W. W. EATON: Physic. Rev. 46, 528 (1934).  
 93. — Physic. Rev. 45, 746 (1934).  
 94. RABI, I. I., J. M. B. KELLOGG and J. R. ZACHARIAS: Physic. Rev. 45, 761, 769 (1934).  
 95. RAUSCH VON TRAUBENBERG, H. u. H. BARTELS: Naturwiss. 22, 758 (1934).  
 97. SCHINTLMEISTER, J. u. G. STETTER: Wien. Ber. IIa 143, 597 (1934).  
 98. SEXL, TH.: Physik. Z. 35, 119 (1934).  
 99. STEGEMANN, H.: Physik. Z. 35, 636 (1934).  
 100. STURM, L.: Nature (Lond.) 134, 497 (1934).  
 101. — Physik. Z. Sowjet-U. 6, 29 (1934).  
 102. SZILLARD, L. and T. A. CHALMERS: Nature (Lond.) 134, 462 (1934).  
 103. — — Nature (Lond.) 134, 494 (1934).  
 104. TAMM, IG.: Nature (Lond.) 134, 380 (1934).  
 105. WALKE, H. J.: Nature (Lond.) 134, 215 (1934).  
 106. — Nature (Lond.) 134, 495 (1934).  
 107. WEISS, C.: Physik. Z. 35, 508 (1934).  
 108. WOLFE, H. C. and G. E. UHLENBECK: Physic. Rev. 46, 237 (1934).  
 109. YEH, WENLI: C. r. Acad. Sci. Paris 199, 1209 (1934).  
 110. — C. r. Acad. Sci. Paris 199, 1404 (1934).  
 111. ZELENY, J., C. J. BRASEFIELD, C. D. BOCK and E. C. POLLARD: Physic. Rev. 46, 318 (1934).

## 1935.

112. ALICHANOW, A. I., A. I. ALICHANIAN u. B. S. DŽELEPOW: Z. Physik 93, 350 (1935).  
 113. — — — Nature (Lond.) 135, 393 (1935).  
 114. ALVEREZ, L. W.: Physic. Rev. 47, 320 (1935).  
 115. AMALDI, E., O. D'AGOSTINO, E. FERMI, B. PONTECORVO, F. RASETTI ed E. SEGRÈ: Ricerca scient. 6, (1), No 2, 123 (1935).  
 116. — — — ed E. SEGRÈ: Ricerca scient. 6, (1), No 7, 432 (1935).  
 117. — — — — Ricerca scient. 6, (1), No 11/12 (1935).  
 118. — — — — F. RASETTI and E. SEGRÈ: Proc. Roy. Soc. Lond. A 149, 522 (1935).  
 119. ARZIMOWITSCH, L. u. P. PALIBIN: Physik. Z. Sowjet-U. 7, 245 (1935).  
 120. — I. KURTSCHATOW, L. MISSOWSKY et P. PALIBIN: C. r. Acad. Sci. Paris 200, 2159 (1935).  
 121. ASTON, F. W.: Nature (Lond.) 135, 541 (1935).  
 122. BAEYER, H. J. v.: Z. Physik 95, 417 (1935).  
 123. BANKS, T. E., A. CHALMERS and F. L. HOPWOOD: Nature (Lond.) 135, 99 (1935).  
 124. BECK, G. and L. H. HORSLEY: Nature (Lond.) 135, 430 (1935).  
 125. — — Physic. Rev. 47, 510 (1935).  
 126. — Physic. Rev. 47, 809 (1935).  
 127. BEDREAG, C. G.: C. r. Acad. Sci. Paris 200, 1197 (1935).  
 128. BENEDETTI, S. DE: C. r. Acad. Sci. Paris 200, 1389 (1935).  
 129. BETHE, H. and R. PEIERLS: Proc. roy. Soc. Lond. A 148, 146 (1935).  
 130. — — Proc. roy. Soc. Lond. A 149, 176 (1935).  
 131. — Proc. roy. Soc. Lond. A 150, 129 (1935).  
 132. — Proc. Cambridge philos. Soc. 31, 108 (1935).  
 133. — Physic. Rev. 47, 640 (1935).  
 134. — Physic. Rev. 47, 633, 795 (1935).  
 135. — Physic. Rev. 47, 747 (1935).  
 135a. BJERGE, T. and C. H. WESTCOTT: Proc. roy. Soc. Lond. A 150, 709 (1935).  
 136. BONNER, T. W. and W. M. BRUBAKER: Physic. Rev. 47, 254 (1935).

137. BOTHE, W. u. H. J. v. BAEYER: Götting. Nachr., N. F. 1, 195 (1935).  
 138. BREIT, G. and F. L. YOST: Physic. Rev. 47, 508 (1935).  
 138a. BUDNIZKI, D. Z., I. W. KURTSCHATOW u. G. D. LATYSHEV: Physik. Z. Sowjet-U. 7, 474 (1935).  
 139. CAIRNS, J. E. I.: Physic. Rev. 47, 194 (1935).  
 140. — Physic. Rev. 47, 631 (1935).  
 141. CHADWICK, J. and M. GOLDBERGER: Nature (Lond.) 135, 65 (1935).  
 142. COCKROFT, J. D., C. W. GILBERT and E. T. S. WALTON: Proc. roy. Soc. Lond. A 148, 225 (1935).  
 143. COLLIE, C. H., J. H. E. GRIFFITHS and L. SZILLARD: Nature (Lond.) 135, 903 (1935).  
 144. CRANE, H. R., L. A. DELSASSO, W. A. FOWLER and C. C. LAURITSEN: Physic. Rev. 47, 253 (1935).  
 145. — and C. C. LAURITSEN: Physic. Rev. 47, 420 (1935).  
 146. — L. A. DELSASSO, W. A. FOWLER and C. C. LAURITSEN: Physic. Rev. 47, 782 (1935).  
 146a. — — — Physic. Rev. 48, 125 (1935).  
 147. CURIE, I., H. VON HALBAN jun. et P. PREISWERK: C. r. Acad. Sci. Paris 200, 1841 (1935).  
 148. — — — C. r. Acad. Sci. Paris 200, 2079 (1935).  
 149. DEE, P. I.: Proc. roy. Soc. Lond. A 148, 623 (1935).  
 150. — u. C. W. GILBERT: Proc. roy. Soc. Lond. A 149, 200 (1935).  
 151. DUNNING, J. R., G. B. PEGRAM and G. A. FINK: Physic. Rev. 47, 325 (1935).  
 152. — — — and D. P. MITCHELL: Physic. Rev. 47, 416 (1935).  
 153. — — — Physic. Rev. 47, 640 (1935).  
 154. — — — G. A. FINK and D. P. MITCHELL: Physic. Rev. 47, 796 (1935).  
 154a. — — — Physic. Rev. 48, 265 (1935).  
 155. EATON, W. W. and E. POLLARD: Physic. Rev. 47, 640 (1935).  
 156. ECKARDT, A., R. GEBAUER u. H. RAUSCH VON TRAUBENBERG: Z. Physik 95, 210 (1935).  
 157. EHRENBERG, W. and HU CHIEN SHAN: Nature (Lond.) 135, 993 (1935).  
 158. ELLIS, C. D. and W. J. HENDERSON: Nature (Lond.) 135, 429 (1935).  
 159. EREMEJEW, M., I. KURTSCHATOW u. G. ŠČEPKIN: Physik. Z. Sowjet-U. 7, 267 (1935).  
 160. FAHLENBRACH, H.: Naturwiss. 23, 288 (1935).  
 161. — Z. Physik 94, 607 (1935).  
 162. FARKAS, L. and A. FARKAS: Nature (Lond.) 135, 372 (1935).  
 163. FEENBERG, E.: Physic. Rev. 47, 809 (1935).  
 164. FLEISCHMANN, R.: Z. Physik (im Druck).  
 165. — Z. Physik (im Druck).  
 166. FLÜGGE, S. und A. KREBS: Physik. Z. 36, 466 (1935).  
 167. — Z. Physik 95, 312 (1935).  
 168. — u. A. KREBS: Z. Physik 95, 319 (1935).  
 169. FÖYRN, E., E. KARA-MICHAILOVA u. E. RONA: Naturwiss. 23, 391 (1935).  
 170. GAMOW, G.: Nature (Lond.) 135, 858 (1935).  
 171. GANS, D. M. and W. D. HARKINS: Physic. Rev. 47, 795 (1935).  
 172. GENTNER, W.: C. r. Acad. Sci. Paris 200, 310 (1935).  
 173. GROSSE, A. v. and M. S. AGRUSS: Physic. Rev. 47, 91 (1935).  
 174. — — Physic. Rev. 47, 93 (1935).  
 175. GUREWICH, I.: Nature (Lond.) 135, 956 (1935).  
 176. HAFSTAD, L. R. and M. A. TUVE: Physic. Rev. 47, 506 (1935).  
 177. — — Physic. Rev. 47, 506 (1935).  
 178. HAHN, O. u. L. MEITNER: Naturwiss. 23, 37 (1935).  
 179. — — Naturwiss. 23, 230 (1935).  
 180. — — Naturwiss. 23, 320 (1935).

181. HARKINS, W. D., D. M. GANS and H. W. NEWSON: *Physic. Rev.* **47**, 52 (1935).  
 182. — D. M. GANS, M. KAMEN and H. W. NEWSON: *Physic. Rev.* **47**, 511 (1935).  
 183. — *Physic. Rev.* **47**, 702 (1935).  
 184. HAXEL, O.: *Z. Physik* **93**, 400 (1935).  
 184a. HENDERSON, W. J.: *Proc. Cambridge philos. Soc.* **31**, 285 (1935).  
 185. HERSZFINKIEL, H., J. ROTBLAT and M. ŻYW: *Nature (Lond.)* **135**, 653 (1935).  
 186. HEVESY, G.: *Nature (Lond.)* **135**, 96 (1935).  
 187. — and H. LEVY: *Nature (Lond.)* **135**, 580 (1935).  
 188. HOPWOOD, F. L. and T. A. CHALMERS: *Nature (Lond.)* **135**, 341 (1935).  
 189. HOUSTON, W. V.: *Physic. Rev.* **47**, 810 (1935).  
 190. INGLIS, D. R.: *Physic. Rev.* **47**, 84 (1935).  
 191. — *Physic. Rev.* **47**, 334 (1935).  
 192. JAEGER, J. C. and H. R. HULME: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **148**, 708 (1935).  
 193. JOLIOT, F. et L. KOWARSKI: *C. r. Acad. Sci. Paris* **200**, 824 (1935).  
 194. KIKUCHI, S., SH. NAKAGAWA and H. AOKI: *Nature (Lond.)* **135**, 905 (1935).  
 195. KIRCHNER, F. u. H. NEUERT: *Physik. Z.* **36**, 54 (1935).  
 196. KLARMANN, H.: *Z. Physik* **95**, 221 (1935).  
 197. KRUGER, P. G.: *Physic. Rev.* **47**, 605 (1935).  
 198. KURTSCHATOW, I., L. MYSOVSKY, M. EREMEJEW u. G. ŠČEPKIN: *Physik. Z. Sowjet-U.* **7**, 257 (1935).  
 199. — u. G. LATSCHEV: *Physik. Z. Sowjet-U.* **7**, 262 (1935).  
 200. KURTSCHATOW, B., I. KURTSCHATOW et G. LATSCHEV: *C. r. Acad. Sci. Paris* **200**, 1199 (1935).  
 201. — — L. MYSOVSKY et L. RUSSINOW: *C. r. Acad. Sci. Paris* **200**, 1201 (1935).  
 202. KURTSCHATOW, I., L. NEMENOW et I. SELINOW: *C. r. Acad. Sci. Paris* **200**, 2162 (1935).  
 203. KURIE, F. N. D.: *Physic. Rev.* **47**, 97 (1935).  
 204. — *Physic. Rev.* **47**, 253 (1935).  
 205. — J. R. RICHARDSON and H. C. PAXTON: *Physic. Rev.* **47**, 796 (1935).  
 206. LAWRENCE, E. O.: *Physic. Rev.* **47**, 17 (1935).  
 207. — E. McMILLAN and M. C. HENDERSON: *Physic. Rev.* **47**, 254, 273 (1935).  
 207a. LEA, D. E.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **150**, 637 (1935).  
 208. McLENNAN, J. C., L. G. GRIMETT and J. READ: *Nature (Lond.)* **135**, 147 (1935).  
 209. — — — *Nature (Lond.)* **135**, 505 (1935).  
 210. — E. F. BURTON and A. PITT: *Nature (Lond.)* **135**, 903 (1935).  
 211. LIBBY, W. F. and W. M. LATIMER: *Physic. Rev.* **47**, 193 (1935).  
 212. — E. A. LONG and W. M. LATIMER: *Physic. Rev.* **47**, 424 (1935).  
 213. LIVINGSTON, M. ST.: *Physic. Rev.* **47**, 795 (1935).  
 214. MARGENAU, H. and E. POLLARD: *Physic. Rev.* **47**, 640 (1935).  
 215. MASSEY, H. S. W. and C. B. O. MOHR: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **148**, 206 (1935).  
 216. McMILLAN, E. and E. O. LAWRENCE: *Physic. Rev.* **47**, 254 (1935).  
 217. — — *Physic. Rev.* **47**, 343 (1935).  
 218. — and M. ST. LIVINGSTON: *Physic. Rev.* **47**, 452 (1935).  
 219. MITCHELL, A. C. G. and E. J. MURPHY: *Physic. Rev.* **47**, 812 (1935).  
 220. MOON, P. B. and J. R. TILLMAN: *Nature (Lond.)* **135**, 904 (1935).  
 221. MUELLER, D. W. and H. A. BARTON: *Physic. Rev.* **47**, 796 (1935).  
 222. NAHMIAS, M. E.: *Proc. Cambridge philos. Soc.* **31**, 99 (1935).

223. NEWMAN, F. H. and H. J. WALKER: *Philosophic. Mag.* 19, 661, 767 (1935).  
224. OLIPHANT, M. L. E., A. R. KEMPTON and LORD RUTHERFORD: *Proc. roy. Soc. Lond. A* 149, 406 (1935).  
225. — — — *Proc. roy. Soc. Lond. A* 150, 241 (1935).  
226. PAHL, M. u. R. HOSEMANN: *Naturwiss.* 23, 318 (1935).  
227. PANETH, F. A. and J. W. J. FAY: *Nature (Lond.)* 135, 820 (1935).  
228. PATON, R. F.: *Physic. Rev.* 47, 197 (1935).  
229. PEIERLS, R.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* 149, 467 (1935).  
230. PERRIN, F. et W. ELSASSER: *C. r. Acad. Sci. Paris* 200, 450 (1935).  
231. — *C. r. Acad. Sci. Paris* 200, 1749 (1935).  
232. PREISWERK, P.: *C. r. Acad. Sci. Paris* 200, 827 (1935).  
233. POLLARD, E. and H. MARGENAU: *Physic. Rev.* 47, 571 (1935).  
234. — and W. W. Eaton: *Physic. Rev.* 47, 597 (1935).  
235. — *Physic. Rev.* 47, 611 (1935).  
236. — *Physic. Rev.* 47, 640 (1935).  
237. — and H. MARGENAU: *Physic. Rev.* 47, 795 (1935).  
238. POSE, H.: *Z. Physik* 95, 84 (1935).  
239. RICHARDSON, J. R. and F. N. D. KURIE: *Physic. Rev.* 47, 253 (1935).  
240. RIDENOUR, L. N., K. SHINOHARA and D. M. YOST: *Physic. Rev.* 47, 318 (1935).  
241. ROSE, M. E. and G. E. UHLENBECK: *Physic. Rev.* 47, 811 (1935).  
242. RUPP, E.: *Z. Physik* 93, 278 (1935).  
243. SCHNETZLER, K.: *Z. Physik* 95, 302 (1935).  
244. SELINOV, J.: *Physik. Z. Sowjet- U.* 7, 82 (1935).  
245. SITTE, K.: *C. r. Acad. Sci. Paris* 200, 308 (1935).  
246. SKOBELTZYN, D. et E. STEPANOWA: *J. Physique et Radium* (7) 6, 1 (1935).  
247. SMYTH, H. D., G. P. HARNWELL, W. BLEAKNEY and W. W. LOZIER: *Physic. Rev.* 47, 800 (1935).  
248. SOSNOWSKI, L.: *C. r. Acad. Sci. Paris* 200, 391 (1935).  
249. — *C. r. Acad. Sci. Paris* 200, 446 (1935).  
250. — *C. r. Acad. Sci. Paris* 200, 922 (1935).  
251. — *C. r. Acad. Sci. Paris* 200, 1027 (1935).  
252. STEGMANN, H.: *Z. Physik* 95, 66 (1935).  
253. SUGDEN, S.: *Nature (Lond.)* 135, 469 (1935).  
254. SZILLARD, L. and T. A. CHALMERS: *Nature (Lond.)* 135, 98 (1935).  
255. TAYLOR, H. J. and M. GOLDHABER: *Nature (Lond.)* 135, 341 (1935).  
256. — *Proc. roy. Soc. Lond. A* 150, 382 (1935).  
256a. TILLMAN, J. R. and P. B. MOON: *Nature (Lond.)* 136, 66 (1935).  
257. THOMAS, L. H.: *Physic. Rev.* 47, 810 (1935).  
258. TOLANSKY, S.: *Nature (Lond.)* 135, 620 (1935).  
259. TUTIN, J.: *Nature (Lond.)* 135, 152 (1935).  
260. WALKER, H. J.: *Nature (Lond.)* 135, 905 (1935).  
261. — *Philosophic. Mag.* 19, 33, 341, 549 (1935).  
262. WARFIELD, C. N. and A. E. RUARK: *Physic. Rev.* 47, 700 (1935).  
263. — *Physic. Rev.* 47, 796 (1935).  
264. WHITMER, C. A. and M. L. POHL: *Physic. Rev.* 47, 795 (1935).  
265. WENTZEL, G.: *Naturwiss.* 23, 35 (1935).  
266. WILKINS, T. R. and L. S. SHNIDMAN: *Physic. Rev.* 47, 251 (1935).  
267. — W. RAYTON and H. ST. HELENS: *Physic. Rev.* 47, 812 (1935).  
268. WILLIAMS, E. J.: *Nature (Lond.)* 135, 66 (1935).  
269. — *Nature (Lond.)* 135, 266 (1935).  
270. YOST, D. M. and K. SHINOHARA: *Physic. Rev.* 47, 253 (1935).  
271. YOUNG, LL. A.: *Physic. Rev.* 47, 809 (1935).  
272. ZIPPRICH, B.: *Naturwiss.* 23, 319 (1935).

# Die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung.

Von H. GEIGER, Tübingen.

Mit 25 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung . . . . .	42
2. Nachweis der Sekundärstrahlen mit Zählrohren . . . . .	44
3. Einteilung der kosmischen Strahlengruppen . . . . .	46
4. Zur Deutung der Rossischen Koinzidenzkurve . . . . .	46
5. Zwischenbemerkung über die Absorption energiereicher Photonen und Elektronen . . . . .	47
6. Weitere Gesichtspunkte zur Deutung der Koinzidenzkurve . . . . .	48
7. Die Auslösestrahlung oder B-Strahlung . . . . .	49
8. Sekundärstrahlen hinter dicken Materieschichten . . . . .	51
9. Häufigkeit der Schauer in großen Höhen . . . . .	53
10. Die Winkelverteilung der Sekundärstrahlen . . . . .	57
11. Durchlässigkeit verschiedener Stoffe für die kosmischen Strahlen- gruppen . . . . .	59
12. Besonderheiten der Koinzidenzkurve bei großen Bleidicken . . . . .	61
13. Rückstrahlung aus Boden- und Seitenpanzern . . . . .	61
14. Absorbierbarkeit der D-Strahlung (Bremsstrahlung) . . . . .	64
15. Absorbierbarkeit der C-Strahlung (sekundäre Elektronenstrahlung) . . . . .	67
16. Ionisierungsvermögen der korpuskularen Ultrastrahlen . . . . .	68
17. Strahlenstatistik in der WILSON-Kammer . . . . .	71
18. Messung der Energieverteilung mit der WILSON-Kammer . . . . .	72
19. Koinzidenzen durch dicke Bleischichten . . . . .	74
Literaturverzeichnis . . . . .	76

Nachdem im vorjährigen Band der Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Herr STEINKE über das Gesamtgebiet der kosmischen Ultrastrahlung berichtet hat, ist in dem vorliegenden Artikel der Schwerpunkt auf die Sekundäreffekte gelegt, denen sich in letzter Zeit die Physiker in besonderem Maße zugewandt haben. Auf eine Wiedergabe der Arbeiten, welche sich mit der Entstehung der kosmischen Strahlen, dem Ost-West-Effekt und mit den Absorptionsgesetzen beschäftigten, mußte verzichtet werden.

1. Einleitung. Wir stellen in schematischer Form zwei Grundversuche an die Spitze, die das Wesen der Sekundäreffekte deutlich machen und auch quantitative Folgerungen zulassen: die STEINKE-SCHINDLERSche Übergangskurve und die ROSSISCHE Koinzidenzkurve.

Bei der Übergangskurve (Abb. 1) dient eine Ionisationskammer in Differentialschaltung als Meßinstrument; über dem Meßinstrument werden die Absorptionsschichten angebracht<sup>1</sup>. In dem zugehörigen Diagramm ist die Ionisation als Funktion masseäquivalenter Absorptionsschichten aufgetragen, und zwar gilt die obere Kurve für Eisen, die untere für Blei. Man erkennt, daß hinter dem dichteren Material die Ionisation kleiner ist als hinter dem leichteren, eine Gesetzmäßigkeit, die sich auch für andere Stoffe durchgehend bestätigt hat. Von besonderer Wichtigkeit ist aber der Übergang von einem Absorptionsmaterial zu einem anderen, wie er durch die gestrichelte Kurve des obigen Diagramms erläutert wird. Diese ist so zu verstehen, daß die Strahlung bis 100 g/qcm in Eisen und von da an in Blei absorbiert wird. Man ersieht, daß bei diesem Übergang zunächst gar keine Verminderung, sondern im Gegenteil eine Erhöhung der Ionisation (Buckel) entsteht und daß erst allmählich die anfängliche Eisenkurve in die Bleikurve einläuft. Der Fall Eisen-Blei ist typisch für den Übergang von einem leichten Absorptionsmaterial zu einem schweren. Es besteht Übereinstimmung darüber, daß diese „Übergangseffekte“ durch Sekundärstrahlen zu deuten sind, welche die kosmische Strahlung in den Absorptionsmaterialien in verschiedener Stärke auslöst.

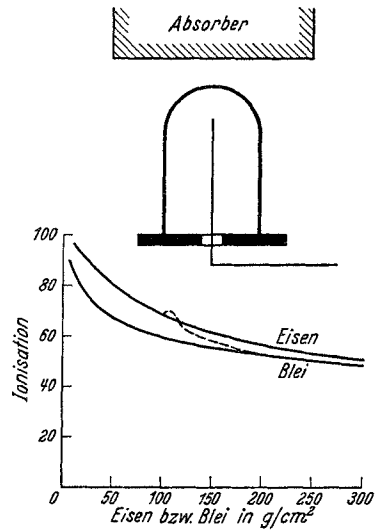


Abb. 1. Übergangskurve nach STEINKE und SCHINDLER.

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß neuerdings auch bei den viel energieärmeren  $\gamma$ -Strahlen des Radiums gleichartige Übergangseffekte (Buckel) von WORKMAN (77) und von GUÉBEN und HERMANS (29) festgestellt wurden. Bei genügend gehärteter Strahlung (5 cm Pb) zeigt beispielsweise die Übergangskurve Al  $\rightarrow$  Pb bei 0,3 mm Pb ein ausgeprägtes Maximum (Buckel).

Bei dem Rossischen Grundversuch, der in Abb. 2 dargestellt ist, sind drei Zählrohre mit parallelen Achsen im Dreieck angeordnet. Bringt man über diese Zählrohre eine Platte *P* aus Blei oder anderem Material, so tritt mit relativ großer Häufigkeit der Fall ein, daß die drei Zählrohre gleichzeitig ansprechen. Eine solche Koinzidenz der Ausschläge kann nur so verstanden werden, daß entweder mehrere in *P* entstandene Sekundärstrahlen, oder der Primärstrahl gemeinsam

<sup>1</sup> Eingehende Darstellung und Literatur bei STEINKE (67).

mit solchen Sekundärstrahlen, die Zählrohre gleichzeitig durchsetzen. Für spätere Diskussion ist die Kurve entscheidend, welche die Zahl der Koinzidenzen als Funktion der Schichtdicke  $P$  wiedergibt. Eine solche für Blei aufgenommene Kurve ist in Abb. 2 eingezeichnet. Man ersieht, daß die Zahl der Koinzidenzen für kleine Bleidicken schnell anwächst, bei etwa 1,5 cm Pb ein Maximum erreicht und dann langsam abfällt. Die Form der Kurve ist von der speziellen Geometrie der Zählrohre so gut wie unabhängig (Ziff. 2).

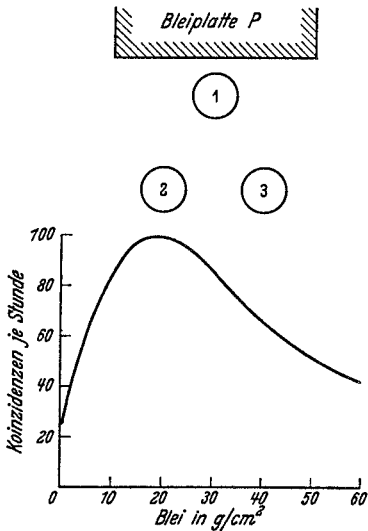


Abb. 2. Koinzidenzkurve nach Rossi.

Es ist anzunehmen, daß durch die Übergangskurve Abb. 1 und durch die Koinzidenzkurve Abb. 2 dieselbe Grunderscheinung erfaßt wird, nämlich die Auslösung energiereicher Sekundärstrahlen durch die Ultrastrahlung. Dafür spricht, daß beide Kurven dieselbe Breite des Übergangsbereiches aufweisen, nämlich rund  $100 \text{ g/cm}^2$  oder  $8 \text{ cm Pb}$ . Auch die Lage des Maximums der Übergangskurve stimmt angenähert mit dem der Koinzidenzkurve überein. Weitere Zusammenhänge sind aber nicht ersichtlich, was auf die große Verschiedenheit der Meßverfahren zurückzuführen sein dürfte. Während nämlich bei der Koinzidenzkurve nur die Sekundärstrahlen oder vielleicht sogar nur die Sekundärstrahlgruppen (Schauer) aus

dem Gesamteffekt der Ultrastrahlung durch das Meßverfahren herausgegriffen werden, wird bei der Übergangskurve die gesamte Ionisationswirkung der primären und der sekundären Strahlen gemessen. Trotzdem sind aber zweifellos auch für die Besonderheiten dieser Kurve, vor allem für die Buckel, die zusätzlichen, im Absorber entstehenden Strahlen maßgebend.

Die Vielfältigkeit der Sekundäreffekte wird in besonders anschaulicher und eindrucksvoller Weise auch durch Aufnahmen von WILSONSchen Nebelbahnen demonstriert. Der vorjährige Artikel von STEINKE (67) enthält eine Reihe instruktiver Bilder und erläutert auch im einzelnen die angewandte Methodik, so daß hierauf nicht mehr eingegangen zu werden braucht. Soweit quantitative Folgerungen aus solchen Aufnahmen namentlich bei Gegenwart von Magnetfeldern gezogen werden konnten, werden sie in den Ziff. 17 und 18 besprochen.

**2. Nachweis der Sekundärstrahlen mit Zählrohren.** HEIDECHE (30) hat schon 1931 eindeutig gezeigt, daß man bei einer Zählrohr-

geometrie wie Abb. 3 eine Erhöhung der Dreifach-Koinzidenzzahl dann erhält, wenn man an der schraffierten Stelle einen Bleiklotz einschiebt. Die stündliche Koinzidenzzahl stieg von 21 ohne Blei auf 29 mit Blei an. HEIDECCKE hat diese Zunahme als Streueffekt der Primärstrahlen gedeutet, während es heute richtiger erscheint, von Sekundärstrahlen zu sprechen.

ROSSI (57) hat das Problem methodisch in anderer und sehr erfolgreicher Weise angegriffen. Sein Grundversuch wurde bereits in Ziff. I beschrieben. Für die folgende Diskussion ist zunächst von Wichtigkeit, daß der Charakter der Koinzidenzkurve, wie er aus Abb. 2 ersichtlich ist, nur wenig durch die speziellen Versuchsbedingungen beeinflusst wird. Wir sehen beispielsweise in Abb. 4 unter *E* und *F* zwei Anordnungen, die nach Messungen von POLLERMANN (52) innerhalb der Fehlergrenze seiner Versuche denselben Verlauf der Koinzidenzkurve ergaben. Bei den übrigen Anordnungen der Abb. 4 fehlen noch die vollständigen Koinzidenzkurven, doch hat ZEILLER (78) für eine bestimmte Bleidicke (1,6 cm Pb) die stündlichen Koinzidenzzahlen miteinander verglichen. Seine Zahlen stehen unmittelbar unter den entsprechenden Anordnungen.

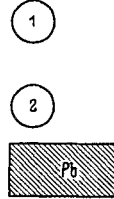


Abb. 3. Messung von „Streueffekten“ nach HEIDECCKE.

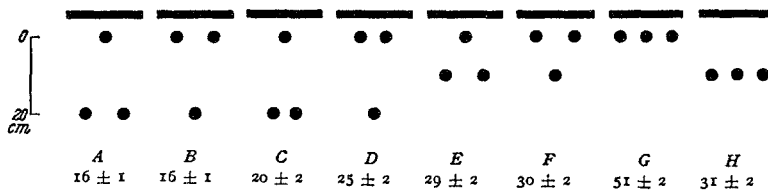


Abb. 4. Koinzidenzzahlen für verschiedene Zählrohranordnungen nach ZEILLER.

Auf einige Besonderheiten sei hingewiesen: Anordnung *C* gibt verglichen mit *A* eine größere Koinzidenzzahl, was auf eine größere Wahrscheinlichkeit kleiner Divergenzwinkel schließen läßt; der Unterschied ist aber kleiner, als man vielleicht aus theoretischen Erwägungen heraus erwarten sollte. Bei *H* überrascht die hohe Koinzidenzzahl, verglichen mit *A*, wo doch für eine Koinzidenz *H* drei Strahlen, für eine Koinzidenz *A* nur zwei Strahlen erforderlich sind. Der besonders hohe Wert von *G* ist wohl dadurch bedingt, daß ein und derselbe schräg aus dem Blei austretende Strahl zwei Rohre durchsetzen kann. Mit dem schrägen Lauf der wirksamen Strahlen hängt es auch zusammen, daß nach HEIDEL (31) die Koinzidenzkurve für *G*, verglichen mit der Normalkurve Abb. 2, flacher verläuft und das Maximum schon bei einer Bleidicke von 1 cm erreicht wird.



3. **Einteilung der kosmischen Strahlengruppen.** Zahlreiche Versuche zeigen mit aller Deutlichkeit, daß die kosmische Ultrastrahlung in Meereshöhe aus einem Komplex verschiedener Komponenten besteht. Nach einem von GEIGER und FÜNFER (26) angegebenen Schema seien diese Komponenten in der Reihenfolge, in der sie voraussichtlich entstehen, mit Buchstaben bezeichnet und kurz charakterisiert:

*A-Strahlen.* Primärstrahlung, wahrscheinlich bestehend aus geladenen Masseteilchen; Bremsung erfolgt a) durch Ionisation, b) durch Kerntreffer, bei denen neben anderen Kernstrahlen wahrscheinlich energiereiche Photonen (B-Strahlen) entstehen. Die A-Strahlung ist imstande, durch dicke Bleischichten hindurch Koinzidenzen hervorzurufen (Ziff. 19).

*B-Strahlen.* Die die Schauer auslösende Wellenstrahlung; sie verursacht zusammen mit der folgenden C-Strahlung die Übergangseffekte (Ziff. 7).

*C-Strahlen.* Elektronenzwillinge, entstanden bei der Absorption der B-Strahlen; sie verursachen zusammen mit der D- bzw. E-Strahlung die Dreifachkoinzidenzen der ROSSISCHEN Kurve (Ziff. 15).

*D-Strahlen.* Wellenstrahlung mit breitem Energiebereich: Härte im Mittel etwas kleiner als die der Radium- $\gamma$ -Strahlen; entstanden als Bremsstrahlung aus Strahlung C; erzeugt zusammen mit den E-Strahlen die sog. Rückstrahleffekte (Ziff. 13 und 14).

*E-Strahlen.* Photo- und COMPTON-Elektronen, entstanden bei der Absorption der D-Strahlen; identisch mit den weichen Elektronenstrahlen auf WILSON-Aufnahmen.

Das vorstehende Schema ermöglicht eine systematische Ordnung und Zusammenfassung aller gesicherten Tatsachen und soll darum als Grundlage für die folgende Darstellung dienen. Es sei ferner bemerkt, daß im folgenden die Worte „Sekundärstrahl“ oder „Sekundäreffekt“ in weitestem Sinne gebraucht werden und nicht etwa nur eine unmittelbar von der Primärstrahlung ausgelöste Erscheinung bezeichnen sollen. Unter „Schauer“ soll jede größere Gruppe von Sekundärstrahlen verstanden sein.

4. **Zur Deutung der ROSSISCHEN Koinzidenzkurve.** Alle Überlegungen zur Deutung der Kurve gehen aus von der Annahme, daß eine durchdringende Strahlung (nach Ziff. 3 die B-Strahlung) in dem Absorber Sekundärstrahlen oder Sekundärstrahlgruppen (C- und D-Strahlen) auslöst und daß diese dann die Koinzidenzen hervorrufen. Das Maximum der Kurve findet sich bei der Bleidicke, welche die Sekundärstrahlen (C-Strahlen) gerade noch durchdringen können; der spätere Abfall der Kurve ist wesentlich durch die Absorption der Auslösestrahlung (B-Strahlung) bestimmt. Nimmt man an, daß beide Strahlungen in erster Näherung nach einem Exponentialgesetz

absorbiert werden, so kann man die experimentelle Kurve durch die Gleichung

$$N = C \frac{\nu}{\mu - \nu} (e^{-\nu x} - e^{-\mu x})$$

darstellen, wobei  $N$  die Koinzidenzhäufigkeit und  $x$  die durchstrahlte Schichtdicke bedeuten. Auf diese Gleichung wurden BHABHA (13), SAWYER (62, 63) und GILBERT (28) von verschiedenen Gesichtspunkten aus geführt. Will man die Gleichung dem experimentellen Befunde anpassen, so muß für den Absorptionskoeffizienten der B-Strahlung  $\mu = 0,5 \text{ cm}^{-1} \text{ Pb}$ , für den der C-Strahlung  $\nu = 1,2 \text{ cm}^{-1} \text{ Pb}$  eingesetzt werden.

Gegen diese Analyse wird man vor allem einwenden, daß die B-Strahlung, welche nach Ziff. 7 als Wellenstrahlung angesprochen werden muß, einen Absorptionskoeffizienten besitzen soll, der dem der  $\gamma$ -Strahlung des Radium sehr nahe liegt, obwohl die B-Strahlen im Gegensatz zu den  $\gamma$ -Strahlen extrem durchdringende Sekundärstrahlen auszulösen vermögen. Über diese und andere Schwierigkeiten hilft eine abgeänderte Analyse hinweg, über die in Ziff. 6 gesprochen wird. Diese Analyse stützt sich zum Teil auf neuere theoretische Überlegungen, die in folgender Ziffer kurz behandelt werden.

**5. Zwischenbemerkung über die Absorption energiereicher Photonen und Elektronen.** Die Absorption eines energiereichen Photonenbündels wird nicht nur durch COMPTON-Prozesse, sondern auch durch Bildung von Elektronenpaaren bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit für die Umwandlung eines Photons in ein solches Elektronenpaar ist desto größer, je energiereicher das Photon ist. Damit hängt es zusammen, daß der Absorptionskoeffizient, der im Gebiete der Ra- $\gamma$ -Strahlen mit wachsender Härte abnimmt, bei extrem hohen Energien der Photonen wieder ansteigt. Dies ist ersichtlich aus den Zahlen der Tabelle 1, die einer Arbeit von BETHE und HEITLER (12) entnommen sind.

Tabelle 1. Absorption von Photonen hoher Energie in Blei nach BETHE und HEITLER.

Energie in $10^6$ e-Volt .	5	10	20	50	100	300	1000
Absorptionskoeffizient in $\text{cm}^{-1} \text{ Pb}$ . . . . .	0,48	0,60	0,76	1,00	1,17	1,35	1,43

Bei Elektronen sehr hoher Energie ist die Absorption in Materie nur zu einem kleinen Teil durch Ionisation und Streuung bedingt; von wesentlichem Einfluß ist dagegen, daß dem Elektron in den durchquerten Kernfeldern erhebliche Energie durch Ausstrahlungsprozesse (Bremsstrahlung) entzogen wird. Dies führt dazu, daß in

hohen Energiebereichen die Reichweite der Elektronen nur sehr langsam mit der Energie zunimmt. Dies wird durch die von BETHE und HEITLER errechneten und in Tabelle 2 eingetragenen Zahlen verdeutlicht.

Tabelle 2. Mittlere Reichweiten energiereicher Elektronen in Blei nach BETHE und HEITLER.

Energie in $10^6$ e-Volt .	5	10	20	50	100	300	1000
Reichweite in cm Pb .	0,33	0,54	0,81	1,23	1,68	2,25	2,88

Auf die theoretischen Grundlagen der in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Zusammenhänge kann hier nicht näher eingegangen werden, doch sei noch auf die Arbeiten von HEITLER (32), SAUTER (61), OPPENHEIMER (50), BORN und INFELD (15) verwiesen. Was die experimentellen Grundlagen betrifft, so besteht Übereinstimmung mit der Theorie für Quanten mit  $h\nu$  von 3 bis 10  $mc^2$  (Näheres bei BETHE und HEITLER), dagegen liegen für extrem energiereiche Quanten, wie sie offensichtlich im Komplex der kosmischen Ultrastrahlung auftreten, unmittelbare Messungen noch nicht vor. Doch sei hervorgehoben, daß nach Versuchen von CRANE u. a. (20) und insbesondere von McMILLAN (48) sehr energiereiche, aus Kernzertrümmerungen stammende Quanten die durch die Paarerzeugung bedingte starke Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Ordnungszahl des Absorbers in der Tat deutlich erkennen lassen (vgl. auch Ziff. 11). Bezüglich der Absorbierbarkeit sehr energiereicher Elektronen widersprechen aber die Messungen von ANDERSON (7) und LENZ (43) den theoretischen Erwartungen. Doch ist nach den Bemerkungen von ANDERSON und NEDDERMEYER (9), von WILLIAMS (76) u. a. ein endgültiger Entscheid in dieser Frage wohl noch nicht gefallen.

**6. Weitere Gesichtspunkte zur Deutung der Koinzidenzkurve.** GEIGER und FÜNFER (26) gehen davon aus, daß eine energiereiche Photonenstrahlung (B-Strahlung) beim Durchgang durch die Materie Elektronenpaare (C-Strahlen) erzeugt, die dann unter Mitwirkung der von ihnen ausgelösten Bremsstrahlen (D-Strahlen) die Koinzidenzen bei der ROSSISCHEN Anordnung bewirken. Diese Vorstellung kann man aber zunächst nicht mit den in Ziff. 4 ermittelten Absorptionskoeffizienten bzw. den nach Ziff. 5 dazu gehörenden Energiewerten in Einklang bringen. Man übersieht aber leicht, daß in der in Ziff. 4 mitgeteilten Gleichung, die zur Ermittlung der Absorptionskoeffizienten diente, die Absorptionskoeffizienten miteinander vertauscht werden dürfen. Denn dies ändert nur den vor der Klammer stehenden Faktor, nicht aber die Kurvenform, die allein im Experiment bestimmt werden kann. Man kann also im Gegensatz zu

Ziff. 4 den Elektronen den Absorptionskoeffizienten  $\mu \approx 0,5 \text{ cm}^{-1} \text{ Pb}$  und damit eine mittlere Reichweite  $1/\mu \approx 2 \text{ cm Pb}$  zuschreiben, die Photonenstrahlung aber mit  $\nu \approx 1,2 \text{ cm}^{-1} \text{ Pb}$  als die stärker absorbierbare Strahlung ansehen. Damit ist also der anfänglich rasche Anstieg der Koinzidenzkurve jetzt so zu verstehen, daß die Wellenstrahlung, welche die Elektronen auslöst, schon in relativ geringen Schichten absorbiert wird, während der spätere langsame Abfall der Kurve durch das stärkere Durchdringungsvermögen der Elektronen bedingt ist.

Stützt man sich auf die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Zahlen, so wären den B- und C-Strahlungen, die als stark inhomogen anzusehen sind, Energien von 200 bis  $500 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}$  zuzuschreiben. Diese Zahlen sind jedenfalls mit den aus WILSON-Aufnahmen im Magnetfeld ermittelten Energiewerten der in den Büscheln auftretenden Elektronen nicht in Widerspruch (Ziff. 18). Entscheidend ist aber, daß die hier gegebene Deutung der Koinzidenzkurve für den an sich so merkwürdigen „Rückstrahleffekt“ eine natürliche Erklärung gibt, indem nämlich die in Begleitung der C-Elektronen auftretende Bremsstrahlung dafür verantwortlich gemacht werden kann (Ziff. 13). Dieselbe Bremsstrahlung macht aber durch ihren diffusen Charakter auch verständlich, warum die ROSSISCHE Kurve so wenig von der speziellen Geometrie der Versuchsanordnung abhängt (Ziff. 2).

Man wird noch die Frage aufwerfen, inwieweit bei der Entstehung der Dreifachkoinzidenzen auch die A-Strahlen eine Rolle spielen, die nach Ziff. 19 als ionisierende Strahlen anzusprechen sind. Diese Frage wird durch die in Ziff. 8 mitgeteilten Messungen von SCHWEGLER geklärt.

**7. Die Auslösestrahlung oder B-Strahlung.** Die in Ziff. 1 beschriebenen Grundversuche weisen mit aller Deutlichkeit darauf hin, daß die Mehrfachstrahlen und wohl auch die Strahlenschauer nicht unmittelbar von der primären Ultrastrahlung erzeugt werden, sondern daß eine weichere Strahlung, die B-Strahlung, als Bindeglied angenommen werden muß. Über die Eigenschaften dieser Strahlung soll hier gesprochen werden. ROSSI (57) versuchte zuerst zu klären, ob die B-Strahlung unmittelbar zu ionisieren vermag oder nicht. Sein Versuch geht dahin, daß eine Bleiplatte, in der die C-Strahlung ausgelöst wird, einmal dicht über, dann dicht unter dem Zählrohr I eingeschaltet wird (Abb. 5, Lage I und II). Ist Strahlung B nicht ionisierend, so müßten die Dreifachkoinzidenzen verschwinden, wenn die Bleiplatte in die untere Lage gebracht wird; andernfalls sollte die Koinzidenzzahl praktisch unverändert bleiben. Der Versuch ergab auch für die untere Lage der Bleiplatte noch eine beträchtliche



Abb. 5. Nachweis der Natur der B-Strahlen.

Zahl von Koinzidenzen, so daß eine klare Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten nicht getroffen werden konnte. GEIGER und FÜNFER (26) folgern dagegen aus einem gleichartigen, aber mit verbesserter Zählrohrgometrie durchgeführten Versuch, daß die B-Strahlung nicht unmittelbar zu ionisieren vermag. In eingeschränkter Form zieht auch SAWYER (63) aus neueren Messungen dieselbe Folgerung. Im Gegensatz dazu schließt JOHNSON (38) — allerdings mit Vorbehalt — wieder auf ionisierende Strahlen.

Die Unterschiede in den Ergebnissen der verschiedenen Autoren sind wohl auf die Versuchsgeometrie zurückzuführen, wobei von besonderem Einfluß zu sein scheint, ob der als Sekundärstrahler benutzte Bleistreifen nur die Breite des Zählrohrs hat oder wesentlich breiter ist. Im letzten Falle wird das Blei auch in Lage II durch Rückstrahlung (Ziff. 13) eine merkliche Zahl von Koinzidenzen hervorrufen. Es muß auch noch betont werden, daß die Verlässlichkeit aller nach dem Prinzip der Abb. 5 durchgeführten Versuche durch den immer recht erheblichen und schwer zu berücksichtigenden Nulleffekt (Koinzidenzzahl ohne Blei) beeinträchtigt ist. Die Experimente in ihrer Gesamtheit sprechen aber doch wohl zugunsten der Annahme, daß die B-Strahlen nicht unmittelbar ionisieren, zumal ja auch die WILSON-Aufnahmen das Vorhandensein nichtionisierender Strahlen bei Schauern gelegentlich erkennen lassen [ANDERSON, MILLIKAN u. a. (10)].

Hält man an dem nichtionisierenden Charakter der B-Strahlen fest, so bleibt noch die Frage, ob es sich um Photonen oder Neutronen handelt. Hier sprechen die WILSON-Aufnahmen zugunsten von Photonen, da Neutroneneffekte nicht oder nur ganz selten beobachtet wurden. Die von LOCHER (45) in einer argongefüllten WILSON-Kammer photographierten kurzen Bahnen sind wohl kaum als Neutronen-Rückstoßatome anzusprechen.

Aus dem Verlauf der Rossi-Kurve, Abb. 2, kann nicht entnommen werden, welcher von den beiden den Kurvenverlauf charakterisierenden Absorptionskoeffizienten der B-Strahlung und welcher der C-Strahlung zugehört (Ziff. 6). Der Absorptionskoeffizient  $0,5 \text{ cm}^{-1} \text{ Pb}$  würde der B-Strahlung die Qualität der harten Ra- $\gamma$ -Strahlung zuschreiben; es bestünde aber dann die Schwierigkeit, wie man die Entstehung von Elektronenstrahlen mit Reichweiten von  $1 \text{ cm Pb}$  und mehr verstehen soll. Auf der anderen Seite würde bei Gültigkeit der BETHE-HEITLERSchen Beziehungen (Ziff. 5) der Absorptionskoeffizient  $1,2 \text{ cm}^{-1} \text{ Pb}$  zu Photonen extrem hoher Energie gehören, für die gerade die Bildung energiereicher Elektronenpaare charakteristisch ist.

Es ist noch die Frage zu diskutieren, ob die B-Strahlung erst in der Luft entsteht oder ob sie schon zusammen mit der A-Strahlung in die Atmosphäre eintritt. Für die letzte Annahme kann die Tat-

sache angeführt werden, daß die Schauerbildung mit der Höhe erheblich rascher anwächst als die Gesamtintensität der Ultrastrahlung (Ziff. 9). Auch die Erfahrung, daß hinter dicken Schichten von Materie, selbst solchen aus leichtatomigen Stoffen wie Wasser, die Schauerbildung stark zurückgeht oder vielleicht sogar ganz verschwindet, spricht im selben Sinne. Man kommt aber bei Annahme einer selbständigen B-Komponente in Widerspruch mit Ziff. 5. Denn eine Wellenstrahlung wäre wegen der starken Absorption durch Zwillingsbildung nicht imstande, die ganze Atmosphäre zu durchsetzen. Über die bestehenden Schwierigkeiten kommt man aber hinweg, wenn man annimmt, daß es sich bei der Entstehung der B-Strahlung um Prozesse handelt, welche die Primärstrahlen mit desto größerer Wahrscheinlichkeit auslösen, je energiereicher sie sind.

Da die B-Strahlung aus Luft in erheblichen Mengen austritt, aber, wie erwähnt, hinter einigen Metern Wasser kaum mehr nachweisbar ist, war auch zu erwägen, ob nicht etwa der Stickstoff der Luft bei der Entstehung der B-Strahlen eine bevorzugte Rolle spielt. Herrn SCHWEGLER habe ich zu danken für die Durchführung eines Versuchs, bei dem über einer Zählrohranordnung ähnlich Schema *F* von Abb. 4 ein 1 cm starkes Bleiblech und dicht darüber eine rund 10 cm dicke Schicht einer festen Stickstoffverbindung aufgebaut waren. Der Versuch verlief negativ, indem die Stickstoffschicht keine neuen Koinzidenzen lieferte.

Über die Frage, inwieweit bei völliger Ausschaltung der B-Strahlen überhaupt noch Sekundäreffekte in Materie entstehen, wird in Ziff. 8 berichtet.

**8. Sekundärstrahlen hinter dicken Materieschichten.** Versuche von STEINKE und SCHINDLER haben gezeigt, daß beim Übergang der Ultrastrahlung von einem leichten in ein schweres Material in den Ionisationskurven sog. Buckel auftreten (Ziff. 1). Diese Buckel verschwinden aber, wenn die Primärstrahlung stark vorgefiltert wird. Entsprechende Erfahrungen wurden bei Koinzidenzmessungen gemacht. Es erhebt sich damit die Frage, ob sich hinter dicken Schichten, z. B. von Blei, Sekundäreffekte überhaupt noch bemerkbar machen, ob also die Primärstrahlung selbst auch in einem schweren Material Sekundärstrahlen von merklichem Durchdringungsvermögen auslöst.

SCHWEGLER (65) hat mit einer Anordnung, die aus Abb. 6 ersichtlich ist, diesbezügliche Versuche ausgeführt. Seine Anordnung unterschied sich von der Rossischen dadurch, daß zwischen die Rohre dauernd ein Bleiklotz *Q* eingeschaltet war, dessen Dicke von 10 cm

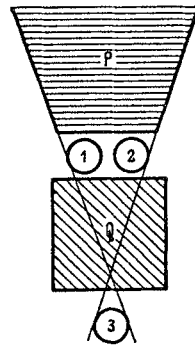
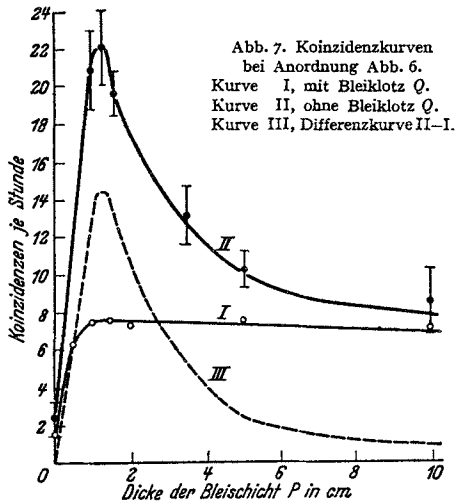


Abb. 6. Auslösung von Sekundäreffekten durch die A-Strahlen (Anordnung SCHWEGLER).

jedenfalls ausreichte, um alle Schauerstrahlen aus der Luft oder aus dem Blei  $P$  von Rohr 3 abzuhalten. Eine Koinzidenz konnte somit nur durch das Zusammenwirken eines Primärstrahls mit einem oberhalb der Rohre 1 und 2 ausgelösten Sekundärstrahl zustande kommen. Die unter Variation der Dicke von  $P$  aufgenommene Koinzidenzkurve ist in Abb. 7 als Kurve I eingezeichnet. Sie zeigt nach steilem Anstieg ein sehr flaches Maximum bei rund 1 cm Pb und dann im Gegensatz zu der normalen Rossi-Kurve einen schwachen Abfall, der etwa der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung entspricht.



In Abb. 7 ist unter II auch eine Kurve eingezeichnet, die ohne den Bleiklotz  $Q$ , aber sonst unter den gleichen Bedingungen wie Kurve I aufgenommen wurde. Die Unterschiede zwischen beiden Kurven treten deutlich hervor und lassen über die verschiedene Entstehungsursache der Koinzidenzen keinen Zweifel. Man ersieht auch, daß es bei großen Bleidicken  $P$  nicht mehr viel ausmacht, ob der Bleiklotz  $Q$  eingeschaltet ist oder nicht. Dies entspricht nach den obigen Ausführungen der Erwartung.

Gleichartige Messungen wurden von SCHWEGLER auch mit Eisen und Aluminium als Absorber durchgeführt. Auch bei diesen Metallen zeigte sich gegenüber Rossi derselbe Unterschied im Kurvenverlauf wie oben bei Blei. Außerdem nahm die Koinzidenzzahl bei gleicher Masse der Metalle mit wachsender Dichte etwas ab, während bei Rossi, FÜNFER u. a. die Koinzidenzzahlen erheblich kleiner werden, je leichter das Metall ist.

Mit Hilfe der beiden Kurven I und II der Abb. 7 läßt sich nunmehr die Analyse der Koinzidenzkurve im Sinne von Ziff. 6 viel genauer durchführen, als das bisher möglich war. Denn jetzt kann durch Differenzbildung II-I die von der Primärstrahlung unmittelbar in dem Blei ausgelöste Sekundärstrahlung ausgeschaltet werden. Die Differenzkurve III in Abb. 7 dürfte also mit großer Annäherung die reine Wirkung der B-Strahlung aus Luft darstellen. Eine Analyse dieser Kurve nach Ziff. 6 ergab die Absorptionskoeffizienten  $\nu = 1,4 \text{ cm}^{-1}$  Pb für die B-Strahlung und  $\mu = 0,5 \text{ cm}^{-1}$  Pb für die C-Strahlung, was einer mittleren Reichweite von 2 cm Pb entspricht.

Bei der SCHWEGLERSchen Anordnung Abb. 6 können die B-Strahlen aus Luft nicht mehr wirksam sein. Auch SAWYER (63) hat eine Koinzidenzkurve aufgenommen, bei der er die Lufteffekte auszuschalten versuchte. Hierzu benutzte er einen Aluminiumklotz von 15,5 cm Dicke, der über einer Zählrohranordnung wie Abb. 2 angebracht war. Die in dem Aluminiumklotz neu entstandenen B-Strahlen sollten dann in einer dicht unter Rohr 1 befindlichen Bleischicht von variabler Dicke C-Strahlen auslösen. SAWYER erhielt eine Kurve ähnlich Abb. 2 mit einem Maximum bei 1 cm Pb. Die nähere Analyse ergab für den Absorptionskoeffizienten der B-Strahlen aus Aluminium gemessen in Blei  $2,0 \text{ cm}^{-1} \text{ Pb}$  und für den der C-Strahlen aus Blei  $0,7 \text{ cm}^{-1} \text{ Pb}$ . Dabei sind die Absorptionskoeffizienten den Strahlungen im Sinne von Ziff. 6 zugewiesen. Es ist aber fraglich, ob durch die 15 cm dicke Aluminiumschicht die B-Strahlung ausreichend ausgeschaltet war und ob die Koinzidenzen wirklich in der angenommenen Weise zustande kamen. Auch bei einem späteren, ähnlichen Versuch von SAWYER (64) sind die Strahlengeometrie und Koinzidenzentstehung schwer zu übersehen.

**9. Häufigkeit der Schauer in großen Höhen.** Es handelt sich hier um die Frage, ob die Schauerbildung in verschiedenen Höhen der Atmosphäre der jeweils vorhandenen Primärintensität proportional ist oder ob ein systematischer Gang in dem Verhältnis von Schauerstrahlung zu Primärstrahlung zu beobachten ist. Eine Entscheidung dieser Frage läßt Schlüsse darauf zu, ob die schauererregende B-Strahlung aus der A-Strahlung entsteht oder ob vielleicht beide Strahlungen voneinander unabhängige Komponenten sind.

Diesbezügliche Messungen sind ausgeführt worden von GILBERT (28), von ROSSI und v. BENEDETTI (58) und von JOHNSON (39), und zwar alle in folgender Weise: es wurde in verschiedenen Höhen die Zahl der Dreifachkoinzidenzen bestimmt, einmal wenn drei von Blei überdeckte Zählrohre im Dreieck angeordnet waren, dann, wenn dieselben drei Rohre in einer vertikalen Ebene untereinander lagen. Nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen für Nulleffekt usw. gibt die Koinzidenzzahl bei der ersten Anordnung ein Maß für die Häufigkeit der Schauer, bei der zweiten ein Maß für die Vertikalintensität der Primärstrahlung. Diese Koinzidenzzahlen sind im folgenden mit  $I_1$  und  $I_2$  bezeichnet; das Verhältnis  $I_1/I_2$  ist die hier interessierende Größe.

GILBERT, der Messungen in 500 m, 2300 m und 3 500 m Seehöhe ausführte, konnte keine Änderung des Verhältnisses  $I_1/I_2$  mit der Höhe feststellen; dagegen fanden ROSSI und v. BENEDETTI bei Messungen in 40 m, 1 350 m und 2 700 m Höhe für  $I_1/I_2$  die relativen Werte 0,81, 0,97, und 1,50, also eine deutliche Zunahme mit der Höhe. Sie schließen daraus, daß die B-Strahlung, welche die Schauer



erzeugt, eine selbständige Komponente der Ultrastrahlung ist (vgl. hierzu auch Ziff. 7).

JOHNSON (39) berichtet über Messungen bis zu 4300 m Seehöhe. Seine Zahlen sind in Tabelle 3 eingetragen und zeigen eine ausgeprägte Zunahme des Verhältnisses  $I_1/I_2$  mit der Höhe. Auf Grund

Tabelle 3. Verhältnis von Schauerstrahlen zu Primärstrahlen in verschiedenen Höhen nach JOHNSON.

Beobachtungsort	Seehöhe in m	$I_1$ Koinz./Min.	$I_2$ Koinz./Min.	$I_1/I_2$
Vera Cruz . . . . .	20	2,3	11,9	0,19
Swarthmore . . . . .	100	2,2	12,9	0,17
Parral . . . . .	1730	4,6	17,5	0,26
Copilco . . . . .	2280	7,4	22,8	0,32
Mt. Evans (50° geomagn. Br.) . . .	4300	15,0	36,8	0,41
Nevado de Toluca (29° geomagn. Br.)	4300	11,4	28,2	0,40

dieser und weiterer Versuche schreibt JOHNSON die Schauererzeugung geladenen Teilchen (Positronen und Elektronen) zu.

Eine gewisse Bestätigung dieser Ergebnisse bringen Versuche von STEVENSON und JOHNSON (69), die in Meereshöhe mit drei Zählrohren den Barometereffekt bestimmten einmal, wenn die Rohre

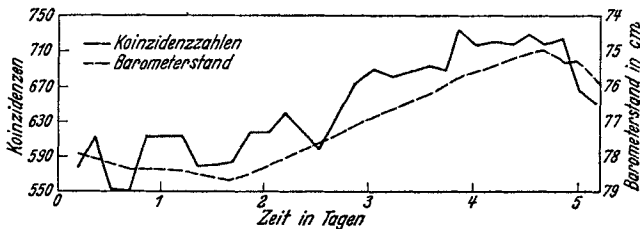


Abb. 8. Korrelation zwischen Schauerbildung und Barometerstand nach STEVENSON und JOHNSON.

im Dreieck angeordnet waren und dann, wenn sie in einer Vertikalebene untereinander lagen. Im ersten Falle wurde als Barometereffekt  $\Delta J/J$  pro mm Hg 0,0054, im zweiten 0,0036 gefunden. Man ersieht also, daß die Strahlung, welche die Schauerbildung hervorruft, gegen Barometerschwankungen viel empfindlicher ist als die Primärstrahlung. Abb. 8 gibt als Beispiel eine über 5 Tage laufende Beobachtungsreihe und verdeutlicht die Korrelation zwischen Schauerbildung und Barometerstand.

Es sind neuerdings auch Versuche mit Ionisationskammern ausgeführt worden, bei denen insbesondere die Häufigkeit der starken Schauer (HOFFMANNsche Stöße<sup>1</sup>) in verschiedenen Höhen bestimmt

<sup>1</sup> Über die HOFFMANNschen Stöße und die einschlägigen Arbeiten siehe STEINKE (67).

wurden. C. G. MONTGOMERY und D. D. MONTGOMERY (49) benutzten eine 50 Liter fassende, kugelförmige Druckkammer, die Stickstoff von 14,5 Atm. enthielt und mit 4 cm dickem Blei abgedeckt war. In diese Kammer war eine Reihe konzentrischer, schalenförmiger Elektroden eingebaut, die über eine Verstärkeranlage mit einem Galvanometer verbunden waren. Mit dieser Anordnung wurde die Häufigkeit der Stöße, die größer als  $1,5 \cdot 10^6$  Ionen waren und aus der allgemeinen Galvanometerunruhe deutlich heraustraten, in Abhängigkeit von der Höhe bestimmt. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse. Es bedeuten  $I_1$  die beobachtete Häufigkeit der Stöße,  $I_2$  die

elektrometrisch gemessene Gesamtintensität nach BOWEN, MILLIKAN und NEHER (17), also das Verhältnis beider Größen  $I_1/I_2$  ein Maß für die relative Zunahme der Stöße mit der Höhe. Man ersieht, daß die Stoßzahlen mit wachsender Höhe erheblich rascher zunehmen als die Gesamtstrahlungs-

intensität. Die Zunahme ist nach Ansicht von C. G. und D. D. MONTGOMERY bzw. nach einer Theorie von SWANN (73) nicht auf eine größere Zahl von stoßerregenden Primärstrahlen in der oberen Atmosphäre zurückzuführen, sondern rührt daher, daß in der Höhe die Energie der Primärstrahlen und damit ihre Fähigkeit, Stöße zu erzeugen, größer ist.

Bemerkenswert ist noch, daß die Zunahme der Stoßhäufigkeit mit der Höhe für alle Stoßgrößen in gleicher Weise erfolgt. Dies wird dadurch deutlich, daß die in verschiedenen Höhen gemessenen Häufigkeitskurven durch geeignete Reduktion des Ordinatenmaßstabs zur Deckung gebracht werden können. Man ersieht dies aus Abb. 9, in der neben den Beobachtungsorten die Reduktionsfaktoren angegeben sind.

Messungen ähnlicher Art wurden in Höhen bis zu 4300 m auch von BENNETT, BROWN und RAHMEL (11) mit einer argongefüllten Druckkammer [COMPTON u. a. (19)] durchgeführt. Es wurde für Stöße über  $10^7$  Ionenpaare ebenfalls eine starke Zunahme der Häufigkeit mit der Höhe festgestellt. Drei Stöße in 4300 m Höhe ergaben je über  $10^9$  Ionenpaare, zu deren Erzeugung schon mehrere Tausend Strahlen erforderlich sind.

Sehr instruktiv sind auch Ionisationsmessungen von STREET und YOUNG (70, 71), die mit einer relativ kleinen Kammer von 230 cm Inhalt bei Argonfüllung von 30 Atm. in drei verschiedenen Höhen ausgeführt wurden. Über der Kammer befand sich eine Bleischicht, deren Dicke variiert wurde. Die in Abb. 10 wieder-

Tabelle 4. Zunahme der HOFFMANN-schen Stöße mit der Höhe nach C. G. und D. D. MONTGOMERY.

Beobachtungsort	Seehöhe in m	$I_1$	$I_2$	$I_1/I_2$
Swarthmore . .	61	1	1	1
Colorado Springs	1860	3,04	1,80	1,7
Glen Cove . .	3500	13,8	3,51	3,9
Pike's Peak . .	4300	26,6	4,78	5,6

gegebenen Kurven beziehen sich auf Stöße von 20 bis 30 Strahlen und entsprechen in ihrer Form ganz den Rossischen Koinzidenzkurven. Alle drei Kurven haben ein Maximum für etwa 1 cm Pb, das desto stärker ausgeprägt ist, in je größerer Höhe die Messung ausgeführt wurde. Die vertikalen Striche in den Kurven geben die Meßfehlergrenzen der Beobachtungspunkte an.

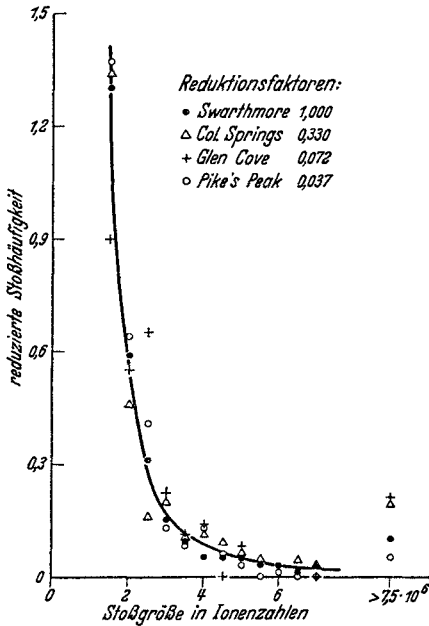


Abb. 9. Stoßverteilung in verschiedenen Höhen nach C. G. und D. D. MONTGOMERY.

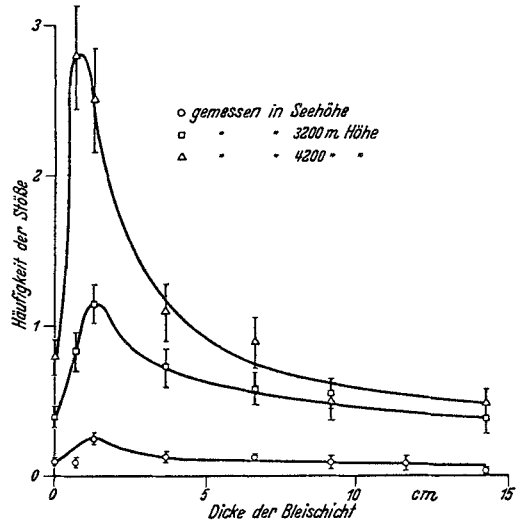


Abb. 10. Abhängigkeit der Schauerhäufigkeit von der Bleidicke, gemessen in verschiedenen Höhen (STREET und YOUNG).

Wenn es als bewiesen gelten kann, daß die Schauerbildung, auf gleiche Primärintensität bezogen, mit der Höhe merklich anwächst,

Tabelle 5.  
 Verhältnis von Schauerstrahlen zu Primärstrahlen hinter dicken Wasserschichten nach PICKERING.

Beobachtungsort	$I_1$	$I_2$	$I_1/I_2$
In Meereshöhe . . .	1	1	1
In 4 m Wassertiefe .	0,06	0,38	0,16
In 10 m Wassertiefe	0,01	0,20	0,05

so wird man eine Abnahme erwarten müssen, wenn man die Ultrastrahlung in einer Substanz absorbiert, die sich in ihrer Konstitution nicht allzusehr von Luft unterscheidet. Eine entsprechende Messung von PICKERING (51), welche mit Zählrohren hinter dicken Wasserschichten ausgeführt wurde, sei darum in Tabelle 5 wiedergegeben.  $I_1$  und  $I_2$  haben dabei dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 3. Es sieht also in der Tat so aus, als ob die Schauerbildung hinter dicken Wasserschichten überhaupt ganz aufhörte.

Die bevorzugte Zunahme der Schauerhäufigkeit mit der Höhe scheint aus den hier mitgeteilten Versuchen mit Deutlichkeit hervorzugehen. Es möge aber doch auf folgende Bedenken hingewiesen werden. Bei den Ionisationsmessungen besteht die Möglichkeit, daß die von dem Meßinstrument registrierten Stöße im allgemeinen nicht von einem einzelnen Schauer herrühren, sondern daß infolge der Trägheit des Instruments des öfteren zwei oder mehr Schauer an *einem* Stoß beteiligt sind. In diesem Falle müßte schon aus statistischen Gründen die Häufigkeit einer bestimmten Stoßgröße rascher mit der Höhe anwachsen als die Gesamtintensität der Strahlung. Derselbe Einwand kann natürlich gegen die Koinzidenzmessungen nicht vorgebracht werden. Doch muß man sich fragen, ob bei den Zählrohrversuchen die Gleichsetzung der gemessenen Vertikalkomponente mit der Gesamtintensität berechtigt ist, da für die Vertikalkomponente ein langsames Anwachsen mit der Höhe erwartet werden muß als für die Gesamtintensität. Auch dies könnte eine bevorzugte Zunahme der Schauerhäufigkeit vortäuschen. Im Hinblick auf diese Bedenken hätte man zweckmäßig die durch Koinzidenzen bestimmte Schauerhäufigkeit zu vergleichen mit der durch Ionisationsmessungen ermittelten Gesamtintensität. Es ist zumindest auffallend, daß von einer bevorzugten Schauerhäufigkeit kaum etwas verbleibt, wenn man in diesem Sinne  $I_1$  von Tabelle 3 mit  $I_2$  von Tabelle 4 in Beziehung setzt.

**10. Die Winkelverteilung der Sekundärstrahlen.** Man kann die Frage aufwerfen, wie sich die Koinzidenzzahl ändert, wenn man bei Anordnung Abb. 2 die beiden unteren Zählrohre auseinanderrückt, d. h. also den Winkel vergrößert, den die beiden koinzidenzerzeugenden Strahlen miteinander bilden. Zur Klärung dieser Frage hat HELD (33) im Institut des Verfassers eine eingehende Meßreihe durchgeführt. Die Versuchsanordnung Abb. 11 war unter dem Gesichtspunkt entwickelt, die Winkeldefinition so günstig zu gestalten als es bei der verfügbaren Strahlenintensität überhaupt möglich war. Das Bleiblech  $P$  hatte darum bei einer Dicke von 1,6 cm eine Fläche von 8000 qcm und war kreisförmig gebogen; auf demselben Kreis von 100 cm Durchmesser waren die Hauptzählrohre 1 und 2 von 4 cm Durchmesser und 22 cm Länge angeordnet. Nach einem bekannten

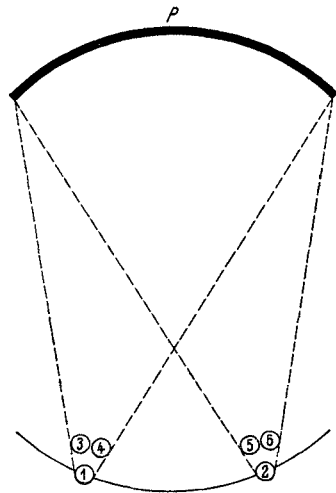


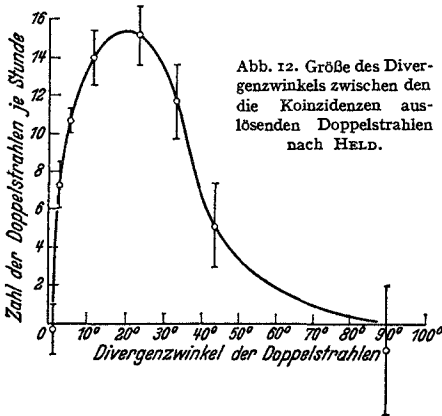
Abb. 11. Messung des mittleren Divergenzwinkels der Sekundärstrahlen aus Blei nach HELD.

geometrischen Satze hat dann der Winkel, welchen zwei aus  $P$  kommende und die Zählrohre durchsetzende Strahlen miteinander bilden, immer denselben Wert. Durch Verschieben der Zählrohre entlang dem eingezeichneten Kreisbogen konnte die Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von dem Winkel gemessen werden. Da aber bei

Tabelle 6. Koinzidenzzahl in Abhängigkeit vom Divergenzwinkel der die Koinzidenzen erzeugenden Strahlen.

Divergenzwinkel	Koinzidenzen pro Stunde		Differenz
	mit Blei	ohne Blei	
5,75 <sup>0</sup>	14,6	3,5	11,1 ± 0,7
11,5	10,8	3,5	7,3 ± 0,7
23,5	6,5	2,6	3,9 ± 0,4
33,5	4,6	2,4	2,2 ± 0,4
44,5	3,1	2,4	0,7 ± 0,3
90,0	2,3	2,4	-0,1 ± 0,3

durchsetzte, vorher durch eines der Hilfszählrohre gegangen sein mußte. Es wurden also Vierfachkoinzidenzen gemessen, die in der Hauptsache durch Strahlen aus dem Blei und nur in geringem



Umfange durch Störeffekte entstanden sein konnten. Einzelheiten sind aus Tabelle 6 zu entnehmen. Dabei ist zu beachten, daß die Zahlen der letzten Spalte noch nicht ein Maß sind für die Wahrscheinlichkeit des in der ersten Spalte angegebenen Divergenzwinkels. Denn je weiter die Zählrohre auseinander rücken, desto weniger Strahlenpaare des gleichen Divergenzwinkels werden erfaßt. Man kommt aber nach Multiplikation der Zahlen der letzten Spalte mit einem leicht zu ermittelnden geometrischen Faktor zu der gesuchten Häufigkeitskurve, die in Abb. 12 dargestellt ist. Aus ihr entnimmt man, daß der wahrscheinlichste Divergenzwinkel bei 20<sup>0</sup> liegt und daß größere Winkel als etwa 60<sup>0</sup> selten vertreten sind.

Es fragt sich noch, in welcher Weise die Koinzidenzen bei diesen Versuchen entstanden sein konnten. Es ist aus theoretischen Gründen in höchstem Maße unwahrscheinlich, daß die beiden C-Elektronen desselben Paares hierbei im Spiele sind. Dazu ist der beobachtete

der relativ guten Winkeldefinition die Koinzidenzzahl klein war, mußte Sorge getragen werden, den Nulleffekt (Koinzidenzzahl ohne Blei) möglichst herabzudrücken. Dies geschah dadurch, daß über den Hauptrohren 1 und 2 noch je zwei zusammengeschaltete Hilfszählrohre 3 und 4 bzw. 5 und 6 derart angebracht wurden, daß jeder Strahl, der ein Hauptzählrohr

durchsetzte, vorher durch eines der Hilfszählrohre gegangen sein mußte. Es wurden also Vierfachkoinzidenzen gemessen, die in der Hauptsache durch Strahlen aus dem Blei und nur in geringem

mittlere Divergenzwinkel viel zu groß. Man muß vielmehr auch in diesem Falle annehmen, daß neben einem C-Elektron die Bremsstrahlung dieses Elektrons, also die D-Quanten, entscheidend mitwirken, etwa in der Weise, daß das eine Zählrohrpaar von dem Elektron, das andere von zwei photoelektrisch wirksam werdenden D-Quanten durchsetzt wird. Da aus Ziff. 13 und 14 hervorgeht, daß aus einer Bleischicht mit jedem C-Elektron gleichzeitig eine große Zahl von D-Quanten austritt, so können Koinzidenzen in der beobachteten Häufigkeit sehr wohl erwartet werden. Bei dieser Sachlage gibt die von HELD gemessene Häufigkeitskurve ein Bild davon, wie die D-Quanten sich der Richtung nach um das C-Elektron verteilen. Diese Verteilung wird wesentlich durch die Streuung in der Bleischicht  $P$  bestimmt sein.

**11. Durchlässigkeit verschiedener Stoffe für die kosmischen Strahlungsgruppen.** Nach BETHE und HEITLER (12) ist zu erwarten, daß die Absorption sehr energiereicher Photonen und Elektronen nicht massenproportional erfolgt, sondern daß Schichten aus Stoffen niedriger Ordnungszahl bei gleicher Masse pro Querschnittseinheit diese Strahlen viel weniger stark absorbieren als solche hoher Ordnungszahl. Dieser Punkt war vor allem an kosmischen Strahlen nachzuprüfen, da sich das in Ziff. 3 angegebene Strahlenschema gerade auf die für energiereiche Strahlen errechneten Absorptionsgesetze stützt (vgl. auch Ziff. 5).

Man wird zum Zwecke der Prüfung zunächst daran denken, den Verlauf der ROSSISCHEN Koinzidenzkurve in verschiedenen Stoffen zu untersuchen. Solche Messungen sind aber sehr zeitraubend und darum nur in sehr wenigen Fällen exakt durchgeführt. ROSSI (57) vergleicht Blei und Eisen miteinander in einer Anordnung ähnlich Schema  $F$  von Abb. 4. Er trägt dann die Koinzidenzzahl als Funktion der in  $g/qcm$  gemessenen Schichtdicken auf und findet, daß für Eisen das Maximum bei größeren Schichtdicken liegt als bei Blei. GEIGER und FÜNFER (26) haben bei möglichst gleichartigen Vergleichsbedingungen (Aufteilung der Bleischicht) das Maximum für Blei bei  $17 g/qcm$ , das für Eisen bei  $23 g/qcm$  gefunden. Sie deuten das Ergebnis im obigen Sinne durch eine bevorzugte Durchlässigkeit des Eisens für die schauererregende Strahlung (B-Strahlung).

PRIEBSCHE (53) hat gleichartige Messungen in dem HESSSCHEN Laboratorium auf dem Hafelekar ( $2300 m$  ü. d. M.) ausgeführt und dadurch den Vorteil relativ hoher Koinzidenzzahlen gehabt. Abb. 13 zeigt die Dreifach-Koinzidenzzahl als Funktion der Masse der Streuschicht und läßt einen stark verschiedenen Verlauf der Kurven für Blei und Eisen erkennen. PRIEBSCHE deutet den Abfall der Kurven hinter dem Maximum im Sinne der GEIGER-FÜNFERSCHEN Auffassung als die Absorption der C-Strahlen. Er entnimmt ferner aus seinen Kurven, daß für die C-Strahlen Schichtdicken von  $1 cm$  Blei

und 3,3 cm Eisen einander äquivalent sind, während bei Massenproportionalität 1 cm Blei und 1,45 cm Eisen sich entsprechen müßten. Ähnliche Folgerungen ließen sich aus den Kurven auch für die B-Strahlen ziehen, welche den Kurvenverlauf im Gebiet von 0 bis 15 g/qcm bestimmen. Auch für diese Strahlenart erscheint Eisen in etwa demselben Ausmaße durchlässiger als Blei. In gewissem Gegensatz zu diesen Versuchsergebnissen stehen die unmittelbaren Absorptionsmessungen an der C-Strahlung (Ziff. 15).

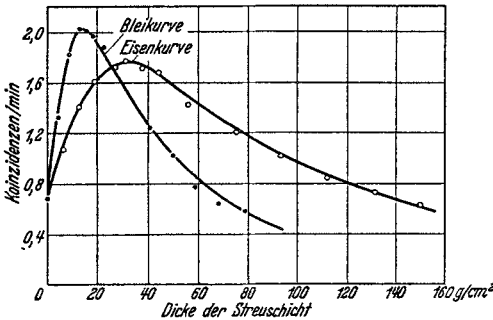


Abb. 13. Koinzidenzkurven für Blei und Eisen nach PRIEBSCH.

noch nicht sehr groß, so daß die gefundenen Koinzidenzzahlen als Maß für die in den Schichten ausgelösten C-Elektronen oder absorbierten B-Quanten gelten können. Diese Zahlen sind für einige der untersuchten Stoffe in Tabelle 7 eingetragen; der Nulleffekt

Tabelle 7. Stündliche Koinzidenzzahlen für Schichten gleicher Masse pro Oberflächeneinheit nach ALOCCO und DRIGO.

Element	Kohle	Aluminium	Eisen	Zinn	Blei
Ordnungszahl .	6	13	26	50	82
Koinzidenzzahl	6,9	12,0	15,0	21,4	27,7

ist bereits in Abzug gebracht. Die Koinzidenzzahlen wachsen erheblich mit der Ordnungszahl, laufen also im Sinne der eingangs besprochenen Gesetzmäßigkeit. Die Durchlässigkeit verschiedener Stoffe für die A-Strahlen (Primärstrahlen) ist neuerdings insbesondere von STEINKE und TIELSCH (68, 74) untersucht worden. Dabei war die Strahlung durch mindestens 24 cm Bleiäquivalent vorgefiltert; außerdem war das Meßinstrument, eine Hochdruck-Ionisationskammer, ständig mit einem 16 cm starken Bleipanzer umgeben, damit sich keine Übergangseffekte bemerkbar machen konnten. Nach den sehr eingehenden Messungen entsprechen bei den A-Strahlen einer Bleischicht von 1 cm Dicke 1,2 cm Eisen (Masseäquivalent 1,45 cm) oder 6,4 cm Wasser (Masseäquivalent 11,4 cm).

Alocco (3, 4) vergleicht durch Koinzidenzzählung bei drei in einer Vertikalebene untereinander liegenden Zählrohren die Absorption der A-Strahlen in Kupfer und Blei, und zwar für Schichten

Die Herren ALOCCO und DRIGO (5) haben mit einer Anordnung von drei gegen einander versetzten Zählrohren verschiedene Stoffe in Schichten von jeweils 7 g/qcm bezüglich der Sekundäreffekte miteinander verglichen. In so dünnen Schichten ist die Absorption der Sekundärstrahlen

erheblich mit der Ordnungszahl, laufen also im Sinne der eingangs besprochenen Gesetzmäßigkeit.

von je 575 g/qcm. Innerhalb der Meßfehlergrenze von rund 5 % findet er Massenproportionalität.

**12. Besonderheiten der Koinzidenzkurve bei großen Bleidicken.** ACKEMANN (1, 2) und HUMMEL (37) zählten die Koinzidenzen bei zwei nebeneinander liegenden Zählrohren, wenn über diesen Blei in wachsenden Schichten aufgebaut wurde. Sie fanden außer dem bekannten Maximum bei 1,5 cm Pb noch ein zweites, wenn auch wesentlich schwächeres Maximum bei etwa 18 cm Pb. Auch KULENKAMPFF (40) und MAASS (47), die ähnliche Messungen mit Eisen bis zu 18 cm Dicke ausführten, berichten entsprechend über einen Wiederanstieg der Kurve von etwa 8 cm Fe an. Auch bei ihnen wurden Zweifachkoinzidenzen gezählt, doch lagen die Rohre nicht nebeneinander, sondern in einem Abstand von 21 cm übereinander. Schließlich beobachtete auch DRIGO (22) bei Zählung von Dreifachkoinzidenzen in einer der Abb. 4 (Schema F) entsprechenden Anordnung, daß neben dem Maximum bei 1,5 cm Pb noch ein zweites bei etwa 17 cm Pb auftrat; dieses Maximum verschwand aber wieder vollständig, wenn man das untere der drei Zählrohre mit 0,9 cm Blei halbkreisförmig überdeckte. Das bisher vorliegende experimentelle Material über dieses zweite Maximum der Koinzidenzkurve reicht nicht aus, als daß eine befriedigende Deutung gegeben werden könnte. Vor allem muß auf die große Schwierigkeit hingewiesen werden, die allein darin liegt, daß eine aus 17 cm dickem Blei kommende Strahlung ihre Fähigkeit, Koinzidenzen zu erzeugen, schon dadurch ganz verliert, daß eines der Zählrohre mit einer vergleichsweise geringen Bleischicht überdeckt wird.

**13. Rückstrahlung aus Boden- und Seitenpanzern.** Von ROSSI (56) ist die bemerkenswerte Tatsache festgestellt worden, daß bei einer Anordnung wie Abb. 2 die Zahl der Dreifachkoinzidenzen dadurch erhöht werden kann, daß man unter die beiden unteren Zählrohre noch eine Bleischicht legt. Es sieht also so aus, als ob die kosmische Strahlung in Blei zurückgestreut werden kann oder nach rückwärts gerichtete Effekte auszulösen vermag. Für diese Erscheinung wurde in Ziff. 3 eine Deutung in dem Sinne gegeben, daß die energiereichen C-Elektronen beim Durchgang durch Materie eine Bremsstrahlung (D-Strahlung) hervorrufen, die ihrerseits in Materie stark zerstreut wird und darum auch rücklaufend werden kann. Durch die in dieser und folgender Ziffer beschriebenen Versuche werden diese Vorstellungen weiter gestützt.

Quantitative Messungen über den Rückstrahleffekt sind von FÜNFER (25), GILBERT (28), ZEILLER (78) und HEIDEL (31) ausgeführt worden. Zunächst wurde festgestellt, daß die Rückstrahlung aus einer unter dem Zählrohdreieck befindlichen Bleiplatte sich erheblich vergrößert, wenn man auch *über* die Zählrohre eine Bleiplatte



bringt. Durch die in Abb. 14 dargestellte Meßreihe (GILBERT) wird dies verdeutlicht. Zu beachten ist, daß in die Kurve nicht die Koinzidenzzahlen selbst, sondern die Differenzwerte mit und ohne Blei  $R$  bei variiert Bleidicke  $P$  eingetragen sind. Man ersieht, daß der Rückstrahleffekt denselben Gang mit der Bleidicke aufweist, wie

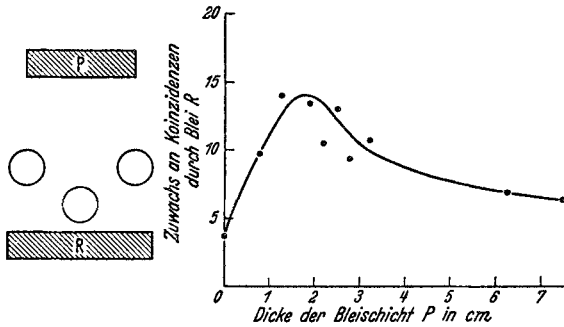


Abb. 14. Aufnahme einer Rückstrahlkurve nach GILBERT.

die Koinzidenzzahlen einer normalen Rossi-Kurve (Abb. 2). Bei einer ähnlichen Meßreihe von FÜNFER wurde die Dicke der Bleischicht  $R$  variiert (Abb. 15). Auch hier sind nicht die Koinzidenzzahlen

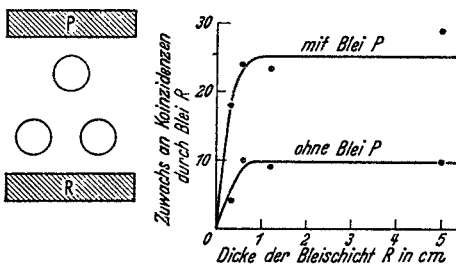


Abb. 15. Aufnahme von Rückstrahlkurven nach FÜNFER.

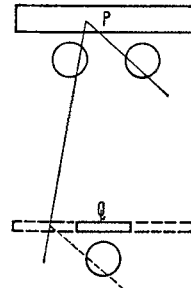


Abb. 16. Anordnung von ZEILLER zum Nachweis der D-Strahlen.

selbst, sondern die Differenzen mit und ohne Blei  $R$  aufgetragen. Aus der Kurve entnimmt man, daß die maximale Bleidicke, aus der die D-Strahlen noch austreten können, rund 0,5 cm beträgt.

In welchem erheblichem Betrage die D-Strahlung auftritt und die Koinzidenzmessungen beeinflusst, zeigt ein von ZEILLER ausgeführter Versuch, der durch Abb. 16 erläutert wird. Bei einem 5 cm breiten Absorber  $Q$  betrug die Zahl der Dreifachkoinzidenzen  $35 \pm 2$  und stieg auf  $41 \pm 2$ , wenn man den Absorber auf 20 cm verbreiterte. Wurde aber außerdem der breite Absorber von dem unteren Zählrohr nach oben abgertickt, so wuchs die Koinzidenzzahl um weitere 20 bis 30% an. Für dieses Ergebnis erhält man eine einfache

Deutung, wenn man annimmt, daß Strahlen, welche schon die oberen Zählrohre durchsetzt haben, aber nicht in Richtung auf das untere Zählrohr laufen, dieses dadurch zum Ansprechen bringen, daß sie D-Strahlen in dem Absorber auslösen. Der mutmaßliche Strahlengang ist in Abb. 16 eingezeichnet.

Eine Anordnung, bei der die Rückstrahlung besonders deutlich in Erscheinung tritt, ist von HEIDEL angegeben worden. Drei Zählrohre (Abb. 17) liegen mit parallelen Achsen nebeneinander und dicht darüber befindet sich eine Bleiplatte *P*. Wurde nun unter die Rohre noch eine zweite Bleiplatte *R* gebracht, so stieg die Koinzidenzzahl von anfänglich 60 auf 91 pro Stunde an. Mit dieser Anordnung bestimmte HEIDEL

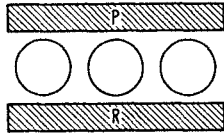


Abb. 17. Anordnung von HEIDEL zur Messung des Rückstrahleffekts.

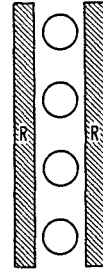


Abb. 18. Zur Koinzidenzerhöhung durch seitliche Panzer.

die Größe des Rückstrahleffektes, wenn an die Stelle von *R* verschiedene Materialien gebracht wurden, während bei *P* sich stets dieselbe 1 cm dicke Bleiplatte befand. Tabelle 8 enthält die Meßergebnisse und läßt erkennen, daß die Rückstrahlung etwa der Ordnungszahl entsprechend zunimmt.

Tabelle 8. Erhöhung der Koinzidenzzahl durch eine Bodenschicht (Messungen von HEIDEL mit Anordnung Abb. 17).

	Bodenschicht aus			Ohne Bodenschicht
	Blei	Eisen	Aluminium	
Dreifachkoinzidenzen pro Stunde	$91 \pm 2$	$69 \pm 2$	$65 \pm 2$	$60 \pm 2$
Rückstrahlung aus der Bodenschicht	52 %	15 %	8 %	—

In gleicher Weise, wie durch eine unter die Zählrohre gelegte Bleiplatte wird die Koinzidenzzahl auch erhöht, wenn man seitlich der Zählrohre Metallplatten anbringt. Während FÜNFER (25) zum Studium dieses Effektes eine dreiecksförmige Anordnung der Zählrohre verwendet, baut SCHWEGLER (65) vier Zählrohre in Linie übereinander auf (Abb. 18). Aus Tabelle 9, in der die Koinzidenzzahlen mit und ohne den doppelseitigen Panzer *R* eingetragen sind, ersieht man, wie erheblich der Effekt ist. Eisen und Blei sind merkwürdigerweise als Seitenpanzer gleich stark wirksam, während Aluminium beträchtlich zurücksteht. Für Blei hat SCHWEGLER auch die Abhängigkeit von der Schichtdicke bestimmt, wobei Sättigung für

Tabelle 9. Erhöhung der Koinzidenzzahl durch einen Seitenpanzer (Messungen von SCHWEGLER mit Anordnung Abb. 18).

	Doppelseitiger Panzer aus			Ohne Panzer
	Blei	Eisen	Aluminium	
Vierfachkoinzidenzen pro Stunde . .	$172 \pm 2$	$172 \pm 3$	$141 \pm 3$	$121 \pm 2$
Zusatzstrahlung aus dem Panzer . .	$51 \pm 3$	$51 \pm 3$	$20 \pm 4$	—

etwa 1,5 cm erhalten wurde. Dieser Wert liegt erheblich höher als der entsprechende Wert bei Rückstrahlung durch Bodenpanzer (0,5 cm). Es mag sein, daß der Unterschied durch die Verschiedenheit der Streuwinkel bedingt ist, es kann aber auch sein, daß bei dem SCHWEGLERSchen Versuch neben den D-Strahlen auch andere Strahlen merklich mitwirken.

Die vorstehenden, zum Teil recht verschiedenartigen Versuche zeigen alle, daß die C-Strahlen, wo immer sie Materie durchsetzen, von einer großen Zahl von D-Strahlen begleitet sind. Diese D-Strahlen entstehen nach Ziff. 3 bei der Abbremsung der energiereichen C-Elektronen und sind darum als Wellenstrahlen anzusehen. Auch viele WILSON-Aufnahmen sprechen für das Vorhandensein solcher Wellenstrahlen. Insbesondere haben ANDERSON, MILLIKAN und Mitarbeiter (8, 10) eine Reihe schöner Aufnahmen veröffentlicht, bei denen offensichtlich zahlreiche weiche Photonen wirksam gewesen sind. Einige dieser Aufnahmen sind im vorjährigen Artikel von STEINKE (67) bereits wiedergegeben. Solche Photonenschauer wurden allerdings nur selten mit der WILSON-Kammer erfaßt; denn 88% der zählrohrgesteuerten Aufnahmen enthielten Einzelbahnen, obwohl ausreichend Material in der Nähe war, um die Schauer auszulösen. Auf Grund der Zählrohrmessungen sollte man wohl die Photonenschauer mit größerer Häufigkeit auf WILSON-Aufnahmen erwarten.

**14. Absorbierbarkeit der D-Strahlung (Bremsstrahlung).** Nachdem in vorausgehender Ziffer das Auftreten der D-Strahlung unter verschiedenen Bedingungen nachgewiesen worden ist, sollen nunmehr weitere Untersuchungen zur quantitativen Erfassung dieser Strahlung beschrieben werden. ZEILLER (78) benutzte die Anordnung Abb. 19, bei der die Koinzidenzen durch Strahlen aus dem Bleistück  $P$  erzeugt werden, während das Bleiblech  $Q$  nur als Absorber dient. ZEILLER stellte dabei fest, daß ein recht erheblicher Unterschied in der Koinzidenzzahl auftrat, je nachdem zwischen die beiden unteren Zählrohre ein 5 cm dicker Bleiklotz  $T$  als Trennwand eingeschaltet war oder nicht. Fehlte dagegen der Absorber  $Q$ , so war die Trennwand  $T$  ohne merklichen Einfluß auf die Koinzidenzzahl. Die Abhängigkeit des Effektes von der Dicke des Absorbers  $Q$  ist aus Abb. 20 ersichtlich, wo die Kurven  $A$  und  $B$  die Messungen ohne und mit

Trennwand  $T$  wiedergeben. Der Nulleffekt ist in Abzug gebracht. Das Versuchsergebnis kann wohl kaum anders verstanden werden, als daß Strahlen aus  $P$  auf ihrem Weg durch Zählrohr 1 und 2 in  $Q$  Sekundärstrahlen (D-Strahlen) auslösen, die dann ihrerseits bei fehlendem Bleiklotz  $T$  Rohr 3 zum Ansprechen bringen, so daß eine

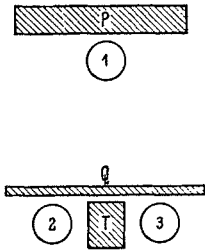


Abb. 19. Anordnung von ZEILLER zur Messung der Absorbierbarkeit der D-Strahlen.

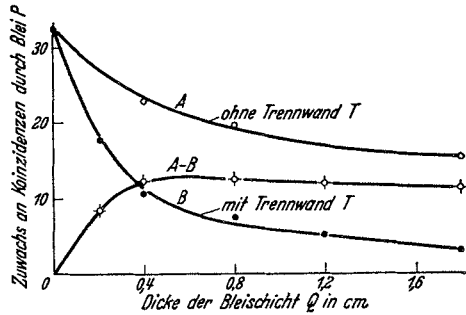


Abb. 20. Kohärenzzahlen bei Anordnung Abb. 19 mit und ohne Trennwand  $T$  nach ZEILLER.

Koinzidenz entsteht, die ohne  $Q$  nicht aufgetreten wäre. Die Intensität (Menge) dieser D-Strahlung wird durch die Differenzkurve  $A-B$  in Abhängigkeit von der Dicke  $Q$  dargestellt. Auch hier wird das Maximum wieder bei rund 0,5 cm Pb erreicht.

Man wird annehmen können, daß die aus dem Absorber  $Q$  nach den beiden Rohren 2 und 3 laufende Strahlung reine D-Strahlung ist. Darum lohnt es sich, gerade mit dieser Anordnung durch Variation der Dicke der Trennwand eine Absorptionskurve aufzunehmen. Eine dahingehende Messung von GEIGER und

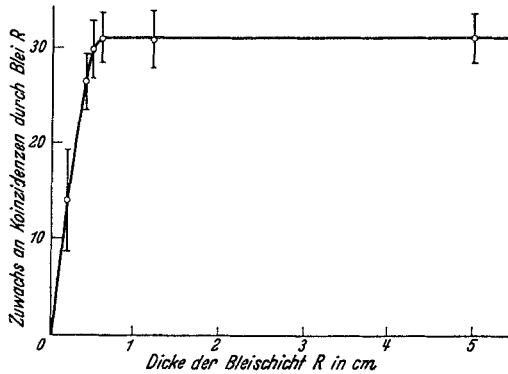


Abb. 21. Sättigungskurve für D-Strahlen, gemessen mit Anordnung Abb. 17 nach HEIDEL.

ZEILLER (27) wurde in der Weise durchgeführt, daß bei konstanter Absorberdicke  $Q$  (0,6 cm Pb) Aluminiumschichten in wachsender Zahl als Trennwand zwischen die Rohre eingeschoben wurden. Als Nulleffekt wurde die mit einem 5 cm dicken Bleiklotz  $T$  gefundene Kohärenzzahl in Abzug gebracht. Aus der gefundenen Kurve konnte entnommen werden, daß der Absorptionskoeffizient der D-Strahlen für Aluminium als Absorber mit wachsender Schichtdicke von etwa  $0,8 \text{ cm}^{-1}$  auf  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  Al abfällt.

Mit der bereits in Abb. 17 dargestellten Anordnung hat HEIDEL (31) die Abhängigkeit der Rückstrahlung von der Dicke der unter den Rohren liegenden Bleischicht  $R$  gemessen. Aus seiner Kurve (Abb. 21) ergibt sich für die D-Strahlen eine Sättigungsdicke von 0,6 cm Pb und eine Halbwertsdicke von 0,25 cm Pb. Dies führt auf einen mittleren Absorptionskoeffizienten von  $2,8 \text{ cm}^{-1}$  Pb, was bei Massenproportionalität  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  Al entspricht.

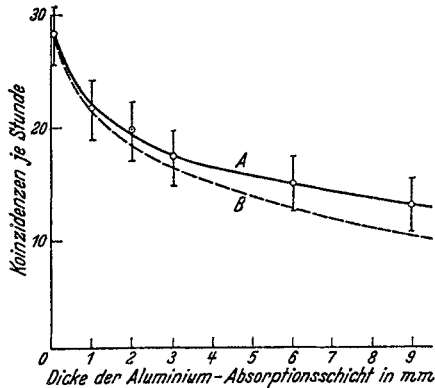


Abb. 22. Absorption der D-Strahlen aus Blei in Aluminium nach HEIDEL (Anordnung Abb. 17).

Eine unmittelbare Messung der Absorption der D-Strahlen in Aluminium hat HEIDEL in der Weise durchgeführt, daß er bei der Anordnung Abb. 17 zwischen die Bleiplatte  $R$  und die Zählrohre Aluminiumbleche in wachsender Zahl einschaltete. Man mißt dann allerdings neben der Rückstrahlung des Bleis auch die des Aluminiums. Diese ist aber nach

Ziff. 13 klein verglichen mit der des Bleis und kann eliminiert werden. In Abb. 22 bedeutet  $A$  die unmittelbar aufgenommene Absorptionskurve und  $B$  dieselbe Kurve nach Abzug des Aluminiumeffekts. Nach dieser Kurve fällt der Absorptionskoeffizient mit wachsender Aluminiumdicke von etwa  $1,1 \text{ cm}^{-1}$  auf  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  Al.

Es seien abschließend die von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Absorptionskoeffizienten für die D-Strahlung zusammengestellt:

Beobachter	Methode	Absorptionskoeffizient in $\text{cm}^{-1}$ Aluminium
ZEILLER	Messung der Halbwertsdicke für die seitlich aus Blei austretenden D-Strahlen . . . .	1,1
GEIGER und ZEILLER	Absorptionsmessung in Aluminium an den . . . seitlich aus Blei austretenden D-Strahlen	0,8—0,5
HEIDEL	Messung der Halbwertsdicke für die aus Blei rückwärts austretenden D-Strahlen . . .	0,7
HEIDEL	Absorptionsmessung in Aluminium an den aus Blei rückwärts austretenden D-Strahlen .	1,1—0,7

Die von den einzelnen Beobachtern gefundenen Absorptionskoeffizienten (Mittelwert etwa  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  Al bzw.  $3 \text{ cm}^{-1}$  Pb) stimmen soweit überein, als bei der Verschiedenheit der Meßverfahren nur erwartet werden kann. Man muß aber beachten, daß alle Messungen

an stark gestreuten D-Strahlen ausgeführt sind, deren Energie erheblich unter dem mittleren Energiewert der Vorwärtsrichtung liegen dürfte. Man vergleiche etwa die Messungen von FLORANCE (24) über die Härte der an Blei gestreuten inhomogenen  $\gamma$ -Strahlung des Radiums: er findet in der Primärrichtung den Absorptionskoeffizienten  $\mu = 0,63 \text{ cm}^{-1}$ , unter  $25^\circ \mu = 1,1 \text{ cm}^{-1}$  und unter  $55^\circ \mu = 1,65 \text{ cm}^{-1}$  Pb. Es wird also auch die D-Strahlung, soweit sie in Richtung der auslösenden C-Strahlung läuft, ebenfalls eine erheblich größere Härte besitzen als die gestreute Strahlung, an der die Messungen ausgeführt wurden. Man wird darum nicht weit fehlgehen, wenn man annimmt, daß die D-Strahlung etwa von der Qualität der Radium- $\gamma$ -Strahlung ist und eine mittlere Quantenenergie von  $10^5$  bis  $10^6$  e-Volt besitzt. Da die mittlere Energie eines C-Elektrons zwischen  $10^8$  und  $10^9$  e-Volt liegen dürfte, so kann die Zahl der D-Quanten, welche von einem einzelnen C-Elektron ausgelöst wird, recht erheblich sein. In diesem Sinne sprechen jedenfalls alle in dieser und der vorausgehenden Ziffer beschriebenen Zählrohrversuche.

Es sei hier noch eine von CLAY (18) mit einer Druck-Ionisationskammer durchgeführte Messung erwähnt, die möglicherweise durch die D-Strahlung oder die von ihr ausgelöste E-Strahlung gedeutet werden kann. Eine flache zylindrische Kammer war mit zwei scheibenförmigen Elektroden versehen, die bei entsprechender Schaltung es ermöglichten, etwaige Sekundäreffekte aus Decken- und Bodenplatte getrennt nachzuweisen. Aus dem Verlauf der Ionisationskurven, welche bis zu Argon-Drucken von 100 Atm. aufgenommen wurden, konnte der Schluß gezogen werden, daß aus der eisernen Decken- und Bodenplatte Elektronen in etwa gleicher Zahl austraten, und daß diese in Argon bei einem Druck von 80 Atm. eine Reichweite von 1 cm besaßen. Wurden die Kammerwände innenseitig mit Blei oder Gold überdeckt, so konnten außerdem noch Sekundärteilchen höherer Energie festgestellt werden.

**15. Absorbierbarkeit der C-Strahlung (sekundäre Elektronenstrahlung).** Während man die D-Strahlung praktisch ganz von den übrigen Komponenten der Ultrastrahlung trennen kann und somit über Herkunft und Eigenschaften bestimmte Aussagen zu machen vermag, stößt man bei der Untersuchung der C-Strahlen auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten.

Über den Absorptionskoeffizienten bzw. die Reichweite der C-Strahlung gewinnt man ein erstes Urteil aus dem Verlauf der Differenzkurve III in Abb. 7. Diese Kurve wurde in Ziff. 6 so gedeutet, daß die B-Strahlen, welche selbst nicht ionisierend wirken, die C-Elektronen erzeugen, die dann ihrerseits unmittelbar bzw. mittelbar über die D-Strahlen auf die Zählrohre einwirken. Unter diesem Gesichtspunkt ist die mittlere Reichweite der C-Strahlen aus der Differenzkurve auf rund 2 cm Pb zu schätzen. Dabei ist zu beachten, daß die

C-Strahlung schon bei ihrer Entstehung inhomogen ist und daß diese Inhomogenität durch die besondere Art der Bremsprozesse noch weiter verstärkt wird. Die beobachtete Reichweite von 2 cm Pb bedeutet daher in jedem Falle nur ein grobes Mittel über ein breites Streugebiet von Reichweiten.

Da die Bestimmung der Reichweite der C-Strahlung aus der Koinzidenzkurve nur ein indirektes Verfahren ist, war es wünschenswert, die Reichweite auch auf anderem Wege zu erfassen. Eine Anordnung, wie sie in Abb. 23 dargestellt ist und im Prinzip

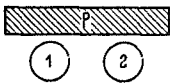


Abb. 23. Messung der Absorbierbarkeit der C-Strahlen nach ZEILLER.

schon von ROSSI angewandt wurde, bot eine Möglichkeit. Denn die Abnahme der Koinzidenzen, die man bei wachsender Absorberschicht  $Q$  beobachtete, mußte wohl wesentlich durch die Absorption der C-Strahlen bedingt sein, insoweit die Dicke von  $Q$  ausreichte, um die aus  $P$  kommenden D-Strahlen zu absorbieren. Es muß aber bedacht werden, daß die C-Strahlen auch in  $Q$  neue D-Strahlen auslösen, die in der Vorwärtsrichtung ein mit den C-Strahlen vergleichbares Durchdringungsvermögen besitzen dürften. Inwieweit diese D-Quanten Absorptionsmessungen an C-Strahlen nach Abb. 23 beeinflussen können, läßt sich schwer abschätzen, da man über die Zahl der mit einem C-Elektron laufenden D-

Quanten noch zu wenig weiß. Die von ZEILLER durchgeführten Messungen an C-Strahlen führten auf Absorptionskoeffizienten von 0,5 bis 0,2  $\text{cm}^{-1}$  Pb. Dieser Befund ist durchaus verträglich mit dem durch Analyse der ROSSISCHEN Koinzidenzkurve ermittelten Wert (Ziff. 6). Ein durch die D-Strahlen bedingter Fehler würde sich aber wohl in beiden Fällen gleich stark auswirken.

Wenn mit der in Abb. 23 dargestellten Anordnung wirklich die Absorption der energiereichen C-Strahlen gemessen wird, so wäre zu erwarten, daß verschiedene Metalle nicht massenproportional absorbieren, sondern daß leichte Metalle sich als besonders durchlässig erweisen (Ziff. II). ZEILLER hat Blei und Aluminium als Absorber in massenäquivalenten Schichten miteinander verglichen und dabei den Blei-Absorber jeweils so aufgeteilt, daß er dasselbe Volumen einnahm, wie der massenäquivalente Aluminium-Absorber. Dadurch waren Einflüsse der Versuchsgeometrie auf den Absorptionskoeffizienten nach Möglichkeit ausgeschaltet. Es konnten aber entgegen der Erwartung auch in eingehenden Messungen keine Abweichungen von der Massenproportionalität festgestellt werden. Nach dem oben Gesagten ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß der gesuchte Effekt durch die D-Strahlen verschleiert wurde.

**16. Ionisierungsvermögen der korpuskularen Ultrastrahlen.** Die Zahl der von einem kosmischen Korpuskularstrahl in Luft pro Zenti-

meter Weg erzeugten Ionenpaare (das Ionisierungsvermögen) wurde auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt: a) durch unmittelbare Abzählung der Nebeltröpfchen auf einer WILSON-Aufnahme, und b) durch Messung des von den Ultrastrahlen in einer Kammer erzeugten Ionisationsstroms bei gleichzeitiger Abzählung der wirk-samen Strahlen.

Zu a): Es besteht Übereinstimmung darüber, daß für die überwiegende Mehrzahl der Ultrateilchen, negative wie positive, das Ionisierungsvermögen nahezu dasselbe ist. ANDERSON (7) hat Tröpfchenzählungen an 26 diffusen Bahnen durchgeführt und gibt als Mittelwert 31 Ionenpaare/cm in Luft von Normalbedingungen. Dieser Wert wird als untere Grenze bezeichnet. Andererseits sieht LOCHER (44, 46) in dem von ihm gefundenen Mittelwert von 36 Ionenpaare/cm bereits eine obere Grenze. Im Gegensatz zu diesen Autoren, welche diffuse Bahnen auszählten, hat KUNZE (42) scharfe Bahnspuren zur Untersuchung ausgesucht. Die einzelnen auf der Platte sichtbaren Punkte bestehen dann zum Teil aus mehreren Ionenpaaren (Nestern). Er findet bei der Auswertung von acht positiven und zwei negativen Spuren mit Energien von rund  $10^9$  e-Volt nur 19 Ionenpaare bzw. Ionennester/cm.

Zu b): Die Bestimmung des Ionisierungsvermögens durch Messung eines Ionisationsstroms und Abzählung der ihn erzeugenden Ultra-teilchen hat auf Werte um 100 Ionenpaare/cm geführt [Literatur bei STEINKE (67)]. Wie von verschiedenen Seiten ausgeführt wurde, ist der hohe Wert in der Hauptsache wohl darauf zurückzuführen, daß die Mehrfachstrahlen zwar in der Ionisationskammer sich in ihrer Wirkung addieren, im Zählrohr aber nur als Einzelstrahl regi-striert werden.

Auf einige unter stark variierten Bedingungen von HILGERT (34) ausgeführte Messungen, die in mancher Hinsicht klärend gewirkt haben, sei noch eingegangen. Er bestimmte einerseits den Ionisations-strom  $J$  in einer mit Stickstoff gefüllten Druckkammer, andererseits die wirksame Teilchenzahl  $Z$  in einem Zählrohr gleicher Größe. Um von dem Nulleffekt unabhängig zu sein, wurden nicht die unmittel-bar gemessenen Werte von  $J$  und  $Z$  zueinander in Beziehung gesetzt, sondern es wurden jeweils zwei Messungen ohne und mit einem bestimmten Absorber durchgeführt. Das Verhältnis  $J_1 - J_2 / Z_1 - Z_2$  ergab dann, reduziert auf 1 cm Bahnlänge das gesuchte Ionisierungs-vermögen. Die so errechneten Werte schwankten je nach dem Ab-sorber innerhalb weiter Grenzen. Der größte Wert, nämlich 186 Ionen-paare/cm, ergab sich bei Vorfilterung mit Kohle und Absorption in Blei; erfolgte dagegen die Vorfilterung mit Blei und die Absorption in Aluminium, so konnte zwar mit dem Zählrohr, nicht aber mit der Ionisationskammer eine Absorption festgestellt werden, so daß sich formal das Ionisierungsvermögen Null ergab. Man ersieht also,



wie schwer es ist, aus solchen Messungen bestimmte Aussagen über das Ionisierungsvermögen zu machen. Die Mehrfachstrahlen und die mit ihnen zusammenhängenden Übergangseffekte beeinflussen die Messungen in einer zur Zeit noch nicht übersehbaren Weise.

Zu erwähnen sind noch Messungen von EVANS und NEHER (23), die aus statistischen Schwankungen der Ionisation eine obere Grenze von 70 Ionenpaare/cm errechnen, ferner die Messungen von STREET und WOODWARD (72), welche auf 100 Ionenpaare/cm kommen,

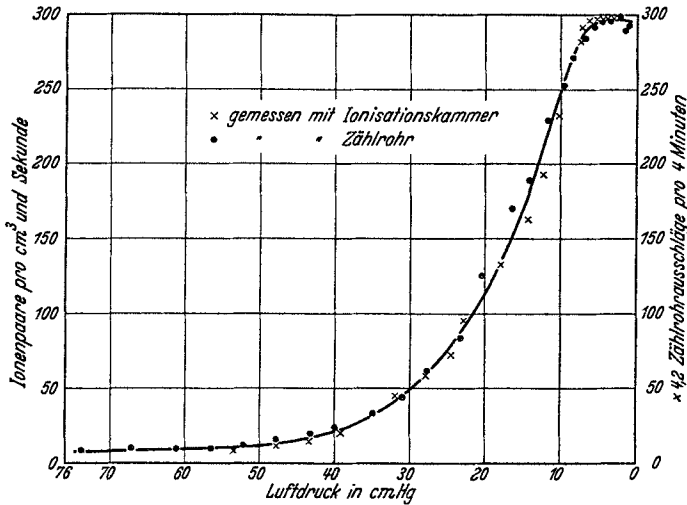


Abb. 24. Zunahme von Ionisation und Teilchenzahl mit der Höhe nach REGENER und PFOTZER.

indem sie mit den MILLIKANSCHEN Ionisationsmessungen die von ihnen neu bestimmte Zahl der allseitig einfallenden kosmischen Strahlen ( $1,48 \pm 0,055 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) kombinieren<sup>1</sup>.

Neuerdings hat REGENER gemeinsam mit PFOTZER (54) seine Messungen über die Absorption der Ultrastrahlung in der Atmosphäre auch mit einem selbstregistrierenden Zählrohr (20 mm lang, 15 mm Durchmesser, 1050 Volt) durchgeführt, das schon beim erstmaligen Aufstieg eine Höhe von 28 km erreichte. In dieser Höhe registrierte es pro Quadratcentimeter seiner Oberfläche 174 Ausschläge pro Minute, während der entsprechende Wert am Erdboden etwa 1 betrug. In Abb. 24 sind die Ionisationswerte als Kreuze, die Zählrohr-ausschläge als Punkte eingezeichnet. Beide Meßinstrumente waren mit Argon gefüllt. Man ersieht, daß die beiden Kurven, die für

<sup>1</sup> Bei Ermittlung dieser Zahl wurde der Nutzeffekt der Zählrohre, ähnlich wie bei HOLZWARH (35), durch Vergleich von Zweifach- mit Dreifach- bzw. Vierfachkoinzidenzen bestimmt. STREET und WOODWARD geben für ihre Zählrohre einen Nutzeffekt von 94%, HOLZWARH für luftgefüllte Rohre bis 93% und für argongefüllte Rohre bis 100%.

den Abszissenwert 10 cm Hg zur Deckung gebracht wurden, in ihrem ganzen Verlauf innerhalb der Meßfehlergrenze zusammenfallen. Es ist also damit erwiesen, daß die in der Ionisationskammer gemessene Wirkung weitgehend der Zahl der die Kammer durchsetzenden Ultrateilchen proportional ist. Diese Tatsache ist von grundsätzlicher Wichtigkeit. Auf Grund der beschriebenen Versuche berechnen REGENER und PFOTZER das Ionisierungsvermögen zu 130 Ionenpaare/cm, eine Zahl, die nach dem gleichen Verlauf der Kurven in Abb. 24 für alle Höhen Gültigkeit haben muß.

17. Strahlenstatistik in der WILSON-Kammer. WILSON-Aufnahmen von kosmischen Strahlen wurden nach zwei verschiedenen Verfahren gewonnen: bei Verfahren 1 bleibt es dem Zufall überlassen, ob bei der Expansion ein kosmischer Strahl erfaßt wird oder nicht, bei Verfahren 2 dagegen wird die WILSON-Kammer durch Zählrohre derart gesteuert, daß der Strahl selbst die Expansion bewirkt und seine eigene Aufnahme auslöst. Während man daher bei Verfahren 1 unter den normalen Versuchsbedingungen erst auf 10 bis 20 Platten einen kosmischen Strahl erhält, findet sich bei Verfahren 2 nahezu auf jeder Platte ein Strahl oder eine Strahlengruppe.

Das Verfahren 1 eignet sich vor allem für Untersuchungen über die Häufigkeit von Mehrfachstrahlen und über die Energieverteilung auf die Strahlen, Verfahren 2 wird dagegen angewandt zum Studium der Strahlengruppen oder Schauer, da diese dadurch bevorzugt erfaßt werden.

Wir stellen zunächst in Tabelle 10 die vorliegenden Messungen über die Häufigkeit von Mehrfachstrahlen zusammen. Spalte 2

Tabelle 10. Häufigkeit von Einfach- und Mehrfachstrahlen.

Beobachter	Zahl der exponierten Platten	Zahl der Strahlen auf Platte				
		0	1	2	3	4 u. mehr
ANDERSON (6) . . . . .	—	—	55	7	1	0
KUNZE (41, 42) . . . . .	324	249	61	7	0	0
ANDERSON (7) . . . . .	—	—	708	82	7	18
SKOBELZYN (66) . . . . .	1219	1100	100	11	7	1
LOCHER (44) . . . . .	1770	1602	148		20	
RIEDER und HESS (55) . . . (in 2300 m Höhe)	1200	—	135		25	

enthält die Gesamtzahl der Aufnahmen, in den folgenden Spalten ist eingetragen, wie oftmal 0, 1, 2, 3 und mehr Strahlen auf einer Platte gefunden wurden. An sich interessieren dabei nur diejenigen Mehrfachstrahlen, die kausal miteinander verknüpft sind und nicht etwa nur durch Zufall auf dieselbe Platte gelangten. Solche zufälligen Mehrfachstrahlen sind im allgemeinen an der verschiedenen

Schärfe der Bahn zu erkennen und daher wohl von allen Autoren bei Aufstellung der Statistik (Tabelle 10) außer acht gelassen worden.

Das in Tabelle 10 niedergelegte Zahlenmaterial ist zwar recht knapp, doch stimmen die Autoren soweit überein, als bei der Verschiedenheit der Apparaturen überhaupt erwartet werden kann. Der gegenwärtige Stand der Strahlenstatistik läßt sich also dahin zusammenfassen, daß sich auf 100 exponierten Platten im ganzen etwa 5 bis 10 kosmische Spuren finden; von den Platten, die überhaupt Spuren aufweisen, zeigen 85 % Einzelstrahlen, 12 % Zweifachstrahlen und 3 % Drei- und Mehrfachstrahlen. Es ist schwer abzuschätzen, wie sich die Strahlenstatistik verschieben würde, wenn die WILSON-Kammer ein wesentlich größeres Volumen erfassen würde als es normalerweise der Fall ist.

Benutzt man das zuerst von BLACKETT und OCCHIALINI (14) durchgearbeitete Verfahren 2, so häufen sich die Aufnahmen, die eine größere Zahl von Bahnen oder auch Schauer aufweisen. BLACKETT und OCCHIALINI erhielten eine Aufnahme mit mehr als 20 Strahlen; ANDERSON, MILLIKAN und Mitarbeiter (10) geben in ihren Veröffentlichungen Bilder mit 20, 22 und 28 Strahlen, ja sogar eine mit 80 Strahlen. Man beachte aber, daß bei Verfahren 2 die Schauer bevorzugt erfaßt werden und daß das wahre Verhältnis der Häufigkeiten von Schauer zu Einzelstrahlen nach Überschlagsrechnungen von BLACKETT und OCCHIALINI doch nur etwa 1 : 1200 beträgt. Auch MILLIKAN und Mitarbeiter betonen die große Seltenheit der Schauer.

Die stärkeren Schauer sind wahrscheinlich identisch mit den HOFFMANNschen Stößen. Über diese Stöße wurde im vorjährigen Bande von STEINKE (67) eingehend berichtet. Inzwischen sind mehrere Arbeiten erschienen, welche im wesentlichen die Zunahme der Stoßhäufigkeit mit der Höhe betreffen. Hierüber findet man Näheres in Ziff. 9 des vorliegenden Berichts.

### 18. Messung der Energieverteilung mit der WILSON-Kammer.

Die WILSON-Aufnahmen, welche die Strahlenstatistik von Tabelle 10

Tabelle 11. Verteilung der Energie auf die positiven und negativen Ultrateilchen.

Energie in $10^4$ e-Volt	KUNZE			ANDERSON		
	+	-	Summe	+	-	Summe
unter 500	15	16	31	14	15	29
von 500—1000	10	7	17	9	11	20
„ 1000—1500	9	2	11	5	3	8
„ 1500—2000	5	1	6	4	1	5
„ 2000—2500	1	1	2	4	3	7
„ 2500—3000	1	1	2	3	3	6
über 3000	—	—	—	0	1	1
Summe:	41	28	69	39	37	76

ermöglichten, sind fast durchweg in kräftigen Magnetfeldern vorgenommen worden. Dadurch sind Aussagen über Energie und Ladungsvorzeichen der einzelnen Strahlen möglich. Wir geben zunächst in Tabelle 11 eine Zusammenstellung der vorliegenden Messungen von

ANDERSON (7) und KUNZE (41). Die Energien sind dabei unter der Voraussetzung errechnet, daß es sich bei allen Strahlen um Elektronen handelt. Bei KUNZE sind 6 Strahlen nicht eingetragen, bei denen wegen zu hoher Energie die Krümmung nicht mit Sicherheit meßbar war. Sollten die in Tabelle 11 verzeichneten Teilchen nicht Elektronen, sondern Protonen sein, so verschiebt sich die Energieskala in folgender Weise:

Energiewerte für Elektronen:	500	1000	1500	2000	2500	3000	$\cdot 10^6$ e-Volt
Energiewerte für Protonen:	120	440	840	1270	1740	2210	$\cdot 10^6$ e-Volt
Zugehörige $H \cdot \rho$ -Werte:	1,67	3,33	5,00	6,67	8,35	10,0	$\cdot 10^6$ Gauß $\cdot$ cm

d. h. also Bahnen mit  $H \cdot \rho = 1,67 \cdot 10^6$  Gauß  $\cdot$  cm führen auf Energiewerte von  $500 \cdot 10^6$  bzw.  $120 \cdot 10^6$  e-Volt, je nachdem das Teilchen als Elektron oder Proton gedeutet wird.

Die Übereinstimmung der beiden in Tabelle 11 wiedergegebenen Meßreihen ist im Hinblick auf die recht geringe Zahl der ausgewerteten Bahnen als gut zu bezeichnen. Man ersieht vor allem, daß die Teilchenzahlen immer mehr abnehmen, je höher das betrachtete Energieintervall liegt.

Während die obigen Energiebestimmungen sich ausschließlich auf die Ablenkbarkeit der Strahlen im Magnetfeld gründen, hat neuerdings LENZ (43, 21) die Strahlen in einer Hochdruckkammer zwischen parallelen Platten bei elektrischen Feldstärken bis zu 70 000 Volt/cm abgelenkt. Diese aussichtsreichen Versuche sind aber bisher noch nicht soweit ausgebaut, als daß quantitative Folgerungen gezogen werden könnten<sup>1</sup>.

Zur weiteren Erfassung des Beobachtungsmaterials kann man eine Unterteilung vornehmen in solche Aufnahmen, die nur Einzelstrahlen zeigen, und in solche, die Mehrfachstrahlen und Schauer aufweisen. Durch diese Unterteilung trennt man wahrscheinlich zwei ihrer Entstehung nach verschiedene Gruppen, möglicherweise die primären von den sekundären Strahlen.

Was die Einzelstrahlen anlangt, so ist zunächst festzustellen, daß ihre Energie über dem Energiedurchschnitt liegt, der sich bei Zusammenfassung aller Strahlen ergibt. So schreiben BLACKETT und OCCHIALINI (14), daß die Einzelstrahlen, die bei ihnen auf 75 % aller Aufnahmen zu finden waren, in dem allerdings schwachen Felde von 2000 Gauß nicht meßbar abgelenkt wurden. In Übereinstimmung damit bemerken MILLIKAN und Mitarbeiter (10), daß die Gesamtenergie eines Schauers immer kleiner bleibt als die Energie der Einzelstrahlen. Als eine weitere wichtige Erfahrungstatsache bezüglich der Einzelstrahlen sei hervorgehoben, daß positiv und negativ geladene Teilchen in annähernd gleicher Zahl und mit gleicher Energie-

<sup>1</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat LENZ (43a) seine elektrischen Ablenkungsversuche ausführlich veröffentlicht.

verteilung auftreten (7); bei den extrem harten Strahlen mögen vielleicht die positiven Ladungen etwas überwiegen. Ob die Teilchen Elektronen sind oder materielle Teilchen oder ein Gemenge beider, kann weder aus der magnetischen Ablenkung noch aus der Ionendichte der Nebelbahnen (Ziff. 16) erschlossen werden, da sich Elektronen und Protonen bei hohen Energien (über  $500 \cdot 10^6$  e-Volt) in ihrem Verhalten sehr ähnlich sind. Falls aber die in Ziff. 5 besprochenen Gedankengänge richtig sind, müßte es sich bei den Einzelstrahlen in der Hauptsache um materielle Teilchen, z. B. Protonen, handeln, die viel weniger durch Ausstrahlung gebremst werden als Elektronen und darum auch imstande wären, die ganze Atmosphäre zu durchsetzen. WILLIAMS (75, 76) betont, daß auch das geringe Ionisierungsvermögen, welches KUNZE (42) bei Strahlen mit  $H \cdot \rho = 6 \cdot 10^6$  Gauß  $\cdot$  cm beobachtete, stärker für materielle Teilchen spricht als für Elektronen. Für den angegebenen  $H \cdot \rho$ -Wert ist das theoretische Ionisierungsvermögen (Primärionisation) für Elektronen um rund 70% größer als für Protonen.

Faßt man andererseits die Aufnahmen zusammen, auf denen sich Mehrfachstrahlen finden, so ist die Durchschnittsenergie wesentlich kleiner als bei Einzelstrahlen. Des weiteren verschiebt sich nunmehr insbesondere bei Strahlen unter  $100 \cdot 10^6$  e-Volt das Vorkommen ganz auf die negativ geladenen Teilchen. Bei einer solchen Statistik muß man allerdings sehr vorsichtig vorgehen, da man den Nebelbahnen nicht ohne weiteres ansehen kann, in welcher Richtung sie von dem Teilchen durchlaufen wurden. ANDERSON (7) hat darum unter seinen Aufnahmen diejenigen herausgegriffen, bei denen aus gleichzeitig vorhandenen energiereichen Strahlen eine Aussage über die Flugrichtung möglich war. Bei dieser Statistik entfielen auf 64 negativ geladene Strahlen nur 5 positive. Es kann wohl als gesichert gelten, daß die überwiegende Mehrzahl der Strahlen unter  $100 \cdot 10^6$  e-Volt Elektronen sind, die von einer Wellenstrahlung ausgelöst werden.

**19. Koinzidenzen durch dicke Bleischichten.** BOTHE und KOLHÖRSTER (16) haben die für die weitere Entwicklung des Ultrastrahlproblems wichtige Entdeckung gemacht, daß zwei übereinander liegende Zählrohre auch dann koinzidierende Ausschläge zeigen, wenn zwischen die Rohre kräftige Absorber gebracht werden. Dieses Ergebnis konnte nur so gedeutet werden, daß ein und derselbe ionisierende Strahl die beiden Zählrohre und den zwischen ihnen liegenden Absorber durchsetzt hatte. Diese Versuche wurden später von ROSSI (57) bis zu Absorberdicken von 1 m Pb ausgedehnt; dabei wurde zur Verminderung der Zahl der falschen Koinzidenzen von Zweifach- zu Dreifachkoinzidenzen übergegangen. Die drei 25 cm langen und 5 cm weiten Rohre waren dabei mit parallelen Achsen in Abständen von rund 40 cm untereinander angeordnet. Bei einer Absorption

durch insgesamt 25 cm Pb betrug die stündliche Koinzidenzzahl  $1,90 \pm 0,08$  und sank auf  $1,17 \pm 0,06$  für 100 cm Pb. Diese Abnahme entspricht innerhalb der Fehlergrenze der Absorbierbarkeit der Ultrastrahlung selbst, wie sie sich etwa aus Wassermessungen ergibt. Der Befund wurde im Sinne von BOTHE und KOLHÖRSTER dahin gedeutet, daß die primäre Ultrastrahlung keine  $\gamma$ -Strahlung, sondern eine Korpuskularstrahlung ist. Auch HSIUNG (36), der ähnliche Versuche (Vergleich von Zweifach- mit Dreifachkoinzidenzen) ausführte, kommt zu demselben Schluß.

Selbstverständlich mußte es in hohem Maße überraschen, daß ein Elektron oder ein anderes ionisierendes Teilchen imstande sein sollte, eine meterdicke Bleischicht zu durchschlagen. Es war daher naheliegend, daß man wiederholt nach anderen Erklärungsmöglichkeiten suchte. So sind kürzlich ANDERSON, MILLIKAN und Mitarbeiter (10) auf Grund neuer Versuche wieder für die Anschauung eingetreten, daß bei dicken Bleischichten die Koinzidenzen durch mehrfache Sekundäreffekte desselben  $\gamma$ -Strahls hervorgerufen werden. Sie stützen sich dabei auf WILSON-Aufnahmen, die ebenso, wie bei BLACKETT und OCCHIALINI, durch die Koinzidenzen zweier Zählrohre ausgelöst wurden. Die Anordnung war dabei derartig, daß der Strahl, der die Koinzidenz auslöste, in jedem Fall auch die Kammer durchsetzen mußte. Trotzdem war bei einer Koinzidenz nicht immer eine Nebelspur zu finden, zumal in den Fällen nicht, wo zwischen die Zählrohre noch eine 1 cm starke Bleiplatte eingeschaltet war. So fehlten auf 39 Platten unter 397 ein die Zählrohre verbindender Strahl, obwohl sonst auf diesen Platten Ultraspuren vorhanden waren. Wenn man mit MILLIKAN annimmt, daß ein Verbindungsstrahl immer seltener zu finden ist, je dicker die zwischengeschaltete Bleischicht ist, so wird in der Tat die eingangs gegebene Deutung der Koinzidenzen unhaltbar. Man muß dann wohl die Koinzidenzen Mehrfach- oder Schauerstrahlen zuschreiben, die von der Seite her in die Zählrohre eintreten.

Wenn auch zuzugeben ist, daß die Koinzidenzen in Einzelfällen in der angegebenen Weise entstanden sein können, so sprechen andererseits neuere Zählrohrversuche mit sehr dicken Bleischichten unwiderlegbar für die eingangs gegebene Deutung, nach der die Koinzidenzen in der Hauptsache auf die Wirkung ein und desselben ionisierenden Strahles zurückzuführen sind. Die beiden von SCHWEGLER (65) und von ROSSI und BOTTECCHIA (60) durchgeführten Versuchsreihen stützen sich auf denselben Grundgedanken: drei Zählrohre sind,

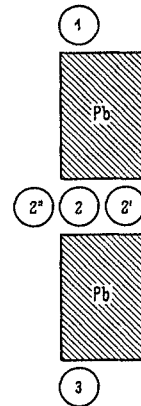


Abb. 25. Zum Nachweis der korpuskularen Natur der Primärstrahlen (Anordnung SCHWEGLER).

wie aus Abb. 25 ersichtlich ist, parallel untereinander angeordnet und durch Bleischichten voneinander getrennt. Wenn die Koinzidenzen dieser drei Rohre wirklich jeweils durch einen einzigen ionisierenden Strahl entstehen, so müßten sie bei seitlicher Verschiebung des mittleren Rohrs in die Lage  $z'$  oder  $z''$  praktisch ganz verschwinden; wenn sie aber andererseits durch multiple Sekundäreffekte hervorgerufen werden, so dürfte eine Verschiebung von  $z$  nach  $z'$  oder  $z''$  an der Koinzidenzzahl nicht viel ändern, da die Schauerstrahlen stark divergent verlaufen. Wir geben einige Meßergebnisse von SCHWEGLER:

stündliche Koinzidenzen -1-2 -3- ohne Blei	$49,2 \pm 1,6$
stündliche Koinzidenzen -1-2 -3- mit 20 cm Blei	$42,9 \pm 1,5$
stündliche Koinzidenzen -1-2'-3- mit 20 cm Blei	$1,2 \pm 0,7$
stündliche Koinzidenzen -1-2''-3- mit 20 cm Blei	$1,2 \pm 0,8$

Bei ROSSI und BOTTECCHIA waren die Abstände der Zählrohre und die eingeschalteten Bleischichten wesentlich größer, so daß die Winkeldefinition schärfer, die Koinzidenzzahl aber kleiner war. Die Ergebnisse dieser Autoren sind:

stündliche Koinzidenzen -1-2 -3- mit 90 cm Blei	$2,21 \pm 0,14$
stündliche Koinzidenzen -1-2 -3- mit 97 cm Blei	$1,92 \pm 0,14$
stündliche Koinzidenzen -1-2'-3- mit 97 cm Blei	$0,29 \pm 0,05$

Diese beiden unter so sehr verschiedenen geometrischen Bedingungen durchgeführten Meßreihen führen zwingend zu dem Schluß, daß jedenfalls bei dicken Bleischichten praktisch alle Koinzidenzen durch ionisierende Einzelstrahlen ausgelöst werden<sup>1</sup>.

#### Literaturverzeichnis.

1. ACKEMANN, M.: Naturwiss. 22, 169 (1934).
2. — Z. Physik. 94, 303 (1935).
3. ALOCCO, G.: Ricerca Scient. 5 II, 91 (1934).
4. — Nature (Lond.) 135, 96 (1935).
5. — e A. DRIGO: Ricerca Scient. 5 I, 112 (1934).
6. ANDERSON, C. D.: Physic. Rev. 41, 405 (1932).
7. — Physic. Rev. 44, 406 (1933).
8. — and S. H. NEDDERMEYER: Physic. Rev. 45, 295 (1934).
9. — — Physic. Rev. 46, 325 (1934).
10. — R. A. MILLIKAN, S. NEDDERMEYER and W. PICKERING: Physic. Rev. 45, 352 (1934).
11. BENNETT, R. D., G. S. BROWN and H. A. RAHMEL: Physic. Rev. 47, 437 (1935).
12. BETHE, H. and W. HEITLER: Proc. roy. Soc. Lond. A 146, 83 (1934).

<sup>1</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben auch STREET, WOODWARD und STEVENSON (72a) ähnliche Versuche veröffentlicht, in denen sie zu gleichen Ergebnissen kamen.

13. BHABHA, H. J.: *Z. Physik* **86**, 120 (1933).
14. BLACKETT, P. M. S. and G. P. S. OCCHIALINI: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **139**, 699 (1933).
15. BORN, M. and L. INFELD: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **144**, 425 (1934).
16. BOTHE, W. u. W. KOLHÖRSTER: *Z. Physik* **56**, 751 (1929).
17. BOWEN, I. S., R. A. MILLIKAN and H. V. NEHER: *Physic. Rev.* **44**, 246 (1933).
18. CLAY, J.: *Physica* **2 II**, 111 (1935).
19. COMPTON, A. H., E. O. WOLLAN and R. D. BENNETT: *Rev. Sci. Instr.* **5**, 415 (1934).
20. CRANE, H. R., L. A. DELSASSO, W. A. FOWLER and C. C. LAURITSEN: *Physic. Rev.* **46**, 531 (1934).
21. DANFORTH, W. E. and W. F. G. SWANN: *Physic. Rev.* **47**, 421 (1935).
22. DRIGO, A.: *Ricerca Scient.* **5 II**, 88 (1934).
23. EVANS, R. D. and H. V. NEHER: *Physic. Rev.* **45**, 144 (1934).
24. FLORANCE, D. C. H.: *Philosophic. Mag.* **20**, 935 (1910).
25. FÜNFER, E.: *Z. Physik* **83**, 92 (1933).
26. GEIGER, H. u. E. FÜNFER: *Z. Physik* **93**, 543 (1935).
27. — u. O. ZEILLER: *Z. Physik* **1935**.
28. GILBERT, C. W.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **144**, 559 (1934).
29. GUÉBEN, G. et L. HERMANS: *Phénomènes de Passage produits par les Rayons  $\gamma$* . Bruxelles 1934.
30. HEIDECHE, W.: *Diss. Tübingen* 1931.
31. HEIDEL, E.: *Diss. Tübingen* 1935.
32. HEITLER, W.: *Z. Physik* **84**, 145 (1933).
33. HELD, W.: *Württ. Staatsexamensarbeit* 1934, nicht veröffentlicht.
34. HILGERT, R.: *Z. Physik* **93**, 589 (1935).
35. HOLZWARTH, G. W.: *Diss. Tübingen* 1934.
36. HSIUNG, D. S.: *Physic. Rev.* **46**, 653 (1934).
37. HUMMEL, J. N.: *Naturwiss.* **22**, 170 (1934).
38. JOHNSON, TH. H.: *Physic. Rev.* **45**, 569 (1934).
39. — *Physic. Rev.* **47**, 318 (1935).
40. KULENKAMPPF, H.: *Physik. Z.* **35**, 996 (1934).
41. KUNZE, P.: *Z. Physik* **80**, 559 (1933).
42. — *Z. Physik.* **83**, 1 (1933).
43. LENZ, E.: *Physik. Z.* **36**, 24 (1935).
- 43a. — *Ann. Physik* **23**, 207 (1935).
44. LOCHER, G. L.: *Physic. Rev.* **39**, 883 (1932).
45. — *Physic. Rev.* **44**, 779 (1933).
46. — *J. Franklin Inst.* **217**, 39 (1934).
47. MAASS, H.: *Physik. Z.* **35**, 858 (1934).
48. MCMILLAN, E.: *Physic. Rev.* **46**, 868 (1934).
49. MONTGOMERY, C. G. and D. D. MONTGOMERY: *Physic. Rev.* **47**, 429 (1935).
50. OPPENHEIMER, J. R.: *Physic. Rev.* **47**, 44, 146 (1935).
51. PICKERING, W. H.: *Physic. Rev.* **47**, 423 (1935).
52. POLLERMANN, M.: *Diss. Tübingen* 1935.
53. PRIEBSCHE, J. A.: *Z. Physik* **95**, 102 (1935).
54. REGENER, E. u. G. PFOTZER: *Physik. Z.* **35**, 779 (1934).
55. RIEDER, F. and V. F. HESS: *Nature (Lond.)* **134**, 772 (1934).
56. ROSSI, B.: *Physik. Z.* **33**, 304 (1932).
57. — *Z. Physik* **82**, 151 (1933).
58. — e S. DE BENEDETTI: *Ricerca Scient.* **5 II**, 119 (1934).
59. — — *Consiglio Nazionale delle Ricerche*, 1934.
60. — e G. BOTTECCHIA: *Ricerca Scient.* **5 I**, 171 (1934).
61. SAUTER, F.: *Ann. Physik* **20**, 404 (1934).



62. SAWYER, J. H.: *Physic. Rev.* **44**, 241 (1933).
63. — *Physic. Rev.* **47**, 515 (1935).
64. — *Physic. Rev.* **47**, 635 (1935).
65. SCHWEGLER, A.: *Diss. Tübingen* 1935. — *Z. Physik* **96**, 62 (1935).
66. SKOBELZYN, D.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **195**, 315 (1932).
67. STEINKE, E. G.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **13**, 89 (1934).
68. — u. H. TIELSCH: *Z. Physik* **84**, 425 (1933).
69. STEVENSON, E. C. and TH. H. JOHNSON: *Physic. Rev.* **47**, 578 (1935).
70. STREET, J. C. and R. T. YOUNG: *Physic. Rev.* **46**, 823 (1934).
71. — — *Physic. Rev.* **47**, 572 (1935).
72. — and R. H. WOODWARD: *Physic. Rev.* **46**, 1029 (1934).
- 72a. — — and STEVENSON: *Physic. Rev.* **47**, 891 (1935).
73. SWANN, W. F. G.: *Physic. Rev.* **46**, 828 (1934).
74. TIELSCH, H.: *Z. Physik* **92**, 589 (1934).
75. WILLIAMS, E. J.: *Physic. Rev.* **40**, 881 (1932).
76. — *Physic. Rev.* **45**, 729 (1934).
77. WORKMAN, E. J.: *Physic. Rev.* **43**, 859 (1933).
78. ZEILLER, O.: *Diss. Tübingen* 1935. — *Z. Physik* **96**, 121 (1935).

# Der elektrische Durchschlag in Gasen und festen Isolatoren.

Von A. V. HIPPEL, Kopenhagen.

Mit 43 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Der elektrische Durchschlag in Gasen . . . . .	80
1. Die Stromspannungskurve in verdünnten Gasen und ihre Deutung . . . . .	80
2. Raumladung und Stoßzahl . . . . .	83
3. Positive und negative Entladungsformen . . . . .	85
4. Die Spitzen- bzw. Coronaentladung . . . . .	87
5. Die Büschelentladung. . . . .	89
6. Der Büschellichtbogen bzw. die Funkenbildung . . . . .	93
7. Oberflächen- und Raumentladungen . . . . .	96
8. Funken und Blitz . . . . .	98
9. Die Isolationseigenschaften der Gase . . . . .	102
II. Der elektrische Durchschlag in festen Isolatoren . . . . .	104
10. Ionen in festen Isolatoren . . . . .	104
11. Der „elektrische“ Durchschlag in festen Isolatoren . . . . .	106
12. Störeffekte und ihre Beseitigung. . . . .	107
13. Der Richtungsdurchschlag in Ionenkristallen . . . . .	109
14. Die Elektronenleitfähigkeit von Ionenkristallen . . . . .	112
15. Der elektrische Durchschlag als Elektronenstoßerscheinung . . . . .	114
16. Die Entstehung des Richtungsdurchschlages . . . . .	115
17. Richtungsgesetze und Durchbruchfeldstärke in der Reihe der Alkalihalogenide . . . . .	118
18. Die Verbesserung der elektrischen Festigkeit von Kristall- isolatoren . . . . .	121
19. Die Stromspannungscharakteristik in festen Isolatoren vor dem Durchschlag . . . . .	124
20. Die Isolationseigenschaften der festen Isolatoren . . . . .	126
21. Literaturverzeichnis . . . . .	127

In der elektrischen Festigkeitslehre haben die dringenden Anforderungen der Elektrotechnik zu einer fast unübersehbaren Fülle wertvoller Spezialuntersuchungen geführt. Über sie wird in einer Reihe von Monographien (1) berichtet, daher kann es hier nicht die Aufgabe sein, dasselbe auf zu engem Raume unvollkommen zu wiederholen. Dieser Aufsatz möchte in anderer Richtung nützlich sein.

Dank der atomphysikalischen Arbeit der letzten Jahrzehnte hat man beginnen können, das Gebiet der Entladungserscheinungen nach inneren Gesichtspunkten neu zu verstehen und zu ordnen (2). Den

Verfasser hat in seinen Untersuchungen der letzten Jahre (3) im besonderen die Frage interessiert, nach welchen Gesetzen sich Entladungsformen kurzzeitig entwickeln. Diese Fragestellung umfaßt im weitesten Sinne das „Gebiet des elektrischen Durchschlages“.

In seinen Arbeiten glaubt der Verfasser eine Reihe Gesichtspunkte gefunden zu haben, die es gestatten, den elektrischen Durchschlag in seinen Grunderscheinungen zu verstehen. Es sei daher erlaubt, diese Vorstellungen unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur hier einheitlich darzustellen und so vielleicht für die weitere Forschung einen Beitrag zu leisten.

Gleichzeitig wird eine einheitliche Darstellung insofern zur Klärung beitragen, als sich ergibt, für welche Gesichtspunkte der Verfasser sich verantwortlich fühlt. Es sind in der letzten Zeit in der Literatur<sup>1</sup> manche Auffassungen des Verfassers übernommen und ausgebaut worden, ohne daß durch Zitate die Herkunft und eine Abgrenzung der Auffassungen gegeneinander ersichtlich würde.

Von einer näheren Anwendung der Überlegungen auf flüssige Isolatoren ist in diesem Bericht abgesehen. Es wird nur gelegentlich die prinzipielle Analogie angedeutet. Dem Verfasser fehlt zur Zeit noch die eigene experimentelle Erfahrung auf diesem Gebiete, die zur kritischen Beurteilung der Einzelvorgänge unerlässlich scheint.

## I. Der elektrische Durchschlag in Gasen.

1. Die Stromspannungskurve in verdünnten Gasen und ihre Deutung. Den ersten Zugang zu einem atomphysikalischen Ver-

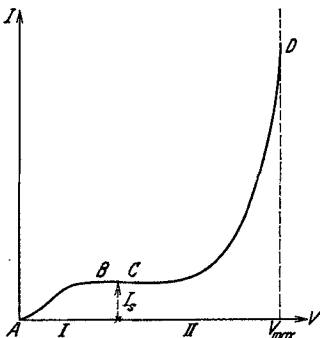


Abb. 1. Die Stromspannungskurve in verdünnten Gasen. A—D Gebiet der unselbständigen Entladung.  $V_{\max}$  Durchschlagsspannung.  $I_s$  Sättigungsstrom.

ständnis der Leitungsvorgänge in Gasen fand TOWNSEND (4): Bei Aufnahme der Stromspannungscharakteristik in verdünnten Gasen erhielt er als Normaltyp die Kurve Abb. 1, deren Zusammensetzung aus den Teilstücken I (A → B) und II (C → D) er im Prinzip voll erkannte.

Teilstück I charakterisiert bekanntlich den elektrischen Normalzustand des Gases, seinen Aufbau aus einer großen Anzahl elektrisch neutraler Atome oder Moleküle und aus einer kleinen Anzahl Ladungsträger, den positiven und negativen Ionen. Diese Ionen entstehen durch physikalischen Eingriff von außen: Lichteinwirkung, radioaktive oder Ultrastrahlung spaltet Elek-

tronen aus den Gaspartikeln, aus den Elektroden und Gefäßwänden ab. In Zusammenstößen mit Gaspartikeln lagern sich die Elektronen

<sup>1</sup> Siehe z. B. Archiv für Elektrotechnik.

normalerweise alsbald wieder an diese an. *Fremdionisation* bildet die positiven und negativen Ionen. Treibt kein elektrisches Feld sie zu den Elektroden, so vernichten sie sich stationär durch Wiedervereinigung und durch Diffusion zu den Gefäßoberflächen.

Unter dem Zuge eines elektrischen Feldes fallen die Ionen wie in einem *reibenden Medium* in Richtung Kathode bzw. Anode mit einer *mittleren Geschwindigkeit*

$$v = b \cdot \mathcal{E} \quad (\mathcal{E} = \text{Feldstärke}). \quad (1)$$

Der Faktor  $b$ , die *Beweglichkeit*, enthält alle für ein Ion und seine Wechselwirkung mit dem Gase charakteristischen Daten.

Die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit  $v$  und angreifender Kraft findet sich im *OHMSchen Gesetz* wieder, das man schreiben kann:

$$J = N \cdot e \cdot v = N \cdot e \cdot b \cdot \mathcal{E} \quad (2)$$

für eine Trägersorte der Ladung  $e$  und Dichte  $N/\text{ccm}$ . Im Metall oder Elektrolyten ist  $N$  sehr groß und praktisch unabhängig von  $\mathcal{E}$ , da nur ein unwesentlicher Bruchteil der Ladungsträger zur Stromleitung herangezogen zu werden pflegt. Der Strom  $J$  steigt proportional zur Spannung. Im Gase hingegen wird nur eine kleine Anzahl von Ionen pro Kubikzentimeter durch die äußeren Ionisatoren gebildet; diese werden sehr bald alle von der Stromleitung beansprucht. Daher sinkt ihre Dichte  $N$  im *Sättigungsgebiet* (s. Abb. 1) proportional zur Feldstärke; der *Sättigungsstrom* wird von der Zugspannung unabhängig<sup>1</sup>.

*Teilstück II bedeutet eine Neubildung elektrischer Ladungen im Gase durch die Feldeinwirkung.* Die Einzelphasen dieses *Stoßionisationsprozesses* sind:

1. Die Elektronen, die durch Eingriff von außen im Gase frei werden, erhalten durch das elektrische Feld im Mittel soviel Energie, daß die Attraktionskräfte der Gasmoleküle nicht mehr zur Anlagerung ausreichen. Soweit negative Ionen gebildet werden, erhalten sie im Felde genügend Energie, um bei gaskinetischen Zusammenstößen die Elektronen wieder in Freiheit zu setzen. *Die Elektronen bleiben frei.*

2. Damit ändert sich die Art der Fallbewegung. Infolge der kleinen Elektronenmasse verlaufen die elastischen Zusammenstöße mit den schweren Gasparkeln praktisch verlustlos. An die Stelle der OHMSchen Reibungsbewegung (1) tritt eine *beschleunigte Fallbewegung*, bei der die durchlaufene Potentialdifferenz  $V$  vom Elektron fast vollständig als kinetische Energie übernommen wird:

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = e \cdot V. \quad (3)$$

<sup>1</sup> Vielfach sind Abweichungen vom OHMSchen Gesetz, die auf der Änderung von  $N$  beruhen, physikalisch unwichtig gegenüber solchen, bei denen sich das Fallgesetz der Ladungsträger ändert. Um in solchem Fall den Gegensatz zu einer andersartigen Bewegung kurz zu betonen, wird von einer *Fallbewegung nach dem OHMSchen Gesetz* bzw. von *OHMScher Reibung* gesprochen werden.

3. Es sind vom Elektron *Bremszonen kritischer Geschwindigkeiten* zu überwinden, in denen die Wahrscheinlichkeit *unelastischer* Zusammenstöße, die Wahrscheinlichkeit zur Anregung von Molekülschwingungen und Elektronensprüngen im Stoßpartner, groß ist. Die Ausbeute an unelastischen Stößen in diesen Zonen wird durch den Verlauf der *Anregungsfunktionen* der betreffenden Zustände bestimmt.

4. Nach Übernahme der notwendigen Mindestenergie  $V_i$ , der *Ionisierungsspannung*, kann ein Elektron mit der Wahrscheinlichkeit  $W_i$  pro Zusammenstoß ionisieren. Durch diese *Stoßionisation* wird von dem *Primärelektron* ein *Sekundärelektron* für den Entladungsprozeß zur Verfügung gestellt.

5. Mit steigender Spannung kommt ein Primärelektron immer häufiger zum Ionisationsstoß und die erzeugten Sekundärelektronen beginnen in geometrischer Progression mitzuwirken. Es bilden sich *TOWNSENDSche Stoßionisationslawinen*, deren Elektronen zur Anode, deren positive Gegenpartner zur Kathode abwandern.

Die Stromstärke steigt dank der Lawinenbildung mit der Spannung sehr steil an. Die Entladung bleibt jedoch von  $A$  bis  $D$  hinauf (s. Abb. 1) *unselbständig*, d. h. in ihrem Bestehen an die Nachlieferung von Elektronen durch Fremdeingriff gebunden.

Die Situation läßt sich unter den einfachsten Voraussetzungen leicht *quantitativ* übersehen:

Lichtelektrische Einstrahlung möge  $N_0$  Primärelektronen pro Sekunde aus der Kathode auslösen. Die durch Stoßionisation entstehende Stromstärke werde im homogenen Felde gemessen bei konstanter Feldstärke und konstantem Gasdruck als Funktion des Elektrodenabstandes  $d$ .

Ist  $\alpha dx$  die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron längs seines Weges  $dx$  im Fallraum ionisiert, so erreicht die Elektronenlawine eines Primärelektrons bis zur Anode die Höhe

$$H_e = e^{\int_0^d \alpha dx} \quad (4)$$

Bei konstanter Feldstärke steigt also die Stromstärke exponentiell mit der Fallraumlänge an

$$J_e = N_0 \cdot e^{\alpha d}. \quad (5)$$

Von diesem Exponentialgesetz treten bei größeren Lawinenhöhen *Abweichungen* auf im Sinne eines stärkeren Anstieges. TOWNSEND interpretierte sie dahin, daß im Gase durch den Stoß der positiven Ionen mit einer Wahrscheinlichkeit  $\beta$  längs der Wegstrecke  $dx$  Elektronen nachgebildet würden. Auch zog er in Erwägung, daß ein anwanderndes positives Ion aus der Kathode mit der Wahrscheinlichkeit  $\gamma$  ein Elektron auslösen könne.

Nach den jetzigen Kenntnissen von diesen Elementarprozessen hat *nur der zweite* unter den vorliegenden Verhältnissen *eine merkbare Ausbeute*. Es können jedoch noch zwei andere Faktoren die Abweichungen mit verursachen: Wie schon oben erwähnt, tritt vor und anstatt der Ionisation vielfach Anregung eines Elektronensprunges im Stoßpartner auf mit einer vom Füllgas, Druck und Feldstärke stark abhängigen Ausbeute. Die Anregungsenergie wird größtenteils in Strahlung umgesetzt und kann im *Photoeffekt* aus der Kathode Elektronen nachliefern<sup>1</sup>. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß hängt von der Gasfüllung und Elektrodenanordnung ab, ist aber zweifellos nicht gegenüber  $\gamma$  ohne weiteres zu vernachlässigen. Ferner wird im folgenden näher begründet, daß die entstehenden Ionenlawinen eine *Feldverzerrung* hervorrufen, welche die Stoßausbeute steigert<sup>2</sup>.

Die *Nachlieferungswahrscheinlichkeit*  $W$  für Primärelektronen durch den Elektronenstoßprozeß im Gase steigt mit der Höhe der Ionenlawine bzw. Lawine der Anregungszustände. Erreicht  $W = 1$ , so ist eine Fremddionisation überflüssig geworden. Im Punkte  $D$ , der natürlich nur statistisch scharf festgelegt ist, geht die Entladung in die *Selbständigkeit* über.

Für die Ionenlawine allein lautet die zu  $D$  gehörige Bedingung

$$W = \gamma \cdot \left( e^{\int_0^d \alpha dx} - 1 \right) = 1. \quad (6)$$

Diese *TOWNSENDSche Zündbedingung* wird der folgenden Diskussion zugrunde gelegt mit dem inneren Vorbehalt, daß sie in ihrer Bilanz die photoelektrische Elektronenausbeute  $\delta$  mit enthalten soll. Die zugehörige Spannung ist die *Durchschlagsspannung* der Gasstrecke, auch als *Zünd- oder Anfangsspannung* bezeichnet. Die Namen werden später noch schärfer präzisiert werden.

**2. Raumladung und Stoßzahl.** Mit sehr großer Instabilität fällt normalerweise die Entladung beim Selbständigwerden von  $D$  aus einem neuen Gleichgewichtszustand  $E$  entgegen (Abb. 2), der durch kleinere Betriebsspannung bei erheblich vergrößerter Stromstärke charakterisiert ist. Diese Instabilität ist in der *TOWNSENDSchen Theorie* und *Zündbedingung* nicht enthalten; Gleichung (6) ist eine *Gleichgewichtsbedingung*. Sie ist auch nicht durch das Fortdauern der Außenionisation gegeben; diese ließe sich genügend schwach gestalten.

<sup>1</sup> Diese Möglichkeit ist vielfach in der Literatur diskutiert worden, s. z. B. J. TAYLOR (5).

<sup>2</sup> Bei der Auswertung einer Abweichung vom Exponentialgesetz (5) hat man also mehr Faktoren in Rechnung zu stellen, als es die *TOWNSENDSche Theorie* tut. Wenn sich die Durchbruchsspannung nach *TOWNSEND* richtig berechnen läßt, ist das kein Gegenbeweis. Auf die Spannung ist Gleichung (6) exponentiell empfindlich, während Ausbeutewerte  $\gamma$  oder  $\delta$  nur als Faktor eingehen.

Die Instabilität hat einen *inneren* Grund, für den die Ausmessung des Feldverlaufes in der stationären Entladung  $E$  einen ersten Hinweis liefert: Abb. 2 (unten) zeigt, daß sich eine *positive Raumladung* vor der Kathode ausgebildet und das Feld dorthin in einem *Kathodenfall* zusammengezogen hat. Mit der Feldstärke steigt die Ionisationsausbeute extrem, also erhöht die neue Feldverteilung die Stromstärke erheblich und gestattet, die Betriebsspannung zu senken.

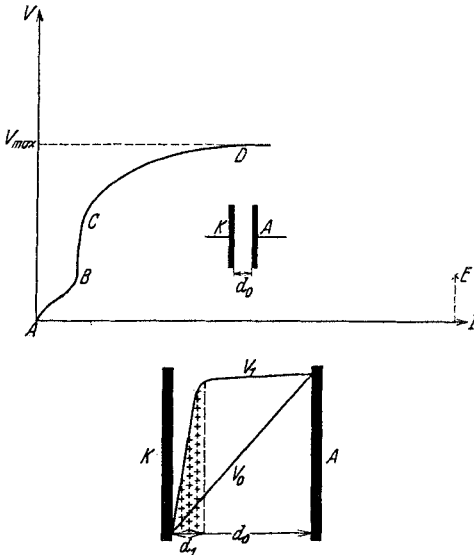


Abb. 2. Übergang zur selbständigen Entladung.  $A \rightarrow D$  Unselbständige Entladung.  $E$  Betriebszustand der selbständigen Entladung.  $d_0$  Geometrischer Elektrodenabstand.  $V_0$  Geometrisches Ausgangsfeld.  $d_f$  Fallraumlänge im Betriebszustand  $E$ .  $V_1$  Spannungsverlauf im Brennzustand  $E$ .

Die Instabilität würde also darin bestehen, daß die heranwandernden Ionen in etwa  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  sec das Feld auf diesen neuen Betriebszustand umbauen. Nach direkten Versuchen, die zuerst P. O. PEDERSEN (6) an LICHTENBERGSCHEN Figuren, dann ROGOWSKI (7) mit dem Kathodenstrahl-Oszillographen durchführte, beträgt jedoch diese Umbauzeit nur etwa  $10^{-7}$  sec. Das „völlige Versagen“ der TOWNSENDSCHEN Vorstellungen schien — wie ROGOWSKI näher ausführte (7) — gegeben.

Der Ausweg aus dieser Schwierigkeit, den eine Arbeit von dem Verfasser und J. FRANCK wies<sup>1</sup>, ist gleichzeitig der Zugang zu einem neuen Verständnis für die Entwicklung der Gasentladungen:

*Nicht die Wanderung der positiven Ionen, sondern die Abwanderung ihrer leichten Stoßpartner, der Elektronen, ist für den Raumladungsaufbau entscheidend.* Für die Elektronen genügen bei den vorliegenden Bedingungen Zeiten von  $10^{-8}$  sec. Durch die stehengebliebene positive Raumladung beim Ablauf weniger Elektronenlawinen läßt sich der Kathodenfall aufbauen.

Dies *Prinzip der stehengebliebenen Raumladung* beherrscht die Entwicklung sämtlicher raumladungsbeschwerter Entladungserscheinungen. Die Überlegung, wie vorausgehende Stoßprozesse den Feldverlauf für die folgenden deformiert haben, führt zur Festlegung der

<sup>1</sup> A. v. HIPPEL und J. FRANCK (3): Kurz darauf erschien eine ähnliche Überlegung von M. STEENBECK (8) und etwa gleichzeitig hatte L. B. LOEB (8) einen Raumladungsaufbau in Stufen vorgeschlagen. Eine quantitative Durchrechnung der Vorstellung von A. v. HIPPEL und J. FRANCK gab SCHUMANN (8) und KAPZOV (8).

Existenzbedingungen und zum Verständnis der Struktur einer Entladungsform<sup>1</sup>.

Für die ungeheure Geschwindigkeit, mit der eine Entladung im homogenen Felde normalerweise von  $D$  aus dem Gleichgewichtszustand  $E$  (Abb. 2) zustrebt, ist das Auftreten der positiven Raumladung eine genügende Erklärung (9). Die Gründe, die diese Entwicklung in  $E$  abbremsen, lassen sich aus Gleichung (6) ablesen: Die Gleichgewichtsbedingung (6) muß für jeden stationären Brennzustand gelten (10), bei dem die Elektronenstoßprozesse im Gasraum die Elektronen aus der Kathode nachliefern. Die Ionenlawine muß also eine bestimmte Höhe erreichen. Diese Höhe  $H$  ist gegeben als Produkt aus der Ionisierungswahrscheinlichkeit  $W_i$  eines einzelnen Elektronenstoßes und der Gesamtstoßzahl  $Z$  der Elektronenlawine im Fallraum

$$H = W_i \cdot Z = e^{\int_0^d \alpha dx} - 1. \quad (7)$$

Es ist also eine Mindestzahl gaskinetischer Zusammenstöße im Fallraum erforderlich; das *Absinken der Stoßzahl ist der Hemmfaktor*, der die Kontraktion der Entladung über  $E$  hinaus verhindert.

**3. Positive und negative Entladungsformen.** Der Zündzustand  $D$  (s. Abb. 2) hat nicht notwendig einen Brennzustand  $E$  zur Folge. Die auftretenden Raumladungen können eine neue Feldverteilung schaffen, in der die Existenzbedingung (6) unterschritten wird. Dann bläst sich die Entladung selber wieder aus. Derartige „Fehlzündungen“ sind z. B. für die Wirkungsweise der Geigerzähler von großer Bedeutung; von einer näheren Behandlung dieses Zählphänomens muß aus Platzmangel hier abgesehen werden<sup>2</sup>. Für das Gesamtproblem ist die Fragestellung wichtiger, wie sich eine erfolgreiche Zündung zu Brennzuständen entwickelt.

In Kathodenstrahl-Oszillogrammen oder Kerrzellenaufnahmen läßt sich bisweilen erkennen, daß eine Entladung auf dem Wege von  $D$  nach  $E$  diskrete Zwischenzustände durchläuft. Um Näheres aussagen zu können, muß man versuchen, diese Zwischenstufen für längere Zeit zur Beobachtung zu bringen, sie zu stabilisieren. Diese

<sup>1</sup> Das Bild der fest stehenden positiven Raumladung und des vollen Verschwindens der negativen Ladungen ist natürlich nur eine erste Approximation. Als nächste Verfeinerung wird man den positiven Ionen eine gewisse Wanderungsbewegung zubilligen und die Anlagerung von Elektronen zu negativen Ionen in feldschwachen Zonen berücksichtigen. Der zweite Faktor wird vor allem in elektronegativen Gasen fühlbar werden. Vgl. Näheres über die Durchführung der Raumladungsvorstellung bei A. v. HIPPEL VII (3).

<sup>2</sup> Aus Platzgründen mußte hier ein Abschnitt fortfallen, der das „Zählen“ von Gasentladungen vom Raumladungsstandpunkt aus behandelte. Der Verfasser wird demnächst in der Z. Physik darauf zurückkommen; eine kurze Skizze der Situation findet sich bei A. v. HIPPEL VII (3).



*Stabilisierung*, die der Raumladungskontraktion des Feldes (s. 2) entgegenzuwirken hat, läßt sich *automatisch* erreichen durch *Wahl einer inhomogenen Feldanordnung*, z. B. Spitze-Platte oder Draht-Zylinder. Hier kann durch den geometrischen Abfall der Feldstärke die Entladung vor einem endgültigen Zusammenbruch der Gasstrecke zum Stehen gebracht werden.

Die *inhomogene Feldanordnung bewirkt*, daß an die Stelle des *einheitlichen Begriffes der Entladung eine grundsätzliche Unterscheidung*

zu treten hat zwischen *positiven und negativen Entladungsformen*<sup>1</sup>. Dies sei im folgenden kurz für die Anordnung Spitze-Platte gezeigt; für das Zylinderfeld gilt sinngemäß dasselbe.

Wie verhält sich ein Elektron im Spitzenfelde? Offenbar grundsätzlich verschieden je nach dem Vorzeichen der Spannung:

In der Nachbarschaft einer *positiven Spitze* wird das Elektron in das ansteigende Feld *hineinbeschleunigt*. Die entstehende Elektronenlawine wird durch das Feld *gut geführt*. Der hinterlassene positive

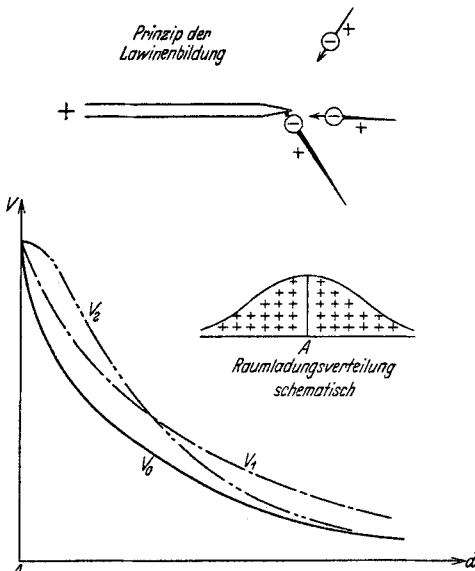
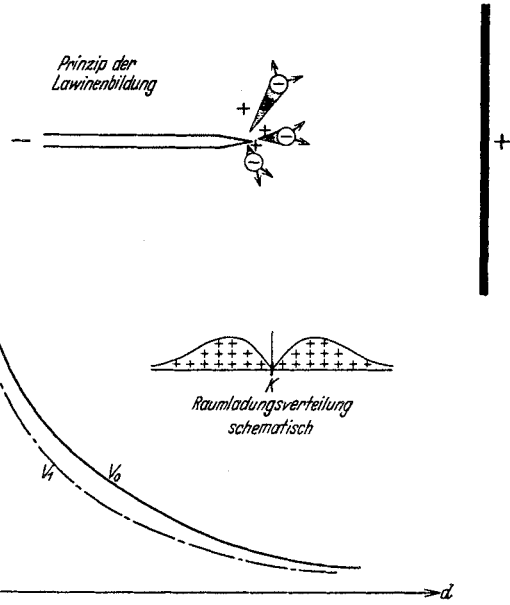


Abb. 3. Stoßionisation und Raumladung um eine positive Spitze.  
 $V_0$  Geometrisches Ausgangsfeld.  $V_1$  Allgemein abgeflachter Feldverlauf.  $V_2$  Feldverlauf mit Raumladungsstufe.

Raumladungsfaden (s. 2) erstreckt sich in streng radialer Richtung, sein Raumladungsmaximum liegt an der Anode (Abb. 3). Von allen Seiten kommen entsprechende Lawinen. Die positive Spitze wird von einer positiven Raumladung umhüllt, durch sie *verrundet*. Der ursprüngliche geometrische Feldabfall  $V_0$  wird *abgeflacht*. Bei kleineren Drucken wandern die positiven Ionen relativ schnell aus dem hohen Spitzenfeld ab, die Raumladungsdichte ist schon a priori nicht sehr groß. So verteilt sich die Abflachung der Feldkurve weit über den Fallraum (Feldkurve  $V_1$ ). Bei hohen Drucken ist die Raumladung sehr dicht um die positive Spitze konzentriert, die Abwanderung gehemmt. Es entsteht eine Abflachung als Feldstufe in der Spitzenumgebung (Feldkurve  $V_2$ ), die wie eine Vergrößerung der Elektrode wirkt.

<sup>1</sup> Näheres s. A. v. HIPPEL VII (3).

Von einer *negativen Spitze* umgekehrt fliegt ein Elektron in geometrisch absinkende Felder *hinaus*. Die entstehende Elektronenlawine wird durch das Feld *schlecht geführt* und verschlechtert sich selber die Feldverhältnisse weiter durch die zurückbleibende positive Raumladung. Diese Raumladung wirkt wie ein Schirmgitter, das mehr und mehr von den Feldlinien abfängt, die radial von der Spitze zur Elektronenlawine herübergreifen. Seitlich der Raumladungswolke greift aber das geometrische Ausgangsfeld noch relativ ungestört vorbei. Daher entstehen *tangentiale* Feldkomponenten (Abb. 4), welche die Stoßlawine des Primärelektrons über einen ganzen Raumsektor zerstreuen. Die Dichte der Raumladungslawine geht von Null an der Spitze über ein nahes Maximum gegen Null. Anschließende Stoßprozesse finden durch diese Raumladung das Feld um die negative Spitze *steiler* aufgerichtet (Feldkurve  $V_1$ ). Die Spitze erscheint *geschräpft*.



**4. Die Spitzen- bzw. Coronaentladung<sup>1</sup>.** Der eben geschilderte Polaritätsgegensatz drückt

sich sehr deutlich in der entstehenden Entladung aus:

An der *positiven Spitze* haben die auftretenden Raumladungen die Tendenz, die Ionisationszone nach außen zu verlegen. Die Entladung *expandiert gegen eine virtuelle Kathode hin*, bis der geometrische Feldabfall sie zum Stehen bringt. Unter geeigneten Umständen tritt die *Gliederung der Entladung in zwei Teile* optisch klar hervor: In das Raumladungsgebiet um die Anode (in Luft blau), umgeben von dem Randgebiet der Fallzone (in Luft rötlich) (IX).

Für die Stromspannungscharakteristik der positiven Spitzen- bzw. Coronaentladung ist maßgebend, *woher die Elektronen nachgeliefert werden*. Greift das Feld genügend zur Kathode hinüber, so daß

<sup>1</sup> Siehe A. v. HIPPEL VII (3).

die anwandernden positiven Ionen aus ihr die Elektronen für die Entladung befreien oder Photoeffekt durch angeregte Atome sie dort auslöst, so ist die Gleichgewichtsbedingung (6) wie früher zu erfüllen. Viel schwieriger hingegen wird die Existenz der Entladung, wenn die Kathode als unendlich fern zu gelten hat. Dann muß die Nachlieferung von Elektronen aus dem Gase selbst erfolgen. Dafür kommen aber bei dem hohen Energieübertrag, den die Ionisierung erfordert, nur Stufenprozesse in Frage mit entsprechend sehr schlechter Ausbeute<sup>1</sup>. Die Entladung kann nur mit größenordnungsmäßig gesteigerter Spannung aufrechterhalten werden<sup>2</sup>.

*An der negativen Spitze* haben die Raumladungen genau die umgekehrte Tendenz, den Kathodenfall immer steiler an die Spitze heran zu verlegen. Die Entladung *kontrahiert* wie im homogenen Felde und zeigt optisch unter geeigneten Bedingungen auch dieselben Entladungsteile: Kathodenhaut, Dunkelraum und negatives Glimmlicht (IX).

Die *Nachlieferung der Elektronen aus der Spitzenkathode* erfolgt normalerweise wie in der gewöhnlichen Glimmentladung durch Ionenaufprall usw. Die Fallraumlänge reguliert sich nach Gleichgewichtsbedingung (6) ein. Daher reagiert die Spitze auf Ionisationsänderungen im Außenraum, sie ist „empfindlich“. Dies ändert sich grundlegend, wenn bei scharfer Spitze und hohem Gasdruck an der Spitzenoberfläche eine Feldstärke von etwa  $10^6$  Volt/cm erreicht wird. Dann kann das äußere Feld die Austrittsarbeit der Metallelektronen leisten; die Elektrode wird zur ergiebigen Elektronenquelle durch „pulling out effect“. In diesem Zustand sind die Ionisationsverhältnisse im Gasraum für die Elektronennachlieferung belanglos geworden, die Spitze wurde „unempfindlich“<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Beispielsweise müssen zuerst metastabile Zustände gebildet werden, aus denen durch Lichtabsorption oder Stoß die Ionisationsstufe erreicht wird oder ähnliches.

<sup>2</sup> Durch Druckerniedrigung kann man die Kathode wieder als Elektronenlieferanten heranziehen. Den dabei auftretenden Spannungssturz hat STARK (IX) als erster beobachtet.

<sup>3</sup> Hierher gehören wohl die Beobachtungen von P. PRINGSHEIM (IX), sowie das interessante Phänomen der „*Spritzentladung*“, das GÜNTHERSCHULZE und FRICKE (IX) kürzlich entdeckten. Diese Autoren erhalten „Elektronen aus einer Kathode, die aus einem Halbleiter mit aufgebracht, äußerst dünner, fein gepulverter Oxydschicht besteht, mit solcher Geschwindigkeit herauspritzen, daß keinerlei Kathodenfall zur Aufrechterhaltung der Gasentladung erforderlich ist“. Es dürfte folgendes vorliegen: Die positiven Ionen der Gasentladung laden die isolierenden Kristallkörner auf. Diese liegen wie ein positives Gitter auf der Kathode in so geringem Abstand, daß die Feldstärke zum „pulling out effect“ ausreicht. Durch die Löcher zwischen den Kristallkörnern werden die Elektronen wie durch ein Zugnetz herausbeschleunigt. Die Halbleiterschicht verhindert einen direkten Kurzschluß des Kristallkorngitters mit der Kathode. — In ähnlicher Weise können durch isolierenden Staub pp. Störungen bei der Spitzenentladung vorkommen.

Der bisher geschilderte klare Tatbestand wird experimentell durch eine Reihe *Komplikationen sekundärer Art* verschleiert: Die Kontraktion der Entladung an den Spitzenelektroden ruft auch schon bei kleinen Strömen erhebliche Erwärmungen und Dichteänderungen im Gase hervor. Die Spitzen werden von der Entladung in ihrer Form verändert durch Erhitzung und chemischen Angriff, Kathodenzerstäubung und Staubansatz. Der Gasgehalt der Spitzen ändert sich und ihre Oberflächenschicht, dadurch Leitfähigkeit und Austrittsarbeit.

Endlich liegt eine große Schwierigkeit in der Tatsache, daß eine Spitze nicht aus einem Punkt besteht, sondern aus einer ganzen Elektrodenkonfiguration. Und *diese Konfiguration ist nicht einmal*

*geometrisch konstant, sondern dank der Raumladungsbildung eine Funktion der Betriebsbedingungen:* Setzt z. B. die Entladung an einer positiven Spitze ein und verrundet sie durch den Raumladungsaufbau, so können sich dadurch die Feldbedingungen für einen weiter rückwärts gelegenen Elektrodenteil verbessern. Es kommt auch dort zum Ionisationseinsatz, dadurch entstehen wieder Rück-

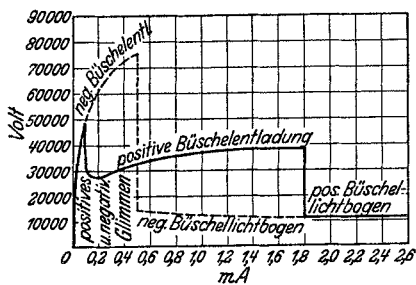


Abb. 5. Stromspannungsdiagramm im Spitzenfeld. [Nach TOEPLER (15).]

wirkungen usw. An einer negativen Spitze kann eine Entladung sich am schärfsten Ende durch die Raumladungswirkung ausblasen, etwas rückwärts stabil sein. *Man hat in einer Entladung mit einer dynamischen Elektrode zu rechnen, die während des Entladungsprozesses ihre Gestalt vielfach ändern kann.* — Diese Komplikationen kommen vor allem in vielen Beobachtungen WARBURGS und seiner Mitarbeiter (14) zum Ausdruck.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Als *Spitzenentladung* ist zu bezeichnen die *Glimmentladung im Spitzenfelde*, als *Coronaentladung dieselbe Entladungsstufe im Zylinderfelde*. Der inhomogene Feldverlauf ruft eine Reihe unerwarteter Erscheinungen hervor, die sich aber verstehen lassen durch systematische Anwendung des Prinzips der stehengebliebenen Raumladung (s. 2).

**5. Die Büschelentladung<sup>1</sup>.** Das Stromspannungsdiagramm im Spitzenfelde (Abb. 5) gibt das *positive* bzw. *negative Glimmen* als ansteigendes Kurvenstück wieder. Bei weiterer Spannungssteigerung schlägt die *positive Entladung mit jähem Spannungsturz* in die nächste Entwicklungsstufe, der „*Büschelentladung*“, um. Im Gegensatz dazu wird *an der negativen Spitze* die Büschelentladung in *beinahe unmerklichem Übergang* gebildet.

<sup>1</sup> Näheres s. A. v. HIPPEL VII (3).

Der Name „Büschelentladung“, den TOEPLER (15) prägte, wie auch der Unterschied der Polaritäten wird durch den optischen

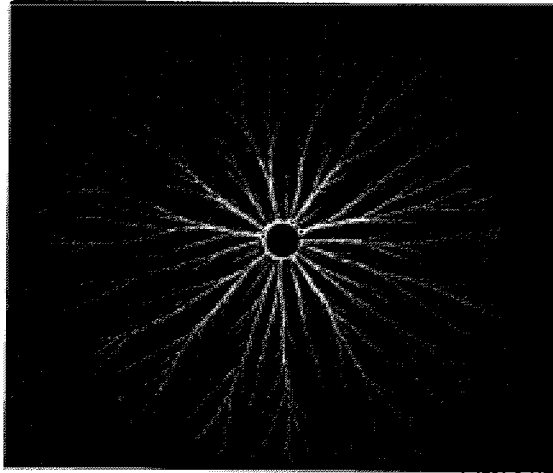


Abb. 6. Positive LICHTENBERGSche Primärfigur.

Anblick gut begründet: Die positive Entladung greift strauchartig in den Raum hinaus, die negative sitzt wie ein Bürstenbüschel auf der Elektrode. Photographisch läßt sich das Bild in allen Einzelheiten zweidimensional festhalten nach der Methode von PEDERSEN (16) oder TOEPLER (16) als *positive und negative LICHTENBERGSche Primärfigur* (Abb. 6 und 7)<sup>1</sup>.

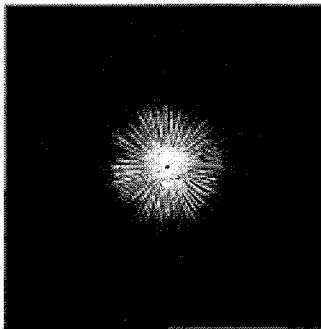


Abb. 7. Negative LICHTENBERGSche Primärfigur.

Der charakteristische Gang in der Stromspannungskurve Abb. 5, der gegensätzliche Aufbau der Abb. 6 und 7 wird wiederum physikalisch nach dem Prinzip der stehendenbleibenden Raumladung (s. 2) verständlich<sup>2</sup>. Die Ionenlawine, die hinter den Stoßelektronen zurückbleibt, wächst mit der Spannung steil an. Von einer kritischen Raumladungsdichte ab wird zwischen zwei Nachbarlawinen das

<sup>1</sup> Über die Eigenschaften der LICHTENBERGSchen Figuren vgl. PRZIBRAM (17).

<sup>2</sup> E. MARX hat sich, im Anschluß an die Arbeit von v. HIPPEL und FRANCK I (3), zuerst mit der Entwicklung der Raumladungsverhältnisse um Elektroden beschäftigt und die Struktur der positiven Äste schon richtig gedeutet. Technische Anwendungen fand er für seine Vorstellungen beim Spitze→Platte-Gleichrichter und beim Einbau von Schirmen in die Entladungsbahn (18).

Feld soweit geschwächt, daß wirksame Stoßionisation in dem Zwischenraum nicht mehr zustande kommen kann. Der Diffusion zueinander steht der gleichnamige positive Ladungssinn entgegen. So bleiben die Lawinen in räumlicher Trennung bestehen, die bisher kontinuierlich um die Elektrode verteilte Entladungserscheinung zerfällt in diskrete Bestandteile. Die Struktur der Einzellawine charakterisiert die neue Entladungsform.

Damit ist (s. 3) der Unterschied der Polaritäten gegeben: An der positiven Spitze hinterlassen die Elektronen radiale Raumladungsfäden hoher Raumladungsdichte. Diese ragen in den Raum wie Nebenelektroden hinein, die relativ gut leitend mit der Spitze verbunden sind.

An den Enden liegt noch der größte Teil der Betriebsspannung konzentriert; ihre Spitzenform erhält oder verbessert sogar (je nach der Schärfe der Ausgangselektrode) die Steilheit des Feldabfalls. Freie Elektronen in der Nachbarschaft der Ladungskanäle werden durch das Feld heranbeschleunigt und verlängern und verzweigen diese Raumladungselektroden durch neue Stoß-

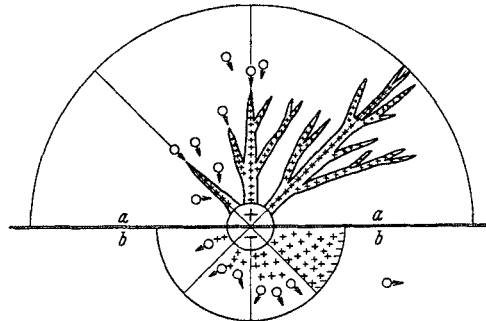


Abb. 8. Entstehung der positiven (a) und negativen (b) Lichtenbergschen Figur. O → Elektronen.

lawinen. Daher die strauchartige Struktur der positiven Büschelentladung (s. Abb. 8), ihre Wachstumstendenz nach außen mit zur Kathode hin gerichteten Verzweigungen. Daher auch der steile Spannungssturz in Abb. 5 und die Zunahme der Stromstärke. Während früher die positive Raumladung die Spitzenelektrode verrundete und dadurch die günstige Feldverteilung zerstörte, stellt sie jetzt immer neue Spitzen selber her. So kommt die Entladung erst zum Stehen, wenn durch den Spannungsabfall in den Raumladungsfäden die Feldstärke an den Nebenspitzen unter den Durchbruchwert sinkt.

Für die negative Spitze kann sich der Zerfall der Raumladung in diskrete Lawinen keineswegs so entscheidend auswirken (s. 3). Die in den Raum hinauswandernden Elektronen lassen die positiven Ionen verstreut in Raumladungssektoren zurück (vgl. Abb. 8). Ob diese sich gegeneinander als Bürstenbüschel abgrenzen oder kontinuierlich verschwimmen, ist für die Betriebsbedingungen praktisch belanglos. Daher läßt sich im Stromspannungsverlauf der Übergang nicht erkennen (s. Fig. 5).

Noch eine Summe weiterer Tatsachen wird durch diesen Raumladungsaufbau verständlich; als Beispiel seien hier nur zwei Beobachtungen PEDERSENS (16) über die gegenseitige Beeinflussung

*gleichnamiger Figuren* erwähnt: Die Leuchtfäden zweier positiver Figuren stoßen sich energisch ab wie die Kraftlinien zwischen gleichnamigen Magnetpolen (Abb. 9). Zwischen zwei negativen Sprühpolen

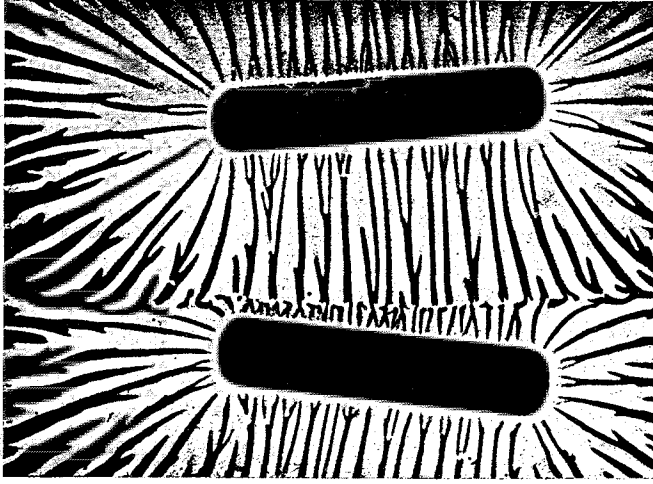


Abb. 9. Gegenseitige Beeinflussung zweier positiver Primärfiguren. (Nach PEDERSEN.)

hingegen schlägt, kaum daß sich die Leuchtfäden der zuerst einsetzenden Elektrode dem Nachbarpol genähert haben, ein spannungsausgleichender Funke über (Abb. 10).

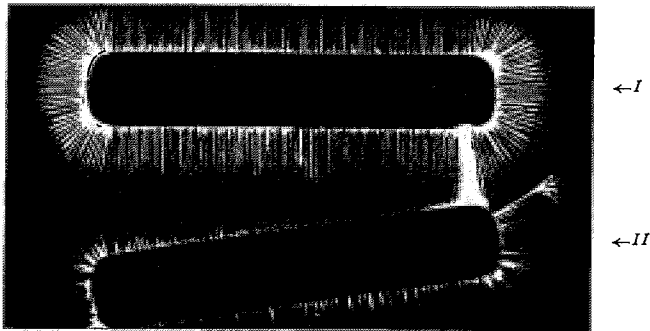


Abb. 10. Gegenseitige Beeinflussung zweier negativer Primärfiguren. (Nach PEDERSEN.)

Vom Raumladungsstandpunkt aus ist beides zu erwarten. Im ersten Fall stoßen sich die positiven Raumladungskanäle ab ohne jeden Grund zur Funkenbildung. Im zweiten Fall hat Elektrode *I* sich mit positiven Ionen umgeben und die Elektronen nach *II* hinübergeschoben. Die nun von hier einsetzende Spannungswelle treibt diese Elektronen in steilem Feldgradienten mit hoher Stoßausbeute rück-

wärts in die positive Ladungswolke hinein und schafft so die hohe Stromdichte zum Funkenausgleich.

Es darf hier vielleicht noch etwas Prinzipielles gesagt werden: Wann die Glimmentladung in die Büschelentladung übergeht, ist eine Frage der Raumladungsdichte, also vor allem des Druckes. *Bei hohen Drucken kann die Glimmstufe praktisch überschlagen werden.* Untersuchungen über die „Corona“-Entladung haben vielfach nicht beachtet, daß verschiedene Entladungsstufen vorliegen können. Im Interesse allgemeinerer Bedeutung der Meßresultate wäre es dringend nötig, den Namen „Coronaentladung“ zu präzisieren und mit ihr nur die Glimmentladung im Zylinderfelde zu bezeichnen oder eine nähere Erklärung, z. B. „Büschelentladung im Zylinderfeld“, hinzuzufügen.

**6. Der Büschellichtbogen bzw. die Funkenbildung<sup>1</sup>.** Das Diagramm Abb. 5<sup>2</sup> zeigt, daß weitere Spannungssteigerung im Spitzenfelde zu einem neuen Umschlag der Entladungsform führt. Positive und negative Entladung kennzeichnen durch einen jähen Spannungssturz ihren Übergang in den „Büschellichtbogen“. Da beide Polaritäten betroffen sind, muß sich *in dem Leitungsmechanismus etwas Prinzipielles geändert* haben.

Die zu dieser Entwicklungsphase gehörenden Gleitfiguren (Abb. 11, 12a und 12b), aufgenommen in der alten Anordnung durch Erhöhung des Spannungsstoßes, zeigen die Entladung kontrahiert in *Funkenbahnen*. Es ist offenbar folgendes geschehen:

Die Feldenergie der stoßenden Elektronen wird nur zum Teil zur Stoßionisation verwendet, zum andern Teil durch Anregung von Molekülschwingungen und Elektronensprüngen vernichtet. Diese Bremsverluste heizen letzten Endes das Gas thermisch auf. Einen zweiten Stromwärmebeitrag liefern die positiven Ionen durch ihre Zusammenstöße auf dem Fallweg zur Kathode. Von einer kritischen Stromdichte ab wird auf diese Weise einem Raumladungsgebiet mehr Wärme elektrisch zugeführt als durch Wärmeableitung verteilt. Die Temperatur steigert sich in einem Stromfaden bis zur *thermischen Ionisation des Gases*<sup>3</sup>.

Diese Temperaturionisation ergreift zuerst die Stellen stärkster Energiezufuhr, also gewöhnlich die Nachbarschaft der Elektroden. Sie erfüllt die betroffenen Raumladungsteile so weitgehend mit Leitungselektronen, daß sie quasimetallisch mit der Elektrode verbunden scheinen. Daher reicht schon eine sehr viel geringere Spannung

<sup>1</sup> Näheres s. A. v. HIPPEL VII (3).

<sup>2</sup> Abb. 5 stammt aus einer Arbeit von M. TOEPLER (15). Es sei an dieser Stelle ausdrücklich auf die zahlreichen Arbeiten von M. TOEPLER hingewiesen, die wichtigste Beobachtungen zur Funkenbildung enthalten.

<sup>3</sup> Auf die Wichtigkeit der Temperaturionisation für den Funkendurchbruch hat wohl zuerst SLEPIAN hingewiesen (19).



zum Erhalten der Stromführung aus; es kommt zum Spannungsturz im Betriebsdiagramm Abb. 5. Ihm entspricht optisch der *Einsatz der Funkenbildung*.

Für die *positive* Entladung bedeutet dieser Einsatz *keine prinzipielle Änderung im Typ* (vgl. Abb. 6 und 11). Die Elektrizitätsleitung war schon in Raumladungsfäden konzentriert. In verschärfter

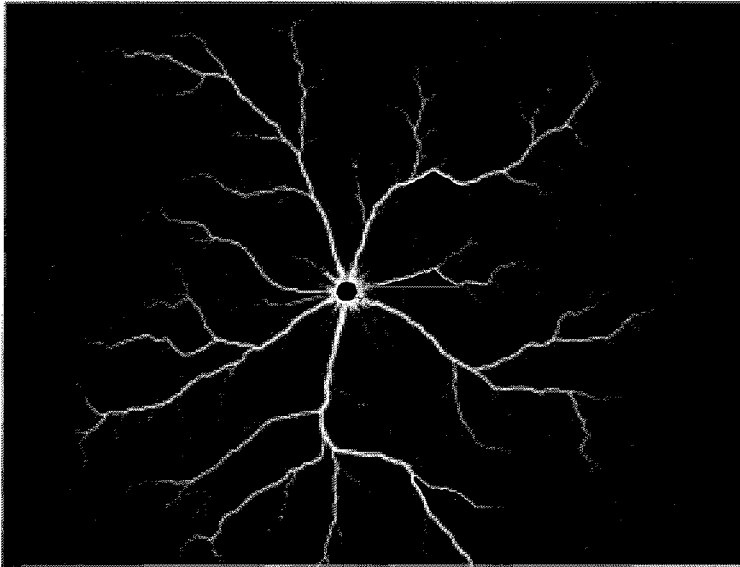


Abb. 11. Positive Gleitfunkenfigur.

Zeichnung und weiter ausgreifend nimmt der Gleitfunke die alte Baumstruktur wieder auf.

Für die *negative* Entladung bedeutet der Übergang zur Funkenbildung einen *vollkommenen Umbau*: In dem breiten, diffusen Raumladungssektor der Büschelentladung (vgl. Abb. 7 und 8) entsteht ein bevorzugt leitender Kanal, in dem sich die Stromleitung scharf konzentriert. Dieser Funkenstiel wächst von der Elektrode radial nach außen, normalerweise durch die Mitte des Raumladungssektors, wo er die günstigsten Bedingungen findet. Solange vor dem Funkenkopf das steile Potentialgefälle liegt, daß die positiven Raumladungen der Büschelentladung um die negative Elektrode gelegt haben, gleitet er weiter. Am Rande der negativen Primärfigur findet er das Feld jedoch nicht mehr durch positive Raumladungen kontrahiert und die Stoßbedingungen entsprechend verschlechtert. Bei nicht zu hoher Spannung muß der Funke halt machen; um den Funkenkopf als Nebenelektrode bildet sich eine neue negative Primärfigur, deren Raumladungen das Feld verbessern. Dann erst kann der Funke in

einer neuen „Ruckstufe“ weiterschließen (s. Abb. 12a). Die neue Richtung liegt vielfach *tangential* zum alten Figurenrand, weil die hier liegenden Reste der alten Raumladung am schnellsten in dieser Richtung einen steilen Potentialabfall aufbauen lassen.

Die negative Gleitfigur baut sich in diesen Ruckstufen *zeitlich nacheinander* aus glatten Stücken zusammen. Verzweigungen können auftreten, wenn sich durch die Entwicklung der Funkenbahn in neuen Richtungen bessere Stoßionisationsbedingungen bieten. *Dieser zeitlich diskontinuierliche, die Richtung ökonomisch auswählende Funkenaufbau verwischt sich aber bei höheren Betriebsspannungen.* Auch ungünstiger in Anodenrichtung vorgeschleuderte Elektronenlawinen entwickeln sich zu Funkenkanälen. Die Vorentladungsstufen *führen nicht mehr* die Wachstumsrichtung, sondern werden nur noch eine unvollkommen ausgebildete Begleiterscheinung der Funkenbahn (s. die palmwedelartige Struktur in Abb. 12b). *Überspannung verwischt die Polaritätskriterien!*<sup>1</sup>. Auch der negative Funke nimmt jetzt Baum-

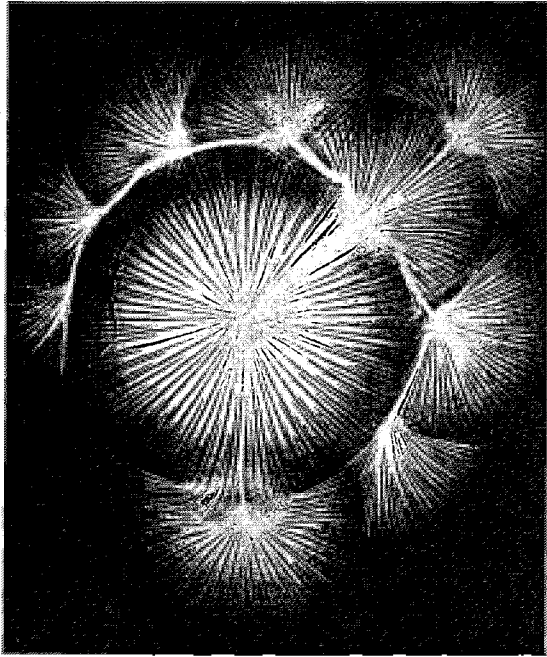


Abb. 12a. Negative Gleitbüschel nach TOEPLER.

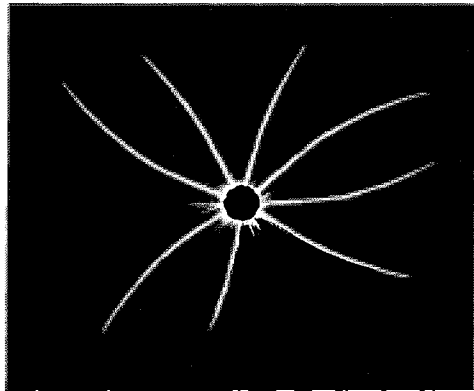


Abb. 12b. Negative Gleitfunkenfigur bei höherer Überspannung.

<sup>1</sup> Zu den Polaritätskriterien gehört auch, daß die *negative Entladung*, wie aus dem Entwicklungsbild ohne weiteres folgt, *zeitlich langsamer* wächst als die positive.

struktur an; das zeigt Abb. 13 besonders deutlich an einer explosionsartigen negativen Entladung, die durch Einschießen einer Elektronen-

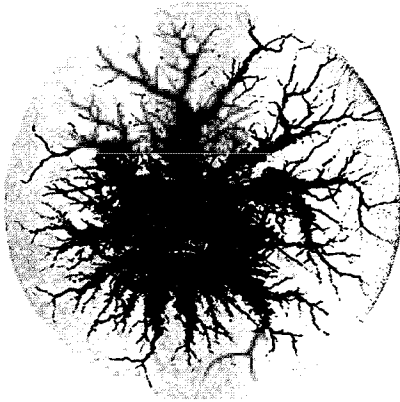


Abb. 13. Elektronenentladung in Bakelitklotz.

wolke in einen durchsichtigen Bakelitklotz (Kathodenstrahlspannung etwa 1,5 Millionen Volt) erhalten wurde.

**7. Oberflächen- und Raumentladungen.** In den beiden letzten Abschnitten sind nebeneinander *zweidimensionale und dreidimensionale Entladungserscheinungen* als Beweismaterial herangezogen worden. Wieweit das berechtigt ist, läßt sich leicht überlegen:

Metallelektroden in einem Gas der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_1$ , so erzeugt die Brechung der Kraftlinien

ein erheblich stärkeres Feld in der Umgebung der Elektroden-

kontaktstelle im Gase als im Isolator (*geometrischer Randeffekt*) (Abb. 14)<sup>1</sup>. Der hohe tangentielle Feldgradient begünstigt den Eintritt der Stoßionisation, die Ausbildung von Oberflächenentladungen. Die hohe Isolationsfähigkeit der Oberfläche fixiert eine einmal gebildete Ladungsbahn über längere Zeit. Die Nachlieferung der Elektronen aus der Oberfläche und umgekehrt ihre Anlagerung zu negativen Ionen an der Oberfläche geschieht leicht verglichen mit denselben Prozessen im Gasraum. Tritt bei Umbildung der Entladungsform ein Spannungssturz im Betriebsdiagramm auf (s. Abb. 5),

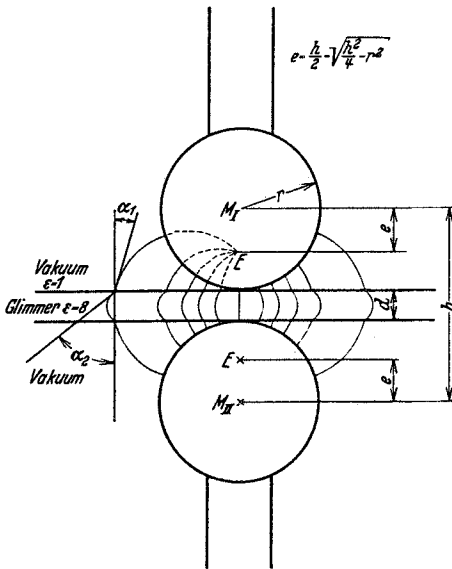


Abb. 14. Der „geometrische Randeffekt“.  
[Nach WERNER (23).]

so wird er von einer Oberflächenentladung nur verzögert mitgemacht, weil die Kapazität der Anordnung größer ist als die eines

<sup>1</sup> Vgl. zum geometrischen Randeffekt z. B. N. SEMENOFF und A. WALTHER (1), A. GEMANT (1) und W. WERNER (23).

entsprechenden Luftkondensators. Endlich ist die abschirmende Rückwirkung der einzelnen Entladungsteile aufeinander kleiner im zwei- bzw. eindimensionalen Fall der Oberflächenentladung als im dreidimensionalen Raumentladungsfall.

*Alle diese Punkte erleichtern die Entladungsbildung auf Oberflächen.* Sie erlauben die Ausbildung meterlanger Gleitfunken auf Glasstäben mit Spannungen, die in Luft nur Zentimeter durchbrechen. *Aber sie ändern nichts am Prinzip der Entladungsbildung.* Das läßt sich zeigen durch Variation der einzelnen Faktoren und experimentell direkt nachweisen durch Vergleich mit den entsprechenden räumlichen Entladungsstufen.

Die Büschelentladung und der Einsatz zur Funkenbildung lassen sich subjektiv sehr schön an geeigneten Sprüh-  
elektroden *im Raume* beobachten und mit den



Abb. 15. Positive Entladung von einem Draht gegen eine Platte (7,6 KV, Luft). [Nach RAETHER (20).]

entsprechenden Stadien der LICHTENBERG-Figuren identifizieren. Nur sind die Erscheinungen relativ lichtschwach und in ständiger Bewegung begriffen, daher nicht ohne weiteres photographisch festzuhalten.

Zur Fixierung räumlicher Vorentladungen ist neuerdings von verschiedenen Seiten die *WILSONSche Nebelkammer* verwendet worden (20). Wie zu erwarten finden die Autoren eine vollkommene Ähnlichkeit der von ihnen als Nebelspur beobachteten Entladung mit den LICHTENBERGSchen Figuren. Abb. 15 zeigt ein Beispiel, bei dem man die Struktur der positiven Entladung etwa mit Abb. 9 vergleichen möge.

Die Anfangsstadien von Funkenentladungen sind von mehreren Autoren mit Hilfe des *elektro-optischen Kerrzellenverschlusses* photographisch untersucht worden (21). Die Methode bietet erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, liefert dafür aber auch besonders kurze Zeitausschnitte. Die Resultate bestätigen unsere Anschauung (s. 3, 5, 6) von der Art, wie die Elektronen den Entladungsstrom führen und die Raumladungen die Struktur formen.

Die Entwicklungsstadien einmaliger Funkendurchbrüche lassen sich photographisch nach dem *Verfahren des unterdrückten Durchschlages* aufnehmen (22): Die Spannungswelle, die zum Funkendurchbruch führen würde, wird so rechtzeitig abgeschnitten, daß nur die ersten Stadien sich ausbilden. Besonders schöne Entwicklungsfolgen sind von HOLZER nach diesem Verfahren erhalten worden (s. Abb. 16 als Beispiel eines positiven Funkendurchbruchs). Der Durchschlag sieht genau so aus, wie es die LICHTENBERG-Figuren erwarten lassen.

Die obigen Überlegungen sind also hinreichend gestützt und zeigen, daß sich Oberflächen- und Raumentladungen im Aufbauprinzip entsprechen. Die LICHTENBERG-Figuren werden wegen ihrer unübertroffenen feinen Zeichnung der optischen Erscheinung in Zukunft als Beweismaterial noch an Bedeutung gewinnen, wenn man die feineren Züge der Entladungsvorgänge untersucht: Die Nachlieferung der Elektronen und ihre Festlegung in negativen Raumladungen, das Wandern der Ionen und die Wiedervereinigungsprozesse.

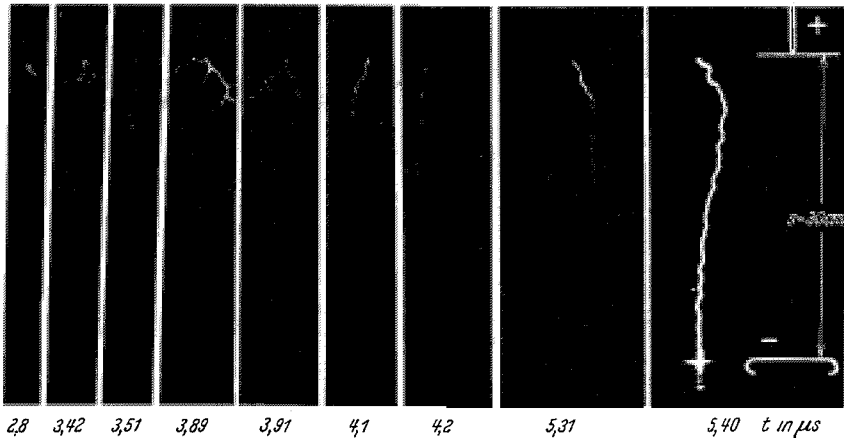


Abb. 16. Entwicklung eines positiven Funkendurchbruchs. [Nach HOLZER (22).]

**8. Funken und Blitz<sup>1</sup>.** Als mögliche Entwicklungsstadien des elektrischen Funkens hatten wir bisher geschildert: Unselbständige Entladungsstöße (Zählgebiet), die strukturlose Glimmentladung (Spitzenentladung bzw. Corona), die Büschelentladung mit Raumladungsstruktur, der Umschlag zur Funkenbildung mit Temperaturionisation im Gase. Erhält die negative Elektrode mit der Funkenbahn Kontakt, so kommt abschließend noch ein Lichtbogenstadium hinzu, geführt durch die Elektronenemission der Kathode (thermisch oder pulling out).

*Wie viele von diesen Stufen ein Funkendurchbruch tatsächlich durchläuft, hängt von den experimentellen Bedingungen ab und ist in gewissen Grenzen auch noch eine statistische Frage:*

Das Betriebsdiagramm Abb. 5 zeigt schon, daß man eine gute Ausbildung der Zwischenstadien nur erwarten darf, wenn die Elektroden spannung sich sofort dem neuen Betriebszustand anpaßt. Man muß daher mit hohem Vorschaltwiderstand und kleinen Elektrodenkapazitäten arbeiten, man muß Überspannungen primär vermeiden und ihre Entstehung während des Durchschlages bekämpfen. Beim Durchbruch schließt die Funkenbahn eine immer größere Strecke

<sup>1</sup> Näheres s. A. V. HIPPEL VII und X (3).

zwischen den Elektroden kurz, dadurch entstehen während der Funkenbildung immer höhere Überspannungen. Das äußert sich besonders charakteristisch darin, daß die Durchbruchzeit mit wachsender Schlagweite praktisch konstant wird (Abb. 17): Glimm-

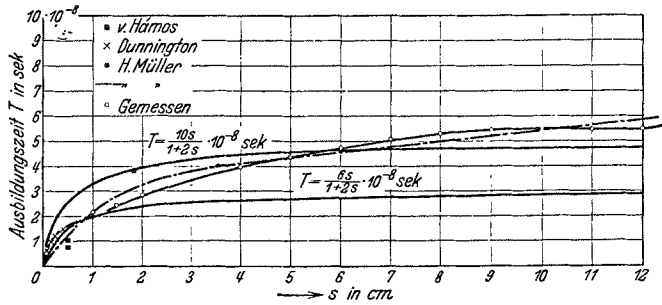


Abb. 17. Zusammenbruchzeiten im gleichförmigen Felde und Vergleich mit Näherungsformeln. (Nach HOLZER.)

und Büschelentladung entwickeln sich relativ langsam. Tritt die Temperaturionisation der Funkenbildung hinzu mit steigender Feldinhomogenität und Überspannung, so wird das Tempo des Durch-

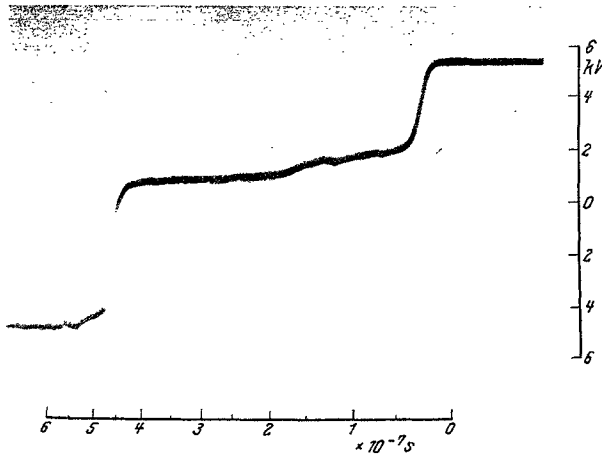


Abb. 18. Stufendurchschlag in Wasserstoff. (Nach Buss.)

schlages so stürmisch, daß eine Verlängerung des Elektrodenabstandes kaum mehr bemerkt wird gegenüber der Dauer der Vorprozesse.

Der Eintritt des Funkenstadiums läßt sich verzögern durch verbesserte Wärmeleitung des Gases, Büschel- und Funkenstadium läßt sich überspringen durch Druckerniedrigung. Alle diese Faktoren sind bei der Diskussion von Kathodenstrahloszillogrammen zu berücksichtigen.

Unter geeigneten Bedingungen muß nach unseren Überlegungen ein stufenweiser Zusammenbruch der Entladungsstrecke erfolgen.

Entsprechende Kathodenstrahl-Oszillogramme von *Stufendurchschlägen* sind neuerdings von verschiedenen Autoren gefunden worden (24) (z. B. Abb. 18). In ihnen wird rein empirisch der vorausgesagte Einfluß von Wärmeleitung, Druck und Spannung bestätigt. Bei der Diskussion der Feldform in den Versuchen ist wohl bisher der Einfluß des Elektrodenabstandes nicht genügend beachtet worden. In der Variation der *Stufenlängen* bei wiederholtem Versuch prägt sich der



Abb. 19a. Positiver Funke und Gleitfunke.

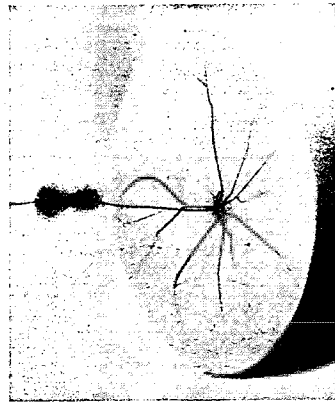


Abb. 19b. Negativer Funke und Gleitfunke.

*statistische Einfluß* aus, der die Zahl und den Fallweg der Primärelektronen und die Höhe der Einzellawine nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen regelt. Daher können vor allem auch in den Umbildungsstadien einer Entladung (s. Abb. 5) *verfrühte Funken* mit abgekürzter Vorgeschichte auftreten.

So sind viele Nebenumstände zu berücksichtigen, wenn man aus der Struktur eines Funken auf seine Polarität und die Einflüsse zurückschließen will, die seine Bahn geformt haben. Immerhin gelingt es im Laboratorium leicht, den *Typ eines positiven und eines negativen Funken* zu züchten (Abb. 19a, b): Eine Metallspitze wird einer großen Halbleiterplatte (z. B. Speckstein oder Schiefer) als Gegenelektrode gegenübergestellt, deren Widerstand Gegenentladungen verhindert. Dann bricht aus der *positiven Metallspitze* ein *unruhig geschlängelter „Zickzackfunke“* hervor, der beim Aufschlag auf die Halbleiterplatte in der Baumstruktur des positiven Gleitfunken (vgl. Abb. 11) auseinander fährt. Ist die *Metallspitze Kathode*, so wächst aus ihr ein *ganz glatter Funke* heraus, der beim Aufschlag auf die Platte die glatten Gleitäste von Abb. 12 mit wenigen Verzweigungen bildet. Die Form des Funkenstammes wird jeweils durch die Büschelentladung bedingt, die (s. 5) die Entladung führt.

Diese Grundtypen von Funken können schon unter Laboratoriumsbedingungen eine unglaubliche Fülle von Variationen und Kombina-

tionen durchmachen, wie z. B. das schöne Bildermaterial japanischer Forscher (25) zeigt. Die Lage der optischen Zündstelle kann mit den Bedingungen weitgehend wechseln<sup>1</sup>. Die Analyse läßt sich aber nach den oben gegebenen Prinzipien durchführen und wird sicher noch, zusammengenommen mit entsprechenden LICHTENBERG-Figuren und WILSON-Kammer-Aufnahmen, viele feinere Züge der Entladung kennen lehren.

Eine Stufe schwieriger wird die Situation, wenn man von Laboratoriumsbedingungen ganz abgeht und im Luftraum aus der *Struktur der Blitze* Rückschlüsse ziehen will. Hier wurde SIMPSON als erster und unabhängig von den Schwierigkeiten der Gasentladungsphysik auf der Suche nach einem Zusammenhang zwischen Polarität und Blitzstruktur zu dem Prinzip der stehendenbleibenden Raumladung (s. 2) geführt (26). Daß seine Schlußfolgerungen nicht restlos erfolgreich waren, lag an der zu formalen und vereinfachten Analyse, die nur das *Vorwachsen einer Blitzbahn von der Anode her mit zur Kathode hin gerichteten Verzweigungen* kannte. Diese Vereinfachung stimmt nicht, wie schon die Verzweigungen in den negativen Entladungen (Abb. 13 und 19b) beweisen. An Stelle des SIMPSONSchen *Richtungskriteriums* hat eine genaue Diskussion der Umstände zu treten, unter denen Verzweigungen beobachtet wurden.

Es gibt klare Fälle, in denen das Blitzbild so in den Typ einer positiven oder negativen Funkenentladung hineingehört, daß die Zuordnung gegeben ist (s. Abb. 20a, b)<sup>2</sup>. Allerdings kann man bei Abb. 20b schon zweifeln, ob die Entladung von der Wolke zur Erde oder umgekehrt verlief, und ob nicht die Verzweigungen nachträglich entstanden und gewisse Raumladungsrückstände entladen haben. Im ganzen wird eine einwandfreie *Analyse aus dem optischen Anblick allein* deshalb so schwierig, weil die Wolken Raumladungselektroden sind, deren genaue Form, Ladungsdichte und Kapazität man nicht kennt. So kann man schwanken, ob man den Blitz als „langen Funken“ behandeln soll, der mit wachsender Überbrückung des Schlagraumes immer höhere Überspannungen vor sich zusammenzieht, oder ob umgekehrt sich im Vorwachsen der leicht greifbare Elektrizitätsvorrat der Wolke schnell erschöpft und die Spannung am Funkenkopf absinkt. Von der Schnelligkeit des Funkendurchbruchs und der Leitfähigkeit der Erde als Gegenelektrode hängt es endlich ab, wie sich unter der Wirkung von Influenz und Verschiebungsstrom<sup>3</sup> das elektrische Feld während des Durchschlages gestaltet.

<sup>1</sup> Vgl. A. v. HIPPEL VII (3), S. 41 f.

<sup>2</sup> 20a aus der „Woche“ vom 5. Nov. 1932; 20b von J. E. JENSEN: J. Frankl. Inst. 216, 707 (1933).

<sup>3</sup> Auf den Einfluß des Verschiebungsstromes hat OLLENDORFF (27) zuerst hingewiesen; in seiner Rechnung ist allerdings die Gegenwirkung der Influenz wohl nicht genügend berücksichtigt worden.



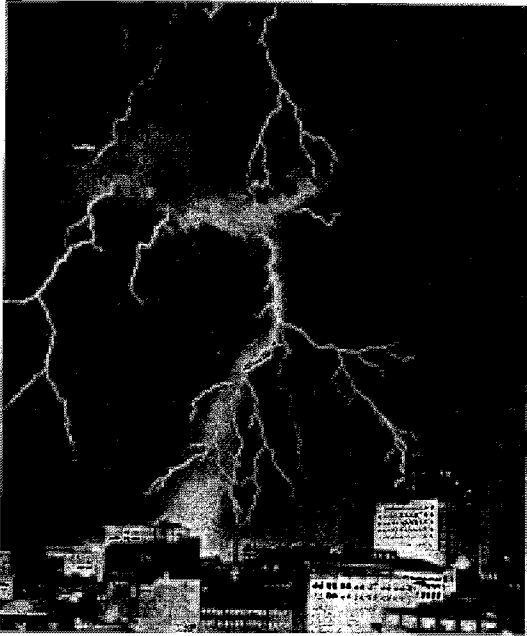


Abb. 20a. Blitz aus positiver Wolke.

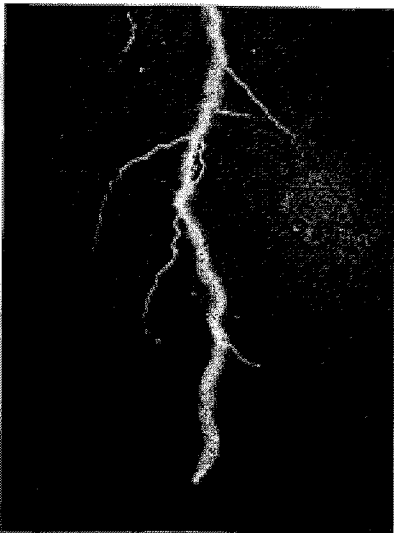


Abb. 20b. Blitz aus negativer Wolke.

Diese Fragen beginnen sich in allerletzter Zeit zu klären durch *Zeitlupenbilder*, die man von der Blitzentstehung mittels der Boys-Kamera (28) aufnimmt. Vor allem SCHONLAND und seine Mitarbeiter haben an südafrikanischen Gewittern (29) zeigen können, daß unter den dortigen Verhältnissen praktisch immer ein Blitz mit einer schwachen Vorentladung von der Wolke zur Erde beginnt und die Elektrizitätsnachlieferung aus der Wolke sehr gehemmt ist, also sicher keine höheren Über-

spannungen auftreten<sup>1</sup>. Die unteren Gewitterwolken in Südafrika scheinen fast durchweg negativ gegen die Erde geladen; es wird ein ruckweises Vorwachsen des Blitzes in Stufen beobachtet. Falls diese Erscheinung nicht durch die Nachlieferung der Elektrizität aus der Wolke bedingt wird, dürfte SCHONLAND hier die *Ruckstufen der negativen Entladung* (s. 6) wiedergefunden haben.

**9. Die Isolationseigenschaften der Gase.** Die im Abschnitt I skizzierte Entwicklungsgeschichte des elektrischen Durchschlages in Gasen läßt sich in folgende Leitsätze fassen:

I. In Gasen entstehen die ersten Ladungsträger durch einen

<sup>1</sup> Die Beobachtung von Vorentladungen an sich ist schon sehr früh von B. WALTER durch Aufnahmen mit bewegter Kamera gemacht worden (30).

äußeren physikalischen Eingriff. Bei niedrigen Feldstärken bilden sich Ionen beiderlei Vorzeichens mit größenordnungsmäßig gleicher Beweglichkeit. (Sonderfälle: Gase ohne Elektronenaffinität, Einbringen von Ladungsträgern von außen, z. B. durch Photoeffekt aus der Kathode.) (Siehe 1.)

2. Die Wanderung des Einzelions im Felde vollzieht sich normalerweise analog zum OHmschen Gesetz als Fallbewegung im reibenden Medium. Bei der gleichartigen Beweglichkeit von Anion und Kation können sich merkliche Raumladungen nur bilden durch entgegengesetztes Abwandern beider Partner (s. 1).

3. Bei höheren Feldstärken bleiben Elektronen im Gase frei und fallen im elektrischen Felde beschleunigt. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist gegenüber der von Normalionen um mehrere Zehnerpotenzen gesteigert (s. 1).

4. Bei elastischen Einzelstößen mit den Gasmolekülen erleiden die Elektronen dank ihrer kleinen Masse praktisch keine Verluste, hingegen können sie abgebremst werden durch unelastische Zusammenstöße, bei denen sie Molekülschwingungen oder Elektronensprünge im Stoßpartner anregen (s. 1).

5. Die Anregungswahrscheinlichkeit dafür ist eine Funktion der Voltgeschwindigkeit des Elektrons. Bei den Feldern des elektrischen Durchschlages kommen praktisch nur die Anregungsstufen der Elektronen als Bremszonen in Frage.

6. Der primäre Zusammenbruch eines Gasisolators unter Spannungsbeanspruchung erfolgt durch Elektronenstoßionisation („elektrischer Durchschlag“) (s. 1).

7. Die Entwicklung dieses Durchschlages wird entscheidend beeinflusst durch die positiven Raumladungen, die hinter den schnell abwandernden Elektronenlawinen stehen bleiben (s. 2).

8. Diese Raumladungen lassen in inhomogenen Feldanordnungen die Entladung in positive und negative Entladungsformen zerfallen (s. 3).

9. Durch Raumladungsbildung kann eine einsetzende Entladung sich in gewissen „Zählgebieten“ selbst auslöschen.

10. Die selbständige Entladung kann beim Zusammenbruch der Gasisolation vier Entwicklungsstufen durchlaufen: Die Glimmentladung (im inhomogenen Felde „Spitzenentladung“ bzw. „Corona“), charakteristisch geformt durch die „integrale“ Raumladungsverteilung um die Elektroden (s. 3, 4). Die Büschelentladung, charakterisiert durch die Raumladungsstruktur der Einzellawinen (s. 5). Den Funken mit Temperaturionisation in den Raumladungsgebieten und endlich der Lichtbogenzustand mit der freiwilligen Elektronenemission der Kathode (s. 6—8).

11. Den Funkenzustand kann man als „Wärmedurchschlag“ des Gases bezeichnen, der sich sekundär an den elektrischen Durchschlag anschließt.

12. Oberflächen- und Raumentladungen folgen demselben Entwicklungsprinzip (s. 7).

13. Die Überlegungen geben zusammenfassend die Prinzipien an, nach denen man aus der Charakteristik bzw. dem optischen Anblick einer kurzzeitigen Entladung auf Polarität und Raumlungsverteilung zurückschließen und ihren Betriebszustand physikalisch verstehen kann.

## II. Der elektrische Durchschlag in festen Isolatoren.

10. Ionen in festen Isolatoren. Der Übergang vom Gaszustand zum festen Körper schafft für eine Diskussion der Isolationseigenschaften *völlig neue Ausgangsbedingungen*:

Die im Raume *frei fliegenden* Gasmoleküle sind zu ersetzen durch *räumlich festgelegte* Strukturbausteine. Die Gasmoleküle waren a priori *elektrisch neutral*, die Gitterbausteine sind *vielfach Ionen*. Die Gasmoleküle waren voneinander *weitgehend unabhängig*, die Gitterbausteine sind mit einer charakteristischen Bindungsenergie  $U$  festgelegt, die aus ihrer Wechselwirkung herrührt, sie sind *gekoppelt*. Der *statistisch ungeordneten Raumerfüllung* im Gase steht die *strenge Periodizität des Kristalls*, die *unperiodische Ordnung des amorphen Körpers* gegenüber. Im Gasraum ist die Wahrscheinlichkeit, ein Fremdmolekül zu treffen, für jedes Volumenelement dieselbe. Im festen Körper wird der regelmäßige Aufbau gestört durch räumlich festliegende *Fehlanordnungsstellen*<sup>1</sup>.

Diese veränderte Sachlage führt zu ganz neuen experimentellen Schwierigkeiten schon bei der Aufnahme der Stromspannungscharakteristik. Legt man z. B. an einen Glasisolator eine Spannung  $V$  an und will den zugehörigen Strom  $J$  messen, so ergibt sich ein Abfall der Stromstärke mit der Belastungszeit (Abb. 21). Schaltet man ab und schließt den Isolator über das Amperemeter kurz, so beobachtet man einen *Rückstrom*  $J_R$ . Die scheinbar vorher durch den Isolator *hindurchgeflossene* Elektrizitätsmenge wird mehr oder weniger quantitativ im Rückstrom wieder herausgegeben: sie war *kapazitiv gespeichert* (32).

Proben desselben Materials verschiedener Herkunft zeigen vielfach einen Unterschied in den Strömen um mehrere Zehnerpotenzen. An derselben Probe erreicht man einen konstanten Endwert der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen erst nach Jahren, bei geeignet hohen schon nach  $10^{-4}$  sec (32). Bei noch höheren Temperaturen dreht sich die Sachlage völlig um: Aus einem zeitlichen Abfall der

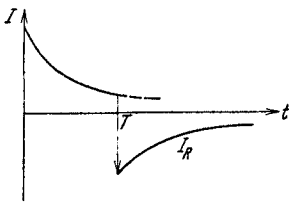


Abb. 21. Kapazitiver Strom und Rückstrom in einem Glasisolator.

<sup>1</sup> Vgl. über die Bedeutung solcher Störstellen A. SMEKAL (31).

Stromstärke wird ein *zeitlicher Anstieg*, der — falls man den Stromkreis nicht frühzeitig unterbricht — bis zur Zerstörung des Materials fortschreitet.

*Diese Tatsachen werden verständlich, wenn man sich den Struktur-  
aufbau eines festen Isolators näher ansieht:* Glas z. B. besteht aus einem bienenwabenartigen, unperiodischen Netzwerk von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern (Abb. 22) (33). Jedes Sauerstoffion  $\text{O}^{2-}$  gehört zu zwei Siliziumionen  $\text{Si}^{3+}$ ; in der elektrischen Bilanz besteht das Netzwerk also aus  $(\text{SiO}_2)^-$ -Gruppen. Zum Ladungsausgleich finden sich in den statistisch verteilten Wabenzellen positive Ionen eingesperrt, und zwar kommen ihren Raumbedarf entsprechend nur die Ionensorten  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  in Frage.

Dieses Strukturmodell zeigt sofort, daß im Glase die Kationen in den Zellen lockerer gebunden sind als die Anionen des Netzwerkes. *Im Gegensatz zum Gaszustand, in dem beide Ionensorten praktisch gleich beweglich waren, kommt es im festen Körper zu unipolarer Stromleitung.* Die im elektrischen Felde abwandernden Ladungsträger werden aber normalerweise nicht aus der Gegenelektrode ersetzt, daher führt ein Ladungstransport sofort zur Ausbildung von Raumladungen und Gegenfeldern, die ein einseitiges Ausscheiden der beweglicheren Ionensorte aus dem festen Körper verhindern.

Diese Raumladungsbildung ist für den zeitlichen Abfall der Leitfähigkeit und den Rückstrom verantwortlich<sup>1</sup>. Daß man sie durch Temperatursteigerung unschädlich machen kann, ist leicht einzusehen: Bedarf es einer Ablösearbeit  $U$ , um ein Ion an der Stromleitung zu beteiligen, so muß dieser Energiebetrag normalerweise aus dem Wärmeinhalt des festen Körpers zur Verfügung gestellt werden. Das geschieht nach der BOLTZMANN-Statistik mit einer Wahrscheinlichkeit

$$W_u \sim e^{-U/kT}. \quad (8)$$

Die Leitfähigkeit für eine bestimmte Ionensorte folgt, wie experimentell festgestellt, demselben Exponentialgesetz

$$\lambda = A \cdot e^{-U/kT}. \quad (9)$$

<sup>1</sup> Über verschiedene Arten der Raumladungsverteilung s. JOFFÉ (32), dessen von L. B. LOEB herausgegebenes Buch: *The Physics of Crystals* die Entwicklung außerordentlich gefördert hat, wenn es auch jetzt in vielen Anschauungen nicht mehr als richtig gelten kann.

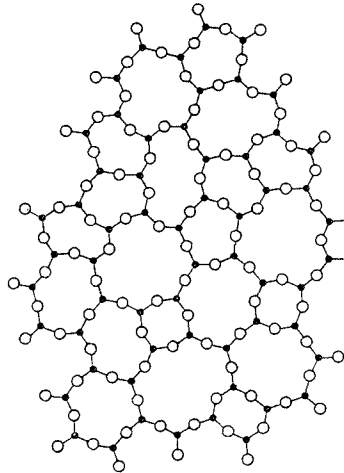


Abb. 22. Netzwerk von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern im Glas. [Nach ZACHARIASEN (33).]

Man hat sich diese Ionenleitung als einen Platzwechselfvorgang von Gitterpunkt zu Nachbargitterpunkt vorzustellen. Aus (9) folgt, daß bei genügend hoher Temperatur jede Ionensorte zum Wandern zu bringen ist; die unipolare Leitfähigkeit muß für hohe Temperaturen in eine bipolare übergehen. Damit beginnt ein Abbau der Raumladungen und ein exponentieller Anstieg des wirklichen Durchgangsleitvermögens.

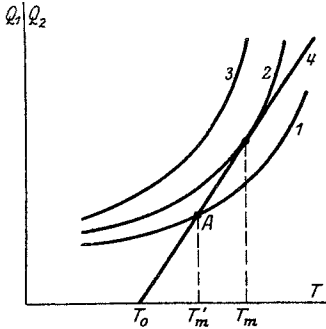


Abb. 23. Aufgenommene und abgeführte Wärmemenge im Isolator. [Kurve 1—3 Wärmeentwicklung bei drei verschiedenen Spannungen. (Nach SEMENOFF-WALTHER (1).)]

Es setzt jetzt ein *Wettrampf* ein zwischen der Wärmezufuhr  $Q_1$  durch Stromleitung und Wärmeabfuhr  $Q_2$  dank der Wärmeleitung des festen Körpers (Abb. 23)<sup>1</sup>. Solange die Gerade 4, welche die Wärmeabfuhr als Funktion des Temperaturgradienten darstellt, steiler ansteigt als die Kurven der Wärmeentwicklung, führt der Schnittpunkt *A* beider zu einem

stabilen Betriebszustand. Im umgekehrten Falle schwillt die Wärmeentwicklung lawinenartig an und zerstört das Isolationsmaterial thermisch in einem *Wärmedurchschlag* (vgl. dazu 9, Leitsatz II).

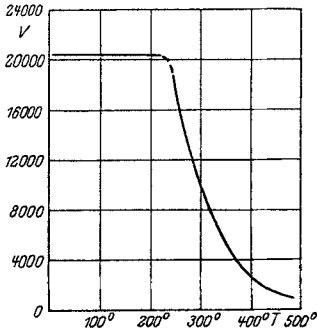


Abb. 24. Temperaturabhängigkeit der Durchschlagsspannung im NaCl. (Nach SEMENOFF und WALTHER.)

II. Der „elektrische“ Durchschlag in festen Isolatoren<sup>2</sup>. Bei gegebener Ionensorte, Beobachtungszeit und Abkühlung entscheidet über den Eintritt eines Wärmedurchschlages die Stromwärme, die sekundlich entwickelt wird, also die Elektroden spannung und Ausgangstemperatur  $T$ . Die Durchschlagsspannung  $V_{\max}$ , als Funktion von  $T$  aufgetragen, sollte (s. 10) mit steigender Temperatur steil abfallen.

Diese Erwartung zeigt sich experimentell nur teilweise erfüllt. Von einer kritischen Temperatur abwärts wird die Durchschlagsspannung nach Messungen von INGE und WALTHER temperaturunabhängig (Abb. 24). Gleichzeitig ändert sich der Typus des Vorganges vollständig: Der Wärmedurchschlag hinterließ im Isolator an der Stelle größter Erwärmung einen Schmelzkanal (Abb. 25 a). Der neue Typ des

<sup>1</sup> Die Wärmetheorie des Durchschlages ist zuerst von K. W. WAGNER (34) aufgestellt worden. Ihre genaue experimentelle Durchprüfung und wichtige experimentelle Beiträge zum Phänomen des elektrischen Durchschlages sind L. INGE, A. WALTHER und N. SEMENOFF zu verdanken [vgl. das Buch von SEMENOFF-WALTHER (1)].

<sup>2</sup> Siehe Näheres A. V. HIPPEL II—IV (3).

„elektrischen“ Durchschlages zertrümmert das Material in der Zone stärkster Spannungsbeanspruchung wie eine eingeschlagene Fensterscheibe (Abb. 25b). Beim Wärmedurchschlag war die Belastungsdauer ausschlaggebend für die Höhe der Durchschlagsspannung; mit niedrigerer Spannung ließ sich der Anstieg der Erhitzung über Minuten beobachten. Der elektrische Durchschlag verläuft, wie ROGOWSKI zuerst zeigte (7), praktisch mit der Schnelligkeit des Gasdurchschlages (Größenordnung  $10^{-8}$  sec).

Die Ionenleitfähigkeit des Materials und ihre Verantwortlichkeit für den Wärmedurchschlag legte nahe, auch in dem „elektrischen“ Durchschlag einen Ionenvorgang zu sehen. JOFFÉ (32) entwickelte auf Grund seiner Experimente eine *Ionenstoßtheorie*, nach der die Leitungionen bei hohen Feldstärken



Abb. 25a. Wärmedurchschlag durch NaCl, natürliche Größe. (Nach INGE und WALTHER.)

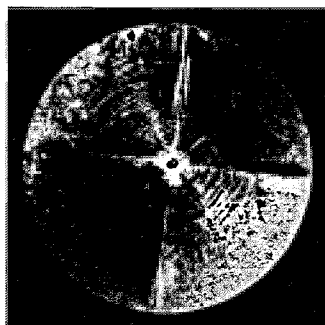


Abb. 25b. Elektrischer Durchschlag durch NaCl mit typischer Schlagfigur, zofache Vergr.

genügend Energie akkumulieren könnten, um im Zusammenstoß mit Gitterionen diese auszulösen und so eine Art TOWNSENDSche Ionenlawine zu bilden. Diese Vorstellung scheidet an der Kurzzeitigkeit des Durchschlages und der Unmöglichkeit, Ionen im Kristallgitter derart zu beschleunigen; sie ist auch von den russischen Autoren jetzt verlassen worden.

Ein elektrostatisches Zerreißen des Kristallgitters beim Durchschlag kann auch nicht vorliegen, wie sich sofort überschlagen läßt: Die Durchbruchfeldstärken liegen normalerweise in der Größenordnung  $10^6$  Volt, es entfallen also nur Hundertstel Volt auf die Nachbarabstände der Gitterbausteine. Die Wechselwirkungsenergien der Ionen in Kristallen betragen mehrere Volt. Gleitmöglichkeiten ändern an der Größenordnung der Diskrepanz nichts, wie ROGOWSKI (7) auch noch einmal durch quantitative Rechnung kontrolliert hat.

**12. Störeffekte und ihre Beseitigung.** Das experimentelle Material über den elektrischen Durchschlag war in zwei Richtungen völlig unbefriedigend: Aus dem *optischen Anblick* eines Durchschlagskanals ließen sich keinerlei Schlüsse auf seine Entstehungsursache ziehen, weil in einem Durchmesser von Zehntel Millimeter bis Millimeter

die Materialstruktur praktisch zerstört war. Aus den *elektrischen Daten der Durchschlagsspannungen* ließ sich kein Zusammenhang mit der Materialstruktur entnehmen, weil die Meßwerte um mehrere hundert Prozent streuten.

Auf relativ einfache Weise war es möglich, hier *Abhilfe* zu schaffen<sup>1</sup>: Die totale Zerstörung der Durchschlagsbahn war offenbar eine Folge der hohen Entladestromstärke beim Durchschlag. Diese kann nicht durch Vorschaltwiderstände herabgesetzt werden, weil schon die kapazitiv auf den Metallelektroden gespeicherte Elektrizitätsmenge im Entladungsstoß den Kanal völlig zertrümmert. Es wurden daher *Widerstandselektroden* gewählt, um auch den Abfluß dieser Kapazitätsladung zu dosieren und so den Stromdurchgang auf ein Minimum zu drosseln<sup>2</sup>.

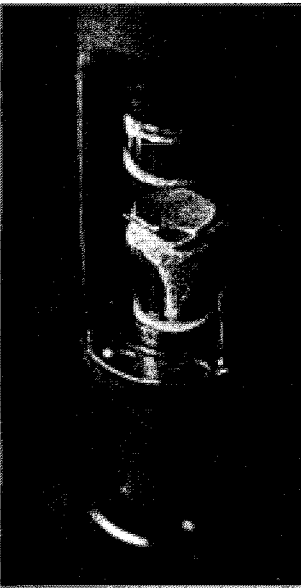


Abb. 26. Schutzringmethode. Kristall zwischen gewölbten Elektroden im Halter eingespannt und mit Schutzmasse gleicher Dielektrizitätskonstante gasfrei unter hohem Druck vergossen. Um die Auflagestellen der Elektroden entstehen so fest anschließende Schutzringe. Im Bilde ist von dem oberen ein Stückchen entfernt.

Eine Deutung charakteristischer Einzelheiten am Durchschlagskanal konnte nur erfolversprechend sein, wenn sich die Resultate auf eine bekannte Atomordnung im Isolator und auf eine eindeutige Feldorientierung zu ihr beziehen ließen. Als Isolatoren kamen daher vorerst nur *Einkristalle mit einfachem Gitterbau* in Frage, geschnitten als *Kristallplättchen* und *in einem homogenen Felde* beansprucht. Fehlerfreie Kristallplättchen sind meist nur in kleinen Stücken zu haben. Eine homogene Feldbeanspruchung der Durchschlagszone verlangt die *Verwendung flacher Kugelkalotten* als Elektroden und die Vermeidung des geometrischen Randeffectes (s. 7). So ergab sich zwangsläufig die *experimentelle Anordnung*:

Das Kristallplättchen wurde in einen Halter eingespannt, dessen richtig geformte und polierte Widerstandelektroden es unter leichtem Federdruck fixierten (Abb. 26). Der Zwischenraum zwischen Elektroden und Isolatorplättchen wurde mit einer erstarrenden Isolationsmasse geeigneter Dielektrizitätskonstante und Festigkeit gasfrei vergossen.

<sup>1</sup> Näheres s. A. v. HIPPEL II—IV, VIII (3).

<sup>2</sup> Es wurden Elektroden aus Schiefer oder Elfenbein gewählt. Ein einseitiger Widerstandsschutz, wie ihn zuerst K. W. WAGNER (34) beim Wärmedurchschlag in Form einer Holzelektrode verwendete, genügt nicht.

Frühere Autoren hatten gefunden (23), daß jedem Durchschlag eine Gasentladung zwischen Elektrode und Dielektrikum vorangehe. Der Verfasser konnte diese Beobachtung auf einen „*physikalischen Randeffekt*“ zurückführen: Trifft man keine Schutzmaßnahmen, so wird zuerst die elektrische Festigkeit des Gases erreicht. Es bilden sich räumliche Entladungen um die Elektroden, die den Isolator wie die Glaswand eines Entladungsrohres homogen oder punktwise aufladen können. Es bilden sich außerdem Gleitentladungen auf der Oberfläche des Dielektrikums. Im Büschelentladungsstadium und bei Funken-einsatz wird dadurch das homogene Ausgangsfeld völlig verzerrt und evtl. in das genaue Gegenteil, in ein Spitzenfeld, verwandelt (schematisch Abb. 27). Umgekehrt können vorhandene Feldinhomogenitäten durch Glimmvorentladungen abgebaut werden<sup>1</sup>.

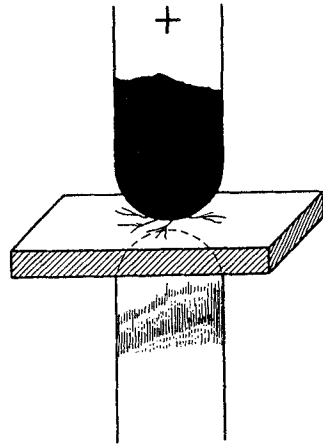


Abb. 27. Der physikalische Randeffekt.

*Dieser physikalische Randeffekt ist die Ursache der großen Streuung in den Durchschlagswerten.* Zu seiner Vermeidung wurde der Elektrodenhalter in eine Stahlbombe eingeschraubt und das vergossene Kristallplättchen in ihm unter etwa 75 Atmosphären Stickstoffdruck gesetzt. Dadurch wurde gleichzeitig erreicht, daß sich die Vergußmasse beim Erstarren in vollkommen festanliegenden Schalen zwischen Elektrode und Dielektrikumsplatte anlegte. Die Streuung der Durchschlagswerte verschwand jetzt. *Die Durchbruchfeldstärken (s. u. 15) wurden auf  $\pm 5\%$  reproduzierbar, und es zeigte sich, daß fast durchgehend die bisher in der Literatur angegebenen Werte viel zu niedrig lagen.*

**13. Der Richtungsdurchschlag in Ionenkristallen<sup>2</sup>.** Die Widerstandselektroden bewährten sich sofort und die mit ihnen erzielten Durchschläge zeigten etwas völlig Neues: *Bei geometrisch homogenem Ausgangsfeld erschienen im Kristallisolator scharfe Durchschlagsbahnen von etwa  $\frac{1}{100}$  mm Breite, charakteristisch orientiert entsprechend der Kristallstruktur und Polaritätsrichtung des Feldes.*

Unabhängig und etwa gleichzeitig wurde von zwei anderen Seiten ebenfalls die Richtungsorientierung der Entladungsbahnen im Steinsalz entdeckt: INGE und WALTHER (35) hatten kurz vorher nach der Methode der unterdrückten Entladung (s. 7) bei inhomogener Feldanordnung orientierte Teildurchschläge gefunden. LASS (36) hatte

<sup>1</sup> Vgl. dazu oben 3—5 und A. v. HIPPEL VI (3).

<sup>2</sup> Näheres s. A. v. HIPPEL II—IV (3).



kurz nachher ebenfalls in der unsymmetrischen Anordnung Spitze-Platte die Richtungsabhängigkeit der Bahnen festgestellt.

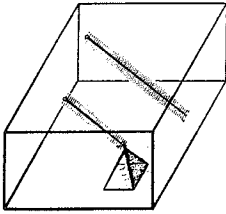


Abb. 28. Durchschlag durch Steinsalz, schematisch. Elektroden auf den beiden gegenüberliegenden Würfelflächen. Durchschlagsrichtung zuerst Flächendiagonale  $[110]$  unter  $45^\circ$ , dann Umschlag in  $[111]$  und Pyramidenbildung.

Es zeigte sich jetzt die Überlegenheit der homogenen Feldanordnung: Zwar konnten die anderen Autoren praktisch ohne Vorsichtsmaßnahmen Richtungsdurchschläge erzielen, weil die inhomogene Feldanordnung wie im Gase den Zusammenbruch aufhält und die Stromstärke dosiert. Aber der inhomogene Feldverlauf verdeckte die Gesetzmäßigkeiten, die im homogenen klar hervortraten und den Weg wiesen zu einem physikalischen Verständnis des elektrischen Durchschlages.

Die im homogenen Felde am Steinsalz erhaltenen Resultate waren folgende: Bei sehr dünnen Kristallplättchen laufen die Durchschlagsbahnen in Richtung der Flächendiagonale  $[110]$  unter  $45^\circ$  nach unten, obwohl das elektrische Feld vertikal in Richtung der Würfelfläche  $[100]$  steht. Bei dickeren Plättchen erfolgt in einiger Tiefe ein

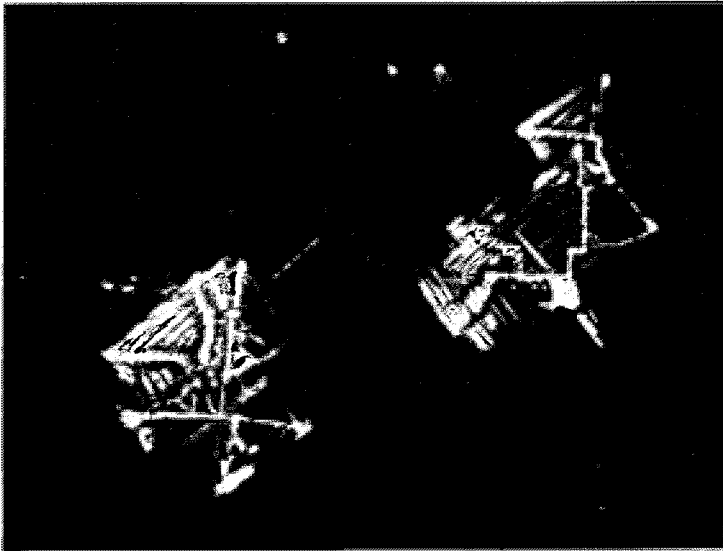


Abb. 29. Zwei Durchschläge durch ein Steinsalzplättchen. Blickrichtung von Anode zur Kathode. Mehrfache Pyramidenbildung. Vergr. etwa roofach.

*Richtungsumschlag:* Die Bahnen beginnen von der Anodenseite aus in der alten Richtung, dann springen sie in die Raumdiagonale  $[111]$  über. Dabei vergabeln sie sich häufig in zwei oder mehr der vier gleichberechtigten Diagonalen und durchstoßen so mit einem Winkel

von  $90^\circ$  zwischen sich die Würfebene der Kathodenseite (Abb. 28). Zwischen den Raumdiagonalen springt der Kristall leicht parallel zur Würfelkante aus. Dadurch entstehen vierseitige Pyramiden mit den  $[111]$ -Richtungen als Kanten und der Basisfläche auf der Kathodenebene (Abb. 29). Umkehr der Feldrichtung läßt eine im Kristall umgekehrt aufragende Pyramide entstehen.

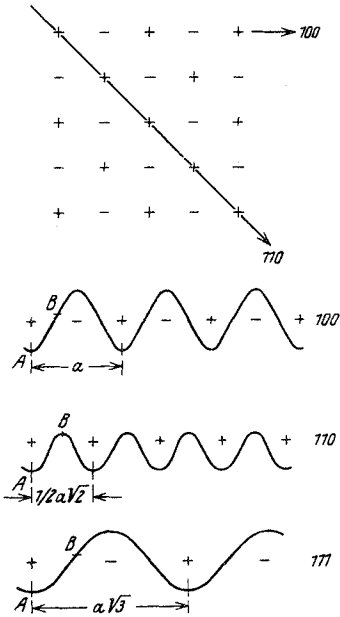


Abb. 30. Die Potentialschwellen im Steinsalzgitter.

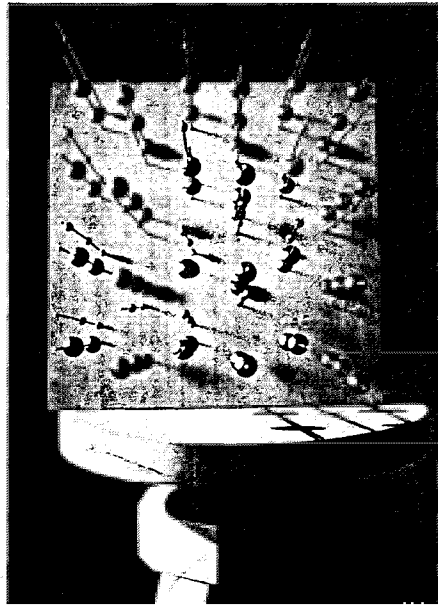


Abb. 31. Schwerpunktsanordnung des Baryt. Papierenebene parallel (100). Blickrichtung in  $c$ -Achse.

Betrachtet man diese Tatsachen vom Standpunkt der Gitterstruktur aus (Abb. 30), so ergibt sich: 1. Die *Richtung kleinster Durchbruchfeldstärke* ist jene, in denen die niedrigsten Potentialschwellen zwischen gleichen Gitterpunkten liegen. Diese „*Primäre Vorzugsrichtung*“ des Durchschlages ist beim NaCl die Flächendiagonale  $[110]$ . 2. Die nächste Verzweigungsrichtung ist jene, in der die Potential-schwellen des Gitters am wenigstens steil verlaufen. Diese „*Sekundäre Vorzugsrichtung*“ ist normalerweise die Elementarrichtung geringster Besetzungsdichte, also im NaCl die Raumdiagonale  $[111]$ .

Diese, hier schon sehr allgemein formulierten Aussagen wurden natürlich an anderen Kristallstrukturen nachgeprüft. Als Beispiel eines komplizierter gebauten Kristallisolators mag der Baryt ( $BaSO_4$ ) dienen: Seine rhombische Struktur ist dadurch ausgezeichnet, daß parallel zur (100)-Ebene jeweils zwei Bariumschichten mit zwei  $SO_4$ -Schichten abwechseln, wie das Modell der Schwerpunktsanordnung (Abb. 31) erkennen läßt. Legt man das elektrische Feld parallel zur

$c$ -Achse an, so sollte die primäre Vorzugsrichtung des Durchschlages in diesen Ebenen gleichen Ladungsvorzeichens liegen. Das Experiment bestätigt diese Erwartung, zeigt aber, daß die Vertikale parallel zur  $c$ -Achse selber als Durchschlagsrichtung verboten ist.

Aufklärung über den Grund dieses Verbotes schafft das genauere Strukturmodell Abb. 32, das die Lage der Sauerstofftetraeder berücksichtigt. In die Vertikalverbindung zwischen zwei  $Ba^{2+}$ -Ionen schiebt sich jeweils ein Sauerstoffion ein (schraffiert angedeutet). Daher sucht sich der Durchschlag in einer Richtung  $\gamma/2$  gegen die Vertikale den strukturmäßig günstigsten Weg zur Kathode. Als sekundäre

Vorzugsrichtung tritt die Diagonalgabel in der (010)-Ebene auf.

In jedem Fall von Verzweigungen im geometrisch homogenen Felde weisen die Durchschlagsbahnen mit einem Winkel  $<180^\circ$  zwischen sich zur Kathode. Dieses Richtungskriterium ähnelt sehr dem SIMPSONSchen für Blitzbahnen (s. 8). Daß wirklich eine innere Verwandtschaft zwischen beiden besteht, wird sich alsbald (s. 16) herausstellen.

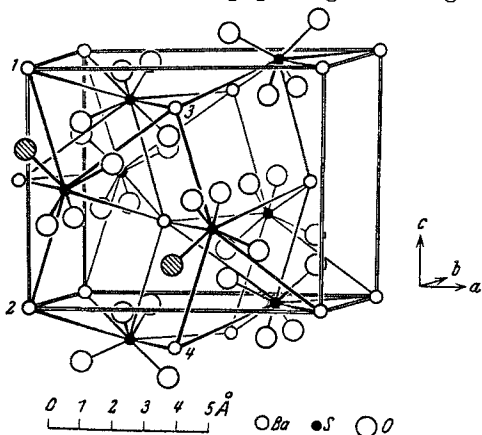


Abb. 32. Struktursystem des Baryt mit Sauerstofftetraedern.  
(Nach EWALD-HERRMANN.)

**14. Die Elektronenleitfähigkeit von Ionenkristallen.** Die Gesetze des Richtungsdurchschlages werden verständlich und führen zu wichtigen Folgerungen, wenn man die Elektronenleitfähigkeit der Kristalle für sie verantwortlich macht.

Ein Ionenkristall wie  $NaCl$  besitzt im Idealzustand überhaupt keine Elektronenleitfähigkeit. Die Elektronen sind an die Gitterionen fest gebunden; eine optische Absorption im kurzwelligen Ultraviolett ist nötig, um vom negativen Ion ein Elektron abzutrennen (37). Wie im Gase muß ein Fremdeingriff zur Hilfe kommen und Elektronen in eine neue Ausgangsposition bringen, ehe von Elektronenleitfähigkeit gesprochen werden kann. Diese *Ausgangsposition* ist im Ionenkristall klar vorgegeben: Ein Elektron, in einen idealen Gitterbereich hineingebracht, wird sich *am Kation* anlagern.

Jeder Kationenplatz im Gitter ist an sich für das „überzählige“ Elektron als Aufenthaltsort gleichberechtigt. Das Elektron würde daher ohne fixierte Ortslage wegen seiner kleinen Masse quantenmechanisch im Kristallgitter vagabundieren, wenn seine Anwesenheit nicht das Gitter lokal stören würde. Durch diese Störung ist das Elektron mit den schweren Massen des beeinflussten Gitterbezirks

verknüpft. Für diese Massengruppe kommt eine quantenmechanische Beweglichkeit (Tunneleffekt) nicht mehr in Frage. Das überzählige Elektron wird ortsfest gebunden.

Dieser Bindung entspricht im Spektrum des Kristalls eine Absorptionsbande. Da sie normalerweise im Sichtbaren liegt und den Kristall verfärbt, wird sie als *Verfärbungsbande* („F-Bande“) bezeichnet (38). Die Absorption eines Lichtquantens  $h \cdot \nu_F$  in der F-Bande führt ein am Kation festgelegtes Elektron frei in das Kristallgitter zurück. Dasselbe Endresultat läßt sich thermisch erreichen, wenn der Wärmeinhalt des Kristalls an Orte des Elektrons eine Ablösarbeit  $U_e$  mit statistischer Wahrscheinlichkeit zur Verfügung stellt.

Die optische und thermische Ablösung eines Elektrons aus dem F-Banden-Zustand sind energetisch nicht gleichwertig nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip. Durch Lichtabsorption wird das Elektron so schnell von seinem Gitterplatz entfernt, daß die *Schwerpunktslage der Gitterionen* in dieser Zeit *praktisch konstant* bleibt. *Nachträglich* stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand des Gitters her und die zurückgebliebene Verzerrungsenergie  $E_z$  wird in Wärmeschwingungen umgesetzt (39). Die *Ablösung des Elektrons durch Wärmestoß dagegen geht adiabatisch vor sich*. Der alte Gleichgewichtszustand des Gitters wird während des Prozesses kontinuierlich in einen neuen überführt, so daß keine Verzerrungsenergie zurückbleibt. Es gilt also

$$h \cdot \nu_F = U_e + E_z. \quad (10)$$

Die optisch oder thermisch aus dem F-Zustand in das Gitter überführten Elektronen geben Anlaß zu einem Elektronenleitvermögen des Ionenkristalls. Diese Leitfähigkeit muß genau wie im Fall der Ionen (s. 10) exponentiell mit der Temperatur steigen:

$$\lambda_e = A \cdot e^{-U_e/kT}; \quad (11)$$

aus dieser Temperaturabhängigkeit läßt sich die thermische Ablösarbeit  $U_e$  berechnen (40).

Sind die Elektronen frei und mit einer gewissen kinetischen Energie ins Gitter gebracht, so wandern sie eine Zeitlang, bis sie sich an einem Kation erneut festlegen. Man kann von einer mittleren freien Weglänge zwischen Befreiung aus dem F-Banden-Zustand und Wiederfestlegung sprechen. Da die im Gitter „überzählig“ festgelegten Elektronen die Verfärbungsbande hervorrufen, läßt sich die Wanderung direkt optisch verfolgen an der Verschiebung der Farbstellen. Das hat STASIW entdeckt und näher studiert (41). Diese Versuche lassen sich natürlich nur durchführen, wenn für fortgesetzte Wiederbefreiung der sich anlagernden Elektronen gesorgt ist, also bei höheren Temperaturen oder starker Einstrahlung von Licht der F-Banden-Absorption. *Es ergab sich im elektrischen Felde Proportionalität zwischen der mittleren Wanderungsgeschwindigkeit der Farbzentren und der Feldstärke.*

15. Der elektrische Durchschlag als Elektronenstoßerscheinung<sup>1</sup>. Wie wandert nun ein Elektron tatsächlich im Kristallgitter? Welche Möglichkeiten hat es, Energie aus dem elektrischen Felde zu übernehmen, aufzuspeichern oder an den festen Körper abzugeben?

*Das wandernde Elektron befindet sich in dauernder Kopplung mit dem Kristallgitter durch die COULOMBSche Wechselwirkung mit den Gitterionen und durch eine Deformationseinwirkung auf die Elektronensysteme der näheren Gitterumgebung. Dank dieser Kopplung wird es gebremst, indem es Schwingungen im Kristallgitter anregt.*

Welche Schwingungen sind im Kristallgitter möglich? Nach der DEBYESchen Theorie der spezifischen Wärme (42) tritt das *Kontinuum*

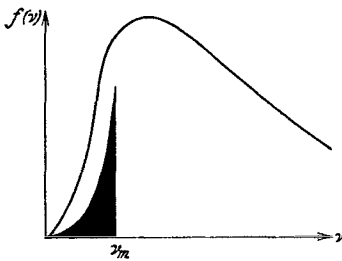


Abb. 33. Die Wärmeschwingungen eines Kristallgitters und das Schema ihrer Anregungsfunktion.

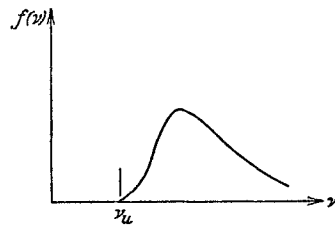


Abb. 34. Molekülschwingung und Schema ihrer Anregungsfunktion.

der Wärmeschwingungen auf. Es beginnt mit der Frequenz Null, steigt nach kurzen Wellen an mit einer Besetzungsdichte

$$dz = \nu^2 d\nu \quad (12)$$

und reißt jäh mit einer Maximalfrequenz  $\nu_m$  ab, die sich aus den Dimensionen der Elementarzelle des Gitters ergibt (Abb. 33). Zu diesem akustischen Kontinuum tritt das *Eigenschwingungsspektrum im Ultrarot*. Es entsteht durch synchrone Schwingungen der positiven und negativen Gitterionen gegeneinander (stehende Wellen) und gegebenenfalls noch durch Atomschwingungen innerhalb größerer Radikalionen. Dies „Reststrahlgebiet“ fällt bei den Alkalihalogeniden praktisch mit der DEBYESchen Grenzfrequenz  $\nu_m$  zusammen.

*Die Diskussion der Bremsverluste eines im Kristallgitter wandernden Elektrons wird zur Frage nach der Anregungswahrscheinlichkeit von Gitterschwingungen als Funktion der Elektronengeschwindigkeit und der Wanderungsrichtung.*

Die Anregung einer Gitterschwingung ist in Analogie zu setzen zur *Anregung einer Molekülschwingung durch Elektronenstoß*. Dort wird eine Anregungsfunktion erhalten, die an der optischen Absorptionsstelle  $\nu_u$  mit Null einsetzt, mit wachsender Elektronengeschwindigkeit relativ steil über ein Maximum geht und langsamer abfällt (Abb. 34). Dieser aus Messungen extrapolierte Verlauf (43) der Ausbeute ist im

<sup>1</sup> Näheres s. A. v. HIPPEL IV und VIII (3).

Prinzip leicht verständlich: Das stoßende Elektron stört das Elektronensystem des Moleküls. Der bisherige Kernabstand der Atome ist nicht mehr der Gleichgewichtszustand, sondern die Kerne erhalten potentielle Energie aufeinander. Sie beginnen zu schwingen, wenn die Störung lange genug andauert, um ihnen eine Bewegung im gestörten Feld zu gestatten. Mit wachsender Energie des Stoßelektrons wird die Störzeit, die Stoßdauer, schnell klein gegenüber der Schwingungsdauer des Moleküls. Daher fällt die Ausbeute mit hohen Elektronengeschwindigkeiten auf sehr kleine Werte. Umgekehrt setzt sie, wenn die kinetische Energie des Elektrons gerade das Schwingungsquant aufbringen kann, mit Null ein, weil das Elektron sich sonst nicht entfernen könnte. Der steile Anstieg von Null zum Anregungsmaximum ist nur quantenmechanisch interpretierbar.

Die Anregungsausbeute wird um so besser sein, je stärker die Wechselwirkung zwischen Molekül und Stoßelektron ist. Daher ist die Anregungswahrscheinlichkeit in Dipolgasen wie CO erheblich höher als in  $N_2$ , weil zu der induzierenden Wirkung noch die Kopplung mit dem permanenten Dipol tritt (43).

Überträgt man diese Überlegungen auf das Kristallgitter, so wird man jeder Schwingung eine Anregungsfunktion vorerst zuordnen, dem DEBYESchen Kontinuum also eine „*Integrale Anregungsfunktion*“ (s. Abb. 33). *Unterhalb des Maximums der Anregungsfunktion* steigt mit der kinetischen Energie der Elektronen auch die Wahrscheinlichkeit des Energieverlustes durch Anregung von Gitterschwingungen. Die Elektronen bewegen sich *wie in einem reibenden Medium mit einer Wanderungsgeschwindigkeit proportional zur Feldstärke*. Dies ist experimentell bestätigt (s. 14). Sind die überzähligen Elektronen jedoch einmal über das Maximum hinwegbeschleunigt worden, so wird mit steigender Geschwindigkeit eine elastische Reflexion im Gitter immer wahrscheinlicher. *In beschleunigter Fallbewegung* übernehmen die Elektronen Energie aus dem Außenfelde, *bis sie zur Stoßionisation gelangen*.

Für diesen Stoßionisationsmechanismus ist der Kristall nur ein besonders bequem übersehbares Beispiel. *Das geschilderte Prinzip gilt für den festen Körper ganz allgemein und auch für Flüssigkeiten*, soweit man Sekundärstörungen vermeidet. *Der primäre elektrische Durchschlag in festen Körpern und Flüssigkeiten erfolgt durch die Bildung von Elektronenstoßionisationslawinen*. Daher werden dieselben kurzen Zusammenbruchszeiten (7) wie in Gasen beobachtet. Die anschließenden Zerstörungsstadien, die natürlich teilweise auch thermisch sein können, interessieren im folgenden nur nebenbei.

**16. Die Entstehung des Richtungsdurchschlages<sup>1</sup>.** *Die Verwandtschaft zwischen dem elektrischen Durchschlag in Gasen und festen*

<sup>1</sup> Näheres s. A. v. HIPPEL II—IV, VIII, IX (3).

*Körpern beruht in der Elektronenstoßionisation. Daher wird im festen Körper wie im Gase auch das Prinzip der stehendenbleibenden Raumladung (s. 2) wirksam für die Ausbildung der Entladungsform:* Die Elektronen der Stoßlawinen wandern schnell ab und lassen die positiven Ionen als Raumladung zurück, die das Feld für die folgenden Stoßprozesse umformt. Um die Erscheinungen im einzelnen zu verstehen, muß daneben aber auch *der große Unterschied* gesehen werden, der zwischen den beiden Durchschlagsarten besteht:

Unter den normalen Bedingungen des Gasdurchschlages ist der Energiebetrag, den ein Elektron längs seiner freien Weglänge aus dem Außenfeld übernimmt, groß gegenüber den Schwingungsquanten der Moleküle. Die Wahrscheinlichkeit, Molekülschwingungen anzuregen, ist entsprechend klein; über eine Reihe Weglängen übernimmt das Elektron in elastischen Zusammenstößen kinetische Energie aus dem Felde. Dann kann es in einem unelastischen Zusammenstoß abgebremst werden, bei dem es einen Elektronensprung im Stoßpartner anregt. *Die Ausbeute in diesen Bremszonen der Elektronensprunganregung ist für die elektrische Festigkeit des Gases entscheidend.*

Der feste Körper entspricht in seiner Dichte einem Gase von mehreren tausend Atmosphären Druck. Die elektrische Wechselwirkung der enggepackten Moleküle (*Starkeffekt*) vernichtet im allgemeinen die diskreten Anregungsniveaus der Außenelektronen und überführt sie in das Kontinuum der Ionisation. *Die Ionisierung ist also jetzt mit geringerem Energieaufwand möglich geworden als im Gaszustand und die Bremszonen der Anregung von Elektronensprüngen sind z. B. für den Ionenkristall praktisch fortgefallen.*

Die Bewegung des freien Elektrons hat aber auch einen ganz anderen Charakter als im Gase angenommen (s. 15). Durch seine Kopplung mit den Gitterbausteinen befindet sich das Elektron im *Zustand des Dauerzusammenstoßes*; jede Verrückung wird zur Störung, die Gitterschwingungen anregt. Dementsprechend verfügt das Elektron auch nicht frei über eine kinetische Temperaturenergie  $3/2 kT$ , sondern besitzt Wärme nur in Rückkopplung mit dem Gitter. Die „freie Weglänge“ des Gaszustandes ist verschwunden; in gewissem Sinne tritt an ihre Stelle der atomare Abstand zwischen benachbarten Gitterbausteinen.

*Für die Reibungsverluste des Elektrons im festen Körper sind die Ausbeuten in der Bremszone der Schwingungsanregung maßgebend (s. 15). Durch die Lage und den Verlauf dieser Anregungsfunktionen wird die elektrische Festigkeit des festen Körpers bestimmt.* Die Durchbruchfeldstärken sind danach erreicht, wenn Energiebeträge von der Größenordnung der DEBYESchen Grenzfrequenz — normalerweise Hundertstel Volt — längs der atomaren „freien Weglänge“ aus dem Feld übernommen werden.

Die Gitterstruktur des festen Körpers macht die Reibungsverluste richtungsabhängig. Man kommt nicht mehr mit dem Bilde einer integralen Anregungsfunktion aus (vgl. Abb. 33), sondern hat für jede elementare Wanderungsrichtung des Elektrons im Gitter eine besondere Anregungsfunktion zu zeichnen. Dies mag näher am Steinsalzgitter diskutiert werden:

Schematisch gezeichnet befindet sich das wandernde Elektron in einem unbesetzten Kontinuum von Leitungsbahnen (schraffiertes Gebiet in Abb. 35), das in den drei Elementarrichtungen durch die Potentialstruktur des Gitters ganz verschieden moduliert ist. In Richtung der Flächendiagonale sind die niedrigsten Potentialschwellen vorgelagert, daher wird in dieser Richtung eine Beschleunigung des Elektrons schon bei kleineren Feldstärken möglich als über die höheren Potentialschwellen der Raumdiagonale und Würfelkante. Das ist gleichbedeutend mit der Feststellung, daß das Maximum der Anregungsfunktion für diese Richtung  $[110]$  bei kleineren Energiewerten liegt. Ist das Außenfeld so groß geworden, daß auch in Richtung der Raumdiagonale eine Beschleunigung einsetzen kann, so wird mit steigender Elektronengeschwindigkeit dieser Weg endlich kleinere Reibungsverluste bedingen als  $[110]$ , weil der Ionenabstand, also die „freie Weglänge“, größer ist als dort. Die Anregungsfunktion für  $[111]$  wird die der Flächendiagonale bei höheren Geschwindigkeiten schneiden (s. Abb. 36). Die Würfelkante  $[100]$  ist in jeder Beziehung benachteiligt durch hohe Potentialschwellen und kleinen Ionenabstand, also wird ihre Anregungsfunktion, ihre Reibung, immer am höchsten liegen.

Der beobachtete Richtungsdurchschlag (s. 13) ist jetzt völlig verständlich: Ein freies Elektron im Kristallgitter wandert auf die Anode zu. Ist die Durchbruchfeldstärke erreicht, so kann es vorerst nur in Richtung der Flächendiagonale beschleunigt werden. In den beiden anderen Elementarrichtungen ist die Reibung noch so groß, daß die Wanderungsgeschwindigkeit nur proportional zur Feldstärke ansteigt. Hat das beschleunigte Elektron eine gewisse Energie übernommen, so ist auch in der zweiten und evtl. dritten Richtung im Prinzip Beschleunigung möglich, aber die Verluste sind auf diesen Wegen noch größer als auf dem alten. So durchläuft das Elektron den größten Teil des Weges in der Primären Vorzugsrichtung  $[110]$ . Dann kann es in Richtung der Raumdiagonale besser vorankommen (s. Abb. 36), aber schon nach einer kurzen Wegstrecke ist die Stoßionisationsenergie voll übernommen, der beschleunigte Fall unelastisch abgebremst,

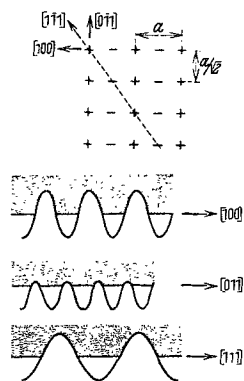


Abb. 35. Schema des Kontinuums der Leitungselektronen im Steinsalz.



ein Sekundärelektron aus einem negativen Gitterion ausgelöst. Beide Elektronen wiederholen das Spiel; mit einer gewissen Diffusionsbreite und immer steigender Raumladungsdichte wird ein positiver Kanal in Richtung der Flächendiagonale zur Anode gezogen. Um diesen Faden herum bricht das Gitter instabil zusammen: *Der Elektronenweg wird direkt optisch im Mikroskop sichtbar.*

Die Situation läuft weiterhin sehr ähnlich ab wie bei der Bildung der positiven LICHTENBERG-Figuren (s. 5, 6): Von der Anode her ist der Raumladungsfaden als positiver Ast vorgeschoben, als Nebenelektrode, die an ihrer Spitze das Feld steil aufrichtet. Neue Elektronenlawinen münden in die Spitze ein, sie verlängernä und den

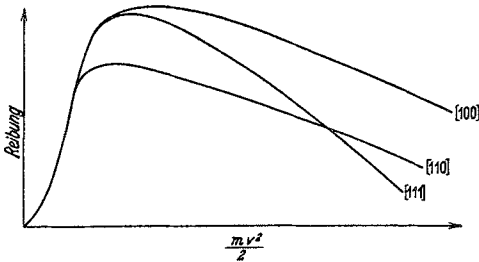


Abb. 36. Schematischer Verlauf der Reibungsverluste („Integralen Anregungsfunktionen“) als Funktion der Elektronenenergie in den verschiedenen Elementarrichtungen des Steinsalzgitters.

Weg verzweigend im Sinne des SIMPSONSchen Richtungskriteriums (s. 8 und 13): Die Verzweigungen weisen zur Kathode hin. Die Gültigkeit dieses Richtungskriteriums hat genau wie im Fall des Gasdurchschlages zur Voraussetzung, daß die Raumladungsbildung von der Anode zur Kathode fortschreitet („positive Entladungsform“).

Die positive Raumladung richtet das Feld immer steiler auf, je mehr sich die Raumladungsspitze der Kathode nähert. Der Ausgangszustand für das Anlaufen der Elektronen verschiebt sich auf der Abszisse der Anregungsfunktionen (s. Abb. 36) immer weiter nach rechts. Von einer kritischen Feldstärke ab wird die sekundäre Vorzugsrichtung [111] in der Ausbeute schon früh der Richtung [110] ebenbürtig, dann sogar günstiger. Die Entladungsrichtung springt um in die Raumdiagonale; es entstehen die Pyramiden, wie oben (s. 13) geschildert.

Wie in inhomogenen Feldanordnungen der Durchschlag verläuft, läßt sich in Analogie zu den Überlegungen beim Gasdurchschlag (s. 3, 5, 6) ableiten. Bei negativer Spitze wird die Feldkontraktion um die Spitze auch die Richtung [100] gangbar machen; die Entladung frißt sich in ihr relativ langsam vor, der steilsten Feldrichtung folgend. Die Umgebung wird stark zerstört, die Bahn breit und unscharf. — Die Beobachtungen von INGE und WALTHER (35) und LASS (36) lassen sich nach den hier entwickelten Prinzipien voll verstehen.

**17. Richtungsgesetze und Durchbruchfeldstärke in der Reihe der Alkalihalogenide<sup>1</sup>.** Die voranstehenden Überlegungen über den Richtungsbruchschlag lassen die Folgerung ziehen, daß die Unterschiede

<sup>1</sup> Näheres s. A. v. HIPPEL IV, VIII, IX (3).

zwischen primärer und sekundärer Vorzugsrichtung um so größer, die Richtungsgesetze um so schärfer gültig sein werden, je stärker die Profilbildung des Gitters ist. Starke Profilbildung mit großen Unterschieden in den verschiedenen Richtungen bedingt kleine Gitterionen mit hoher Feldwirkung, deren Elektronenhüllen sich möglichst wenig überlagern. Ein systematisches Auswechseln der Gitterionensorten wird also die bisherigen Überlegungen weitgehend kontrollieren lassen.

Für diese Kontrolle wurde die ganze Gruppe der Alkalihalogenide untersucht, soweit sie sich synthetisch als Einkristall im Steinsalztyp herstellen und bei Zimmertemperatur experimentell behandeln ließ. Tabelle 1 zeigt das erzielte Ergebnis für die Richtungsgesetze; es entspricht genau den Erwartungen:

Tabelle 1.  
Die Richtungsgesetze in den Alkalihalogeniden.

Kristall	Bahntyp	Bahnrichtung
LiF . . .	scharf	primär [110], sekundär [111]
NaF . . .	„	
NaCl . . .	„	
RbCl . . .	„	
KCl . . .	„	[110] und [100] nebeneinander
NaBr . .	beginnend diffus	[110]; [111], aber auch Vertikale und andere Richtungen
KBr . . .	diffus	Vertikale ev. Verzweigung
KJ . . .	„	
RbBr . . .	„	
RbJ . . .	„	

Bei den kleinsten Gitterionen, also dem schärfsten Gitterprofil, sind die Bahnen ganz scharf und eindeutig tritt zuerst die Flächendiagonale als primäre, dann die Raumdiagonale als sekundäre Vorzugsrichtung auf. Werden die Ionen größer, die Gitterkonturen verwischter, so werden auch die Bahnen diffuser, die Richtungsgesetze mehr und mehr durchbrochen, bis schließlich die Feldrichtung und nicht mehr die Kristallorientierung den Ausschlag gibt.

Diese Richtungsgesetze gelten nicht nur im Kristallinneren, sondern sogar auch an der Kristalloberfläche: Verhindert man einen Gleitfunken durch Anpressen mit einem Isoliermittel (z. B. Öl oder Bienenwachs) von der Kristalloberfläche abzuspringen, so gleitet er bei den Kristallen mit scharfen Durchschlagsbahnen in Richtung der Flächendiagonale. Abb. 37 zeigt eine solche Gleitspur in Bienenwachs auf einer Steinsalzwürfelfläche. An Stelle des geraden Weges zur Gegenelektrode in Richtung [100] mußte der Funke, rechtwinklig mehrfach umspringend, in der Flächendiagonale [110] seinen Weg suchen. Abb. 38 zeigt Raumdurchschlag und Flächengleiten zusammen: Man sieht, wie im Kristall die Durchschlagsbahn in allen vier Flächendiagonalen nach unten zieht. Drei sind als dünne Raumladungsfäden,

die vierte als starke Funkenbahn ausgebildet. An den Durchstoßpunkten der Flächendiagonale durch die Kathodenoberfläche spaltet

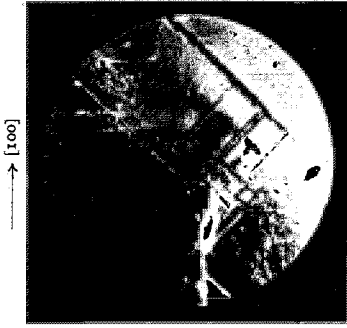


Abb. 37. Gleitfunken auf Steinsalzoberfläche.

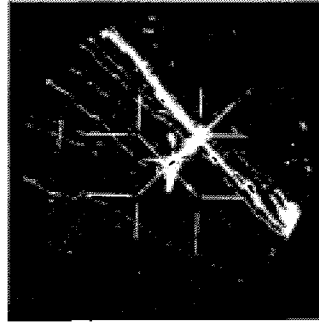


Abb. 38. Durchschlag und anschließende Gleitfunken in Flächendiagonale im NaCl.

jede Bahn rechtwinklig in zwei Gleitfunkenbahnen auf, die in Richtung der Flächendiagonale weiterlaufen.

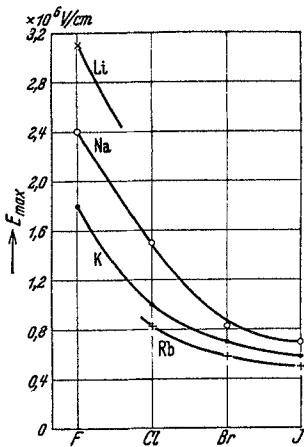


Abb. 39.  
Die Durchbruchfeldstärken der reinen Alkalihalogenide.

Die Theorie des Elektronenstoßdurchschlages läßt neben den Richtungsgesetzen auch *Quantitatives über die Durchbruchfeldstärken* voraussehen (s. 15): Die Reibungsverluste im Kristallgitter waren durch den Verlauf der Schwingungsanregungsfunktionen (vgl. Abb. 33 und 36), diese wiederum maßgebend durch die Lage der DEBYESchen Grenzfrequenz bestimmt. Man muß eine *Zunahme der elektrischen Festigkeit mit steigender Grenzfrequenz* erwarten, das bedeutet mit stärkerer Profilierung des Gitters, mit kleineren und weniger polarisierbaren Ionen.

Abb. 39 zeigt, daß diese Erwartung voll erfüllt ist und ein streng gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Ionenart und Festigkeit besteht. Um ihn auszuwerten, müssen die Feldstärken  $\mathcal{E}_{max}$  auf ein der Theorie entsprechendes Maß umgerechnet werden: Der freien Weglänge im Gase entsprach der Abstand zwischen benachbarten Gitterbausteinen (s. 16), also ist die Kante  $a_w$  des Gitter-Elementarwürfels der richtige Bezugsmaßstab. Der längs dieser Strecke aus dem Außenfeld übernommene Energiebetrag  $e \cdot \mathcal{E}_{max} \cdot a_w$  muß (nach 15 und 16) in der Größenordnung der Grenzfrequenzenergie  $h \nu_m$  liegen, größer als sie sein und mit ihr steigen.

In erster Näherung ist Proportionalität zwischen den beiden Energiebeträgen zu erwarten

$$e \cdot \mathcal{E}_{max} \cdot a_w = C \cdot h \nu_m . \quad (13)$$

Tabelle 2 gibt die aus Abb. 38 umgerechneten Werte, die zugehörigen Ionenradien und Polarisierbarkeiten (Refraktionsdaten) und in der letzten Spalte den Wert  $C$ . Mit Ausnahme von LiF zeigen alle Alkalihalogenide ein konstantes  $C$  von etwa 3, also die erwartete Proportionalität mit der Grenzfrequenz und eine sehr plausible Größenbeziehung: *Es muß längs der Elementarperiode des Gitters etwa das Dreifache der Grenzfrequenzenergie vom Stoßelektron aus dem Außenfelde übernommen werden können, wenn im Alkalihalogenid vom Steinsalztyp der Zusammenbruch durch Elektronenstoßionisation erfolgen soll.*

Tabelle 2. Die elektrische Festigkeit der Alkalihalogenide.

Kristall	$e \cdot \mathcal{E} \cdot a_{20}$ in $10^{-2}$ Volt	Ionenradien <sup>1</sup>		Refraktion <sup>2</sup> $R_K + R_A$	Reststrahl $h \nu^*$ in $10^{-2}$ Volt	$C = e \cdot \mathcal{E} \cdot a_{20}/h \nu$
		Kation	Anion			
LiF . .	12,5	0,78	1,33	2,7	7,2	1,8
NaF . .	11,1	0,98	1,33	3,0	3,3	3,4
NaCl . .	8,5	0,98	1,81	9,5	2,4	3,5
NaBr . .	4,9	0,98	1,96	13,1	1,8	2,7
NaJ . .	4,5	0,98	2,20	19,7	1,6	2,8
KF . .	9,6	1,33	1,33	4,7	3,0	3,2
KCl . .	6,5	1,33	1,81	11,2	1,9	3,3
KBr . .	4,6	1,33	1,96	14,9	1,5	3,1
KJ . .	4,1	1,33	2,20	21,5	1,3	3,1
RbCl . .	5,4	1,49	1,81	12,6	1,7	3,2
RbBr . .	4,0	1,49	1,96	16,3	1,15	3,45
RbJ . .	3,65	1,49	2,20	22,8	1,05	3,5

18. Die Verbesserung der elektrischen Festigkeit von Kristallisolatoren <sup>4</sup>. Für den Isolierstofftechniker ergibt sich aus der Elektronenstoßtheorie des elektrischen Durchschlages die Regel: *Vertauscht man in einem Kristallgitter vom Steinsalztyp ein Anion oder Kation gegen ein anderes von kleinerem Ionenradius und entsprechend kleinerer Polarisierbarkeit, so erhöht sich die elektrische Festigkeit.*

In der Reihe der Alkalihalogenide hat sich dieses Gesetz, wie eben gezeigt, ausgezeichnet bewährt. Es kann dazu dienen, den *ersten Versuch einer synthetischen Verbesserung von Isolierstoffen nach atomphysikalischen Gesichtspunkten* zu machen: Die von der Regel vorgeschriebene Vertauschungsoperation vertieft die Potentialmulden des Gitters, verschiebt das Maximum der Anregungsfunktion nach höheren Energien und ändert ihren Abfall. Die Reibungsverluste des im Gitter wandernden Elektrons steigen. Man wird in dieser Richtung weitergehen können durch *Mischkristallbildung*, mit der man die

<sup>1</sup> Ionenradien nach GOLDSCHMIDT.

<sup>2</sup> Nach VAN ARKEL-DE BOER: Chemische Bindung, S. 91. Leipzig 1931.

<sup>3</sup> Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN u. O. REINKOBER u. M. BLUTH: Ann. Physik 6, 785 (1930).

<sup>4</sup> Näheres s. A. V. HIPPEL IX (3).

monotone Periodizität des Gitters stört, und durch *Fremdzusätze*, mit denen man besonders tiefe Potentialmulden schafft und das Gitter bis an die Grenze des für die Struktur Erträglichen verzerrt.

Bei der Mischkristallbildung sind die beiden typischen Fälle zu untersuchen: Einfluß auf die Durchbruchfeldstärke bei gleichem Anion oder gleichem Kation der beiden Komponenten. Außerdem müssen die Mischkristallreihen möglichst lückenlos und bei Zimmertemperatur stabil sein. Durch diese Forderung wird die Untersuchung

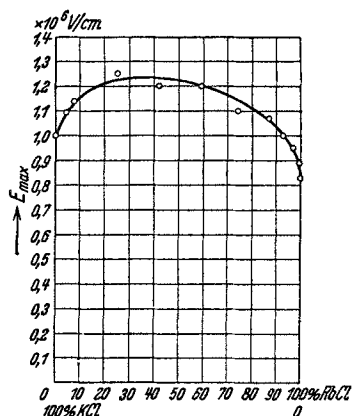


Abb. 40. Die Durchbruchfeldstärke in der Mischkristallreihe KCl—RbCl.

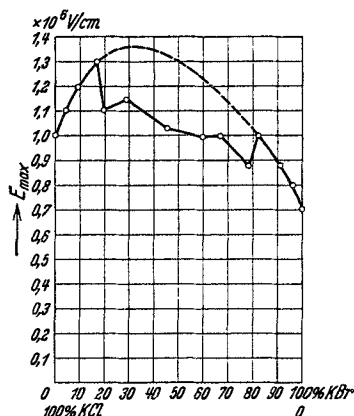


Abb. 41. Die Durchbruchfeldstärke in der Mischkristallreihe KCl—KBr.

an den Alkalihalogeniden praktisch auf die beiden Reihen: KCl  $\rightarrow$  RbCl und KCl  $\rightarrow$  KBr beschränkt.

Die Mischkristalle wurden wie die reinen Alkalihalogenide nach dem KYROPOULOS-Verfahren (44) aus der Schmelze als Einkristalle gezogen. Sie waren auch in kaltem Zustand völlig klar, ihre Spaltbarkeit ausgezeichnet, ihre Härte größer als die der Komponenten. Die Zusammensetzung wurde durch Messung des Brechungsindex und Berechnung der Molekularrefraktion kontrolliert.

Abb. 40 und 41 zeigen den Gang der Durchbruchfeldstärke mit der Zusammensetzung in Mol.-%. Übereinstimmend ergeben beide Kurven, daß die Störung der einfachen Gitterperiodizität durch Mischkristallbildung die elektrische Festigkeit des Isolators über die seiner Komponenten steigern kann. Die Kurven gehen bei einem bestimmten Mischungsverhältnis über ein Maximum, genau wie bei der Legierungsbildung in Metallen der Widerstand, also die Reibungsverluste der Leitungselektronen, über ein Maximum geht<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Allerdings besteht ein großer Unterschied zwischen den beiden Reibungsstörungen: Im Metall bewegen sich die Leitungselektronen quantenmechanisch und der Einbau von Fremdatomen wirkt als besonders starke Resonanzstörung. Im Isolator kristall kommt (s. 14) kein Tunneleffekt in Frage, sondern nur ein klassisches Überschreiten der Potentialschwellen.

In der Reihe KCl—KBr zeigen sich außerdem Störungen, weil offenbar das Kristallgitter nur einen bestimmten Prozentsatz der Partnersubstanz in statistischer Verteilung erträgt.

Zur Erweiterung dieser Versuche wurde allgemein der Einfluß studiert, den *Fremdzusätze* auf die elektrische Festigkeit der Alkalihalogenide ausüben. Es wurden Zusätze von CdCl<sub>2</sub>, LiF, CuCl zu NaCl sowie TiCl zu KCl probiert; von ihnen werden allerdings nur geringe Zusätze im Kristallgitter ertragen, ohne daß Entmischung eintritt und die Spaltbarkeit verlorengeht. Übereinstimmend ließ sich feststellen: *Soweit kleine Zusätze im Kristallgitter verteilt bleiben, erhöhen sie die elektrische Festigkeit. Entmischung führt zur Durchbruchfeldstärke des Grundmaterials zurück oder zu noch weitergehender Erniedrigung.*

Mit AgCl-Zusätzen zu NaCl gelang es, eine längere Meßreihe aufzubauen. Bis 15 % AgCl wurden im NaCl-Gitter gut ertragen. Abb. 42 zeigt das bemerkenswerte Resultat, daß solche AgCl-Zusätze die elektrische Festigkeit des Steinsalzes auf das Doppelte verbessert haben. Das Ag<sup>+</sup>-Ion wie überhaupt die Ionen der Nebenreihen des periodischen Systemes sind wegen ihrer starken Deformationswirkung bekannt.

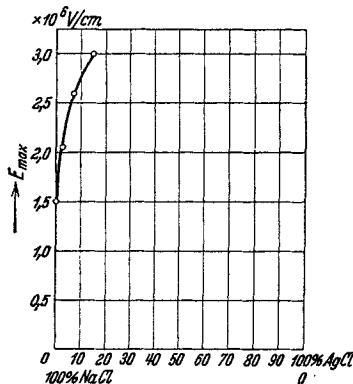


Abb. 42. Sehr starke Steigerung der elektrischen Festigkeit des NaCl durch AgCl-Zusatz.

Die Versuche ergeben in Übereinstimmung mit den Erwartungen der Elektronenstoßtheorie folgenden *Leitsatz*: *Man verspanne ein Kristallgitter durch einen Fremdzusatz, der gerade noch im Gitterbau ertragen werden kann, bis an die Grenze der Entmischung. Dann wird man die maximale elektrische Festigkeit erzielen.*

Diese Beobachtungen werden ergänzt und gestützt durch das Verhalten des Richtungsdurchschlages in den Mischkristallen: In der Mischkristallreihe NaCl—AgCl (vgl. Abb. 42) ließ schon ein 3%iger AgCl-Zusatz die Flächendiagonale als Durchschlagsrichtung völlig dominieren, wenn auch noch einige Raumdiagonalpyramiden geringer Höhe vorkamen. Der 7% AgCl-Zusatz brachte die Raumdiagonalen völlig zum Verschwinden, der 15% nebenbei noch eine andere Erscheinung zur vollen Entwicklung:

Wie oben geschildert, werden Oberflächenfunken durch Anpressen den Richtungsgesetzen des Gitters unterworfen (s. 17). Bei 15% AgCl-Zusatz war jede Hilfsmaßnahme in dieser Beziehung überflüssig geworden. Die Gleitfunken orientieren sich überhaupt nur noch in Richtung der Flächendiagonale.

Analog zeigte sich in den Mischkristallreihen, wie durch Fremdzusatz nicht nur die Potentialstruktur im ganzen vertieft, sondern auch

der Unterschied in den Reibungsverlusten für die einzelnen Elementarrichtungen verschärft wird: Im KBr tritt nach Tabelle I (s. 17) Vertikaldurchschlag auf. Durch KCl-Zusatz wird die Flächendiagonale als Durchschlagsrichtung mit hervorgerufen und dominiert eindeutig beim Maximum der Festigkeit. Hier traten auch Gleitfunken in Richtung der Flächendiagonale auf, während bei den KBr-reichen Mischungen unorientierte Funkenbüschel, bei den KCl-reichen Gleitfunken in Richtung Würfelkante entstehen. — Analog liefert die Reihe KCl—RbCl eine mit der elektrischen Festigkeit steigende Betonung der Flächendiagonale.

Es sei noch erwähnt, daß sich an den Durchschlagsbahnen eine Verfärbung feststellen läßt<sup>1</sup>, weil aus den Stoßlawinen Elektronen von Kationen abgefangen werden und sich atomare oder kolloidale Metallpartikel in den zerstörten Kristallbezirken ablagern. Diese Verhältnisse werden näher von mineralogischer Seite untersucht (45). Bei den Mischkristallen, besonders NaCl mit AgCl, tritt die Verfärbung besonders intensiv auf.

**19. Die Stromspannungscharakteristik in festen Isolatoren vor dem Durchschlag.** Im Gebiet des Wärmedurchschlages hat zuerst WAGNER (34) und nach ihm eine Reihe anderer Autoren Stromspannungskurven bis an das Durchschlagsgebiet heran aufgenommen. Für den elektrischen Durchschlag war dasselbe bisher nicht gelungen, und je nach Einstellung hatte man einen mehr oder weniger analogen Verlauf wie in Gasen vermutet (46). Diese Unsicherheit führte zu Einwänden gegen die Elektronenstoßvorstellungen des Verfassers auf folgender Grundlage:

JOFFÉ hatte eine Ionenstoßtheorie des elektrischen Durchschlages entwickelt (s. II), die von den russischen Autoren weitgehend vertreten wurde. Inzwischen hat man sich der Ansicht des Verfassers angeschlossen, daß ein Elektronenprozeß vorliegt, jedoch glauben INGE und WALTHER, daß es kein Stoßionisationsvorgang ist (47). Zur Begründung führen sie an, daß sie in weiten Grenzen keinen Einfluß der Elektronenkonzentration auf die Durchschlagsspannung finden können und daß JOFFÉ und seine Mitarbeiter die Beobachtungen über die besonders hohe elektrische Festigkeit dünner Schichten nicht mehr aufrechterhalten (48).

Die Gegenvorstellung der russischen Autoren ist, daß bei den hohen Feldstärken Elektronen in sehr hoher Zahl durch „pulling out effect“ aus der Metallkathode emittiert werden, den Kristall durchwandern und im Elektronen-Wärmedurchschlag zerstören. Zur Abschätzung der Ströme legen sie die FOWLERSchen Formeln zugrunde, bei deren Anwendung sich aber weder der Übergangsmechanismus

<sup>1</sup> Siehe A. v. HIPPEL II, IX (3); natürlich kann auch die Lichtemission beim Durchschlag einen photochemischen Verfärbungsbeitrag liefern.

zwischen Metall und Kristall noch die Weiterführung der Elektronen im Kristall berücksichtigen läßt, und rechnen damit, daß die Elektronenströme beim Durchschlag viele Ampères betragen können.

Dem Verfasser ist es inzwischen gelungen, die Stromspannungscharakteristiken fester Isolatoren im homogenen Ausgangsfeld bis zum Durchschlag zu messen. Eine Gruppe von Resultaten zeigt Abb. 43. *Die Ströme vor dem Durchschlag erweisen sich als außerordentlich klein. Der Durchbruch setzt plötzlich ein, während sie nur*

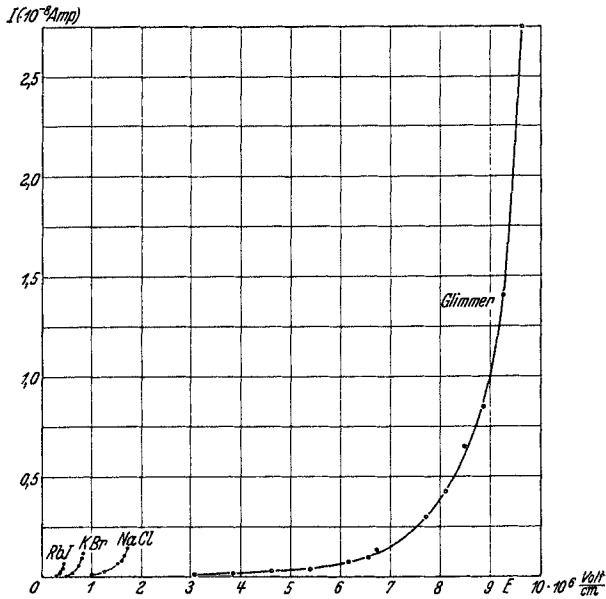


Abb. 43. Stromspannungscharakteristik fester Isolatoren bis zum Durchschlag.

$10^{-10}$  bis maximal  $10^{-7}$  Amperes betragen. Ein Elektronen-Wärmedurchschlag kommt in diesem Fall nicht in Frage<sup>1</sup>.

Die Beobachtung, daß die Größe des Vorstromes, also die Zahl der Primärelektronen, die Festigkeit nicht wesentlich beeinflusst, ist kein Einwand gegen eine Stoßionisationstheorie. Der Verfasser hat darauf schon hingewiesen, als die JOFFÉsche Theorie mit demselben Argument angegriffen wurde<sup>2</sup>. Für den Durchschlag kommt es in erster Linie auf die Höhe der Einzellawine an. Diese ändert sich mit der Spannung exponentiell (s. I), während die Zahl der Primärionen bzw. -elektronen nur als Faktor eingeht, solange sich die Lawinen

<sup>1</sup> Die Versuche des Verfassers zeigen weiter, daß diese Elektronenströme mit dem elektrischen Durchschlag als solchen nichts zu tun haben. Darüber wird demnächst berichtet.

<sup>2</sup> Siehe A. v. HIPPEL II S. 709, IV S. 150 (3).



wenig beeinflussen. Entsprechend wird diese Zahl bei der Spannungsmessung wenig bemerkt.

Die Situation bei sehr dünnen Schichten muß noch genauer untersucht werden. Es ist sehr wohl möglich, daß die elektrische Festigkeit wenn sich die Stoßionisation nicht mehr genügend auswirken kann, durch einen neuen Mechanismus begrenzt wird, und daß hier sich der Elektronen-Wärmedurchschlag findet.

**20. Die Isolationseigenschaften der festen Isolatoren.** Eine Zusammenfassung der im Abschnitt II skizzierten Überlegungen nach Leitsätzen wie im Abschnitt I (s. 9) soll die wichtigsten Punkte noch einmal in Erinnerung bringen und einen schnellen Vergleich zwischen den Erscheinungen erlauben:

1. In festen Isolatoren mit elektrostatischer Bindung sind Ionen a priori vorhanden und mit definierten Bindungsenergien in der Struktur festgelegt (s. 10).

2. Die Wanderung des Einzelions im Felde vollzieht sich als Platzwechsel zu einem Nachbargitterpunkt; es gilt das OHMSche Gesetz im Sinne einer Fallbewegung im reibenden Medium. Anion und Kation haben normalerweise verschieden große Bindungsenergien, daher tritt bei tieferen Temperaturen unipolare Leitfähigkeit auf. Die wandernden Ladungsträger werden kapazitiv in Raumladungen unter Gegenspannungsbildung gespeichert (s. 10).

3. Bei höheren Temperaturen werden auch die fester gebundenen Ionen mehr und mehr für den Stromtransport verfügbar. Es beginnt ein bipolares Durchgangsleitvermögen (s. 10).

4. Die durch den kapazitiven Ladestrom und den wahren Leitungsstrom erzeugte JOULEsche Wärme steigert die Temperatur des Isolators, diese wiederum die Leitfähigkeit. Bringt die Wärmeableitung den Prozeß nicht zum Stehen, so schaukelt er sich auf bis zur Zerstörung des Materials durch den „Wärmedurchschlag“ (s. 10).

5. Unterhalb einer für das jeweilige Material charakteristischen Temperatur tritt an die Stelle des Wärmedurchschlages der „elektrische“ Durchschlag. Seine besonderen Kennzeichen sind der extrem kurzzeitige Ablauf und das Auftreten eines Zertrümmerungskanales am Ort der höchsten Feldstärke (s. 11).

6. Nach Beseitigung prinzipieller Störungen (s. 12) verläuft der elektrische Durchschlag bei Kristallen in scharfen Durchschlagsbahnen von etwa  $\frac{1}{100}$  mm Breite, charakteristisch orientiert nach der Kristallstruktur und Polarität des Feldes (Richtungsdurchschlag) (s. 13).

7. Der Richtungsdurchschlag im homogenen Ausgangsfelde zeigt drei wesentliche Gesetzmäßigkeiten: Den Durchschlag zuerst in der „primären Vorzugsrichtung“, charakterisiert durch die niedrigsten

Potentialschwellen zwischen gleichen Gitterpunkten. Bei höheren Feldstärken Richtungsänderung in die „Sekundäre Vorzugsrichtung“, die Richtung geringster Besetzungsdichte. Treten Vergabelungen auf, so weisen ihre Verzweigungen zur Kathode hin (s. 13).

8. Der elektrische Durchschlag wird verständlich als Elektronenstoßerscheinung, hervorgerufen durch „überzählige“ im Gitter wandernde Elektronen. Die Reibungsverluste dieser Elektronen bestehen in der Anregung von Gitterschwingungen (s. 14 und 15).

9. Diese Reibung läßt sich als Funktion der Elektronenenergie durch eine „integrale Anregungsfunktion“ darstellen. Hinter dem Maximum dieser Anregungsfunktionen kann die reibend gebremste Wanderung eines Elektrons in eine beschleunigte Fallbewegung übergehen (s. 15).

10. Der elektrische Durchschlag erfolgt primär durch die Bildung von Elektronenstoßionisationslawinen. Der Richtungsdurchschlag ist eine Folge des von der Gitterrichtung abhängigen Verlaufes der Anregungsfunktionen (s. 15 und 16) und des Prinzipes der stehbleibenden Raumladung (s. 2).

11. Der Gang der Richtungsgesetze und der Durchbruchfeldstärken in der Reihe der Alkalihalogenide sichert diese Schlußfolgerungen (s. 17).

12. Mit den neuen Erkenntnissen gelingt die synthetische Verbesserung von Isolierstoffen, wie am Beispiel der Kristallisatoren gezeigt wird (s. 18).

13. Die Stromspannungscharakteristik in festen Isolatoren vor dem Durchschlag hat andere Eigenschaften und bedeutet anderes als die entsprechende Kurve in Gasen (s. 19).

## 21. Literaturverzeichnis.

1. SCHUMANN, W. O.: Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen. Berlin: Julius Springer 1923. — SEMENOFF, N. u. A. WALTHER: Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre. Berlin: Julius Springer 1928. — STÄGER, H.: Elektrotechnische Isoliermaterialien. Stuttgart 1931. — GEMANT, A.: Elektrophysik der Isolierstoffe. Berlin: Julius Springer 1930. — NIKURADSE, A.: Das flüssige Dielektrikum. Berlin: Julius Springer 1934.
2. SEELIGER, R.: Gasentladungen. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1934. — ENGEL, A. v. u. M. STEENBECK: Elektrische Gasentladungen, Bd. 1 u. 2. Berlin: Julius Springer 1932 u. 1934. — KNOLL, OLLENDORFF, ROMPE: Gasentladungstabellen. Berlin Julius Springer 1935.
3. HIPPEL, A. v. u. J. FRANCK: Z. Physik 57, 696 (1929) (I). — HIPPEL, A. v.: Z. Physik 67, 707 (1931) (II). — Z. Physik 68, 309 (1931) (III). — Z. Physik 75, 145 (1932) (IV). — Z. Physik 76, 1 (1932) (V). — Z. Physik 77, 277 (1932) (VI). — Z. Physik 80, 19 (1933) (VII). — Z. Elektrochem. 39, 506 (1933) (VIII). — Z. Physik 88, 358 (1934) (IX). — Naturwiss. 22, 701 (1934) (X). Diese Abhandlungen werden in dem Bericht mit den angefügten römischen Ziffern zitiert.

4. TOWNSEND, J. S.: Handbuch der Radiologie, Bd. 1.
5. TAYLOR, J.: Philosophic. Mag. 5, 445 (1928).
6. PEDERSEN, P. O.: On the LICHTENBERG Figures, II. Kopenhagen 1922.
7. ROGOWSKI, W.: Zusammenfassung in der SOMMERFELD-Festschrift (Probleme der modernen Physik), S. 189f. Leipzig: S. Hirzel 1928.
8. STEENBECK, M.: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 9, 42 (1930). — LOEB, L. B.: Science (N. Y.) 69, 509 (1929). — SCHUMANN, W. O.: Z. techn. Physik 11, 194 (1930). — KAPZOV, N.: Z. Physik 75, 380 (1932).
9. Vgl. z. B. STRIGEL, R.: Naturwiss. 20, 205 (1932). — TANK, F. u. L. ACKERMANN: Helvet. phys. Acta 3, 468 (1932). — SNODDY, L. B.: Physic. Rev. 40, 409 (1932).
10. Darauf hat besonders hingewiesen R. SEELIGER: Naturwiss. 16, 665 (1928).
11. STARK, J.: Verh. dtsch. physik. Ges. 6, 104 (1904).
12. PRINGSHEIM, P.: Ann. Physik 24, 145 (1907).
13. GÜNTHERSCHULZE, A. u. H. FRICKE: Z. Physik 86, 463 (1933). — FRICKE, H.: Z. Physik 92, 728 (1934).
14. Siehe E. WARBURG: Handbuch der Physik, Bd. 14, S. 149f.
15. TOEPLER, M.: Ann. Physik 2, 601 (1900).
16. PEDERSEN, P. O.: On the LICHTENBERG Figures, I, Kopenhagen 1919; II, 1922; III, 1929. — TOEPLER, M.: Physik. Z. 21, 708 (1920).
17. PRZIBRAM, K.: Handbuch der Physik, Bd. 14, S. 391f.
18. MARX, E.: Elektrotechn. Z. 33, 1161 (1930); s. auch „Lichtbogen-Stromrichter“. Berlin: Julius Springer 1932.
19. SLEPIAN, J.: Electr. World 91, 761 (1928).
20. BRADLEY, C. D. and L. B. SNODDY: Physic. Rev. 45, 432 (1934). — KROEMER, H.: Arch. Elektrotechn. 28, 703 (1934). — RAETHER, H.: Z. Physik. 94, 567 (1935). — NAKAYA, U. u. F. YAMASAKI: Proc. roy. Soc. Lond. A 148, 446 (1935).
21. HAMOS, L. v.: Ann. Physik 7, 857 (1930). — DUNNINGTON, F. G.: Physic. Rev. 38, 1535 (1931). — WHITE, H. J.: Physic. Rev. 46, 99 (1934).
22. TOROK, L. J.: J. amer. Inst. electr. Engr. 47, 177 (1928). — HOLZER, W.: Z. Physik 77, 676 (1932).
23. WERNER, W.: Ann. Physik 86, 95 (1928).
24. BUSS, K.: Arch. Elektrotechn. 26, 266 (1932). — Arch. Elektrotechn. 28, 206 (1934). — KRUG, W.: Z. techn. Physik. 13 (1932).
25. TERADA, T., U. NAKAYA and R. JAMAMOTO: Sci. Pap. Inst. physc. chem. Res. Tokyo 13, 207 (1930).
26. SIMPSON, G. C.: Proc. Roy. Soc. Lond. 111, 56 (1926). — Nature (Lond.) 124, 801 (1929).
27. OLLENDORFF, F.: Physik. Z. 33, 368 (1932).
28. BOYS, C. V.: Nature (Lond.) 131, 492 (1933).
29. SCHONLAND, B. F. J. and H. COLLENS: Nature (Lond.) 132, 407 (1933). — ALLIBONE and SCHONLAND: Nature (Lond.) 134, 736 (1934). — SCHONLAND, COLLENS and J. MALAN: Nature (Lond.) 134, 177 (1934).
30. WALTER, B.: Handwörterbuch der Naturwissenschaft, Bd. 1, S. 474. 1931. — Ann. Physik 22, 421 (1935).
31. SMEKAL, A.: Handbuch der Physik, Bd. 24/2, Kap. 5.
32. JOFFÉ, A.: The Physics of Crystals. New York 1928.
33. ZACHARIASEN, W. H.: J. amer. chem. Soc. 54, 3841 (1932).
34. WAGNER, K. W.: J. amer. electr. Engr. 41, 1034 (1922).
35. INGE, L. u. A. WALTHER: Arch. Elektrotechn. 24, 259 (1930). — Z. Physik 64, 830 (1930).

36. LASS, J.: Z. Physik 69, 313 (1931).
37. HILSCH, R. u. W. POHL: Z. Physik 59, 812 (1930).
38. MOLLWO, E.: Z. Physik 85, 56 (1933).
39. Siehe dazu P. PRINGSHEIM: Handbuch der Physik, Bd. 23/1, S. 284/285. — HIPPEL, A. v.: Z. Physik 93, 86 (1934).
40. SMAKULA, A.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. I, 1934, Nr 4.
41. STASIW, O.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. I, 1933, Nr 50; 1935, Nr 12.
42. DEBYE, P.: Ann. Physik 39, 789 (1912).
43. HARRIES, W.: Z. Physik 42, 26 (1927). — RAMIEN, H.: Z. Physik 70, 356 (1931).
44. KYROPOULOS, S.: Z. anorg. u. allg. Chemie 154, 308 (1926).
45. STEINMETZ, H.: Zbl. Min. A. 1932, 139. — KREAFT u. STEINMETZ: Naturwiss. 22, 314 (1934).
46. WOROBJEW, A.: Z. Physik 93, 269 (1935).
47. INGE, L. et A. WALTHER: C. r. Acad. Sci. URSS. 1934. — L. INGE u. A. WALTHER: Arch. Elektrotechn. 28, 729 (1934).
48. JOFFÉ, A. u. A. ALEXANDROW: Physik Z. Sowjetunion 2, 527 (1933).

# Struktur elektrolytischer Lösungen<sup>1</sup>.

Von H. FALKENHAGEN, Köln.

Mit 26 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung: Aufgabe, Übersicht und Abgrenzung des Berichts . . . . .	I 31
I. Allgemeine Grundlagen und Voraussetzungen der MILNER-DEBYE-Theorie starker Elektrolyte . . . . .	I 34
A. Das Bild der zentralsymmetrischen Ionenwolke . . . . .	I 34
B. Die Eigenschaften der Ionenwolke . . . . .	I 37
1. Der Radius der Ionenwolke . . . . .	I 37
2. Die Relaxationszeit der Ionenwolke . . . . .	I 38
II. Ergebnisse der interionischen Theorie und Vergleich mit dem experimentellen Befund . . . . .	I 39
A. Reversible Prozesse . . . . .	I 39
1. Definition der Aktivität und des Aktivitätskoeffizienten . . . . .	I 39
2. Das theoretische Grenzgesetz des osmotischen Koeffizienten und Vergleich mit den Versuchsergebnissen . . . . .	I 41
3. Das theoretische Grenzgesetz des Aktivitätskoeffizienten und Anwendungen auf die Löslichkeitsbeeinflussung. Vergleich mit dem Experiment . . . . .	I 43
4. Bemerkungen zur Elektrolytwirkung im Lichte der DEBYE-schen Theorie . . . . .	I 46
5. Bemerkungen zum Grenzgesetz der Verdünnungswärme . . . . .	I 47
6. Zum Grenzgesetz der Oberflächenspannung . . . . .	I 48
B. Irreversible Prozesse . . . . .	I 49
1. Vorbemerkungen zum Leitfähigkeitsverlauf starker Elektrolyte . . . . .	I 49
2. Die anschauliche Deutung der Leitfähigkeitsphänomene durch die Eigenschaften der Ionenwolke . . . . .	I 50
3. Das Grenzgesetz der Leitfähigkeit starker Elektrolyte im stationären Fall (Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER). Vergleich mit dem experimentellen Befund . . . . .	I 52
4. Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte (Theorie von DEBYE-FALKENHAGEN) . . . . .	I 55
5. Der Feldstärkeeffekt starker Elektrolyte von M. WIEN und seine theoretische Deutung . . . . .	I 64
6. Der Dissoziationsspannungseffekt von M. WIEN-SCHIELE und seine theoretische Interpretation durch ONSAGER . . . . .	I 69

<sup>1</sup> Die hier benutzten Formelzeichen haben in den meisten Fällen dieselbe Bedeutung wie in (55, 56, 57). Nur ist hier für folgende Größen die gebräuchlichere Bezeichnung gewählt:  $c$  Konzentration in Mol pro Liter Lösung.  $c^*$  Äquivalentkonzentration in Äquivalent pro Liter Lösung.  $\gamma$  Aktivitätskoeffizient.

	Seite
7. Bemerkungen zur Diffusionstheorie starker Elektrolyte von ONsAGER-FUOSS . . . . .	171
8. Das theoretische Grenzgesetz der Viskosität starker Elektro- lyte (Theorie von FALKENHAGEN und Mitarbeitern). Prüfung an der Erfahrung . . . . .	173
III. Konzentrierte elektrolytische Lösungen . . . . .	175
A. Zur Theorie von DEBYE-HÜCKEL. Anwendungen . . . . .	176
B. Zur Theorie der Ionenassoziation von BJERRUM, H. MÜLLER, GRONWALL-LA MER-SANDVED, KRAUS-FUOSS. Vergleich mit den Versuchsergebnissen . . . . .	177
C. Besondere Methoden zur Ermittlung des dissoziierten und un- dissoziierten Anteils in elektrolytischen Lösungen . . . . .	181
1. Zur NERNSTschen Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Genäherte Bestimmung des wahren Dissoziationsgrades . . . . .	181
2. Weitere Näherungsmethoden zur Ermittlung des wahren Dissoziationsgrades . . . . .	182
a) Methoden von NERNST, ONsAGER, DAVIES, FUOSS-KRAUS . . . . .	182
b) Methode von M. WIEN . . . . .	187
c) Wahrer Dissoziationsgrad und DEBYE-FALKENHAGEN- Effekt der Dielektrizitätskonstante nach M. WIEN. Disso- ziationsgrad und Spannungseffekt . . . . .	189
d) Nachweis der undissoziierten Anteile elektrolytischer Lösungen aus ihrem optischen Verhalten . . . . .	190
Rück- und Ausblick . . . . .	192
Literaturverzeichnis . . . . .	194

## Einleitung: Aufgabe, Übersicht und Abgrenzung des Berichts.

Bereits vier *Berichte* über die Theorie der starken Elektrolyte existieren in den „Ergebnissen“. Ihr Inhalt ist kurz der folgende: In dem *ersten* schildert F. AUERBACH (3) die Entwicklung der Elektrolyththeorie von der ARRHENIUSSchen Dissoziationstheorie, welche die interionischen Kräfte noch vernachlässigt, bis zu der mathematisch unkorrekten GHOSHschen Theorie, die das Verhalten der Elektrolyte durch die richtige Annahme der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen erklären wollte. Die GHOSHschen Gedankengänge vermochten zufolge ihrer fehlerhaften theoretischen Ansätze keineswegs den Ergebnissen der Erfahrung gerecht zu werden.

MILNER sowie besonders DEBYE und seine Mitarbeiter haben zuerst eine interionische Theorie der starken Elektrolyte auf richtiger Grundlage geschaffen, die wenigstens im Gebiete sehr verdünnter Lösungen den Erscheinungen gerecht wird. E. HÜCKEL (123) gibt im *zweiten* Bericht einen ausführlichen Überblick über die MILNER-DEBYE-Theorie und ihre Anwendungen besonders auf thermodynamischem Gebiet. HÜCKELs kurze Ausführungen über die Leitfähigkeitstheorie sind heute nach ONsAGER überholt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Näheres s. S. 152 ff.

Versuche, die Theorie auf konzentriertere starke elektrolytische Lösungen zu erweitern sind von zahlreichen Forschern<sup>1</sup> unternommen worden, ohne daß es gelungen sein dürfte, hier eine einwandfreie Theorie geschaffen zu haben. So versuchte BJERRUM [vgl. den *dritten* Bericht (11)] das Massenwirkungsgesetz auf starke Elektrolyte bei höheren Konzentrationen anzuwenden, ohne daß undissoziierte Molekeln im klassischen Sinne existieren; vielmehr vereinigen sich die Ionen wohl im Sinne einer Ionenassoziation aber nicht zu chemischen Molekeln, also ohne bedeutende Änderungen ihrer Eigenschaften.

NERNST und andere Forscher verknüpfen die DEBYESche Theorie mit der ARRHENIUSschen auch formelmäßig. Die NERNSTsche Theorie im Zusammenhang mit der Verdünnungswärme beschreibt W. ORTHMANN neben anderem in dem *vierten* Bericht (187).

Es ist die *Aufgabe* des vorliegenden Aufsatzes „Struktur elektrolytischer Lösungen“ nicht nur alles das, was inzwischen an Wesentlichem zu dem Aufbau der Theorie besonders auf dem Gebiet der irreversiblen Erscheinungen neu hinzugekommen ist, darzustellen, sondern auch auf die gesicherten experimentellen Ergebnisse im Zusammenhang mit der Theorie einzugehen. Verf. hat das bereits in aller Ausführlichkeit auch bezüglich der mathematischen Ableitungen in seiner Monographie „Elektrolyte“ versucht, die in überarbeiteter englischer und französischer Ausgabe vorliegt (55, 56, 57). Hier soll es sich darum handeln, die prinzipiell wichtigen physikalischen Gedankengänge klar herauszuarbeiten, wobei wir von den mathematischen Deduktionen im einzelnen absehen. Die seit 1934 erschienenen wesentlichen neueren Arbeiten sind ergänzend mitberücksichtigt.

Es folge jetzt die *Übersicht* und *Abgrenzung*<sup>2</sup> des Berichts: Die Gesetzmäßigkeiten der schwachen Elektrolyte auf thermodynamischem Gebiet und dem der irreversiblen Vorgänge der Elektrizitätsleitung folgen aus der Übertragung der idealen Gasgesetze auf verdünnte Lösungen im Sinne von VAN'T HOFF, der ARRHENIUSschen Dissoziationshypothese und dem klassischen GULDBERG-WAAGESchen Massenwirkungsgesetz<sup>3</sup>. Die Molekeln eines schwachen Elektrolyten sind nur zu einem geringen Prozentsatz in Ionen dissoziiert und es sind vorwiegend die chemischen diskontinuierlichen quantenmechanischen

<sup>1</sup> Näheres s. S. 175 ff.

<sup>2</sup> Auf die Anwendung der HEISENBERG-SCHRÖDINGERSchen *Quantenmechanik* auf die *Elektrodenvorgänge* mußte der Kürze halber verzichtet werden (Näheres s. in 56). Die Erscheinungen an *kolloidalen elektrolytischen Lösungen* stehen zur Zeit noch zu sehr am Anfang der Erforschung, als daß sie hätten berücksichtigt werden können. Sie sind neuerdings auf einer Tagung der Faraday-Society ausführlich diskutiert worden [vgl. Trans. Farad. Soc. 31, 1—422 (1935): A General Discussion on Colloidal Electrolytes]. Einige Bemerkungen hierzu s. S. 169.

<sup>3</sup> Näheres s. in (3) und (123) oder Kap. III von (55, 56, 57).

Kräfte zwischen den Ionen in einer Molekel vorherrschend (52). Diese Kräfte treten nur in unmittelbarer Nähe der Ionen plötzlich und stark auf, etwa wie die Valenzkräfte. Im weiteren Verlauf der Forschung hat es sich gezeigt, daß die klassischen Gesetze bei starken Elektrolyten, bei denen der Dissoziationsgrad nahezu Eins ist, keineswegs erfüllt sind<sup>1</sup>. Wenn man bedenkt, daß die klassische Theorie der Elektrolyte dadurch gekennzeichnet werden kann, daß sie von den COULOMBSchen Kräften zwischen den Ionen absieht, also etwa der Theorie der idealen Gase entspricht, so braucht man nicht darüber überrascht zu sein, daß sie versagen mußte, wenn es sich darum handelte, stark dissoziierte Elektrolyte in ihrem Verhalten zu erfassen. Bereits ARRHENIUS hat in einigen seiner Vorträge an der Sorbonne (2) diese „Anomalien der starken Elektrolyte“ klar erkannt. Letztere fanden erst durch die neueren elektrostatischen Theorien, insbesondere die von MILNER und DEBYE wenigstens für genügend verdünnte Lösungen ihre Erklärung. Die *allgemeinen Grundlagen* und *Voraussetzungen* dieser *interionischen Theorie* und *ihre Anwendungen* auf die *reversiblen* und *irreversiblen Erscheinungen* werden zunächst in zwei besonderen Kapiteln einer eingehenden Diskussion unterzogen. Die klassische Theorie der schwachen Elektrolyte einerseits und die DEBYESche Theorie der starken Elektrolyte andererseits stellen Grenzfälle dar, einmal für den Fall sehr geringer Dissoziation und zweitens für fast vollständige Dissoziation. Die DEBYESche Theorie steht zur ARRHENIUSschen keinesfalls in Gegensatz, vielmehr vervollständigt sie letztere durch die Mitberücksichtigung der COULOMBSchen Kräfte zwischen den Ionen; in Analogie denke man etwa an die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung, welche unter Berücksichtigung der Molekularkräfte die ideale thermische Zustandsgleichung der Gase ergänzt und erst dadurch eine Erklärung der kritischen Erscheinungen und der Verflüssigung ermöglicht. Die klassische Theorie und die DEBYESche Elektrolytttheorie werden, solange ihre Prämissen erfüllt sind, den mannigfaltigen Erscheinungen gerecht. Aus diesem Grunde ist die DEBYESche Theorie nur für sehr verdünnte Lösungen<sup>2</sup> gültig. Es wird der Theorie der starken Elektrolyte bis heute noch schwer, über diesen Bereich vorzudringen und etwa auch das Gebiet der konzentrierteren Lösungen mitzuumfassen. Für eine solche Theorie sind auch die Polarisationskräfte und die Dispersionskräfte — letztere entsprechen bei Gasen etwa den VAN DERWAALSSchen Kräften — sowie die abstoßenden Ionenkräfte und die Wechselwirkungskräfte zwischen den Ionen und den Molekeln des Lösungsmittels mitzuberocksichtigen. Es ist bis heute nur teilweise gelungen, diese verwickelten Verhältnisse theoretisch zu erfassen. Die Versuche einer theoretischen Interpretation der *Eigenschaften konzentrierterer Lösungen* werden im

<sup>1</sup> Näheres s. in (3), (11), (123) oder Kap. IV in (55, 56, 57).

<sup>2</sup> Vgl. dazu S. 175 ff.



Verlaufe eines weiteren Kapitels einer kurzen Behandlung unterzogen. Hiermit steht auch die Frage nach dem *wahren Dissoziationsgrad* eines Elektrolyten im Zusammenhang. Daher werden auch solche Fragen erörtert, die mit der *Optik der Elektrolyte* zusammenhängen und sich mit dem Nachweis der undissoziierten Anteile befassen. Hier diskutieren wir ferner die interessanten Versuche zur Ermittlung der Struktur elektrolytischer Lösungen mittels des *RAMAN-Effektes*.

Betrachtungen rück- und ausblickender Art beschließen den Bericht.

## I. Allgemeine Grundlagen und Voraussetzungen der MILNER-DEBYE-Theorie<sup>1</sup>.

### A. Das Bild der zentralsymmetrischen Ionenwolke.

Die Molekeln des gelösten starken Elektrolyten sind als beinahe vollkommen in ihre Ionen zerfallen zu denken; nur ein sehr geringer Bruchteil von Ionen ist im Falle sehr verdünnter<sup>2</sup> Lösungen assoziiert. Die geht z. B. aus Untersuchungen des *RAMAN-Effektes*<sup>3</sup> elektro-

<sup>1</sup> Bereits MILNER (169) hat in seiner grundlegenden Arbeit die Idee der Ionenatmosphäre klar ausgesprochen und war mit Hilfe der Prinzipien der statistischen Mechanik auf graphischem Wege zu einem Wurzelgesetz für die freie Energie einer verdünnten Elektrolytlösung gelangt. P. DEBYE (31) benutzte in seiner bedeutungsvollen Elektrolytarbeit wesentlich einfachere und auch weiterführende analytische Hilfsmittel. Zusammen mit E. HÜCKEL (39, 40) fand dann die eingehende Diskussion der Ergebnisse und ihre Zusammenfassung statt. Zahlreiche weitere Literatur s. in (55, 56, 57) Kap. VI. Vgl. auch die dort genannten zusammenfassenden Berichte. Wir nennen hier besonders die neueren (22, 47, 231) und die Diskussionen und Referate: Trans. Farad. Soc., April 1927, 334—544; Physik. Z. 29, 751—770 (1928); Chem. Review 8, 167—352 (1931); 13, 1—146 (1933); vgl. auch (54a) und (141). Sehr umfangreich hinsichtlich der Leitfähigkeitsfragen sind besonders die Artikel von EBERT (47) und ULICH (231). Die Darstellung von EBERT bildet insofern eine Ergänzung zu der Monographie des Verfassers, als hier die experimentelle Methodik und mehr die chemischen Momente des Elektrolytproblems zur Behandlung kommen, während Verf. mehr die theoretisch-physikalischen Gesichtspunkte hervorhebt. ULICH geht in seinem ausführlichen Bericht besonders auf den Ionenwanderungsmechanismus ein. Betreffs der experimentellen Fragen zur Leitfähigkeit s. auch die große Reihe von Arbeiten von JONES und seinen Mitarbeitern (128).

<sup>2</sup> Die Konzentrationsgrenze der sehr verdünnten Lösungen, bis zu der die Rechnungen von DEBYE und seinen Mitarbeitern Gültigkeit beanspruchen, hängt bei nivellierendem Lösungsmittel weitgehend von letzterem ab; dabei tritt die Dielektrizitätskonstante als maßgebender Faktor für die Dissoziation in den Vordergrund. Bei differenzierenden Lösungsmitteln liegen die Verhältnisse oft sehr spezifisch. Die DEBYESche Theorie vermag diesem mannigfaltigen Erscheinungskomplex nicht gerecht zu werden. Die chemische Natur der Lösungsmittel sowie die Heranziehung der neueren Quantenmechanik für das Kräftespiel zwischen den Partikeln der Lösung könnte vielleicht einigen Aufschluß über diese spezifischen Einflüsse geben. Näheres s. in (55, 56, 57) § 1, § 42, sowie (230) bzw. (231).

<sup>3</sup> Näheres s. S. 191 ff.

lytischer Lösungen hervor, die nur im Falle schwächerer Elektrolyte RAMAN-Linien aufwiesen; letztere rührten von den undissoziierten Molekeln her. Zwischen den Ionen wirken die COULOMBSchen Kräfte, die im Gegensatz zu den Molekularkräften nur relativ langsam mit der Entfernung abnehmen. Daher genügt es keinesfalls, auf die Wechselwirkung zweier Ionen allein, die gerade zufällig einander nahekommen, zu achten, wie das bei der Begründung der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung statthaft ist, wobei man alle anderen weiter entfernten Molekeln außer acht lassen kann; vielmehr ist die Koppelung zwischen einem Ion und vielen seiner Umgebung von ganz entscheidender Bedeutung. Dies ist der Grund dafür, daß eine strenge Statistik elektrolytischer Lösungen erheblich verwickelter ist als eine solche der Zustandsgleichung und daher bisher trotz zahlreicher Versuche noch nicht über die einfache DEBYESche Behandlungsweise des Elektrolytproblems hinausgeführt hat<sup>1</sup>.

Das einfache Verfahren von DEBYE, das besonders zusammen mit HÜCKEL (39) eine weitgehende Ausarbeitung erfahren hat, basiert auf dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip in Verbindung mit der POISSONSchen Potentialgleichung; es gestattet, die Dichteverteilung der elektrischen Ladungsverteilung in der Umgebung eines hervorgehobenen Ions zu berechnen. Das Resultat dieser Rechnung<sup>2</sup> kann in folgender Weise interpretiert werden: Wir denken uns irgendeinen sehr kleinen Fahrstrahlr (etwa von der Größenordnung  $10^{-5}$  bis  $10^{-7}$  cm) mit einem bestimmten Ion, das z. B. positiv sein möge, fest verbunden, und am Ende dieses Radiusvektors ein sehr kleines Volumelement

<sup>1</sup> Betreffs der Behandlungsweise von R. H. FOWLER und KRAMERS s. (55, 56, 57) Kap. XII. E. A. GUGGENHEIM (103) und ONSAGER (183) konnten jedoch zeigen, daß die Methode von FOWLER modifiziert werden muß. Kürzlich hat J. G. KIRKWOOD (134) das statistische Problem in Angriff genommen; wahrscheinlich dürfte die Ausarbeitung der KIRKWOODSchen Rechnungen weiterführen. KIRKWOOD zeigt ferner, daß die DEBYESche Theorie bei hinreichender Verdünnung eine gute Näherung ist, worauf bereits die eben genannten Autoren ausführlich hingewiesen hatten. Die DEBYESche Näherung beruht darauf, daß das mittlere Potential der Ionenwolke gleich dem Potential der mittleren Feldstärke ist. Beide Potentiale unterscheiden sich nur um Glieder, die von der Größenordnung der  $3/2$ -Potenz des mittleren Schwankungsgrades sind [vgl. (55) § 60], werden daher für genügende Verdünnung praktisch identisch. [Im Zusammenhang mit der Statistik vgl. auch (111) und (66a).]

FUOSS (75) zeigt weiter, daß die Schwankungen der elektrostatischen Energie nur dann zu Abweichungen von DEBYEs Ergebnissen führen, wenn die gesamte elektrostatische Energie von der Größenordnung der kinetischen Energie einer einzelnen Molekel wird; dabei dürfen die Schwankungen der Energie eines Einzelions gegenüber seiner Umgebung sogar mit der kinetischen Energie einer Molekel vergleichbar sein. FUOSS konnte zeigen, daß diese Bedingung erst bei so kleinen Konzentrationen erfüllt ist, daß die elektrostatischen Wirkungen gar nicht in Erscheinung treten.

<sup>2</sup> Näheres s. in (55, 56, 57) § 26.

$dV$  (vgl. Abb. 1). Auf dieses richten wir unser Augenmerk; meistens wird es Lösungsmittel enthalten; zu gewissen Zeiten wird man in ihm ein positives Ion, zu anderen Zeiten ein negatives Ion vorfinden etwa nach dem Schema + ——— + ——— . . . . Denken wir uns die Beobachtung von  $dV$  über eine sehr lange Zeit, die groß gegenüber den BROWNSCHEN Bewegungsschwankungen, d. h. gegen  $10^{-12}$  sec ist,

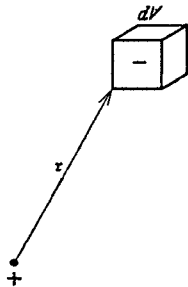


Abb. 1. Zur statistischen Ionenanordnung.

ausgeführt, so finden wir im zeitlichen Mittel mehr negative als positive Ionen in  $dV$ . Denn nach dem BOLTZMANN'SCHEN Theorem ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in der Umgebung des hervorgehobenen positiven Ions ein negatives Ion in einem bestimmten Abstand befindet, größer als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in derselben Entfernung ein positives Ion befindet; denn da die potentielle Energie  $U$  des zentralen positiven Ions gegenüber einem negativen Ion geringer ist als die gegenüber einem positiven Ion, ist die Dichte der negativen Ionen, die  $e^{-U/kT}$  proportional ist, im ersteren Falle größer als im letzteren Fall<sup>1</sup>. Oder in anderer Ausdrucksweise, die Verweilszeit der negativen Ionen in der Umgebung des positiven Zentralions ist im Zeitmittel größer als die der positiven Ionen. Man kann daher im Zeitmittel von einer negativen Elektrizitätsdichte reden, welche das positive Zentralion umgibt. Diese

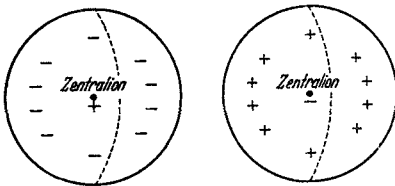


Abb. 2. Zentralsymmetrische Ionenatmosphäre.

Dichte ist um so geringer, je weiter der Abstand des Volumenelementes  $dV$  vom hervorgehobenen Ion ist. Es besteht somit eine gewisse Bindung von negativen Ionen an das positive Ion, welche einen ganz anderen Charakter besitzt als die chemische Vereinigung der Ionen zu einer Molekel und die stetig mit zunehmender Entfernung vom Zentralion an Stärke abnimmt. Als Folge der COULOMBSCHEN Kraftwirkung ist also eine völlig regellose Verteilung der Ionen unmöglich; folglich ist in einer Elektrolytlösung eine gewisse Regelmäßigkeit in der Ionenanordnung im zeitlichen Mittel vorhanden; jedes Ion umgibt eine mit elektrischer Dichte belegte *Ionenwolke*, deren Gesamtladung derjenigen des Zentralions entgegengesetzt gleich sein muß (vgl. Abb. 2). Ähnlich wie in der ARRHENIUS'SCHEN Theorie für den Dissoziationsgrad die Ionisationsenergie maßgebend ist, wird jetzt das Potential eines Ions gegen sein Umgebung die Stärke der Bindung an alle umgebenden Ionen und so die freie Energie und damit das thermo-

<sup>1</sup> Man denke etwa an die Abnahme der Luftdichte in der Atmosphäre entsprechend der barometrischen Höhenformel.

dynamische Verhalten der gesamten elektrolytischen Lösung bestimmen. Es ist daher notwendig, die Eigenschaften der Ionenatmosphäre von diesem Gesichtspunkt aus zu untersuchen. Als solche kommen in Betracht: 1. ihr Radius  $1/\kappa$  und 2. ihre Relaxationszeit  $\theta$ .

## B. Die Eigenschaften der Ionenwolke.

1. **Der Radius der Ionenwolke.** Der *Radius der Ionenwolke*  $1/\kappa$  ist maßgebend für den Abfall der elektrischen Ladungsdichte in der Wolke und geht als allein wesentliche Größe in die freie Energie der Ionenlösung und damit in die Thermodynamik der starken Elektrolyte ein<sup>1</sup>; er ist von der Größenordnung  $10^{-8}/\sqrt{c}$  cm ( $c$  = Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter Lösung). Es ist nützlich, zunächst die Formel, welche die DEBYE'sche Theorie für  $1/\kappa$  liefert, anzugeben<sup>2</sup>. Zu diesem Zweck müssen wir die von G. N. LEWIS und RANDALL (159) eingeführte *Ionenstärke*  $J$  definieren. Dissoziiert eine Molekel in  $\nu_1$  Ionen der Sorte 1 ...  $\nu_i$  Ionen der Sorte  $i$  ...  $\nu_s$  Ionen der Sorte  $s$  und sind die entsprechenden Wertigkeiten der Ionen  $z_1$  ...  $z_i$  ...  $z_s$ , befinden sich weiter im Kubikzentimeter von diesen Ionen  $n_1$  ...  $n_i$  ...  $n_s$ , so sind die molaren Konzentrationen der Ionen  $c_i$  in Mol pro Liter Lösung

$$c_i = \frac{1000 n_i}{N}, \quad (1)$$

wenn die LOSCHMIDT'sche Zahl pro Mol mit  $N = 6,06 \times 10^{23}$  bezeichnet wird. Die Ionenstärke  $J$  ist dann definiert durch die Gleichung

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

$J$  bestimmt nun die räumliche Ausdehnung der Ionenwolke  $1/\kappa$  vermöge der Beziehung:

$$1/\kappa = 2,81 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{D_0 T}{2J}} \text{ cm}, \quad (2)$$

wenn wir mit  $D_0$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und mit  $T$  die absolute Temperatur bezeichnen. Je größer die Ionenstärke  $J$  ist, um so mehr zieht sich die Ionenatmosphäre zusammen. Ist der Elektrolyt einheitlich und sind  $c$  Mol im Liter Lösung gelöst, so wird die Ionenstärke  $J$

$$J = \frac{c}{2} \sum \nu_i z_i^2. \quad (3)$$

In diesem Fall ist der Radius der Ionenwolke der Wurzel aus der molaren Konzentration  $c$  umgekehrt proportional. Die folgende

<sup>1</sup> Näheres s. S. 139 ff.

<sup>2</sup> Theoretische Ableitung s. z. B. in (39) oder (123) oder (187) oder (55, 56, 57) § 26.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über den Radius der Ionenwolke  $1/\kappa$  für verschiedene Arten von Elektrolyten bei einer Konzentration  $c = 0,001$  in Wasser als Lösungsmittel.

Tabelle 1. Radius der Ionenwolke  $1/\kappa$ ,  $c = 0,001$ ; Lösungsmittel  $H_2O$ ; Temperatur  $18^\circ C$ .

Art des Elektrolyten	Radius $1/\kappa$ in cm
1—1 wertig	$96,6 \times 10^{-8}$
1—2 „	$55,9 \times 10^{-8}$
2—2 „	$48,4 \times 10^{-8}$
1—3 „	$39,5 \times 10^{-8}$
1—4 „	$30,4 \times 10^{-8}$
2—4 „	$27,8 \times 10^{-8}$

Nach (2) ist die Größenordnung für den Radius der Ionenwolke

$$1/\kappa = \frac{10^{-8}}{\sqrt{c}} \text{ cm.}$$

$1/\kappa$  wächst also mit abnehmender Konzentration und ist für  $c = 0,0001$  10mal so groß wie für  $c = 0,01$ .

Wir besprechen jetzt die zweite wesentliche Eigenschaft der Ionenwolke, ihre Relaxationszeit  $\theta$ .

## 2. Die Relaxationszeit der Ionenwolke.

Die Relaxationszeit der Ionenwolke<sup>1</sup> beruht auf folgendem: Die Ionenwolke kann weder unendlich schnell aufgebaut werden, noch unendlich rasch verschwinden. Denkt man sich etwa in einem bestimmten Augenblick die Zentralladung eines Ions fort, so kommt mit dem Kraftfeld die Ursache für die regelmäßige Verteilung in Fortfall; d. h. die durch das zentrale Ion bewirkte Ordnung wird einige Zeit brauchen, bis sie verschwunden ist. Die für diesen Prozeß charakteristische Relaxationszeit ist offenbar eine neue für die Ionenwolke wesentliche Bestimmungsgröße, die neben ihrem Radius von Bedeutung wird. Nennt man die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung in praktischen Einheiten  $\Lambda_\infty$ , so ergibt die Theorie für die *Relaxationszeit*  $\theta$ :

Tabelle 2. Einige Relaxationszeiten in  $H_2O$  bei einer molaren Konzentration  $c = 0,001$  Mol/Liter.

Elektrolyt	Relaxationszeit $\theta$ in sec	Entsprechende Wellenlänge in m	Temperatur in Celsius
KCl . . .	$0,553 \times 10^{-7}$	16,6	$18^\circ$
HCl . . .	$0,189 \times 10^{-7}$	5,67	$18^\circ$
LiCl . . .	$0,732 \times 10^{-7}$	22,0	$18^\circ$
MgCl <sub>2</sub> . .	$0,324 \times 10^{-7}$	9,72	$18^\circ$
CdSO <sub>4</sub> . .	$0,315 \times 10^{-7}$	9,45	$18^\circ$
LaCl <sub>3</sub> . .	$0,207 \times 10^{-7}$	6,21	$18^\circ$
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$0,102 \times 10^{-7}$	3,06	$25^\circ$
Ca <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$0,113 \times 10^{-7}$	3,39	$25^\circ$

$$\theta = \frac{8,85 \times 10^{-11}}{c \Lambda_\infty} D_0. \quad (4)$$

$\theta$  ist von der Größenordnung  $10^{-10}$  sec. Die beistehende Tabelle 2 gibt Zahlenwerte für  $\theta$  in Wasser als Lösungsmittel bei einer Konzentration  $c = 0,001$  Mol/Liter.

Die Bedeutung der in dieser Tabelle 2 an-

<sup>1</sup> Die Relaxationszeit wurde zuerst von DEBYE und Verf. für beliebige einfache Elektrolyte berechnet (37 und 38). Es ist möglich, wenn auch für die detaillierte Diskussion noch schwierig, die entsprechenden Rechnungen streng auch für Mischungen von starken Elektrolyten durchzuführen, wie FISCHER und Verf. gezeigt haben (60).

gegebenen Wellenlängen wird bei der Behandlung des Dispersionsphänomens der Leitfähigkeit klargelegt werden<sup>1</sup>.

Die eine wesentliche Eigenschaft der Ionenwolke, ihr Radius, ist maßgebend für die reversiblen Prozesse der Thermodynamik, während die Relaxationszeit  $\theta$  auch für die irreversiblen Prozesse der Leitfähigkeit von Wichtigkeit ist. Wir wenden uns zunächst der Thermodynamik der starken Elektrolyte zu, dürfen uns hier jedoch sehr kurz<sup>2</sup> fassen, um dann die irreversiblen Erscheinungen ausführlicher zu besprechen.

## II. Ergebnisse der interionischen Theorie und Vergleich mit dem experimentellen Befund.

### A. Reversible Prozesse.

1. **Definition der Aktivität und des Aktivitätskoeffizienten.** Um die Anomalien der Gesetze der realen elektrolytischen Lösungen zu beschreiben, erscheint es zweckmäßig, die Form der Gesetzmäßigkeiten des idealen Zustandes der unendlichen Verdünnung auch für reale Lösungen beizubehalten. Schon G. N. LEWIS, M. RANDALL<sup>3</sup> und ihre Schule haben zu diesem Zweck rein empirisch auf Grund ihrer Untersuchungen an starken Elektrolyten lange vor Ausarbeitung der interionischen Theorie den *Aktivitätskoeffizienten*  $\gamma_i^*$  eingeführt, dessen Produkt mit dem Molenbruch  $\eta_i = n_i/n_1 + \dots n_s$  einer Ionensorte  $i$  ein Maß für die chemische Wirksamkeit der Ionensorte liefert. Das Produkt

$$a_i = \eta_i \gamma_i^* \quad (5)$$

nennt man die *Aktivität* der betreffenden Ionensorte.  $a_i$  hat man an Stelle der Konzentrationen in die mit dem Massenwirkungsgesetz zusammenhängenden Formeln einzuführen. An Stelle der Molenbrüche  $\eta_i$  kann man auch die gebräuchlichen Konzentrationen  $c_i$  (Mol/Liter Lösung) oder  $m_i$  (Mol/1000 g Lösungsmittel) benutzen. Man hat dann nur die  $\eta_i$  durch diese Größen auszudrücken<sup>4</sup>. Den Konzentrationen  $c_i$  bzw.  $m_i$  entsprechen die praktischen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  bzw.  $\gamma'_i$ , die mit den obigen rationellen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^*$  durch die Beziehung verknüpft sind<sup>5</sup>:

$$\eta_i \gamma_i^* = c_i \gamma_i = m_i \gamma'_i. \quad (6)$$

Für verdünnte Lösungen, die wir hier fast ausschließlich betrachten, sind die drei Konzentrationen  $\eta_i$ ,  $c_i$ ,  $m_i$ , näherungsweise einander

<sup>1</sup> Näheres s. S. 155 ff.

<sup>2</sup> Ausführlich dargestellt in (123), (187) oder (55, 56, 57) Kap. IV und VIII. Vgl. auch die zusammenfassenden Berichte zitiert in Kap. V.

<sup>3</sup> Über den Begriff der Aktivität vgl. (159) und (104).

<sup>4</sup> Vgl. (55, 56, 57) Gl., (151), (152), (153), (153').

<sup>5</sup> Thermodynamische Begründung s. in (55, 56, 57) § 13 f.

proportional und demzufolge auch die Aktivitätskoeffizienten. Für unendliche Verdünnung ist  $\gamma_i = \gamma'_i = \gamma_i^* = 1$ , die Aktivitäten sind dann mit den Konzentrationen identisch. Mit steigender Konzentration nimmt  $\gamma_i$  zunächst ab. Es ist von vornherein zu erwarten, daß die chemische Wirksamkeit eines Ions in verdünnten Lösungen gegenüber unendlich verdünnten Lösungen geschwächt sein muß; denn zufolge seiner Ionenatmosphäre muß sich das Zentralion auf einem tieferen Energieniveau befinden als im ungeladenen Zustand; je kleiner nun die Dicke der Ionenwolke ist, um so stärker ist das Potential des hervorgehobenen Ions und auf einem um so tieferen Energieniveau befindet sich dann das Zentralion. Da nun die Ionenwolkendicke nach Formel (2) und (3) umgekehrt proportional mit der Wurzel aus der Konzentration ist, wird die chemische Wirksamkeit oder der Aktivitätskoeffizient eines Ions mit zunehmender Konzentration abnehmen. Die Aktivität kann durch das allgemeine GIBBSsche thermodynamische Potential  $\Phi_A$  eines Bestandteils der Lösung  $A$  pro Mol (z. B. einer bestimmten Ionensorte) definiert werden, welches lautet:

$$\Phi_A = U_A - T S_A + p V_A. \quad (7)$$

Hierin bedeuten  $U_A$  die Energie,  $S_A$  die Entropie,  $p$  den Druck und  $V_A$  das Volumen des Bestandteils. Der Zusammenhang der Aktivität mit diesem thermodynamischen Potential ist durch die Bezeichnung gegeben:

$$\Phi_A - \Phi_A^0 = R T \ln a. \quad (8)$$

Hierin ist  $\Phi_A^0$  das thermodynamische Potential des fraglichen Bestandteils  $A$  in irgendeinem Normalzustand. Die Aktivität  $a$  ist also eine relative Größe; sie wird gewöhnlich so normiert, daß sie in der Grenze für kleine Konzentrationen gleich der Konzentration wird, d. h. der ihr zugeordnete Aktivitätskoeffizient gleich 1 wird. Für  $\Phi_A = \Phi_A^0$  ist  $a$  gleich der Einheit definiert. Nach der Thermodynamik<sup>1</sup> kann  $\Phi_A - \Phi_A^0$  als Arbeitswert und damit unmittelbar als Änderung der freien Energie des betreffenden Bestandteils pro Mol gedeutet werden, welche während der Reaktion in Erscheinung tritt.  $\Phi_A - \Phi_A^0$  entspricht z. B. bei Konzentrationsketten dem Arbeitswert der elektromotorischen Kraft. Alle Erscheinungen, die unmittelbar mit der freien Energie im Zusammenhang stehen, müssen es daher gestatten, die Aktivitäten zu bestimmen. Es muß folglich möglich sein, die Aktivitäten aus Dampfdruckverminderungen, Gefrierpunktsniedrigungen oder Messungen von elektromotorischen Kräften an geeigneten Ketten zu ermitteln. G. N. LEWIS, M. RANDALL und ihre Schule haben auf diesem Wege zahlreiche Aktivitäten von Elektrolyten und ihren Ionen ermittelt<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Alles Nähere s. in (55, 56, 57), § 12f.

<sup>2</sup> Alles Nähere s. in (55, 56, 57) Kap. IV oder (159), vgl. auch (211).

2. Das theoretische Grenzgesetz des osmotischen Koeffizienten und Vergleich mit den Versuchsergebnissen. Es erscheint zunächst zweckmäßig, die Anomalien der starken Elektrolyte an irgendeiner thermodynamischen Erscheinung zu beleuchten. Welche wir wählen, ist ohne Belang. Wir wählen die osmotischen Erscheinungen, d. h. die Gefrierpunktserniedrigung  $(\Delta T)_g$ , Siedepunkterhöhung  $(\Delta T)_s$  oder Dampfdruckverminderung  $\Delta p$  oder direkt den osmotischen Druck  $P$ . Wir charakterisieren die entsprechenden Größen bei unendlicher Verdünnung, d. h. vollständiger Dissoziation durch einen Querstrich. Der *osmotische Koeffizient* ist ein Maß für die Abweichung einer Größe der realen Lösung gegenüber der ideal verdünnten entsprechend den Beziehungen<sup>1</sup>

$$1 - g = \frac{\bar{P} - P}{P} = \frac{(\overline{\Delta T})_g - (\Delta T)_g}{(\overline{\Delta T})_g} = \frac{(\overline{\Delta T})_s - (\Delta T)_s}{(\overline{\Delta T})_s} = \frac{\overline{\Delta p} - \Delta p}{\overline{\Delta p}}. \quad (9)$$

Die Übertragung der idealen Gasgesetze im Sinne von VAN'T HOFF liefert für den idealen osmotischen Druck bei Annahme vollständiger Dissoziation einer Molekel in  $\nu$  Ionen:

$$\bar{P} = \nu n k T. \quad (10)$$

Hierin ist  $n$  die Zahl der Salzmolekeln im Kubikzentimeter. Der VAN'T HOFFSCHE Faktor  $i$  geht in den Ausdruck für den wahren osmotischen Druck ein entsprechend der Relation:

$$P = i \nu n k T. \quad (11)$$

$i \nu n$  bestimmt daher die gesamte vorhandene freie Teilchenzahl. Von  $n$  Molekeln des Elektrolyten sind  $n(1 - \alpha)$  undissoziiert,  $\nu n \alpha$  Ionen. D. h. es gilt

$$i = 1 + (\nu - 1) \alpha. \quad (12)$$

Vermöge Gleichung (9) folgt also sofort

$$1 - g = \frac{\nu - 1}{\nu} (1 - \alpha). \quad (13)$$

Unter Heranziehung des OSTWALDSCHEN Verdünnungsgesetzes<sup>2</sup>

$$\frac{\alpha^\nu}{1 - \alpha} c^{\nu-1} = K_c, \quad (14)$$

worin  $K_c$  die Massenwirkungsgröße bedeutet, geht (13) für genügend verdünnte Lösungen ( $\alpha \approx 1$ ) über in

$$(1 - g) = c^{\nu-1} \frac{\nu - 1}{\nu K_c}. \quad (15)$$

Wir wollen jetzt der Einfachheit halber von der Gefrierpunktserniedrigung  $(\Delta T)_g$  sprechen. Diese wird nach (9) und (15)

$$(\Delta T)_g = (\overline{\Delta T})_g \left( 1 - c^{\nu-1} \frac{\nu - 1}{\nu K_c} \right). \quad (16)$$

<sup>1</sup> Begründung s. (55, 56, 57) §§ 11—14.

<sup>2</sup> Ableitung s. in (55, 56, 57) § 9.



Andererseits ist für Wasser als Lösungsmittel<sup>1</sup>

$$(\overline{\Delta T})_g = -1,858 \nu c, \quad (17)$$

d. h. proportional mit der Konzentration  $c$ . D. h. es wird

$$(\Delta T)_g = -1,858 \nu c \left( 1 - c^{\nu-1} \frac{\nu-1}{\nu K c} \right). \quad (18)$$

Tragen wir daher die Größe  $g$ , die nach (9) und (17)

$$g = \frac{(-\Delta T)_g}{1,858 \nu c} \quad (19)$$

ist, in Abhängigkeit von  $c$  auf, so würden wir für vollständig dissoziierte Elektrolyte eine horizontale Gerade im Abstand Eins erhalten; für Elektrolyte, deren Molekeln wie  $KCl$  oder  $MgSO_4$  in zwei Ionen

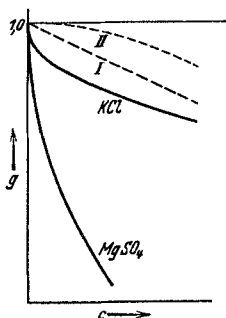


Abb. 3. Zur Anomalie des osmotischen Koeffizienten  $g$  starker Elektrolyte.

zerfallen ( $\nu = 2$ ), würde eine Kurve resultieren, die mit einem geraden Stück beginnt (vgl. *I* in Abb. 3). Würde der Elektrolyt in drei Ionen zerfallen, so würde die Kurve nach (18) und (19) von der horizontalen Parallelen zur  $c$ -Achse um Größen abweichen, die proportional dem Quadrat der Konzentration verlaufen (vgl. *II* in Abb. 3); in diesem Fall würden sich Kurve *II* und horizontale Gerade in zweiter Ordnung anschmiegen. Experimentell setzt nun die Abnahme von  $g$  und damit der molaren Gefrierpunktserniedrigung mit zunehmender Konzentration viel stärker ein (vgl. in Abb. 3 die Kurven für  $KCl$  und  $MgSO_4$ ). Die Differenzen der Ordinaten der horizontalen Geraden und

der experimentellen Kurven werden für große Verdünnung proportional der Wurzel aus der Konzentration mit vertikaler Tangente für  $c \rightarrow 0$ , während das Massenwirkungsgesetz für  $c \rightarrow 0$  eine horizontale Tangente ergibt. Die Schwierigkeiten gegenüber dem Massenwirkungsgesetz werden noch größer, wenn man zu Salzen übergeht, die zwar in zwei Ionen zerfallen, bei denen aber die Ionen höher, z. B. doppelt geladen sind wie etwa bei  $MgSO_4$ . In diesem Falle findet man eine Kurve, die zwar dem Wurzelgesetz entspricht, aber wesentlich stärker abfällt (vgl. Abb. 3). Es ist demnach weniger die Zahl der Ionen, in die eine Molekel zerfällt, von Wichtigkeit; vielmehr kommt es auf die Wertigkeit an. Nicht die Konzentrationen bestimmen die Eigenschaften der Lösungen starker Elektrolyte; vielmehr muß man im Sinne von G. N. LEWIS und M. RANDALL die Konzentration jedes Ions zunächst mit dem Quadrat der Wertigkeit multiplizieren und die verschiedenen in dieser Weise gewogenen Konzentrationen addieren; d. h. die nach (3) festgelegte Ionenstärke  $J$  ist für  $1 - g$

<sup>1</sup> Ableitung s. in (55, 56, 57) § 6.

bestimmend. Die elektrostatische Theorie<sup>1</sup> ergibt für  $1 - g$  das Grenzgesetz

$$1 - g = \frac{1,39 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \sqrt{J}. \quad (20)$$

Für *einfache Elektrolyte* vereinfacht sich die Formel (20) unter Einführung eines Wertigkeitsfaktors

$$w = \left( \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \right)^{3/2} \quad (21)$$

zu

$$1 - g = \frac{0,985 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} w \sqrt{\nu c}. \quad (22)$$

Speziell für Wasser bei  $0^\circ$  ( $D_0 = 88,2$ ;  $T = 273$ ) wird

$$1 - g = 0,263 w \sqrt{\nu c}. \quad (23)$$

Diese Formeln (20) bis (23) enthalten eine Reihe wichtiger Aussagen, die in der Grenze für sehr verdünnte Lösungen im wesentlichen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Für kleine Konzentrationen findet tatsächlich eine Annäherung der beobachteten Werte an die theoretischen Grenzgeraden statt<sup>2</sup>, wobei  $\sqrt{c}$  oder  $\sqrt{J}$  als Abszisse gewählt ist. Es ist keine Rede davon, daß die Kurven für  $1 - g$  bei Elektrolyten, deren Molekel in mehr als zwei Ionen zerfallen, mit horizontaler Tangente in den Nullpunkt einmünden, wie es nach (15) die ARRHENIUSsche Theorie erfordert. Indessen zeigen sich selbst bei den kleinsten gemessenen Konzentrationen deutliche Abweichungen vom Grenzgesetz. Wir heben deshalb ausdrücklich hervor, daß auf Grund der experimentellen Daten über Gefrierpunktmessungen nicht eine endgültige Entscheidung für das Wurzelgesetz getroffen werden kann. Diese ermöglichen erst Messungen über die Löslichkeitsbeeinflussung<sup>3</sup>. Auch der nach (22) zu erwartende *Temperatureinfluß* scheint von der Theorie richtig wiedergegeben zu werden, wie Untersuchungen von BAXTER (7) für das Lösungsmittel  $H_2O$  bei  $75^\circ C$  zeigen. Untersuchungen über den *Einfluß der Dielektrizitätskonstante* auf  $1 - g$  gestatten noch keine sicheren Schlüsse<sup>4</sup>.

**3. Das theoretische Grenzgesetz des Aktivitätskoeffizienten und Anwendungen auf die Löslichkeitsbeeinflussung. Vergleich mit dem Experiment.** Für den *Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten des Ions* der Sorte  $i$  liefert die DEBYESche Theorie<sup>5</sup>

$$\log_{10} \gamma_i = - \frac{0,434}{2 D_0} \frac{e^2}{k T} z_i^2 \kappa = - \frac{1,28 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{2 J}. \quad (24)$$

<sup>1</sup> Ableitung s. (55, 56, 57) § 29 oder (123) S. 218f.

<sup>2</sup> Näheres s. in (55, 56, 57) § 29.

<sup>3</sup> Vgl. II A 3.

<sup>4</sup> Alles Nähere s. in (55, 56, 57) § 29. Interessant ist die Entdeckung von P. WALDEN (234), daß  $g$  bei einer bestimmten Konzentration (z. B. 0,1) für starke Elektrolyte mit abnehmender Dielektrizitätskonstante monoton abnimmt; bei sehr kleiner Dielektrizitätskonstante erscheinen diese Elektrolyte als polymer, schließlich hochpolymer, Kolloiden ähnlich.

<sup>5</sup> Ableitung s. in (123) S. 241f. oder (55, 56, 57) § 30.

In verdünnten Lösungen hängt hiernach der Aktivitätskoeffizient eines beliebigen Ions im wesentlichen nur von der totalen Ionenstärke  $J$  der Lösung ab. Dieses empirisch zuerst von LEWIS und RANDALL (159) gefundene Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Theorie. Für *einfache Elektrolyte* ergibt sich speziell:

$$\log^{10} \gamma_i = - \frac{1,28 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{c \sum \nu_i z_i^2}. \quad (25)$$

In dem Sonderfall eines binären  $|z|$ - $|z|$ -wertigen Elektrolyten ist  $J = z^2 c$ , d. h.

$$\log^{10} \gamma_i = - \frac{1,815 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} |z|^3 \sqrt{c}. \quad (26)$$

Der *Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  eines Salzes* setzt sich aus den *Aktivitätskoeffizienten seiner Ionen* zusammen nach der Beziehung<sup>1</sup>:

$$\nu \log^{10} \gamma = \sum \nu_i \log^{10} \gamma_i. \quad (27)$$

Eine experimentelle Bestätigung hat die DEBYESche Theorie der Aktivitätskoeffizienten durch BRÖNSTEDs und LA MERs Messungen (18) der *Löslichkeitsbeeinflussung* durch Salze gefunden, die mit dem Bodenkörper kein Ion gemeinsam haben<sup>2</sup>. Da die chemische Wirksamkeit mit zunehmender Gesamtkonzentration abnimmt, muß die Löslichkeit eines Salzes bei Zusatz eines fremden Elektrolyten zunehmen. Diese Löslichkeit muß daher sehr stark mit der Wertigkeit des wenig löslichen wie des zugesetzten Elektrolyten zunehmen. Nennen wir  $L_0$  die Löslichkeit eines wenig löslichen Salzes,  $L$  seine Löslichkeit in Gegenwart eines fremden Elektrolyten, so sind die Aktivitäten des Salzes in beiden gesättigten Lösungen zufolge dem Gleichgewicht mit dem Bodenkörper einander gleich; es gilt also

$$a = L_0 \gamma_0 = L \gamma.$$

Die Sättigungskonzentrationen müssen sich daher ungefähr wie die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten verhalten. Es gilt folglich

$$\frac{L}{L_0} = \frac{\gamma_0}{\gamma}. \quad (28)$$

Die Logarithmen der Sättigungskonzentrationen wachsen also nach Formel (26), (27) und (28) mit der Quadratwurzel aus der Ionenstärke  $J$ , was BRÖNSTEDs und LA MERs Messungen auf das schönste zu bestätigen vermochten<sup>3</sup>. Die Typen der Komplexsalze waren 1—1-, 1—2-, 1—3-wertig; die Zusätze von Fremdelektrolyten waren 1—1-, 1—2-, 1—3-, 2—2-wertig.

Neuere Untersuchungen von LA MER, KING und MASON<sup>4</sup> (152) zeigen, daß die Löslichkeitsbeeinflussung des 3—3-wertigen Komplex-

<sup>1</sup> Nähere Begründung s. in (55, 56, 57) oder (159).

<sup>2</sup> Ausführliche Theorie und Diskussion s. in (123), besonders in (55, 56, 57) § 31.

<sup>3</sup> Alles Nähere s. in (123) S. 255 oder besonders (55, 56, 57) § 31.

<sup>4</sup> Weitere Literatur s. in (55, 56, 57) § 31.

salzes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  gegenüber  $\text{KNO}_3$ - und  $\text{MgSO}_4$ -Zusätzen ausgezeichnet durch das DEBYE-HÜCKELSCHE Grenzgesetz wieder gegeben wird bis zu einer Ionenstärke von  $J = 0,007$ . Anders verhalten sich hingegen die unsymmetrischen Komplexsalze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]_3$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]_3$ . Wenn hier die Zusatzelektrolyte nur einwertige Anionen enthalten (z. B.  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ), findet eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem theoretischen Grenzgesetz statt. Wenn jedoch die Anionen von höherer Wertigkeit sind [z. B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ], werden erhebliche Diskrepanzen gegenüber der Theorie beobachtet selbst bei niedrigen Konzentrationen unterhalb  $J = 0,0005$ . Diese Abweichungen sind proportional zu  $J^1$ .

Die Theorie gibt auch den *Einfluß der Temperatur* richtig wieder, wie z. B. die von BAXTER (7) ausgeführten Löslichkeitsmessungen von Silberjodat in verschiedenen wässrigen Salzlösungen bei  $75^0$  zeigen.

Der *Einfluß der Dielektrizitätskonstante* ist von zahlreichen Forschern in nichtwässrigen Lösungen meistens Methyl- und Äthylalkoholen und ihren Gemischen mit Wasser untersucht worden<sup>2</sup>. Diese Untersuchungen beruhen teils auf Messung von elektromotorischen Kräften, teils auf Löslichkeitsbeeinflussung. In vielen Fällen stimmen die gewonnenen Resultate gut mit der Theorie überein; jedoch treten häufiger auch Abweichungen auf. So fanden J. W. WILLIAMS und HANSEN (251, 113) bei 1—2-wertigen Salzen in Methylalkohol schon bei den kleinsten untersuchten Konzentrationen zwischen der experimentellen und theoretischen Beeinflussung Differenzen gegenüber der Theorie, während der Effekt bei 1—1-wertigen Salzen gut mit der Theorie im Einklang ist. Die Abweichungen von den theoretischen Grenzgeraden liegen in demselben Sinne wie die soeben besprochenen und sind vermutlich auch mit Hilfe der Theorie von GRONWALL, LA MER und SANDVED zu deuten; indessen müßten die in dieser Theorie auftretenden Reihen infolge Verschlechterung der Konvergenz noch weiter entwickelt werden, um auf Lösungsmittel von niedriger Dielektrizitätskonstante angewandt werden zu können<sup>3</sup>. Zweifellos treten bei Lösungsmitteln von niedriger Dielektrizitätskonstante verglichen mit Wasser Schwierigkeiten auf, die zum Teil damit zusammenhängen, daß die gelösten Molekeln nicht vollständig dissoziiert sind, so daß Solvatation und noch andere Dinge zu berücksichtigen sind<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Die Theorie konzentrierter Lösungen von GRONWALL, LA MER und SANDVED gibt eine Erklärung für diese Diskrepanz, vgl. S. 177 ff.

<sup>2</sup> Literatur s. (55, 56, 57) § 31, vgl. ferner (69, 212, 213), (150, 215, 216, 217, 226, 243).

<sup>3</sup> Nach freundlicher Mitteilung von Prof. LA MER.

<sup>4</sup> Siehe S. 177 ff.

4. Bemerkungen zur Elektrolytwirkung im Lichte der DEBYESchen Theorie. Die starken Elektrolyte rufen weitere interessante Erscheinungen hervor, die allgemein mit dem Sammelnamen *Elektrolytwirkung* oder *Salzwirkung*<sup>1</sup> bezeichnet werden: So wird z. B. ein Nichtelektrolyt durch den Elektrolytzusatz aus- oder eingesalzen. Weitere interessante Erscheinungen sind z. B. die Beeinflussung schwacher Elektrolyte durch gleichionige Neutralsalze. In letzterem Falle zeigt sich, daß die Zurückdrängung der Dissoziation nicht so stark ausfällt, wie es die klassische Theorie verlangt (*Neutralsalzeffekt*). Eine hiermit im engen Zusammenhang stehende Erscheinung ist die Beeinflussung der Hydrolyse durch Neutralsalze. Die Salzwirkung äußert sich im Falle, wo wir es mit Gleichgewichtszuständen zu tun haben, auf zwei Weisen, je nach dem Charakter der Reaktionen. Zum ersten Typus gehören allgemein die Erscheinungen, bei denen nur das Lösungsmittel am Gleichgewicht beteiligt ist, zum zweiten jene, bei denen die gelöste Substanz Konzentrationsänderungen erfährt. Osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung usw. gehören in das erstgenannte Erscheinungsgebiet. Eine Erscheinung vom ersten Typ ist die gegenseitige Beeinflussung von Elektrolyt und Nichtelektrolyt bei der Gefrierpunktserniedrigung, die zuerst von TAMMAN (228) und ABEGG (†) untersucht worden ist und auf folgendem beruht: Eine Lösung der Konzentration  $c$  Mol eines Nichtelektrolyten pro Liter zeige eine Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta_N$ ; eine Lösung eines starken Elektrolyten von  $c'$  Mol im Liter besitze eine Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta_E$ . Lösen wir  $c$  Mol des Nichtelektrolyten und  $c'$  Mol des Elektrolyten zugleich, so beobachten wir eine Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta$ . Meist ist  $\Delta > \Delta_N + \Delta_E$ . Der gleiche Effekt tritt beim osmotischen Druck  $P$  in Erscheinung. Meist ist  $P > P_N + P_E$ .

Als Erscheinung des soeben genannten zweiten Typs führen wir an den *Aus-* bzw. *Einsalzeffekt*. Der Aussalzeffekt beruht auf der meist auftretenden Löslichkeitsverminderung eines Nichtelektrolyten durch Zusatz eines starken Elektrolyten. In manchen Fällen tritt eine Löslichkeitsvermehrung des Nichtelektrolyten, d. h. ein Einsalzeffekt, auf.

Die Erscheinungen des soeben hervorgehobenen ersten und zweiten Typs sind vom thermodynamischen Standpunkt aus eng miteinander verknüpft, was jetzt erläutert werden möge. Die Salzwirkung läßt sich anschaulich leicht für den osmotischen Druck verstehen. Warum ist z. B. der osmotische Druck  $P$  größer als  $P_N + P_E$ ? Wir beschränken uns wieder auf verdünnte Lösungen, auf welche die Theorie angewendet werden kann<sup>2</sup>. Die Lösung von z. B. Zucker und Salz sei mit Hilfe eines semipermeablen Stempels auf eine bestimmte Konzentration gebracht; dieser Stempel möge für Wasser durchlässig, für die beiden gelösten Molekülarten undurchlässig sein. Wir verschieben jetzt den Stempel ein wenig und ändern dadurch das Volumen der Lösung um  $dV$ ; dabei ist die Arbeit  $-P'dV$  zu leisten, wobei  $P'$  der osmotische Druck ist, wenn man nicht auf die Ladung der Ionen achtet. Sind  $P_N$  bzw.  $P_E$  die osmotischen Drucke, welche der Nichtelektrolyt bzw. der Elektrolyt ausüben würden, wenn sie allein vorhanden wären, so müßte gelten

$$P' = P_N + P_E.$$

Jedes Ion ist nun zufolge seiner Ladung von einem elektrischen Felde umgeben, welches einen gewissen Energieinhalt besitzt; bezeichnen wir die an

<sup>1</sup> Ausführliche Darstellung der Theorie und zahlreiche Literaturangaben auch zur Frage der *Reaktionskinetik* s. in (55, 56) § 32.

<sup>2</sup> Alle Einzelheiten der Rechnung s. in (32) oder (55, 56, 57) § 32.

der Stelle des Volumelementes herrschende elektrische Feldstärke mit  $\mathcal{E}$ , so ist nach den Grundsätzen der Elektrostatik die Energiedichte

$$\frac{D \mathcal{E}^2}{8 \pi} \quad \text{oder} \quad \frac{(D \mathcal{E})^2}{8 \pi D}.$$

Nun bleibt bei der Verschiebung des Stempels die Ladung der Ionen konstant; folglich ist die dielektrische Verschiebung  $D \mathcal{E}$ , die ja bekanntlich der wahren Ladung proportional ist, ebenfalls konstant. Eine zusätzliche Arbeitsleistung ist bei der Verschiebung des Stempels dann nötig, wenn die damit verknüpfte Konzentrationsvermehrung eine Verminderung der Dielektrizitätskonstante hervorruft. Die gegenseitige Wirkung von Elektrolyt und Nichtelektrolyt, die sich vielfach als Erhöhung des osmotischen Druckes  $P$  äußert, wobei  $P > P_E + P_N$  ist, wird man daher auf Rechnung der Arbeit setzen, welche die Vermehrung der elektrischen Energie des Ionenfeldes beansprucht; in der Tat erniedrigen die meisten Nichtelektrolyte die Dielektrizitätskonstante des Wassers. Vereinzelt verlaufen in umgekehrter Richtung; in letzterem Falle wird der osmotische Druck der Mischung  $P < P_E + P_N$ .

Natürlich ist die Charakterisierung des Lösungsmittels durch die makroskopische Dielektrizitätskonstante nur ein Notbehelf; eine molekulare Theorie dieser Vorgänge fehlt vorerst. Unter dieser Vereinfachung hat DEBYE (32) die elektrische Zusatzarbeit berechnet, welche die Änderung an dem klassischen Ausdruck für die freie Energie der Lösung darstellt. Dieser verbesserte Ausdruck für die freie Energie ergibt dann nach den allgemeinen Regeln die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Lösungsgenossen. Es zeigt sich, daß im gewöhnlichen Falle, wenn die Dielektrizitätskonstante durch den Zusatz eines Nichtelektrolyten vermindert wird, in der Mischung eine Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten des Nichtelektrolyten folgt. Nun besteht Gleichgewicht nur dann, wenn die Aktivität des gelösten Körpers bei gegebener Temperatur einen bestimmten Wert hat. Da nun die Aktivität nach (5) gleich dem Produkt von Aktivitätskoeffizienten und Konzentration ist, so bedeutet eine Vergrößerung jenes Koeffizienten verminderte Löslichkeit; dies ist nur eine andere Ausdrucksweise des Aussalzeffektes. Wir wollen hier nicht die Theorie des Aus- und Einsalzeffektes von DEBYE und MCAULAY (36) und die verbesserte Theorie von DEBYE (32) wiedergeben. Die experimentellen Daten des Effektes beim Aceton und der Blausäure stimmen bei den Nitraten des Lithiums, Kaliums, Calciums und Magnesiums, den Chloriden des Lithiums, Natriums, Kaliums, den Sulfaten des Kaliums, Magnesiums und des Lanthans mit wenigen Ausnahmen (Lithiumnitrat und Magnesiumchlorid) nach PH. GROSS und Mitarbeitern (96, 98, 99) ungefähr mit der Theorie überein. Auch die Umkehrung des Effektes an Blausäure wird nach der Theorie erwartet. Ferner ist der Aussalzeffekt der einzelnen Salze von deren Natur abhängig; die auf gleiche Ionenstärke bezogenen Effekte sind nahezu in Übereinstimmung mit der von der Theorie geforderten Größe. Der Aussalzeffekt ist wenig abhängig von der Temperatur und der Konzentration der ausgesalzten Substanz; er ist der Konzentration der Salze im allgemeinen ungefähr proportional. Die eben erwähnte Umkehrung des Effektes in Blausäure tritt jedoch mit steigender Konzentration der Salze vielfach weniger hervor. Auch der Einfluß der Ionenwolke kann berücksichtigt werden und macht schon bei verdünnten Lösungen etwa 20% aus<sup>1</sup>.

**5. Bemerkungen zum Grenzgesetz der Verdünnungswärme.** Nach BJERRUM (13), GROSS und HALPERN (97) muß auf Grund der DEBYESCHEN

<sup>1</sup> Weitere Literatur s. in (55, 56) § 32. Über den Zusammenhang des Aussalzeffektes mit dem Problem der Solvatation s. (231) S. 195 f.

Theorie für sehr geringe Konzentrationen eine positive Verdünnungswärme erwartet werden, die der Quadratwurzel aus der Ionenstärke, für einfache Elektrolyte aus der molaren Konzentration proportional ist. Dieses *Grenzesetz*<sup>1</sup> für die *Verdünnungswärme* pro Mol  $\bar{L}$  in cal lautet:

$$\bar{L} = -\frac{8,32 \times 10^8}{D_0^{3/2} T^{1/2}} \sum v_i z_i^2 \left( 1 + \frac{T}{D_0} \frac{d D_0}{dT} \right) \sqrt{J} \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}. \quad (29)$$

Bisher sind nur einfache Elektrolyte untersucht, so daß  $J = \frac{c}{2} \sum v_i z_i^2$  wird. Nach Messungen von NERNST und ORTHMANN (176) sowie E. LANGE und MESSNER (154), die zu diesem Zweck eigens ein Differentialkalorimeter konstruiert haben, das bis zu 1 Millionstel Grad genau zu messen gestattet, konnte dieses Grenzesetz durch sorgfältige Messungen an sehr verdünnten Lösungen 1—1-wertiger und 1—2-wertiger Elektrolyte<sup>2</sup> im allgemeinen bestätigt werden. Abweichungen von dem theoretischen Gesetz für 2—2-wertige und höherwertige Salze sind aller Wahrscheinlichkeit nach so zu deuten, daß hier das  $\sqrt{c}$ -Gebiet ähnlich wie bei  $\text{KNO}_3$  noch nicht erreicht worden ist<sup>3</sup>. Jedoch treten selbst bei 1—1-wertigen Elektrolyten gewisse Individualitäten der integralen Verdünnungswärme auf, deren Deutung mit Hilfe der GRONWALL-LA MER-SANDVEDSchen Theorie möglich ist<sup>4</sup>.

6. Zum Grenzesetz der Oberflächenspannung. Die durch starke Elektrolyte bewirkte Erhöhung der Oberflächenspannung ist zuerst von C. WAGNER (233) richtig als eine Wirkung der elektrostatischen Spiegelkraft von der Grenzfläche erkannt worden. OKA (180) sowie ONSAGER und SAMARAS (186)

<sup>1</sup> Theoretische Ableitung und weitere Literaturangaben s. in (55, 56, 57) § 33. Neuere Messungen s. (105). Betreffe Modifikation der Formel (29) zufolge der thermischen Ausdehnung der Lösung, die bisweilen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln eine wesentliche Rolle spielt, vgl. (206) und (87). Auch die Zustandsänderung des Wassers bedingt bei der Verdünnungswärme von Elektrolytlösungen eine kleine Korrektur (vgl. 46).

<sup>2</sup> Die 1—2-wertige Schwefelsäure zeigt starke Abweichungen vom Grenzesetz (116, 155). Auch bei Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungsmitteln treten Abweichungen gegenüber der Theorie auf. 1—1-wertige Salze im Methanol, Nitromethan und Nitrobenzol sind kürzlich untersucht worden (124).

<sup>3</sup> Näheres s. in (55, 56, 57) § 33.

<sup>4</sup> Vgl. S. 177 ff. Solche Individualitäten gegenüber dem Quadratwurzel-grenzesetz treten auch auf bei dem *partiellen molaren Volumen* (89, 166, 199), der *partiellen molaren spezifischen Wärme* (101, 102, 149, 152a, 196, 200, 203, 232) und der *partiellen molaren Kompressibilität* (100). Das Quadratwurzelgesetz für diese Größen folgt aus der freien Energie der Ionenlösung. Vermutlich werden diese Individualitäten durch die Theorie von GRONWALL, SANDVED und LA MER eine gewisse Klärung erfahren. Näheres s. in (56) S. 122, 123, 124. Anmerkung: Statt  $v_i$  lies  $\nu_i$ . Die Kompressibilität von starken Elektrolyten und Nichteurolyten ist kürzlich mittels einer in der Abteilung des Verfassers entwickelten neuen optischen Präzisionsmethode bis auf 0,015% genau bestimmt. [Alles Nähere siehe in dem Bericht von E. HIEDEMANN (119) in diesem Band, S. 201 ff, sowie in der Arbeit von Verf. und CH. BACHEM (58).] Mit der DEBYE-SEARS-Methode (41), welche die Beugungerscheinung an sehr kurzen Ultraschallwellen benutzt, wobei die Schallwellenlänge die Rolle der Gitterkonstanten spielt, hat SZALAY (227) kürzlich die Kompressibilität verdünnter Elektrolytlösungen mit einer Genauigkeit von etwa 0,03% gemessen [vgl. auch (35)]. Zahlreiche Literatur über dies Problem l. c. (4).

haben später Rechnungen über dies Problem ausgeführt, die im wesentlichen mit denen von WAGNER übereinstimmen und für die *Oberflächenspannungserhöhung*  $\Delta\sigma$  das *Grenzesetz*<sup>1</sup> ergeben:

$$\Delta\sigma = -\frac{N e^2}{2 D_0} \frac{c}{1000} \{l_n(\alpha q_0) - 0,34557\}. \quad (30)$$

Hierin ist:

$$q_0 = \frac{e^2}{2 D_0 k T}. \quad (31)$$

Für 1—1-wertige Elektrolyte geht (30) über in:

$$\Delta\sigma = \frac{79,517}{D_0} c \log^{10} \left( \frac{1,143 \times 10^{-13} (D_0 T)^3}{c} \right). \quad (32)$$

Speziell für Wasser als Lösungsmittel resultiert

$$(\Delta\sigma)_{T=293} = 0,989 c \log^{10} \frac{1,493}{c}. \quad (33)$$

Auf Grund eines Vergleiches der Theorie mit den experimentellen<sup>2</sup> Ergebnissen (118, 214), die allerdings noch nicht genau genug sind, schließen ONSAGER und SAMARAS, daß die Spiegelkraft für Entfernungen über 3 Å von der Oberfläche dem COULOMBSchen Gesetz gehorcht. Diese Folge ist wichtig für die Kenntnis der Dipolflüssigkeiten an sich und z. B. mit der SACKSchen Theorie (204) für die elektrostatische Sättigung durch Ionen unvereinbar. Die SACKSche Theorie ist auch mit neueren Messungen von HACKEL (106) in WIENS Laboratorium nicht in Einklang zu bringen.

## B. Irreversible Prozesse.

### 1. Vorbemerkungen zum Leitfähigkeitsverlauf starker Elektrolyte.

Trägt man die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$ , also den Quotienten aus der wirklichen spezifischen Leitfähigkeit  $\lambda$  und der molaren Konzentration in Mol pro Kubikzentimeter, d. h. die Größe  $\Lambda = \frac{1000}{c} \cdot \lambda$  in Abhängigkeit von  $c$  auf, so findet man ähnlich wie bei der Gefrierpunkts-erniedrigung<sup>3</sup> keine Konstanz, sondern eine Abnahme mit wachsender Konzentration. Nach dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz (14) müßte  $\Lambda$  entsprechend einer Verringerung des Dissoziationsgrades im Gebiete verdünnter Lösungen für binäre Elektrolyte wie I in Abb. 4 proportional mit  $c$  abnehmen, d. h. mit endlicher Tangente in den Wert der molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  $\Lambda_\infty$  einmünden<sup>4</sup>. Für Elektrolyte, deren Molekeln in mehr als zwei

<sup>1</sup> Die Rechnungen sind zunächst für einfache binäre Elektrolyte ausgeführt; die Ladung des Ions ist also  $e$  bzw.  $-e$ . Eine Verallgemeinerung auf beliebige Elektrolyte ist ebenfalls möglich. Die Aktivitätskoeffizienten sind dabei in der Grenze gleich Eins gesetzt, lassen sich indessen allgemein mitberücksichtigen.

<sup>2</sup> In diesem Zusammenhang sind theoretische und experimentelle Studien im Detail von Interesse.

<sup>3</sup> Da nach ARRHENIUS  $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$  ist, erkennt man diesen Verlauf sofort nach (14).

<sup>4</sup> Weitere zahlreiche Literatur s. in (55, 56, 57) Kap. V.



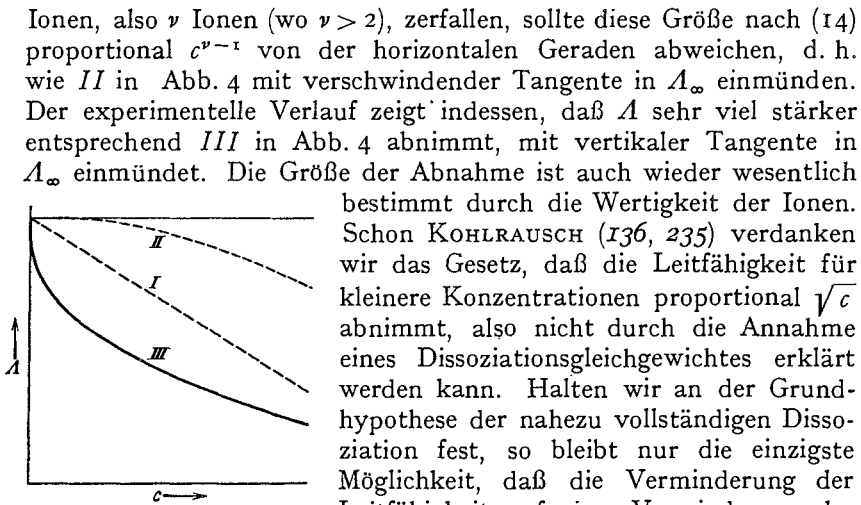


Abb. 4. Zur Anomalie der Leitfähigkeit starker Elektrolyte.

Ionen, also  $\nu$  Ionen (wo  $\nu > 2$ ), zerfallen, sollte diese Größe nach (14) proportional  $c^{\nu-1}$  von der horizontalen Geraden abweichen, d. h. wie II in Abb. 4 mit verschwindender Tangente in  $\Lambda_{\infty}$  einmünden. Der experimentelle Verlauf zeigt indessen, daß  $\Lambda$  sehr viel stärker entsprechend III in Abb. 4 abnimmt, mit vertikaler Tangente in  $\Lambda_{\infty}$  einmündet. Die Größe der Abnahme ist auch wieder wesentlich bestimmt durch die Wertigkeit der Ionen. Schon KOHLRAUSCH (136, 235) verdanken wir das Gesetz, daß die Leitfähigkeit für kleinere Konzentrationen proportional  $\sqrt{c}$  abnimmt, also nicht durch die Annahme eines Dissoziationsgleichgewichtes erklärt werden kann. Halten wir an der Grundhypothese der nahezu vollständigen Dissoziation fest, so bleibt nur die einzigste Möglichkeit, daß die Verminderung der Leitfähigkeit auf einer Verminderung der Ionenbeweglichkeit beruht. Es entsteht daher die Aufgabe zu untersuchen, ob das Bild der Ionenwolke eine solche Beweglichkeitsverminderung zu deuten und zu berechnen gestattet. Die hierzu nötigen Rechnungen sind von DEBYE und HÜCKEL (40) ausgeführt, und von ONSAGER (182) verbessert und auf eine quantitativ gültige Form gebracht. Die Verallgemeinerung auf den nichtstationären Fall stammt von DEBYE und Verf. (38).

2. Die anschauliche Deutung der Leitfähigkeitsphänomene durch die Eigenschaften der Ionenwolke. Die Grundgedanken der Leitfähigkeitstheorie sind die folgenden: Bewegt sich ein Ion unter der Einwirkung einer äußeren Feldstärke durch die Lösung hindurch, so lagern sich die es umgebenden Ionen dauernd um, um die Ionenwolke bilden zu können. Nun braucht, wie wir sahen<sup>1</sup>, die Ionenwolke zu ihrem Entstehen oder Verschwinden eine endliche Zeit, die Relaxationszeit. Die Existenz dieser *Relaxationszeit* bewirkt folgendes: In einem Punkte vor dem bewegten Ion, also einer Stelle, nach der es sich hinbewegt, muß die elektrische Dichte der Ionenwolke zeitlich zunehmen; für einen Punkt hinter dem Ion muß die Elektrizitätsdichte hingegen abnehmen. Die Dichte vor dem Ion wird daher etwas kleiner sein als ihrem Gleichgewichtswert entsprechen würde; hinter dem Ion wird sie indessen noch nicht auf ihren Gleichgewichtswert abgefallen sein. Infolgedessen besteht während der Bewegung hinter dem Ion stets eine etwas größere elektrische Dichte der Wolke als vor dem Ion (vgl. Abb. 5). Die Folge der endlichen Relaxationszeit ist also eine *Dissymmetrie der Ladungsverteilung*, welche sich über die

<sup>1</sup> Vgl. S. 138.

ursprüngliche zentralsymmetrische Ionenwolke überlagert und die in Abb. 5 noch besonders hervorgehoben ist. D. h. infolge des Relaxationseffektes erfährt die Ionenwolke eine Strukturänderung der Ladungsverteilung; letztere überträgt rein elektrisch auf das Ion eine bremsende Kraft und bewirkt damit eine Beweglichkeitsverminderung. Diese *bremsende Relaxationskraft* muß offenbar mit wachsender Konzentration zunehmen. Neben diesem ersten Effekt ist aber noch ein zweiter Effekt vorhanden, der auf der Existenz der Ionenwolke beruht. In der Umgebung eines Ions befinden sich vorzugsweise Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, die sich unter der

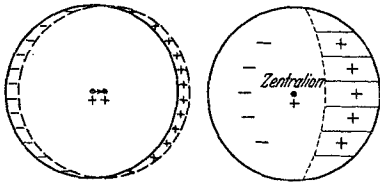


Abb. 5. Zusätzliche dissymmetrische Ladungsverteilung um ein stationär bewegtes Ion.

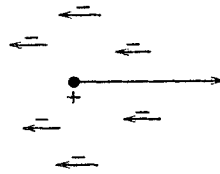


Abb. 6. Zur elektrophoretischen Kraft.

Einwirkung des äußeren Feldes in entgegengesetzter Richtung bewegen (vgl. Abb. 6). Diese werden das umgebende Lösungsmittel bis zu einem gewissen Grade mitschleppen, bedingen also, daß sich das betrachtete Einzelion nicht relativ zu einem ruhenden, sondern relativ zu einem in entgegengesetztem Sinne bewegten Lösungsmittel zu bewegen hat. Dadurch wird die auf das Ion übertragene Reibungskraft vermehrt und damit die Beweglichkeit vermindert. Dieser letzte Effekt ist nach denselben Prinzipien zu berechnen, die von HELMHOLTZ angewandt hat, um die Elektrophorese zu berechnen, entspricht daher einer *elektrophoretischen Kraft*. Das Gemeinsame des Relaxationseffektes und des elektrophoretischen Effektes besteht darin, daß beide mit der Dicke der Ionenwolke in unmittelbarem Zusammenhang stehen und deshalb die *erzeugten Kräfte der zweiten Wurzel aus der Konzentration  $c$*  des Elektrolyten *proportional* werden, wenigstens in der Grenze für geringe Konzentrationen. So erklärt sich das vor vielen Jahren von KOHLRAUSCH gefundene Gesetz, wonach bei geringerer Konzentration die Abweichung der molaren Leitfähigkeit von ihrem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional ist. Ja, überdies die Erklärung der Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, welche der ARRHENIUSSCHEN Theorie die allergrößten Schwierigkeiten bereitet, wird in sehr weitgehendem Maße auf Grund der neueren Vorstellungen über das Bild der Ionenwolke erreicht<sup>1</sup>. Der zuletzt genannte Effekt wurde von der Theorie vorausgesagt und später bestätigt<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Näheres s. II B 4. 5.    <sup>2</sup> Näheres s. S. 155 ff.

DEBYE und HÜCKEL (40) waren ursprünglich so vorgegangen, daß sie die durchschnittliche Kraft berechneten, welche ein mit konstanter Geschwindigkeit in geradliniger Richtung durch den Elektrolyten geführtes Ion erfährt. Durch diesen Ansatz berechnen sie indessen nach ONSAGER (182) den Widerstand des Ions zu groß, weil sie die Bewegungsart des Ions von vornherein festlegen. In Wirklichkeit wird das Zentralion zufolge der BROWNSchen Bewegung dauernd hin- und herzittern; dies hat zur Folge, daß die bremsende Kraft quantitativ einen anderen Wert annimmt. Bei der Diskussion der Ionenatmosphäre hat man also auf die BROWNSche Bewegung des Ions im Mittelpunkt desselben zu achten. Obwohl im Endresultat die Proportionalität der bremsenden Kraft mit der zweiten Wurzel aus der Konzentration bestehen bleibt, erfährt doch die Berechnung des Koeffizienten eine Änderung.

3. Das Grenzgesetz der Leitfähigkeit starker Elektrolyte im stationären Fall (Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER). Vergleich mit dem experimentellen Befund. Die quantitative Theorie, welche von ONSAGER (182) unter Richtigstellung der ursprünglichen Rechnungen von DEBYE-HÜCKEL für den stationären Fall gegeben wurde, ergab für die molare Leitfähigkeit (in praktischen Einheiten  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$ ) die im Falle verdünnter Lösungen gültige, von ONSAGER stammende, Beziehung

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - \Lambda_{I_0} - \Lambda_{II}. \quad (34)$$

Hierin bedeuten  $\Lambda_{\infty}$  die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung,  $-\Lambda_{I_0}$  den Leitfähigkeitsdefekt zufolge der Relaxationskraft und  $-\Lambda_{II}$  den Leitfähigkeitsdefekt zufolge der elektrophoretischen Kraft<sup>1</sup>. Der Index 0 von  $\Lambda_{I_0}$  erinnert an den stationären Fall.

Dabei gilt:

$$\Lambda_{I_0} = \frac{0,985 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} \frac{2q |z_1 z_2|}{1 + \sqrt{q}} \Lambda_{\infty} \sqrt{(v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2) c}, \quad (35)$$

$$\Lambda_{II} = \frac{29}{(D_0 T)^{1/2} \eta_0} (v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2)^{3/2} \sqrt{c}. \quad (36)$$

Darin ist:

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \cdot \frac{l_1 + l_2}{|z_2| l_1 + |z_1| l_2}, \quad (37)$$

$l_1$  bzw.  $l_2$  sind die Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung des Ions 1 bzw. 2, deren Summe das Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung  $\Lambda_{\infty}^*$  ergibt; so daß also gilt

$$\Lambda_{\infty}^* = l_1 + l_2. \quad (38)$$

$\eta_0$  bedeutet den Koeffizienten der inneren Reibung des Lösungsmittels.  $\Lambda_{I_0}$  und  $\Lambda_{II}$  sind nach (35, 36) der Quadratwurzel aus der molaren Konzentration  $c$  proportional.

<sup>1</sup> Vgl. S. 151.

In sehr zahlreichen Fällen<sup>1</sup> (so bei allen 1—1- und 1—2-wertigen wässrigen Salzen) stimmt der Neigungswinkel der  $\Lambda$ -Kurve als Funktion von  $\sqrt{c}$  mit dem ONSAGERSchen Grenzgesetz sehr gut überein. Im Rockefeller-Institut sind kürzlich von McINNES und seinen Mitarbeitern (162, 219) Leitfähigkeitsmessungen mit einer Genauigkeit<sup>2</sup> von 0,02% ausgeführt worden, die dem ONSAGERSchen Gesetz innerhalb der Meßgenauigkeit von  $c = 0,00003$  bis  $c = 0,001$  für 1—1-wertige Salze genügen. Abb. 7 zeigt die Resultate für KCl und NaCl.

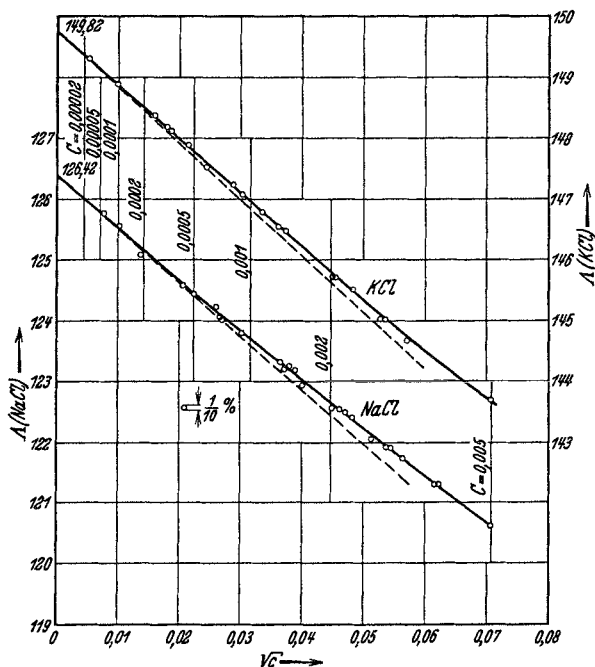


Abb. 7. Molare Leitfähigkeit sehr verdünnter NaCl- und KCl-Lösungen (in H<sub>2</sub>O bei 25° C).

Die berechneten Grenzneigungen entsprechen den gestrichelten Geraden. KNO<sub>3</sub> und AgNO<sub>3</sub> genügen der Theorie bis zu 0,002 N. Auch die Überführungszahlen stimmen in diesen Fällen sehr genau mit ONSAGERS Theorie<sup>3</sup> (161, 162) überein. Neuere Präzisionsmessungen an einigen 1—2-wertigen Salzen (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>) stammen von SHEDLOVSKY und BROWN (220) und bestätigen ONSAGERS Grenzgesetz<sup>4</sup>. Im Falle der Salze von höherem Valenztyp scheint es, als

<sup>1</sup> Näheres s. in (55, 56, 57) § 42 und besonders (231) und (47).

<sup>2</sup> Näheres zu dieser Präzisionsmethode s. in (218).

<sup>3</sup> Vgl. auch (56) S. 209f., besonders Abb. 50c.

<sup>4</sup> Die Abweichungen von dem Grenzgesetz sind von der Form

$$A'c + B'c \ln c - C'c^2$$

[vgl. auch (185)]. ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  sind Konstante.)

ob im Gebiete verdünnter Lösungen noch nicht genügende Daten vorliegen, um die Theorie prüfen zu können. Während die Säure HCl sehr genau der ONSAGERSchen Theorie bis zu Konzentrationen von 0,005 genügt (219)<sup>1</sup>, macht sich bei Jodsäure HJO<sub>3</sub> schon in stark verdünnten Lösungen ein Rückgang der Dissoziation bemerkbar. Vergleicht man 1—2-wertige Säuren mit der ONSAGERSchen Theorie, so zeigen sich starke Abweichungen, die wiederum auf Assoziationen schließen lassen.

Auch in *nichtwässerigen Lösungsmitteln* ist bei 1—1-wertigen Salzen die Theorie in vielen Fällen gut erfüllt. Erst bei niedriger Dielektrizitätskonstante unter 30 treten systematische Abweichungen von der ONSAGER-Formel auf. Mit sinkender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels biegen die Leitfähigkeitskurven immer stärker nach unten ab; man muß hier auf eine immer stärkere Ionenassoziation schließen. Überblickt<sup>2</sup> man die experimentellen Resultate in nichtwässerigen Lösungsmitteln, so erkennt man, daß die Verhältnisse oft sehr spezifisch liegen und die Bedeutung der Dielektrizitätskonstante als maßgebender Faktor für die Dissoziation in den Hintergrund tritt. Es scheint, als ob zwei Gruppen von Lösungsmitteln zu unterscheiden sind. Die wasserähnlichen Lösungsmittel, wie z. B. Alkohol, Hydrazin, wasserfreier Cyanwasserstoff<sup>3</sup> haben auch nivelierenden Einfluß. Die 1—1-wertigen Salze neigen hier bereits stärker zur Assoziation als in Wasser. Die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist dann für die Leitfähigkeitserscheinungen von determinierender Bedeutung. Zweitens hat man Lösungsmittel zu unterscheiden, welche durchaus differentiierenden Charakters sind, wie z. B. Nitrobenzol, Benzotrinitril, Nitromethan, Anilin, Cyclohexanon und Aceton. In diesen Lösungsmitteln sind die 1—1-wertigen Salze meist schwache Elektrolyte. Die Verhältnisse liegen hier oft sehr verwickelt. Die DEBYESche Theorie ist in diesen Fällen außerstande, diesem mannigfaltigen Erscheinungskomplex gerecht zu werden und ein vollständiges Verhalten der elektrolytischen Lösungen zu geben.

Auch die *Druck- und Temperaturabhängigkeit*<sup>4</sup> wird von der ONSAGER-Theorie in den Fällen, wo sie bei normalen Drucken und Temperaturen erfüllt ist, gut wiedergegeben. ZISMANN (257), der die Druckabhängigkeit untersucht hat, benutzt noch nicht die quanti-

<sup>1</sup> Vgl. (55, 56, 57) § 42.

<sup>2</sup> Vgl. (55, 56, 57) § 42. Weitere Literatur § 21. Siehe besonders (236) und (231) S. 219f., 256f. An neueren Untersuchungen der WALDENSchen Schule nenne ich (238—242); vgl. außerdem (21, 23).

<sup>3</sup> Vgl. (21).

<sup>4</sup> Näheres s. in (55, 56, 57) § 42 und besonders (47). Ergänzend führen wir eine umfangreiche Experimentalarbeit über die Druckabhängigkeit von BRANDER (14) an. Den Temperatureinfluß hat kürzlich CLEWS (20) in annähernder Übereinstimmung mit ONSAGERS Theorie an einigen 1—1-wertigen und 1—2-wertigen starken Elektrolyten untersucht.

tative ONSAGER-Theorie, sondern die qualitative von DEBYE-HÜCKEL; demzufolge bedürfen seine Schlüsse einer Modifikation.

Die Leitfähigkeitstheorie ist kürzlich von ONSAGER und FUOSS (185) mittels der Matrizenmethode auf *Mischungen von mehreren Elektrolyten* in einem bestimmten Lösungsmittel ausgedehnt. Die gewonnenen Formeln für die Ionenäquivalentleitfähigkeiten sind zu kompliziert, um hier reproduziert zu werden<sup>1</sup>. Die allgemeine Diskussion ist recht mühsam; sie ist daher bisher nur auf die einfachsten Fälle (z. B. drei Ionenarten) angewandt. Zudem existieren hier auch noch keine Präzisionsmessungen wie im Falle einfacher Elektrolyte. Wir erwähnen nur Beobachtungen von BRAY und HUNT (16), welche die Leitfähigkeit von Mischungen der Elektrolyte NaCl und HCl bestimmten. Wenn es sich um einfache Elektrolyte handelt, ist die Ionenäquivalentleitfähigkeit des Cl'-Ions in 0,01 n HCl dieselbe wie in 0,01 n KCl und folglich unabhängig von der Gegenwart des anderen Ions. Dagegen erfährt in einer HCl — KCl-Mischung das rasch bewegliche H'-Ion eine größere Beweglichkeitsverminderung als die gewöhnliche in einem einfachen Elektrolyten; das langsamer wandernde K'-Ion erfährt gegenüber seinem Verhalten in einer einfachen Lösung eine Beschleunigung; das Cl'-Ion behält seine ursprüngliche Geschwindigkeit bei. Eine erste theoretische Erklärung hierfür haben BENNEWITZ-WAGNER und KÜCHLER (8) gegeben<sup>2</sup>. Die genauen Rechnungen von ONSAGER und FUOSS (185) entsprechen qualitativ den Beobachtungen von BRAY und HUNT. Messungen von A. KAY SMITH und R. A. GORTNER (133) scheinen quantitativ der ONSAGER-FUOSS-Theorie zu genügen.

4. Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte (Theorie von DEBYE-FALKENHAGEN). Experimentelle Prüfung der Theorie. DEBYE und Verf. (38) vermochten die Rechnungen über die Leitfähigkeit auf den nichtstationären Fall zu verallgemeinern. Dervon ihnen vorhergesagte und später experimentell bestätigte Effekt der *Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit* und der *Dielektrizitätskonstante* beruht auf folgender *anschaulichen Deutung* mit Hilfe des Bildes der Ionenwolke: Legt man an den Elektrolyten ein elektrisches Wechselfeld an, so wird jedes Ion in der Lösung im

<sup>1</sup> Die Gleichung für die Ionenäquivalentleitfähigkeit unterscheidet sich von der für einfache Elektrolyte gültigen Formel durch folgendes: 1. übernimmt die Rolle der molaren Konzentration  $c$  die Ionenstärke  $J$ ; 2. ist die Relaxationskraft bezüglich eines bestimmten Ions abhängig von den Beweglichkeiten, Wertigkeiten und Konzentrationsverhältnissen aller vorhandenen Ionen. Das elektrophoretische Glied ist dagegen unabhängig von der Art der die Ionenatmosphäre zusammensetzenden Ionen.

<sup>2</sup> Betreffs einer anschaulichen Deutung dieses Effektes auf Grund des Bildes der Ionenwolke vgl. (61); s. in diesem Zusammenhang die neueren Messungen der Niederfrequenzleitfähigkeit von Mischungen wässriger Elektrolytlösungen (44).

Rhythmus der Frequenz hin- und herbewegt. Verlaufen die Schwingungen langsam genug, so wird die Dissymmetrie der Ladungsverteilung in der Ionenwolke der Abb. 5 entsprechen, während das zentrale Ion sich nach rechts bewegt. Wenn sich das zentrale Ion nach links bewegt, wird die Dissymmetrie entgegengesetztes Vorzeichen annehmen. Die molare Leitfähigkeit hat in diesem Falle langsamer Frequenzen nahezu den stationären Wert. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn das zentrale Ion außerordentlich rasch hin- und herbewegt wird. Da die Ionenwolke zur Erreichung ihrer Dissymmetrie eine Zeit von der Größenordnung der Relaxationszeit benötigt, wird sich jetzt jene dissymmetrische Ladungsverteilung gar nicht mehr ausbilden können; es fehlt daher die Relaxationskraft<sup>1</sup> beinahe vollständig und die Leitfähigkeit muß mit zunehmender Frequenz des Wechselfeldes wachsen. Da nun nach (4) die Relaxationszeit  $\theta$  in Wasser ungefähr  $10^{-10}/c$  sec ist, so wird man dieses Ansteigen der Leitfähigkeit z. B. für  $c = 10^{-4}$  bei einer Schwingungszeit von  $10^{-6}$  sec, d. h. für elektrische Wellen von 300 m, erwarten. Allgemein tritt für *Wellenlängen* von der *Größenordnung: Lichtgeschwindigkeit*  $\times$  *Relaxationszeit* eine *Vergrößerung der Leitfähigkeit gegenüber dem stationären Fall* auf. Eine merkliche Frequenzabhängigkeit oder *Dispersion der Leitfähigkeit* tritt also dann ein, wenn die Schwingungszeit des Feldes zur Leitfähigkeitsermittlung etwa von der Größenordnung  $\theta$  ist. Der Unterschied gegenüber dem stationären Fall besteht darin, daß der Anteil, den wir für die Kreisfrequenz  $\omega = 0$  in Formel (34)  $\Lambda_{I_0}$  nannten, jetzt eine Funktion der Frequenz wird, also geschrieben werden kann<sup>2</sup>:

$$\Lambda_{I\omega} = \Lambda_{I_0} \chi(\omega\theta, q), \quad (39)$$

worin  $\chi(\omega\theta, q)$  eine Funktion ist, die für  $\omega = 0$  den Wert 1 besitzt und sich mit wachsendem  $\omega$  der Null nähert;  $\chi$  hat die Gestalt

$$\chi(\omega\theta, q) = \frac{1 + \sqrt{q}}{\sqrt{q} \left[ \left(1 - \frac{1}{q}\right)^2 + \omega^2 \theta^2 \right]} \left\{ \left(1 - \frac{1}{q}\right) \left(\bar{R} - \frac{1}{\sqrt{q}}\right) + \omega\theta \bar{Q} \right\}; \quad (40)$$

hierin ist

$$\bar{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (1 + \omega^2 \theta^2)^{1/2} + 1 \}^{1/2}; \quad \bar{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (1 + \omega^2 \theta^2)^{1/2} - 1 \}^{1/2}. \quad (41)$$

Die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_\omega$  wird also:

$$\Lambda_\omega = \Lambda_\infty - \Lambda_{I\omega} - \Lambda_{II}. \quad (42)$$

Die Funktion  $\chi$  findet man in (38) tabelliert. Bei Kenntnis von  $\chi$  übersieht man leicht den Einfluß der Wertigkeit, der Konzentration, der Beweglichkeit der Ionen, der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante auf das Dispersionsphänomen der Leitfähigkeit<sup>3</sup>. Zur

<sup>1</sup> Vgl. S. 151.

<sup>2</sup> Der elektropheretische Anteil ist nahezu frequenzunabhängig, s. S. 157, Anm. 2.

<sup>3</sup> Alles Nähere in (38, 65) oder (55, 56, 57) § 43.

Illustration der *Größe des Effektes* diene als Beispiel<sup>1</sup> eine  $\text{CdSO}_4$ -Lösung bei einer Konzentration  $c = 0,001$ . Die Temperatur betrage  $18^\circ \text{C}$ . Die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung werde aus den Beweglichkeiten ( $\text{Cd}'' : 46$ ;  $\text{SO}_4'' : 67,8$ ) zu  $\Lambda_\infty^* = 114,3$  angenommen; damit ist die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  $\Lambda_\infty = 228,6$ . Die elektrophoretische Leitfähigkeitsverminderung, die in dem Wellenbereich merklicher Dispersion als nahezu frequenzunabhängig angesehen werden kann<sup>2</sup>, beträgt  $-A_{II} = -12,8$  (in Prozenten von  $\Lambda_\infty$  5,6%); die Leitfähigkeitsverminderung infolge der Relaxationskraft beträgt für den stationären Fall  $-A_{Io} = -12,9$  (in Prozenten von  $\Lambda_\infty$  5,7%). In Prozenten von  $\Lambda_\infty$  ausgedrückt ist folglich die Gesamtverminderung der Leitfähigkeit für unser Beispiel 11,3%. Um den Dispersionseffekt der Leitfähigkeit quantitativ zu übersehen, ist in Abb. 8 als Ordinate die Differenz  $\delta_\omega$  der molaren Leitfähigkeit gegenüber ihrem Wert bei unendlicher Verdünnung aufgezeichnet, in Prozenten derjenigen Differenz, die für stationäre Ströme gemessen werden kann, gemäß

$$\delta_\omega = 100 \frac{\Lambda_\infty - \Lambda_\omega}{\Lambda_\infty - \Lambda_{\omega=0}}. \quad (43)$$

Wie schon eben erwähnt, ist der eine Teil dieser Differenz, der von der elektrophoretischen Wirkung herrührt, in dem Wellenlängenbereich, in dem Dispersion auftritt, nahezu frequenzunabhängig. Der andere Teil, der von der Relaxationskraft herrührt und bei langen Wellen voll ausgebildet ist, wird mit abnehmender Wellenlänge kleiner und ist z. B. bei  $l' = 6,5 \text{ m}$  auf die Hälfte gesunken. Die Erhöhung der molaren Leitfähigkeit in Prozenten ausgedrückt, beträgt hier also 2,8%. Sehr groß wird der Effekt für Ionen höherer Wertigkeit in Lösungsmitteln hoher Viskosität. GÄRTNER (86) konnte so für eine Lösung von  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  in einem Glycerin-Wassergemisch eine *Erhöhung der Leitfähigkeit* auf das *Sechsfache* durch *Hochfrequenz* nachweisen<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Weitere Beispiele in (55, 56, 57) § 43.

<sup>2</sup> Denn die Reibungskoppelung zwischen den Ionen und die die elektrophoretische Kraft hervorrufoende gitterähnliche Verteilung der Ionen stehen mit der Relaxationszeit  $\theta$  in keinem Zusammenhang.

<sup>3</sup>  $\text{MgSO}_4$  in Glycerin-Wassergemisch entspricht qualitativ der Theorie (115).

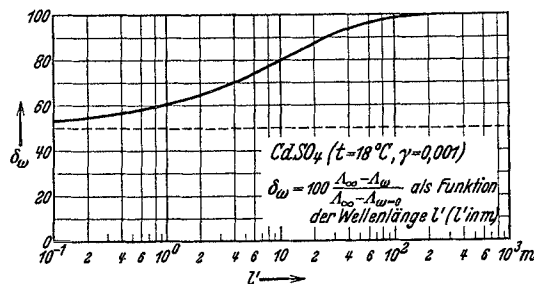


Abb. 8. Dispersionseffekt der Leitfähigkeit.



Gleichzeitig ist eine *Dispersion* der *Dielektrizitätskonstante* der Lösung mit einer solchen der *Leitfähigkeit* verknüpft. Diese hängt mit folgender Besonderheit, die beim Dispersionseffekt auftritt, zusammen: Während ein stationär bewegtes Ion bei gewöhnlichen Feldstärken eine seiner Geschwindigkeit proportionale Relaxationskraft erfährt, entspricht bei einem periodisch hin- und herbewegten Ion der Momentanwert der Relaxationskraft nicht mehr der im gleichen Zeitpunkt vorhandenen Geschwindigkeit; zufolge der Relaxationszeit tritt zwischen der wirksamen Relaxationskraft und der erzeugten Geschwindigkeit des Ions eine *Phasendifferenz* auf. Das bedeutet, daß der Strom zwei Komponenten besitzt, von denen die eine mit der Feldstärke selbst, die andere mit dem zeitlichen Differentialquotienten der elektrischen Feldstärke, also mit einer Phasendifferenz von  $90^\circ$  gegenüber der wirksamen elektrischen Feldstärke, schwingt. Ein Strom letzterer Art bedeutet aber nach MAXWELL einen *Verschiebungsstrom*, der dann ohne weiteres mit der Dielektrizitätskonstante im Zusammenhang steht, während der Leitungsstrom die Leitfähigkeit ergibt. Die genannte Phasendifferenz bewirkt demnach eine *Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante*, die von der *Frequenz* des Wechselfeldes abhängig sein muß. Daß eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante auftreten muß, erkennt man *anschaulich* wieder auf Grund des Bildes der Ionenwolke auf folgende Weise: Denken wir uns das Zentralion mit seiner Ionenatmosphäre. Plötzlich werde das Zentralion um eine kleine Strecke verschoben. Zuzufolge der endlichen Relaxationszeit der Ionenwolke ist diese daher noch im wesentlichen um den ursprünglichen Ionenmittelpunkt zentriert. Daher wirkt auf das verschobene Ion eine Art quasielastische Kraft, die bestrebt ist, es in seine ursprüngliche Lage zurückzuziehen. Diese quasielastische Verknüpfung zufolge der elektrostatischen Bindung ist bekanntlich einer Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante äquivalent. Nicht nur undissoziierte Dipolmolekeln können eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante, z. B. durch Orientierung, bewirken, sondern auch bei vollständiger Dissoziation tritt eine solche Vergrößerung in Erscheinung. Die Theorie (38) ergibt für den *Dielektrizitätskonstantenüberschuß*  $D_\omega - D_0$

$$D_\omega - D_0 = \frac{1,97 \times 10^6 z_1 z_2 \sqrt{v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2} \sqrt{q}}{T \sqrt{D_0} T \omega \theta \left[ \left(1 - \frac{1}{q}\right)^2 + \omega^2 \theta^2 \right]} \left[ \bar{Q} \left(1 - \frac{1}{q}\right) - \omega \theta \left(\bar{R} - \frac{1}{\sqrt{q}}\right) \right] \sqrt{c}. \quad (44)$$

Speziell im stationären Fall, also für  $\omega = 0$ , wird

$$D_{\omega=0} - D_0 = \frac{1,97 \times 10^6 |z_1 z_2| \sqrt{v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2} \sqrt{q} c}{T \sqrt{D_0} T^2 \left(1 + \frac{1}{q}\right)}. \quad (45)$$

Für die Diskussion der Dispersion der Dielektrizitätskonstante ist es notwendig, sich eine Interpolationstabelle herzustellen, die verschiedenen  $\omega\theta$  und  $q$  solche für  $\frac{D_\omega - D_0}{D_{\omega=0} - D_0}$  zuordnet<sup>1</sup>. Diese ermöglicht es sofort, die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für jeden beliebigen einfachen Elektrolyten zu diskutieren, wenn man für  $D_{\omega=0} - D_0$  noch die Formel (45) heranzieht<sup>2</sup>.

*Experimentell nachgewiesen* wurde der theoretisch vorausgesagte Effekt der *Dispersion der Leitfähigkeit* von SACK und Mitarbeitern (17, 205), ZAHN und Mitarbeitern (201, 202, 255), DEUBNER (42, 43), WIEN und Mitarbeitern (173, 247) und MALSCH und Mitarbeitern (120, 163)<sup>3</sup>. Die zuerst genannten Forscher schließen aus der Resonanzstromstärke mittels einer Ausschlagsmethode auf den Widerstand des Elektrolyten. ZAHN und seine Mitarbeiter ermitteln die *Leitfähigkeit aus der Größe der Wirbelstromverluste*, die in einem Elektrolyten im hochfrequenten magnetischen Wechselfeld auftreten. Beide Methoden benutzen die Resonanzamplitude eines ungedämpft angeregten Schwingungskreises; diese ist im wesentlichen dem Elektrolytwiderstand proportional. Während SACK den Elektrolyten in den Kondensator des Schwingungskreises verlegt, legt ZAHN ihn als Wirbelstromdämpfung in die Selbstinduktion des Schwingungskreises. Die Methoden von SACK und ZAHN beruhen also auf der Messung der Dämpfung eines den Elektrolyten enthaltenden Schwingungskreises durch die Amplitude, zu der ihn ein Röhrensender aufschaukelt. Das Prinzip der ersten Methode von DEUBNER (42) beruht auf einer *Kompensation*. Ein gewöhnlicher Röhrensender mit variabler Rückkopplung enthält parallel zu seinem Kondensator einen Elektrolytwiderstand. Ein einfacher aperiodischer Empfangskreis mit Detektor und Galvanometer mißt in Skalenteilen des letzteren die Schwingungsintensität. Wird nun die Rückkopplung so eingestellt, daß der Sender eben gerade schwingt, so ist die Schwingungsintensität sehr empfindlich gegen eine Änderung des Elektrolytwiderstandes. Durch Auswechseln verschiedener Elektrolyte kann man also diese sehr genau auf ihr Hochfrequenzleitvermögen vergleichen. In einer späteren Arbeit hat DEUBNER (43) zwei weitere neue Methoden entwickelt, die es gestatten, den Vergleich der Hochfrequenzleitfähigkeiten zweier bei Niederspannung gleichleitender Elektrolyte kalorimetrisch durchzuführen. Die eine neue Methode verwendet ein *Elektrolytthermometer*; dieses besteht aus einem Elektrolytgefäß, das mittels einer angesetzten Kapillare zum Thermometer ausgebildet wurde. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt 1/100. Die andere Methode von

<sup>1</sup> Näheres s. in (63).

<sup>2</sup> Näheres s. in (63) oder (55, 56, 57) § 43.

<sup>3</sup> Ausführliche Darstellung der experimentellen Methoden und Diskussion s. in (55, 56, 57) § 44.

DEUBNER bedient sich des *Differentialluftthermometers* und besitzt eine Genauigkeit von etwa  $0,5\text{‰}$ . WIEN und seine Schüler benutzen zur *gleichzeitigen Messung der Dielektrizitätskonstante wie auch der Leitfähigkeit eine Barettermethode*<sup>1</sup>, d. h. die meßbare Änderung des Widerstandes eines Drahtes, der durch den induzierten Strom in verschiedener Weise erwärmt wird. Wegen der allgemeinen Bedeutung der Methode von WIEN wollen wir kurz auf sie eingehen. Das Prinzip der WIENSchen Methode ist aus Abb. 9 ersichtlich<sup>2</sup>. In einem Schwingungskreis wird mittels eines Röhrensenders ein Hochfrequenzstrom erzeugt, der sich in einen Meßkreis und einen Vergleichskreis teilt. Eine Baretteranordnung ermöglicht die Feststellung der Gleichheit dieser beiden Zweige. Der Flüssigkeitswiderstand wird in Abb. 9 schematisch durch die Kombination  $R_1, c$  dargestellt. Ändert

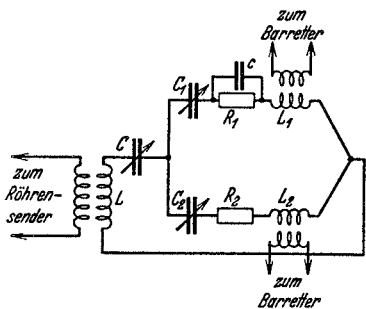


Abb. 9. WIENS Methode zur Messung von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante.

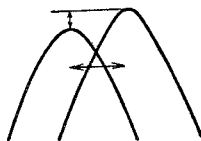


Abb. 10. Resonanzkurven.

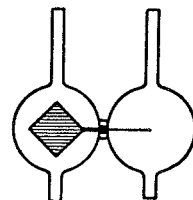


Abb. 11. Zelle für Hochfrequenzmessungen.

man die Kapazität  $C_1$ , so erhält man eine Resonanzkurve. Diese Resonanzkurven verschieben sich seitlich und in der Höhe, wenn sich der Widerstand und die Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten ändern (vgl. Abb. 10). Aus der Höhe und Lage der Resonanzkurve kann man auf die Leitfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante schließen<sup>3</sup> (vgl. Abb. 10). Den maximalen Ausschlag des Barettergalvanometers erhält man, wenn die Kapazität des Kreises durch die Selbstinduktion kompensiert wird. Die Messung geschah nun auf folgende Weise. Zunächst wurde das Elektrolytgefäß mit NaCl oder HCl gefüllt und die Resonanzkurve aufgenommen. Wurde nun der Elektrolyt durch einen anderen gleicher Leitfähigkeit ersetzt, so ergab sich eine andere Resonanzkurve (vgl. Abb. 10). Es mußten nun Leitfähigkeit und Kapazität der zweiten Lösung so abgeändert werden, daß wieder die erste Resonanzkurve erhalten wurde. Die

<sup>1</sup> Näheres s. in (55, 56, 57) § 22; vgl. auch S. 165 ff.

<sup>2</sup> Näheres s. in (173, 247).

<sup>3</sup> Wenn sich z. B. der Widerstand ein wenig ändert, die Dielektrizitätskonstante jedoch konstant bleibt, liegen die Scheitel der verschiedenen Resonanzkurven angenähert auf einer Geraden. Für eine andere Dielektrizitätskonstante liegen die Scheitelpunkte auf einer um ein Stück verschobenen Geraden.

Änderung der Leitfähigkeit erfolgte einfach durch kleine Konzentrationsänderungen, die der Kapazität durch einen Kondensator im Nebenschluß. Als solcher wurde eine weitere Flüssigkeit benutzt, die direkt mit der Elektrolytquelle verschmolzen war (vgl. Abb. 11). Als variables Dielektrikum dienten Wasser-Alkoholgemische verschiedener Konzentration. Die bisher kurz besprochenen Methoden sind *Relativmethoden*, d. h. die Wirkungen höherwertiger Elektrolyte werden mit solchen 1—1-wertiger Elektrolyte verglichen. MALSCH und seine Mitarbeiter (120, 163) haben eine *Absolutmethode* ausgearbeitet, die den *Elektrolytwiderstand durch Erwärmung eines Elektrolytthermometers direkt zu bestimmen gestattet*. Die Methode von MALSCH gestattet es gleichzeitig Strom und Spannung zu messen. Das Meßgefäß mit den Platinelektroden *EE* (vgl. Abb. 12) wurde durch Anschmelzen einer Kapillaren als Thermometer ausgebildet und direkt mit den Klemmen eines Einfadenelektrometers durch ganz kurze Zuleitungen verbunden. Die ganze Anordnung wird zur Abschirmung äußerer Störungen mit einem geerdeten Blechgehäuse umgeben. Abwechselnd wird die Wärmeentwicklung bei Niederfrequenz und Hochfrequenz bei verschiedenen Spannungen gemessen. Das Hauptgewicht liegt nach MALSCH in der Beobachtung der Hochfrequenzerwärmungen des Lösungsmittels, welche die Hauptfehlerquellen bei diesen absoluten Messungen bilden. Trotz der sehr kleinen Relaxationszeiten der Dipole (von der Größenordnung  $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  sec) betragen z. B. bei Äthylalkohol die durch Hochfrequenzerwärmungen des Lösungsmittels hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderungen bereits ein Vielfaches des DEBYE-FALKENHAGEN-Effektes der verdünnten Lösungen. Nach MALSCH verhalten sich die Dipolflüssigkeiten quantitativ sehr verschieden. MALSCH unterscheidet zwischen solchen, die große Erwärmungen zeigen (z. B. die Alkohole) und solchen mit kleinen Erwärmungen (z. B. Wasser, Glyzerin, Aceton). Zur absoluten Messung sind also die letztgenannten Lösungsmittel besonders geeignet; sie neigen zur Assoziation und geben bekanntlich keine quantitative Übereinstimmung mit der DEBYESchen Dipoltheorie<sup>1</sup>.

Die *Ergebnisse* der zahlreichen ausgeführten *Experimentaluntersuchungen* sind kurz die folgenden<sup>2</sup>: Die Voraussage der Dispersion der Leitfähigkeit ist im wesentlichen bestätigt worden. Zahlreiche

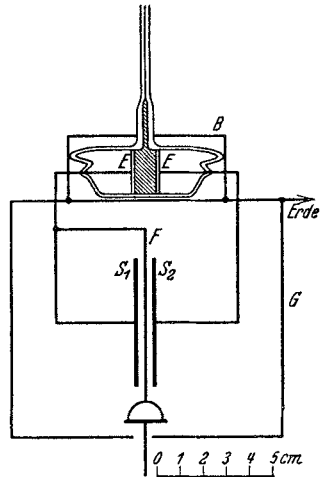


Abb. 12.  
MALSCH'S Methode zur Messung  
von Hochfrequenzleitfähigkeit.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. (33), S. 88 f.

<sup>2</sup> Näheres s. in (55, 56, 57) § 43.

starke Elektrolyte in Wasser als Lösungsmittel<sup>1</sup> sind untersucht worden. Interessant ist ein Vergleich der mittels der verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate. In Abb. 13 sind die prozentualen<sup>2</sup> Leitfähigkeitserhöhungen  $\Delta A$  für  $\text{MgSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ\text{C}$  und einer Konzentration  $c = 0,001$  Mol/Liter in Abhängigkeit von der Wellenlänge (in Meter) aufgetragen. Diese Kurve illustriert die quantitative Richtigkeit der Vorhersage der Theorie. Um den Konzentrationsverlauf des Dispersionseffektes der Leitfähigkeit zu illustrieren, geben

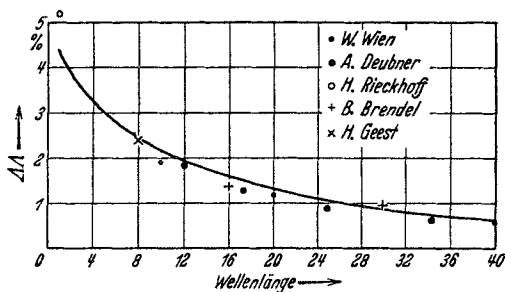


Abb. 13. Variation des Dispersionseffektes mit der Frequenz für  $\text{MgSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ .  $c = 0,001$ .

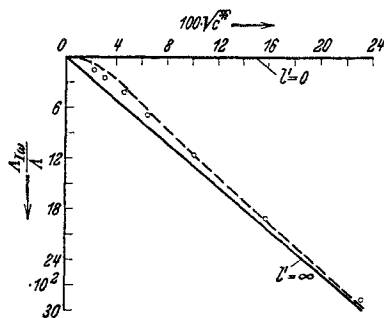


Abb. 14. Hochfrequenzleitfähigkeitsanteil von  $\text{MgSO}_4$  nach Messungen von WIEN in Abhängigkeit von  $\sqrt{c^*}$ .

wir als Beispiel  $\text{MgSO}_4$  bei 10 m Wellenlänge, das von WIEN (247) bei etwa  $20^\circ\text{C}$  untersucht wurde. In Abb. 14 ist die Leitfähigkeitsänderung [vgl. Formel (39)] in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Äquivalentkonzentration  $c^*$  (in Äquivalent pro Liter Lösung) wiedergegeben. Man erkennt, daß die beobachteten Werte in der Nähe der theoretischen Kurve liegen. Die stark ausgezogene Kurve entspricht dem stationären Fall.

Der Temperatureinfluß auf die Dispersion der Leitfähigkeit ist kürzlich von H. GEEST (88) bei einer Wellenlänge von 8 m untersucht worden. Diese Meßergebnisse stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit im wesentlichen mit der theoretischen Voraussage überein. Von GÄRTNER (86) ist der Dispersionseffekt auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln untersucht worden. In Methylalkohol fand GÄRTNER an  $\text{MgSO}_4$  der Molarität 0,072 eine Steigerung der Leitfähigkeit gegenüber  $\text{KCl}$  um 5,5 % bei 15,5 m Wellenlänge. Ein Vergleich mit der Theorie ist deshalb nicht möglich, weil diese nur im Gebiet verdünnter Lösungen zu Recht besteht. HARADA (115) hat kürzlich  $\text{MgSO}_4$  in einem Wasser-Glyzeringemisch untersucht und die Theorie bestätigt. Eine systematische Studie der Einwirkung der Dielek-

<sup>1</sup> Betreffs der nichtwässrigen Lösungsmittel siehe die sogleich folgenden Bemerkungen.

<sup>2</sup> Dabei ist  $\Delta A = 100 \frac{A_{I\omega} - A_{I\infty}}{A}$ .

trizitätskonstante auf den Dispersionseffekt der Leitfähigkeit fehlt vorerst. Besonders interessant ist es, daß z. B. bei  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  in KAHLBAUM-Glyzerin eine Steigerung der Hochfrequenzleitfähigkeit gegen KCl auf das Fünffache beobachtet wurde. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß der Effekt trotz der Stärke im wesentlichen als interionische Wirkung gedeutet werden kann. Die Größe dieses Effektes dokumentiert die Bedeutung der elektrischen Ionenkräfte. Die Voraussage des Verfs.<sup>1</sup>, daß *schwache Elektrolyte* zufolge der in ihnen vorhandenen Ionen einen Dispersionseffekt aufweisen, ist kürzlich von WHITMORE (245) bestätigt

worden. Die meisten untersuchten Elektrolyte zeigten ein Anwachsen der Hochfrequenzleitfähigkeit entsprechend der Theorie, wobei man nur auf die in der Lösung vorhandenen Ionen zu achten hat; die Ionenkonzentration ist indessen nicht sehr genau bekannt. Bei  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{ZnJ}_2$  in Aceton treten größere Leitfähigkeitserhöhungen auf. WITHMORE nimmt an, daß hier eine anormale Dipolabsorption auftritt, hervorgerufen durch die Assoziation nichtdissoziierter Molekeln mit den Molekülen des Lösungsmittels. Auch der *Dispersionseffekt der Dielektrizitätskonstante* ist neuerdings von mehreren Forschern (92, 117, 125, 132, 173, 188, 193, 247) im Sinne der Vorhersage der Theorie<sup>2</sup> experimentell bestätigt worden. Wir geben in Abb. 15 die Dielektrizitätskonstantenänderung bei  $\text{MgSO}_4$  und einer Wellenlänge von 10 m nach Messungen von WIEN (247) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Äquivalentkonzentration wieder<sup>3</sup>. Die beobachteten Werte liegen in der Nähe der theoretischen gestrichelten Kurve. Die stark ausgezogene Gerade

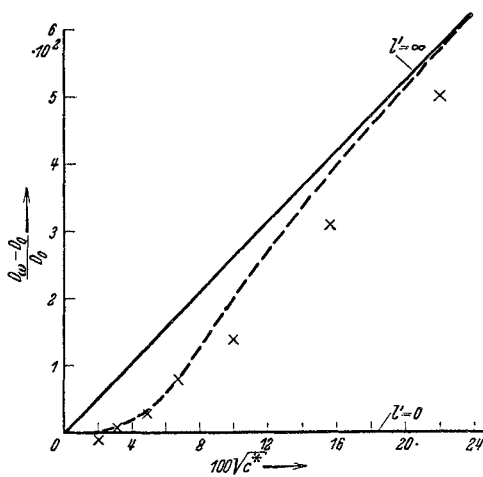


Abb. 15. Zur Dielektrizitätskonstantenänderung von  $\text{MgSO}_4$  in Abhängigkeit von  $\sqrt{c^*}$ .

zurihnen nichtdissoziierter Molekeln mit den Molekülen des Lösungsmittels. Auch der *Dispersionseffekt der Dielektrizitätskonstante* ist neuerdings von mehreren Forschern (92, 117, 125, 132, 173, 188, 193, 247) im Sinne der Vorhersage der Theorie<sup>2</sup> experimentell bestätigt worden. Wir geben in Abb. 15 die Dielektrizitätskonstantenänderung bei  $\text{MgSO}_4$  und einer Wellenlänge von 10 m nach Messungen von WIEN (247) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Äquivalentkonzentration wieder<sup>3</sup>. Die beobachteten Werte liegen in der Nähe der theoretischen gestrichelten Kurve. Die stark ausgezogene Gerade

<sup>1</sup> Vgl. (55) S. 220, Anm. 1. Im WIENSchen Laboratorium werden zur Zeit schwache Salze mit hohem Dipolmoment untersucht, die bei Hochfrequenz Dipolverluste haben. Diese Salze scheinen gleichzeitig auch einen großen Spannungsdissoziationseffekt (vgl. S. 169 ff.) zu besitzen. Da aber bei steigender Dissoziation die Ionen einen kleineren Dipolverlust haben als die ursprünglichen Moleküle, so sinkt bei Hochfrequenz die scheinbare Leitfähigkeit mit der Spannung. Dipolverluste von Salzmolekeln in verschiedenen Lösungsmitteln werden von WIEN bestimmt werden. (Freundliche briefliche Mitteilung von Herrn Geheimrat WIEN.)

<sup>2</sup> Vgl. S. 158 ff.

<sup>3</sup> Die Temperatur betrug etwa 20°C.

entspricht dem stationären Fall. JEŹEWSKI und KAMECKI (125, 132) bestätigen die Theorie mittels einer Resonanzmethode an HCl, NaCl, KCl, MgSO<sub>4</sub> und CuSO<sub>4</sub>. ORTHMANN (188) findet ebenfalls bei niedrigen Konzentrationen eine Vermehrung der Dielektrizitätskonstante im Sinne der Theorie. PLÖTZE (193) maß mittels der DRUDESCHEN Methode bei einer Wellenlänge von 50 m den Dispersionseffekt der Dielektrizitätskonstante an wässrigen Lösungen von CuSO<sub>4</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und K<sub>4</sub>(FeCN)<sub>6</sub>. Seine Ergebnisse stimmen gut mit der Theorie überein. Ganz neuerdings ist der Effekt mittels einer Resonanzmethode von HENNINGER (117) im MIESCHEN Laboratorium gemessen worden. HENNINGER untersuchte Lösungen von CuSO<sub>4</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> bei einer Wellenlänge von etwa 15 m und fünf verschiedenen Konzentrationen (von etwa 0,0008 bis 0,007). Diese Frequenz von etwa  $2 \cdot 10^7$  Hz wurde gewählt, da man sich gerade im Gebiet der stärksten Änderung der Dielektrizitätskonstante befand. Die Beobachtungsergebnisse von HENNINGER sind mit der Theorie in guter Übereinstimmung.

**5. Der Feldstärkeeffekt starker Elektrolyte von M. WIEN und seine theoretische Deutung.** Die älteren Leitfähigkeitsbestimmungen sind stets bei kleinen Feldstärken von der Größenordnung 1 Volt/cm ausgeführt worden. Die Ionengeschwindigkeit ist außerordentlich gering und beträgt z. B. für ein Na<sup>+</sup>-Ion in einem Feld von 1 Volt/cm  $0,00044 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ . Bei diesen kleinen Geschwindigkeiten sind Stromstärke und angelegte Spannung zueinander proportional; es gilt das OHMSCHE Gesetz im Sinne der Konstanz der Leitfähigkeit. Bei sehr hohen Feldstärken von der Größenordnung  $10^4$  bis  $10^5$  Volt/cm gelang es M. WIEN (246) eine Abweichung vom OHMSCHEN Gesetz aufzudecken, die für die theoretische Entwicklung des Elektrolytproblems von hervorragender Bedeutung geworden ist. Bei diesen hohen Feldern von  $10^5$  Volt/cm haben die Ionen die relativ sehr hohen Geschwindigkeiten von einigen Metern pro Sekunde.

Werfen wir zunächst einen kurzen Blick auf die von WIEN benutzte *experimentelle Anordnung*. Die Schwierigkeit der Untersuchung lag darin, daß bei irgendeiner längeren Dauer eines starken Stromes die gewaltige JOULESCHE Wärme und elektrolytische Zersetzung jede Messung unmöglich macht. Es blieb daher nur übrig, ganz außerordentlich kurz dauernde Stromstöße von etwa 1 Millionstel Sekunde für diese Messungen zu verwenden. Es würde natürlich das beste sein, wenn die benutzte Spannung während dieser kurzen Zeitdauer konstant wäre. In Wirklichkeit steigt sie bis zu einem maximalen Betrage an und nimmt dann wieder bis Null ab. Um den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Feldstärke zu übersehen, ist es möglich, den bei der Messung wirksamen zeitlichen Mittelwert der

Spannung und aus ihm und den Abmessungen der elektrolytischen Widerstände die mittlere Feldstärke zu berechnen<sup>1</sup>.

WIEN (246) benutzte ursprünglich eine *Ausschlagsmethode*, die auf folgendem Prinzip beruht. Die Meßanordnung besteht aus zwei Kreisen, einem Schwingkreis, welcher den Elektrolyten und einen Vergleichsflüssigkeitswiderstand enthält, und einem Empfangskreis, der induktiv mit dem Schwingkreis gekoppelt ist. Die Selbstinduktion des Schwingkreises ist so gewählt, daß der Kondensator sich aperiodisch über eine Funkenstrecke und den zu untersuchenden Elektrolyten entladen konnte. Die Messung des Widerstandes erfolgt durch die Beobachtung

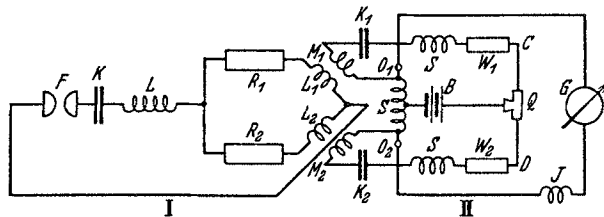


Abb. 16. Nullmethode von WIEN und MALSCH zur Messung des Spannungseffektes.

des Zeitintegrals der JOULESchen Wärme einer Einzelentladung mittels des lose gekoppelten, aperiodisch gedämpften Empfangskreises mit Thermoelement und Galvanometer. Der zu untersuchende Widerstand wird durch einen bekannten spannungsunabhängigen Widerstand ersetzt, der solange abgeändert wird, bis die Ausschläge des Galvanometers bei abwechselnder Einschaltung des unbekanntes und des bekannten Widerstandes gleich sind. Erhöht man dann die Spannung durch Vergrößerung der Funkenstrecke, so erhält man die Änderung des zu untersuchenden Widerstandes mit der Spannung. Die Meßgenauigkeit betrug 1%. WIEN und MALSCH (165) erhöhten diese mittels einer *Nullmethode* auf 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, bei der auch die Schwierigkeiten infolge der Inkonstanz des Thermoelements fortfielen. Diese Nullmethode basiert auf folgender Grundlage (vgl. Abb. 16): Der Schwingkreis I besteht aus zwei Zweigen: der eine enthält den zu untersuchenden Widerstand  $R_1$ , der andere abwechselnd den Vergleichswiderstand  $R_2$  und den zu untersuchenden Elektrolytwiderstand  $R_E$ , dessen Feldstärkeabhängigkeit bestimmt werden soll. Beide Zweige sind vermöge der Kopplungsspulen  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  mit je einem Zweig einer Baretteranordnung gekoppelt. Würde der Schwingkreis vollkommen symmetrisch sein, so dürfte das Galvanometer  $G$  im Baretterkreis keinen Ausschlag zeigen<sup>2</sup>. Man stellt

<sup>1</sup> Näheres s. in (165). W. FÜCKS (72) hat später mit Hilfe des Kathodenoszillographs direkt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke gemessen und die Mittelwertbildung nach WIEN und MALSCH gerechtfertigt [vgl. auch (56) S. 84].

<sup>2</sup> In Abb. 16 bedeuten  $B$  eine Batterie,  $Q$  einen Quecksilberkontakt,  $K_1$  und  $K_2$  große Kapazitäten.



zunächst  $R_1$  so ein, daß beim Einschalten von  $R_E$  kein Ausschlag erfolgt. Dann wird  $R_E$  mit  $R_2$  vertauscht und der entsprechende Wert  $R_2$  festgestellt, so daß man auf Gleichheit von  $R_2$  und  $R_E$  schließen kann. Alle Anschlüsse wurden durch Quecksilberkontakte vermittelt. Der Manganindraht  $CD$  diente anfangs zur Feinregulierung. Später wurde die Feinregulierung mit Hilfe eines zu  $W_1$  oder  $W_2$  parallel geschalteten großen Widerstandes ausgeführt. Die Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  betragen etwa 20 Ohm. Die Spulen  $SS$  im Baretterkreis dienen dazu, unregelmäßige Ausschläge im Galvanometer zu vermeiden, so daß sich die Hochfrequenzströme nur über die Lämpchen  $O_1, O_2$

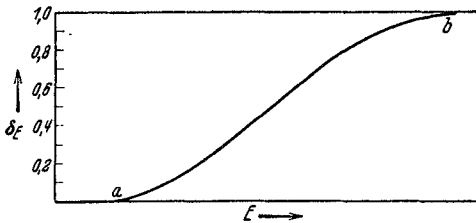


Abb. 17. Zum WIEN-Effekt.

ausbreiten konnten. Daher mußte der Hochfrequenzwiderstand groß gegenüber dem OHMSchen Widerstand der Lämpchen gewählt werden. Die Induktionsspule  $J$  hatte den Zweck die direkte Einwirkung des Induktoriums auf die Teile des Baretterkreises zu kom-

pensieren. Als Baretterwiderstände dienten zwei möglichst gleiche Glühlämpchen, die sich ebenso wie die Vergleichswiderstände im Ölbad befanden. Bei den Lämpchen mußte darauf geachtet werden, daß sowohl ihre Widerstände (bei bestimmter Stromstärke) als auch ihre Charakteristiken (Verlauf des Widerstandes bei Änderung der Stromstärke) möglichst genau dieselben waren; auch die verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit der Lämpchen mußte berücksichtigt werden, und so mußte demzufolge die Kompensation immer wieder neu einreguliert werden.

Die *experimentellen Ergebnisse* der Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit lassen sich schematisch durch Abb. 17 wiedergeben, in der als Abszisse die elektrische Feldstärke  $E$  und als Ordinate  $\delta_E$  gewählt worden ist. Dabei ist

$$\delta_E = \frac{\Lambda_E - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_{E=\infty} - \Lambda_{E=0}}. \quad (46)$$

Hierin bedeuten  $\Lambda_E$  die molare Leitfähigkeit für die Feldstärke  $E$ ,  $\Lambda_{E=0}$  die für die Feldstärke<sup>1</sup>  $E = 0$  und  $\Lambda_{E=\infty}$  die für die Feldstärke  $E = \infty$ . Setzt man

$$\Lambda_E = 100 \frac{\Lambda_E - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_{E=\infty} - \Lambda_{E=0}}, \quad (47)$$

$$\Lambda_{E=\infty} = 100 \frac{\Lambda_{E=\infty} - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_{E=0}}, \quad (48)$$

<sup>1</sup> In II, B 3 mit  $A$  bezeichnet.

so ist 
$$\delta_E = \frac{\Delta_E}{\Delta_{E=\infty}}. \tag{49}$$

Ein sehr wesentliches Ergebnis der WIENSchen Versuche besteht darin, daß sich für sehr hohe Felder die Leitfähigkeit von der bei unendlicher Verdünnung kaum mehr unterscheidet.

Es gilt daher

$$\Delta_{E=\infty} = \Lambda_{\infty}. \tag{50}$$

Nach (34) gilt ferner

$$\Delta_{E=\infty} = 100 \frac{A_{I_0} + A_{II}}{\Lambda_{\infty} - A_{I_0} - A_{II}}. \tag{51}$$

Zwar sind die Größen  $A_{I_0}$  und  $A_{II}$  der Theorie nach bekannt<sup>1</sup>; indessen fehlt für hochwertige Elektrolyte vorerst die experimentelle Bestätigung. Wir ziehen es daher vor, mit WIEN fürderhin die Größe  $\Delta_E$  zu benutzen.  $\Delta_E$  als Funktion der Feldstärke  $E$  zeigt denselben Verlauf wie  $\delta_E$ ; nur ist der Grenzwert nicht 1, sondern  $\Delta_{E=\infty}$ . WIEN hat nun  $\Delta_E$  für verschiedene Konzentrationen, Wertigkeiten, Dielektrizitätskonstanten usw. in Abhängigkeit von  $E$  untersucht ganz ähnlich wie das bei dem Dispersionsphänomen geschehen ist<sup>2</sup>. Der qualitative Sinn dieser Abhängigkeit wird einfach dadurch erfaßt, daß man die Kreisfrequenz  $\omega$  durch die Feldstärke  $E$  ersetzt (53)<sup>3</sup>. Man kann dies leicht im einzelnen zeigen und bleibt durchaus im Einklang mit den Experimenten von WIEN. Für kleinere Feldstärken (vgl. den Beginn der Kurve  $a$  in Abb. 17) konnte WIEN seine Messungen empirisch durch eine Formel der Art

$$\Delta_E = 100 \bar{A} E^2 (1 - \bar{B} E^2) \tag{52}$$

darstellen. Die  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  nehmen stark mit der Wertigkeit der Ionen zu, ferner wachsen sie mit abnehmender Konzentration. In der folgenden Tabelle 3 sind für eine Reihe von Elektrolyten die Größen  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  nach WIEN aufgeführt.

Tabelle 3. Lösungsmittel  $H_2O$ .  $t = 18^{\circ}C$ .  $\lambda_0 =$  spez. Leitfähigkeit bei Feldstärke  $E = 0$ .

	$\lambda_0 = 0,0005$		$\lambda_0 = 0,00025$		$\lambda_0 = 0,000125$	
	$\bar{A} \cdot 10^{11}$	$\bar{B} \cdot 10^{11}$	$\bar{A} \cdot 10^{11}$	$\bar{B} \cdot 10^{11}$	$\bar{A} \cdot 10^{11}$	$\bar{B} \cdot 10^{11}$
$MgSO_4$ . . . . .	1,49	1,7	1,96	2,3	2,5	6,0
$MgCrO_4$ . . . . .	1,21	3	1,60	3,6	1,8	7,5
$K_3FeCy_6$ . . . . .	0,44	1,1	0,70	1,5	0,77	3,4
$K_4FeCy_6$ . . . . .	0,88	2,3	1,17	2,9	(0,82)	(3,8)
$Ba_3(FeCy_6)_2$ . . .	3,9	2,1	5,1	4,5	5,6	7,5
$Ba_2FeCy_6$ . . . . .	6,6	3,2	10,9	3,9	11,6	(6,9)

<sup>1</sup> Vgl. S. 152. <sup>2</sup> Vgl. S. 161 ff.

<sup>3</sup> Dieser vom Verf. ausgesprochene Parallelismus [vgl. Diskussionsbemerkung: Physik. Z. 30, 163 (1929)] wurde später von RIECKHOFF bestätigt (201). Jedoch gilt er nicht bei starken Feldern (vgl. 55, S. 90 Anm.).

In *Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante* ist der Feldstärkeeffekt wesentlich größer als bei Ionen derselben Wertigkeit in wässrigen Lösungen. Für  $\lambda_0 = 0,0002$ , z. B. ist  $\bar{A} = 0,12 \times 10^{-11}$  für eine KJ-Lösung gegenüber  $\bar{A} = 0,33 \times 10^{-11}$  in Aceton. Die  $\bar{B}$ -Koeffizienten sind wesentlich kleiner als bei den wässrigen Lösungen.

Wir wollen jetzt auf die *theoretische Deutung des WIEN-Effektes* kurz eingehen: Wir zeigen zunächst, weshalb bei sehr hohen Feldern die Leitfähigkeit von derjenigen bei unendlicher Verdünnung nur sehr wenig abweicht (vgl. *b* in Abb. 17). Das Bild der Ionenwolke mit ihren Eigenschaften gestattet sofort eine Deutung. Betrachten wir als Beispiel etwa eine wässrige KCl-Lösung. Ein K'-Ion bzw. Cl'-Ion erhält in Feldern von 100000 Volt/cm, wie man leicht nachrechnet, eine Geschwindigkeit von  $67,5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ . Wählen wir eine Konzentration  $c = 0,0001$ , so wird die Relaxationszeit  $\theta$  nach (4)  $0,553 \times 10^{-6}$  sec. Der Ionenwolkenradius ist nach den Formeln (2) und (3)  $3,06 \times 10^{-6}$  cm. Folglich hat das Ion während der Relaxationszeit  $\theta$  die Strecke  $18,6 \times 10^{-6}$  cm, d. h. etwa den sechsfachen Radius der Ionenwolke zurückgelegt. Unter diesen Umständen kann sich daher die Ionenwolke kaum mehr ausbilden. Mit anderen Worten, die Leitfähigkeit besitzt bei diesen hohen Feldern den Wert, welcher dem bei unendlicher Verdünnung entspricht, da Relaxationskraft und elektrophoretische Kraft fast verschwinden<sup>1</sup>. Während also der Dispersions-effekt auf der verschwindenden Dissymmetrie der Ionenwolke, also auf derjenigen Verminderung der Leitfähigkeit beruht, welche von der Relaxationskraft herrührt, ist der WIEN-Effekt dadurch charakterisiert, daß die Ionenwolke bei hohen Feldern nicht mehr zustande kommt. Man muß daher erwarten, daß mit wachsender Feldstärke schließlich die Leitfähigkeit stark anwächst, bis sie den für unendliche Verdünnung gültigen Wert  $A_\infty$  erreicht. Für kleine Feldstärken haben JOOS und BLUMENTRITT<sup>2</sup> (129) den Beginn der Leitfähigkeit durch sukzessive Näherung theoretisch berechnet. Nach noch unveröffentlichten Rechnungen von ONSAGER<sup>3</sup> scheinen diese Rechnungen jedoch nur qualitativ richtig zu sein; eine richtige quantitative Theorie liefert eine bessere Übereinstimmung der Koeffizienten  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  [vgl. Gleichung (52)], als das bei JOOS und BLUMENTRITT der Fall war<sup>4</sup> (13a). Verf. (53) konnte für spezielle Fälle die WIENSche Kurve in ihrer gesamten Erstreckung reproduzieren<sup>5</sup>. Die *Abhängigkeit des*

<sup>1</sup> Vgl. S. 151.    <sup>2</sup> Vgl. auch (13a).

<sup>3</sup> Freundliche persönliche Mitteilung von Herrn Prof. ONSAGER.

<sup>4</sup> Vgl. auch Tabelle 40 (55).

<sup>5</sup> Über den Parallelismus zwischen WIEN-Effekt und Dispersionseffekt s. S. 167. Auch die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante bei hohen Feldstärken läßt sich nach unveröffentlichten Rechnungen des Verfassers in derselben Annäherung wie beim stationären Fall theoretisch berechnen.

WIEN-Effektes von der *Dielektrizitätskonstante* wird ebenfalls von der JOOS-BLUMENTRITTSchen Theorie qualitativ richtig wiedergegeben, wie Messungen von BAUER (6) an Aceton zeigen konnten. Gewisse *kolloidale Elektrolyte* sind neuerdings hinsichtlich des WIEN-Effektes von MALSCH und HARTLEY (164) untersucht worden; bei sehr großen Verdünnungen (unter 0,001 molar) ist der Effekt von derselben Größenordnung wie bei normalen Elektrolyten. Mit größerer Konzentration steigt der Effekt stark an, so daß die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung erheblich überschritten wird. Es handelt sich also hier um einen *grundsätzlich neuen Effekt*. Vermutlich wird bei sehr hohen Feldern ein Teil der in den hochpolyvalenten Ionen gebundenen Gegenionen frei, wodurch die Leitfähigkeit stark anwächst. Die Arbeit von MALSCH und HARTLEY regt zweifellos zu neuen interessanten Untersuchungen an.

DEBYE und Verf. hatten die Idee ausgesprochen (38), daß es prinzipiell möglich sei, die gegenseitige Bindung der Ionen durch die COULOMBSchen Kräfte mittels des Dispersions- und WIEN-Effektes zu eliminieren und eine neue Methode zu gewinnen, um den wirklichen Dissoziationsgrad der Elektrolyte zu ermitteln. In Verfolgung dieser Ideengänge fanden M. WIEN und sein Mitarbeiter SCHIELE einen neuen sehr wichtigen Effekt, den Dissoziationsspannungseffekt, dem wir uns jetzt zuwenden wollen.

**6. Der Dissoziationsspannungseffekt von M. WIEN-SCHIELE und seine theoretische Interpretation durch ONSAGER.** WIEN und SCHIELE (248) entdeckten vor einigen Jahren den *Dissoziationsspannungseffekt*, der auf folgendem beruht: Während starke Elektrolyte einen relativ kleinen, den normalen Spannungseffekt aufweisen, der auf der Existenz der Ionenwolke beruht, verhalten sich schwache Säuren, Basen und Salze ganz anders. Hier treten Effekte von der 5—10fachen Größe der normalen bei starken Elektrolyten auftretenden Effekte auf. Die *theoretische Deutung* dieses *neuen Effektes* beruht nach ONSAGER (184) auf einer Vermehrung der Zahl der Ionen, d. h. auf einer direkten Beeinflussung des Dissoziationsgrades durch das elektrische Feld. ONSAGER setzt dabei voraus, daß man an Ionenpaare denkt, die im Sinne von BJERRUM<sup>1</sup> durch elektrische Kräfte zusammengehalten werden. Die gegenseitige Annäherung und Trennung eines Ionenpaares ist kinetisch aus den Gleichungen der BROWNSchen Bewegung in Kombination mit den COULOMBSchen interionischen und den äußeren Kräften von ONSAGER berechnet. Wenn kein äußeres Feld wirksam ist, kann die Diffusion bis zu einer unbegrenzten Ausdehnung statthaben. Bei Anwesenheit eines Feldes jedoch werden die Ionen bis zu einem bestimmten Betrage durch das Feld getrennt; diese Entfernung ist dadurch bestimmt, daß die

<sup>1</sup> Vgl. S. 177 ff.

elektrische Energie von der Größenordnung  $kT$  sein muß. Dadurch wird das Gleichgewicht gemäß dem Massenwirkungsgesetz modifiziert. Das Resultat der ONSAGERSchen Rechnung, die wir der Kürze halber hier nicht reproduzieren können, ist, daß die wahre Dissoziationskonstante<sup>1</sup>  $K_a$  mit wachsender Feldstärke anwächst. Das Verhältnis der Dissoziationskonstante  $K_a(E)$  bei der Feldstärke  $E$  zu der bei der Feldstärke Null ist bestimmt gemäß:

$$\frac{K_a(E)}{K_a(0)} = \frac{J_1(4i\sqrt{\beta_0 q_0})}{2i\sqrt{\beta_0 q_0}}, \quad (53)$$

worin  $J_1$  die BESSELSche Funktion erster Ordnung mit rein imaginärem Argument ist. Dabei sind zur Abkürzung gesetzt:

$$q_0 = -\frac{e_1 e_2}{2D_0 k T} (> 0) \quad (54)$$

und

$$2\beta_0 = \frac{\left| E \left( \frac{e_1}{\varrho_1} - \frac{e_2}{\varrho_2} \right) \right|}{k T \left( \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} \right)}. \quad (55)$$

$\frac{e_1}{\varrho_1}$  bzw.  $\frac{e_2}{\varrho_2}$  sind die Wanderungsgeschwindigkeiten des Ions 1 bzw. 2. Entwickelt man (53) in eine Reihe, so entsteht

$$\frac{K_a(E)}{K_a(0)} = 1 + 2\beta_0 q_0 + \frac{(4\beta_0 q_0)^2}{2! 3!} + \frac{(4\beta_0 q_0)^3}{3! 4!} + \dots \quad (56)$$

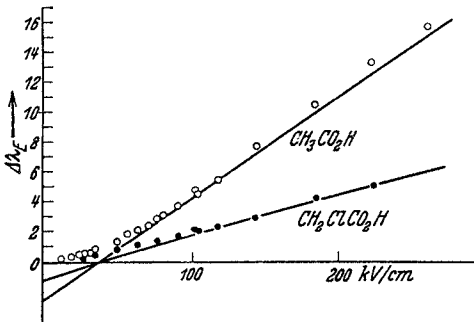


Abb. 18. Dissoziationsspannungseffekt von Essigsäure und Monochloressigsäure. Ausgezogene Geraden nach ONSAGERS Theorie. Punkte nach Experimenten von SCHIELE.

Die Dissoziationskonstante sollte danach für nicht zu starke Felder eine lineare Funktion der Feldstärke sein und dasselbe sollte daher für die Änderung in der Leitfähigkeit gelten. Abb. 18 zeigt die experimentellen Ergebnisse von SCHIELE<sup>2</sup> für zwei schwache Säuren in Wasser im Vergleich mit ONSAGERS Theorie ( $t = 25^{\circ} \text{C}$ ). Es ist die relative Leitfähigkeitserhöhung in Prozenten, d. h. die Größe

$$\Delta \lambda_E = 100 \frac{\lambda_E - \lambda_{E=0}}{\lambda_{E=0}} \quad (57)$$

in Abhängigkeit von der Feldstärke  $E$  (in  $\frac{\text{KV}}{\text{cm}}$ ) aufgetragen. Der anfängliche Verlauf dürfte von der Theorie ebenfalls erfaßt werden, wenn wir die Ionenwolke mitberücksichtigen. Eine ausführliche Diskussion der Resultate von SCHIELE (209) für Wasser, BAUER (6)

<sup>1</sup> Vgl. S. 182.

<sup>2</sup> Die Temperatur bei den SCHIELESchen Messungen ist leider nicht angegeben.

für Aceton, POOLE (194) und SCHILLER (210) für feste Elektrolyte, GEMANT (90) für Benzol und WHITEHEAD und MARVIN (244) für Transformatoröl gibt ONSAGER (184). Der für kleine Konzentrationen geringe Einfluß der Konzentration auf den Dissoziationsspannungseffekt, der kürzlich von F. MICHELS (168) an Essigsäure genauer untersucht wurde, dürfte sich aus der Berücksichtigung der Ionenwolke ergeben. MICHELS untersucht auch den Zeiteffekt des Dissoziationsspannungseffektes, für den die Größe der Rekombinationszeit der Ionen von Wichtigkeit ist, die von derselben Größe wie die Relaxationszeit ist<sup>1</sup>.

Schwache Salze mit hohem Dipolmoment zeigen auch einen großen Dissoziationsspannungseffekt<sup>2</sup>.

Die ONSAGERSche Theorie gibt ohne Zweifel zu zahlreichen weiteren Untersuchungen, die für die Struktur der Elektrolyte von Wichtigkeit sein werden, Anregung.

**7. Bemerkungen zur Diffusionstheorie<sup>3</sup> starker Elektrolyte von ONSAGER-FUOSS.** ONSAGER und FUOSS (185) haben kürzlich in einer sehr umfangreichen Abhandlung gezeigt, daß das *Diffusionsproblem* und das *Leitfähigkeitsproblem* zusammengehören, insofern als sie sich auf das allgemeine Ionenwanderungsproblem beziehen. Bei dem Leitfähigkeitsproblem wird die Ionenbeweglichkeit zufolge der Relaxationskraft und der elektrophoretischen Kraft modifiziert<sup>4</sup>. Bei der Diffusion tritt lediglich zufolge der elektrophoretischen Kraft eine Modifikation auf, da alle Ionen jetzt mit derselben Geschwindigkeit wandern und daher keine dissymmetrische Ladungsverteilung auftreten kann. ONSAGER und FUOSS haben das Diffusionsproblem für beliebig viele Elektrolyte in einem bestimmten Lösungsmittel auf eine *Diffusionsmatrix* zurückgeführt. Wir wollen uns der Einfachheit halber nur auf *einfache Elektrolyte* beschränken und hierfür den *Diffusionskoeffizienten*  $\Delta$  berechnen. Zunächst werde von der interionischen Wirkung abgesehen und die NERNSTSche Formel für den Diffusionskoeffizienten abgeleitet (174). Im einfachen Elektrolyten, bei dem eine Molekel in  $\nu_1$  Ionen der Sorte 1 und  $\nu_2$  Ionen der Sorte 2 dissoziiert, ist die Bedingung dafür, daß kein elektrischer Strom fließt, die, daß Anionen und Kationen mit derselben Geschwindigkeit wandern

$$v_1 = v_2 = v. \quad (58)$$

<sup>1</sup> Vgl. auch (62), wo Anregungen zu diesen Problemen gegeben wurden.

<sup>2</sup> Vgl. Anm. 1 auf S. 163.

<sup>3</sup> Allgemeine Übersicht über die Diffusion in Lösungen s. bei (252). Nahezu gleichzeitig mit ONSAGERS und FUOSSs Arbeit erschien von K. SIRTE (224) eine Veröffentlichung, welche die Diffusion starker Elektrolyte behandelt. Sie weicht indessen von ONSAGER-FUOSS ab, wenn sie auch ein Wurzelgesetz ergibt.

<sup>4</sup> Vgl. S. 150ff.

In der Grenze für sehr geringe Konzentrationen können wir von den interionischen Kräften absehen und es gilt, wenn wir die Kraft auf das Ion 1 bzw. 2 mit  $\xi_1$  bzw.  $\xi_2$  und die jeweiligen chemischen Potentiale<sup>1</sup> mit  $\varphi_1$  bzw.  $\varphi_2$ :

$$v = \frac{\xi_1}{e_1} = \frac{\xi_2}{e_2} = -\frac{1}{e_1} \text{grad } \varphi_1 = -\frac{1}{e_2} \text{grad } \varphi_2. \quad (59)$$

Führen wir das chemische Potential einer Molekel  $\varphi$  ein, so gilt

$$\nu_1 \xi_1 + \nu_2 \xi_2 = -\text{grad } \varphi. \quad (60)$$

Damit wird nach (59) und nach (60)

$$\xi_1 = \frac{-e_1}{\nu_1 e_1 + \nu_2 e_2} \text{grad } \varphi \quad (61)$$

$$\xi_2 = \frac{e_2}{e_1} \xi_1 \quad (62)$$

$$v = -\frac{\text{grad } \varphi}{\nu_1 e_1 + \nu_2 e_2}. \quad (63)$$

Nun ist nach der Thermodynamik

$$\text{grad } \varphi = (\nu_1 + \nu_2) \frac{k T}{n} \text{grad } n, \quad (64)$$

wenn die Zahl der gelösten Molekeln pro Kubikzentimeter mit  $n$  bezeichnet wird. Folglich gilt

$$n v = -\frac{(\nu_1 + \nu_2)}{\nu_1 e_1 + \nu_2 e_2} \frac{k T}{n} \text{grad } n. \quad (65)$$

Da nun der Diffusionskoeffizient  $\Delta$  vermöge der Relation

$$n v = -\Delta \text{grad } n \quad (66)$$

definiert ist, gilt

$$\Delta_{\text{Nernst}} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1 e_1 + \nu_2 e_2} \frac{k T}{n}, \quad (67)$$

die bekannte Formel von NERNST. Wenn wir jetzt auf die interionischen Kräfte achten, haben wir nur in (64) den mittleren Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  einzuführen, gemäß<sup>2</sup>

$$\text{grad } \varphi = (\nu_1 + \nu_2) k T \text{grad } [l_n(\gamma n)], \quad (68)$$

damit wird

$$\Delta = \Delta_{\text{Nernst}} \left( 1 + n \frac{d l_n \gamma}{d n} \right). \quad (69)$$

Der Diffusionskoeffizient wird zufolge dem Klammerausdruck von (69) konzentrationsabhängig; er sinkt von einem Maximalwert bei

<sup>1</sup> Dabei ist also in rein formaler Abänderung der NERNSTschen Rechnung als treibende Kraft des Diffusionsstroms statt des Gradienten des osmotischen Druckes der Gradient des thermodynamischen Potentials  $\varphi$  eingeführt.

<sup>2</sup> Dabei ist in der Grenze für geringe Konzentrationen  $l_n \gamma = \frac{e_1 e_2 \kappa}{2 D_0 k T}$  auf Grund der DEBYE-HÜCKELschen Theorie.

$n = 0$  im Bereiche der Grenzsetze mit  $\sqrt{n}$  ab. Auch die Größe  $\Delta_{\text{Nernst}}$  erfährt nach den Untersuchungen von ONSAGER und FUOSS zufolge der elektrophoretischen Wirkung eine geringe Konzentrationsabhängigkeit, die jedoch gegenüber der eben hervorgehobenen weit geringer ausfällt<sup>1</sup>.

Die theoretischen Gesetzmäßigkeiten für den Diffusionskoeffizienten von ONSAGER-FUOSS bedürfen noch des experimentellen Nachweises. Letzterer ist besonders dadurch erschwert, weil zur genaueren Prüfung Differentialmessungen, d. h. Messungen mit außerordentlich geringen differentiellen Konzentrationsunterschieden notwendig sind. Die meisten Experimentatoren lassen jedoch eine vorgegebene Lösung in reines Wasser diffundieren, was einem mittleren Diffusionskoeffizienten entspricht, der von der Zeit abhängt, wann die Versuche für analytische Auswertung unterbrochen sind. ONSAGER und FUOSS konnten aus den genannten Gründen plausibel machen, daß die Theorie wenigstens in großen Zügen den experimentellen Ergebnissen (19) genügt.

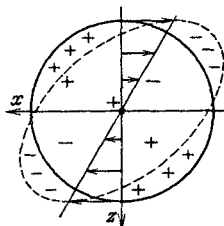


Abb. 19. Die Deformation der Ionenatmosphäre im Falle eines Geschwindigkeitsgradienten.

**8. Das theoretische Grenzgesetz der Viskosität starker Elektrolyte (Theorie von FALKENHAGEN und Mitarbeitern). Prüfung der Theorie an der Erfahrung.** Angeregt durch Versuche von JONES und DOLE (126) hat Verf. zusammen mit seinen Mitarbeitern (54, 59, 64) den irreversiblen Vorgang der inneren Reibung starker Elektrolyte vom Standpunkt der elektrostatischen Theorie mit Hilfe der Eigenschaften der Ionenwolke theoretisch behandelt. Nimmt man nämlich im Elektrolyten ein lineares Geschwindigkeitsgefälle an, so daß die Ionen mit von Schicht zu Schicht verschiedener Geschwindigkeit wandern, so erkennt man schon rein anschaulich, daß die ursprünglich *zentralsymmetrische Ladungsverteilung der Ionenwolke* in bestimmter Weise *deformiert* wird. Dies zeigt die schematische Abb. 19. Hierin geben die Pfeile Größe und Richtung der verschiedenen Geschwindigkeiten der Ionen an. Das positive Zentralion ist dabei als ruhend angenommen. In dem rechten oberen Quadranten tritt ein Überschuß an negativer Ladung auf in bezug auf die ursprüngliche negative Ladung der Ionenwolke; denn die negative Ladung wandert hier aus Bezirken, die eine größere Ladungsdichte aufweisen. In entsprechender Weise versteht man den Unterschluß an negativer Ladung z. B. im unteren Quadranten rechts. Legen wir also eine Ebene senkrecht zur  $z$ -Achse, längs derer sich die Geschwindigkeit ändert, so wird als Folge des Kraftlinienbildes der zusätzlichen Ladungsdichte auf das Zentralion eine Kraft parallel der positiven  $x$ -Achse

<sup>1</sup> Näheres s. bei (185).



ausgeübt, wenn wir alle Schichten oberhalb dieser Ebene berücksichtigen (vgl. Abb. 20). Es gelingt, die gesamte scherende Schubspannung zu berechnen, welche durch ein Quadratcentimeter senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle übertragen wird. Dabei hat man auch die negativen Ionen mit ihren verdrückten Ionenwolken in Rücksicht zu ziehen, deren Ladungsverteilung zu der der Abb. 20 entgegengesetzt ist. Diese *Kraftwirkung* ist dem *Geschwindigkeitsgefälle proportional* und der *Proportionalitätsfaktor* ist der *Zusatzkoeffizient der inneren Reibung*. Nennen wir  $\eta_c$  die innere Reibung des Elektrolyten bei der molaren Konzentration  $c$ , die des reinen Lösungsmittels  $\eta_0$ , so gilt das für verdünnte Lösungen gültige *Grenzesetz der Viskosität*

$$\eta_c = \eta_0 (1 + A \sqrt{c}). \quad (70)$$

Hierin hängt  $A$  in komplizierter Weise von den Beweglichkeiten und Wertigkeiten beider Ionen und überdies von der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante sowie der Viskosität des reinen Lösungsmittels ab. *Theoretisch* ergibt sich für  $A$  das *Gesetz*

$$A = \frac{1,45}{\eta_0 \sqrt{D_0 T}} \sqrt{\frac{v_1 |z_1|}{|z_1| + |z_2|}} \times \left[ \frac{l_1 z_2^2 + l_2 z_1^2}{4 l_1 l_2} - \frac{(|z_2| l_1 - |z_1| l_2)^2}{l_1 l_2 \left[ \sqrt{l_1 + l_2} + \sqrt{|z_2| l_1 + |z_1| l_2} \right] \sqrt{\frac{|z_2| + |z_1|}{|z_1 z_2|}}} \right] \quad (71)$$

Dieses theoretische Gesetz (70) ist *experimentell* für 1—1-wertige Salze von JOY und WOLFENDEN (131) und später von JONES und TALLEY (127), die mittels einer photoelektrischen Methode die Zeit auf 0,01 sec genau bestimmten, bestätigt. Tabelle 4 enthält die theoretischen und experimentellen Ergebnisse<sup>1</sup>.

Die *Wirkung der Ionenbeweglichkeit* erkennt man deutlich beim Vergleich der Koeffizienten von KCl und HCl. Der *Wertigkeitseinfluß* geht ebenfalls deutlich aus der Tabelle 4 hervor. Im Falle des  $\text{MgSO}_4$  besteht eine Diskrepanz zwischen der Beobachtung und dem Experiment; diese erklärt sich ähnlich wie im Fall der Leitfähigkeit. COX und WOLFENDEN (26) haben auch einige Messungen in *nichtwässrigen Lösungsmitteln* angeführt und finden, daß für Tetraäthylammonium-pikrat in Nitrobenzol und für NaJ in Äthylalkohol die theoretische Voraussage erfüllt ist. LiCl in Aceton deutet auf Assoziation und Aufspaltung von Molekülkomplexen des Lösungsmittels hin (121).

<sup>1</sup> Auch für LiCl, LiBr, LiJ,  $\text{LiJO}_3$ , Li-Azetat, Li-Pikrat,  $\text{KJO}_3$ , K-Azetat, Essigsäure, Tetraäthylammoniumchlorid und -pikrat stimmen die  $A$ -Werte gut mit der Theorie überein (158). Betreffs Rubidiumnitrat s. (225). ONSAGER und FUOSS (184) haben die Theorie auf Mischungen mehrerer starker Elektrolyte ausgedehnt.

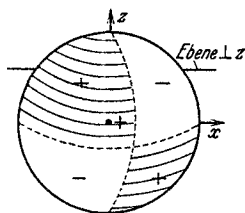


Abb. 20. Die Verteilung der zusätzlichen elektrischen Ladung im Falle der Viskosität.

Tabelle 4. (*A*-Koeffizienten.)

Elektrolyt	Wertigkeit	Beobachter	t° C	<i>A</i> <sub>beobacht.</sub>	<i>A</i> <sub>theor.</sub>
LiNO <sub>3</sub> . . . .	1—1	GRÜNEISEN und APPLEBEY	18	0,0082	0,0069
RbNO <sub>3</sub> . . . .	1—1	JOY und WOLFENDEN	18	0,0050	0,0049
LiNO <sub>3</sub> . . . .	1—1	GRÜNEISEN	18	0,0108	0,0094
KJ . . . . .	1—1	—	—	—	0,0048
KCl . . . . .	1—1	JOY und WOLFENDEN	18	0,0052	0,0049
HCl . . . . .	1—1	—	—	—	0,0020
HNO <sub>3</sub> . . . .	1—1	JOY und WOLFENDEN	18	0,0023	0,0021
KClO <sub>3</sub> . . . .	1—1	„ „ „	18	0,0050	0,0052
KBrO <sub>3</sub> . . . .	1—1	JONES und TALLEY	25	0,0058	0,0058
KNO <sub>3</sub> . . . .	1—1	„ „ „	25	0,0051	0,0052
CsNO <sub>3</sub> . . . .	1—1	„ „ „	25	0,0043	0,0051
BaCl <sub>2</sub> . . . .	1—2	JONES und DOLE	25	0,020	0,015
MgSO <sub>4</sub> . . . .	2—2	COX und WOLFENDEN	18	0,0048	0,022
LaCl <sub>3</sub> . . . .	1—3	„ „ „	18	0,0215	0,032
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> . .	1—4	—	—	—	0,039

In genügend verdünnten Lösungen ist der *Viskositätseffekt* positiv, d. h. die Viskosität der Lösung ist größer als die des reinen Lösungsmittels. Der *negative Viskositätseffekt*, der bei höheren Konzentrationen auftritt, beruht auf anderen Ursachen, z. B. der Depolymerisation der Molekeln des Lösungsmittels durch Ionen. FINKELSTEIN (66) hat den Relaxationseffekt der Dipolmolekeln des Lösungsmittels auf die Viskosität berechnet und findet einen positiven Effekt, welcher linear mit der Konzentration verläuft. Die „negative Viskosität“, die viele wässrige Elektrolytlösungen<sup>1</sup> bei höheren Konzentrationen zeigen, vermag die FINKELSTEINSche Theorie nicht zu erklären, da sie die Polymerisation des Wassers unberücksichtigt läßt. Obwohl die FINKELSTEINSche Theorie quantitativ kaum zu Recht bestehen kann, regt sie doch zu weiteren Studien über die Struktur elektrolytischer Lösungen an. JONES und DOLE (126) führten, um ihre Messungen über einen größeren Konzentrationsverlauf darzustellen, einen linearen Term in die Gleichung (70) ein in der Form

$$\eta = \eta_0 (1 + A \sqrt{c} + B c). \quad (72)$$

Zur Zeit ist es nicht möglich, den Koeffizienten *B* zu berechnen.

### III. Konzentriertere elektrolytische Lösungen.

Die bisher besprochenen theoretischen Gesetze gelten nur im Bereiche sehr verdünnter starker Elektrolyte. Schon bei ziemlich niedrigen Konzentrationen (für 1—1-wertige Salze in Wasser unterhalb  $c = 0,005$ ) beginnen die Abweichungen von den theoretischen Grenzgesetzen merkbar zu werden.

<sup>1</sup> Z. B. die Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate von Kalium, Ammonium, Rubidium und Thallium.

Trotzdem eine einwandfreie Theorie konzentrierterer Lösungen bis heute nicht existiert<sup>1</sup>, wollen wir kurz die Versuche zu einer solchen erörtern.

### A. Zur Theorie von DEBYE-HÜCKEL. Anwendungen<sup>2</sup>.

Die für die moderne Elektrolyttheorie charakteristische Länge  $1/\kappa$  erreicht nach (2) und (3) bei Konzentrationen von  $1/10$  Mol pro Liter bereits nur noch etwa das Zehnfache molekularer Dimensionen. Es muß daher bei solchen Konzentrationen unstatthaft sein, das Ion von endlicher molekularer Größe durch eine Punktladung zu ersetzen, so wie wir das für genügend verdünnte Lösungen annehmen durften. DEBYE und HÜCKEL (39) legen daher ein Bild zugrunde, wonach ein Ion als eine Kugel von einem bestimmten Radius und das Innere dieser Kugel zu behandeln ist wie ein Medium der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels; sie führen eine Größe  $a$  ein, die einen Mittelwert bildet für den Abstand, bis auf welchen die umgebenden positiven wie negativen Ionen herankommen können. Dementsprechend wäre  $a$  bei völlig gleichdimensionierten positiven und negativen Ionen von der Größenordnung des Ionendurchmessers zu erwarten. Die Rechnungen im einzelnen ergeben als *Einfluß des Ionendurchmessers* ein Abbiegen der  $1-g$ -Kurve bzw. der  $-\log^{10} \gamma$ -Kurve von der DEBYESCHEN Grenzgeraden nach unten und der  $A$ -Kurve nach oben<sup>3</sup>; d. h. ein *vergrößerter Aktivitätskoeffizient* bzw. eine *vergrößerte Leitfähigkeit* ist die *Folge eines endlichen Ionendurchmessers*. In demselben Sinne wirkt auch die Hydratation bzw. Solvatation<sup>4</sup> der Ionen. In manchen Fällen [z. B. NaCl, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

<sup>1</sup> Vgl. (55) § 55, (56, 57) § 54, oder auch die eingehende Studie von L. ONSAGER (183). Interessante Aussichten für eine Theorie konzentrierterer Elektrolyte eröffnet eine Arbeit von J. LANGE (156a). GUGGENHEIM (104a) kombiniert das BRÖNSTEDSche Prinzip der spezifischen Ioneninteraktion (vgl. 56 und 58) mit der Theorie von DEBYE-HÜCKEL und kann so einem großen experimentellen Material gerecht werden. Verf. erhielt zu spät Kenntnis von dieser Arbeit, so daß sie nicht mehr ausführlich berücksichtigt werden konnte.

<sup>2</sup> Näheres s. in (55, 56, 57) Kap. XI.

<sup>3</sup> Die entsprechenden Rechnungen für die Leitfähigkeit stammen von REDLICH (198). Jedoch ist diese Berechnung wegen der von ONSAGER stammenden Revision nur qualitativ.

<sup>4</sup> Vgl. (10) oder auch (211) S. 435 oder (229) S. 313f.; betreffs HÜCKELS Auffassung s. (55) S. 268, Anm. 1. Wertvollere Aufschlüsse über die Solvatation dürfte die experimentelle Bearbeitung eines von P. DEBYE (34) vermuteten Effektes ergeben. Danach treten als Folge der Beschleunigungsreaktion der Ionenmassen (mit Lösungsmittelhülle, falls diese fest mit dem Ion verbunden ist) in von Ultraschallwellen durchsetzten Elektrolyten Potentialdifferenzen auf; mißt man diese, so kann man die wahre Ionenmasse und damit die Zahl der mit diesem Ion verbundenen Solvenz-molekeln ermitteln. OKA (181) berücksichtigt in Ergänzung der Rechnungen von DEBYE die Relaxationskraft und die elektrophoretische Kraft nach DEBYE und Verf., s. S. 155 ff. [vgl. auch (56) S. 171–172]. Das Problem der Solvatation ist besonders ausführlich dargestellt in (231) S. 186f. Hydrate sind auch mittels des RAMAN-Effektes nachgewiesen [s. z. B. (197)]. Betreffs der Solvatationsenergie vgl. (55) S. 9, Anm. 1. Die Kräfte zwischen nahe benachbarten Ionen und einem Ion und den ihm unmittelbar benachbarten Molekeln des Lösungsmittels sind spezifische und daher nicht durch Dielektrizitätskonstante und Ionenabstand bestimmt [vgl. (112) und (68a)]. Die dynamischen Reaktionen sind ebenfalls von Wichtigkeit bei Gasionen (85, 178).

Hierauf hat Verf. zuerst hingewiesen (53).  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ] haben die  $a$  die zu erwartende Größe<sup>1</sup>. So ergibt sich z. B. für  $\text{KCl}$   $a = 3,6 \times 10^{-8}$  cm, während der Abstand zweier benachbarter Ionen im Kristall  $3,14 \times 10^{-8}$  cm beträgt. Die  $a$ -Werte für  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$  passen einigermaßen zu dem Durchmesser der aus den Ionenbeweglichkeiten folgenden hydratisierten Ionen. Auch bei Erdalkalihalogenuiden resultieren analoge Abstufungen. Man kann daraus auf eine Undurchdringlichkeit der Hydrathülle gegenüber Fremdionen schließen<sup>2</sup>. In anderen Fällen, z. B. den Alkalinitraten und Alkalijodaten, sind die Aktivitätskoeffizienten so klein, daß man nach DEBYE-HÜCKEL zu unwahrscheinlich kleinen, ja, sogar negativen Ionendurchmessern kommt, wenn man mit dem experimentellen Befund in Übereinstimmung kommen will. Bei kleinen Ionendurchmessern darf die DEBYE-HÜCKELSCHE Theorie daher keine Gültigkeit beanspruchen. Der Grund für diese Abweichung liegt darin, daß die Ionen dieser Elektrolyttypen zur *Assoziation* neigen.

### B. Zur Theorie der Ionenassoziation von BJERRUM, H. MÜLLER, GRONWALL-LA MER-SANDVED- KRAUS-FUOSS. Vergleich mit den Versuchsergebnissen.

Zur Klärung der soeben hervorgehobenen Schwierigkeiten sind Theorien ausgearbeitet worden, die auf eine *Assoziation der Ionen* hinauslaufen; durch die *Bildung solcher assoziierter Ionenpaare* wird dann der *Aktivitätskoeffizient stark herabgesetzt*. Dieser Assoziationseffekt wirkt daher im entgegengesetzten Sinne wie der Ionendurchmessereffekt<sup>3</sup>. Während BJERRUM (12) diese Assoziation als zusätzliche Hypothese<sup>4</sup> einführt, gelingt es H. MÜLLER (171) sowie GRONWALL-LA MER-SANDVED (94) die Assoziationshypothese überflüssig zu machen und eine *Theorie der Ionenassoziation*<sup>5</sup> auf dem Boden der ursprünglichen DEBYESCHEN Theorie zu entwickeln, wobei nur zu höheren Näherungen in der Potentialgleichung vorgeschritten ist. Es gelang eine Reihenentwicklung für das Ionenpotential, die freie Energie und damit für den osmotischen Koeffizienten und den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten zu deduzieren. Nach der Theorie von GRONWALL-LA MER-SANDVED ergibt sie für den Minimalwert des Ionenabstandes, bis zu welchem die DEBYE-HÜCKELSCHE zweite Näherung gültig ist

$$a_{\min} = \frac{4,16 \times 10^{-4} z^2}{D_0 T} \quad (73)$$

für  $|z|$ -wertige Elektrolyte. Bei Zimmertemperatur würde für 1-1-wertige wässrige Elektrolyte  $a_{\min} \sim 1,7$  bis  $1,8 \text{ \AA}$  sein. Die Schwierigkeiten negativer Ionenradien, wie sie in der DEBYE-HÜCKELSCHEN Theorie auftreten<sup>6</sup>,

<sup>1</sup> Vgl. auch (231).

<sup>2</sup> Auf Grund umgekehrter Abstufungen der osmotischen Erscheinungen bei Alkalifluoriden gegenüber den Alkalijodiden bestreitet FAJANS (48) diese Auffassung [vgl. besonders die Arbeit mit KARAGUNIS (50a)]; indessen entsprechen auch bei den Fluoriden die  $a$ -Werte etwa den Durchmessern der hydratisierten Ionen [Näheres s. bei ULICH (231)]. Die Verdünnungswärmen (vgl. S. 180) geben ungefähr dieselbe Größe für  $a$ ; jedoch wirken hier die Assoziationseffekte im Sinne eines endothermen Beitrages im gleichen Sinne wie der Radiuseffekt und stärker gegenüber den Aktivitätskoeffizienten, wodurch der betonte Parallelismus verschwommen wird.

<sup>3</sup> Vgl. S. 176.

<sup>4</sup> Näheres in (11, 187) oder (55, 56, 57) Kap. XI.

<sup>5</sup> Ausführliche Darstellung s. in (55, 56, 57) Kap. XI.

<sup>6</sup> Vgl. S. 176.

fallen dann fort. Der Grundgedanke von BJERRUM<sup>1</sup> ist kurz der folgende: Zeichnet man sich mit Hilfe des MAXWELL-BOLTZMANNNSCHEN Prinzips die Häufigkeit für Ionenpaare auf, so zeigt sich, daß die Menge der Ionenpaare mit entgegengesetzt geladenen Ionen mit abnehmendem Abstand  $r$  zuerst abnimmt, dann durch ein Minimum im Abstände  $q_0$  geht, zuletzt rapide wieder ansteigt und für  $r = 0$  unendlich wird. Für  $q_0$  ergibt die einfache Rechnung

$$q_0 = \varepsilon^2 \frac{|z_i z_k|}{2 D_0 k T}. \quad (74)$$

$z_i$  ist die Elektrovalenz des Ions  $i$ , das sich hier von dem Ion  $k$  der Elektrovalenz  $z_k$  im Abstand  $q_0$  entfernt befindet. In diesem Abstand ist die Trennungsarbeit zweier entgegengesetzt geladener Ionen

$$\frac{-z_i z_k \varepsilon^2}{D_0 q_0} = 2 k T, \quad (75)$$

d. h. die zur Trennung des Ionenpaares notwendige Energie ist viermal so groß wie die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad. Für kleinere Werte von  $r$  wächst die gegenseitige potentielle Energie außerordentlich stark an. Beispielsweise liegt in Wasser von 18° C für einwertige Ionen  $q_0$  bei 3,5 Å. Große Ionen, wie z. B. K' und Cl', für welche die Summe der Ionenradien größer ist als 3,5 Å, werden daher nur wenig zu Ionenpaaren assoziieren. Für diese wird daher die DEBYE-HÜCKELSche Betrachtungsweise annähernd richtig sein. Bei kleineren Ionen hingegen oder bei ebenso großen mehrwertigen Ionen werden die interionischen Kräfte selbst in Wasser eine bedeutende Ionenassoziation verursachen; in nichtwässrigen Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante wird die Assoziation zu kleineren oder größeren Gruppen sehr bedeutend werden. BJERRUM setzt nun willkürlich fest, daß Ionenpaare mit einem kleineren Abstand als  $q_0$  als assoziiert und alle anderen als frei zu bezeichnen sind. Allerdings ist diese Grenze zwischen freien und assoziierten Ionen ziemlich willkürlich festgesetzt<sup>2</sup>. BJERRUM

<sup>1</sup> Näheres s. bei (11, 12) oder (55, 56, 57) Kap. XI.

<sup>2</sup> Fuoss (74) hat kürzlich darauf hingewiesen, daß es ziemlich schwierig sei sich vorzustellen, daß 2 Ionen, für welche  $r < q_0$  ist, eine Beweglichkeit Null haben und diese Beweglichkeit plötzlich ihren normalen Wert für  $r = q_0$  annimmt. Fuoss versucht diese Schwierigkeit zu überwinden und findet für die molare Leitfähigkeit

$$A = A_\infty - A''' \sqrt{c^*} - \beta'' c^*,$$

eine Formel, zu der formal auch die Verknüpfung des Massenwirkungsgesetzes mit dem DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERSCHEN Wurzelgesetz führt [vgl. (55, 56, 57) Kap. XI]. Nur wäre  $\beta'' = A_\infty / K_c$ . Die Größe  $\beta''$  hängt von der Wechselwirkung der Ionen von entgegengesetzter Ladung bei kurzer Entfernung ab. Für 1—1-wertige Elektrolyte gilt

$$\beta'' = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{\varepsilon^2}{D_0 k T} \right)^3 \frac{N}{1000} F(b).$$

Die Werte von  $F(b)$  ergeben sich aus folgendem:

$b$	2	4	6	8	10	12	15
$F(b)$	1,85	2,71	5,08	11,87	36,0	134,0	1250

Dabei ist

$$b = \frac{\varepsilon^2}{a D_0 k T}.$$

Der Vergleich mit dem Experiment liefert für die Ionendurchmesser folgende Werte in Å:

berechnet nun aus der Häufigkeitskurve für die Ionenpaare näherungsweise den wahren Assoziationsgrad  $1 - \alpha^*$ ; der Aktivitätskoeffizient der Lösung ist dann durch die freien Ionen allein bestimmt, die sich nur bis auf  $q_0$  nähern dürfen. Es ist weiter thermodynamisch gestattet, das verallgemeinerte Massenwirkungsgesetz zwischen freien und assoziierten Ionen anzuwenden, wenn man nur die Aktivitäten dieser Ionen richtig einführt. Infolge der speziellen Annahme der COULOMBSchen Kräfte gelingt es BJERRUM die Dissoziationskonstante zu berechnen und mit  $a$  in Zusammenhang zu bringen. Im allgemeinen ist die Dissoziationskonstante einer theoretischen Berechnung noch nicht zugänglich. Der Vergleich<sup>1</sup> der Theorie von BJERRUM mit der Erfahrung löst die früher erwähnten Schwierigkeiten. Die Überlegenheit der neuen Auffassung von BJERRUM und der im Prinzip damit identischen von LA MER, GRONWALL-SANDVED kommt darin zum Ausdruck, daß sich für den Ionendurchmesser wahrscheinlichere Werte ergeben als bei DEBYE-HÜCKEL. Für große Ionendurchmesser liefern diese Theorien nahezu dieselben Werte wie die DEBYE-HÜCKELsche Theorie. Dagegen ergeben sich wesentlich andere Resultate, z. B. bei den Alkalinitraten und Alkalijodaten. Die erforderlichen Durchmesser, die zur Darstellung der experimentellen Aktivitätskoeffizienten erforderlich sind, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 5<sup>2</sup>.

Die Ionendurchmesser, berechnet aus den Aktivitätskoeffizienten in Å nach BJERRUM, DEBYE-HÜCKEL, GRONWALL-LA MER- SANDVED.

Elektrolyt	K <sub>2</sub> JO <sub>3</sub> NaJO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	KCl	NaCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> CuSO <sub>4</sub> CdSO <sub>4</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
BJERRUM . . . . .	1,33	1,57	3,40	4,02	3,8	4,2	6,4
DEBYE-HÜCKEL . . . . .	0,03	0,43	3,40	4,02	2,69	3,0	4,97
GRONWALL-LA MER- SANDVED . . . . .	1,25	1,40	3,40	4,02	3,6	3,6—4	—

Es ist besonders interessant, daß die Theorie von LA MER-GRONWALL-SANDVED die früher hervorgehobene Diskrepanz zwischen der DEBYESchen Theorie und den experimentellen Ergebnissen und damit auch die Verhältnisse

	Li	Na	K	Rb	Cs
Nitrate in Ammoniak . .	4,62	4,28	3,61	3,43	3,33
Pikrate in Azetonitril . .	1,40	1,78	2,25		
Thiocyanate in Aceton . .	2,08	2,63	3,32		

Die Werte von  $a$  sind von der richtigen Größenordnung und variieren im Sinne des Solvatationsgrades.

<sup>1</sup> Alles Nähere s. in (187) oder (55, 56, 57) Kap. XI.

<sup>2</sup> Kürzlich sind die Aktivitätskoeffizienten von TlCl für den Temperaturbereich von 0—50° C bestimmt worden (24). Die Theorie von GRONWALL-LA MER-SANDVED stimmt mit den Meßergebnissen überein, wenn man für  $a = 0,93$  Å wählt. Dieser Wert ist jedoch kleiner als die kürzeste mögliche Distanz von 3,3 Å, und daher von zweifelhafter physikalischer Bedeutung. Die Meßergebnisse können daher auf der Basis der unvollständigen Dissoziation vernünftiger gedeutet werden; dabei ist als Dissoziationskonstante  $K_a = 0,31$  und für  $a = 3$  Å zu benutzen. Vgl. auch die Anm. 2 auf S. 180.

bei höheren unsymmetrischen<sup>1</sup> Elektrolyten zu erklären in der Lage ist. Die Übertragung der GRONWALL-LA MER-SANDVED-Theorie auf die Leitfähigkeiterscheinungen ist mathematisch zu kompliziert. Trotz der großen Erfolge der LA MER-GRONWALL-SANDVEDSchen Theorie bleiben *Bedenken* bestehen<sup>2</sup>. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß in dem Konzentrationsbereich, auf welches man diese Theorie anwendet, überall die COULOMBSchen Kräfte zwischen den Ionen herrschen. Vielmehr dürften auch die quantenmechanischen Dispersionskräfte, die Polarisationskräfte und in manchen Fällen die echten quantenmechanischen chemischen Kräfte im Spiel sein. Leider ist über letztere in Lösungen nur noch wenig bekannt; indessen ist zu erwarten, daß diese Kräfte die LA MER-GRONWALL-SANDVEDSchen Rechnungen modifizieren. Auch das Lösungsmittel wird eine zur Zeit noch wenig aufgeklärte Rolle spielen und eine Beeinflussung auf die Ionen ausüben.

LANGE und MEIXNER (153) haben die *Individualität der integralen Verdünnungswärmen*<sup>3</sup> bei 1—1-wertigen, 1—2-wertigen und 2—2-wertigen Elektrolyten mit Hilfe der GRONWALL-LA MER-SANDVEDSchen Theorie zu erfassen versucht. Zur Vereinfachung dieser Rechnungen werden Konzentrationsunabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und Temperaturunabhängigkeit des Ionenradius und des Volumens angenommen. Bei geeigneter Wahl des Ionenradius können die *experimentellen Ergebnisse* der absoluten Größe nach und in bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit für die genannten Typen gut *durch die theoretischen Kurven erklärt* werden<sup>4</sup>.

Weit komplizierter liegen die Verhältnisse bei höheren Konzentrationen. Die häufiger beobachteten negativen Verdünnungswärmen können auch durch die GRONWALL-LA MER-SANDVEDSche Theorie nicht gedeutet werden. Wohl ist dies möglich, wenn man Hypothesen wie die der Temperaturabhängigkeit

<sup>1</sup> Vgl. S. 145. Näheres s. in (55) § 52 bzw. (56, 57) § 51. Die theoretische Behandlung der unsymmetrischen Elektrolyte gab GREIFF (93, 151). Jedoch scheint die Konvergenz nicht ausreichend zu sein [vgl. (111, 222), vgl. auch die Anm. 2].

<sup>2</sup> Vgl. die interessante Kritik im Zusammenhang mit der Ionenhydratation von ULICH (231) S. 244f. In vielen Fällen, z. B. NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, zeigt sich eine gute Übereinstimmung der  $a$ -Werte mit der Radiensumme der hydratisierten Ionen; in anderen Fällen, z. B. KNO<sub>3</sub>, NaJO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, sind die  $a$ -Werte zum Teil wesentlich kleiner als die Radiensumme der hydratisierten Ionen. Folglich kann hier die Assoziationstheorie gar nicht in Frage kommen. In wässrigen Lösungen hat diese daher nur bei Elektrolyten mit mehrwertigen Ionen Gültigkeit oder bei nichtwässrigen Elektrolyten [vgl. z. B. (69, 145, 150, 212, 213, 216, 217), auch (191)]. Weitere Beispiele s. S. 178 Anm. 2 und 183 ff.

Auch für den früher erwähnten Fall eines 3—1wertigen Komplexsalzes, dessen Löslichkeit in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen durch die LA MERSche Theorie wiedergegeben wird, muß der unmögliche kleine Wert  $a = 1,6 \text{ \AA}$  benutzt werden. Es liegen dann starke Abweichungen vom COULOMBSchen Kraftgesetz vor, d. h. es besteht Bildung undissoziierter Molekeln im eigentlichen Sinne (vgl. die Bemerkung auf S. 183 Anm. 3). Man denke etwa an stark deformierte Ionen ohne Zwischenlagerung von Solvenz-molekeln. Die Theorie von LA MER darf daher nur angewendet werden, wenn die Ionen stark solvatisiert sind und die  $a$ -Werte mit den aus der Ionenbeweglichkeit berechneten Radien im Einklang stehen. Eine systematische Studie aller mit dem Ionendurchmesser im Zusammenhang stehenden Fragen wäre sehr erwünscht.

<sup>3</sup> Zahlreiche Literatur s. auch in dem Bericht (156).

<sup>4</sup> Näheres s. in (55, 56, 57). Vgl. auch die Kritik von ULICH (231) S. 246.

der Ionenradien oder die Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einführt; indessen führen diese Annahmen zu gewissen Schwierigkeiten, es lassen sich dann auch nicht die verschiedenen Anfangsneigungen der Verdünnungswärme, z. B. bei 1—1-wertigen Elektrolyten, deuten. Diese erklärt auch nicht die Theorie von NERNST, die jedoch durch eine wichtige Zusatzhypothese die negativen Verdünnungswärmen verständlich macht.

## C. Besondere Methoden zur Ermittlung des dissoziierten und undissoziierten Anteils in elektrolytischen Lösungen.

1. Zur NERNSTschen Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Genäherte Bestimmung des wahren Dissoziationsgrades. NERNST<sup>1</sup> und seine Mitarbeiter (175, 177, 172, 190, 256) führen die negativen Verdünnungswärmen auf *Dissoziationswärmen* zurück. Nach NERNST ist auch in starken Elektrolyten ein nicht unmerklich kleiner Teil der Molekeln im undissoziierten Zustand in der Lösung vorhanden. Nach dem Massenwirkungsgesetz stehen diese Molekeln mit den Ionen im Gleichgewicht. Der wahre Dissoziationsgrad  $\alpha^*$  läßt sich nach NERNST aus den Messungen der Verdünnungswärme und ihres Temperaturkoeffizienten, aber auch aus osmotischen Messungen und Leitfähigkeitsmessungen angenähert ermitteln. Da in unendlicher Verdünnung vollständige Dissoziation eintritt, muß die Verdünnungswärme durch die Energie bestimmt sein, die beim Verdünnen aufzuwenden ist, um die noch nicht dissoziierten Molekeln in ihre Ionen zu zerspalten. Zu diesem negativen (exothermen) Anteil der Verdünnungswärme kommt zufolge der interionischen Wirkungen ein positiver (endothermer) Effekt hinzu, den man bei hoher Dissoziation in Näherung so berechnen kann, als wären alle Molekeln dissoziiert. In Verbindung mit dem Massenwirkungsgesetz und dem VAN'T HOFFschen Gesetz über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsgröße im Zusammenhang mit der Dissoziationswärme gelingt es dann, letztere und damit auch den wahren Dissoziationsgrad zu ermitteln<sup>2</sup>. Es wird sogar die Umkehrkonzentration, wo die negative Verdünnungswärme in die positive umschlägt, sehr genau von der NERNSTschen Theorie wiedergegeben. Die aus dem Verhalten des osmotischen Druckes und der Leitfähigkeit von NERNST ermittelten wahren Dissoziationsgrade befinden sich nahezu in Übereinstimmung mit den aus der Verdünnungswärme abgeleiteten. Die nebenstehende Tabelle 6 gibt die wahren Dissoziationsgrade  $\alpha^*$  für einige 1—1-wertige Elektrolyte wieder<sup>3</sup>.

Wir besprechen in diesem Zusammenhang noch einige andere Methoden zur Ermittlung des wahren Dissoziationsgrades.

Tabelle 6. ( $c = 0,1$ .)

Elektrolyt	Dissoziationswärme $Q$ in cal	$1 - \alpha^*$	
		0°	18° C
KNO <sub>3</sub> .	3100	0,063	0,048
NaNO <sub>3</sub> .	3130	0,036	0,028
KCl . .	2160	0,025	0,019
NaCl .	3500	0,015	0,011
LiCl . .	—	0	0

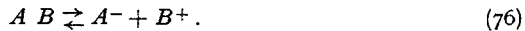
<sup>1</sup> Alles Nähere s. auch in (187) oder (55, 56, 57) Kap. XI.

<sup>2</sup> Alles Nähere s. besonders in (172) sowie in (55, 56, 57) Kap. XI.

<sup>3</sup> Vgl. jedoch die Kritik von H. ULLICH (231) S. 250. Die benutzte Konzentration ist so groß, daß schon vollständig dissoziierte Elektrolyte individuelle Verschiedenheiten zeigen, die NERNST unberücksichtigt läßt.



2. Weitere Näherungsmethoden zur Ermittlung des wahren Dissoziationsgrades. a) Methoden von NERNST, ONSAGER, DAVIES<sup>1</sup>, FUOSS-KRAUS. Nach ONSAGER (182) und NERNST (174—176) lassen sich die *wirklichen Ionenkonzentrationen* für solche Elektrolyte, die zur Ionenassoziation neigen (z. B. HJO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, TINO<sub>3</sub>, TICl in H<sub>2</sub>O) näherungsweise unter Heranziehung des *Massenwirkungsgesetzes* berechnen. Bereits ONSAGER erwähnt in seiner Arbeit, daß man unter Benutzung des *verallgemeinerten Massenwirkungsgesetzes* bessere Werte für den wahren Dissoziationsgrad erhält<sup>2</sup>. C. W. DAVIES (29, 30) hat dann diese Gedankengänge in folgender Weise benutzt<sup>3</sup>. Wir wählen als Beispiel 1—1-wertige Elektrolyte, die nach dem Schema dissoziieren



Für irgendeine Konzentration  $c$  sind die Konzentrationen von  $B^+$ ,  $A^-$  und  $AB$  entsprechend  $\alpha^*c$ ,  $\alpha^*c$  und  $(1 - \alpha^*)c$ , worin  $\alpha^*$  den wahren Dissoziationsgrad bedeutet. Die molare Leitfähigkeit  $A$  ist gegeben<sup>4</sup> durch

$$A = \alpha^* (l_{A^-} + l_{B^+}). \quad (77)$$

Nach ONSAGERS Theorie<sup>5</sup> ist die Summe der Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei endlicher Konzentration und 25° C in wässrigen Lösungen gegeben durch

$$l_{A^-} + l_{B^+} = A_\infty - (\alpha^*c)^{1/2} (0,227 A_\infty + 59,8). \quad (78)$$

Die Gleichung (77) ist gültig bis etwa zu Konzentrationen entsprechend  $\alpha^*c = 0,002$ . Aus Gleichung (77) und (78) folgt

$$l_{A^-} + l_{B^+} = A_\infty - \left( \frac{A}{l_{A^-} + l_{B^+}} c \right)^{1/2} (0,227 A_\infty + 59,8). \quad (79)$$

Aus dieser Relation wird zunächst  $l_{A^-} + l_{B^+}$  angenähert berechnet dadurch, daß man in den Term  $(Ac/l_{A^-} + l_{B^+})^{1/2}$  für  $A$  den Wert  $A_\infty$  setzt. Diesen Näherungswert führt man auf der rechten Seite von (79) ein und erhält einen zweiten Näherungswert für  $l_{A^-} + l_{B^+}$ . In dieser Weise fährt man fort und erhält sehr rasch einen genauen Wert für  $l_{A^-} + l_{B^+}$  und aus (77)  $\alpha^*$ . Wir benutzen jetzt unter Einführung der Aktivitäten das verallgemeinerte Massenwirkungsgesetz

$$\frac{a_{A^-} a_{B^+}}{a_{AB}} = K_a. \quad (80)$$

Bezeichnen wir mit  $c_i$  die Konzentration der Ionen und mit  $c_u$  die Konzentration der undissoziierten Molekeln, so geht (80) unter Einführung der jeweiligen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  über in

$$\frac{c_i^2 \gamma_{A^-} \gamma_{B^+}}{c_u \gamma_{AB}} = K_a. \quad (81)$$

<sup>1</sup> In ähnlicher Weise sind A. A. NOYES und SHERRILL (179), MACINNES (160) sowie RANDALL und FAILEY (195) vorgegangen.

<sup>2</sup> Vgl. die interessanten von ihm gewählten Beispiele 1—1-wertiger wässriger Elektrolyte von ähnlicher Überföhrungszahl und ähnlichem  $A_\infty$ -Wert bei Dissoziationskonstanten  $> 0,1$  [Tabelle 53 in (55); lies statt 0,40 : 0,30 für TICl]; bei mehrwertigen Elektrolyten liegt die Grenze für  $K_a$  tiefer (vgl. in diesem Zusammenhang Anm. 3 auf S. 183). Untersucht man die Dissoziationskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur, so erhält man die Dissoziationswärme, die sehr gut mit dem von NERNST aus der Verdünnungswärme gewonnenen Wert übereinstimmt. Vgl. z. B. das Beispiel des KNO<sub>3</sub> bei EBERT (47) S. 249f.

<sup>3</sup> Siehe auch (55, 56, 57) Kap. XI.

<sup>4</sup> Hier sind die Ionenäquivalentleitfähigkeiten mit  $l_{A^-} \dots$  bezeichnet, die sonst auf unendliche Verdünnung bezogen sind.

<sup>5</sup> Vgl. S. 152 ff.

Für verdünnte Lösungen kann man annehmen

$$\gamma_{AB} = 1, \quad a_{AB} = c_u. \quad (82)$$

Diese Annahme ist durch die interionische Theorie gestützt, welche die Aktivität eines Ions mit dessen Ladung verknüpft. Daher besteht kein Grund für die Annahme, daß sich der Aktivitätskoeffizient einer neutralen Molekel in verdünnten Lösungen wesentlich ändert<sup>1</sup>. Unter dieser Annahme geht (81) über in

$$\frac{c_i^2}{c_u} \gamma_{A^-} \gamma_{B^+} = K_a. \quad (83)$$

Auf Grund der DEBYE-HÜCKEL-Theorie ist nach (24)

$$\log^{10} \gamma_i = -A'' \sqrt{c} \quad (A'' = 0,5 \text{ für } H_2O \text{ von } 18^\circ C). \quad (84)$$

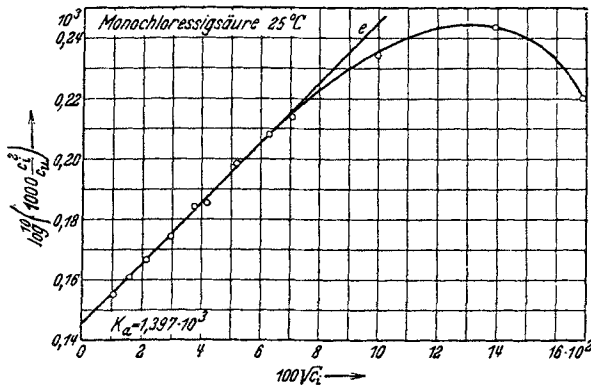


Abb. 21. Variation der Dissoziationskonstante von Monochloressigsäure mit der Wurzel aus der Konzentration.

Die Kombination dieser Beziehung mit (83) ergibt:

$$\log^{10} \frac{c_i^2}{c_u} = \log^{10} K_a + 2 A'' \sqrt{c_i}. \quad (85)$$

Abb. 21 zeigt

$$\log^{10} \left( \frac{c_i^2}{c_u} \times 10^3 \right)$$

in Abhängigkeit von  $100\sqrt{c_i}$  für Monochloressigsäure nach sehr genauen Messungen von MCINNES und seinen Mitarbeitern (162). Man erkennt, wie ausgezeichnet (85) für genügend verdünnte Lösungen mit  $K_a = 1,397 \times 10^{-3}$  erfüllt ist<sup>2</sup>.

Die soeben besprochene Methode ist in weiteren zahlreichen Fällen angewandt worden<sup>3</sup>. Auch auf nichtwässrige Lösungen lassen sich die DAVIESschen Überlegungen zur Bestimmung des wahren Dissoziationsgrades ebenfalls

<sup>1</sup> Näheres s. in (159, 195), vgl. auch (157).

<sup>2</sup> Im HARNEDSchen Laboratorium wurde kürzlich für  $K_a$  der Wert  $1,378 \times 10^{-3}$  gefunden (116).

<sup>3</sup> Vgl. (55, 56, 57) Kap. XI, s. besonders auch (29, 30) und (231) S. 251f., insbesondere die umfangreiche Tabelle der Dissoziationskonstanten, S. 253. Es muß hervorgehoben werden, daß die DAVIESschen Rechnungen an wässrigen Lösungen der BJERRUM-MÜLLER-GRONWALL-LA MER-SANDVEDSchen Theorie in vielen Fällen vorzuziehen sind. Auch scheinen die mittels

anwenden. Wie man in diesem Fall  $A_\infty$  ermittelt, haben FUOSS und KRAUS (80) gezeigt<sup>1</sup>. Die Methode von FUOSS und KRAUS benutzt wieder die Gleichungen (34) und (83) und für die Aktivitätskoeffizienten die unter Einführung des Ionendurchmessers von DEBYE-HÜCKEL entwickelte Formel<sup>2</sup>. Diese drei Gleichungen liefern  $A_\infty$ ,  $K_a$  und den wahren Dissoziationsgrad  $\alpha^*$ . Abb. 22 zeigt, wie gut die Rechnungen mit den Experimenten übereinstimmen<sup>3</sup>. Als Konstante wurden folgende benutzt.

Tabelle 7.

Lösungsmittel Elektrolyt	I	II	III	IV	V
	H <sub>2</sub> O HJO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> NaBrO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> OH NaJ	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> NNO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> KNH <sub>4</sub>
t° C . . . . .	25	—33,5	25	25	—33,5
D <sub>0</sub> . . . . .	78,57	22	16	10,4	
η <sub>0</sub> . . . . .	0,00895	0,00256	0,038	0,00785	0,00256
A <sub>∞</sub> . . . . .	391,19	286,2	11,246	65,8	351,3
K <sub>a</sub> . . . . .	0,1686	0,00253	0,00295	0,00115	0,000070

Zwei Grenzfälle mögen hervorgehoben werden: Wenn  $K_a$  sehr groß ist, ist  $\alpha^* \approx 1$  und (77) reduziert sich auf die ONSAGER-Gleichung, d. h. es gilt die interionische Theorie. Wenn hingegen  $K_a$  sehr klein ist, d. h.  $\alpha^* \ll 1$ , so wird näherungsweise

$$\alpha^* = \frac{A}{A_\infty}, \quad (86)$$

(83) geht über in

$$c A^2 = K_a A_\infty^2. \quad (87)$$

Wenn wir daher  $\log^{10} A$  in Abhängigkeit von  $\log^{10} c$  auftragen, so sollte eine Gerade mit der Neigung  $-1/2$  resultieren. Tatsächlich fanden KRAUS und FUOSS (143) dies bestätigt. Als Beispiel zeigt Abb. 23 die Leitfähigkeitskurven für Tetraisoamylammoniumnitrat in Mischungen von Dioxan ( $DK = 2,2$ ) und Wasser ( $DK = 78$ ). Die Gewichtsprozentage an Wasser stehen rechts neben den entsprechenden Kurven. Die Neigung der Kurven nähert sich bei kleinen Konzentrationen dem theoretischen Wert  $-0,5$ , der in der Figur durch gerade Linien hervorgehoben ist.

anderer Methoden, z. B. der Löslichkeitsbeeinflussung oder aus dem WIENschen Spannungseffekt (s. S. 190), abgeleiteten Werte für den Dissoziationsgrad zu demselben Ergebnis zu führen [vgl. EBERT (47) S. 220]. Auch liegen die wahren Ionenaktivitätskoeffizienten vieler untersuchter Salze auf einer gemeinsamen Kurve, während sie unter der Annahme fast vollständiger Dissoziation stark voneinander abweichen. Die Assoziationstheorie führt oft zu großen Schwierigkeiten und müßte den mittleren Ionenabstand  $a$  dann als chemisches Charakteristikum des Salzes auffassen; denn Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist viel stärker assoziiert als BaCl<sub>2</sub>, dagegen Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> weit weniger als CdCl<sub>2</sub> [vgl. auch (170)]. In diesem Zusammenhang vgl. die ausführliche Diskussion die ULICH gegeben hat (231) S. 254 f.

<sup>1</sup> Näheres s. in (56) S. 304 f. Inzwischen hat FUOSS die ziemlich komplizierte Elimination wesentlich vereinfacht (79). Näheres vgl. S. 185 ff. dieses Berichts.

<sup>2</sup> Vgl. Formel (601) in (55) bzw. (578) in (56) bzw. (519) in (57).

<sup>3</sup> Jede Kurve beginnt mit  $A/A_\infty = 1$ . Um Überschneiden zu vermeiden, sind die verschiedenen Kurven vertikal verschoben.

Eine außerordentlich einfache Lösung der Leitfähigkeitsgleichung hat kürzlich Fuoss gegeben (78), die auf folgendem beruht: Die Äquivalentleitfähigkeit eines unvollständig dissoziierten binären Elektrolyten als Funktion der Äquivalentkonzentration  $c^*$  (in Äquivalent pro Liter Lösung) lautet<sup>1</sup> nach (77) und (78)

$$\Lambda^* = \alpha^* (\Lambda_\infty^* - \beta \sqrt{\alpha^* c^*}). \quad (88)$$

Hierin ist nach ONSAGERS Theorie (vgl. II B 3)

$$\beta = \frac{8,18 \times 10^5}{(D_0 T)^{3/2}} \Lambda_\infty^* + \frac{82}{\eta_0 (D_0 T)^{1/2}}. \quad (89)$$

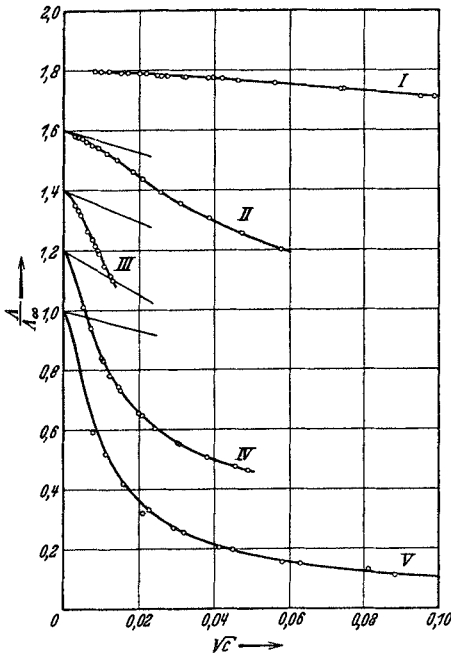


Abb. 22. Vergleich der Leitfähigkeitsdaten mit der Theorie von Fuoss-Kraus. I  $H_2O_2$  in  $H_2O$ ; II  $NaBrO$  in  $NH_3$ ; III  $NaJ$  in  $C_2H_5OH$ ; IV  $(C_2H_5)_4NNO_3$  in  $C_2H_5Cl$ ; V  $KNH_2$  in  $NH_3$ .

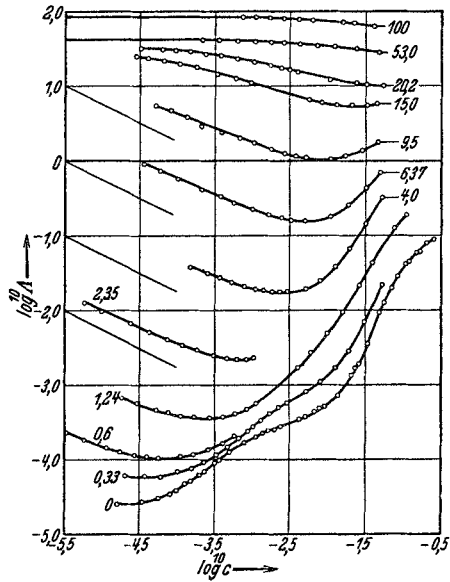


Abb. 23. Die Leitfähigkeit von Tetraisoamylammoniumnitrat in Dioxan-Wassergemischen.

Diese Gleichung gilt bis zu solchen Konzentrationen, bei denen die Ionen zu mehreren als zweien assoziieren<sup>2</sup>. Wenn wir eine Variable  $u$  einführen, die definiert ist vermöge

$$u = \beta \Lambda_\infty^{*-3/2} \sqrt{c^* \Lambda^*} = \beta \Lambda_\infty^{*-3/2} \sqrt{1000 \lambda} \quad (90)$$

( $\lambda$  = spezifische Leitfähigkeit) kann Gleichung (88) geschrieben werden

$$\alpha^* = \frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty^* F(u)}, \quad (91)$$

worin  $F(u)$  bedeutet

$$F(u) = 1 - u (1 - u (1 - u (1 - \dots)^{-1/2})^{-1/2})^{-1/2}. \quad (92)$$

<sup>1</sup> Es sind nur die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda^*$  und die Äquivalentkonzentration  $c^*$  benutzt.

<sup>2</sup> Diese Konzentrationsgrenze ist nach unveröffentlichten Rechnungen von Fuoss bei 25° C von der Größenordnung  $3,2 \times 10^{-7} D_0^3$ .

Eine Interpolationstabelle für  $F(u)$  von  $u = 0$  bis  $u = 0,209$  findet man in (79). Um nun Gleichung (88) für  $\alpha^*$  zu lösen, wird ein Wert von  $u$  berechnet, der entsprechende Werte von  $F(u)$  mittels dieser Interpolationstabelle;  $\alpha^*$  erhält man dann einfach durch Division von  $\Lambda^*/\Lambda_\infty^*$  durch  $F(u)$ . Um nun  $\Lambda_\infty^*$  und  $K_a$  aus den Leitfähigkeitsdaten zu gewinnen, wird aus der  $\Lambda^* - \sqrt{c^*}$ -Kurve eine grobe Extrapolation gemacht, die einen Versuchswert  $\Lambda_\infty^{*'}$  liefert. Mit diesem wird  $\alpha^*$  aus dem beobachteten  $\Lambda^*$ -Wert vermöge (91) berechnet und dann der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  mittels der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung

$$-\log^{10} \gamma^2 = 2 \beta' \sqrt{\alpha^* c^*} \quad (93)$$

berechnet. Schließlich wird  $\frac{F}{\Lambda^*}$  gegen  $\frac{c^* \Lambda^* \gamma^2}{F}$  aufgetragen. Für Konzentrationen unterhalb  $3 \times 10^{-7} D_0^3$  erhält man eine gerade Linie, die als Schnitt auf der Ordinatenachse  $1/\Lambda_\infty^*$  liefert mit einer Neigung  $1/K_a \Lambda_\infty^{*2}$ . Wir wollen

diese Methoden auf Elektrolyte in Äthylenchlorid anwenden, das die Dielektrizitätskonstante 10,25 besitzt. In den folgenden Abb. 24 und 25 ist  $\frac{F}{\Lambda^*}$  gegen  $\frac{c^* \Lambda^* \gamma^2}{F}$  aufgetragen. Diese Gerade, die aus Messungen von WALDEN und BUSCH (241a) folgt, liefert nach den soeben auseinandergesetzten Überlegungen  $1/\Lambda_\infty^*$  und  $1/K_a \Lambda_\infty^{*2}$ . Die nebenstehende Tabelle 8 enthält die gewonnenen Resultate<sup>1</sup>.

Tabelle 8. Salze in  $C_2H_4Cl_2$ .

Salz	$\Lambda_\infty^*$	$K_a \times 10^4$	$a \times 10^4$
$(CH_3)_4N$ Pikrat .	74,0	0,304	4,17
$(C_2H_5)_4N$ Pikrat .	68,6	1,623	5,36
$(C_3H_7)_4N$ Pikrat .	61,5	1,981	5,58
$(C_4H_9)_4N$ Pikrat .	53,0	2,717	6,02
$(C_2H_5)_4NClO_4$ . .	75,2	1,055	4,95
$(C_3H_7)_4NClO_4$ . .	68,0	1,300	5,13
$(C_4H_9)_4NClO_4$ . .	60,7	1,857	5,50

Interessant ist, daß die  $a$ -Werte, die aus  $K_a$  folgen, fast exakt additiv sind:

	$(CH_3)_4N$	$(C_2H_5)_4N$	$(C_3H_7)_4N$	$(C_4H_9)_4N$	
	1,19	0,22	0,44		
Pikrat	4,17	5,36	5,58	6,02	
Perchlorat	—	4,95	5,13	5,50	0,52
		0,18	0,37		

Mehrere Schlüsse können hieraus gezogen werden. Der wichtigste ist der, daß  $K_a$  für ein Salz  $A^+B^-$  augenscheinlich zwei unabhängige Parameter enthält, wobei jeder für eines der Ionen in dem in Frage kommenden Lösungsmittel charakteristisch ist (die  $a$ -Werte variieren von Lösungs- zu Lösungsmittel). D. h.  $K_a$  kann durch die Additionsregel berechnet werden, in derselben Weise wie  $\Lambda_\infty^*$ . Die Differenz zwischen  $a$  für Methyl und Äthyl sollte man etwa für ein Kohlenwasserstoffatom mehr erwarten. Die Tatsache, daß die Zuwächse von  $a$  nach Äthyl kleiner werden, bedeutet, daß das negative Ion in den Winkelraum zwischen den Kohlenwasserstoffketten um das zentrale N-Atom in den höheren Gliedern der Kette eindringt. Natürlich existieren auch Ausnahmen von den eben hervorgehobenen Schlüssen, nämlich dann, wenn Solvation und gegenseitige Polarisation der Ionen auftritt.

In einer anderen Arbeit (81) haben KRAUS und FUOSS das Massenwirkungsgesetz und die Korrektur durch interionische Kräfte auf Leitfähigkeitsdaten für eine Zahl von anderen Salzen und Lösungsmitteln angewandt<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Herr Dr. FUOSS überließ mir in freundlicher Weise die hier mitgeteilten noch nicht veröffentlichten Anwendungen seiner Theorie.

<sup>2</sup> Weitere Beispiele s. bei (142, 144, 221, 25).

Die Dissoziationskonstante ist nur eine Funktion der Dielektrizitätskonstante und des Ionendurchmessers *a*. BJERRUMs Theorie der Ionenpaare stimmt gut mit den beobachteten Kurven überein. *a* hängt von den Eigenschaften des Elektrolyten und denen des Lösungsmittels ab und ist in Annäherung eine additive Funktion der in der Lösung gegenwärtigen Ionen. FUOSS und KRAUS<sup>1</sup> (73, 82) haben auch eine quantitative Interpretation der Leitfähigkeitskurven für Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante  $< 10$  gegeben und waren in der Lage das Leitfähigkeitsminimum und die WALDENSche Regel  $D_0^3 = \text{const } c_{\text{min}}$  durch die Annahme von Iontripeln zu deuten. Besonders interessant ist, daß sich das Minimum mit abnehmender

Dielektrizitätskonstante nach immer kleineren Konzentrationen verschiebt (vgl. Abb. 23); es tritt dann bei verdünnten Lösungen auf, während man es früher wohl als eine Eigenschaft konzentrierterer Lösungen gedeutet hat. Auch kryoskopische Messungen bestätigen die Überlegungen von FUOSS-KRAUS<sup>2</sup> (5, 76, 84, 146).

b) Methode von M. WIEN. In diesem Zusammenhang besprechen wir noch kurz die Methode zur Be-

<sup>1</sup> Weitere Beispiele siehe (83). Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von Elektrolyten in Lösungsmitteln von niedrigerer Dielektrizitätskonstante wurde kürzlich von FUOSS (77, 78) auf Grund seiner Theorie berechnet in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

<sup>2</sup> Vgl. in diesem Zusammenhang auch die Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Elektrolyten in Lösungsmitteln von niedrigerer Dielektrizitätskonstante (122).

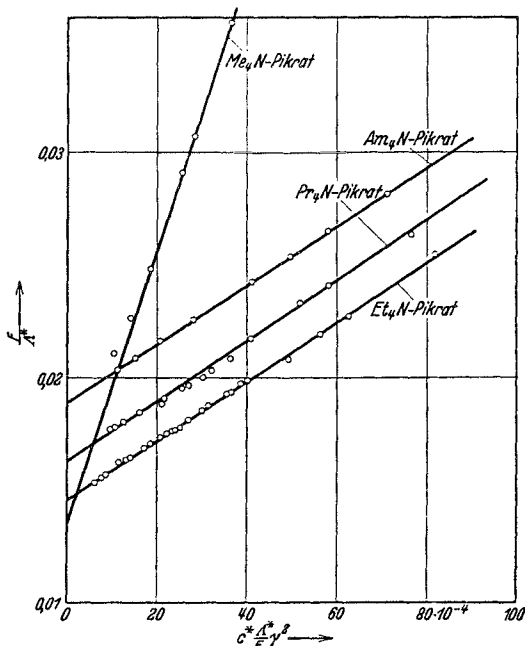


Abb. 24. Für Pikrate in  $C_2H_4Cl_2$ .

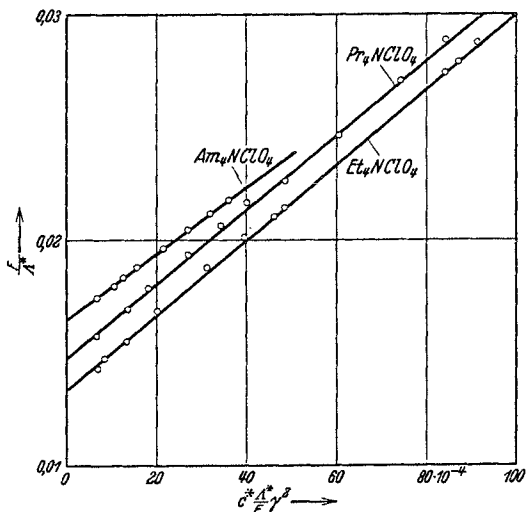


Abb. 25. Für Perchlorate in Äthylchlorid.

stimmung des wahren Dissoziationsgrades, die M. WIEN (250) entwickelt hat<sup>1</sup>. Die zuerst zu besprechende Methode ist im Prinzip identisch mit der DAVIES-ONSAGERSchen Methode; nur berechnet WIEN aus der Gleichung (88) den wahren Dissoziationsgrad direkt. Wir wählen wieder der Einfachheit halber 1—1-wertige Elektrolyte. Der wahre Dissoziationsgrad ist gegeben durch

$$\alpha^* = \frac{c_i^*}{c^*}. \quad (94)$$

Gleichung (88) können wir daher auf die Form bringen

$$\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty^*} = \alpha^* (1 - \beta \sqrt{\alpha^* c^*}). \quad (95)$$

Hierin ist  $\beta$  nach der DEBYE-ONSAGER-Theorie zufolge Gleichung (89) rechnerisch bestimmbar. Für die Ableitung dieser Beziehung (95) ist einmal der Einfluß der relativen Verminderung der Ionenzahl und zweitens der der Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit zufolge DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER berücksichtigt. Gleichung (95) ist in  $\sqrt{\alpha^*}$  vom dritten Grade, die man unter Einführung von

$$x = \frac{1}{\sqrt{\alpha^*}} \quad (96)$$

auf die Form

$$x^3 - \frac{\Lambda_\infty^*}{\Lambda^*} x + \frac{\Lambda_\infty^*}{\Lambda^*} \sqrt{c^*} \beta = 0 \quad (97)$$

bringen kann.

Diese Gleichung hat die Normalform

$$x^3 - px + q = 0 \quad (98)$$

und ergibt als Lösung, falls  $4p^3 > 27q^2$  ist worin

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha^*}} = x = 2 \sqrt{\frac{p}{3}} \sin(60 - \varphi) = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\Lambda_\infty^*}{\Lambda^*}} \sin(60 - \varphi), \quad (99)$$

$$\sin 3\varphi = \frac{3}{2} \frac{q}{p} \sqrt{\frac{3}{p}} = \frac{3\beta}{2} \sqrt{\frac{3c^* \Lambda^*}{\Lambda_\infty^*}} \quad (100)$$

ist. Damit kann der wahre Dissoziationsgrad ermittelt werden. Wir besprechen jetzt einige *Anwendungen* der letzten Betrachtungen: Starke Elektrolyte schließen wir aus. Bei diesen ist  $\alpha^* \approx 1$ , so daß  $\Lambda^*/\Lambda_\infty^*$  in Abhängigkeit von  $\sqrt{c}$  in der Nähe der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERSchen Grenzgeraden gelegen ist. Weiter ist von der folgenden Betrachtung der Fall der schwachen wässerigen Säuren auszuschließen. Wohl zeigen diese starke Ionenassoziation; jedoch übt der DEBYE-Effekt keinen merklichen Einfluß hierauf aus, da diese Säuren, die meist 1—1-wertig sind, ein Wasserstoffion von sehr hoher Beweglichkeit besitzen. Es gibt jedoch eine große Reihe von Lösungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln, wo die aufgeführten Effekte in eine starke Konkurrenz treten. Es sind dies Lösungen in Alkoholen, Aceton usw. Wir wählen als Beispiel für die Berechnung von  $\alpha^*$  das stark assoziierende LiBr in Aceton<sup>2</sup>. Abb. 26 zeigt die Ergebnisse für LiBr. Die unterste Kurve gibt die  $\Lambda/\Lambda_\infty$ -Werte, so wie sie sich aus den KOHLRAUSCHSchen Messungen ergeben. Nach ARRHENIUS sollten diese Werte mit dem wahren

<sup>1</sup> Freundliche briefliche Mitteilung von Herrn Geheimrat WIEN.

<sup>2</sup> Ein weiteres Beispiel  $\text{CoCl}_2$  in Äthylalkohol ist in (55, 56; 57) Kap. XI behandelt.

Dissoziationsgrad übereinstimmen. Demgegenüber liegen die wahren Dissoziationsgrade  $\alpha^*$  (in Prozenten) auf der gestrichelten Kurve. Die Gerade stellt die DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERSche Grenzgerade gemäß Formel (34) dar. Als Beispiel wählen wir für die Berechnung  $c = 0,01$ . Vermöge (99) ergibt sie für  $\alpha^* = 0,335$ , da  $A^*/A_\infty^* = 0,257$  ist. Da für Aceton wegen  $D_0 = 20,5$  und  $\eta_0 = 0,00337$  nach Formel (89)  $\beta = 4,1$  folgt, müßte sich als Kontrollrechnung nach Formel (95)

$$0,257 = 0,335 (1 - 0,1 \times 4,1 \sqrt{0,335})$$

ergeben. In der Tat ist die rechte Seite dieser Gleichung 0,256.

Es fragt sich jetzt, welche Dissoziationsgrade folgen auf anderen elektrischen Wegen?

c) Wahrer Dissoziationsgrad und DEBYE-FALKENHAGEN-Effekt der Dielektrizitätskonstante nach M. WIEN. Dissoziationsgrad und Spannungseffekt. Besonders bei mehrwertigen Ionen und bei starker Assoziation treten für die soeben besprochene Bestimmung des wahren Dissoziationsgrades aus folgenden Gründen zwei Unsicherheiten auf. Erstens ist der Wert für  $A_\infty$  in vielen Fällen unsicher. Zweitens ist der elektrophoretische Effekt in der DEBYESchen Theorie noch experimentell wenig erforscht; für die soeben genannten Lösungsmittel bildet er nach (36) den größeren Teil des gesamten DEBYE-Effektes, der zudem nach (35, 36) wiederum  $A_\infty$  enthält, ist daher sicherlich schwer zu bestimmen. Es ist daher interessant,

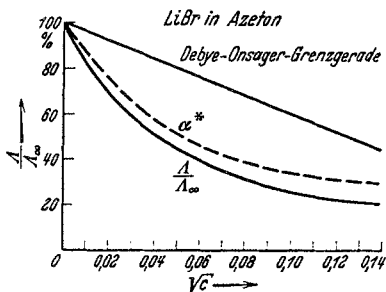


Abb. 26. Dissoziation von LiBr in Aceton.

daß noch andere Methoden existieren, die eine Bestimmung der wahren Ionenkonzentration gestatten. Nach DEBYE und Verf. (38) erfolgt die Änderung der Dielektrizitätskonstante zufolge der Ionenwirkung nach einem Wurzelgesetz. Für diesen Effekt spielt die Elektrophorese keine Rolle und es kommt daher die Unsicherheit wegen  $A_\infty$  in Fortfall. Andererseits ist die Wirkung der Konzentration auf die Dielektrizitätskonstante verhältnismäßig gering und schwer zu messen; ferner ist der Effekt frequenzabhängig; dieser Zeiteffekt wird jedoch erst für starke Konzentrationen und verhältnismäßig lange Wellen gering. Es liegt hierin eine große Schwierigkeit, genaue Messungen auszuführen, da bei größeren Konzentrationen, d. h. größeren Leitfähigkeiten, die Messung der Dielektrizitätskonstante versagt und außerdem noch um so schwieriger ist, je länger die Wellenlänge ist. Immerhin kann man aus der Änderung der Dielektrizitätskonstante in Fällen, in denen andere Bestimmungen versagen, einen Anhalt über den wahren Dissoziationsgrad gewinnen, wie wir jetzt erörtern wollen. Als Beispiel wählen wir wieder LiBr in Aceton für zwei Konzentrationen und vergleichen es mit dem in Aceton fast völlig dissoziierten KJ. Nach der Theorie<sup>1</sup> ergibt sich für 1-1-wertige Elektrolyte bei 18° C

$$\frac{D_{\omega=0} - D_0}{D_0} = \frac{33,7}{D_0^{3/2}} \sqrt{c_i^*}. \quad (101)$$

Da speziell für Aceton  $D_0 = 20,5$  ist, gilt

$$c_i^* = 7,6 \left( \frac{D_{\omega=0} - D_0}{D_0} \right)^2. \quad (102)$$

<sup>1</sup> Auch im Falle des  $\text{CoCl}_2$  in Äthylalkohol ergibt sich die richtige Größenordnung.



Die Messung bei der Wellenlänge  $\lambda' = 10 \text{ m}$  nach der Barettermethode durch Vergleich mit KJ in Aceton ergab entsprechend den beiden Konzentrationen<sup>1</sup>:

$$c^* = 0,0069 \quad \lambda = 2,8 \times 10^{-4} \quad \frac{D_{\omega} - D_0}{D_0} = 0,0163$$

$$c^* = 0,06 \quad \lambda = 9 \times 10^{-4} \quad \frac{D_{\omega} - D_0}{D_0} = 0,048.$$

Unter Berücksichtigung des aus der Theorie quantitativ berechenbaren Zeiteffektes ergibt sich nach (44) für  $c^* = 0,0069$

$$\frac{D_{\omega=0} - D_0}{D_0} = 0,017.$$

Hieraus folgt nach (102)

$$c_i^* = 0,0022, \quad \text{d. h.} \quad \alpha^* = 0,33.$$

Für die zweite Konzentration  $c^* = 0,06$  ergibt sich entsprechend

$$c_i^* = 0,0176, \quad \text{d. h.} \quad \alpha^* = 0,29.$$

Beide Punkte passen gut in den Verlauf, wie er sich aus der soeben besprochenen Methode von WIEN ergibt (vgl. Abb. 26)<sup>2</sup>.

Ein vorhandener Dissoziationsgrad läßt sich auch dadurch feststellen, daß der Spannungseffekt über den normalen hinausgeht. Denn der anormale Spannungseffekt beruht ja auf der durch ein starkes elektrisches Feld bewirkten Dissoziation<sup>3</sup>. Ist dieser anormale Spannungseffekt erheblich höher als der normale, so kann man daraus mit Sicherheit auf Ionenassoziation schließen. In dem Falle, wo die Dissoziation nahezu vollständig ist, also insbesondere bei größeren Konzentrationen wässriger starker Elektrolyte, ist diese Erhöhung nicht so sicher feststellbar, weil für diese höheren Konzentrationen die DEBYESche Theorie nicht mehr genügend erfüllt ist; auch aus dem Kurvenverlauf für den normalen Spannungseffekt, der prinzipiell der gleiche ist wie der für den Dissoziationsspannungseffekt, kann kein sicherer Schluß gezogen werden. Infolgedessen überlagern sich die beiden Effekte und sind daher schwer voneinander zu trennen. Quantitative Resultate über den Dissoziationsgrad aus dem Spannungseffekt sind dann nicht möglich [vgl. auch (249)].

d) Nachweis der undissoziierten Anteile elektrolytischer Lösungen aus ihrem optischen Verhalten. Die zuletzt angestellten Betrachtungen über den wahren Dissoziationsgrad stehen mit weiteren experimentellen Kriterien zur Stützung der modernen Auffassung über starke Elektrolyte im Zusammenhang. Es erhebt sich die Frage, ob es vielleicht möglich ist, mittels *optischer Methoden* an elektrolytischen Lösungen zwischen dissoziierten und undissoziierten Anteilen zu unterscheiden und eventuell den wahren Dissoziationsgrad zu ermitteln. In der Tat kann man mittels optischer Methoden<sup>4</sup>, also aus den *Absorptionspektren*, den *refraktrometrischen Messungen* und mit Hilfe des *RAMAN-Effektes* an elektrolytischen Lösungen zwischen dissoziierten und undissoziierten Anteilen unterscheiden. Starke Elektrolyte in sehr verdünnten Lösungen verändern ihre Absorption (9, 114) und ihre optische Drehung (114, 137, 147, 148, 237) im wesent-

<sup>1</sup>  $\lambda$  bedeutet die spezifische Leitfähigkeit bei der Wellenlänge  $\infty$ .

<sup>2</sup> Auch im Falle des  $\text{CoCl}_2$  in Äthylalkohol ergibt sich die richtige Größenordnung.

<sup>3</sup> Vgl. die Beispiele, die EBERT gibt (47) S. 220

<sup>4</sup> Alles Nähere s. in (55, 56, 57) Kap. XI.

lichen nicht. Die *Lichtabsorption*<sup>1</sup> elektrolytischer Lösungen führt zu der Unterscheidung von drei charakteristischen Fällen: 1. Es gibt Fälle (z. B. Alkali- und Erdalkalihalogenide in wässriger Lösung), bei denen man sich die Assoziation der Ionen hauptsächlich als Schwarmbildung zufolge interionischer Kräfte im Sinne von BJERRUM (45, 67, 68, 70, 208) vorstellen kann. 2. Es existieren aber auch Fälle, wo durch stärkere Wechselwirkung die Absorptionsbanden der Ionen eine stärkere spektrale Lageveränderung erfahren; in diesem Falle ändern sich die Elektronenterme. 3. Bei noch größerer Wechselwirkung treten Molekelschwingungen und damit das Erscheinen von neuen ultraroten bis ultravioletten Banden und RAMAN-Linien auf (71).

FAJANS und seine Mitarbeiter (48, 49, 50, 51) schließen aus dem Verlauf der *Molrefraktion* in Abhängigkeit von der Konzentration auf merklich undissoziierte Anteile besonders in konzentrierten Lösungen<sup>2</sup>.

Eine besonders gute Reaktion zum Nachweis undissoziierter Molekeln liefert der *RAMAN-Effekt*<sup>3</sup>, der auf folgendem beruht: Fällt monochromatisches Licht der erregenden Frequenz  $\nu_0$  auf eine Substanz, so enthält das gestreute Licht nicht nur das Licht der ursprünglichen Frequenz  $\nu_0$ , sondern auch Licht der modifizierten Frequenz  $\nu_1$ . Die Energie der erregenden Linie ist  $h\nu_0$ ; die Energie der ausgestrahlten RAMAN-Linie ist  $h\nu_1$ . Folglich ist die Differenz

$$h\nu_0 - h\nu_1 = h\nu$$

die beim Streuprozeß von der Molekel aufgenommene Energie. Diese Energie  $h\nu$  dient zur Aktivierung der Schwingungen von Atomen in der streuenden Molekel. Energiebeträge derselben Größenordnung werden im ultraroten Teil des Spektrums beobachtet und als intramolekulare Atom- und Atomgruppenschwingungsenergien gedeutet. Damit setzt uns der RAMAN-Effekt in die Lage, das Phänomen der elektrolytischen Dissoziation mit Hilfe der Messungen der Intensitäten von RAMAN-Linien zu studieren. Starke Salze scheinen auch in konzentrierteren Lösungen fast vollkommen ionisiert zu sein, wie die neuere Theorie ja annimmt. Besonders interessant war es daher, einmal relativ schwache Elektrolyte mittels des RAMAN-Effektes zu untersuchen. WOODWARD (254), BRAUNE, ENGELBRECHT (15) u. a. haben an  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und  $[\text{HgHal}_4]^{--}[\text{CaJ}_4]^{--}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{--}$ -Salzen in Wasser solche Versuche ausgeführt. Diese Elektrolyte zeigen einen relativ geringen Dissoziationsgrad. Da die genannten Salze sich nur relativ wenig in Wasser lösen, werden die RAMAN-Linien verhältnismäßig schwach ausfallen. Wir diskutieren beispielsweise die Ergebnisse von WOODWARD, der eine gesättigte Lösung von  $\text{HgCl}_2$ , deren molare Konzentration  $c = 0,2$  Mol/Liter betrug, untersuchte. Als erregende Linien dienten die Quecksilberlinien 4047 Å und 4358 Å. Die Wellenzahlverschiebung  $\Delta\nu$  betrug  $320 \text{ cm}^{-1}$ . Damit ist der Beweis für die Existenz undissoziierter  $\text{HgCl}_2$ -Molekeln mit Hilfe des RAMAN-Effektes erbracht. Für  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  liegen die Verhältnisse komplizierter, weil die (CN)-Gruppe schon für sich einen RAMAN-Effekt ergeben wird. Denn

<sup>1</sup> Betreffs des Kriteriums von HALBAN, ob undissoziierte Anteile existieren oder nicht vgl. (107)–(109) oder (55, 56, 57). Die optische Methode zur Bestimmung der wahren Dissoziationsgrade ist inzwischen wesentlich verbessert worden (138, 139). Vgl. z. B. die Anwendungen auf die Dissoziationskonstante des  $\alpha$ -Dinitrophenols im Zusammenhang mit dem Geltungsbereich der DEBYESchen Theorie (110). Die optischen Methoden besitzen etwa die gleiche Genauigkeit wie die elektrometrischen und konduktometrischen (vgl. S. 181 ff.).

<sup>2</sup> Näheres s. in (55, 56, 57).

<sup>3</sup> Siehe (135).

eine konzentrierte Lösung von KCN ( $c = 7$  Mol/Liter) ergab eine Wellenzahldifferenz von  $2081 \text{ cm}^{-1}$ , welche der ionisierten CN-Gruppe zuzuschreiben ist. Für die gebundene CN-Gruppe haben DADIEU und KOHLRAUSCH (27, 28) ein etwas größeres  $\Delta\nu$  gefunden ( $2200 \text{ cm}^{-1}$ ). Nun findet WOODWARD bei  $0,35$  Mol/Liter  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  die Wellenzahl  $2195^{-1}$ , welche recht gut mit den Ergebnissen von DADIEU und KOHLRAUSCH übereinstimmt, und daher für die gebundene CN-Gruppe spricht. Es kommt infolgedessen  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  hauptsächlich in undissoziierter Form vor. JOOS und DAMASCHUN (130) fanden eine RAMAN-Linie in  $\text{ZnCl}_2$ -Lösungen und schrieben sie dem  $[\text{ZnCl}_6]^{4-}$ -Ion zu. SILVEIRA und BAUER (223) fanden in wässriger Lösung eine Linie des  $\text{CdCl}_2$ -Moleküls<sup>1</sup>.

### Rück- und Ausblick.

Werfen wir kurz einen Blick auf die prinzipiellen Ergebnisse der bisherigen Elektrolytforschung zurück, so dürfen wir folgendes feststellen: Die DEBYESche Theorie starker Elektrolyte ist in der Lage, die reversiblen thermodynamischen und die irreversiblen Erscheinungen (Leitfähigkeit, Diffusion und Viskosität) wenigstens im Gebiet sehr verdünnter Lösungen quantitativ zu erfassen. Hier sind nur noch eine Reihe von meist experimentellen Einzelfragen von Interesse. Wir führen beispielsweise an: Untersuchungen des Einflusses der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf den Dispersions-effekt der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante der Lösung, den Einfluß der Temperatur usw. auf den WIEN-Effekt, Präzisionsmessungen der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante in Mischungen auch im nichtstationären Fall und damit im Zusammenhang einen weiteren Ausbau der Theorie von ONSAGER-FUOSS (stationärer Fall) und Verf. und FISCHER (nichtstationärer Fall), weitere experimentelle Studien der Viskosität im Zusammenhang mit der Theorie von Verf. und Mitarbeitern, sowie der auf Mischungen ausgedehnten Theorie von ONSAGER-FUOSS, experimentelles Präzisionsmaterial zur Diffusionstheorie von ONSAGER-FUOSS. Eine wesentliche neue Erkenntnis für das Elektrolytproblem ist von dem von WIEN-SCHIELE aufgedeckten Dissoziationsspannungseffekt schwacher Elektrolyte zu erwarten, dessen Deutung inzwischen unter Vernachlässigung der Ionenkräfte durch die Ionenatmosphäre ONSAGER gelungen ist. Nach dieser Theorie ändert sich die Dissoziationsgleichgewichtsgröße in Abhängigkeit von der Feldstärke, und zwar zunächst linear, während die Rekombination der Ionen von der Feldstärke kaum beeinflusst wird. Es wäre interessant, Methoden zu schaffen, die es gestatten, die Rekombinationszeit zu messen. Die Größenordnung der Rekombinationszeit ist übrigens von demselben Betrage wie die der Relaxationszeit der Ionenwolke. Auch unsere

<sup>1</sup> Zahlreiche weitere Literatur besonders in (57), S. 335f. Wir nennen an neueren Arbeiten noch (253) (besonders Schlußbemerkungen betreffs HCl usw.). Bei Mischungen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt als Besonderheit eine Sulfo-Nitratlinie auf (167).

Auffassung über die Dissoziationskonstante für bestimmte charakteristische Elektrolytgruppen dürfte in diesem Zusammenhang neue Aufklärung erfahren. Der Konzentrationseffekt des Dissoziationsspannungseffektes wird sich aus der Berücksichtigung der Ionenwolke ergeben und man wird so dem Verlauf bei kleineren Feldstärken gerecht werden. Auf diese Weise werden neuere Versuche von MICHELS im WIENSchen Laboratorium eine Deutung erfahren, wobei jeder Konzentration eine besondere Kurve zugeordnet ist, welche mit abnehmender Konzentration flacher verläuft.

Das Problem der konzentrierteren Elektrolyte und die Erscheinungen bei kleinerer Dielektrizitätskonstante stehen erst am Anfang ihrer Erforschung. Eine systematische Studie der wahren Dissoziationsgrade nach den besprochenen Methoden von DAVIES, NERNST, ONSAGER, KRAUS-FUOSS u. a. wäre wichtig. Vermutlich wird es auch möglich sein, Aussagen machen zu können über die Abweichung der Ionenkräfte von den COULOMBSchen im Sinne der Polarisationskräfte und quantenmechanischen Dispersionskräfte, sowie der Abstoßungskräfte zwischen den Ionen und der Wechselwirkungskräfte des Lösungsmittels; anknüpfend an letztere ist eine systematische Studie des Problems der Solvation besonders im Sinne einer kürzlich von DEBYE geäußerten Idee sehr erwünscht. Auch die genauere Untersuchung der Theorien der Ionenassoziation von BJERRUM-GRONWALL-LA MER-SANDVED im Zusammenhang mit dem Solvationsproblem dürfte mancherlei interessante Aufschlüsse geben. Ein wesentliches Hilfsmittel zur Struktur elektrolytischer Lösungen werden die Absorptionsspektren, der RAMAN-Effekt und vermutlich auch die DEBYESche Methode der Analyse mit Hilfe der Röntgen- und Elektronenstrahlen darstellen. Auch die noch ungeklärte Struktur gewisser potentieller Elektrolyte im Sinne von ULICH (230) dürfte besonders nach der letztgenannten Methode eine Deutung finden. Im Zusammenhang mit den soeben angegebenen Methoden dürfte auch die Ausarbeitung und Erweiterung der BJERRUMSchen Idee im Sinne von FUOSS-KRAUS für Elektrolyte in Lösungsmitteln geringerer Dielektrizitätskonstante als Wasser, die bereits eine Deutung der WALDENSchen Regel ermöglichten, auch für die Erscheinungen in wässrigen konzentrierteren Elektrolyten von Bedeutung werden.

Das partielle molare Volumen, die partielle molare Kompressibilität und die partielle molare spezifische Wärme starker Elektrolyte zeigen bis zu höheren Konzentrationen sehr einfache Gesetzmäßigkeiten, deren Aufklärung wichtige Aufschlüsse erhoffen läßt.

Auch der Aus- und Einsalzeffekt bietet noch manche reizvolle Fragen (95).

Sehr interessant scheint die Erforschung der Struktur metallischer Elektrolyte (91, 140, 189), die einen Übergang von den reinen elektrolytischen Leitern zu den metallischen Leitern zu bilden scheinen.

Im Gebiete heterogener Systeme ist inzwischen das Problem der Oberflächenspannung von Elektrolyten durch ONSAGER-SAMARAS einer Lösung zugeführt; indessen bleibt auch hier noch eine Reihe von Fragen übrig. Auch das Gebiet der kolloidalen Elektrolyte regt zu Forschungen an; auf diesem versprechen neuere Untersuchungen von MALSCH und HARTLEY über den WIEN-Effekt gewisser kolloidaler Elektrolyte weiteren interessanten Aufschluß. Experimentelle und theoretische Fragen über die Potentialdifferenz an Grenzschichten verdünnter Elektrolyte, die in Erweiterung der PLANCK'schen Theorie (192) zu erfolgen hätten, und schließlich noch gewisse Fragen, die bei den Elektrodenvorgängen<sup>1</sup> statthaben, sind ebenfalls von Interesse.

So dringt das Elektrolytproblem in sämtliche Gebiete physikalisch-chemischer Erkenntnisse und bietet der experimentellen und theoretischen Forschung ein weites Feld.

#### Literaturverzeichnis.

1. ABBEGG, R.: Z. physik. Chem. 11, 259 (1893).
2. ARRHENIUS, Sv.: Conférences sur quelques problèmes actuels de la chimie physique et cosmique. Paris 1923.
3. AUERBACH, Fr.: Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Erg. exakt. Naturwiss. 1, 228 (1922).
4. BACHEM, Ch.: Diss. Köln 1935.
5. BATSON, F. M. and Ch. A. KRAUS: J. amer. chem. Soc. 56, 2017 (1934).
6. BAUER, F.: Ann. Physik. (5) 6, 253 (1930).
7. BAXTER, W. P.: J. amer. chem. Soc. 48, 615 (1926).
8. BENNEWITZ, K., C. WAGNER u. K. KÜCHLER: Physik. Z. 30, 623 (1929).
9. BJERRUM, N.: Danske Vidensk. Selsk. Skrift. 4, 1 (1906).
10. — Z. anorg. u. allg. Chem. 109, 275 (1920). — Z. physik. Chem. 104, 406 (1923).
11. — Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen. Erg. exakt. Naturwiss. 5, 125 (1926).
12. — Danske Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 7, Nr 9 (1926) oder auch Sv. kem. Tidskr. 38, 16 (1926).
13. — Z. physik. Chem. 119, 145 (1926).
- 13a. BLUMENTRITT, M.: Ann. Physik. 85, 812 (1928).
14. BRANDER, E.: Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. 6, 8 (1932).
15. BRAUNE, H. u. G. ENGELBRECHT: Z. physik. Chem. B 10, 1 (1930); 11, 409 (1931).
16. BRAY, W. C. and HUNT: J. amer. chem. Soc. 33, 781 (1911).
17. BRENDL, B., O. MITTELSTAEDT u. H. SACK: Physik. Z. 30, 576 (1929).
18. BRÖNSTED, J. N. and V. K. LA MER: J. amer. chem. Soc. 46, 555 (1924).
19. CLACK, B. W.: Proc. phys. Soc. 36, 313 (1929).
20. CLEWS, C. J. R.: Proc. phys. Soc. 46, 764 (1934).
21. COATES, J. E. and E. G. TAYLOR: Nature (Lond.) 134, 141 (1934).
22. COEHN, A. u. G. JUNG: Elektrizitätsleitung und Elektrizitätserregung. Lehrbuch der Physik v. MÜLLER-POUILLET; herausgeg. von A. EUCKEN, 11. Aufl. 1934.

<sup>1</sup> Vgl. R. H. FOWLER in der englischen Ausgabe der Monographie des Verfassers (56).

23. CONNELL, L. C., R. T. HAMILTON and J. A. V. BUTLER: Proc. roy. Soc. Lond. A **147**, 418 (1934).
24. COWPERTHWAIT, I. A., LA MER and J. BARSDALE: J. amer. chem. Soc. **56**, 544 (1934).
25. COX, N. L., C. A. KRAUS and R. M. FUOSS: Trans. Farad. Soc. **31**, 749 (1935).
26. COX, W. M. and J. H. WOLFENDEN: Proc. roy. Soc. A **145**, 475 (1934).
27. DADIEU, A.: Z. angew. Chem. **43**, 43 (1930). — Wien. Ber. **139**, 629 (1930).
28. — u. K. W. F. KOHLRAUSCH: Wien. Ber. **138**, 613, 804 (1929). — J. opt. Soc. Amer. **21**, 286 (1931).
29. DAVIES, C. W.: J. physic. Chem. **29**, 477, 977 (1925). — Philosophic. Mag. **4**, 244 (1927).
30. — The conductivity of solutions, 2. Aufl. 1933.
31. DEBYE, P.: Vortrag während des physikalischen Kolloquiums im Wintersemester 1921 in Zürich [vgl. (39)]. Handelingen van het 19<sup>e</sup> Natuur en Geneskundig-Congress, gehouden April 1923.
32. — Z. physik. Chem., COHEN-Festband. 1927, 56.
33. — Polare Molekeln. Monographie. Leipzig: S. Hirzel 1929.
34. — J. chem. Physics **1**, 13 (1933).
35. — Festschrift HEINRICH ZANGGER, II. Teil, S. 877. 1935.
36. — u. J. MCAULAY: Physik. Z. **26**, 22 (1925).
37. — u. H. FALKENHAGEN: Physik. Z. **29**, 121 (1928).
38. — — Physik. Z. **29**, 401 (1928).
39. — u. E. HÜCKEL: Physik. Z. **24**, 185 (1923).
40. — — Physik. Z. **24**, 305 (1923).
41. — u. F. W. SEARS: Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A. **18**, 410 (1932).
42. DEUBNER, A.: Physik. Z. **30**, 946 (1929). — Ann. Physik. **5**, 305 (1930).
43. — Physik. Z. **33**, 223 (1932).
44. — u. A. DOBENZIG: Physik. Z. **36**, 139 (1935).
45. DIAMOND, H. u. H. FROMHERZ: Z. physik. Chem. B **9**, 289 (1930).
46. DOEHLMANN, E. u. E. LANGE: Z. physik. Chem. A **170**, 391 (1934).
47. EBERT, L.: Leitfähigkeit in flüssigen Elektrolyten. Handbuch der Experimentalphysik. W. WIEN und F. HARMS: Elektrochemie. Herausgeg. von K. FAJANS, I. Teil. 1932.
48. FAJANS, K.: Z. Elektrochem. **34**, 502 (1928).
49. — HÖLEMANN, P. u. H. KOHNER: Z. physik. Chem. B **13**, 338 (1931).
50. — u. G. JOOS: Physik. Z. **23**, 1 (1924).
- 50a. — u. G. KARAGUNIS: Z. angew. Chem. **43**, 1046 (1930).
51. — u. Mitarbeiter: Zahlreiche Arbeiten von 1931—1935 in Z. physik. Chem. B. Zitiert in der Arbeit von R. LÜHDEMANN: Z. physik. Chem. B **29**, 133 (1935).
52. FALKENHAGEN, H.: Quantentheorie und Chemie. Leipziger Vorträge. Leipzig: S. Hirzel 1928.
53. — Physik. Z. **30**, 163 (1929); **32**, 353 (1931).
54. — Physik. Z. **32**, 365, 745 (1931).
- 54a. — Rev. of Modern Physics **1931**, 412.
55. — Elektrolyte. Monographie. Leipzig: S. Hirzel 1932.
56. — Electrolytes. Oxford: Clarendon Press 1934.
57. — Électrolytes. Paris: Félix Alcan 1934.
58. — and CH. BACHEM: Nature (Lond.) **135**, 830 (1935). — Z. Elektrochem. **41**, 570 (1935).
59. — u. M. DOLE: Physik. Z. **30**, 611 (1929). — Z. physik. Chem. B **6**, 159 (1929).

60. FALKENHAGEN, H. and W. FISCHER: *Nature* (Lond.) **130**, 928 (1932). — *Physik. Z.* **33**, 194 (1932). — Berichtigung: *Physik. Z.* **33**, 968 (1932). — *Physik. Z.* **34**, 786 (1933).
61. — — *Z. Elektrochem.* **39**, 518 (1933).
62. — — *Physik. Z.* **34**, 786 (1933).
63. — u. E. L. VERNON: *Physik. Z.* **33**, 218 (1932). — Berichtigung: *Physik. Z.* **33**, 520 (1932).
64. — — *Physik. Z.* **33**, 140 (1932). — *Philosophic. Mag.* (7) **14**, 537 (1932).
65. — u. J. W. WILLIAMS: *Z. physik. Chem. A* **137**, 399 (1928). — *J. physic. Chem.* **33**, 1121 (1929). — *Chem. Rev.* **6**, 317 (1929).
66. FINKELSTEIN, B. N.: *Physik. Z.* **31**, 130, 165 (1930).
- 66a. — *Proc. Cambridge philos. Soc.* **31**, 281 (1935).
67. FRANCK, J.: *Z. physik. Chem. A, HABER-Band*, 1928, 22.
68. — H. KUHN u. S. ROLLEFSON: *Z. Physik.* **43**, 155 (1927).
- 68a. FREDENHAGEN, K.: *Physik. Z.* **36**, 321 (1935).
69. FRIVOLD, O. E.: *J. physic. Chem.* **30**, 1153 (1926).
70. FROMHERZ, H. u. W. MENSCHICK: *Z. physik. Chem. B* **7**, 439 (1930).
71. — u. KUN-HOU-LIH: *Z. physik. Chem. A* **153**, 321 (1931).
72. FUCKS, W.: *Ann. Physik.* (5) **12**, 306 (1932); s. auch Arbeiten des Aachener Elektrotechnischen Instituts; herausgeg. von W. ROGOWSKI, Bd. 5, S. 173. 1931—1932.
73. FUOSS, R. M.: *Z. Elektrochem.* **39**, 513 (1933).
74. — *Physik. Z.* **35**, 59 (1934).
75. — *J. chem. Physic.* **2**, 818 (1934).
76. — *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1027 (1934).
77. — *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1857 (1934).
78. — *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1860 (1934).
79. — *J. amer. chem. Soc.* **57**, 488 (1935).
80. — and CH. A. KRAUS: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 476 (1933).
81. — — *J. amer. chem. Soc.* **55**, 1019 (1933).
82. — — *J. amer. chem. Soc.* **55**, 2387 (1933).
83. — — *J. amer. chem. Soc.* **55**, 3614 (1934).
84. — — *J. amer. chem. Soc.* **57**, 1 (1935).
85. GABOR, D.: *Physik. Z.* **34**, 38 (1933).
86. GÄRTNER, H.: *Physik. Z.* **32**, 919 (1931).
87. GATTY, O.: *Philosophic. Mag.* **11**, 1082 (1931).
88. GEEST, H.: *Physik. Z.* **34**, 660 (1933).
89. GEFFCKEN, W.: *Z. physik. Chem. A* **155**, 1 (1931).
90. GEMANT, A.: *Elektrotechn. Z.* **54**, 468 (1933); s. auch Elektrophysik der Isolierstoffe. Berlin 1930.
91. GIBSON, G. E. and W. L. ARGO: *J. amer. chem. Soc.* **40**, 1327 (1918).
92. GLOWATZKI, E.: *Ann. Physik* **18**, 217 (1933).
93. GREIFF, L. J.: *Diss. Columbia University* 1930.
94. GRONWALL, T. H., V. K. LA MER u. SANDVED: *Physik. Z.* **29**, 358 (1928).
95. GROSS, P. M.: *Chem. Rev.* **13**, 91 (1933).
96. GROSS, PH.: *Mh. Chem.* **53/54**, 449 (1929) bzw. *Wien. Ber.* (IIb) **138**, 449 (1929).
97. — u. O. HALPERN: *Physik. Z.* **26**, 403 (1925).
98. — u. M. ISER: *Wien. Ber.* (IIb) **139**, 221 (1930).
99. — u. K. SCHWARZ: *Mh. Chem.* **55**, 287, 329 (1930) bzw. *Wien. Ber.* (IIb) **139**, 179 (1930).
100. GUCKER, F. T.: *Chem. Rev.* **13**, 111 (1933).
101. — and H. K. SCHMINCKE: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 1358 (1932). — *J. amer. chem. Soc.* **55**, 1013 (1933).
102. — and T. R. RUBIN: *J. amer. chem. Soc.* **57**, 78 (1935).

103. GUGGENHEIM, E. A.: Proc. roy. Soc. A 135, 181 (1932).  
104. — Modern Thermodynamics by the methods of WILLARD GIBBS. London and New York 1933.  
104a. — Philosophic. Mag. (7) 19, 588 (1935).  
105. GULBRANSEN, E. A. and A. L. ROBINSON: J. amer. chem. Soc. 56, 2637 (1934).  
106. HACKEL, W.: Physik. Z. 36, 220 (1935).  
107. HALBAN, H. v.: Z. physik. Chem. 120, 268 (1926). — Z. Elektrochem. 34, 489 (1928).  
108. — u. EBERT: Z. physik. Chem. 112, 321 (1924).  
109. — u. J. EISENBRAND: Z. physik. Chem. 132, 401, 433 (1928).  
110. — u. G. KORTÜM: Z. physik. Chem. A 170, 351 (1934).  
111. HALPERN, O.: J. chem. Physic. 2, 85 (1934).  
112. HAMMERSCHMIDT, H. u. E. LANGE: Z. physik. Chem. A 160, 445 (1932).  
113. HANSEN, L. A. and J. W. WILLIAMS: J. amer. chem. Soc. 52, 2759 (1930).  
114. HANTZSCH, A. u. Mitarbeiter: Chem. Ber. 39, 3080, 4153 (1906); 41, 1216, 4328 (1908) u. f. Jg. — Z. physik. Chem. 63, 367 (1908) u. f. Jg. — Z. Elektrochem. 18, 470, 490 (1912).  
115. HARADA, MASAO: Bull. Inst. physic. Chem. Res. Tokyo 13, 1340 (1934).  
116. HARNED, H. S. and W. J. HAMER: J. amer. chem. Soc. 57, 27 (1935).  
117. HENNINGER, F. P.: Ann. Physik (5) 20, 413 (1934).  
118. HEYDWEILLER, A.: Ann. Physik (4) 33, 145 (1910).  
119. HIEDEMANN, E.: Erg. exakt. Naturwiss. 14 (1935).  
120. HIEGEMANN, J.: Physik. Z. 35, 91 (1934).  
121. HOOD, G. R. and L. P. HOHLFELDER: J. physic. Chem. 38, 979 (1934).  
122. HOOPER, G. S. and CH. A. KRAUS: J. amer. chem. Soc. 56, 2265 (1934).  
123. HÜCKEL, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. Erg. exakt. Naturwiss. 3, 199 (1924).  
124. JACKSOHN, N. S., A. E. C. SMITH and J. H. WOLFENDEN: J. chem. Soc. Lond. 1934, 1376.  
125. JEŻEWSKI, M.: Physik. Z. 34, 88 (1933).  
126. JONES, GR. and M. DOLE: J. amer. chem. Soc. 51, 2950 (1929).  
127. — and S. K. TALLEY: J. amer. chem. Soc. 55, 624 (1933).  
128. — u. Mitarbeiter: J. amer. chem. Soc. 1928—1935 [zit. in J. amer. chem. Soc. 57, 280 (1935)].  
129. — u. M. BLUMENTRITT: Physik. Z. 28, 836 (1927).  
130. JOOS, G. u. J. DAMASCHUN: Physik. Z. 32, 553 (1931).  
131. JOY, W. E. and J. H. WOLFENDEN: Proc. roy. Soc. A 134, 413 (1931).  
132. KAMECKI, J.: Physik. Z. 34, 561 (1933).  
133. KAY-SMITH, R. A. and R. A. GORTNER: J. physic. Chem. 37, 29 (1933).  
134. KIRKWOOD, J. G.: J. chem. Physic. 2, 767 (1934).  
135. KOHLRAUSCH, K. W. F.: Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Berlin 1931.  
136. KOHLRAUSCH, F. u. L. HOLBORN: Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. Leipzig u. Berlin 1916.  
137. KORTÜM, G.: Slg chem. u. chem.-techn. Vortr., N. F. 1932, H. 10.  
138. — Physik. Z. 31, 669 (1930); 32, 420 (1931).  
139. — u. H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. (A) 170, 212 (1934).  
140. KRAUS, CH. A.: The properties of electric. conduct. systems. New York 1922.  
141. — Trans. electrochem. Soc. 66 (1934, Sept.).  
142. — and W. W. HAWES: J. amer. chem. Soc. 55, 2776 (1933).  
143. — and R. M. FUOSS: J. amer. chem. Soc. 55, 21 (1933).  
144. — and E. G. JOHNSON: J. amer. chem. Soc. 55, 3542 (1933).



145. KRAUS, CH. A. and R. SEWARD: *J. physic. Chem.* **32**, 1294 (1928).  
 146. — and R. A. VINGEE: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 511 (1934).  
 147. KUHN, W.: *Z. physik. Chem. B* **4**, 14 (1929). — Weitere Literatur bei KORTÜM (137).  
 148. KUHN u. K. FREUDENBERG: *Drehung der Polarisationssebene im „Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik“*, Bd. 3. Leipzig 1932.  
 149. LA MER and COWPERTHWAIT: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 1004 (1933).  
 150. — and W. C. EICHBERGER: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 1294 (1932).  
 151. — GRONWALL, T. H. and L. J. GREIFF: *J. physic. Chem.* **35**, 2245 (1931).  
 152. — KING, C. V. and C. F. MASON: *J. amer. chem. Soc.* **49**, 363, 410 (1927).  
 152a. LANGE, E.: *Z. physik. Chem.* **160**, 445 (1932).  
 153. — u. MEIXNER: *Physik. Z.* **30**, 670 (1929).  
 154. — u. G. MESSNER: *Naturwiss.* **15**, 521 (1927).  
 155. — MONHEIM and ROBINSON: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 4733 (1933).  
 156. — and A. L. ROBINSON: *Chem. Rev.* **9**, 89 (1931).  
 156a. LANGE, J.: *Z. physik. Chem. A* **168**, 147 (1934).  
 157. LARSSON, E.: *Sv. kem. Tidskr.* **41**, 130 (1929). — *Z. physik. Chem.* **148**, 304 (1930); **153**, 299, 466 (1931).  
 158. LAURENCE and WOLFENDEN: *J. chem. Soc.* **1934**, 1144.  
 159. LEWIS, G. N. and M. RANDALL: *Thermodynamics and the free energie of chemical substances*. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1923. Ins Deutsche übersetzt von O. REDLICH (1927).  
 160. MACÍNNES, D. A.: *J. amer. chem. Soc.* **48**, 2068 (1926).  
 161. — and L. G. LONGSWORTH: *Chem. Rev.* **11**, 171 (1932).  
 162. — SHEDLOVSKY, TH. and L. G. LONGSWORTH: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 2758 (1932). — *Chem. Rev.* **13**, 29 (1933).  
 163. MALSCH, J.: *Physik. Z.* **33**, 19 (1932). — *Ann. Physik.* **12**, 865 (1932).  
 164. — u. G. S. HARTLEY: *Z. physik. Chem. A* **170**, 321 (1934).  
 165. — u. W. WIEN: *Ann. Physik.* **83**, 317 (1927).  
 166. MASSON, D. O.: *Philosophic. Mag.* (7) **8**, 218 (1929).  
 167. MÉDARD, L.: *C. r.* **199**, 1615 (1934).  
 168. MICHELS, F.: *Ann. Physik.* (5) **22**, 735 (1935).  
 169. MILNER, S. R.: *Philosophic. Mag.* **23**, 551 (1912).  
 170. MONEY, R. W. and C. W. DAVIES: *Trans. Farad. Soc.* **28**, 609 (1932).  
 171. MÜLLER, H.: *Physik. Z.* **28**, 324 (1927).  
 172. NAUDÉ, S. M.: *Z. Elektrochem.* **33**, 532 (1927); **135**, 209 (1928).  
 173. NEESE, O.: *Ann. Physik.* **8**, 929 (1931).  
 174. NERNST, W.: *Z. physik. Chem.* **2**, 613 (1888).  
 175. — *Z. Elektrochem.* **33**, 428 (1927). — *Berl. Ber.* **2**, 4 (1928). — *Z. physik. Chem.* **135**, 237 (1928).  
 176. — u. W. ORTHMANN: *Berl. Ber.* **1926**, 51; **1927**, 136.  
 177. — — *Z. physik. Chem.* **135**, 199 (1928).  
 178. NIESSEN, K. F.: *Physik. Z.* **33**, 705 (1932).  
 179. NOYES, A. A. and M. SHERRILL: *J. amer. chem. Soc.* **48**, 1861 (1926).  
 180. OKA, SYÔTEN: *Proc. phys. math. Soc. Jap.* **14**, 441, 527, 649 (1932); **15**, 407 (1933).  
 181. — *Proc. phys. math. Soc. Jap.* **15**, 413 (1933).  
 182. ONSAGER, L.: *Physik. Z.* **28**, 277 (1927). — *Trans. Farad. Soc.* **23**, 341 (1927).  
 183. — *Chem. Rev.* **13**, 73 (1933).  
 184. — *J. chem. Physic.* **2**, 599 (1934).  
 185. — and R. M. FUOSS: *J. physic. Chem.* **36**, 2689 (1932).  
 186. — and N. T. SAMARAS: *J. chem. Physic.* **2**, 528 (1934).

187. ORTHMANN, W.: Kritische Arbeiten zur Theorie der starken Elektrolyte. Erg. exakt. Naturwiss. 6, 155 (1927).
188. — Ann. Physik. 9, 537 (1931).
189. PHIPPS, T. E.: J. amer. chem. Soc. 48, 312 (1926).
190. PLAKE: Z. physik. Chem. 162, 257 (1932).
191. — Z. physik. Chem. A 172, 113 (1935).
192. PLANCK, M.: Berl. Ber. XX, S. 3. 1930. — VII, S. 3. 1931. — VIII, S. 3. 1933.
193. PLÖTZE, E.: Ann. Physik. 18, 288 (1933).
194. POOLE, H. H.: Philosophic. Mag. 32, 112 (1916); 34, 204 (1917); 42, 488 (1921).
195. RANDALL, M. and C. F. FAILEY: Chem. Rev. 4, 271 (1927).
196. — and ROSSINI: J. amer. chem. Soc. 51, 323 (1929).
197. RAO, C. S. S.: Indian J. Physic 9, 199 (1934).
198. REDLICH, O.: Physik. Z. 26, 199 (1925).
199. — u. P. ROSENFELD: Z. physik. Chem. 155, 65 (1931). — Naturwiss. 19, 231 (1931). — Z. Elektrochem. 37, 705 (1931).
200. RICHARDS and M. DOLE: J. amer. chem. Soc. 51, 724 (1929).
201. RIECKHOFF, H.: Diss. Kiel 1929. — Ann. Physik. 2, 577 (1929).
202. — u. H. ZAHN: Z. Physik. 53, 619 (1929).
203. ROSSINI, F. D.: Bur. Stand. Res. 7, 47 (1931).
204. SACK, H.: Physik. Z. 27, 206 (1926); 28, 199 (1927).
205. — Physik. Z. 29, 627 (1928).
206. SCATCHARD, G.: J. amer. chem. Soc. 53, 2037 (1931).
207. SCHÄRER, O.: Physik. Z. 25, 145 (1924).
208. SCHEIBE, G.: Z. Elektrochem. 34, 497 (1928).
209. SCHIELE, J.: Physik. Z. 34, 60 (1933).
210. SCHILLER, H.: Ann. Physik (4) 81, 32 (1926).
211. SCHOTTKY, W., H. ULLICH u. C. WAGNER: Thermodynamik. Berlin 1929.
212. SCHREINER, E. u. O. E. FRIVOLD: Z. physik. Chem. 124, 1 (1926).
213. — and O. E. FRIVOLD and F. ENDER: Philosophic. Mag. 8, 669 (1929).
214. SCHWENKER: Ann. Physik. 11, 525 (1931).
215. SEWARD, R. P.: J. amer. chem. Soc. 56, 2610 (1934).
216. — and C. HAMBLET: J. amer. chem. Soc. 54, 554 (1932).
217. — and W. SCHUMB: J. amer. chem. Soc. 52, 3692 (1930).
218. SHEDLOVSKY, TH.: J. amer. chem. Soc. 52, 1793, 1806 (1930).
219. — J. amer. chem. Soc. 54, 1411 (1932).
220. — and A. S. BROWN: J. amer. chem. Soc. 56, 1066 (1934).
221. — and H. H. UHLIG: J. of General Physiology 17, 549 (1934).
222. SHRAWDER, J., I. A. COWPERTHWAIT and V. K. LA MER: J. amer. chem. Soc. 56, 2340 (1934).
223. SILVEIRA, A. and E. BAUER: C. r. 195, 416 (1932).
224. SITTE, K.: Z. Physik. 79, 320 (1932); vgl. auch die späteren Arbeiten in derselben Zeitschrift.
225. SMITH, WOLFENDEN and HARTLEY: J. chem. Soc. 1931, 403.
226. SWEARINGEN, L. E. and R. T. FLORENCE: J. physic. Chem. 39, 701 (1935).
227. SZALAY, A.: Physik. Z. 35, 639 (1934).
228. TAMMAN, G.: Z. physik. Chem. 9, 108 (1892).
229. ULLICH, H.: Chemische Thermodynamik. Dresden und Leipzig 1930.
230. — Z. Elektrochem. 39, 483 (1933).
231. — Flüssigkeiten und Lösungen. Handbuch und Jahrbuch der chemischen Physik; herausgeg. von EUCKEN und WOLF, Bd. 6, Lief. 2. Leipzig 1933.
232. URBAN, FR.: J. physic. Chem. 36, 1108 (1932).

233. WAGNER, C.: *Physik. Z.* **25**, 474 (1924).  
234. WALDEN, P.: *Molekulargröße von Elektrolyten*. Dresden und Leipzig 1923.  
235. — *Das Leitvermögen der Lösungen*, 3 Bände. Leipzig 1924.  
236. — *Elektrochemie nichtwässriger Lösungen*. Leipzig 1924.  
237. — *Wien. Mh. Chem.* **53/54**, 14 (1929).  
237a. — *Z. physik. Chem. A* **168**, 419 (1934).  
238. — u. L. F. AUDRIETH: *Z. physik. Chem. A* **165**, 11 (1933).  
239. — u. E. J. BIRR: *Z. physik. Chem. A* **165**, 26 (1933).  
240. — — *Z. physik. Chem. A* **165**, 32 (1933).  
241. — — *Z. physik. Chem. A* **168**, 107 (1934).  
241a. — u. G. BUSCH: *Z. physik. Chem. A* **140**, 89 (1929).  
242. — u. H. HILGERT: *Z. physik. Chem. A* **165**, 241 (1933).  
243. WEBB, T. J.: *J. amer. chem. Soc.* **48**, 2266 (1926).  
244. WHITEHEAD and MARVIN: *A. I. E. E. Trans.* **48**, 299 (1929); **49**, 647 (1930).  
245. WHITMORE, B. G.: *Physik. Z.* **34**, 649 (1933).  
246. WIEN, M.: *Ann. Physik.* (4) **83**, 327 (1927); **85**, 795 (1928).  
247. — *Ann. Physik.* (5) **11**, 429 (1931). — *Physik. Z.* **31**, 793 (1930); **32**, 183 (1931).  
248. — u. J. SCHIELE: *Physik. Z.* **32**, 545 (1931).  
249. — *Physik. Z.* **34**, 625 (1933).  
250. — Unveröffentlicht.  
251. WILLIAMS, J. W.: *J. amer. chem. Soc.* **51**, 1112 (1929).  
252. — and L. C. CADY: *Chem. Rev.* **14**, 171 (1934).  
253. — and A. HOLLAENDER: *Physic. Rev.* **42**, 379 (1932).  
254. WOODWARD, L. A.: *Physik. Z.* **31**, 792 (1930).  
255. ZAHN, H.: *Z. Physik.* **51**, 350 (1928).  
256. ZIRKLER, J.: *Z. Physik.* **69**, 515 (1931). — *Z. physik. Chem. A* **163**, 1 (1932); **164**, 134 (1933).  
257. ZISMAN, W. A.: *Physic. Rev.* **39**, 151 (1932).

# Ultraschall.

Von E. HIEDEMANN, Köln.

Mit 19 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Überblick . . . . .	201
II. Die experimentellen Methoden . . . . .	202
A. Ultraschallsender und -empfänger . . . . .	202
1. Ultraschallsender . . . . .	202
2. Ultraschallempfänger . . . . .	206
B. Methoden der Untersuchung des Schallfeldes. (Verlauf des Schallfeldes nach Richtung und Intensität.) . . . . .	208
1. Abtasten des Feldes mit Empfängern . . . . .	208
2. Sichtbarmachung des Schallfeldes mit mechanischen Mitteln . . . . .	209
3. Optische Methoden . . . . .	210
4. Interferometer . . . . .	220
5. Absorptionsmessungen . . . . .	221
III. Ausbreitung von Ultraschall . . . . .	224
1. Ausbreitung und Beugungserscheinungen in räumlich ausgedehnten Medien . . . . .	224
2. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit von Grenzflächen . . . . .	227
3. Schwingende Kristalle und Platten . . . . .	230
IV. Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption . . . . .	237
1. Dispersion und Absorption in mehratomigen Gasen. . . . .	237
2. Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten . . . . .	252
V. Wirkungen von Ultraschallwellen. . . . .	254
1. Bildung und Wirkung von Gasblasen . . . . .	254
2. Kavitation . . . . .	254
3. Mechanische Effekte . . . . .	255
4. Koagulationserscheinungen in Aerosolen . . . . .	255
5. Thermische Wirkungen . . . . .	256
Literaturverzeichnis . . . . .	256

## I. Überblick.

Als Ultraschall bezeichnet man Schallwellen, deren Frequenz oberhalb des Hörbereichs liegt. Ultraschalluntersuchungen sind von sehr verschiedenen Fragestellungen ausgegangen. In den ersten Ultraschallarbeiten von KÖNIG (220) und EDELMANN (97) herrscht das physikalische Interesse an der Möglichkeit der Erzeugung von Ultraschallwellen vor, womit noch das physiologische Problem (EDELMANN) verknüpft ist, die obere Hörgrenze festzustellen. Auch die Arbeiten, die auf Anregung von LEBEDEV (42) erfolgten und die

F. F. MARTENS den Anlaß gaben, die Entwicklung verbesserter Ultraschallsender anzuregen, hatten eine rein physikalische Fragestellung. Die Titanic-Katastrophe veranlaßte 1912 L. RICHARDSON (308), auf die Möglichkeit, mit Ultraschallstrahlen Eisberge festzustellen, sowie überhaupt auf die Bedeutung des Ultraschalls für die Unterwasserschalltechnik hinzuweisen. Als im Weltkriege die Unterwasserschalltechnik von besonderem wehrtechnischem Interesse (Signalwesen und U-Boot-Abwehr) war, begannen CHILOWSKI und vor allem LANGEVIN (226 bis 230) die Ideen von RICHARDSON zu verwirklichen. R. W. BOYLE, der ebenfalls zu der Entwicklung der Unterwasserschalltechnik bedeutend beigetragen hat, führte dann nach dem Kriege eine große Reihe von Ultraschalluntersuchungen aus, die hauptsächlich rein physikalischen Problemen (Schallausbreitung, Richtwirkung, Schall durchlässigkeit, Beugungserscheinungen, Schallgeschwindigkeit, Kavitation) gewidmet waren. Die Versuche von WOOD und LOOMIS (374 bis 377) lenkten die Aufmerksamkeit dann auf die chemischen und biologischen Wirkungen des Ultraschalls, deren systematische Untersuchung im Gange ist. Die durch das von PIERCE konstruierte Ultraschallinterferometer ermöglichte große Genauigkeit von Schallgeschwindigkeitsmessungen führte zur Entdeckung der Schalldispersion in mehratomigen Gasen. Die theoretischen und experimentellen Arbeiten über die Schalldispersion zeigten die Bedeutung des Ultraschalls für die Molekularphysik. Die Entdeckung von DEBYE und SEARS (93) sowie von LUCAS und BIQUARD (238, 239), daß Schallwellen als optische Gitter wirken können, leitete die Entwicklung einer ganz neuen experimentellen Methodik, der optischen, ein, die zwar noch im Beginn ihrer Entwicklung steht, aber schon bedeutende Erfolge erzielt hat.

Ultraschallwellen werden also in so verschiedenartigen Untersuchungen benutzt, daß eine gleichmäßige Berücksichtigung aller Gebiete im Rahmen eines kurzen Berichtes nicht möglich ist. Für alle Gebiete von Interesse ist die experimentelle Methodik, die deshalb ausführlich dargestellt wird. Die neuen optischen Methoden haben dabei eine besondere Berücksichtigung erfahren. Von den physikalischen Ergebnissen der Ultraschallforschung wird über die Schalldispersion, ihrer Bedeutung entsprechend, eingehender berichtet. Von den Wirkungen und technischen Anwendungen des Ultraschalls kann dagegen nur das Wichtigste kurz besprochen werden.

## II. Die experimentellen Methoden im Ultraschallgebiet

### A. Ultraschallsender und -empfänger.

1. Ultraschallsender. Man benutzt in der Hauptsache den piezoelektrischen Schallgeber zur Erzeugung von Ultraschall. Es eignen sich dazu aber auch im Hörgebiet benutzbare Apparaturen.

*Mechanische Schallgeber.* Die Schallerzeugung mittels kleiner Stimmgabeln bis 90 kHz durch KÖNIG (220) hat heute nur noch historisches Interesse. Auch mit mechanischen Mitteln zu Längsschwingungen angeregte Stäbe haben als Ultraschallgeber praktisch weniger Bedeutung, obwohl noch in neuerer Zeit von M. HOLTZMANN (171) auf Veranlassung von ALTBERG (5) eine Ausführungsform angegeben wurde, mittels der sich recht große Schallenergien mit einer Konstanz von etwa 2 % bis zu Frequenzen von etwa 35 kHz erzeugen lassen. Dagegen wird die von EDELMANN konstruierte GALTON-Pfeife, besonders innerhalb der ersten Oktave des Ultraschallgebietes, wegen der Einfachheit ihrer Handhabung noch viel benutzt; sie liefert eine für viele Zwecke hinreichende Energie und ist bei zweckmäßigen Betriebsbedingungen auch für manche Messungen hinreichend konstant. Die GALTON-Pfeife ist besonders in den Fällen brauchbar, bei denen der Übergang vom Hörgebiet zum Ultraschall interessiert, also zur Feststellung der oberen Hörgrenze und für Vorführungsversuche. EDELMANN hat unter besonders günstigen Bedingungen manchmal Frequenzen bis 170 kHz erreicht, jedoch gibt er als obere Grenze für sichere Betriebsbedingungen etwa 100 kHz an.

Sehr große Schallenergie in einem großen Frequenzbereich kann man mittels des Luftstrahlgenerators von J. HARTMANN (138—141) erzeugen. HARTMANN benutzt einen aus einer Düse mit Überschallgeschwindigkeit austretenden Luftstrom, der in Übereinstimmung mit bekannten Ergebnissen von PRANDTL Druckperiodizitäten längs des Strahles aufweist. Bringt man einen geeigneten Resonator in ein Gebiet zunehmenden Staudruckes, so wird der Resonator zu sehr kräftigen Schwingungen angeregt. Durch Benutzung von Resonatoren verschiedener Größe lassen sich Frequenzen von einigen Hz bis zu mehreren 100 kHz erzeugen. Der HARTMANNsche Luftstrahlgenerator erscheint wegen seiner großen Leistung für solche Untersuchungen besonders geeignet, bei denen sehr große Schallintensitäten in Luft notwendig sind<sup>1</sup>.

Sehr schwachen Ultraschall (s. a. 86) kann man nach J. J. HOPFIELD (172) dadurch erzeugen, daß man aus zwei einen Winkel miteinander bildenden Düsen Gasströme aufeinandertreffen läßt. Bei Betrieb der Doppeldüse mit Wasser treten infolge der Oberflächenspannung schwingende Tropfen auf, wobei gleichzeitig der Strahl einen schwachen Ton hoher Frequenz ausstrahlt. T. TAKÉUCHI und Y. SATO (354) haben ganz kurz berichtet, daß es ihnen gelungen sei, hochfrequenten Schall großer Leistung für Zwecke des geheimen militärischen Signalwesens mittels Sirenen zu erzeugen.

*Thermische Schallgeber.* Überlagert man einem Gleichstromlichtbogen einen Wechselstrom, so werden durch die Überlagerung im Lichtbogen Strom- und damit auch Druckmaxima erzeugt. Der Lichtbogen sendet also Schall von der Frequenz des Wechselstromes aus. Übersteigt die Wechselstromamplitude die Gleichstromstärke, so wird Schall doppelter Frequenz emittiert. PALAIOLOGOS (261) hat eine solche Anordnung auf Veranlassung von MARTENS entwickelt. Er benutzte einen Röhrensender als Wechselstromgenerator und erreichte Ultraschallfrequenzen bis 2000 kHz.

ALTBERG (4) hatte früher auf Veranlassung von LEBEDEV (232) Ultraschall bis etwa 300 kHz mittels einer Funkenstrecke in einem gedämpften Schwingungskreis erzeugt. Seine Apparatur wurde später noch von NEKLEPAJEV (256) zu Absorptionsmessungen benutzt, obwohl DIECKMANN (94) inzwischen auf Anregung von MARTENS eine Verbesserung der Schallerzeugung durch Benutzung eines POUlsen-Lichtbogens angegeben hatte.

<sup>1</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. JUL. HARTMANN läßt sich bei 8 kHz eine akustische Leistung von 0,5 — 1 kW, bei 15 kHz eine solche von rund 150 Watt in Luft erreichen.

*Elektrische Schallgeber.* Von den im Hörgebiet benutzten elektroakustischen Apparaten sind im Ultraschallgebiet nur wenige verwendbar, da sich bei den meisten entweder die Eigenfrequenzen nicht hinreichend vergrößern lassen, oder die elektrischen Verluste mit zunehmender Frequenz zu groß werden. MÜLWERT (255) hat zwar einen elektrodynamischen Schallgeber, Bändchentelephon, konstruiert, der noch bis 200 kHz verwendbar ist, aber wegen seiner geringen Schalleistung von 0,02 Watt nur für spezielle Zwecke von Bedeutung ist. Wegen der elektrischen Schallgeber, die nur für die Unterwasserschalltechnik im Gebiet niedriger Ultraschallfrequenzen verwendet worden sind, sei auf die Literatur verwiesen (z. B. 225, 241, 337).

B. CLAUS (80) hat festgestellt, daß Flüssigkeiten unter Einwirkung von elektrischen Wechselfeldern schwingen, und vorgeschlagen, die hochfrequenten mechanischen Schwingungen von Quecksilberoberflächen für Ultraschalluntersuchungen, speziell zur Ermittlung der Frequenzfunktionen, zu benutzen. Von den elektrischen Schallgebern sind allerdings bisher nur die magnetostriktiven und piezoelektrischen von Bedeutung für Ultraschalluntersuchungen geworden.

*Magnetostriktionsschallgeber.* Brauchbare Magnetostriktionsultraschallgeber sind zuerst von BLACK (35), PIERCE (275—277) und VINCENT (364 bis 368) angegeben worden; sie beruhen bekanntlich auf der Deformation eines magnetischen Körpers in einem Magnetfeld, der sog. Magnetostriktion (s. a. 335). Für Ultraschallgeber verwendet man Stäbe oder Röhren aus ferromagnetischem Material, die durch ein magnetisches Wechselfeld in ihrer Längsrichtung zu Dehnungsschwingungen angeregt werden. Außerdem wendet man Vormagnetisierung an, erstens um Frequenzverdoppelung zu vermeiden (der Magnetostriktionseffekt ändert sein Vorzeichen nicht mit der Feldrichtung), zweitens um in einen günstigeren Bereich der Magnetisierungs-Dehnungskurve zu gelangen, also um größere Amplituden zu erzielen. Man muß natürlich auch für Resonanz zwischen erregendem Wechselfeld und den mechanischen Eigenschwingungen sorgen, d. h. den Stab in einer seiner longitudinalen Eigenfrequenzen, meistens der Grundschwingung, anregen. Zur Verbesserung der Schallabstrahlung setzt man auf die Enden der Magnetostriktionsstäbe größere Endstücke auf, die so dick sein müssen, daß sie kolbenförmig schwingen. Zur Erregung kann man Oszillator- und Resonatorschaltungen (72) benutzen. Bei der von PIERCE angegebenen Oszillatorschaltung befindet sich der Stab zum Teil innerhalb der Schwingspule des Röhrendens, zum Teil innerhalb der Rückkopplungsspule. Infolge des reziproken Magnetostriktionseffektes (Änderung der Magnetisierungsstärke durch elastische Deformation) tritt Selbsterregung ein.

Wegen der leichten und billigen Herstellbarkeit der Magnetostriktionsstäbe hat PIERCE vorgeschlagen, solche Stäbe als Frequenznormale zu verwenden, besonders im Gebiet bis zu einigen 10000 Hz, in dem die Anwendung piezoelektrischer Resonatoren nicht nur kostspielig, sondern auch weniger einfach ist. Nach der grundlegenden Untersuchung von E. GIEBE und E. BLECHSCHMIDT (121) sind aber Magnetostriktionsstäbe als Frequenznormale nur in solchen Fällen anwendbar, in denen nicht die höchsten Ansprüche an Genauigkeit gestellt werden. Erstens ist infolge des  $\Delta E$ -Effektes (der Änderung des Elastizitätsmoduls, und damit der Eigenfrequenz, mit der Magnetisierung) die Resonanzkurve nicht so spitz wie bei Quarzen, zweitens ist der Temperaturkoeffizient nicht genügend klein.

Als Schallgeber sind die magnetostriktiven besonders in dem Gebiet geeignet, in welchem die Verwendung piezoelektrischer Schallgeber zu große Kosten verursacht, unzuweckmäßig oder unmöglich ist, also etwa vom Hörbereich bis zu einigen 10000 Hz, dem Gebiet also, das auch mit der GALTON-Pfeife zugänglich ist. Die Vorteile der magnetostriktiven Schallgeber gegenüber

der GALTON-Pfeife bestehen in viel größerer Intensität und Konstanz, in der Anwendbarkeit auch in Flüssigkeiten und der leichten Herstellbarkeit ebener Wellen; geeignete Endstücke schwingen ja kolbenförmig und auch Schallbeugungserscheinungen können vernachlässigbar klein gemacht werden, da die Durchmesser der Endstücke beliebig, also auch genügend groß gegenüber der Ultraschallwellenlänge gewählt werden können. Ein weiterer erheblicher Nachteil der GALTON-Pfeife ist die viel stärkere Störung durch Luftgleichströme.

*Piezoelektrische Schallgeber.* Unter dem piezoelektrischen Effekt versteht man bekanntlich die bei gewissen Kristallen in einem elektrischen Felde entstehende mechanische Deformation, welche durch eine Verschiebung des Ionengitters bewirkt wird. Diese Deformation tritt nur ein, wenn das elektrische Feld eine Komponente in Richtung gewisser ausgezeichneten Achsen, den elektrischen Achsen, des Kristalles hat.

Schneidet man aus einem Quarzkristall z. B. eine rechteckige Platte heraus, deren Kanten parallel einer elektrischen Achse ( $x$ -Achse), der optischen Achse ( $z$ -Achse) und zu der zu beiden senkrechten  $y$ -Achse sind, so bewirkt ein elektrisches Feld in Richtung der  $x$ -Achse z. B. eine Dilatation in Richtung der  $x$ -Achse und gleichzeitig eine Kontraktion in Richtung der  $y$ -Achse. Bei Umkehrung der Feldrichtung wird die Platte in der  $x$ -Richtung komprimiert, in der  $y$ -Richtung dilatiert. Legt man in der  $x$ -Richtung ein Wechselfeld an, so gerät der Quarz in mechanische Schwingungen von der Frequenz des Wechselfeldes. Da die Resonanz eines freischwingenden Quarzes sehr scharf ist, so wird die Amplitude nur dann erheblich, wenn der Quarz in einer seiner Eigenfrequenzen erregt wird. Hierauf beruht bekanntlich die hervorragende Eignung von Quarzen für Frequenznormale. Wegen der spitzen Resonanzkurve ist es oft zweckmäßig, die Frequenz des erregenden Wechselstroms, der von einem Röhrensender erzeugt wird, mittels des Quarzes selbst zu steuern oder zu stabilisieren. Im ersten Fall legt man den Quarz nach CADY (78) in den Gitterkreis, im zweiten Fall nach PIERCE in den Anodenkreis. Für Ultraschalluntersuchungen in Gasen sind beide Schaltungen, am häufigsten wohl die PIERCESche, verwendet worden. Für Untersuchungen in Flüssigkeiten kann man wegen der starken Dämpfung des Quarzes Oszillatorschaltungen nicht benutzen, man muß vielmehr den Quarz zu erzwungenen Schwingungen anregen.

Schon Einreiben eines Quarzes mit Öl bewirkt (SOKOLOFF) eine sehr starke Dämpfung. Für die starke Abflachung der Resonanzkurve in Flüssigkeiten konnten verschiedene (153, 168) eindrucksvolle Vorführungsversuche angegeben werden.

Bei Gasen kann im Falle stehender Wellen die Rückwirkung auf den Quarz so groß werden, daß die Schwingung aussetzt. Man geht daher auch bei Gasen immer mehr dazu über, den Quarz als Resonator zu schalten, wobei es sich sehr bewährt hat, den Röhrensender durch einen zweiten abgestimmten Steuerquarz zu stabilisieren.

Hierbei ist es manchmal vorteilhaft (159, 161), einen Steuerquarz in Vario-Halterung zu verwenden, bei welcher durch Änderung des Luftspaltes zwischen dem Quarz und einer Elektrode eine aus einer Eichkurve ablesbare Frequenzänderung in einem kleinen Bereich herstellbar ist.

Man kann zur Ultraschallerzeugung entweder die  $x$ - oder Dickenschwingung oder die  $y$ - oder Längsschwingung benutzen. Als Dickenschwinger benutzt man senkrecht zur  $x$ -Achse herausgeschnittene ( $x$ -Schnitte) kreisförmige oder rechteckige Platten oder neuerdings Platten einer von STRAUBEL (345) angegebenen Form. Ein  $x$ -Schnitt hat nämlich drei Eigenschwingungen, die in der  $x$ -Richtung und zwei in der  $y$ - $z$ -Ebene, die mit der  $z$ -Richtung einen Winkel von  $+71^\circ$  bzw.  $-48^\circ$  bilden (s. a. 250). Diese



Richtungen sind die Richtungen des größten und kleinsten Elastizitätsmoduls in der  $y-z$ -Ebene. Um eine gleichmäßige Amplitudenverteilung über die Platte zu erzielen, muß man deshalb die Platte so beranden, daß der Durchmesser in jeder Richtung proportional der Wurzel aus dem Elastizitätsmodul ist. Aus dem gleichen Grunde schneidet man die als Längsschwinger benutzten Quarzstäbe so, daß die Längsrichtung nicht mit der  $y$ -Richtung ( $90^\circ$ -Stäbe) zusammenfällt, sondern  $71^\circ$  mit der  $z$ -Achse bildet ( $71^\circ$ -Stäbe). Die  $71^\circ$ -Stäbe haben eine gleichmäßige Amplitudenverteilung über die ganze Stirnfläche, sie schwingen wie eine Kolbenmembran (77, 129). Außer  $x$ -Schnitten kann man auch andere Schnitte verwenden, es genügt, wenn eine hinreichend große Komponente des elektrischen Feldes in die  $x$ -Richtung fällt.

Dickenschwinger benutzt man in der Regel für Frequenzen oberhalb 300 kHz. Man kann Dickenschwinger noch mit einer Grundfrequenz von 50 000 kHz herstellen, darüber hinaus muß man in Oberschwingungen erregen, oder mit Turmalinen arbeiten, die noch bis zu Grundschwingungen von  $1,5 \times 10^8$  Hz hergestellt werden können.

Unterhalb von 300 kHz verwendet man Längsschwinger, wenn es nicht auf besonders große abgestrahlte Leistungen ankommt. Für große Leistungen verwendet man Dickenschwinger in Form großer, dicker und daher sehr kostbarer Platten (376, 113) oder für Zwecke der Unterwasserschalltechnik ein Mosaik von Quarzplatten gleicher Dicke, die zwischen zwei Stahlplatten festgekittet werden (49).

2. Ultraschallempfänger. *Mechanische Empfänger.* Der wichtigste mechanische Empfänger und zugleich Intensitätsmesser ist das Schallradiometer; es besteht bekanntlich aus einer Torsionswaage, an deren einer Seite ein leichter Reflektor angebracht ist, der meist auf der anderen Seite durch ein Gegengewicht ausgeglichen wird. Steht der Reflektor senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Schallwellen und werden die Schallwellen vollständig reflektiert, so ist das Torsionsmoment, welches durch die auftreffenden Schallwellen bewirkt wird, proportional dem Schallstrahlungsdruck. Der Winkel, um den man den Torsionsknopf drehen muß, um den Reflektor in der Nulllage (senkrecht zur Schallrichtung) zu halten, ist also ebenfalls proportional dem Schallstrahlungsdruck. Der Grad der Reflexion an einer Platte (s. unten) hängt ab vom Unterschied der Schallhärten des Mediums und der Platte und von der Dicke der Platte. Mit wachsendem Unterschied der Schallhärten ( $\rho \cdot V$ ) nimmt der Reflexionsgrad zu. Beträgt die Plattendicke ein ganzzahliges ungerades Vielfaches von  $\lambda/4$ , so treten Maxima der Reflexion auf. In Flüssigkeiten muß man wegen des geringen Unterschiedes der Schallhärten dafür sorgen, daß die Reflektordicke genau gleich einer Viertel-Wellenlänge (im Plattenmaterial) ist. Grundlegende Untersuchungen über Schallradiometer in Flüssigkeiten sind von R. W. BOYLE (50, 56—58, 62, 65, 68) und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden, wobei auch zweckmäßige Ausführungsformen angegeben wurden. Um den Vorteil eines großen Schallhärteunterschiedes auszunützen, haben BOYLE u. a. auch solche Reflektoren angegeben, die aus zwei Glimmerplättchen mit einem Luftzwischenraum bestehen. Ist der Reflektordurchmesser nicht sehr groß gegenüber der Wellenlänge, so treten störende Schallbeugungserscheinungen auf, für welche man entweder Korrekturen einführen muß, oder die man dadurch vermeidet, daß der Reflektor, wie schon von ALTBURG angegeben, in einer ebenfalls reflektierenden festen Wand angebracht ist. Eine Fehlerquelle der Radiometer besteht in der Einwirkung von Luftgleichströmen, die praktisch von allen Ultraschallquellen ausgehen. Ein weiterer Nachteil ist die relativ geringe Empfindlichkeit. Man bemüht sich daher jetzt, das Radiometer

durch bessere Methoden zu ersetzen, während es in der ersten Zeit der Ultraschallarbeiten geradezu *das* Meßinstrument gewesen ist.

Für relative Schallintensitätsmessungen in Flüssigkeiten hat RICHARDS (289—291) eine Kapillare benutzt, an deren Ende ein kleiner Trichter von angenähert exponentialer Form angeblasen ist. Der Trichter wird in die Flüssigkeit eingetaucht; die Verschiebung des Kapillarmeniskus ist ein Maß für die Schallintensität.

Staubfiguren benützt man auch jetzt noch zum Nachweis von stehenden Wellen. KRÖNCKE (221—223) hat zum Nachweis von Ultraschallwellen dünnwandige Glasröhrchen hergestellt, die etwas Sand enthalten. Treffen Ultraschallwellen einer Frequenz, die nahe der Eigenfrequenz des Glasröhrchens liegt, auf, so wird die Eigenschwingung angeregt und durch heftige Bewegung der Sandkörner angezeigt.

Mit Tonfrequenz modulierten Ultraschall kann man mit einfachen mechanischen Mitteln hörbar machen. BOYLE, LEHMANN und MORGAN (59, 60) benutzten in Flüssigkeiten eine mit dünnen Glimmerscheiben verschlossene und mit einem Hörrohr verbundene Druckkapsel.

Unmodulierten Ultraschall haben YAGI und MADSUO (380) durch einen akustischen Überlagerungsempfänger hörbar gemacht. Sie überlagerten dem ankommenden Ultraschall eine nahe benachbarte Ultraschallfrequenz und machten den Differenzton durch Gleichrichtung mittels einer Glasspitze hörbar.

E. G. RICHARDSON (306) hat die mechanische Wirkung von Ultraschallwellen auf dünne Ölhäutchen benutzt. Inman einem Ölhäutchen reflektierten Licht beobachtet man Interferenzstreifen, welche breiter werden, wenn ein Ultraschallstrahl auf das Ölhäutchen trifft.

*Thermische Schallempfänger.* In mehreren Arbeiten (77, 252, 303—307) sind vorgeheizte Wollastondrähte als Empfänger benutzt worden, deren Widerstandsänderung bestimmt wird. Der große Vorteil der Widerstandsdrähte besteht in ihren kleinen Dimensionen, wodurch es möglich wird, ein Ultraschallfeld nahezu punktförmig abzutasten. Die durch die Schallwellen bewirkten Temperaturänderungen der Widerstandsdrähte sind durch die Arbeiten von v. HIPPEL (169) einerseits, von WAETZMANN und Mitarbeitern (118, 119, 123, 251, 254) andererseits bekannt. Für Ultraschallwellen sind vor allem die konstanten Kühleffekte von Bedeutung. Es sind dabei zwei Effekte zu unterscheiden, der Knoteneffekt und der Schwingungseffekt. Der bei nur wenig vorgeheizten Drähten vorherrschende Knoteneffekt besteht in der Widerstandsänderung der Drähte infolge der bei der Kompression und Dilatation eintretenden Temperaturschwankungen, die bei stehenden Wellen ihr Maximum in den Knoten (der Bewegung) haben. Bei stark geheizten Drähten überwiegt die Kühlung durch die bewegten Luftteilchen; sie ist also in den Maxima der Schwingungen am stärksten.

Man kann auch die Erwärmung durch Absorption von Ultraschall benutzen. So verwendete RICHARDS (292) eine mit schallabsorbierendem Material umhüllte Thermosäule, die noch auf Schallenergien von  $0,01 \text{ Watt/cm}^2$  ansprach. Auf demselben Effekt scheint die Methode von MALOV (244) zu beruhen, der bei Ultraschalluntersuchungen in Flüssigkeiten nicht die Abkühlung von vorgeheizten, sondern die Erwärmung von ungeheizten Widerstandsdrähten benutzte. MALOV hatte vorher mit geringerem Erfolg die Anwendung von Thermoelementen versucht. E. A. JOHNSON (189) hat Thermolemente durch kathodische Zerstäubung von Bi und Sb auf Cellulose hergestellt, die sich bei Frequenzen bis 5 kHz bewährten. Auf Grund theoretischer Erwägungen schließt er, daß der Frequenzbereich bis auf 300 kHz ausgedehnt werden dürfte. MÜLLER und KRAEFFT (253) haben gezeigt, daß man eine Flamme zur Gleichrichtung und damit zur Hörbarmachung von zwei

überlagerten Ultraschallwellen nahe gleicher Frequenz (Demonstration des Dopplereffektes) benutzen kann.

*Elektrische Schallempfänger.* R. W. BOYLE hat für Zwecke der Unterwasserschalltechnik Kohle-Körner-Mikrophone konstruiert, die noch für Frequenzen bis 42 kHz verwendet werden konnten. G. SACERDOTE (323) hat ein Kondensatormikrophon angegeben, das noch bis 90 kHz anspricht.

Für höhere Frequenzen sind allein die magnetostriktiven und piezoelektrischen Empfänger verwendbar. Bei den ersteren benutzt man den reziproken Magnetostruktionseffekt, die Änderung der Magnetisierungsintensität durch elastische Deformation. Treffen Ultraschallwellen auf eine Kolbenmembran, die am Ende eines Magnetostruktionsstabes befestigt ist, so wird dieser zu Dehnungsschwingungen angeregt und die dadurch erzeugten Schwankungen der Magnetisierungsintensität induzieren in einer über den Stab geschobenen Spule eine EMK, die mittels geeigneter Verstärker nachgewiesen werden kann. PIERCE hat bereits in seiner Patentschrift (276) eine Reihe von Anwendungen und Ausführungsformen angegeben. Praktisch angewendet wird ein Magnetostruktionsempfänger in einem neuen Echolotverfahren (225). Sonst benutzt man nur den Rückwirkungseffekt auf den Magnetostruktionsschallsender, z. B. bei den Ultraschallinterferometern.

Bei den Arbeiten mit Interferometern, in denen Quarze verwendet werden, wird ebenfalls der Rückwirkungseffekt auf den Quarz benutzt. Arbeiten, in denen ein Piezoquarz nur als Empfänger diente (wobei also zwei abgestimmte Piezoquarze benutzt werden), sind von verschiedenen Verfassern (2, 3, 49, 129, 144, 191, 381, 382) ausgeführt worden. Piezoelektrische Empfänger sind auch bereits von LANGEVIN und später von H. C. HAYES (s. 49), sowie in neuerer Zeit von MARRO (248) für die Unterwassertelephonie benutzt worden, bei welcher als Trägerwelle eine Ultraschallwelle benutzt wird.

## B. Methoden zur Untersuchung des Schallfeldes.

### (Verlauf des Schallfeldes nach Richtung und Intensität, Schallgeschwindigkeit. Absorption.)

1. *Abtasten des Feldes mit Empfängern.* Zur Untersuchung des Schallfeldes durch punktförmige Abtastung kann man für niedrige Ultraschallfrequenzen mechanische Empfänger (Radiometer und Hörkapseln) verwenden (s. 49). Bei höheren Frequenzen werden die Dimensionen dieser Empfänger zu groß gegenüber der Wellenlänge und es kommen dann nur Widerstandsdrahtempfänger (244) in Frage. Ein erheblicher Nachteil aller dieser Methoden ist die Störung des Schallfeldes durch den Empfänger.

Bei stehenden Wellen kann man durch Verschieben des Empfängers in der Schallrichtung die Wellenlänge bestimmen (77, 244, 252, 305). Für fortschreitende Wellen kann man nach dem Vorbild von ALTBURG Beugungsgitter verwenden (4, 94, 261). Eine besonders elegante Methode zur Wellenlängenmessung in fortschreitenden Wellen hat E. G. RICHARDSON (306) angegeben. Er verwendet zwei Hitzdrähte variablen Abstandes. Beträgt der Abstand eine halbe Wellenlänge, dann sind die adiabatischen Temperaturschwankungen der Schallwelle an beiden Drähten in entgegengesetzter Phase, bei einer ganzen Wellenlänge in Phase. Man kann also den Abstand

von zwei Punkten gleicher oder entgegengesetzter Phase (also die Wellenlänge) bestimmen. BÜCKS und MÜLLER (77) geben für die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung in stehenden Wellen mit Hitzdrähten an, daß sie derjenigen des Ultraschallinterferometers gleichkomme, während RICHARDSON seine Methode der zwei Hitzdrähte für noch empfindlicher hält. Über die Benutzung von piezoelektrischen Empfängern zur Wellenlängenbestimmung sei auf den Abschnitt über Absorptionsmessungen verwiesen.

## 2. Sichtbarmachung des Schallfeldes mit mechanischen Mitteln.

Die alten Methoden der CHLADNISCHEN und KUNDTSCHEN Staubfiguren haben sich auf dem Gebiet des Ultraschalls in vielen Fällen anwenden lassen. Bei Untersuchung der Schallgeschwindigkeit in festen Materialien wird die Sichtbarmachung der stehenden Wellen mittels Staubfiguren noch bis in die neueste Zeit benutzt.

In Gasen lassen sich mittels Staubfiguren die Richtungen maximaler Intensität gut sichtbar machen (129, 133, 345), für Gase in Röhren sind neuerdings Kondensations- und Koagulationseffekte zur Sichtbarmachung stehender Wellen benutzt worden. So benutzten BÜCKS und MÜLLER die Kondensation von Alkoholnebeln in den Geschwindig-



Abb. 1. Streifenbild einer stehenden Welle in Luft. Nach O. BRANDT und H. FREUND [Z. Physik 95, 415 (1935)].

keitsbüchsen stehender Wellen. BRANDT und FREUND (72) sowie PEARSON (262) beobachteten ungefähr gleichzeitig und unabhängig voneinander die Koagulation und anschließende Sedimentation von Tabakrauchteilchen. Die sedimentierenden Teilchen bilden Niederschläge ganz analog den KUNDTSCHEN Staubfiguren. PEARSON hat mittels dieser Methode Schalldispersionsmessungen ausgeführt. Dem Verfasser schien die PEARSONSche Methode wegen des Einflusses der suspendierten Tabakrauchteilchen auf die Schallgeschwindigkeit für eine Präzisionsmethode bedenklich, er veranlaßte daher seine Mitarbeiter, BRANDT und FREUND, zu versuchen, ob sich nicht die kurz vorher von diesen verbesserte DVORAKSche Methode eventuell zu einer Meßmethode ausarbeiten ließe. Die untersuchte DVORAKSche Versuchsanordnung benutzt die Erscheinung, daß sich in einer stehenden Welle in einem Rohr infolge der endlichen Amplitude der Schallwelle im zeitlichen Mittel eine mit  $\lambda/2$  periodische Druckverteilung (Überdruck in den Knoten) ausbildet. Bringt man nach DVORAK einen auf das zeitliche Mittel der Druckverteilung ansprechenden Indikator, nämlich eine Flüssigkeitsschicht, in die Röhre, so wird die stehende Welle durch die Niveauerhebung in den Schwingungsbüchsen sichtbar. BRANDT und FREUND (74) gingen von der Überlegung aus, daß die an den Schwingungsbüchsen konvex gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche nach Art einer Zylinderlinse wirkt. Beleuchtet man das Rohr in zweckmäßiger Weise, so entsteht durch das Zusammenwirken der verschiedenen in regelmäßigen Abständen

wiederkehrenden Erhebungen der Flüssigkeitsoberfläche in einer Ebene ein System paralleler heller Streifen, von deren Schärfe die Abb. 1 ein Beispiel gibt. Benutzt man als Bodenflüssigkeit eine solche von vernachlässigbarem Dampfdruck, so erscheint es möglich, diese Methode zu einer Präzisionsmethode weiter auszubauen.

Zur Sichtbarmachung von stehenden Wellen und auch zur Feststellung der Richtwirkung hat BOYLE in Flüssigkeiten (55) Koksstaub verwendet, der in die Flüssigkeit eingebracht wurde. Der Staub sinkt langsam nieder und sammelt sich dabei in den Knotenebenen. Fängt man den Koksstaub auf einer horizontalen Platte auf, so erhält man auf dieser ein Bild der Knotenlinien, bzw. bei fortschreitenden Wellen die Richtcharakteristik der Schallquelle (s. a. 195). R. W. BOYLE und Mitarbeiter haben mit dieser Methode grundlegende Untersuchungen über die Ausbreitung von Ultraschallwellen ausgeführt, sowie auch Schallgeschwindigkeiten bestimmt. Hier wird auf eine Wiedergabe der BOYLESCHEN Staubfigurenbilder verzichtet, da diese Methode inzwischen durch die von E. HIEDEMANN und seinen Schülern (7, 8, 157—168) ausgearbeitete optische Sichtbarmachungsmethode überholt ist. Eine andere Methode zur Sichtbarmachung von Knotenebenen wurde ebenfalls von BOYLE und seinen Mitarbeitern ausgearbeitet: Bei großer Ultraschallenergie tritt unter Umständen Blasenbildung auf; diese sammeln sich in den Knotenebenen und man kann unter günstigen Bedingungen hierdurch die Abstände der Knotenebenen erkennen und messen (47).

Bei sehr hohen Frequenzen (5000 kHz) ist diese Erscheinung vom Verfasser und SEIFEN untersucht worden; es zeigte sich, daß bei so hohen Frequenzen die Methode zu Meßzwecken ungeeignet ist, wohl aber lassen sich damit die Stellen maximaler Amplitude auf dem Schallquarz sehr gut erkennen.

**3. Optische Methoden.** *Theoretisches.* Die Entdeckung, daß Schallwellen als optische Gitter wirken können, welche unabhängig voneinander und fast gleichzeitig von DEBYE und SEARS (93), sowie LUCAS und BIQUARD (238, 239) gemacht wurde, hat die Entwicklung völlig neuer und sehr fruchtbarer Methoden zur Folge gehabt.

Veranlassung zu diesen Versuchen gaben gewisse Ergebnisse der BRILLOUINSCHEN Theorie der Lichtzerstreuung in einem festen Körper (75). Wie DEBYE bei seiner Theorie der spezifischen Wärmen die Abhängigkeit der thermischen Bewegungen benachbarter Atome dadurch berücksichtigte, daß er die thermische Bewegung eines Atomes durch eine Superposition von Schallwellen darstellte, verfuhr L. BRILLOUIN bei seiner Theorie der Lichtzerstreuung, die er als BRAGGSCHER Reflektion an thermischen, elastischen Wellen auffaßte. Schon BRILLOUIN wies darauf hin, daß es von Interesse sein würde, die Lichtzerstreuung an künstlich erzeugten Schallwellen zu untersuchen. Diese Überlegungen sowie die Beobachtung der Intensitätszunahme der RÖNTGEN-LAUE-Diagramme an Quarzplatten bei piezoelektrischer Erregung durch Schwingungen, welche von FOX und CARR [s. auch die neuere Arbeit von F. KLAUER (198)] gemacht wurde, sind wohl der Anlaß zu den Untersuchungen von LUCAS und BIQUARD gewesen. Da nach der Theorie von BRILLOUIN der Streustrahl aufgefaßt werden kann, als entstanden durch optische Reflexion an Schallwellen geeigneter Richtung, also an sich bewegenden Reflexionsebenen, tritt ein Dopplereffekt auf, durch welchen der Primärstrahl in zwei Komponenten aufgespalten wird, deren Frequenz um den Betrag der Schallfrequenz größer bzw. kleiner als die

Frequenz des Primärlichtes ist. Bei freier thermischer Bewegung der Moleküle, wie z. B. in Gasen, kann die Lichtstreuung nur eine Verbreiterung der Spektrallinien bewirken. Eine Untersuchung der spektralen Feinstruktur der RAYLEIGH-Streuung mußte also entscheiden, ob die thermische Molekularbewegung in Flüssigkeiten ähnlich derjenigen in Gasen oder der in festen Körpern ist. Nachdem GROSS zuerst eine Aufspaltung der primären Spektrallinien berichtet hatte, wurden auf Veranlassung von DEBYE Untersuchungen von MEYER und RAMM (281) ausgeführt, die bei Toluol die Aufspaltung des Streulichtes zwar nicht in ein Dublett, aber in ein Triplet fanden, wobei die mittlere Linie des Triplett die Frequenz der Primärlinie hatte. Bei einem Aufenthalt in Amerika versuchte DEBYE zusammen mit F. W. SEARS diese Lichtstreuung im Sinne der BRILLOUINSCHEN Theorie auch an künstlich erzeugten Schallwellen in Flüssigkeiten nachzuweisen.

DEBYE und SEARS benutzten ebenso wie LUCAS und BIQUARD die durch die Abb. 2 gekennzeichnete Versuchsanordnung. In einer

mit einer Flüssigkeit gefüllten Kuvette ist ein Schallquarz so angebracht, daß er ebene Wellen in der Längsrichtung der Kuvette abstrahlt. Das von einem beleuchteten Spalt kommende Licht wird wie in

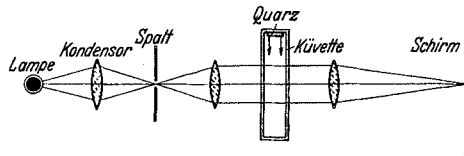


Abb. 2. Schema der optischen Anordnung nach DEBYE und SEARS.

der üblichen Gitteranordnung durch eine Linse parallel gemacht, durchsetzt dann die Kuvette parallel den Wellenfronten der Ultraschallwellen und bildet den Spalt mittels einer zweiten Linse ab. Nach der BRILLOUINSCHEN Theorie würde man als Beugungsbild des Spaltes ein Dublett, nach den Versuchen von MEYER und RAMM ein Triplet erwarten. Man findet aber ein Beugungsbild sehr ähnlich demjenigen, welches ein gewöhnliches Strichgitter liefern würde, von großer Intensität und bis zu hohen Ordnungszahlen zu beiden Seiten der nullten Ordnung. DEBYE und SEARS versuchten zuerst für das Auftreten von Spektren höherer Ordnung als der ersten die Oberschwingungen der Schallwellen verantwortlich zu machen, was aber, wie LUCAS und BIQUARD gezeigt haben, nicht zulässig ist. DEBYE hat dann später eine Theorie der Zerstreuung von Licht durch Schallwellen im Anschluß an BRILLOUIN gegeben, aus der man ersehen kann, daß bei der Berechnung des Streufeldes in erster Näherung die Spektren erster Ordnung, in zweiter Näherung die zweiter Ordnung usw. sich ermitteln lassen. Aus seiner Theorie geht hervor, daß die in Richtung des Schalls gestreuten Spektren  $n$ -ter Ordnung entgegengesetzt der Schallrichtung eine Frequenzerniedrigung in analoger Weise eintritt. Als Gitterkonstante des Schallwellengitters ist die Schallwellenlänge einzusetzen, es gilt dann die gewöhnliche Gitterformel. Die Theorie vermag auch eine Erklärung für die große Intensität der beobachteten Interferenzerscheinung zu geben, ist aber

vorläufig noch zu allgemein, als daß speziellere Aussagen aus ihr entnommen werden können.

L. BRILLOUIN hat (76) etwas später eine Verfeinerung seiner Theorie durchgeführt, er kann ebenfalls das Auftreten von Spektren höherer Ordnung erklären. Über die DEBYESchen Ansätze hinaus kann er auch auf den Weg zu einer Berechnung der Intensitätsverteilung über die einzelnen Ordnungen hinweisen; wobei diese Berechnungen allerdings der großen mathematischen Schwierigkeiten wegen noch nicht durchgeführt werden konnten. Auch seine Theorie

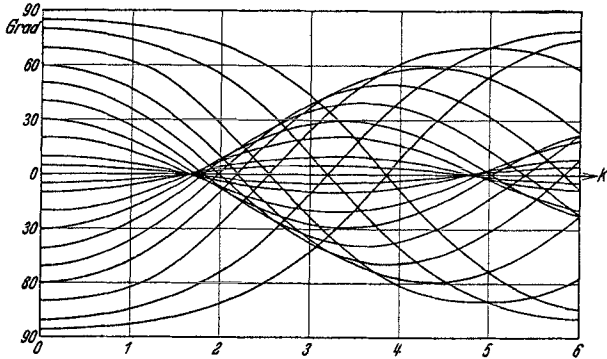


Abb. 3. Verlauf der Lichtstrahlen in einem von Schallwellen durchsetzten Medium. Nach R. LUCAS und P. BIQUARD [J. Physique et Radium 3, 464 (1932)].

liefert natürlich die Frequenzänderung infolge Dopplereffektes. Für ein Lichtbündel, das klein gegenüber der Schallwellenlänge ist, folgt aus seiner Theorie entsprechend den Experimenten von LUCAS und BIQUARD nur eine Verbreiterung des Lichtbündels.

Ansaulicher und sehr leistungsfähig ist die Betrachtungsweise von LUCAS und BIQUARD (238), die nicht von einer exakten Berechnung des Streufeldes ausgehen, sondern sich auf rein geometrisch-optische Überlegungen stützen. Ihr Gedankengang ist etwa folgender: Für eine sich in der  $z$ -Richtung ausbreitende Schallwelle der Wellenlänge  $\Lambda$  kann man in einem bestimmten Augenblick die mit  $\Lambda$  periodische Verteilung des Brechungsindex annehmen zu:

$$n = n_0 + \Delta n \cdot \cos \frac{2\pi z}{\Lambda}.$$

Man kann dann mittels der bekannten Gesetze der Optik geschichteter Medien die Krümmung und den Verlauf eines Lichtstrahles ausrechnen, der parallel zu den Schallwellenfronten eintritt. Man muß dabei die Voraussetzung machen, daß sich die Verteilung des Brechungsindex während des Durchgangs des Lichtstrahles durch die Flüssigkeit nicht ändert, was wegen der gegenüber der Schallgeschwindigkeit großen Lichtgeschwindigkeit sehr angenähert der Fall ist. Es ergibt sich dann der in Fig. 3 wiedergegebene Strahlen-

verlauf. Die Figur zeigt, daß die Lichtstrahlen das Schallfeld so verlassen, als ob sie in der Hauptsache von eng umgrenzten Linien herkämen. Diese Konvergenzlinien haben einen Abstand gleich der Schallwellenlänge; sie bilden ein virtuelles Gitter, das mit der Schallgeschwindigkeit  $\nu \cdot \lambda$  in der  $z$ -Richtung fortschreitet. Man erhält für den Abstand  $y$  der ersten Konvergenzlinie von der Eintrittsebene des Licht-

strahls in das Schallfeld den Ausdruck  $y = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot K_0 \cdot \sqrt{n_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Delta n}}$ , woraus

sich die Abhängigkeit der Lage der Konvergenzlinien von  $\lambda$  und der Schallintensität, bzw.  $\Delta n$ , ergibt. Für eine bestimmte Schallwellen-

länge ist  $y = \frac{\text{const.}}{\sqrt{\Delta n}}$ , d. h. es ist die Lage der Konvergenzlinien ein

Maß für die Schallintensität.

HIEDEMANN und Mitarbeiter (157—168), besonders BACHEM (7, 8), haben gezeigt, daß man die Konvergenzlinien als ein sehr lichtstarkes Streifensystem im Falle stehender und fortschreitender Wellen sichtbar machen kann. Für fortschreitende Wellen, die mit stroboskopischer Beleuchtung untersucht werden müssen, ist das ohne weiteres nach den Auffassungen von LUCAS und BIQUARD verständlich. Die Sichtbarmachung des Schallwellengitters an stehenden Wellen bedarf aber einer näheren Begründung. Da die Kompressionsmaxima ihren Betrag während einer Halbperiode von Null bis zu einem Maximalwert und wieder auf Null ändern, so müssen die Konvergenzlinien während einer Halbperiode aus dem Unendlichen kommen, sich bis zu einem Minimalabstand nähern und dann wieder ins Unendliche wandern. Nimmt man in erster Näherung an, daß auch in der stehenden Welle die Änderung des Brechungsindexüberschusses zeitlich sinusförmig verläuft, so ergibt sich aus der LUCAS-BIQUARDSchen Gleichung für  $y$  eine zeitliche Änderung, die umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Sinus ist. D. h. aber, die Konvergenzlinien sind lange in der Nähe der Minimumlage, an anderen Stellen dagegen nur sehr kurz; im zeitlichen Mittel wird man also ein scharfes Streifensystem sehen. Für meßtechnische Zwecke ist es sehr wichtig, die Streifenbreite zu kennen, welche von der Tiefe des Konvergenzgebietes abhängig ist. CH. BACHEM (8) hat daher an Hand eines speziellen Beispiels die Lage des Konvergenzgebietes für verschiedene Ausschnitte aus der Halbperiode berechnet. BACHEM fand in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, daß während 50% der Zeit für das Auge der Eindruck eines Streifens, der nicht breiter ist als  $\lambda/15$ , vorhanden ist, während für den Rest der Zeit, wo das Konvergenzgebiet sich sehr rasch verschiebt, die Streifen bald verwaschen werden. Im Falle der stroboskopisch beobachteten Konvergenzlinien ist die Streifenbreite bedingt durch die Dauer der Aufhellungsperiode.



Im Falle stehender Wellen beobachtet man Streifensysteme mit einem Abstand von  $\frac{\lambda}{2}$ , bei fortschreitenden Wellen von  $\lambda$ . Manchmal kann es übrigens zweckmäßig sein, das benutzte Kerrzellenstroboskop ohne Gleichstromvorspannung zu benutzen, wodurch man Abstände von  $\frac{\lambda}{2}$  auch in fortschreitenden Wellen erhält.

Zum Beweis der aus der BRILLOUIN-DEBYESchen Theorie zu erwartenden Frequenzänderung des Lichtes wandten DEBYE, SACK und COULON (92) folgende Methode an. Sie blendeten alle Spektren bis auf dasjenige der nullten und + 1. Ordnung aus und brachten die Spektren nochmals zur Interferenz. Besteht die Frequenzänderung in Größe der Schallfrequenz, so muß in den Sekundärinterferenzen die Lichtintensität periodisch mit der Schallfrequenz schwanken: es müssen sekundlich  $\nu$  Interferenzstreifen durch einen bestimmten Punkt des Gesichtsfeldes wandern. Beobachtet man stroboskopisch mit der Schallfrequenz, so muß der Interferenzstreifen stehen bleiben. Auch bei Spektren anderer Ordnungszahl muß man stehende Streifen erhalten, wenn man mit einer entsprechenden Stroboskopfrequenz arbeitet. Hierdurch konnte die Frequenzänderung in fortschreitenden Wellen einwandfrei nachgewiesen werden. Aus der Beobachtung in stehenden Wellen ziehen die Verf. den Schluß, daß damit auch die Frequenzänderung durch Doppler-Effekt in stehenden Wellen nachgewiesen sei. In beiden Fällen benutzten DEBYE, SACK und COULON eine Versuchsanordnung, die identisch mit den zeitlich früher veröffentlichten Anordnungen von BACHEM und HIEDEMANN (7, 162, 163) sind, da nach der ABBESchen Theorie der mikroskopischen Abbildung dieses Gitterbild und die Sekundärinterferenzen identisch sind. CH. BACHEM (8) ist es gelungen, in elementarer Weise zu zeigen, daß aus der Wanderung eines mit Schallgeschwindigkeit bewegten Gitters sich der gleiche Doppler-Effekt berechnen läßt. In einer stehenden Welle ist nach seinen Rechnungen eine Frequenzänderung nach Art des Doppler-Effektes nicht zu erwarten. Die auftretenden Frequenzänderungen haben vielmehr nach BACHEM folgende Ursache: Da in einer stehenden Welle in einer Halbperiode das Schallwellengitter einmal entsteht und wieder verschwindet, so nimmt auch die Intensität der Beugungsspektren während der Halbperiode von Null bis auf einen Maximalwert zu und fällt wieder auf Null ab. Das Licht ist daher in allen Spektren mit der Periode  $2\nu$  moduliert, also müssen in allen Spektren neben den ursprünglichen Lichtfrequenzen noch die Frequenzen  $\nu_{\text{primär}} \pm 2m\nu_{\text{Schall}}$  ( $m = 0, 1, 2, 3 \dots$ ) auftreten.

R. BÄR (12) fand eine auffallende Periodizität der Intensitätsverteilung über die Spektren verschiedener Ordnung, die aus der nachstehenden Abb. 4 ersichtlich ist und abhängig ist von der Länge der Strecke, die das Licht im Schallfeld zurücklegt, vom Verhältnis von  $\frac{\text{Lichtwellenlänge}}{\text{Schallwellenlänge}}$  und von der Schallintensität. Dem Verf. fiel die Ähnlichkeit der BÄRSchen Aufnahme mit einer Aufnahme von ZUBER (384) auf, welcher die Intensitätsverteilung in Beugungsspektren untersuchte, die mit gleicher Gitterkonstanten, aber mit Veränderung des lichtdurchlässigen Anteils aufgenommen waren. Auf seine Veranlassung versuchte CH. BACHEM (8) einfache geometrisch-optische Überlegungen auch auf diesen Fall anzuwenden, wodurch man in der Tat zu Aussagen geführt wird, die qualitativ mit den

Ergebnissen von R. BÄR übereinstimmen. Genaue Übereinstimmung darf man nur erwarten, wenn man die exaktere BRILLOUINSche Theorie für diesen Fall weiterführt.

*Experimentelle Methoden.* Schon in der ersten Mitteilung über Beugungserscheinungen am Ultraschallwellengitter wurden Messungen der Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Flüssigkeiten angegeben. Aus dem gemessenen Beugungswinkel kann man nach der bekannten Gitterformel die Gitterkonstante (= Schallwellenlänge) berechnen. Treten parallele Lichtbündel in die Küvette ein, so läßt sich durch einfache Überlegungen zeigen, daß die bei dem Austritt aus der Küvette erfolgende Brechung ohne Einfluß auf die gemessenen Beugungswinkel ist. Bestimmt man noch die Frequenz, z. B. mit einem Wellenmesser, so erhält man die Schallgeschwindigkeit. DEBYE hat darauf hingewiesen, daß mit dieser Methode eine sehr große Genauigkeit zu erreichen sein müßte, und vorgeschlagen, sie z. B. zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Kompressibilität elektrolytischer Lösungen und zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in verflüssigten Gasen zu benutzen. Auch LUCAS und BIQUARD haben aus der Beugung am Schallwellengitter die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten und im Quarz selbst bestimmt.

In dem experimentell leicht zugänglichen Frequenzgebiet ist die Schallwellenlänge von der Größenordnung von 0,1 mm, die Beugungswinkel sind sehr klein und nur schwer mit größerer Genauigkeit zu bestimmen. Es ist daher verständlich, daß die absolute Genauigkeit der mittels der Beugungserscheinungen gemessenen Schallgeschwindigkeiten wenig befriedigend ist. Die erhaltenen Schallgeschwindigkeiten weichen durchweg von den mit anderen Methoden gemessenen um rund 1% ab. Relative Messungen kann man aber mit viel größerer Genauigkeit ausführen, indem man z. B. die Beugungsbilder bei Anregung in verschiedenen Oberschwingungen des Quarzes oder bei Änderung der Konzentration der Lösung möglichst auf eine Platte übereinander photographiert (20, 22). SZALAY (351) konnte auf diese Weise eine Relativgenauigkeit von  $1 \cdot 10^{-4}$  erhalten. Die Möglichkeit, die Genauigkeit durch Messungen in Spektren hoher Ordnungszahl zu steigern ist zwar vorhanden, hat aber eine Grenze dadurch, daß die Zahl der auftretenden Ordnungen von der Schallintensität abhängt. Um sehr hohe Ordnungszahlen zu erreichen, muß man daher große Schallintensitäten verwenden, die starke Erwärmungen verursachen und die Einhaltung konstanter



Abb. 4. Abhängigkeit der Beugungserscheinung von der Ultraschallintensität nach R. BÄR [Helv. phys. Acta 6, 571 (1933).]

Temperatur sehr erschweren. Große Absolutgenauigkeiten sind erst im Gebiet solcher Frequenzen zu erwarten, deren Erreichung heute noch große experimentelle Schwierigkeiten bereitet. Außerdem dürfte dann die mit dem Quadrat der Frequenz wachsende Schallabsorption erheblich stören.

Mittels der Beugungserscheinungen eines in einer Flüssigkeit schwingenden Quarzes lassen sich die Oberschwingungen des Quarzes nachweisen (22, 168). L. BERGMANN hat auf diese Weise auch gezeigt, daß, wenn ein Quarz in mehreren Eigenfrequenzen zugleich erregt wird, diese auch gleichzeitig im

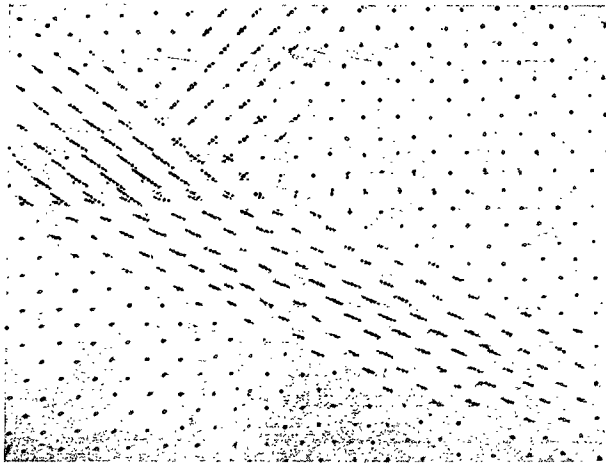


Abb. 5. Brechung und Reflexion eines Ultraschallstrahls an der Grenzfläche p-Xylol (oben) — Wasser (unten). Nach R. BÄR [Helv. phys. Acta 6, 571 (1933)].

Beugungsbild sichtbar werden. Er hat sogar vorgeschlagen, durch Ausmessung der Beugungsbilder Frequenzmesser zu eichen (21, 22). Hiergegen ist aber einzuwenden, daß die Abflachung der Resonanzkurve eines in einer Flüssigkeit schwingenden Quarzes so erheblich ist (168), daß die Meßfehler zu groß werden. Man könnte eher daran denken, einen in Luft schwingenden Quarz zu diesem Zwecke zu benutzen. Dann kann zwar die gleiche Meßgenauigkeit wie bei der üblichen elektrischen Methode, aber nur mit einem viel größeren Aufwand erreicht werden.

Wie BÄR und MEYER (14) gezeigt haben, kann man mittels der Beugungserscheinungen auch den Verlauf des Schallfeldes sichtbar machen. BÄR und MEYER benutzen statt des Spaltes einen Schirm mit einer größeren Zahl von kleinen Lochblenden. Werden die von einer Lochblende kommenden Lichtstrahlen beim Durchgang durch die Flüssigkeit an den Schallwellen gebeugt, so treten Beugungsbilder dieser Blende auf, die zu beiden Seiten des Bildes nullter Ordnung in Richtung der Schallfortpflanzung liegen. Aus der Lage der Beugungsbilder ersieht man also die Schallrichtung. Die Zahl der Beugungsbilder ist abhängig von der Schallintensität, so daß man zugleich in etwa das Schallfeld auch nach seiner Intensität abschätzen kann. BÄR

und MEYER haben mit dieser Methode die Reflexion, Dämpfung, Brechung und Beugung von Ultraschallwellen gezeigt. Die vorstehende Abb. 5 zeigt die Reflexion und Brechung eines Schallstrahles an einer Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten.

BÄR und MEYER haben durch Beugung von Schallwellen an einem Drahtgitter und optische Feststellung des Beugungswinkels Schallgeschwindigkeiten gemessen, um die Methode der Lichtbeugung am Ultraschallwellengitter bei der gleichen Frequenz auf eine grundsätzlich verschiedene Weise zu prüfen. Sie fanden innerhalb der erheblichen Fehlergrenzen Übereinstimmung. BÄR (12) benutzte die Methode auch, um aus der Messung des Schallbrechungswinkels die Schallgeschwindigkeit relativ zu Wasser zu berechnen. Mittels der BÄR-MEYERSchen Methode konnten auch die Maxima der Durchlässigkeit bei einer keilförmigen Platte nachgewiesen werden (154), woraus sich die Schallwellenlänge im Material der Platte berechnen läßt. Ferner wurde damit auch die Amplitudenverteilung vor einem in Flüssigkeit schwingenden Quarz untersucht (155), wobei es sich als vorteilhaft erwies, statt einer Reihe von Lochblenden einen Spalt zu benutzen, um das Schallfeld ohne Unterbrechung übersehen zu können. Es war natürlich naheliegend, mittels der BÄR-MEYERSchen Methode die bekannten Erscheinungen der geometrischen Optik an Ultraschallstrahlen nachzuweisen. So wurden (156) Aufnahmen über Hohl- und Konvexspiegelwirkungen gemacht und auf analoge Erscheinungen hingewiesen, die dann viel später von anderer Seite (27) untersucht wurden.

Vor einem Reflektor muß man infolge der Kreuzung von Schallwellen Beugungserscheinungen erhalten können, die denen an einem Kreuzgitter entsprechen. An einigen Stellen der Abb. 4 sieht man solche Beugungsbilder angedeutet. In der ersten Arbeit von BÄR und MEYER findet man eine deutliche Aufnahme einer Kreuzgitterbeugung. Später wurden auch von anderen Verfassern (156, 326) solche Beugungen am Kreuzgitter untersucht.

Daß man mit mehreren sich kreuzenden Schallstrahlen Raumgitterstrukturen in Flüssigkeiten erzielen und sie zu Beugungsaufnahmen benutzen kann, wurde unabhängig und fast gleichzeitig von CL. SCHAEFER und L. BERGMANN (326), sowie von HIEDEMANN und ASBACH (156) erkannt. Die letzteren verwendeten einfach einen an geeigneten Reflektoren mehrfach und in verschiedenen Richtungen reflektierten Schallstrahl; das dadurch erzeugte Beugungsbild ähnelt einem DEBYE-SCHERRER-Diagramm. CL. SCHAEFER und L. BERGMANN, die diese Raumgitterbeugung systematisch untersuchten, verwendeten eine vollkommeneren Anordnung, bei welcher mittels dreier Piezoquarze gleicher Frequenz ein reguläres Raumgitter erzeugt wird. Das entstehende Beugungsbild Abb. 6, Fig. 1 ist also ein mit optischen Wellen erhaltenes LAUE-Diagramm. Wegen der zu einer Schlierenbildung führenden starken Erwärmung einer Flüssigkeit verwandten später CL. SCHAEFER und L. BERGMANN Glaswürfel (327) verschiedener Größe, auf die zwei oder drei möglichst gleiche Piezoquarze aufgekittet wurden. Abb. 6, Fig. 2—6 zeigen einige an schwingenden Glaswürfeln erhaltene Interferenzfiguren. SCHAEFER und BERGMANN (328, 329,

330) benutzten die Methode auch bei anisotropen Medien; hierüber wird weiter unten noch eingehender berichtet.

*Optische Sichtbarmachung des Schallfeldes.* Mittels der TÖPLERSchen Schlierenmethode wurde von TAWIL (356—358) die von einem Quarz ausgehende Ultraschallwelle photographiert. Die Abbildungsschärfe ist recht gering; deshalb ist wohl auch keine weitere Auswertung dieser Methode erfolgt. Bessere Aufnahmen sind viel früher mit Knallwellen (108) ausgeführt worden, welche zwar keine meßtechnische Bedeutung hatten, aber schöne Beispiele für einige Ausbreitungsvorgänge lieferten. Bei zweckmäßiger Weiterentwicklung

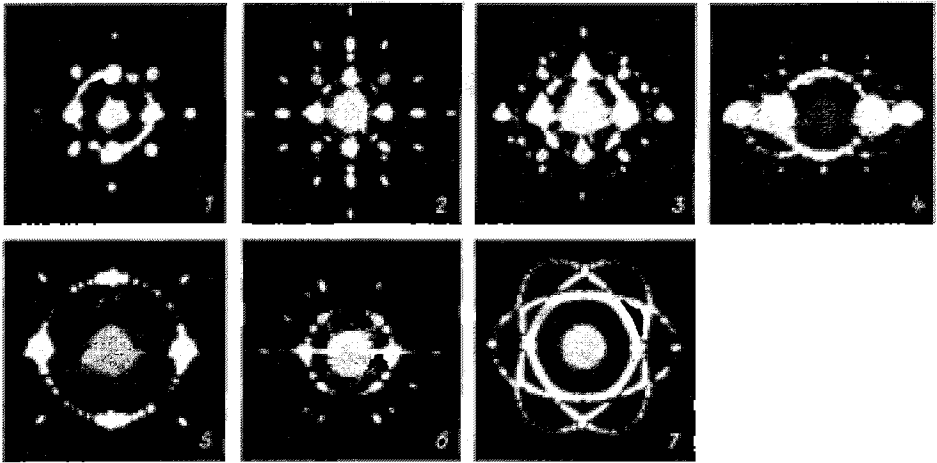


Abb. 6. SCHAEFER-BERGMANNsche Interferenzfiguren. Fig. 1. LAUE-Diagramm einer von drei Schallwellen durchsetzten Flüssigkeit. Fig. 2—6. Beugungsbilder von schwingenden Glaswürfeln. [Naturwiss. 22, 686 (1934)].

der alten Schlierenmethode ist es durchaus möglich, sehr viel bessere Ergebnisse zu erzielen, die auch quantitativ ausgewertet werden können<sup>1</sup>.

Die Methode der Sichtbarmachung von Ultraschallwellen (7, 8, 102a, 152—168) liefert erheblich lichtstärkere und schärfere Bilder wie die genannten älteren Methoden. Sie hat sich bereits jetzt schon für die Untersuchung von Ausbreitungsvorgängen bewährt und konnte vor allem zu einer Meßmethode sehr hoher Genauigkeit entwickelt werden (18, 102a, 161). Die Methode besteht in der Einstellung auf die Konvergenzlinien im Sinne von LUCAS und BIQUARD.

Sie unterscheidet sich also von den üblichen Schlierenmethoden in charakteristischer Weise dadurch, daß die regelmäßige Dichteverteilung als eine Art von Abbildungssystem benutzt wird. Die sinusförmige Dichteverteilung wirkt ähnlich wie ein System von nebeneinander liegenden Zylinderlinsen, so daß ein paralleles Lichtbündel, das groß gegenüber der Wellenlänge ist, zu einem System von Brennlinsen konvergiert.

Die optische Anordnung der Methode unterscheidet sich von derjenigen nach DEBYE-SEARS bzw. LUCAS und BIQUARD nur dadurch,

<sup>1</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat bereits R. POHLMANN [Naturwiss. 23, 511 (1935)] eine bessere Aufnahme als TAWIL veröffentlicht.

daß hinter der Küvette mittels eines Mikroskops auf die Konvergenzlinien bzw. auf weiter außen liegende Bilder der Konvergenzlinien eingestellt wird. Wegen der möglichen Einstellebenen weit außerhalb der Küvette sei auf die Untersuchungen von WINKELMANN (373) hingewiesen, die an einem gewöhnlichen Strichgitter ausgeführt wurden. Der Abstand der beobachteten Streifen ist nur dann gleich einer halben Wellenlänge, wenn das Lichtbündel, das in das Schallfeld eintritt, genau parallel ist. Hierauf ist bei Schallfelduntersuchungen und vor allem bei Messung der Streifenabstände zu achten.

Auch einwandfreie Schallfelduntersuchungen nach der Methode von BÄR und MEYER sind nur mit wenigstens angenähert parallel in die Küvette einfallenden Strahlen möglich, weil sonst der Strahl das Schallfeld nicht richtig abtastet.

Die Sichtbarmachung des Schallwellengitters wurde von BACHEM, HIEDEMANN deshalb der Messung der Beugungsspektren am Schallwellengitter vorgezogen, weil aus der Messung der Gitterkonstanten selbst eine viel größere Genauigkeit in dem leicht zugänglichen Frequenzgebiet erwartet werden konnte. BACHEM und HIEDEMANN (161) haben für die Messung der Schallwellenlänge eine Relativgenauigkeit von besser als  $1 \cdot 10^{-4}$ , in günstigen Fällen sogar von  $1 \cdot 10^{-5}$ , erreicht; für Absolutmessungen wurde wegen der benutzten einfachen Art der Frequenzbestimmung nur eine Genauigkeit von etwa  $1/100$  erzielt. Bei geeigneten Maßnahmen ist aber nach den vorliegenden Erfahrungen zu erwarten, daß eine Absolutgenauigkeit von  $1 \cdot 10^{-4}$  mit Sicherheit, eine solche von  $1 \cdot 10^{-5}$  wahrscheinlich, erhalten werden kann. Die Methode ist also in dem jetzt benutzten Frequenzbereich der Ausmessung der Beugungsspektren in bezug auf Absolutgenauigkeit überlegen.

Da die Streifenabstände nur dann einer halben Wellenlänge entsprechen, wenn streng paralleles Licht einfällt, was für eine größere Meßstrecke nur mit großem Aufwand zu erreichen ist, wurde ein Meßprinzip verwendet, bei welchem man von der Parallelität des benutzten Lichtbündels weitgehend unabhängig ist. Man verschiebt die auf dem Schlitten eines Komparators stehende Meßküvette bei konstanter Lage von Mikroskop und Lichtquelle. Dadurch beobachtet man bei der Einstellung des Fadenkreuzes auf die einzelnen Streifen diese stets unter denselben optischen Bedingungen. Auch bei mangelnder Parallelität des Lichtes sind die so ermittelten Streifenabstände gleich einer halben (bzw. einer ganzen) Wellenlänge. Es wird so möglich, eine sehr große Meßlänge auszunützen und damit die Genauigkeit zu steigern. An die Planparallelität der Glasfenster in der Meßküvette sind übrigens viel geringere Ansprüche zu stellen, als bei Beugungsaufnahmen. Zur Erzielung einer großen Meßgenauigkeit muß man für eine hinreichende Temperaturkonstanz sorgen. Um die großen lokalen Erwärmungen, die in der Nähe eines Quarzes auftreten, unschädlich zu machen und den Meßraum gegen elektrische Felder abzuschirmen, wurde der Schallquarz vom Meßraum getrennt und andere Vorsichtsmaßnahmen getroffen. Der in der Nähe eines Quarzes auftretende Temperaturgradient kann nämlich (159) infolge der zusätzlichen Krümmung der Lichtstrahlen durch den Verlauf im thermisch und damit auch optisch geschichteten Medium eine Vergrößerung der Streifen-

abstände vortäuschen. Abb. 7 gibt ein Beispiel für das Streifenbild unmittelbar vor einem Quarz. Es muß ferner auf gute Parallelität von Quarz und Reflektor geachtet werden, wofür die Schärfe der erhaltenen Streifenbildung *kein* Kriterium ist. Es können nämlich parallel zu einem Reflektor sehr scharfe Streifen als Spuren der Bahnen der Amplitudenmaxima der Kombinationswelle beobachtet werden (160).

Auch in durchsichtigen Festkörpern läßt sich (157, 158, 165—167) das Schallwellengitter auf die gleiche Weise sichtbar machen und ebenfalls eine hohe Absolutgenauigkeit erzielen.

4. **Ultraschallinterferometer.** Das von PIERCE (274) angegebene akustische Interferometer beruht auf folgendem einfachen Prinzip: Der schallabstrahlenden Fläche wird eine Reflektorplatte parallel gegenübergestellt. Bei Änderung der Entfernung zwischen Reflektor und Schallgeber ändert sich die Rückwirkung der reflektierten Schallwellen periodisch mit  $\lambda/2$ . Die Maxima der Rückwirkungen sind so



Abb. 7. Temperaturgradient vor einem Quarz. Frequenz 3300 kHz. Aufnahme von N. SEIFEN.

scharf, daß sehr genaue Messungen möglich werden. Es kann ohne größere Schwierigkeiten eine Meßgenauigkeit auf wenige Promille erhalten werden, unter sehr günstigen Umständen sogar bis zu  $0,1\text{‰}$ . Zu der Entwicklung der Theorie des Interferometers haben vor allem

HUBBARD (175—185), HERSHBERGER (147—150) und PIELEMEIER (264—273) beigetragen. HUBBARD führte das Schema der elektrischen Ersatzschaltung, die DYE für einen Piezoquarz angegeben hatte, für das im Interferometer vorliegende System durch. Aus seiner Betrachtungsweise ergibt sich, daß bei Änderung der Reflektorstellung sich folgende elektrischen Größen periodisch ändern: erstens der Anodenstrom des Senders; zweitens die Frequenz; ferner die durch den Quarz fließende Stromstärke und die am Quarz liegende Spannung. Analoge Betrachtungen lassen sich für den Fall der Verwendung von magnetostriktiven Schallgebern im Interferometer anstellen. Voraussetzung für die strenge Periodizität der Rückwirkungen mit  $\lambda/2$  ist Parallelität von Reflektorebene und Strahlungsfläche sowie die Benutzung ebener Wellen. Ist der Durchmesser der strahlenden Fläche nicht groß gegenüber der Schallwellenlänge, so sind Schallbeugungserscheinungen zu berücksichtigen, die bewirken, daß die Abstände maximaler Rückwirkung in der Nähe des Senders von  $\lambda/2$  abweichen (285, 286). Korrekturen, die in solchen Fällen anzubringen sind, wurden von GRABAU (125) und GROSSMANN (130, 131) berechnet.

Nach BOURGIN (43) muß man den Einfluß der Schallabsorption auf die Abstände der aufeinanderfolgenden Knotenlinien berücksichtigen, der allerdings so klein ist, daß er in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. In der Nähe des Quarzes ist die Intensität am größten, so daß unter Umständen bei sehr starker Absorption dort merkbare Fehler auftreten können.

Auch die durch die Schallbeugungserscheinungen bedingten Fehler sowie ein etwaiger Temperaturgradient sind in der Nähe des Quarzes am größten; es darf daher für Meßzwecke die Entfernung Reflektor—Quarz nicht zu klein sein.

Für die meßbare Änderung von Reflektor und Kristall sind zwei verschiedene Anordnungen verwendet worden. Man verschiebt den Reflektor entweder mit einer Mikrometerschraube (274), oder man hebt bzw. senkt den Reflektor mit Hilfe eines geeigneten Quecksilberschwimmers durch Änderung des Quecksilberniveaus (204). Die letztere Methode hat unter anderem den Vorteil, daß man von Gangfehlern einer Mikrometerschraube unabhängig ist.

Zur Bestimmung der Maxima der Rückwirkung ist bei den meisten Arbeiten in Gasen die Änderung des Anodenstroms benutzt worden. ZÜHLKE (385) hat auf Anregung KNESERs eine objektive Registriervorrichtung entwickelt, mittels der die jeweiligen Anodenströme und die zugehörigen Reflektorabstände gleichzeitig aufgezeichnet werden.

Für Untersuchungen in Flüssigkeiten sind die bisher genauesten Messungen von FREYER, HUBBARD und ANDREWS (116, 117) ausgeführt worden, welche ein schon früher von HUBBARD und LOOMIS (182—185) angegebenes Meßprinzip verwendeten. Die Maxima der Rückwirkung werden dabei durch die Frequenzänderung festgestellt, was mittels eines Überlagerungsverfahrens mit sehr großer Genauigkeit möglich ist.

R. WYSS (379) hat auf Anregung GREINACHERs ein Ultraschallinterferometer konstruiert, bei welchem die Maxima der Beugungserscheinungen am Schallwellengitter als Indikator benutzt werden. Er gibt als erreichbare Meßgenauigkeit  $0,2\text{‰}$  an. Bemerkenswert sind die von WYSS festgestellten erheblichen Unterschiede, wenn die gleiche Apparatur einmal als Interferometer benutzt und wenn das andere Mal die Wellenlänge aus den Beugungsspektren ermittelt wird. CHESTER-SWANSON (347, 349) hat ein Spezialinterferometer für hohe Drucke beschrieben. ANDREWS (6) beschreibt ein Interferometer für einen großen Temperaturbereich:  $-63^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$  C und für Frequenzen bis 4 Megahertz. KLEIN und HERSHBERGER (199—201) haben angegeben, wie man mittels einiger Kunstgriffe das Interferometer auch zur Messung von Schallgeschwindigkeiten in festen Körpern und in geringen Flüssigkeitsmengen benutzen kann. Über die Verwendung des Interferometers zu Absorptionsmessungen wird in dem folgenden Abschnitt berichtet.

Das akustische Interferometer war bis zur Entwicklung der optischen Methoden das genaueste Meßinstrument des Ultraschalls. In dem Frequenzgebiet bis etwa 1500 kHz ist es auch jetzt noch die zuverlässigste Methode.

**5. Absorptionsmessungen.** Die Schallabsorption erhält man bei ebenen Wellen aus der Abnahme der Schallintensität mit der Entfernung von der Schallquelle, bei Kugelwellen aus der stärkeren Abnahme als nach dem  $1/r^2$ -Gesetz. Man benötigt also nur eine konstante Schallquelle und einen Schallempfänger, der ein quantitatives Maß der Schallintensität anzeigt. Man kann z. B. ein Schallradiometer verwenden (1, 29, 30), wobei die immer vorhandene



Fehlerquelle des Radiometers — das Ansprechen auch auf Gleichströmungen — sehr oft erhebliche Fehler bewirken kann.

RICHARDSON (305) hat für Schallabsorptionsmessungen Hitzdrahtempfänger benutzt, welche wohl ebenfalls auf Gleichströmungen (Kühleffekt) ansprechen dürften. Auch bei der Schallabsorptionsmessung nach RICHARDS (289), der die Erwärmung einer Thermosäule benutzt, welche von einer stark schallabsorbierenden Substanz umgeben ist, kann man ebenfalls einen Einfluß der Gleichströmungen vermuten. Durch Anbringung einer Trennwand zwischen Schallquelle und Meßraum kann man die vom Schallgeber ausgehende Gleichströmung unschädlich machen; so verwendet ABELLO (1, 2) ein dünnes Zelluloidhäutchen als Abschluß des Meßraumes gegen den Schallgeber.

Verwendet man Piezoquarze als Empfänger, so fällt die genannte Fehlerquelle fort. ABELLO (2, 3) benutzt ebene Wellen, die von einem Schallquarz ausgehen, und einen Empfängerquarz gleicher Frequenz. GROSSMANN (129) blendet die Stirnfläche des Sendequarzes soweit ab, daß sphärische Wellen von ihm ausgehen, und mißt die Abweichung vom  $1/r^2$ -Gesetz.

Eine sehr interessante Anordnung zur Messung von Schallgeschwindigkeit und Absorption hat kürzlich YEAGLEY (381, 382) angegeben. Er verwendet einen Apparat, der äußerlich einem Interferometer ähnelt; es ist aber statt des Reflektors ein Empfängerquarz angebracht, der so gegenüber dem Sendequarz (von natürlich gleicher Frequenz) geneigt ist, daß eine Kante um  $1/3$  weiter vom Schallquarz entfernt ist als die gegenüberliegende. Hierdurch soll akustische Resonanz verhindert werden, da die Wirkung jedes zweimal reflektierten Schallstrahls auf den Empfänger durch einen anderen zweimal reflektierten Schallstrahl entgegengesetzter Phase kompensiert wird. Die vom Empfangsquarz aufgenommene akustische Energie wird in elektrische Energie umgesetzt und einem Verstärker zugeleitet. Von dem quarzgesteuerten Sendekreis wird ein konstanter und kontrollierbarer Energiebetrag gleichfalls von dem Empfänger aufgenommen. Mittels eines Röhrenvoltmeters wird die — verstärkte — Vektorsumme der beiden Wechselspannungen gemessen, die dem akustischen und elektrischen Empfang entsprechen. Bei Veränderung des Abstandes zwischen Empfänger und Sender ändert sich die Phasendifferenz zwischen elektrischer und akustischer Komponente periodisch mit  $\lambda$ . Hieraus Ermittlung der Schallgeschwindigkeit. Durch die Schallabsorption nimmt die akustische Komponente mit wachsendem Abstand ab und damit die Größe der Maxima, sowohl der bei Phasengleichheit der Komponenten abgelesenen Spannungsmaxima wie der bei entgegengesetzten Phasen beobachteten Spannungsminima. Hieraus läßt sich die Absorption berechnen. Die Verhinderung der akustischen Resonanz scheint weitgehend gelungen zu sein, da in den aufgenommenen Kurven keine Periodizität mit  $\lambda/2$  auftritt. YEAGLEY gibt als Meßgenauigkeit für die Schallgeschwindigkeit  $1\%$ , für die Absorption  $1\%$  an. Da die Genauigkeit der Absorptionsmessungen sonst meist viel kleiner ist, wird man weitere Erfahrungen mit dieser Methode wünschen. Auch mit dem Interferometer läßt sich aus der Abnahme der Rückwirkung auf den Quarz mit wachsender Entfernung die Schallabsorption bestimmen. Nachdem zuerst PIELEMEIER (268) solche Untersuchungen ausgeführt hatte, sind von HUBBARD (175, 176, 179, 181) und HERSHBERGER (150) bessere Methoden für die Durchführung von Absorptionsmessungen mit den Interferometern angegeben worden.

Optische Methoden sind ebenfalls zur Messung der Absorption in Flüssigkeiten benutzt oder vorgeschlagen worden. Doch ist noch keine dieser

optischen Methoden bereits so ausgearbeitet, daß sie praktische Bedeutung hat. BIQUARD (32, 33) hat Messungen durchgeführt, bei welchen das Licht des Spektrums nullter Ordnung auf eine Photozelle fällt. Er macht die Voraussetzung, daß mit wachsender Schallintensität die Menge des abgelenkten Lichtes zunimmt, so daß für kleinere Intensitäten der Photozellenstrom linear mit wachsender Schallintensität abnimmt. Hiergegen ist aber einzuwenden, daß die von R. BÄR (12) gefundene Periodizität der Intensitätsverteilung über die Spektren verschiedener Ordnung einen so einfachen Zusammenhang unwahrscheinlich erscheinen läßt. Da das genaue Gesetz der Abhängigkeit der Intensitätsverteilung des Lichtes über die verschiedenen Ordnungen noch gar nicht bekannt ist, müßte erst an einem großen experimentellen Material die Berechtigung der BIQUARDSchen Voraussetzungen nachgewiesen werden. Auffallend ist auch die Größe der von BIQUARD gefundenen Absorptionskoeffizienten. Diese sind bei 7558 kHz bis 100mal größer als nach der klassischen Theorie zu erwarten. BACHEM und HIEDEMANN (161) haben bei den Messungen der Schallgeschwindigkeit bei 5200 kHz keine Abweichung gegenüber den bei viel niedrigeren Frequenzen gemessenen Schallgeschwindigkeiten innerhalb 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> gefunden; die große Absorption erscheint daher um so merkwürdiger. SACK (324) hat vorgeschlagen in ähnlicher Weise wie BIQUARD die Absorption in einem festen Körper zu bestimmen. Er nimmt als Maß für die Schallintensität vor und hinter dem zu untersuchenden Festkörper das Intensitätsverhältnis der Spektren nullter und erster Ordnung, wobei er mit zwei verschiedenen absorbierenden Flüssigkeiten eicht. Die ungeklärte Abhängigkeit der Intensitätsverteilung über die verschiedenen Ordnungen von der Schallintensität lassen auch dieses Verfahren als nicht unbedenklich erscheinen. SACK fand übrigens, daß ein fehlerhafter NaCl-Kristall stärker absorbiert als ein guter; das entspricht der Prüfungsmethode von SOKOLOFF (340). Zur Untersuchung von Stahlstücken auf Materialfehler verwendet dieser die Güte der Beugungsbilder, welche in einer Flüssigkeit erhalten werden, in die Ultraschallwellen von einem Piezoquarz durch das zu untersuchende Stahlstück gestrahlt werden. Bei Materialfehlern tritt durch Reflexionen und ähnliches starker Energieverlust ein und die Intensität der Beugungsbilder wird gering. Theoretisch einwandfrei ist dagegen die Messung der Schallabsorption aus der Lage der Konvergenzlinien. Es wurde deshalb schon 1933 mit BACHEM versucht auf diese Weise die Absorption zu messen, doch sind bisher die bestehenden experimentellen Schwierigkeiten noch nicht überwunden. Später hat BAUMGART (17) unabhängig die von uns benutzte und nur gelegentlich eines Vortrags mitgeteilte Anordnung vorgeschlagen. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß erstens die Linien innerhalb eines endlichen Tiefengebietes scharf erscheinen; hinzu kommt, daß nach den WINKELMANNschen Untersuchungen (273) in vielen Ebenen auf das virtuelle Gitter eingestellt werden kann. Vielleicht ist die von R. LUCAS (237) vorgeschlagene optische Methode experimentell besser durchzuführen. Nach LUCAS ist der Winkel  $\alpha$ , unter dem ein gegenüber der Ultraschallwellenlänge enges Lichtbündel, das parallel zu den Wellenfronten in das schalldurchsetzte Medium eintritt, dieses wieder verläßt, gegeben als Funktion der Brechungsindexschwankung  $\Delta n$ , des Brechungsindex  $n$ , der Schallwellenlänge  $\lambda$  und der durchstrahlten Dicke  $y$ . Für einen ziemlich weiten Bereich besteht Proportionalität zwischen  $\Delta n$  und  $\tan \alpha$ . Hieraus sollte man Absorptions- und Reflexionsvermögen bestimmen können. Wenn ein Strahl dem Einfluß zweier sich kreuzender Schallwellenzüge unterworfen wird, so entstehen LISSAJOUS-Figuren, bei gleichen Frequenzen Ellipsen. Aus dem Verhältnis der Hauptachsen der Ellipse läßt sich das Intensitätsverhältnis der Schallstrahlen bestimmen, wodurch sich z. B. das Reflexionsvermögen ermitteln läßt. Praktische Erfahrungen mit dieser Methode liegen

noch nicht vor. Trotz allem Gesagten wird man erwarten dürfen, daß bald optische Methoden zur exakten Messung der Schallabsorption zur Verfügung stehen werden.

### III. Schallausbreitung.

1. **Ausbreitung und Beugung von Ultraschall in räumlich ausgedehnten Medien.** Im Ultraschallgebiet werden die Wellenlängen so klein gegenüber den Dimensionen der Schallquellen, Hindernisse usw., daß die gerichtete strahlenförmige Ausbreitung des Schalls die Beugung mehr zurücktreten läßt als im Hörgebiet. Den Anlaß zu den Arbeiten von LANGEVIN hat ja gerade die Erkenntnis gegeben, daß es möglich sein müsse, mittels Ultraschallstrahlen gerichtete Signale zu geben, bzw. mit Hilfe der Reflexion von Ultraschallstrahlen den Ort des Reflektors festzustellen. R. W. BOYLE hat bei seinen späteren grundlegenden Untersuchungen (45, 71) immer wieder betont, daß man mit Ultraschallwellen besonders gut die Feinheiten der Richtwirkungserscheinungen sowie die Beugungserscheinungen in der unmittelbaren Nähe einer Schallquelle oder eines Hindernisses untersuchen könne. Er wies besonders auf die Möglichkeit hin, mittels Ultraschallwellen die Feinheiten von Beugungserscheinungen, z. B. an einer Blende, im Gebiet vom Bruchteil einer Wellenlänge oder auch bis zu wenigen Wellenlängen hin experimentell unmittelbar festzustellen, was im optischen Analogiefall natürlich nicht möglich ist. Für Blenden oder Schallquellen, deren Durchmesser sehr groß oder sehr klein gegenüber der Schallwellenlänge ist, sind die Erscheinungen ja bekannt; besonderes Interesse dagegen hat der Fall, daß der Durchmesser von der Größenordnung der Schallquelle ist. BOYLE und REID (61) haben systematische Untersuchungen der Intensitätsverteilung vor einem solchen Schallgeber ausgeführt. Für das Gebiet, das um eine große Zahl von Wellenlängen von der Schallquelle entfernt ist, lagen damals nur die Formeln für den analogen optischen Fall der Beugung an einer kreisförmigen Öffnung vor. Die experimentelle Ausmessung des Schallfeldes ergab eine mit der theoretischen gut übereinstimmende Intensitätsverteilung. Für das Gebiet im Abstand bis zu wenigen Wellenlängen von der Schallquelle bzw. der Blende hatte BOYLE damals nur die Ansätze von LOMMEL zur Verfügung. Die experimentellen Ergebnisse zeigten damit keine Übereinstimmung. BOYLE und REID (61) fanden vielmehr nur, daß das Schallfeld unmittelbar vor dem Schallgeber (es wurde ein zwischen Stahlplatten festgekittetes Quarzmosaik benutzt) eine Intensitätsverteilung zeigte, die von dem jeweils benutzten individuellen Schallgeber abhing.

Mit seiner Staubfigurenmethode hat BOYLE (49) auch die Richtwirkung von Schallgebern untersucht und Richtcharakteristiken gefunden, die gut mit den theoretisch erwarteten übereinstimmen.

Für Aufpunkte in größerer Entfernung ergibt sich bekanntlich aus den Beugungsformeln, daß das in einer Lochblende gebeugte Licht in einem Hauptstrahl verläuft, der mit der durch die Blendenmitte gehenden Achse einen Winkel  $\theta$  bildet, der gegeben ist durch:  $\sin \theta = 1,22 \frac{\lambda}{D}$ , wo  $D$  der Durchmesser der Blende ist. Die Bedürfnisse der technischen Akustik (z. B. das Lautsprecherproblem) haben seit den BOYLESCHEN Untersuchungen eine Weiterentwicklung der theoretischen Ansätze zur Folge gehabt (193, 194). So haben STRUTT (346) und STENZEL (343, 344) für verschiedene Formen von Schallmembranen und Blenden Richtcharakteristiken berechnet. Solche Richtcharakteristiken lassen sich leicht mit Staubfiguren in Luft (127) erhalten. Die in Abb. 8 wiedergegebene Staubfigur wurde von einem Spalt der Breite  $2,65 \lambda$  bei 100 kHz erhalten. Man sieht eine gute qualitative Übereinstimmung der Berandung der Staubfigur mit der Richtcharakteristik. Die Staubfigur entsteht dabei unter dem Einfluß des Schallstrahlungsdruckes und der als Quarzwind bekannten Luftgleichströmung. Würde nur der Schallstrahlungsdruck wirken, so müßte vor der Spaltöffnung eine Fläche staubfrei geblasen werden, deren Begrenzung durch eine Kurve gleicher Schalldruckamplitude gegeben ist.

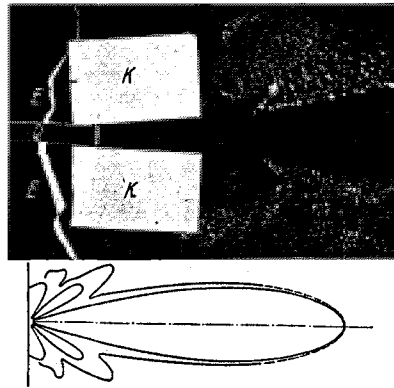


Abb. 8. Staubfigur vor einem Spalt der Breite  $2,65 \lambda$ . Frequenz 100 kHz. Darunter zum Vergleich die Umrandung der staubfreien Fläche und die Richtcharakteristik. Nach E. GROSSMANN und E. HIEDEMANN [Z. Physik 95, 383 (1935)].

BACKHAUS (9, 10) ist es gelungen, Lösungen für kreisförmige Kolbenmembranen auch für solche Aufpunkte angeben zu können, deren Abstand nicht mehr sehr groß gegenüber dem Durchmesser der Membran ist. GROSSMANN (130, 131) und RUEDY (319, 321) haben die BACKHAUSSCHE Lösung für einige Fälle durchgeführt. Die Abb. 9 gibt den von GROSSMANN berechneten Hauptschnitt durch das Wellenfeld einer Kolbenmembran vom Radius  $R = 1,75 \lambda$  wieder. Die stark ausgezogenen Linien stellen die Flächen gleicher Phase des Druckes, die Wellenflächen, dar. Die schwarz ausgezogenen Linien verbinden Punkte gleicher Druckamplitude  $P$ . Die angeschriebenen Zahlen geben das Verhältnis  $P/P_0$  an, wobei  $P_0$  der Druck ist, der in einem Rohr vom Querschnitt der Membran herrschen würde, wenn die Membran nicht in den freien Halbraum, sondern in dieses Rohr strahlen würde. Man beachte in der Abb. 9, daß die Krümmung der Wellenfläche, von der Kolbenmembran aus gesehen, nicht durchweg konkav ist, sondern auch konvex sein kann.

GROSSMANN hat diesen Fall besonders deshalb berechnet, weil die Meßergebnisse des Ultraschallinterferometers gezeigt hatten, daß in der Nähe des Schallquarzes die Rückwirkungsmaxima nicht mehr genau periodisch

mit  $\lambda/2$  sind. Er konnte in einer Diskussion des berechneten Wellenfeldes zeigen, daß diese Abweichungen durch die in der Abb. 9 erkennbaren Beugungserscheinungen bedingt sind. Er gibt eine Näherungsformel an, aus der man berechnen kann, wie groß man für ein gegebenes Interferometer den Abstand Sender-Reflektor wählen muß. Ferner gestattet die Formel eine Abschätzung der sonst entstehenden Fehler. Es sei weiter darauf aufmerksam gemacht, daß die charakteristischen Minima und Nebenmaxima schon in geringer Entfernung vorhanden sind.

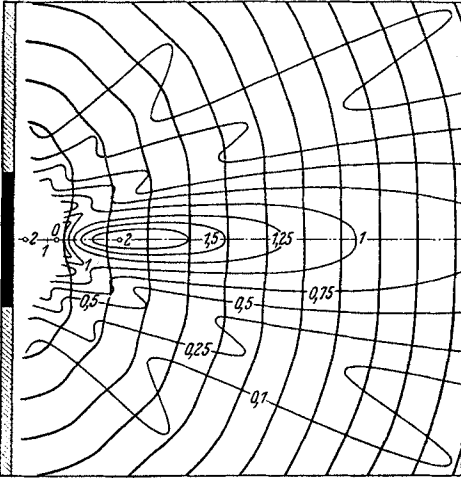


Abb. 9. Wellenfeld vor einer kreisförmigen Kolbenmembran vom Radius  $R = 1,75 \lambda$ . Nach E. GROSSMANN und E. HIEDEMANN [Z. Physik 95, 383 (1935)].

Es wurde zunächst (133) versucht, die Rückkrümmung der Wellenfront sichtbar

zu machen. Hierbei wurden aus einer Blende austretende Ultraschallwellen fotografiert (Abb. 10). Experimentelle Bedingungen verlangten eine rechteckige Blende und ihre Verwirklichung

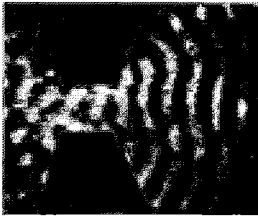


Abb. 10. Aus einem Spalt der Breite  $2 \lambda$  austretende Ultraschallwelle. Nach E. GROSSMANN und E. HIEDEMANN [Z. Physik 95, 383 (1935)].

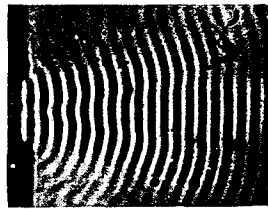


Abb. 11. Schallfeld vor einer rechteckigen Kolbenmembran. Quarzbreite =  $4,85 \lambda$ . Frequenz 3300 kHz. Nach HIEDEMANN und ASBACH.

durch zwei abgestumpfte Keile. Daher treten störende Reflexionen vor dem Spalt auf, doch zeigen die Wellenfronten hinter dem Spalt die von GROSSMANN berechnete Rückkrümmung recht deutlich. In späteren noch unveröffentlichten Versuchen sind HIEDEMANN und ASBACH dazu übergegangen, die Schallausbreitung vor geeigneten, kolbenförmig schwingenden Quarzen zu untersuchen. Der große Einfluß der Halterung auf die Amplitudenverteilung vor Dicken-schwingern, den sie optisch und MALOV (244) mittels Widerstandsthermometer feststellten, gaben Veranlassung zur Verwendung sehr

ungewöhnlich geschnittener Längsschwinger. Mit diesen wurden die Abb. 11 und 12 erhalten. In Abb. 11 sieht man das Wellenfeld bei sehr schwacher Erregung (weit von der Resonanzfrequenz des Quarzes); hier ist die Rückkrümmung sehr deutlich. Die folgende Abb. 12 zeigt das Wellenfeld vor dem gleichen Quarz, aber mit viel größerer Schallamplitude. Die Minima und die Nebenmaxima treten dabei sehr scharf hervor, und die Wellenfronten sind in dieser Aufnahme stark deformiert, was noch nicht eindeutig erklärt werden kann.

Es scheint aber, daß mit dem Quarzwind Dichteänderungen, infolge von Temperatureffekten am Quarz, verbunden sind und daß diese, wie der Quarzwind, in Richtung der Maxima verlaufen. Auch die auffallend gute Übereinstimmung zwischen berechneter Richtcharakteristik und Staubfigur würde dann verständlich. Sollte die — auch durch andere Beobachtungen gestützte — Vermutung, daß die Gleichströmung einen geringen Dichteunterschied gegenüber ihrer Umgebung hat, richtig sein, so könnte man auf optischem Wege die Ausbreitungsgesetze dieser Gleichströmungen untersuchen, über die trotz mehrfacher Untersuchungen (355, 369, 370) noch recht wenig bekannt ist.

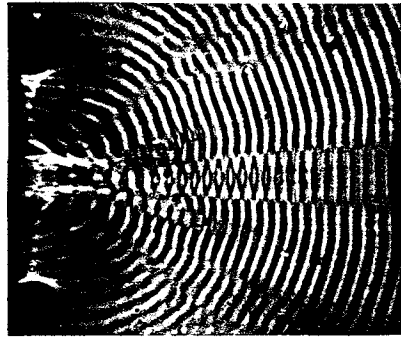


Abb. 12. Schallfeld vor der gleichen Membran bei größerer Schallintensität. Nach HIEDEMANN und ASBACH.

Diese Schallfeldaufnahmen lassen hoffen, daß die Sichtbarmachungsmethode auch zu quantitativen Untersuchungen der Schallausbreitungsvorgänge dienen kann. Schon BOYLE hat ja versucht, modellmäßig in den bequemen Dimensionen des Ultraschalls verschiedene Probleme zu lösen, doch reichte die Schärfe der mit seiner Methode erhaltenen Bilder nur für wenige einfache Fälle aus. Quantitative Modellversuche mit Ultraschall (allerdings nicht mittels der Sichtbarmachung) sind von GOLDMAN (124) zur Untersuchung der Richtwirkung von Trichtern ausgeführt worden.

**2. Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen von Grenzflächen.** Für den einfachsten Fall, das Auftreffen einer Schallwelle auf die Grenzfläche zwischen zwei räumlich ausgedehnten Medien, hat bereits RAYLEIGH (283) die allgemeinen Ansätze angegeben, sowie spezielle Fälle durchgerechnet. BOYLE und RAWLINSON (62) haben die RAYLEIGHschen Rechnungen weitergeführt. BOYLE hat mit anderen Mitarbeitern die Richtigkeit der RAYLEIGHschen Ansätze durch Ultraschalluntersuchungen experimentell nachweisen können. Bei senkrechtem Einfall auf die Grenzfläche ist nach RAYLEIGH das Verhältnis  $R$  von reflektierter zu auffallender Energie gegeben durch:

$$R = \left( \frac{\varrho_1 V_1 - \varrho_2 V_2}{\varrho_1 V_1 + \varrho_2 V_2} \right)^2,$$

worin  $\varrho$  die Dichte und  $V$  die Schallgeschwindigkeit bedeuten. Das Reflexionsvermögen  $R$  ist also allein abhängig von dem Unterschied

der Schallhärten ( $\rho \cdot V$ ) beider Medien. Bei großer Schallhärten-differenz (z. B. Wasser—Luft) ist also die Durchlässigkeit ( $D = 1 - R$ ) sehr gering, bei kleiner Differenz (Wasser—Aluminium) relativ groß. BOYLE und TAYLOR (68) haben das Reflexionsvermögen einiger in der Unterwasserschalltechnik besonders interessierenden Materialien (Eis—Gestein—Stahl) untersucht und gute Übereinstimmung mit der RAYLEIGHschen Gleichung gefunden. BOYLE und RAWLINSON haben die Theorie für den schiefen Einfall auf die Grenzfläche ausgedehnt und spezielle Fälle auch numerisch ausgewertet.

Von besonderer Bedeutung ist der Fall dreier räumlich ausgedehnter Medien, wobei das mittlere Medium eine Dicke habe, die vergleichbar der Wellenlänge ist. Hierbei interessiert insbesondere der Fall, daß das erste und das dritte Medium gleich sind, daß das zweite Medium also eine Trennwand bildet. Bei senkrechtem Einfall auf die Trennwand gilt nach RAYLEIGH:

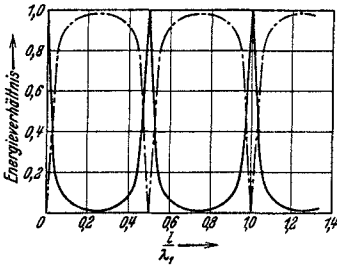


Abb. 13. Abhängigkeit von Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen einer Trennwand von dem Verhältnis Trennwanddicke zur Wellenlänge. Nach R. W. BOYLE und W. F. RAWLINSON.

$$R = \frac{\left( \frac{V_1 \rho_1}{V_2 \rho_2} - \frac{V_2 \rho_2}{V_1 \rho_1} \right)^2}{4 \operatorname{ctg}^2 \frac{2\pi l}{\lambda_T} + \left( \frac{\rho_1 V_1}{\rho_2 V_2} + \frac{\rho_2 V_2}{\rho_1 V_1} \right)^2},$$

worin  $l$  die Dicke der Trennwand und  $\lambda_T$  die Schallwellenlänge in der Trennwand bedeuten. Man ersieht aus der Gleichung, daß für alle Wandstärken die ganzzahligen Vielfache von  $\frac{\lambda_T}{2}$  sind, die Durchlässigkeit maximal, die Reflexion minimal wird; das Umgekehrte gilt für alle ungeraden ganzzahligen Vielfachen von  $\frac{\lambda_T}{4}$ . BOYLE und RAWLINSON haben nach dieser Gleichung den Fall Wasser—Duralumin—Wasser berechnet. Unter Vernachlässigung von Energieverlusten ergibt sich das vorstehende Diagramm (Abb. 13) für die Abhängigkeit von  $R$  bzw. von  $D$  von der Wandstärke, wobei als Abszisse das Verhältnis von Trennwanddicke zu Wellenlänge in der Trennwand aufgetragen ist. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf von  $D$ , die gestrichelte den von  $R$ . Die Durchlässigkeitsmaxima sind sehr scharf, die Durchlässigkeitsminima sehr flach. Das RAYLEIGHsche Gesetz hat für Ultraschalluntersuchungen sehr große Bedeutung. Erstens muß man es bei allen experimentellen Arbeiten berücksichtigen, bei denen es wichtig ist, ein Maximum an Schallenergie durch eine Trennwand hindurchzusenden, oder bei denen es, wie bei der Ausführung eines Schallradiometers, auf maximale Reflexion ankommt. Schließlich kann man das scharfe Durchlässigkeitsmaximum zur Bestimmung der Schallwellenlänge in der Trennwand bestimmen. BOYLE und Mitarbeiter (48, 50, 56, 57, 65) haben

daher in umfassenden Untersuchungen die Gültigkeit dieser Formel untersucht. In einigen Versuchen verwendeten sie Radiometerflügel verschiedener Dicke, bei anderen stellten sie ein bestimmtes Radiometer hinter Trennwänden verschiedener Dicke auf. Sie fanden eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Eine vollständige Übereinstimmung konnte schon deshalb nicht erwartet werden, weil die RAYLEIGHschen Formeln unter der Voraussetzung großer Ausdehnung in Richtung der Grenzfläche abgeleitet wurde. Ist dies nicht der Fall, so treten unter anderem Beugungserscheinungen auf, die recht erheblich sind, wenn der Durchmesser des Radiometerflügels von der Größenordnung weniger Schallwellenlängen wird. BOYLE und LEHMANN (58) haben diesen Fall experimentell untersucht und auch theoretisch diskutiert. Es muß ferner berücksichtigt werden, daß die in die Trennwand einfallenden Schallwellen sich nicht nur als Dehnungswellen ausbreiten; dadurch tritt erstens eine Verminderung der maximalen Reflexion ein, zweitens wird die Schallgeschwindigkeit gegenüber derjenigen einer Kompressionswelle verändert. BOYLE und SPROULE (65) fanden, daß der aus den Durchlässigkeitsmaxima berechnete Wert der Schallgeschwindigkeit besser mit dem sich aus der Formel für die Schallgeschwindigkeit ergebenden Werte übereinstimmt, wenn man in diese statt des Dehnungsmoduls den Volumelastizitätsmodul einsetzt. Statt die Dicke der Trennwand zu ändern, kann es vorteilhaft sein, bei konstanter Trennwanddicke die Frequenz zu variieren. HIEDEMANN und ASBACH (154) haben eine optische Methode zur Bestimmung der Dicken maximaler Durchlässigkeit angegeben. Sie verwendeten Frequenzen von 10000 kHz; dadurch wird es zulässig, einen flachen Keil als Trennwand zu benutzen, und man kann aus der Zahl der Beugungsspektren am Ultraschallwellengitter hinter dem Keil die Durchlässigkeitsmaxima finden. BÄR und WALTI (15) haben diese Methode später zur Untersuchung von Glasplatten benutzt. Sie untersuchten auf diese Weise auch die Maxima der Durchlässigkeit bei ebenen Glasplatten, deren Normalen verschiedene Richtungen mit der Schallrichtung bildeten. Hierdurch kann die Intensität von Transversalwellen in Glas gesteigert und die POISSONSche Konstante bestimmt werden. BOYLE und RAWLINSON haben die RAYLEIGHschen Ansätze auch für den schiefen Auffall auf eine Trennwand weitergeführt unter Vernachlässigung der durch die Transversalwellen auftretenden Komplikationen.

MALOW und RSHEVKIN (245), sowie SOKOLOFF (339) haben ebenfalls Durchlässigkeitsuntersuchungen ausgeführt, unter ihren Versuchsbedingungen aber keine Übereinstimmung mit dem RAYLEIGHschen Gesetz gefunden. Sie schlossen vielmehr, daß die Schalleitung zum größten Teil durch Mitschwingen der ganzen Trennwand bewirkt wird. Da zur Schalleitung sowohl der eigentliche Schalldurchgang, wie das Mitschwingen der Trennwand beiträgt, wäre es erwünscht, zu wissen, unter welchen Bedingungen der eine oder der andere Effekt vorherrschend ist.



3. **Schwingende Kristalle und Platten.** Wie schon kurz erwähnt, haben CL. SCHAEFER und L. BERGMANN (326—329) bei den Versuchen, LAUE-Diagramme mit optischen Wellen zu erzeugen, Glaswürfel und später auch Kristalle durch aufgekittete Piezoquarze zu Schwingungen erregt. (Zeigen die Kristalle piezoelektrischen Effekt, so können sie natürlich selbst erregt werden.) Die Fig. 1—3 der Abb. 14 zeigen die Beugungsbilder einer Lochblende bei Durchstrahlung längs der  $z$ -,  $y$ - und  $x$ -Achse. Fig. 10—12 geben die Beugungsbilder für Baryt. SCHAEFER und BERGMANN wiesen bereits in ihrer ersten Mitteilung darauf hin, daß die Interferenzbilder mit den Symmetrieverhältnissen des Kristalls im engsten Zusammenhang stehen müssen, der inzwischen durch ihre eigenen Untersuchungen und durch die von E. FUES und H. LUDLOFF (330) gegebene Theorie geklärt worden ist.

SCHAEFER und BERGMANN (228, 330) machten folgende experimentelle Feststellungen: Die Interferenzfiguren sind sehr reich an Interferenzflecken. Sie sind sehr wenig selektiv: man braucht keinen ausgedehnten Spektralbereich, wie beim RÖNTGEN-LAUE-Diagramm, sondern kann mit praktisch homogenem Licht arbeiten. Die Erscheinungen sind unempfindlich gegenüber kleinen Verdrehungen des Kristalls gegen den Lichtstrahl; die Gestalt der Interferenzkurve ist ferner unabhängig von der äußeren Berandung des Kristalls, also nur abhängig von der Durchstrahlungsrichtung. Bei kleinen Schwankungen der anregenden Frequenz bleibt zwar die Gestalt der Interferenzkurve erhalten, aber einzelne Interferenzflecken verschwinden, während dafür andere auf ihr neu entstehen. Bei nichtfrequenzkonstanten Sendern „szintillieren“ daher die Interferenzflecken. SCHAEFER und BERGMANN untersuchten einen Quarzwürfel in polarisiertem Licht. Bei Durchstrahlung in der  $y$ -Richtung zerfiel die Beugungsfigur in zwei Teile, je nachdem der elektrische Vektor des Lichtes parallel oder senkrecht zur optischen Achse des durchstrahlten Kristalls lag. Bei Durchstrahlung in Richtung der optischen Achse fanden sie keinen Unterschied zwischen den Erscheinungen im polarisierten oder im natürlichen Licht. Mittels einer Dunkelfeldmethode konnten sie Schnitte durch das Streuvermögen eines Kristalls photographieren; s. Fig. 4—6 der Abb. 14. Die abgebeugten Strahlen wurden dabei in einer Brennebene wieder vereinigt, während der zentrale Strahl abgebildet wurde. Es gelang ihnen die harmonische Analyse eines solchen Schnittes, indem sie diese Photogramme selbst wieder als Beugungsgitter für monochromatisches Licht benutzten. Die erhaltenen Aufnahmen (Fig. 7—9 der Abb. 14) sind Wiederholungen der Fig. 1—3, wenn auch unvollständige und etwas verzerrte.

Abb. 14. SCHAEFER-BERGMANNsche Interferenzfiguren an schwingenden Kristallen. Nach SCHAEFER-BERGMANN-FUES-LUDLOFF (Berl. Ber. 1935, Nr 14, 222). 1—3 Quarz, experimentell; 4—6 Schnittbilder der Quarzgitter, experimentell; 7—9 Beugungsfiguren der Schnittbilder beim Quarz; 10—12 Baryt, experimentell; 13—15 Quarz, theoretisch; 16—18 Baryt, theoretisch.

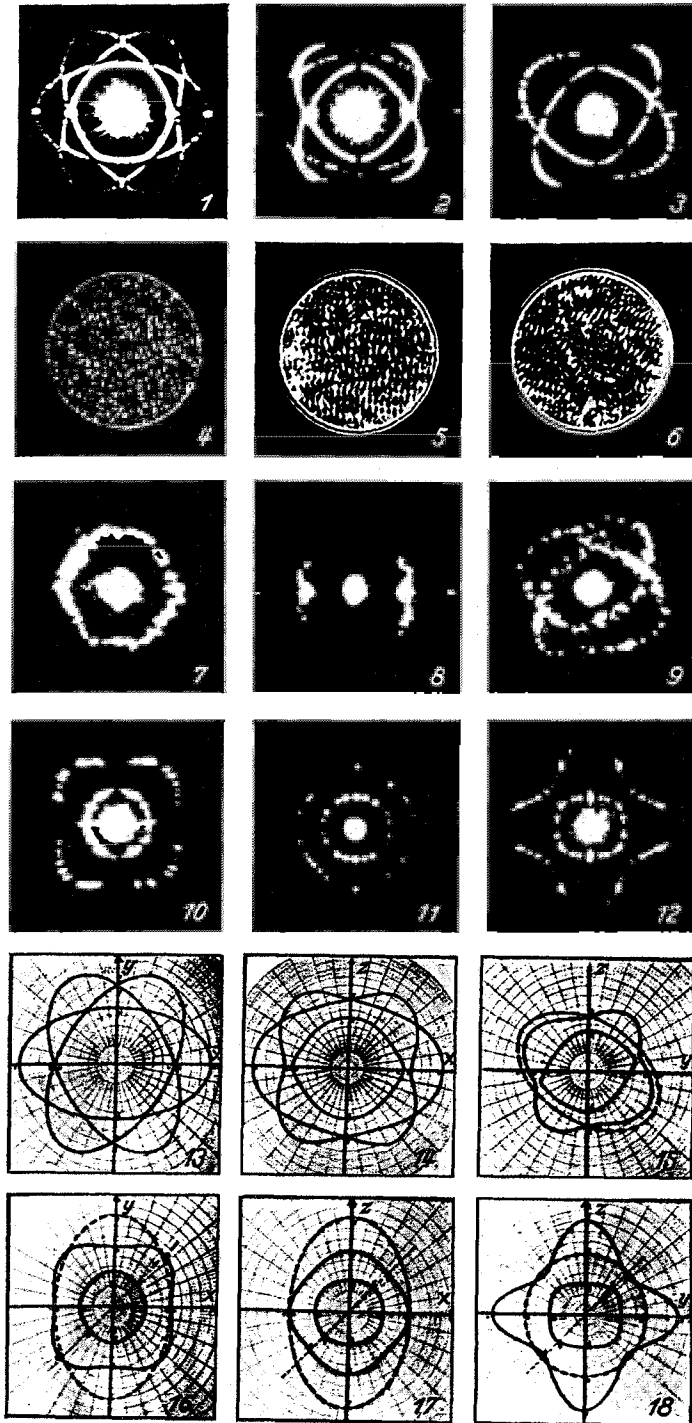


Abb. 14.

FUES und LUDLOFF ist es gelungen, eine Theorie der SCHAEFER-BERGMANNschen Interferenzfiguren zu geben, deren Gedankengang kurz skizziert sei.

Die große Zahl von beobachteten Interferenzflecken schließt die Annahme aus, daß es sich um die LAUE-Aufnahme eines Translationsgitters handelt. Es müßte dann nämlich der großen Zahl der Interferenzflecken eine ebensolche Zahl von Interferenzordnungen entsprechen. Bei quaderförmiger Kristallbegrenzung folgen aber aus dem Charakter der elastischen Schwingungsgleichungen in erster Näherung harmonische Dichteverteilungen, also nur erste Interferenzordnungen. Die Anordnung der Flecken ist ferner nicht im Einklang mit der bei einer LAUE-Aufnahme zu erwartenden. Die photographierten ebenen Schnitte durch das Streuvermögen zeigen nicht ein einfaches zweidimensionales Translationsgitter, was der Fall sein müßte, wenn sie Schnitte durch ein dreidimensionales Gitter wären. Die Schnitte sind vielmehr nur durch viele ineinander gestellte Kreuzgitter verschiedener Maschenweite zu erklären. Diese Überlegungen führen zu der Grundannahme: Es stehen alle die elastischen Eigenschwingungen für die Erklärung zur Verfügung, die mit der erregenden Frequenz in (mehr oder weniger guter) Resonanz stehen. Die Zahl der bei Gültigkeit der Grundannahme zu berücksichtigenden Eigenschwingungen ist hinreichend groß, um den Interferenzreichtum zu erklären. Im Beispiel des Quarzes ist die Resonanzkurve zwar spitz, hat aber eine endliche Frequenzbreite, als deren untere Grenze man etwa  $\frac{\Delta \nu}{\nu} \sim 10^{-4}$  angeben kann. In einem solchen Spektralbereich fallen aber größenordnungsmäßig  $\sim 10^2$  verschiedene Eigenfrequenzen. Die Szintillationserscheinungen sprechen ebenfalls für die Grundannahme. Die experimentell festgestellte Unabhängigkeit der Gestalt der Interferenzkurven weist darauf hin, daß für die grobe Form der Kurven die Randbedingungen unwichtig sind. Deshalb wird zur formalen Beschreibung nur eine Überlagerung ebener Wellen benutzt. Man faßt dann jede einzelne Eigenschwingung eines beliebig gestalteten Kristalls als eine Summe von zweifachen FOURIER-Integralen laufender elastischer ebener Wellen auf. Die Randbedingungen äußern sich dann (abgesehen von der Verschiedenheit der Eigenfrequenzen) nur in den FOURIER-Amplituden, d. h. in den Intensitäten. Die weiteren Schritte bestehen darin, die Bedingungen festzustellen, unter welchen solche ebenen Wellen im Kristall vorkommen können; zweitens müssen aus den möglichen Wellen die ausgesondert werden, welche mit der gegebenen Anregungsfrequenz verträglich sind. Drittens muß man feststellen, welchen Beitrag zum Interferenzbild jede einzelne dieser ebenen Wellen liefert. Letzteres kann man sofort sagen: Nur Wellen mit einer longitudinalen Schwingungskomponente. Eine solche Welle schafft eine schichtenförmige harmonische Verteilung des Streuvermögens mit einem Schichtabstand

$d = \frac{2\pi}{k}$ . Nach der BRAGGSchen Beziehung:

$$2d \sin \theta = \lambda_i \quad (1)$$

kann diese Schichtung Licht von der Wellenlänge  $\lambda_i$  nur unter dem Glanzwinkel  $\theta$  reflektieren. Hierdurch wird ein ganz bestimmter Interferenzpunkt erzeugt. Aus (1) und den Größenverhältnissen von elastischer Wellenlänge  $d$  und Lichtwellenlänge  $\lambda_i$  folgt die beobachtete kleine Größenordnung,  $10^{-2}$ , der Beugungswinkel. Diese wieder bedeutet, daß nur solche ebenen Wellen zum Interferenzbild beitragen, deren Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}$  nahezu senkrecht zum Primärstrahl steht; d. h. es werden nur solche Eigenschwingungen im Interferenzbild aufgezeichnet, die in longitudinaler Richtung (bezogen auf den

Primärstrahl) keinen oder höchstens zwei Knoten haben, was die geringe Selektivität erklärt.

Die wichtige Beziehung, welche zur Ermittlung der elastischen Konstanten führt, die sog. „Form-Frequenzbeziehung“, wird erhalten durch Untersuchung der Frage, welche der im Kristall möglichen ebenen Wellen mit der Anregungsfrequenz verträglich sind. Aus dem elastischen Potential des Mediums folgt das System der Schwingungsgleichungen für den Verschiebungsvektor  $\hat{s}$ . Es ist in der üblichen Bezeichnungsweise

$$\varrho s''_{\alpha'} = \sum_{\beta \alpha' \beta'} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} \left( c_{\alpha \beta \alpha' \beta'} \frac{\partial s_{\alpha'}}{\partial x_{\beta'}} \right). \quad (2)$$

Damit man hierfür den Ansatz einer fortschreitenden ebenen Welle

$$\hat{s} = a \cdot e^{i(\mathfrak{k}r - \omega t)} \quad (3)$$

machen kann, muß für Amplitude und Ausbreitungsvektor gelten:

$$\sum_{\alpha'} \left( \sum_{\beta \beta'} c_{\alpha \beta \alpha' \beta'} k_{\beta} \cdot k_{\beta'} - \varrho \omega^2 \delta_{\alpha \alpha'} \right) a_{\alpha'} = 0. \quad (4)$$

Damit dieses System von Gleichungen für die  $a_{\alpha}$  erfüllbar ist, muß man seine symmetrische Koeffizientendeterminante gleich 0 setzen:

$$D(k_1, k_2, k_3, \omega) = 0. \quad (5)$$

Hierdurch ist eine Fläche sechster Ordnung im Raum gegeben, die Formfrequenzfläche. Durch Einführung der Richtungskosinusse  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  erhält man:

$$D(k, \omega, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = 0, \quad (6)$$

also für vorgegebenes  $\omega, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  eine Gleichung dritten Grades in  $k^2$ . Die durch Gleichung (5) bzw. (6) gegebene Formfrequenzbeziehung ist durch die numerischen Werte der Elastizitätskonstanten bestimmt. Bei bekannten Elastizitätskonstanten kann man also die Formfrequenzbeziehung berechnen und umgekehrt. Jetzt muß man noch den Zusammenhang zwischen der Formfrequenzbeziehung und der Interferenzfigur kennen, um diese auswerten bzw. vorherberechnen zu können. In der Abb. 15 ist eine derjenigen elastischen Wellen herausgegriffen, an der Beugung stattfindet. Die Zeichenebene ist durch den Ausbreitungsvektor  $\mathfrak{k}$  und den Primärstrahl gelegt. Der Ausbreitungsvektor  $\mathfrak{k}$  muß auf der Formfrequenzfläche  $F$  enden. Der durch BRAGGSche Reflexion entstehende Interferenzstrahl verläuft unter dem Beugungswinkel  $2\theta$ ; bei dem Austritt wird dieser durch Brechung auf das  $n_0$ -fache vergrößert. Der Punkt, in welchem der Interferenzstrahl auf die in einer Entfernung  $A$  aufgestellte photographische Platte trifft, hat also einen Abstand  $r$  vom Primärfleck, der gegeben ist durch:  $r = A \cdot n_0 \cdot \sin 2\theta$  oder wegen der Kleinheit von  $\theta, r = A \cdot n_0 \cdot 2\theta$  oder (7)

$$r = A \cdot n_0 \lambda_i \frac{k}{2\pi} = A \cdot \lambda_a \cdot \frac{k}{2\pi}. \quad (7)$$

Da  $\mathfrak{k}$  nahezu senkrecht zum Primärstrahl gerichtet ist, so sieht man aus der Zeichnung, daß die Interferenzfigur angenähert ein im Verhältnis  $\frac{A \cdot \lambda_a}{2\pi}$  vergrößertes geometrisch ähnliches Bild des zum einfallenden Strahl senkrechten Schnittes durch die Formfrequenzfläche gibt. Man kann also aus

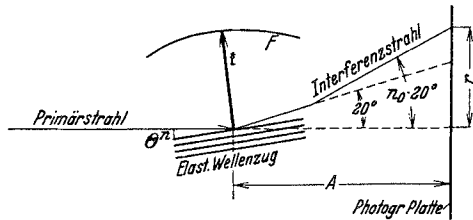


Abb. 15. Zur Entstehung der Interferenzfigur. Nach E. FUES und H. LUDLOFF (Berl. Ber. 1935, Nr 14, 233).

der Interferenzfigur die zur Durchstrahlungsrichtung senkrechten Schnitte durch die Formfrequenzfläche berechnen und daraus die numerischen Werte der Elastizitätskonstanten bestimmen.

FUES und LUDLOFF geben Beispiele für die Auswertung eines isotropen Körpers (Glaswürfel), eines trigonalen (Quarz) und eines rhombischen (Baryt) Kristalls. Die Fig. 13—18 der Abb. 14 sind nach der Theorie von FUES und LUDLOFF berechnet. Man übersieht sofort die ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Beugungsbildern. Das System von so ermittelten elastischen (adiabatischen) Konstanten für Baryt wurde mit den VOIGTSchen (isothermen) Bestimmungen verglichen, indem eine adiabatische Konstante gleich der entsprechenden isothermen angenommen wurde. Die Übereinstimmung ist vorzüglich. Der große Fortschritt, den diese Methode gegenüber der bisherigen Methode darstellt, wird offenkundig, wenn man überlegt, daß jetzt nur wenige Photogramme nötig sind, VOIGT dagegen 15000 Einzelmessungen anstellen mußte. Weitere Vorteile der Methode sind die Freiheit von elastischer Nachwirkung und die Möglichkeit mit einem einzigen homogenen Stück eines Kristalls ein in sich konsistentes System von elastischen Konstanten zu gewinnen, was früher nicht möglich war. Die Genauigkeit der Methode ist jetzt schon derjenigen der alten statischen Methoden überlegen; sehr gut ist die relative Genauigkeit der elastischen Konstanten eines Systems untereinander. Die absolute Genauigkeit dürfte etwa 1% sein.

Die Überlegung, daß wegen der Kleinheit der Beugungswinkel am Schallwellengitter die Ausmessung der Gitterkonstante mit einer erheblich höheren Absolutgenauigkeit möglich sein muß als die Bestimmung der Beugungswinkel, welche die Ausarbeitung der Sichtbarmachungsmethode zu einer Präzisionsmethode zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten (161) veranlaßte, war auch der Grund zur Weiterentwicklung der Sichtbarmachungsmethode in Festkörpern. Zwar mußte man sich zunächst damit bescheiden, daß man nur die Messung der Gitterkonstanten in einer oder zwei Richtungen erwarten durfte. Aber auch das schien lohnend, da die Ausmessung eines Gitters mit hoher Absolutgenauigkeit ermöglichen muß, ein mittels der SCHAEFER-BERGMANN-Methode mit hoher Relativgenauigkeit ermitteltes System von elastischen Konstanten auch auf hohe Absolutgenauigkeit zu bringen.

Es gelang [mit HOESCH und ASBACH (157, 158)] zunächst leicht, das stehende Schallwellengitter in einem Piezoquarz selbst sichtbar zu machen und mit einfachen Mitteln und ohne besondere Vorsichtsmaßregeln schon eine nicht unerhebliche Meßgenauigkeit zu erzielen.

Es wurde dabei festgestellt, daß die Streifenabstände im schwingenden Quarz sehr genau gleich dem Quotienten aus Quarzdicke und Ordnungszahl der Harmonischen waren. Es wird jetzt an einem größeren Material geprüft, ob dies immer mit großer Genauigkeit der Fall ist, da es dann genügen würde, mit einfachen Mitteln den Streifenabstand so genau zu bestimmen, daß die

Ordnungszahl der Harmonischen mit Sicherheit feststeht. Aus der Dicke der Platte und der Ordnungszahl könnte dann die Wellenlänge auch dann sehr genau bestimmt werden, selbst wenn für den Streifenabstand nur ganz einfache Meßeinrichtungen benutzt würden.

Bei diesen Messungen eines Dickenschwingers wurde ferner festgestellt, daß die hohen Harmonischen eines Dickenschwingers unter sich keine anharmonischen Abweichungen zeigen, wohl aber von der Grundfrequenz des Quarzes. L. BERGMANN (23) konnte fast gleichzeitig und unabhängig mit Hilfe der Beugungserscheinungen dieselbe Feststellung machen.

Später gelang es auch, die zur Feldrichtung senkrechte Koppelungswelle des Dickenschwingers sichtbar zu machen (165). Anschließend (152, 166, 167) wurde dazu übergegangen, das Schallwellengitter in einem Glasblock zu messen, welcher nach dem Vorbild von SCHAEFER-BERGMANN durch einen Piezoquarz erregt wurde. Die jetzt schon erreichbare Meßgenauigkeit der Gitterkonstanten ist besser als 1/100. Es gelang ebenfalls, die zur Erregungsrichtung senkrechte Koppelungswelle zu messen. Von erheblich größerer Bedeutung erwies sich eine unerwartete Beobachtung (166, 167): Bei Versuchen im polarisierten Licht zeigte sich, daß bei Durchstrahlung des Glaswürfels mit Licht, das mit einer zur Schallwellenfront parallelen Polarisationssebene in den Glaswürfel einfiel, bei Beobachtung durch ein zum Polarisator-Nicol gekreuztes Analysator-Nicol ein Streifensystem mit viel engerem Streifenabstand beobachtet werden konnte, als mit natürlichem Licht oder bei wesentlich anderer Lage der Polarisationssebene. Versuche, mit natürlichem Licht dieses Streifensystem zu beobachten, mißglückten völlig. Es erschien naheliegend (152), aus der Nichtbeobachtbarkeit der Streifen im natürlichen Licht zu schließen, daß diese Streifenbilder nicht als Abbildungen der Kompressionswelle im Sinne von LUCAS und BIQUARD angesehen werden können, sondern als einfache Sichtbarmachung der Stellen maximaler Spannung durch Doppelbrechung gemäß den klassischen Versuchen von BIOT und TYNDALL. Es scheint ferner zu folgen, daß diese Welle keine longitudinale Komponente besitzt, sondern als reine Transversalwelle aufgefaßt werden muß. Nimmt man gemäß der Beobachtung an, daß beide beobachteten Wellen ebene Wellen sind und weiterhin, daß im Sinne der FUES-LUDLOFFSchen Theorie für ihre Betrachtung die Randbedingungen praktisch zu vernachlässigen sind, so werden ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeiten durch die Gleichungen für den Fall allseitig unendlich ausgedehnter elastischer Medien gegeben sein.

Strenge Übereinstimmung wird man nicht erwarten dürfen, da anzunehmen ist, daß diese Geschwindigkeiten Grenzwerte sind, denen man sich mit wachsendem Verhältnis von linearer Ausdehnung des elastischen Mediums zur Wellenlänge in ihm asymptotisch nähert. Diese Auffassung wird außer durch den Erfolg der FUES-LUDLOFFSchen Theorie auch gestützt durch die Messungen von DÖRFFLER (95), der an Quarzplatten den Übergang von Biege- in Transversalwellen beobachtete. Er fand, daß die Biege-Wellen nur auftreten, wenn die Plattendicke klein gegenüber der Wellenlänge ist und daß für höhere Ordnungszahlen, also für kleinere Werte von  $\lambda/d$ , die Geschwindigkeit

sich asymptotisch derjenigen von Transversalwellen in einem unbegrenzten Medium nähert. Im Fall der Longitudinalwellen kann man in dem oben geschilderten Verhalten der hohen Harmonischen von Quarz-Dickenschwingern (23, 158) einen Grund für die Berechtigung der gemachten Annahme sehen. Da in den erwähnten Arbeiten gefunden wurde, daß die anharmonischen Abweichungen der Oberschwingungen schon bei relativ niedriger Ordnungszahl sehr klein sind (s. a. 122), kann man aus ihnen weiterhin entnehmen, daß die asymptotische Annäherung an den Grenzfall praktisch schnell erfüllt ist.

Unter der Annahme, daß der Abstand der auch im natürlichen Licht zu erhaltenden Streifen gleich der Halbwellenlänge einer reinen Longitudinalwelle im allseitig ausgedehnten Medium sei; der Abstand der nur im polarisierten Licht zu beobachtenden Streifen dagegen gleich der Halbwellenlänge einer reinen Transversalwelle sei, wurden aus den gemessenen Frequenzen und Streifenabständen die elastischen Konstanten des Glasblocks bestimmt. Bei einem Glasblock, der nach Angaben von SCHORR und Genossen einen Elastizitätsmodul  $E = 7471$  kg pro Quadratmillimeter hatte, wurde gefunden,  $E = 7531$  kg pro Quadratmillimeter, ein Torsionsmodul von  $3119$  kg pro Quadratmillimeter und eine POISSONSche Konstante von  $0,2072$ , z. B. bei einer Beobachtungsfrequenz von  $4894$  kHz. Die Übereinstimmung ist, wenn man bedenkt, daß die Elastizitätsmodulen unter verschiedenen Verhältnissen — isotherm und adiabatisch — bestimmt wurden, so gut, daß die Auffassung der beiden Wellen als longitudinaler bzw. transversaler gerechtfertigt erscheint. Auch in anderen Glasplatten konnten bei Beobachtung im polarisierten Licht die Transversalwellen gemessen werden. Die Annahme, daß die nur mit gekreuzten Nicols beobachteten Streifen Transversalwellen zuzuordnen sind, erklärt ohne weiteres die Notwendigkeit einer solchen Beobachtungsart<sup>1</sup>. Die Abhängigkeit der Beobachtbarkeit der Transversalwellen von der Richtung der Polarisationssebene entspricht den Ergebnissen einer älteren Arbeit von W. KÖNIG [Ann. Physik (4) 4, I (1901)].

Die Methode der Gittermessung in Festkörpern ist nach den bisherigen Erfahrungen die genaueste und sie genügt zur Ermittlung von elastischen Konstanten in durchsichtigen isotropen Körpern. Für anisotrope Körper kommt dagegen nur die SCHAEFER-BERGMANNsche Methode in Frage, welche ihre Absolutgenauigkeit durch zusätzliche Benutzung der anderen Methode in einfacher Weise steigern kann.

Auf einen Bericht über Ultraschallschwingungen in Stäben (105, 313, 318, 320) und von in Röhren eingeschlossenen Flüssigkeiten (106, 372) sei hier verzichtet und auf den betreffenden Abschnitt im GROSSMANNschen Handbuchartikel (132) sowie auf neuere Arbeiten (11, 18, 334) verwiesen.

<sup>1</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Mit der gleichen Anordnung konnten inzwischen (E. HIEDEMANN u. K. H. HOESCH: Naturwiss. im Druck) Beugungserscheinungen — es treten nur die Spektren erster Ordnung auf! — beobachtet werden, bei welchen die Gitterkonstante gleich der Wellenlänge der Transversalwelle war.

## IV. Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption.

1. Dispersion und Absorption in mehratomigen Gasen. *Klassische Theorie der Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption in Gasen.* Schallgeschwindigkeit: Bekanntlich läßt sich die Schallgeschwindigkeit aus den EULERSchen Gleichungen berechnen. Faßt man die Schallfortpflanzung als einen adiabatischen Vorgang auf, so gilt die LAPLACESche Gleichung:  $V = \sqrt{\frac{p \cdot \gamma}{\rho}}$ , worin  $p$  den Gasdruck,  $V$  die Schallgeschwindigkeit,  $\rho$  die Dichte und  $\gamma$  das Verhältnis der spezifischen Wärmen bedeuten.

Eine Frequenzabhängigkeit, Schalldispersion, ist nach dieser Gleichung also nicht zu erwarten. Betrachtet man allerdings so hohe Frequenzen, daß die Schallwellenlänge von der Größenordnung der freien Weglänge der Moleküle wird, so sind die Voraussetzungen für die Anwendung der EULERSchen Gleichungen nicht mehr erfüllt. Außerdem wäre dann auch die Annahme eines adiabatischen Vorganges unrichtig. Denn wie HERZFELD und RICE (151) sowie CONDON (85) in einfachen Überlegungen gezeigt haben, ist bei so hohen Frequenzen ein isothermer Vorgang anzunehmen [s. auch F. VAN DEN DUNGEN (96)]. Eine genauere Durchrechnung der Frequenzabhängigkeit der Wärmeleitung durch Y. ROCARD (309) ergibt, daß für Luft bereits für Frequenzen von  $5 \cdot 10^8$  Hz aus dem adiabatischen immer mehr ein isothermer Vorgang wird, also statt der LAPLACESchen die NEWTONSche Gleichung anzuwenden ist. Obwohl dieses Frequenzgebiet praktisch noch nicht erreicht ist, sei hier deshalb darauf hingewiesen, weil dieser Sachverhalt im Widerspruch zu der üblich gewordenen aber nicht einwandfreien Begründung steht, daß die Schallfortpflanzung wegen des schnellen Wechsels zwischen Kompression und Dilatation ein adiabatischer Vorgang sei. Man würde dann für sehr niedrige Frequenzen einen Übergang zum isothermen Vorgang erwarten und nicht gerade für die sehr großen. Man versteht die Zusammenhänge erst durch eine genauere Betrachtung der Frequenzabhängigkeit der Wärmeleitung. Es nimmt zwar mit abnehmender Frequenz die für die Wärmeleitung zur Verfügung stehende Zeit zu, aber die abgeleitete Wärmemenge ist für ein Zeitelement proportional  $\frac{\partial^2 x}{\partial T^2}$ , also für eine gegebene Amplitude umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge. Die während einer Periode abgeleitete Wärmemenge nimmt also mit abnehmender Frequenz ab, weil die pro Zeitelement abgeleitete Wärmemenge mit einer höheren Potenz der Wellenlänge abnimmt, als die Periode zunimmt.

Berücksichtigt man den Einfluß von innerer Reibung, Wärmeleitung und Wärmestrahlung auf die Schallgeschwindigkeit, so ergibt sich bei exakter Berechnung eine Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit, die aber so klein ist, daß sie mit den bisher erreichten Meßgenauigkeiten nicht nachgewiesen werden kann.

Es wurde auch bis 1925 keine Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit experimentell gefunden. In diesem Jahre stellte PIERCE (274) mittels seines Interferometers bei Messungen mit drei Frequenzen in  $\text{CO}_2$  eine um 0,6% höhere Schallgeschwindigkeit bei der höchsten Frequenz fest. [Einwandfrei wurde die fast 4% betragende Dispersion in  $\text{CO}_2$  erst viel später durch KNESER (202, 204,



205) im Ultraschallgebiet nachgewiesen.] Die folgenden experimentellen und theoretischen Arbeiten bewirkten die Entwicklung der Theorie der Schalldispersion in mehratomigen Gasen, über die unten berichtet wird und die auf der Berücksichtigung der intermolekularen Vorgänge beruht.

Die Schallabsorption: In reinen Gasen ist nach den älteren Theorien die Absorption auf drei verschiedene Anteile zurückzuführen, auf die Viskosität der Gase, auf Wärmeleitung und Wärmestrahlung. Da die Schallabsorption durch Wärmestrahlung sehr klein gegenüber derjenigen durch Wärmeleitung ist (etwa  $1/200$ ), genügt es, auf die beiden ersten Anteile einzugehen. Die durch die Absorption bewirkte Abnahme der Intensität einer ebenen Welle läßt sich bekanntlich darstellen durch  $J_x = J_0 \cdot e^{-\frac{\alpha x}{\lambda}}$ , wobei  $\frac{1}{\alpha}$  die Zahl der Wellenlängen angibt, nach welchen die Intensität auf den  $e$ -ten Teil gesunken ist. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ist nach den klassischen Arbeiten von STOKES und KIRCHHOFF gegeben durch

$$\alpha = \frac{4\pi^2\nu}{V^2 \cdot \rho} \cdot \left( \frac{4}{3} \eta + \frac{\gamma - 1}{c_p} \cdot K \right),$$

wobei der erste Summand den Anteil der inneren Reibung, der zweite dagegen die Wärmeleitung darstellt.  $\nu$  ist die Schallfrequenz,  $\rho$  die Gasdichte,  $\eta$  der Koeffizient der inneren Reibung und  $K$  der Koeffizient der Wärmeleitung.

Eine numerische Berechnung von  $\alpha$  mittels der bekannten Werte von  $\rho$ ,  $\eta$  usw. für das Beispiel von Luft und Wasser ergibt, daß bei gleicher Frequenz die Absorption in Luft etwa 100mal so groß ist wie in Wasser. Während also in Luft mittels Ultraschallwellen nur ganz geringe Entfernungen überbrückt werden können, können Ultraschallsignale in Wasser erhebliche Reichweite haben.

Durch Erweiterung mit  $\lambda$  gewinnt man den frequenzunabhängigen Ausdruck

$$A = \alpha \cdot \lambda = \frac{4\pi^2}{V \cdot \rho} \cdot \left( \frac{4}{3} \eta + \frac{\gamma - 1}{c_p} \cdot K \right).$$

Die experimentellen Untersuchungen der Schallabsorption zeigten aber, daß der experimentelle Wert von  $A$  meist sehr viel größer ist als der theoretische und außerdem frequenzabhängig ist. Nur bei einatomigen Gasen stimmen beide Werte einigermaßen überein.

*Theorie der Schalldispersion und -absorption in mehratomigen Gasen.* Die Erklärung für die von der klassischen Theorie abweichende Schalldispersion und -absorption in mehratomigen Gasen wurde durch die Berücksichtigung der intermolekularen Vorgänge gefunden. In einem mehratomigen Gase sind neben den äußeren (translatorischen) Freiheitsgraden auch die inneren (Rotations- und Schwingungs-) Freiheitsgrade zu beachten. Im Gleichgewichtszustand ist die Anzahl der Moleküle, die einen bestimmten Freiheitsgrad benutzen, anders ausgedrückt: bei denen ein bestimmter Schwingungs-

oder Rotationsquantenzustand angeregt ist, nur abhängig von der Temperatur. Beim Durchgang einer Schallwelle durch das Gas treten adiabatische Druckschwankungen, d. h. auch Temperaturschwankungen, auf. Diese Temperaturschwankungen bewirken auch Schwankungen der Konzentration der angeregten Moleküle, unter der Voraussetzung, daß die Einstelldauer des Konzentrationsgleichgewichtes nicht groß ist gegenüber der Periode der Schallwellen. Hat das Konzentrationsgleichgewicht eine endliche Einstelldauer, so wird bei niedrigen Frequenzen die Konzentration den Temperaturschwankungen folgen; bei Frequenzen, deren Periode vergleichbar ist mit der Einstelldauer, wird die Amplitude der Konzentrationsschwankungen immer geringer, werden; bei hohen Frequenzen, deren Periode sehr klein ist gegenüber der Einstelldauer, wird das Konzentrationsgleichgewicht sich überhaupt nicht mehr ändern. D. h. aber, die Schallfortpflanzung bei sehr hohen Frequenzen verläuft so, als ob der betreffende Freiheitsgrad überhaupt nicht vorhanden wäre. Für die Schallfortpflanzung bei diesen Frequenzen ist also ein höherer Wert des Verhältnisses der spezifischen Wärmen in die Gleichung für die Schallgeschwindigkeit einzusetzen, d. h. die Schallgeschwindigkeit nimmt zu.

Von diesem Gedankengang ausgehend, haben zuerst HERZFELD und RICE (151) unter Berücksichtigung der inneren Reibung und Wärmeleitung eine angenäherte Theorie der Schalldispersion gegeben. Zu der Ausgestaltung der Theorie unter Vernachlässigung von innerer Reibung und Wärmeleitung haben BOURGIN (38—44), KNESER (203), RUTGERS (322, s. a. 208), RICHARDS (294, 295), GROSSMANN (129) und HENRY (145, 146) beigetragen, von denen der letztere die einfachste Ableitung der Dispersionsformel gegeben hat. Die Arbeit von KNESER hat, trotzdem sie nicht die erste war, wohl die größte Auswirkung gehabt, weil sie durch ihre Anschaulichkeit am leichtesten verständlich ist und weil KNESER gleichzeitig mittels eines großen experimentellen Materials seine Theorie belegen konnte. KNESER benutzt eine Reaktionsgleichung zwischen angeregten und nicht-angeregten Molekülen. Er konnte daher Rechnungen verwenden, die schon früher von EINSTEIN (98) für den Fall der Schallgeschwindigkeit in einem dissoziierenden Gas<sup>1</sup> ausgeführt worden waren. Die Überlegung, daß für die Schallgeschwindigkeit in einem dissoziierenden Gas Anomalien auftreten, dürfte wohl auf NERNST zurückgehen.

Im folgenden sei die Theorie der Schalldispersion im Anschluß an KNESER, GROSSMANN u. a. abgeleitet: Den allgemeinsten Ansatz für die Schallgeschwindigkeit gewinnt man, wenn man von vorn-

<sup>1</sup> GRÜNEISEN und GOENS haben in teilweise dissoziiertem  $N_2O_4$  bei Hörfrequenzen bis 15 kHz keine Dispersion gefunden. Im Ultraschallgebiet fanden sowohl RICHARDS und REID (298, s. a. 197, 363) wie TEETER (360) Dispersion, konnten aber beide nicht entscheiden, ob diese der Dissoziation oder dem Ausfall der Schwingungsenergie zuzuschreiben ist.

herein eine etwaige Phasenverschiebung zwischen Druck- und Verdichtungswelle annimmt, wenn man also die Schallgeschwindigkeit in komplexer Form  $\mathfrak{B}$  hinschreibt. Es ist dann bei Benutzung der üblichen Buchstaben:

$$\mathfrak{B} = \sqrt{\frac{\Delta p}{\Delta \rho}}, \quad (1)$$

oder nach einigen Umformungen

$$\mathfrak{B}^2 = \frac{p}{\rho} \cdot \left( 1 - \frac{R \cdot \Delta T}{p \cdot \Delta v} \right). \quad (2)$$

Vernachlässigt man den Energieverlust durch innere Reibung und Wärmeleitung, so liefert der Energiesatz:

$$C_v \cdot \Delta T + p \Delta v = 0. \quad (3)$$

Ohne Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit würde sich aus (2) und (3) sofort die bekannte LAPLACESche Gleichung für die Schallgeschwindigkeit ergeben. Man fand  $C_v$  als frequenzabhängig auf ( $= C_\omega$ ) und nimmt an, daß  $C_v$  für  $\omega \rightarrow \infty$  dem Wert  $C_\infty$  zustrebt. Es sei also

$$C_v = C_\omega \quad \text{oder} \quad = C_\infty + (C_\omega - C_\infty),$$

dann erhält man mittels (3) aus (2) die Gleichung:

$$\mathfrak{B}^2 = \frac{p}{\rho} \cdot \left( 1 + \frac{R}{C_\infty + (C_\omega - C_\infty)} \right). \quad (4)$$

Nehme ich der Einfachheit halber an, daß nur ein einziger Schwingungszustand  $h \cdot \nu$  in Frage kommt, und bezeichne ich mit  $n_1$  die Anzahl der angeregten Moleküle, so ist die Differenz  $C_\omega - C_\infty$  gleich der Variation der Anzahl dieser Moleküle nach der Temperatur, also:

$$C_\omega - C_\infty = h \cdot \nu \cdot \frac{\Delta n_1}{\Delta T}. \quad (5)$$

Zwischen den angeregten und nichtangeregten Molekülen besteht auf Grund der Quantenstatistik die Reaktionsgleichung

$$-\frac{\partial n_1}{\partial t} = k_1 n_1 - k_0 n_0. \quad (6)$$

Hierin bedeutet:  $n_0$  die Anzahl der nichtangeregten Moleküle.  $k_1$  und  $k_0$  geben an, wie oft in der Zeiteinheit ein Energiequant  $h\nu$  aus translatorischer in oszillatorische Energie übergeht und umgekehrt.

Im Gleichgewicht ist:  $\frac{\partial n_1}{\partial t} = 0$ , also

$$\bar{n}_1 \cdot k_1 = \bar{n}_0 k_0$$

oder 
$$\frac{\bar{n}_1}{n_0} = \frac{k_0}{k_1} = \kappa = F \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (7)$$

Hierin bedeutet  $F$  den Entartungsfaktor. Ist die Störung des Gleichgewichts eine harmonische, so kann ich für (6) setzen:

$$-j\omega n_1 = k_1 \cdot n_1 - k_0 \cdot n_0. \quad (8)$$

$$-j\omega \Delta n_1 = k_1 \Delta n_1 - k_0 \Delta n_0 + n_1 \Delta k_1 - n_0 \Delta k_0. \quad (9)$$

Da die Gesamtzahl der Moleküle  $N = n_1 + n_0 = \text{const.}$ , ist  $\Delta n_0 = -\Delta n_1$  und man erhält dann

$$\Delta n_1 = \frac{n_0 \cdot \Delta k_0 - n_1 \Delta k_1}{j \omega + k_1 + k_0}. \quad (10)$$

Für die Frequenz  $\omega = 0$  wird

$$\Delta n_1 \Big|_{\omega=0} = \frac{n_0 \cdot \Delta k_0 - n_1 \Delta k_1}{k_1 + k_0}.$$

Man sieht aus Gleichung (5) sofort ein, daß

$$h \nu \cdot \frac{\Delta n_1}{\Delta T} : h \nu \cdot \frac{\Delta n_1}{\Delta T} \Big|_{\omega=0} = \frac{C_\omega - C_\infty}{C_0 - C_\infty}$$

ist, also erhält man

$$C_\omega - C_\infty = (C_0 - C_\infty) \cdot \frac{\Delta n_1}{\Delta n_1 \Big|_{\omega=0}} = (C_0 - C_\infty) \cdot \frac{k_0 + k_1}{j \omega + k_1 + k_0} \quad (11)$$

und damit

$$C_\omega - C_\infty = \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \frac{j \omega}{k_1 + k_0}}$$

und damit gemäß Gleichung (4)

$$\mathfrak{B}^2 = \frac{\rho}{e} \left( 1 + \frac{R}{C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \frac{j \omega}{k_1 + k_0}}} \right). \quad (12)$$

Wegen der Kleinheit des imaginären Anteils kann man dabei den reellen Teil von  $V^2$  gleich dem absoluten Betrag von  $\mathfrak{B}^2$  setzen.

Setzt man außerdem  $\frac{1}{k_0 + k_1} = \beta$ , so erhält man nach einigen Umformungen:

$$V^2 = \frac{\rho}{e} \left( 1 + R \frac{C_0 - C_\infty \omega^2 \beta^2}{C_0^2 + C_\infty^2 \omega^2 \beta^2} \right).$$

Für sehr kleine Frequenzen ( $\omega \rightarrow 0$ ) erhält man  $V_0^2 = \frac{\rho}{e} \left( 1 + \frac{R}{C_0} \right)$  und für sehr große Frequenzen ( $\omega \rightarrow \infty$ ) erhält man  $V_\infty^2 = \frac{\rho}{e} \left( 1 + \frac{R}{C_\infty} \right)$ .

Trägt man  $V^2$  als  $f(\lg \omega)$  auf, so erhält man die untenstehende Dispersionskurve (Abb. 16).

Die Dispersionskurve hat einen Wendepunkt bei der Frequenz  $\omega_w = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{C_0}{C_\infty}$ . Die Neigung der Kurve an dieser Stelle läßt sich leicht berechnen zu

$$\frac{dV^2}{d \lg \omega} \Big|_{\omega_w} = \frac{1}{2} \Delta V^2, \quad \text{wobei } \Delta V^2 = V_\infty^2 - V_0^2.$$

Sie ist also ein Maß der maximalen Dispersion, die im Bereich von  $\Delta \lg \omega = 2$ , also innerhalb von etwa 3 Oktaven, stattfindet.

Das Vorhandensein eines komplexen Wertes für die Schallgeschwindigkeit bedeutet eine Phasenverschiebung zwischen Druck-

und Verdichtungswelle.  $\operatorname{tg} \varphi$  ist gleich dem Quotienten aus dem imaginären und dem reellen Teil von  $\mathfrak{B}^2$ .

Man findet

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{(V_\infty^2 - V_0^2) \cdot \omega_w \cdot \omega}{V_0^2 \omega_w^2 + V_\infty^2 \omega^2};$$

$\operatorname{tg} \varphi$  nimmt einen maximalen Wert

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \frac{(V_\infty^2 - V_0^2)}{2 V_0 V_\infty}$$

an für

$$\omega_m = \frac{V_0}{V_\infty} \omega_w = \frac{1}{\beta} \cdot \sqrt{\frac{(C_0 + R) \cdot C_0}{(C_\infty + R) \cdot C_\infty}}.$$

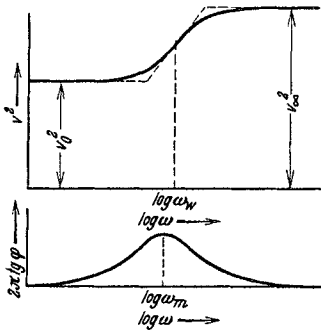


Abb. 16. Schalldispersion und Absorption in mehratomigen Gasen. Nach H. O. KNESER [Ann. Physik **11**, 761 (1931)].

Die Halbwertsbreite der  $\operatorname{tg} \varphi$ -Kurve umfaßt eine Frequenzbreite von 3,8 Oktaven.

Die Phasenverschiebung bedeutet einen Energieverlust durch Absorption<sup>1</sup>.

Setzt man nämlich in die Gleichung für die Intensität einer ebenen Welle:

$J_x = J_0 \cdot e^{2j\omega(t - \frac{x}{V})}$  die komplexe Schallgeschwindigkeit  $\mathfrak{B}^2 = V^2 e^{j\varphi}$  ein, so erhält man

$$J_x = J_0 \cdot e^{2j\omega \left( t - \frac{x}{V \cdot e^{\frac{j\varphi}{2}}} \right)},$$

oder nach Umformung:

$$J_x = J_0 \cdot e^{2j\omega \left( t - \frac{x}{V} \cdot \cos \frac{\varphi}{2} \right)} \cdot e^{-2\omega \frac{x}{V} \cdot \sin \frac{\varphi}{2}}.$$

Der zweite wegabhängige Term gibt die Dämpfung der Welle an. Es ist der auf Wellenlängen bezogene Absorptionskoeffizient:

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

Da  $\operatorname{tg} \varphi = \frac{2 \cdot \sin \frac{\varphi}{2}}{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2}}$  ist, so kann man für alle Werte von  $\operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2} \ll 1$

setzen:  $\alpha = 2\pi \operatorname{tg} \varphi$ .

Da bei den bisherigen Untersuchungen  $\varphi$  immer kleiner als  $6^\circ$  war, so kann man für die Berechnung der absoluten Größe von  $V^2$  tatsächlich den imaginären Teil gegenüber dem reellen vernachlässigen, wie oben geschah. Aus der  $\operatorname{tg} \varphi$ -Kurve läßt sich der Ver-

<sup>1</sup> Eine anschauliche Erklärung vermittelt ein Gedankenexperiment von H. O. KNESER (207). Ganz allgemein läßt sich für eine Schallwelle sagen, daß eine Absorption sich durch eine Phasenverschiebung zwischen Druck- und Verdichtungswelle darstellen läßt, s. z. B. Y. ROCARD (309).

lauf des Absorptionskoeffizienten ersehen. Es ist daher in der obigen Zeichnung:  $\alpha = 2 \pi \operatorname{tg} \varphi$  als  $f(\lg \omega)$  aufgetragen.

Eine sehr vereinfachte Absorptionsformel läßt sich ableiten [nach H. O. KNESER (206)], wenn man berücksichtigt, daß in den meisten Fällen  $k_0 \ll k_1$  ist, d. h.:  $F \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \ll 1$  ist: Dann vernachlässigt man  $k_0$  gegenüber  $k_1$  und  $\varkappa$  gegenüber 1, und erhält

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{R \cdot \omega \cdot k_1 \cdot (C_0 - C_\infty)}{k_1^2 (C_0^2 + R \cdot C_0) + \omega^2 (C_\infty^2 + R C_\infty)}.$$

Da  $C_0$  nicht sehr verschieden von  $C_\infty$  ist, kann man weiter vereinfachen:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{R}{C_0 (R + C_0)} \cdot (C_0 - C_\infty) \cdot \frac{k_1 \omega}{k_1^2 + \omega^2}.$$

Ein Maximum wird erreicht für  $\omega = k_1$ , dann wird der maximale Wert des Absorptionskoeffizienten

$$\alpha_{\max} = \pi \cdot \frac{R (C_0 - C_\infty)}{C_0 (R + C_0)}.$$

Diese vereinfachte Formel hat den Vorteil, daß in ihr  $\alpha_{\max}$  sich unabhängig von  $\omega$  und  $k_1$  ergibt und sich theoretisch für jeden Schwingungsfreiheitsgrad vorher berechnen läßt, wenn die notwendigen bandenspektroskopischen Daten vorliegen und die spezifische Wärme ( $C_0 - C_\infty$ ) des betreffenden Freiheitsgrades aus diesen mittels der PLANCK-EINSTEINSCHEN Formel berechnet wird.

Die Lage des Dispersions- und Absorptionsgebietes ist bedingt durch die Größe von  $\beta$ . Es ist  $\beta$  die Einstelldauer des Konzentrationsgleichgewichtes für angeregte und nichtangeregte Moleküle, im Falle einer Schwingungswärme also die Einstelldauer dieser Schwingungswärme; man bezeichnet  $\beta$  auch als Relaxationszeit. Man gewinnt nämlich aus Gleichung (6) und (9) die Beziehung

$$-\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{n_1}{\beta} - k_0 \cdot N$$

mit der Lösung

$$n_1 = A \cdot e^{-\frac{t}{\beta}} + k_0 \cdot N \cdot \beta,$$

es ist also  $\beta$  die Zeit, innerhalb welcher eine Gleichgewichtsstörung auf  $1/e$  sinkt. Die Größen  $k_1$  und  $k_0$ , aus denen  $\beta$  gebildet ist, geben nach Definition die Zahl der Übergänge eines Quantes in translatorische, gegebenenfalls auch in rotatorische Energie in der Zeiteinheit und umgekehrt an. Der Wert  $1/k_1$  gibt also die Lebensdauer eines Schwingungsquanten an. Die Lebensdauer des Schwingungsquanten ist dabei im allgemeinen größer als die Lebensdauer eines angeregten Moleküls, da bei einer Übertragung der Schwingungsenergie auf ein anderes Molekül das Quant erhalten bleibt, die Anregung des ersten Moleküls aber verlorengeht.

Aus den beiden Gleichungen

$$\beta = \frac{1}{k_1 + k_0} \quad \text{und} \quad \varkappa = \frac{k_0}{k_1} = F \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

lassen sich bei ermitteltem  $\beta$  und bekannter Schwingungswärme die Werte von  $k_1$  und  $k_0$  berechnen. Nimmt man an, daß der Umsatz von translatorischer in Schwingungsenergie und umgekehrt nur durch Zweierstöße erster Art erfolgt, so gibt die Division von  $k_1$  bzw.  $k_0$  durch die Zahl der Zusammenstöße eines Moleküls in der Zeiteinheit die Wahrscheinlichkeit für die Vernichtung bzw. die Entstehung eines Schwingungsquanten bei einem Stoß an. Da die Wahrscheinlichkeit pro Stoß sich *cet. par.* nicht ändern wird, muß eine Vermehrung der Stoßzahl, also eine Druckerhöhung, eine Verkleinerung der Einstelldauer bewirken, also es muß  $p \sim \frac{1}{\beta}$  sein. Diese Druckabhängigkeit von  $\beta$  bietet den großen Vorteil, daß man mit wenigen konstanten Frequenzen (also wenigen Quarzen) eine große Zahl von Messungen für  $\beta$  gewinnen kann. Die Druckänderung wirkt sich so aus, daß das Anstiegsgebiet der Schallgeschwindigkeit sich bei Druckänderung proportional dem Druck parallel zur  $\omega$ -Achse verschiebt. Nach Versuchen von M. WALLMANN ist das innerhalb der Fehlergrenze erfüllt.

Zur Berechnung von  $\beta$  benutzt man  $\beta = \frac{1}{\omega_w} \cdot \frac{C_0}{C_\infty}$ ; man muß also  $\omega_w$  bestimmen. Liegt eine aus genügend vielen Meßpunkten bestehende Dispersionskurve vor, so kann man die Tatsache benutzen, daß die Neigung der Dispersionskurve im Punkte  $\omega_w$  gleich  $\frac{\Delta V^2}{2}$  ist; d. h. man zieht im Abstände  $\frac{\Delta V^2}{2}$  zwischen den Grenzwerten eine Parallele zur  $\omega$ -Achse, der Schnittpunkt gibt dann  $\omega_w$ . In den meisten Fällen dürfte es aber zweckmäßiger sein, für jedes gemessene  $\omega$  und  $V$  die Größe  $\omega_w$  zu berechnen. Aus der Dispersionsformel kann man dazu die Formel ableiten (M. WALLMANN, l. c.)

$$\omega_w^2 = \omega^2 \frac{V_\infty^2 - V^2}{V^2 - V_0^2}.$$

Diese Formel bietet den weiteren Vorteil, daß man  $V_0$  und  $V_\infty$  unter Berücksichtigung der Abweichungen vom Zustand idealer Gase nach EUCKEN und MÜCKE (s. 99a) berechnet. Die Berechnung der Absorptionskonstante  $\alpha$  ergibt sich als Differenz zwischen dem experimentellen Wert von  $\alpha_{\text{exp.}}$  und dem nach der klassischen Theorie berechneten.

Bei Ableitung der Dispersionstheorie wurde die Abgabe von Energie der angeregten Moleküle durch Strahlung vernachlässigt. H. O. KNESER (207) hat diesen Fall eingehender diskutiert. Die spontane Emission bzw. Absorption von Quanten ist danach nur von sekundärer Bedeutung für die Dispersion, sie kann aber von erheblichem Einfluß auf die Absorption werden. Es liegt aber noch nicht genügend experimentelles Material vor, um näher darauf eingehen zu können.

Die hier wiedergegebene Theorie befaßt sich nur mit dem einfachsten Fall, daß nur ein Energieniveau eine endliche Einstelldauer hat. Es können natürlich mehrere Quantenzustände eines Schwingungsfreiheitsgrades oder verschiedene Freiheitsgrade eine endliche Einstelldauer haben, wie auch in verschiedenen Fällen schon nachgewiesen wurde. Theoretische Betrachtungen hierüber sind von W. T. RICHARDS (295) und von M. E. ROSE (314) angestellt worden. Es fallen dann mit wachsender Frequenz nacheinander verschiedene Anteile der Schwingungswärme aus, d. h. die Schallgeschwindigkeit steigt stufenweise an, und es treten entsprechend verschiedene Absorptionsgebiete auf, vorausgesetzt, daß die Einstelldauern der verschiedenen Quantenzustände hinreichend verschieden sind. Allerdings sind mehrere Dispersionsstufen und Absorptionsgebiete bisher noch nicht beobachtet worden.

Die Theorie ist bereits an einem großen experimentellen Material geprüft worden und hat sich dabei so bewährt, daß man erwarten darf, daß die noch bestehenden Unstimmigkeiten sich eher durch eine Verfeinerung der Theorie als durch grundsätzliche Änderungen werden beseitigen lassen.

Abweichungen von der Theorie sind aus denjenigen Arbeiten gefolgert worden, die sich mit der Temperaturabhängigkeit der Schalldispersion befassen. RICHARDS und REID (296) führten zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit den Begriff einer „Stoßaktivierungsenergie“ ein. E. G. RICHARDSON (306) wies darauf hin, daß eine Dispersion auch durch eine selektive (Resonanz-) Absorption und durch abnormale Viskosität bei hochfrequenten Schwingungen bewirkt werden könne. H. O. KNESER (206) schloß dagegen aus Versuchen von KNUDSEN (216) in  $O_2$  und Luft, daß die Temperaturabhängigkeit der Einstelldauer in diesen Versuchen mit der Zunahme von  $\nu$  übereinstimmen; die relative kinetische Energie von zusammenstoßenden Molekülen könne daher ganz in Schwingungsenergie übergeführt werden. Zur Klärung der Temperaturabhängigkeit ist zweifellos noch größeres experimentelles Material notwendig; es ist aber nach den bisher vorliegenden Ergebnissen schon zu erwarten, daß man dabei eine Verfeinerung der Theorie vornehmen muß. Eine befriedigende theoretische Deutung wird man allerdings auf die von RICHARDS und REID angegebene formale Weise wohl kaum erreichen; es erscheint im Gegenteil notwendig, auf den Stoßprozeß näher einzugehen. Sehr hoffnungsvolle Ansätze in diesem Sinne haben EUCKEN und BECKER einerseits (102), sowie HUNTINGTON (187) andererseits angeben<sup>1</sup>.

Trotz der zahlreichen Arbeiten verschiedener Autoren sind die vorliegenden experimentellen Ergebnisse noch sehr ergänzungsbedürftig. Das erklärt sich einmal durch die kurze Zeitspanne seit Aufstellung

<sup>1</sup> Einen völlig abnormalen Verlauf der Dispersionskurve fand PEARSON (262), jedoch dürfte dieser nach Ansicht des Verf. auf nicht berücksichtigte Fehlerquellen zurückzuführen sein. Auch RAILSTON und RICHARDSON (279) fanden in einer soeben veröffentlichten Arbeit einen abnormen Verlauf der Dispersionskurve, dessen Ursache noch aufgeklärt werden muß.



der Schalldispersionstheorie und zweitens dadurch, daß in vielen früheren Arbeiten nicht auf genügende Reinheit der Gase geachtet wurde, weil die große Wirkung von Verunreinigungen erst in den letzten Jahren erkannt wurde. Im folgenden wird über die heute als einigermaßen gesichert anzusehenden Ergebnisse in aller Kürze berichtet.

CO<sub>2</sub>. Die von PIERCE erstmalig bei CO<sub>2</sub> vermutete Dispersion war wohl die Ursache für die zahlreichen und genauen Untersuchungen dieses Gases. Gemessen wurde die Einstellung der Deformationsschwingung ( $\uparrow O \downarrow C \uparrow O$ ). M. WALLMANN (212, 371) fand  $\beta = 4,6 \cdot 10^{-6}$  sec bei 21° C und 600 mm Hg. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von EUCKEN und BECKER gemessenen Wert  $\beta = 5,7 \cdot 10^{-6}$  bei 18° C, wenn man auf gleiche Temperatur und Druck umrechnet. Die zur Umwandlung eines Schwingungsquantens in Translationsenergie notwendige Stoßzahl (bei 18° C = 51000) nimmt zwischen  $-32^\circ$  und  $+145^\circ$  um etwa das 4fache zu. Die Versuche von M. WALLMANN beweisen ferner, daß die Anregung der Knickschwingung im Zweierstoß erfolgt. Es zeigte sich ferner, daß die symmetrische Valenzschwingung ( $O \leftarrow C \rightarrow O$ ) eine Einstelldauer besitzen muß, die größer oder gleich derjenigen der Knickschwingung ist. RICHARDS und REID (299) haben gefunden, daß ein Teil der spezifischen Wärme des CO<sub>2</sub> schon bei 3 kHz ausfällt, und ziehen aus den Messungen anderer Autoren den Schluß, daß dieser Teil bereits bei Zimmertemperatur und nach geringerer Frequenz ausfällt. Damit stimmt der von EUCKEN und MÜCKE (99a) aus ihren Untersuchungen gezogene Schluß überein, daß die spezifische Wärme der Valenzschwingungen bereits bei Hörfrequenz ausfällt. Dies ist schon aus geometrischen Gründen zu erwarten, da die Wahrscheinlichkeit der Anregung dieser Schwingungen kleiner als die einer Deformationsschwingung sein muß.

Bei Absorptionsmessungen in CO<sub>2</sub> (s. a. 87) fand E. GROSSMANN (128, 129) einen um 20 % zu hohen maximalen Wert von  $\alpha_m$ , was KNESER (207) durch Strahlungsverluste erklärte. Auch in einer gerade veröffentlichten Arbeit von E. G. RICHARDSON und W. RAILSTON (279) wird ein höherer als der theoretische Wert gefunden.

CS<sub>2</sub>. Nach den Messungen von RICHARDS und REID (299) fallen symmetrische Valenz- und Deformationsschwingung oberhalb 450 kHz gemeinsam aus; sie sollen innerhalb der Fehlergrenze gleiche Anregungsbedingungen haben.

N<sub>2</sub>O. KNESER und ZÜHLKE (213) finden das Frequenzgebiet um 100 kHz als Dispersionsgebiet der Deformationsschwingung. Einstelldauer  $\beta = 1 \cdot 10^{-6}$  sec. Durchschnittlich jeder 50000. Stoß führt zur Anregung eines Quantens; es übersteht 5000 Zusammenstöße, ohne sich in Translationsenergie zurückzuverwandeln. Für die Absorption liegt ein von ABELLO gemessener Wert vor, der gut zu dem nach Dispersionsmessungen zu erwartenden paßt.

Cl<sub>2</sub>. Die Dispersion in Cl<sub>2</sub> wurde von EUCKEN und BECKER (100—103) untersucht. Einstelldauer  $\beta = 4,2 \cdot 10^{-6}$  bei 18° C. Die Zahl der Stöße, die notwendig ist, um einer schwingenden Molekel ein Schwingungsquant zu entziehen, beträgt 34000 bei Zimmertemperatur; sie wächst zwischen  $-32^\circ$  C und  $+145^\circ$  C auf etwa das 7fache an.

H<sub>2</sub>. Da bei Zimmertemperatur die Schwingungswärme noch nicht angeregt ist, könnte eine Dispersion nur durch den Ausfall der Rotationswärme bewirkt werden. RICHARDS und REID (300) glaubten, einen solchen Ausfall der Rotationswärme im Gebiet zwischen 94 und 451 kHz gefunden zu haben. Sorgfältige Untersuchungen in sehr reinem Wasserstoff durch H. O. KNESER und M. WALLMANN (212) einerseits und von BECKER und

JAAKS andererseits zeigten, daß bis zu einer Frequenz von 1481 kHz keine Dispersion auftritt. ROY und ROSE (315, 316) haben fast gleichzeitig quantenmechanisch den Wirkungsquerschnitt für die Anregung der Rotationsenergie des  $H_2$  ausgerechnet. Es ergab sich dabei als Größenordnung für das Dispersionsgebiet eine Frequenz von  $10^7$  Hz. Experimentelle Untersuchungen (316) bei 388 kHz und 1465 kHz im Druckbereich von 424—772 mm Hg ergaben, daß das Dispersionsgebiet sich oberhalb von 1500 kHz befinden muß. Wie in  $H_2$  so ist auch in anderen Gasen bisher noch nicht ein Ausfall der Rotationswärme beobachtet worden, der auch wohl erst bei sehr viel höheren Frequenzen als den bisher gemessenen auftreten dürfte wegen der viel größeren Wahrscheinlichkeit der Anregung einer Rotationschwingung aus geometrischen Gründen und wegen der Kleinheit der Rotationsquanten.

CO. G. J. SHERRATT und E. GRIFFITHS (336) untersuchen zwischen  $1000^{\circ}$  und  $1800^{\circ}$  C die Schallgeschwindigkeit in CO bei 7,9 kHz und 27,4 kHz. Die aus den scheinbaren spezifischen Wärmen und der Dispersionstheorie berechneten wahren spezifischen Wärmen stimmen mit den aus bandenspektroskopischen Werten berechneten gut überein. Dabei wird jedoch angenommen, daß die Dispersionsformel auch noch gültig ist, wenn nicht nur ein Quantenzustand merklich angeregt ist. Für die Relaxationszeit wird ein fast konstanter Wert von  $1 \cdot 10^{-8}$  sec gefunden.

$N_2$ . M. WALLMANN (371) fand in reinem  $N_2$  bei 700 mm Druck und  $21^{\circ}$  C im Gebiet zwischen 65,7 und 716,8 kHz keine Dispersion. Dies stimmt überein mit Untersuchungen von EUCKEN, MÜCKE und BECKER (99). Diese Verfasser bestimmten nach der LUMMER-PRINGSHEIMSchen Methode die Schwingungswärme von  $N_2$  und  $O_2$  und fanden Übereinstimmung mit der PLANCK-EINSTEINSchen Formel, wogegen Bestimmungen aus der Schallgeschwindigkeit im Hörgebiet zu geringe Werte ergeben hatten. Sie schlossen daher, daß der Ausfall der Schwingungswärme in  $N_2$  und  $O_2$  bereits im Hörgebiet eintreten müsse.

$O_2$ . In Übereinstimmung damit sind Absorptionsmessungen von KNESER und KNUDSEN (211) im Hörgebiet mittels einer Nachhallmethode. Sie fanden in sehr reinem  $O_2$ , daß die Einstelldauer  $\beta \geq 10^{-3}$  sec sein müsse. Die Absorptionsmessungen in  $O_2$  im Ultraschallgebiet hatten Werte ergeben, die  $\alpha_{\text{klass}}$  zum Teil um mehr als 100 % übersteigen. Da weit außerhalb des Dispersionsgebietes keine zusätzliche Absorption auftritt, sind die gefundenen zu hohen Werte wohl auf nicht genügende Reinheit des  $O_2$  zurückzuführen.

*Dispersion und Absorption in Gasgemischen.* In Gasgemischen tritt gegenüber reinen Gasen noch eine zusätzliche Absorption durch gegenseitige Diffusion der Gasmoleküle auf. Eine Schallwelle verdrängt die leichteren Moleküle von den Kompressions- zu den Dilatationsstellen. Die dazu irreversibel aufgewandte Schallenergie bewirkt eine Vergrößerung der Absorption. Eine ausführliche theoretische Darstellung ist bei ROCARD (309) gegeben. Die zusätzliche Absorption  $\alpha_D$  (bezogen auf 1 cm) ist streng proportional  $\omega^2$  und ist für Luft von derselben Größenordnung wie die Absorption durch Wärmeleitung, also etwa  $1/10$  der durch die Viskosität bedingten.

Für die sehr großen Überschreitungen der klassischen Absorption in Gasgemischen kann dieser Energieverlust durch Diffusion keine Erklärung geben; diese sind vielmehr nur als „molekulare“ Absorption in der treffenden Bezeichnungsweise KNESERS zu erklären. Die Untersuchungen in Gasgemischen sind von besonderem Interesse,

erstens im Fall des Gasgemisches Luft vom rein schalltechnischen Gesichtspunkt aus, und zweitens ganz allgemein deswegen, weil aus der individuellen Änderung der Einstelldauer durch die verschiedenen Zusätze wichtige Hinweise für die molekulartheoretische Deutung zu erwarten sind.

$C_2H_4$  und Zusätze. Die ersten systematischen Dispersionsmessungen in Gasgemischen sind von RICHARDS und REID (293, 300) ausgeführt worden. Sie untersuchen die Schallgeschwindigkeit in Äthylen bei 94 und 451 kHz,  $15^{\circ}$ — $45^{\circ}$  C und 60—790 mm Hg Druck und fanden, daß Zusammenstöße mit Ar-, He- und  $N_2$ -Molekülen bzw. -Atomen die Schwingung der Äthylenmoleküle nicht merklich stören. Dagegen sind Zusammenstöße mit  $H_2$ -Molekülen für die Erzeugung von Übergängen zwischen den niedrigeren Schwingungsstufen des Äthylens etwa 10fach wirksamer als Zusammenstöße mit gleichen ( $C_2H_4$ )-Molekülen.

Luft sowie  $O_2$  von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt. KNUDSEN (214, 216) hatte mittels einer Nachhallmethode bei den Hörfrequenzen 3, 6 und 10 kHz die Schallabsorption in Luft und in  $O_2$  bei verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt gemessen. Er fand erstens eine viel größere als die klassische Absorption und ferner eine Verschiebung des Absorptionsmaximums mit wachsendem Feuchtigkeitsgehalt nach höheren Frequenzen hin. KNESER (206, s. a. 209, 210) deutete die erhöhte Absorption als in beiden Fällen bewirkt durch die endliche Einstelldauer der Schwingungswärme der  $O_2$ -Moleküle und deren Änderung durch den  $H_2O$ -Zusatz. Bedeutet  $h$  das Verhältnis der Zahl der  $H_2O$ -Moleküle zu derjenigen der Luft- bzw. der  $O_2$ -Moleküle, so ließ sich nach folgendem Ansatz:  $k_1 = \alpha \cdot h^2$  eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von KNUDSEN erzielen, einen genaueren Ansatz s. weiter unten.  $\alpha$  bedeutet hierbei eine individuelle Konstante; also in Luft  $\neq$  in  $O_2$ . Da wegen  $k_0/k_1 = \kappa \ll 1$ ,  $\beta \simeq \frac{1}{k_1}$  ist, so ist durch diese Gleichung die Abhängigkeit der Einstelldauer vom Feuchtigkeitsgehalt gegeben. Der quadratische Zusammenhang zwischen  $h$  und  $k_1$  deutet darauf hin, daß zwei  $H_2O$ -Moleküle bei dem Vorgang der Umwandlung der  $O_2$ -Kernschwingungsenergie in Translationsenergie wirksam sind. Die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Luftfeuchtigkeit ist auch in anderen Arbeiten (188, 196, 219, 311, 312) untersucht worden. V. O. KNUDSEN weist auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Raumakustik und für die Schallsignaltechnik hin. Für letztere ergibt sich unter anderem die Möglichkeit, bei gegebenen Witterungsbedingungen die Signalfrequenz maximaler Reichweite anzugeben. KAO (192) fand, wie theoretisch zu erwarten ist, in trockener  $CO_2$ -freier Luft keine Dispersion zwischen 40 und 140 kHz mit einer Genauigkeit von 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

$O_2$  von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt und mit verschiedenen Zusätzen. KNESER und KNUDSEN (211) untersuchten später gemeinsam mit der von KNUDSEN entwickelten Nachhallmethode und wieder im Hörgebiet die Schallabsorption in  $O_2$  bei verschiedenen prozentualen Zusätzen von  $H_2$ , He, CO,  $CO_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2S$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $HCCL_3$ ,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ ,  $NH_3$  und  $H_2O$ . Mit  $HCCL_3$ ,  $O_3$ ,  $CO_2$ , CO, He wurden keine Absorptionsmaxima erzielt, jedoch in allen Fällen ein Ansteigen der Absorption mit wachsendem  $h$  beobachtet. In allen anderen Fällen ließ sich die Änderung der Einstelldauer (außer bei  $H_2O$ ) durch den einfachen Ansatz:  $k_1 = \alpha \cdot h$  darstellen, wobei  $\alpha$  eine für das Zusatzgas charakteristische Konstante ist. Da nach der vereinfachten Absorptionsformel  $\omega_{max} = k_1$  ist, errechnet sich für eine vorgegebene Frequenz  $\omega$  die Konzentration maximaler Absorption  $h_m$  zu

$h_m = \frac{\omega}{\alpha}$ . Die Verf. errechneten aus den Absorptionsmaximis für 6 kHz (weil diese sich am zuverlässigsten messen ließen) die Zahlenwerte für  $\alpha$ . Setzten sie in die vereinfachte Absorptionsformel statt  $k_1$  diesen Wert  $\alpha$ , multipliziert mit dem jeweiligen  $h$ , ein, so ergaben die so berechneten Absorptionskurven eine befriedigende Übereinstimmung mit den Meßpunkten. Im Falle des H<sub>2</sub>O-Zusatzes war dieser Ansatz nicht ausreichend. Zur Ermittlung eines passenden Ansatzes wurden über einen großen Frequenzbereich in O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Mischungen und zur Kontrolle auch in O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-Mischungen Messungen von  $h_m$  ausgeführt; die in nachstehender Figur wiedergegeben sind (Abb. 17).

Man erkennt sofort die lineare Frequenzabhängigkeit von  $h_m$  im Falle der O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-Mischungen. Für H<sub>2</sub>O ergibt sich die gestrichelte Kurve aus dem Ansatz:  $K_1 = \alpha h + \beta h^2$ . Völlig befriedigende Resultate liefert auch dieser Ansatz noch nicht, doch zeigt jedenfalls der Verlauf von  $h_m$ , daß den Zusammenstößen zwischen einem O<sub>2</sub>- und zwei H<sub>2</sub>O-Molekülen eine erhebliche Bedeutung zukommt. Die gute Übereinstimmung der Ansätze mit den Meßwerten beweist übrigens die Kleinheit von  $K_1^0$  in völlig reinem O<sub>2</sub>; da ja die exakteren Ansätze lauten müßten:

$$k_1 = k_1^0 + \alpha h$$

$$k_1 = k_1^0 + \alpha h + \varrho h^2.$$

respektive

Es ist also  $k_1^0$  sehr klein gegenüber den gemessenen  $\alpha \cdot h$ -Werten. Die für jedes Zusatzgas ermittelten  $\alpha$ -Werte zeigen sehr große Unterschiede, die von großer Wichtigkeit für eine spätere molekulartheoretische Deutung sind. Da man von einer solchen, trotz sehr interessanter Überlegungen von KNESER und KNUDSEN noch weit entfernt ist, seien sie und die aus ihnen berechneten Werte für die Wahrscheinlichkeit  $W_F$ , daß ein Zusammenstoß eines schwingenden O<sub>2</sub>-Moleküls mit dem Fremdmolekül zu Störungen der Schwingungen führt, ohne Kommentar wiedergegeben.

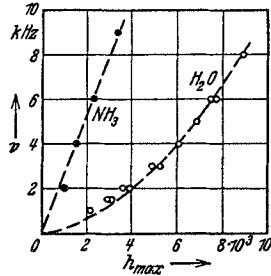


Abb. 17. Frequenz maximaler Absorption in O<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Konzentration des Zusatzgases. Nach H. O. KNESER und V. O. KNUDSEN [Ann. Physik. 21, 691 (1934/35)].

Tabelle 1.

Fremdgas	$\alpha \cdot 10^{-6}$	$W_F \cdot 10^4$	Fremdgas	$\alpha \cdot 10^{-6}$	$W_F \cdot 10^4$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	610	85	CHCl <sub>3</sub> .	9,6 ?	1,3
NH <sub>3</sub> . . . .	160	26	CO . . . .	~ 6	~ 1,3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . .	130	25	H <sub>2</sub> . . . .	4,8	0,5
	11 ?		CO <sub>2</sub> . . . .	~ 1,7	~ 0,4
H <sub>2</sub> O. . . .	$\beta = 5 \cdot 10^8$	24,2	O <sub>3</sub> . . . .	~ 2	~ 0,32
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . . . .	43	8,3	N <sub>2</sub> . . . .	~ 0,5	~ 0,1
H <sub>2</sub> S . . . .	13	2,4	He . . . .	~ 0,4	~ 0,06
CCl <sub>4</sub> . . . .	~ 10	~ 2,4	O <sub>2</sub> . . . .	—	< 0,06

Cl<sub>2</sub> und Zusätze. Eingehendere Untersuchungen der Schalldispersion in Cl<sub>2</sub> und auch in CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Fremdgaszusätzen wurden von EUCKEN und BECKER (100—102) im Ultraschallgebiet ausgeführt. Auch bei diesen Untersuchungen wurde eine Verkleinerung der Einstelldauer durch die Fremdgaszusätze beobachtet. Diese bedeutet eine Verschiebung des Dispersionsgebietes nach hohen Frequenzen, die an einer Figur nach EUCKEN

und BECKER (Abb. 18) besonders schön zu sehen ist. Für den  $\text{CH}_4$ -Zusatz ist aus gewissen Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, keine bestimmte Kurve, sondern ein Bereich eingetragen. Die Änderung

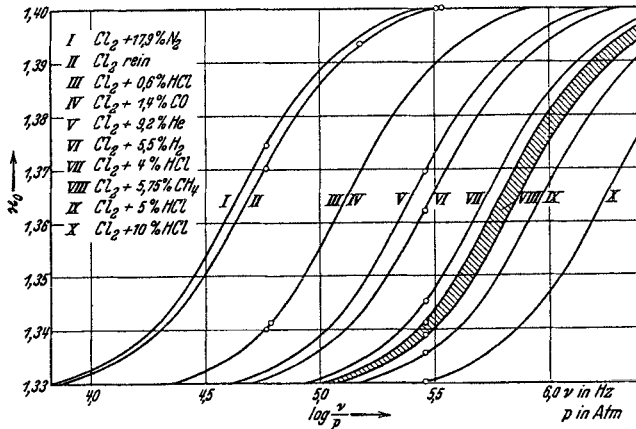


Abb. 18. Schalldispersion von Chlor mit Zusätzen bei Zimmertemperatur. Nach A. EUCKEN und R. BECKER [Z. physik. Chem. (B) 27, 245 (1934)].

der Einstelldauer  $\beta$  bei verschiedenen Zusätzen kann man aus folgenden von EUCKEN und BECKER angegebenen Werten ersehen, die auf die Konzentration  $i$  des Zusatzgases umgerechnet sind.

Tabelle 2.

Gas	$\beta_{AB} \cdot 10$ bei $i$ Atm.
$\text{Cl}_2/\text{Cl}_2$	4,2
$\text{Cl}_2/\text{N}_2$	5,6
$\text{Cl}_2/\text{HCl}$	0,013
$\text{Cl}_2/\text{CH}_4$	{ 0,015 0,019
$\text{Cl}_2/\text{H}_2$	0,040
$\text{Cl}_2/\text{He}$	0,086
$\text{Cl}_2/\text{CO}$	0,029
$\text{CO}_2/\text{CO}_2$	5,7
$\text{CO}_2/\text{CH}_4$	{ 0,31 0,23
$\text{CO}_2/\text{He}$	0,16
$\text{CO}_2/\text{H}_2$	0,027
$\text{CO}_2/\text{HCl}$	0,014
$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	0,0028

M. H. WALLMANN (371) untersuchte ebenfalls die Schalldispersion in  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Zusätzen im Ultraschallgebiet. In  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$  zeigt sich die Einstelldauer der Schwingungswärme von  $\text{CO}_2$  als linear abhängig vom  $\text{H}_2$ -Gehalt. In Übereinstimmung mit EUCKEN und BECKER wird gefunden, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein  $\text{CO}_2$ -Molekül angeregt bzw. in seiner Schwingung gestört wird, beim Zusammenstoß mit einem  $\text{H}_2$ -Molekül etwa 100mal so groß ist wie beim Stoß mit einem anderen  $\text{CO}_2$ -Molekül. Bei Untersuchungen von Mischungen von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{N}_2$  bzw. Ar wird gefunden, daß die Anregungswahrscheinlichkeiten eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls durch Stoß mit  $\text{N}_2$ -Molekülen und Ar-Atomen von derselben Größenordnung oder auch kleiner sind, wie die durch Stoß mit Molekülen eigener Art. Außer den bereits zitierten Arbeiten über Dispersion und Absorption in Gasen seien noch folgende (126, 199, 231, 242, 243, 257, 263, 287, 288, 325, 362) erwähnt.

*Theoretische Deutung der Ergebnisse.* Zur Deutung der verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten der Translations- in Schwingungsenergie haben sowohl OLDENBERG (260, s. a. 383) wie HEIL (144a) die Impulssätze der klassischen Mechanik herangezogen. Man gewinnt dadurch ein Verständnis für die Anregungswahrscheinlichkeiten verschiedener Kernschwingungsarten; z. B. dafür, daß die

Deformationsschwingung leichter anzuregen ist als die Valenzschwingung. Während bei solch größeren Überlegungen die Anwendung der Impulssätze zu richtigen Aussagen führt, ist die Voraussage feinerer quantitativer Zusammenhänge sehr unsicher, da die klassischen Impulssätze auf diese Vorgänge nicht streng anwendbar sind. Unter Leitung von FRANCK ausgeführte Arbeiten von HARRIES (137), RAMIEN (280) über die Anregung von Kernschwingungsenergie durch Stöße langsamer Elektronen haben z. B. klar gezeigt, daß die klassischen Impulssätze in diesem Falle nicht anwendbar sind. Man gewinnt aber ein Verständnis für diese Versuche und für die Ergebnisse der Schalldispersionsuntersuchungen in Gasen, wenn man nach FRANCK und EUCKEN (110) einen wesentlichen Faktor für die Anregung von Kernschwingungsenergien in der mechanischen Störung des Elektronengebäudes der schwingungsfähigen Molekel beim Zusammenstoß erblickt. Man kann danach die Wirkung der verschiedenen Stoßpartner nach der Größe der durch sie im Elektronengebäude verursachten Störung beurteilen<sup>1</sup>. Große Störungen wird man z. B. erhalten im Falle des Stoßes von Monopolen (Elektronen und Ionen), von Dipolen und wegen der auftretenden Austauschkräfte auch im Falle von reaktionsfähigen Atomen und Radikalen.

In den experimentellen Ergebnissen der Untersuchungen in Gasgemischen kann man wohl einen Beweis für die Richtigkeit der FRANCK-EUCKENSchen Auffassungen ersehen. EUCKEN und BECKER (102) finden z. B., daß für die Umwandlung von Translationsenergie in Schwingungsenergie und umgekehrt ein Zusammenstoß mit einem leichteren Molekül unter Umständen viel wirksamer sein kann als mit einem schwereren, was unvereinbar mit dem Standpunkt der klassischen Mechanik ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit erweist sich ferner in der Regel als relativ klein bei solchen Stoßpartnern, die keine oder nur eine geringe chemische Affinität zueinander besitzen, kann aber beträchtlich mehr, etwa bis zum 1000fachen Betrag, ausmachen, wenn die Stoßpartner im Prinzip chemisch miteinander zu reagieren vermögen (wenn auch tatsächlich beim Zusammenstoß keine Reaktion stattfindet). Bei Steigerung der Reaktionsfähigkeit eines  $\text{Cl}_2 + \text{CO}$ -Gemisches durch schwache Belichtung wurde eine starke Erhöhung der Stoßausbeute gefunden. Ebenso finden KNESER und KNUDSEN, daß die Reihenfolge der Übergangswahrscheinlichkeiten mit der Reihenfolge der Affinitäten gut übereinstimmt. KNESER-KNUDSEN finden ebenfalls in Übereinstimmung mit FRANCK und EUCKEN, daß ein Dipol die Kernschwingung des  $\text{O}_2$  stärker beeinflußt als ein dipolfreier Stoßpartner.

<sup>1</sup> Man muß dabei natürlich die gegenseitige Störung der Potentialkurven der Stoßpartner berücksichtigen, weil die Störung des Elektronengebäudes der schwingungsfähigen Molekel von der Störung des Stoßpartners erheblich abhängen kann.

Über die FRANCK-EUCKENSCHEN Überlegungen hinausgehende theoretische Ergebnisse wird man wohl erst dann erwarten dürfen, wenn ein viel größeres experimentelles Material vorliegt. Eine Kenntnis der Anregungsfunktionen von Schwingungsenergie in Molekülen ist von besonderer Wichtigkeit auch für die Probleme der Gasreaktionen, weil die Aktivierung der Moleküle nach LONDON in einer Anregung von Schwingungsenergie besteht.

**2. Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten.** Über Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten liegen bisher nur wenige Arbeiten von sehr großer Meßgenauigkeit vor. Es sind dies die Arbeiten von HUBBARD und LOOMIS (182—185), von FREYER, HUBBARD und ANDREWS (116, 117, s. a. 282) und diejenigen von BACHEM (8, 102a) und von BACHEM und HIEDEMANN (161). Da die Ergebnisse der amerikanischen Arbeiten durch die Tabellen im GROSSMANN'SCHEN Artikel bequem zugänglich sind, sei auf eine Mitteilung der Ergebnisse verzichtet. Die Werte der Messungen von BACHEM bzw. BACHEM und HIEDEMANN stimmen mit den zitierten besten Interferometermessungen sehr gut überein, im Gegensatz zu den erheblichen Abweichungen der aus den Beugungsspektren gemessenen Werte. In der folgenden Tabelle sind die mit den Interferometern und aus der Messung der Gitterkonstante des Schallwellengitters bei 5198,8 kHz erhaltenen Ergebnisse aufgeführt (die eingeklammerten Zahlen geben die Relativgenauigkeit an), wobei die Interferometermessungen auf 25° C bezogen sind.

Tabelle 3.

Flüssigkeiten	H <sub>2</sub> O	Toluol	Benzol	CCl <sub>4</sub>	m-Xylol
Interferometrisch	1498,1 ± 1	1306,1 ± 1	1300,6 ± 1	919,5 ± 1,0	—
Aus der Gitterkonstanten des Schallwellengitters.....	1497,5 ± 1,5 ± (0,3)	1303,3 ± 1,3 (1303,3 <sub>6</sub> ± 0,04)	1299,6 ± 1,3 (1299,6 ± 0,5)	921 ± 1,0 (921,2 ± 0,2)	1322,0 ± 1,3 (1321,9 <sub>8</sub> ± 0,13)

Die geringen Unterschiede im Falle der organischen Flüssigkeiten dürften dadurch bedingt sein, daß bei den optischen Messungen im Handel erhältliche Präparate („chemisch rein“) benutzt wurden, die bis auf m-Xylol nicht ganz frei von Rückständen waren. HUBBARD und ANDREWS aber benutzten Präparate äußerster Reinheit.

Die bei der Messung der Schallwellengitterkonstante jetzt schon erreichte Relativgenauigkeit von  $5 \cdot 10^{-5}$  der Schallgeschwindigkeit war ausreichend, um über die Kompressibilität verdünnter Elektrolytlösungen verschiedene Feststellungen machen zu können. Eine Arbeit von SZALAY (351) wurde durch die in gleicher Richtung liegende Arbeit von CH. BACHEM (8, 102a) überholt (siehe auch den Artikel von H. FALKENHAGEN in diesem Bande), so daß hier nur auf die Problemstellung und die Ergebnisse der BACHEM'SCHEN Arbeit eingegangen zu werden braucht. Die Fragestellung war folgende: F. T. GUCKER (135) konnte im Zusammenhang mit der DEBYESCHEN Theorie

elektrolytischer Lösungen einen Ausdruck ableiten, der die Konzentrationsabhängigkeit der Kompressibilität zu beschreiben gestattet. Die Ausgangsformel, die sich auf die freie Energie einer Ionenlösung bezieht, wurde von DEBYE abgeleitet und gilt den Voraussetzungen gemäß für den Grenzfall hoher Verdünnungen. Die GUCKERSche Rechnung führt auf eine Formel der Gestalt:  $\beta = \beta_1 - A \cdot c + B \cdot c^{3/2}$ , worin  $\beta$  die Kompressibilität der Lösungen,  $\beta_1$  diejenige des reinen Lösungsmittels bedeuten;  $c$  ist die Konzentration in Mol/Liter.  $A$  und  $B$  sind für einen bestimmten Elektrolyten konstante Größen, die sich aus Zahlenwerten ergeben, die zum Teil durch das Experiment bestimmt werden müssen, zum Teil berechenbar sind. GUCKER fand bei

der Auswertung von bereits vorliegenden Kompressibilitätsmessungen, die sich auf Lösungen von etwa 0,5 Mol/Liter und höhere Konzentrationen beziehen, obige Formeln gut bestätigt, wobei aber die Beträge der Konstanten  $A$  und  $B$  von den theoretisch zu erwartenden Werten deutliche Abweichungen zeigen. BACHEM konnte die GUCKERSchen Untersuchungen auf etwa 10mal verdünntere Lösungen erweitern. Es zeigte sich auch in diesem Konzentrationsgebiet dasselbe Verhalten der Kompressibilität wie bei den konzentrierteren Lösungen. Damit ist über die Kompressibilität von Lösungen unter 0,1 Mol/Liter, auf die sich die Theorie besonders bezieht, allerdings noch nichts Endgültiges auszusagen. (Um auch dieses Gebiet zu erfassen, wird jetzt an der Verbesserung der Relativgenauigkeit gearbeitet.) Durch die präzisen Messungen von BACHEM konnte weiterhin festgestellt werden, daß die Kompressibilität von Nichtelektrolyten, z. B. Zuckerlösungen, eine typisch andere Konzentrationsabhängigkeit zeigt, als es bei Elektrolyten der Fall ist, während F. T. GUCKER aus den ungenaueren Kompressibilitätsmessungen, die ihm zur Verfügung standen, auf einen ähnlichen Verlauf der beiden Lösungsarten schließen konnte. Die Abb. 19 gibt die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit  $\frac{\Delta u}{u}$  in Promille als Funktion der Konzentration, bezogen auf die Schallgeschwindigkeit in reinem Wasser, an.

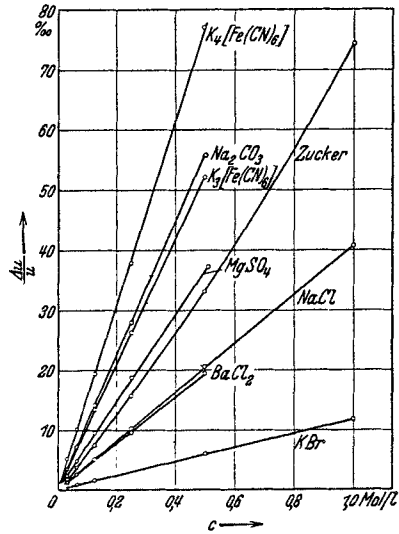


Abb. 19. Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Konzentration. Nach CH. BACHEM.

Außer den hier berichteten sehr genauen Messungen von Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten sind noch zahlreiche andere Arbeiten (6, 20, 47, 52—55, 60, 67, 70, 103, 104, 107, 244, 278, 324, 341, 379, 382) ausgeführt worden. Von besonderem Interesse ist die von R. BÄR (13) ausgeführte Messung der Schallgeschwindigkeit in verflüssigtem Sauerstoff von 99,3% Reinheit, welcher bei der Temperatur von  $-183,6^{\circ}\text{C}$  unter dem atmosphärischen Druck von 705—720 mm siedete. Bei einer Frequenz von 7500 kHz wurde aus den Beugungsspektren eine Schallgeschwindigkeit von 903 m pro Sekunde gemessen.



Eine Schalldispersion der Flüssigkeiten wurde bisher noch nicht festgestellt. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen sind noch nicht befriedigend genau und zahlreich, um eine eingehendere Darstellung zu rechtfertigen. Auch das vielleicht interessanteste Problem, das mit Ultraschall in Flüssigkeiten gelöst werden kann, die von ДЕВЬЕ (91, s. a. 258, 259) angegebene Möglichkeit, die Ionenmasse in einem Elektrolyten zu bestimmen, ist bisher experimentell noch nicht gelöst.

## V. Wirkungen von Ultraschallwellen.

Wie schon im Überblick erwähnt, hat die Arbeit von WOOD und LOOMIS (374—377), die mechanische, thermische, emulgierende, chemische und biologische Wirkungen von Ultraschallwellen sehr großer Intensität nachweisen konnten, eine große Zahl von weiteren Untersuchungen zur Folge gehabt. Statt einer Aufzählung dieser Wirkungen erscheint es zweckmäßiger, die Vorgänge herauszustellen, durch welche diese Wirkungen erzielt werden.

1. **Bildung und Wirkung von Gasblasen.** Wenn Ultraschallwellen großer Intensität eine Flüssigkeit durchsetzen, so beobachtet man die Bildung von Gasblasen, die dadurch zustande kommt, daß in der Flüssigkeit gelöste Luftteilchen nach den Stellen minimaler Bewegung getrieben werden, wo sie sich zu größeren Bläschen vereinigen. Außerdem spielt für die Befreiung der gelösten Luftteilchen natürlich der bei der Dilatation auftretende Unterdruck eine Rolle. In verschiedenen Arbeiten (142, 190, 342) konnte festgestellt werden, daß biologische Effekte nur auftreten, wenn die Bildung solcher Gasblasen nicht verhindert wird. Aus einer theoretischen Betrachtung von СМІТН (338) kann man ersehen, wie groß die Wirkungen von solchen Gasblasen sein können. Er berechnet die radiale Pulsation von Gasblasen unter dem Einfluß des Schallwechseldruckes. Er zeigt, daß es für jede Frequenz einen Blasendurchmesser gibt, bei welchem Resonanzerscheinungen auftreten. Blasen von diesem und von kleinerem Durchmesser können dadurch erhebliche Druckwirkungen ausüben, die den sonst herrschenden Druck um fast das 1500fache übertreffen. Hierdurch können starke mechanische Wirkungen auf kleine Körper erzielt werden.

2. **Kavitation.** Schon BOYLE und TAYLOR (69) haben klar unterschieden zwischen der Blasenbildung aus den in einer Flüssigkeit gelösten Luftteilchen und den eigentlichen Kavitationserscheinungen, wie sie aus der Hydrodynamik bekannt sind. Kavitation ist eine Hohlraumbildung, ein Zerreißen der Flüssigkeit. In diese Hohlräume können natürlich noch vorhandene gelöste Luftteilchen hineindiffundieren und dann Gasblasen bilden. Kavitationserscheinungen in Flüssigkeiten durch Schallwirkungen sind bereits von KUNDT und

LEHMANN (224) festgestellt worden. Zur Hohlraumbildung sind viel größere Intensitäten notwendig als zur einfachen Gasbläschenbildung. Hohlräume sind sehr labil und brechen bei Änderung der Bedingungen, unter denen sie entstanden sind, etwa bei Erhöhung des Druckes oder der Temperatur in der umgebenden Flüssigkeit zusammen. RAYLEIGH hat die bei dem Zusammenbruch solcher Hohlräume auftretenden lokalen Drucke zu tausenden von Atmosphären berechnet. Aus den Erosionserscheinungen ist besonders durch die Arbeiten von FÖTTINGER (109) bekannt, daß die Kavitationserscheinungen bedeutende zerstörende Wirkungen ausüben können. Schon FÖTTINGER wies darauf hin, daß infolge der örtlich entwickelten hohen Drucke und Temperaturen, sowie infolge reibungselektrischer Vorgänge auch chemische Vorgänge wie Oxydation und Dissoziation als Folge von Kavitationserscheinungen auftreten könnten. In der Tat dürften fast alle der beobachteten chemischen Wirkungen auf die Kavitation und den Zusammenbruch von Hohlräumen zurückzuführen sein. An den beobachteten Oxydationsvorgängen ist durch verschiedene Arbeiten (25, 26, 112, 235, 332) geklärt, daß dabei primär aus Sauerstoffteilchen und Wasser  $H_2O_2$  gebildet wird. BONDY und SÖLLNER (36, 37) sind neuerdings ausführlich auf den Einfluß der Kavitation auf die Bildung von Emulsionen eingegangen. Sie stellten fest, daß in Öl-Wassersystemen die Bildung wirklicher Emulsionen durch Ultraschallwellen auf Hohlraumbildungen bzw. den Zusammenbruch der Hohlräume zurückzuführen ist.

**3. Mechanische Effekte.** Bei einigen biologischen Untersuchungen, in denen Zellen zerstört wurden, deren Durchmesser klein gegenüber der Schallwellenlänge war, ist die Wirkung als einfache mechanische Zerreißung zu erklären. Zu diesen rein mechanischen Effekten gehört auch die Herstellung disperser Systeme nach den von B. CLAUS (81 bis 84) zu einem technischen Verfahren ausgearbeiteten Methoden, wie auch diejenigen, welche auf mechanische Erschütterungen zurückgehen, die Explosionen von labilen Stoffen, die Auskristallisation übersättigter Lösungen, das Verdampfen von überhitzten Flüssigkeiten (301, 302) und auch die Beeinflussung des magnetischen BARKHAUSEN-Effektes (170).

**4. Koagulationserscheinungen in Aerosolen.** Eine sehr schnell und fast vollständig verlaufende Koagulation von Aerosolen unter der Einwirkung von Schallwellen des unteren Ultraschallgebietes stellten BRANDT und FREUND fest (73, 74). Bei kräftiger Schallquelle wurde Aggregation auf das Mehrhundertfache der anfänglichen Teilchenmasse erreicht, so daß eine schnelle Sedimentation eintrat. Etwas später beschrieb auch PEARSON (262) unabhängig davon bei noch höheren Frequenzen eine allerdings weit schwächere Koagulation von Tabakrauch. Nach bisher unveröffentlichten Untersuchungen von BRANDT ist die Erklärung einerseits in einer Erhöhung der Zahl

der kinetischen Zusammenstöße und andererseits in den aerodynamischen Kräften zwischen den im schwingenden Medium suspendierten Teilchen zu suchen. Die Erscheinung ist aber keineswegs auf Ultraschall beschränkt.

5. **Thermische Wirkungen.** Starke Erwärmungen treten bei sehr hohen Frequenzen durch die starke Absorption auf, bei niedrigen Frequenzen sind die an Grenzflächen (28, 113—115, 301, 302) beobachteten Erwärmungen von größerer Bedeutung. Mit den aufgeführten Ursachen lassen sich wahrscheinlich alle beobachteten Ultraschallwirkungen erklären. Nur wenige dieser Wirkungen können nicht auch durch andere Mittel, z. B. Hörschall genügender Intensität, erzeugt werden. Die Verwendung von Ultraschallwellen ist in den meisten Fällen nur deshalb zweckmäßig, weil sie das einfachste technische Mittel zur Erzeugung dieser Effekte sind. Außer den bisher erwähnten Arbeiten über die Wirkungen von Ultraschallwellen seien noch folgende (19, 79, 88, 111, 120, 136, 143, 234, 246, 247, 249, 284, 317, 350, 352, 353, 378) zitiert.

#### Literaturverzeichnis.

1. ABELLO, T. P.: Proc. nat. Acad. Amer. Washington 13, 699 (1927).
2. — Physic. Rev. (2) 31, 157 (1928).
3. — Physic. Rev. (2) 31, 1083 (1928).
4. ALTBURG, W.: Ann. Physik. (4) 23, 267 (1907).
5. — u. HOLTZMANN M.: Physik. Z. 26, 149 (1925).
6. ANDREWS, H. L.: Rev. Sci. Instr. 6, 167 (1935).
7. BACHEM, CH.: Z. Physik 87, 738 (1934).
8. — Erscheint als Kölner Dissertation 1935.
9. BACKHAUS, H.: Ann. Physik 5, 1 (1930).
10. — u. F. TRENDELENBURG: Z. techn. Physik 7, 630 (1926).
11. BALAMUTH, L.: Physic. Rev. 45, 715 (1934).
12. BÄR, R.: Helvet. physic. Acta 6, 570 (1933).
13. — Nature (Lond.) 135, 153 (1935).
14. — u. EDGAR MEYER: Physik. Z. 34, 393 (1933).
15. — u. E. WALT: Helvet. physic. Acta 7, 658 (1934).
16. BARNES, G. F.: J. Acoust. Soc. Amer. 3, 579 (1932).
17. BAUMGARDT, E.: C. r. Acad. Sci. Paris 199, 1383 (1934).
18. BECHMANN, R.: Z. Physik 91, 670 (1934).
19. BECHWITH, T. D. and A. R. OLSON: Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 29, 261 (1931/32).
20. BERGMANN, L.: Physik. Z. 34, 761 (1933).
21. — C. Q. Mitt. d. D. A. S. D. 1933, 777.
22. — Hochfrequenztechn. u. Elektroak. 43, 83 (1934).
23. — Ann. Physik. (5) 21, 553 (1935).
24. — Z. physik. u. chem. Unterr. 68, 49 (1935).
25. BEUTHE, H.: Z. physik. Chem. A 163, 161 (1933).
26. — Physik. Z. 35, 221 (1934).
27. BEZ-BARDILI, W.: Physik. Z. 36, 20 (1935).
28. BIANCANI, E., A. et A. DOGNON: C. r. Acad. Sci. Paris 197, 1693 (1933).
29. BIQUARD, P.: C. r. Acad. Sci. Paris 188, 1230 (1929).
30. — C. r. Acad. Sci. Paris 193, 226 (1931).

31. BIQUARD, P.: Rev. d'Acoust. 1, 93 (1932).
32. — C. r. Acad. Sci. Paris 196, 257 (1933).
33. — C. r. Acad. Sci. Paris 197, 309 (1933).
34. — et R. LUCAS: C. r. Acad. Sci. Paris 195, 121 (1932).
35. BLACK, K. CH.: Proc. amer. Acad. Boston 63, 49 (1928).
36. BONDY, C. and K. SÖLLNER: Trans. Faraday Soc. 31, 835 (1935).
37. — — Trans. Faraday Soc. 31, 843 (1935).
38. BOURGIN, D. G.: Nature (Lond.) 122, 133 (1928).
39. — Physic. Rev. (2) 33, 282 (1929).
40. — Physic. Rev. (2) 34, 521 (1929).
41. — Philosophic. Mag. (7) 7, 821 (1929).
42. — Physic. Rev. (2) 42, 721 (1932).
43. — J. Acoust. Soc. Amer. 4, 108 (1932).
44. — J. Acoust. Soc. Amer. 5, 57 (1933).
45. BOYLE, R. W.: Trans. roy. Soc. Canada (3) 16, 157 (1922).
46. — Trans. roy. Soc. Canada (3) 16, 293 (1922).
47. — Nature (Lond.) 120, 476 (1927).
48. — Nature (Lond.) 121, 55 (1928).
49. — Sci. Progress 23, 75 (1928).
50. — and D. K. FROMAN: Canad. J. Res. 1, 405 (1929).
51. — — Trans. roy. Soc. Canada (3) 23, 187 (1929).
52. — — Nature (Lond.) 126, 602 (1930).
53. — — and G. S. FIELD: Nature (Lond.) 129, 693 (1932).
54. — — — Canad. J. Res. 6, 102 (1932).
55. — and J. F. LEHMANN: Trans. roy. Soc. Canada (3) 19, 159 (1925).
56. — — Physic. Rev. (2) 27, 518 (1926).
57. — — Trans. roy. Soc. Canada (3) 21, 115 (1927).
58. — — Canad. J. Res. 3, 491 (1930).
59. — — and S. C. MORGAN: Trans. roy. Soc. Canada 17, 141 (1923).
60. — — — Trans. roy. Soc. Canada 22, 371 (1928).
61. — — and C. D. REID: Trans. roy. Soc. Canada 19, 167 (1925).
62. — and W. F. RAWLINSON: Trans. roy. Soc. Canada (3) 22, 55 (1928).
63. — and C. D. REID: Trans. roy. Soc. Canada 20, 233 (1926).
64. — and D. O. SPROULE: Nature (Lond.) 123, 13 (1929).
65. — — Canad. J. Res. 2, 1 (1930).
66. — — Canada J. Res. 5, 601 (1931).
67. — and G. B. TAYLOR: Trans. roy. Soc. Canada (3) 19, 197 (1925).
68. — — Trans. roy. Soc. Canada (3) 20, 245 (1926).
69. — — Physic. Rev. (2) 27, 518 (1926).
70. — — Trans. roy. Soc. Canada (3) 21, 79 (1927).
71. — — and D. K. FROMAN: Trans. roy. Soc. Canada (3) 23, 187 (1929).
72. BRANDT, O. u. H. FREUND: Z. Physik 92, 385 (1934).
73. — — Z. Physik 94, 348 (1935).
74. — — Z. Physik 95, 415 (1935).
75. BRILLOUIN, L.: Ann. Physique 17, 88 (1922).
76. — „La Diffraction de la Lumière par des Ultra-Sons“. Paris: Hermann et Cie. 1933.
77. BÜCKS, K. u. H. MÜLLER: Z. Physik 84, 75 (1933).
78. CADY, W. G.: Proc. Inst. Radio Eng. 10, 83 (1922).
79. CHRISTENSEN, R. J. and R. SAMISCH: Plant. Physiol. 9, 385 (1934).
80. CLAUS, B.: Z. Physik 77, 553 (1932).
81. — Z. techn. Physik 15, 74 (1934).
82. — Z. techn. Physik 16, 80 (1935).
83. — Z. techn. Physik 16, 108 (1935).
84. — Z. techn. Physik 16, 202 (1935).

85. CONDON, E. U.: Amer. Physic. Teacher **1**, 18 (1933).  
86. CREWS, S. C. and F. C. HYMAS: Nature (Lond.) **124**, 793 (1934).  
87. CURTIS, R. W.: Physic. Rev. (2) **46**, 811 (1934).  
88. DANIEWSKI, W.: Acta physic. Polon. **2**, 45 (1933).  
89. DEBYE, P.: Leipz. Ber. **84**, 125 (1932).  
90. — Physik. Z. **33**, 849 (1932).  
91. — J. chem. Physics **1**, 679 (1933).  
92. — H. SACK et F. COULON: C. r. Acad. Sci. Paris **198**, 922 (1934).  
93. — and F. W. SEARS: Proc. nat. Acad. Amer. Washington **18**, 410 (1932).  
94. DIECKMANN, E.: Ann. Physik (4) **27**, 1066 (1908).  
95. DOERFFLER, H.: Z. Physik **63**, 30 (1930).  
96. DUNGEN, F. H. VAN DEN: Bull. de Belg. (5) **19**, 1180 (1930).  
97. EDELMANN, M. TH.: Ann. Physik (4) **2**, 469 (1900).  
98. EINSTEIN, A.: Berl. Ber. **1920**, 380.  
99. EUCKEN, A., O. MÜCKE u. R. BECKER: Naturwiss. **20**, 85 (1932).  
99a. — u. O. MÜCKE: Z. physik. Chem. B **18**, 167 (1932).  
100. — u. R. BECKER: Z. physik. Chem. B **20**, 467 (1933).  
101. — — Z. physik. Chem. B **27**, 219 (1934).  
102. — — Z. physik. Chem. B **27**, 235 (1934).  
102a. FALKENHAGEN, H. and CH. BACHEM: Nature (Lond.) **135**, 830 (1935). —  
Z. Elektrochem. **41**, 570 (1935).  
103. FIELD, G. S.: Nature (Lond.) **128**, 117 (1931).  
104. — Canad. J. Res. **5**, 131 (1931).  
105. — Canad. J. Res. **5**, 619 (1931).  
106. — Canad. J. Res. **11**, 254 (1934).  
107. — and R. W. BOYLE: Canad. J. Res. **6**, 192 (1932).  
108. FOLEY, A. L. and W. H. SOUDER: Physic. Rev. **35**, 373 (1912).  
109. FÖTTINGER, H.: Hydraulische Probleme. Berlin 1926.  
110. FRANCK, J. u. A. EUCKEN: Z. physik. Chem. B **20**, 460 (1933).  
111. FRENZEL, H., K. HINSBERG u. H. SCHULTES: Z. exper. Med. **89**, 246  
(1933).  
112. — u. H. SCHULTES: Z. physik. Chem. B **27**, 421 (1934).  
113. FREUNDLICH, H., K. SÖLLNER u. F. ROGOWSKI: Klin. Wschr. **11**, 1512  
(1932).  
114. — — — Kolloidchem. Beih. **37**, 223 (1933).  
115. — — — Z. physik. Chem. A **160**, 469 (1932).  
116. FREYER, E. B.: J. amer. chem. Soc. **53**, 1313 (1931).  
117. — J. C. HUBBARD and D. H. ANDREWS: J. amer. chem. Soc. **51**,  
759 (1929).  
118. FRIESE, J. u. E. WAETZMANN: Z. Physik **29**, 110 (1924).  
119. — — Z. Physik **34**, 131 (1925).  
120. GAINES, N. and L. CHAMBERS: Physic. Rev. (2) **39**, 862 (1932).  
121. GIEBE, E. u. E. BLECHSCHMIDT: Ann. Physik (5) **11**, 905 (1931).  
122. — u. A. SCHEIBE: Ann. Physik (5) **9**, 93 (1931).  
123. GOLDBAUM, G. u. E. WAETZMANN: Z. Physik **54**, 179 (1929).  
124. GOLDMAN, ST.: J. Acoust. Soc. Amer. **5**, 181 (1934).  
125. GRABAU, M.: J. Acoust. Soc. Amer. **5**, 1 (1933).  
126. GRIFFITHS, E.: Proc. phys. Soc. Lond. **39**, 300 (1927).  
127. GROSSMANN, E.: Physik. Z. **32**, 222 (1931).  
128. — Physik. Z. **33**, 202 (1932).  
129. — Ann. Physik **13**, 681 (1932).  
130. — Physik. Z. **35**, 83 (1934).  
131. — J. Acoust. Soc. Amer. **6**, 106 (1934).  
132. — WIEN-HARM'S Handbuch der experimentellen Physik, Bd. 17,  
Teil 1. 1934.

133. GROSSMANN, E. u. E. HIEDEMANN: Z. Physik 95, 383 (1935).  
 134. GRÜNEISEN, E. u. E. GOENS: Ann. Physik 72, 193 (1923).  
 135. GUCKER, F. T.: J. amer. chem. Soc. 55, 2709 (1933).  
 136. HAGEMANN, J.: D.R.P. 591 948 vom 31. 5. 1932.  
 137. HARRIES, W.: Z. Physik 42, 26 (1927).  
 138. HARTMANN, JUL.: Physic. Rev. (2) 20, 719 (1922).  
 139. — Philosophic. Mag. (7) 11, 926 (1931).  
 140. — Verh. 3. internat. Kongr. techn. Mechan. Stockholm 3, 329 (1931).  
 141. — and B. TROLLE: J. Sci. Instr. 4, 101 (1927).  
 142. HARVEY, E. N.: Biol. Bull. Mar. biol. Labor. Wood's Hole 59, 306 (1930).  
 143. — and A. L. LOOMIS: Nature (Lond.) 121, 622 (1928).  
 144. HEHLGANS, F. W.: Ann. Physik 86, 587 (1928).  
 144a. HEIL, O.: Z. Physik 74, 31 (1932).  
 145. HENRY, P. S. H.: Proc. Cambridge philos. Soc. 28, 249 (1932).  
 146. — Nature (Lond.) 129, 200 (1932).  
 147. HERSHBERGER, W. D.: J. Acoust. Soc. Amer. 3, 263 (1931).  
 148. — Physics 2, 269 (1932).  
 149. — J. Acoust. Soc. Amer. 4, 173 (1933).  
 150. — J. Acoust. Soc. Amer. 4, 273 (1933).  
 151. HERZFELD, K. F. and F. C. RICE: Physic. Rev. (2) 31, 691 (1928).  
 152. HIEDEMANN, E.: Nature (Lond.) 136, 337 (1935). — Z. Physik. 96, 273 (1935).  
 153. — u. H. R. ASBACH: Physik. Z. 34, 494 (1933).  
 154. — — Physik. Z. 34, 734 (1933).  
 155. — — Physik. Z. 35, 26 (1934).  
 156. — — Z. Physik 87, 442 (1934).  
 157. — — u. K. H. HOESCH: Naturwiss. 22, 465 (1934).  
 158. — — — Z. Physik 90, 322 (1934).  
 159. — u. CH. BACHEM: Z. Physik 89, 502 (1934).  
 160. — — Z. Physik 91, 418 (1934).  
 161. — — Z. Physik 94, 68 (1935).  
 162. — — u. H. R. ASBACH: Nature (Lond.) 133, 176 (1934).  
 163. — — — Z. Physik 87, 734 (1934).  
 164. — — — Z. Physik 88, 395 (1934).  
 165. — u. K. H. HOESCH: Naturwiss. 23, 511 (1935).  
 166. — — Z. Physik 96, 268 (1935).  
 167. — — Naturwiss. 23, 577 (1935).  
 168. — u. N. SEIFEN: Z. Physik 91, 413 (1934).  
 169. HIPPEL, A. v.: Ann. Physik (4) 75, 521 (1924); 76, 590 (1925).  
 170. HOLLMANN, H. E. u. W. BAUCH: Naturwiss. 23, 35 (1935).  
 171. HOLTZMANN, M.: Physik. Z. 26, 147 (1925).  
 172. HOPFIELD, J. J.: Nature (Lond.) 134, 737 (1934).  
 173. HOPWOOD, F. L.: J. Sci. Instr. 6, 34 (1929).  
 174. — Nature (Lond.) 128, 748 (1931).  
 175. HUBBARD, J. C.: Physic. Rev. (2) 35, 1442 (1930).  
 176. — Physic. Rev. (2) 36, 1668 (1930).  
 177. — Physic. Rev. (2) 38, 1011 (1931).  
 178. — Physic. Rev. (2) 40, 1026 (1932).  
 179. — Physic. Rev. (2) 41, 523 (1932).  
 180. — J. Acoust. Soc. Amer. 4, 99 (1932).  
 181. — J. Acoust. Soc. Amer. 4, 172 (1933).  
 182. — and A. L. LOOMIS: Nature (Lond.) 120, 189 (1927).  
 183. — — J. opt. Soc. Amer. 17, 295 (1928).  
 184. — — Philosophic. Mag. 5, 1170 (1928).

185. HUBBARD, J. C. and A. L. LOOMIS: *Physic. Rev.* (2) **31**, 158 (1928).  
 186. HUMBY, S. R.: *Proc. physic. Soc. Lond.* **39**, 435 (1927).  
 187. HUNTINGTON, H. B.: *J. chem. Physics.* **2**, 441 (1934).  
 188. ISHII, CH.: *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **26**, 201 (1935).  
 189. JOHNSON, E. A.: *Physic. Rev.* **45**, 641 (1934).  
 190. JOHNSON, C. H.: *J. of Physiol.* **67**, 356 (1929).  
 191. JUSTI: *Physik. Z.* **35**, 217 (1934) in *Tätigkeits-Ber. d. P. T. R. A.*  
 192. KAO, P. T.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **193**, 21 (1931). — *Ann. Physique* (10) **17**, 315 (1932).  
 193. KING, L. V.: *Canad. J. Res.* **11**, 135 (1934).  
 194. — *Canad. J. Res.* **11**, 484 (1934).  
 195. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **147**, 212 (1934).  
 196. KINOSHITA, M. and CH. ISHII: *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **19**, 83 (1932).  
 197. KISTIAKOWSKY, G. B. and W. T. RICHARDS: *J. amer. chem. Soc.* **52**, 4661 (1930).  
 198. KLAUER, F.: *Physik. Z.* **36**, 208 (1935).  
 199. KLEIN, E. and W. D. HERSHBERGER: *Physic. Rev.* (2) **36**, 1262 (1930).  
 200. — — *Physic. Rev.* (2) **37**, 109 (1931).  
 201. — — *Physic. Rev.* (2) **37**, 760 (1931).  
 202. KNESER, H. O.: *Physik. Z.* **32**, 179 (1931).  
 203. — *Ann. Physik* (5) **11**, 761 (1931).  
 204. — *Ann. Physik* (5) **11**, 777 (1931) und **12**, 1015 (1932).  
 205. — *Nature Lond.* **129**, 797 (1932).  
 206. — *J. Acoust. Soc. Amer.* **5**, 122 (1933).  
 207. — *Ann. Physik* (5) **16**, 337 (1933).  
 208. — *Ann. Physik* (5) **16**, 360 (1933).  
 209. — *Z. techn. Physik* **15**, 559 (1934).  
 210. — *Physik. Z.* **35**, 983 (1934).  
 211. — u. V. O. KNUDSEN: *Ann. Physik* (5) **21**, 682 (1935).  
 212. — u. M.-H. WALLMANN: *Naturwiss.* **22**, 510 (1934).  
 213. — u. ZÜHLKE: *Z. Physik* **77**, 649 (1932).  
 214. KNUDSEN, V. O.: *Physic. Rev.* (2) **43**, 1051 (1933).  
 215. — *J. Acoust. Soc. Amer.* **5**, 64 (1933).  
 216. — *J. Acoust. Soc. Amer.* **5**, 112 (1933).  
 217. — *J. Acoust. Soc. Amer.* **6**, 197 (1935).  
 218. — and H. O. KNESER: *J. Acoust. Soc. Amer.* **5**, 4 (1933).  
 219. — and L. OBERT: *Physic. Rev.* (2) **47**, 265 (1935).  
 220. KÖNIG, R.: *Ann. Physik* (3) **69**, 626 u. 721 (1899).  
 221. KRÖNCKE, H.: *Physik. Z.* **31**, 908 (1930).  
 222. — *Physik. Z.* **33**, 733 (1932).  
 223. — *Z. techn. Phys.* **13**, 196 (1932).  
 224. KUNDT, A. u. O. LEHMANN: *Poggendorffs Ann.* **153**, 1 (1874).  
 225. KUNTZE, W.: *Schiffbau* **35**, 379 (1934).  
 226. LANGEVIN, P.: *Franz. Patent* Nr. 505 903 (1918).  
 227. — *Brit. Patent* Nr. 145 691 (1920).  
 228. — *Spec. Publ. internat. hydrograph. Bureau Monaco* 1924.  
 229. — *Hydrograph. Rev. Monaco* 1926, No 14.  
 230. — *Rev. gén. Électr.* **23**, 626 (1928).  
 231. LAWLOR: *J. Acoust. Soc. Amer.* **4**, 284 (1933).  
 232. LEBEDEW: *Ann. Physik* **35**, 171 (1911).  
 233. LINDSAY, R. B.: *Physic. Rev.* (2) **32**, 515 (1928).  
 234. LIU, S.-CH. u. H. WU: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 791 (1932).  
 235. — — *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1005 (1934).  
 236. LUCAS, R.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **195**, 1066 (1932).

237. LUCAS, R.: C. r. Acad. Sci. Paris 199, 1107 (1934).  
238. — et P. BIQUARD: J. Physique et Radium 3, 464 (1932).  
239. — — C. r. Acad. Sci. Paris 194, 2132 (1932).  
240. — — J. Physique et Radium 5, 119 (1934).  
241. LÜBCKE, E.: Z. Fernmeldetechn. 14, 119 (1933).  
242. LUCK, D. G. C.: Physic. Rev. (2) 40, 125 (1932).  
243. — Physic. Rev. (2) 40, 440 (1932).  
244. MALOV, N. N.: Hochfrequenztechn. u. Elektroak. 42, 115 (1933).  
245. — u. S. N. RSCHEVKIN: Hochfrequenztechn. u. Elektroak. 40, 134 (1932).  
246. MARINESCO, N. u. J. J. TRILLAT: C. r. Acad. Sci. Paris 196, 858 (1933).  
247. — u. M. REGGIANI: C. r. Acad. Sci. Paris 200, 548 (1935).  
248. MARRO: Electrician 111, 609 (1933).  
249. MATSUDEIRA, M. u. A. SATO: Tohoku J. exper. Med. 22, 412 (1934).  
250. MEISSNER, A.: Z. techn. Physik 7, 585 (1926).  
251. MÜLLER, H.: Physik. Z. 31, 350 (1930).  
252. — u. KRAEFFT: Z. Physik 75, 313 (1932).  
253. — — Physik. Z. 33, 305 (1932).  
254. — u. E. WAETZMANN: Z. Physik 62, 167 (1930).  
255. MÜLWERT, H.: Arch. Ohr- usw. Heilk. 125, 266 (1930).  
256. NEKLEPAJEV, N.: Ann. Physik 35, 175 (1911).  
257. NORTON, G. A.: Physic. Rev. (2) 44, 951 (1933).  
258. OKA, S.: Proc. physic. math. Soc. Japan 15, 247 (1932).  
259. — Proc. physic. math. Soc. Japan 15, 413 (1933).  
260. OLDENBERG, O.: Physic. Rev. (2) 37, 194 (1931).  
261. PALAIOLOGOS: Z. Physik 12, 375 (1922).  
262. PEARSON, E. B.: Proc. physic. Soc. Lond. 47, 136 (1935).  
263. PENMAN, H. L.: Proc. physic. Soc. Lond. 47, 543 (1935).  
264. PIELEMEIER, W. H.: Physic. Rev. 33, 1094 (1929).  
265. — Physic. Rev. 34, 1184 (1929).  
266. — Physic. Rev. 35, 1417 (1930).  
267. — Physic. Rev. 36, 1005 (1930).  
268. — Physic. Rev. 36, 1667 (1930).  
269. — Physic. Rev. 38, 1236 (1931).  
270. — Physic. Rev. 37, 1682 (1931).  
271. — Physic. Rev. 41, 833 (1932).  
272. — Physic. Rev. 42, 436 (1932).  
273. — J. Acoust. Soc. Amer. 4, 174 (1933).  
274. PIERCE, C. W.: Proc. amer. Acad. Boston 60, 271 (1925).  
275. — Proc. amer. Acad. Boston 63, 1 (1928).  
276. — U. S. Patent Nr. 283 116 (1928).  
277. — Proc. Inst. Radio Eng. 17, 42 (1929).  
278. QUIRK, A. L. u. G. D. ROCK: Rev. Sci. Instr. 6, 6 (1935).  
279. RAILSTON, W. and E. G. RICHARDSON: Proc. physic. Soc. Lond. 47, 533 (1935).  
280. RAMIEN, H.: Z. Physik 70, 353 (1931).  
281. RAMM, W.: Physik. Z. 35, 756 (1934).  
282. RANDALL, C. R.: Bur. Stand. J. Res. 8, 79 (1932).  
283. RAYLEIGH, LORD.: Theory of Sound. London 1894/96.  
284. REGGIANI, M.: C. r. Acad. Sci. Paris 200, 123 (1935).  
285. REID, C. D.: Physic. Rev. (2) 35, 814 (1930).  
286. — Physic. Rev. (2) 37, 1147 (1931).  
287. — J. Acoust. Soc. Amer. 4, 174 (1933).  
288. RICH, D. L. u. W. H. PIELEMEIER: Physic. Rev. 25, 117 (1925).  
289. RICHARDS, W. T.: Proc. nat. Acad. Amer. Washington 15, 310 (1929).  
290. — J. amer. chem. Soc. 51, 1724 (1929).



291. RICHARDS, W. T.: Proc. nat. Acad. Amer. Washington 17, 611 (1931).  
292. — Science (N. Y.) 76, 36 (1932).  
293. — J. Acoust. Soc. Amer. 4, 173 (1933).  
294. — J. chem. Physics 1, 863 (1933).  
295. — J. chem. Physics 2, 263 (1934).  
296. — and J. A. REID: Nature (Lond.) 130, 739 (1932).  
297. — — J. chem. Physics 1, 114 (1933).  
298. — — J. chem. Physics 1, 737 (1933).  
299. — — J. chem. Physics 2, 198 (1934).  
300. — — J. chem. Physics 2, 206 (1934).  
301. — and A. L. LOOMIS: J. amer. chem. Soc. 49, 3086 (1927).  
302. — — Proc. nat. Acad. Amer. Washington 15, 587 (1929).  
303. RICHARDSON, E. G.: Proc. roy. Soc. 112, 522 (1926).  
304. — Proc. physic. Soc. Lond. 43, 394 (1931).  
305. — J. Acoust. Soc. Amer. 4, 177 (1933).  
306. — Proc. roy. Soc. A 146, 56 (1934).  
307. — Les appareils à fil chaud. Paris: Gauthier-Villard 1934.  
308. RICHARDSON, L.: British Patent 1912.  
309. ROCARD, Y.: Propagation et absorption du Son. Paris: Hermann et Cie. 1935.  
310. RODEWALD, W.: Z. techn. Physik 15, 192 (1934).  
311. ROGERS, H. H.: Physic. Rev. (2) 41, 369 (1932).  
312. — Physic. Rev. (2) 45, 208 (1934).  
313. RÖHRICH, K.: Z. Physik 73, 813 (1932).  
314. ROSE, M. E.: J. chem. Physics 2, 260 (1934).  
315. ROY, A. S. and M. E. ROSE: Physic. Rev. (2) 47, 335 (1935).  
316. — — Proc. roy. Soc. Lond. 149, 511 (1935).  
317. RSCHEVKIN, S. N. u. E. P. OSTROWSKY: Acta physico-chim. (U.S.S.R.) 1, 741 (1935).  
318. RUEDY, R.: Canad. J. Res. 5, 149 (1931).  
319. — Canad. J. Res. 5, 297 (1931).  
320. — Canad. J. Res. 7, 86 (1932).  
321. — Canad. J. Res. 10, 244 (1934).  
322. RUTGERS, A. J.: Ann. Physik 16, 350 (1933).  
323. SACERDOTE, G.: Alta Frequenza 2, 516 (1933).  
324. SACK, R.: Helvet. physic. Acta 7, 657 (1934).  
325. SAXTON, H.: Physic. Rev. (2) 45, 749 (1934).  
326. SCHAEFER, CL. u. L. BERGMANN: Berl. Ber. 1934, Nr 11, 155.  
327. — — Berl. Ber. 1934, Nr 13/14, 192.  
328. — — Naturwiss. 22, 685 (1934).  
329. — — Forschgn u. Fortschr. 10, 370 (1934).  
330. — — E. FUES u. H. LUDLOFF: Berl. Ber. 1935, Nr 14, 222.  
331. SCHMIDT, F. O., C. H. JOHNSON and A. R. OLSON: J. amer. chem. Soc. 51, 370 (1929).  
332. — A. R. OLSON and C. H. JOHNSON: Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 28, 782 (1931).  
333. — and B. UHLENMEYER: Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 27, 626 (1929).  
334. SCHOENECK, H.: Z. Physik 92, 390 (1934).  
335. SCHULTZE, A.: Metallwirtsch.-Wiss. u. -Techn. 13, 929 (1934).  
336. SHERRATT, G. G. u. E. GRIFFITHS: Proc. roy. Soc. Lond. A 147, 292 (1934).  
337. SLEE, J. A.: J. Inst. electr. Engr. 70, 269 (1932).  
338. SMITH, F. D.: Philosophic. Mag. (7) 19, 1137 (1935).  
339. SOKOLOFF, S. J.: Elektr. Nachr.-Techn. 6, 454 (1929).  
340. — Physik. Z. 36, 142 (1935).

341. ŠPAKOVSKIY, B.: C. r. Acad. Sci. Leningrad 3, 588 (1934).  
342. STANLEY, W. M.: Science (N. Y.) 80, 339 (1934).  
343. STENZEL, H.: Elektr. Nachr.-Techn. 4, 239 (1927).  
344. — Elektr. Nachr.-Techn. 12, 16 (1935).  
345. STRAUBEL, H.: Physik. Z. 32, 379 (1931). — Hochfrequenztechn. u. Elektroak. 38, 19 (1931).  
346. STRUTT, M. J. O.: Ann. Physik 11, 129 (1931).  
347. SWANSON, J. CH.: Rev. Sci. Instr. 4, 603 (1933).  
348. — J. chem. Physics 2, 689 (1934).  
349. — and J. C. HUBBARD: Physic. Rev. (2) 45, 291 (1934).  
350. SZALAY, A.: Z. physik. Chem. A 164, 234 (1933).  
351. — Physik. Z. 35, 293 (1934).  
352. SZENT-GYÖRGYI, A.: Nature (Lond.) 131, 278 (1933).  
353. TAKAHASHI, W. N. and R. J. CHRISTENSEN: Science (N. Y.) 79, 415 (1934).  
354. TAKÉUSHI, T. and J. SATO: Bull. Tokyo Univ. Eng. 3, 271 (1934).  
355. TAWIL, E. P.: C. r. Acad. Sci. Paris 185, 114 (1927).  
356. — C. r. Acad. Sci. Paris 191, 92 (1930).  
357. — C. r. Acad. Sci. Paris 191, 168 (1930).  
358. — C. r. Acad. Sci. Paris 191, 998 (1930).  
359. TAYLOR, G. B. and D. O. SPROULE: Trans. roy. Soc. Canada 23, 91 (1929).  
360. TEETER jr., CH. E.: J. chem. Physics 1, 251 (1933).  
361. THOMPSON, G. E.: Physic. Rev. (2) 36, 77 (1930).  
362. VANCE, CH. B.: Physic. Rev. (2) 39, 737 (1932).  
363. VERHOEK, F. and F. DANIELS: J. amer. chem. Soc. 53, 1186 (1931).  
364. VINCENT, J. H.: Electrician 101, 729 (1928).  
365. — Electrician 102, 11 (1929).  
366. — Proc. physic. Soc. Lond. 41, 476 (1929).  
367. — J. Sci. Instr. 6, 89 (1929).  
368. — Proc. physic. Soc. Lond. 43, 166 (1931).  
369. WACHSMUTH, R. u. H. AUER: Z. Physik 47, 323 (1928).  
370. WAETZMANN, E.: Naturwiss. 16, 677 (1928).  
371. WALLMANN, M. H.: Ann. Physik 21, 671 (1935).  
372. WILSON jr., E. B. and W. T. RICHARDS: J. physic. Chem. 36, 1268 (1932).  
373. WINKELMANN, A.: Ann. Physik (4) 27, 905 (1908).  
374. WOOD, R. W.: Atti Congr. internaz. Physici Como 1, 291 (1928).  
375. — Physic. Rev. 29, 373 (1927).  
376. — and A. L. LOOMIS: Physic. Rev. 29, 373 (1927).  
377. — — Philosophic. Mag. (7) 4, 417 (1927).  
378. WU, H. and S. LIU: Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 28, 782 (1931).  
379. WYSS, R.: Helvet. physic. Acta 7, 406 (1934).  
380. YAGI, H. and S. MADSUO: Rep. Radio Res. a. Works Jap. 2, 287 (1932).  
381. YEAGLEY, H. L.: Physic. Rev. (2) 45, 749 (1934).  
382. — Rev. Sci. Instr. 6, 148 (1935).  
383. ZENER, GL.: Physic. Rev. (2) 38, 277 (1931).  
384. ZUBER, K.: Helvet. physic. Acta 7, 454 (1934).  
385. ZÜHLKE, J.: Ann. Physik (5) 21, 667 (1935).

# Inhalt der Bände 1—14.

(1922—1935.)

## I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
<b>Auerbach, Friedrich</b> (Berlin), Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation . . . . .	1	228—255
<b>Bartels, J.</b> (Berlin-Eberswalde), Die höchsten Atmosphärenschichten . . . . .	7	114—157
— Geophysikalischer Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung . . . . .	9	38—78
<b>Becker, Fr.</b> (Berlin-Potsdam), Über interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum . . . . .	9	1—37
— (Bonn), Das lokale Sternsystem . . . . .	11	1—30
— und <b>W. Grotrian</b> (Berlin-Potsdam), Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien . . . . .	7	8—91
<b>Benedicks, C.</b> (Stockholm), Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität . . . . .	8	25—68
<b>Bjerrum, Niels</b> (Kopenhagen), Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen . . . . .	5	125—145
<b>Blaton, J.</b> (Lemberg), s. unter A. Rubinowicz		
<b>Bodenstein, Max</b> (Hannover), Chemische Kinetik . . . . .	1	197—209
— Photochemie . . . . .	1	210—227
<b>Boegehold, H.</b> (Jena), Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit <b>ABBE</b> . . . . .	8	69—146
<b>Bonhoeffer, K. F.</b> (Berlin), Über die Eigenschaften der freien Wasserstoffatome . . . . .	6	201—230
<b>Born, Max</b> (Göttingen), Chemische Bindung und Quantenmechanik . . . . .	10	287—444
<b>Bothe, W.</b> , s. unter R. Fleischmann		
<b>Bottlinger, K. F.</b> (Berlin-Neubabelsberg), Die Rotation der Milchstraße . . . . .	11	31—63
<b>Braunbek, W.</b> (Stuttgart), Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers . . . . .	6	124—154
<b>Brill, A.</b> (Berlin-Neubabelsberg), Die Strahlung der Sterne . . . . .	3	1—37
<b>Brodhun, E.</b> (Berlin), Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert . . . . .	6	231—278
<b>Brüche, E.</b> (Berlin), Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln . . . . .	8	185—228
<b>ten Bruggencate, P.</b> (Greifswald), Die veränderlichen Sterne . . . . .	10	1—83
<b>v. Brunn, A.</b> (Danzig-Langfuhr), Der empirische Zeitbegriff . . . . .	4	70—85
<b>Cassel, H.</b> (Berlin), Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes . . . . .	6	104—123
<b>Coehn, Alfred</b> (Göttingen), Kontaktpotential . . . . .	1	175—196
<b>Dehlinger, Ulrich</b> (Stuttgart), Röntgenforschung in der Metallkunde . . . . .	10	325—386
<b>Estermann, I.</b> (Hamburg), Elektrische Dipolmomente von Molekülen . . . . .	8	258—306
<b>Eucken, A.</b> (Breslau), Der <b>NERNST'SCHE</b> Wärmesatz . . . . .	1	120—162
<b>Falkenhagen, H.</b> (Köln), Struktur elektrolytischer Lösungen . . . . .	14	130—200

	Band	Seite
<b>Farkas, L.</b> (Berlin-Dahlem), Über Para- und Orthowasserstoff	12	163—218
<b>Fleischmann, R. und W. Bothe</b> (Heidelberg), Künstliche Kern- $\gamma$ -Strahlen, Neutronen, Positronen . . . . .	13	1—56
— — Künstliche Kernumwandlung . . . . .	14	1—41
<b>Franck, J.</b> (Göttingen), Neuere Erfahrungen über quanten- haften Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen . . . . .	2	106—123
<b>Frerichs, Rudolf</b> (Berlin-Charlottenburg), Das Wasserstoff- isotop . . . . .	13	257—309
<b>Freundlich, Erwin</b> (Berlin-Potsdam), Die Energiequellen der Sterne . . . . .	6	27—43
<b>Freundlich, H.</b> (Berlin-Dahlem), Die Orientierung von Mole- külen an Grenzflächen . . . . .	12	82—114
<b>Frumkin, A.</b> (Moskau), Die Elektrokapillarkurve . . . . .	7	235—275
<b>Geiger, H.</b> (Tübingen), Die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung . . . . .	14	42—78
<b>Geiringer, Hilda</b> (Brüssel) und <b>Willy Prager</b> (Istanbul), Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand . . . . .	13	310—363
<b>Gerlach, Walther</b> (Tübingen), Magnetismus und Atombau . . . . .	2	124—146
— Atomstrahlen . . . . .	3	182—198
<b>Grammel, R.</b> (Stuttgart), Neuere Untersuchungen über kri- tische Zustände rasch umlaufender Wellen . . . . .	1	92—119
<b>Grottrian, W.</b> , s. unter F. Becker		
<b>Gudden, Bernhard</b> (Göttingen), Elektrizitätsleitung in kristalli- sierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle . . . . .	3	116—159
— <b>B.</b> (Erlangen), Elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter . . . . .	13	223—256
<b>Güntherschulze, A.</b> (Berlin-Charlottenburg), Elektrische Ven- tile und Gleichrichter . . . . .	3	277—315
<b>Guth, E. und H. Mark</b> (Wien), Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe . . . . .	12	115—162
<b>Halpern, O.</b> , s. unter Hans Thirring		
<b>Hanle, W.</b> (Göttingen), Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz . . . . .	4	214—232
— und <b>K. Larché</b> (Jena), Die Lichtausbeute bei Stoßanregung	10	285—324
<b>Heckmann, G.</b> (Göttingen), Die Gittertheorie der festen Körper	4	100—153
<b>Henning, F.</b> (Berlin-Lichterfelde), Wärmestrahlung . . . . .	1	163—174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen . . . . .	2	88—105
<b>Hertz, Paul</b> (Göttingen), Statistische Mechanik . . . . .	1	60—91
<b>Herzberg, Gerhard</b> (Darmstadt), Die Prädissoziation und ver- wandte Erscheinungen . . . . .	10	207—284
<b>Heß, R.</b> (München), Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne	3	38—54
<b>Hettner, G.</b> (Berlin), Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte . . . . .	7	209—234
<b>Hiedemann, E.</b> (Köln), Ultraschall . . . . .	14	201—263
<b>v. Hippel, A.</b> (Kopenhagen), Der elektrische Durchschlag in Gasen und festen Isolatoren . . . . .	14	79—129
<b>Hopmann, J.</b> (Bonn), Die Bewegungen der Fixsterne . . . . .	2	1—18
<b>Houtermans, F. G.</b> (Berlin-Charlottenburg), Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns . . . . .	9	123—221
<b>Hückel, E.</b> (Zürich), Zur Theorie der Elektrolyse . . . . .	3	199—276
<b>Hund, F.</b> (Leipzig), Molekelbau . . . . .	8	147—184
<b>Jeffreys, Harold</b> (Cambridge), The origin of the solar system	7	1—7

	Band	Seite
<b>Johnsen, A.</b> (Berlin), Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur . . . . .	1	270—297
<b>Jordan, P.</b> (Hamburg), Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand . . . . .	7	158—208
<b>Kallmann, H. und H. Mark</b> (Berlin-Dahlem), Der COMPTONSche Streuprozeß . . . . .	5	267—325
<b>Kallmann und H. Schüler</b> (Berlin-Neubabelsberg), Hyperfeinstruktur und Atomkern . . . . .	11	134—175
<b>Katz, J. R.</b> (Kopenhagen), Die Quellung I. Teil . . . . .	3	316—404
— Die Quellung II. Teil . . . . .	4	154—213
<b>Kienle, Hans</b> (Göttingen), die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie . . . . .	3	55—66
<b>Kirchner, F.</b> (München), Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen . . . . .	11	64—133
— (Leipzig), Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne . . . . .	13	57—88
<b>Kirsch, G.</b> (Wien), Atomzertrümmerung . . . . .	5	165—191
<b>Kneser, H. O.</b> (Marburg), Der aktive Stickstoff . . . . .	8	229—257
<b>Kohl, K.</b> (Erlangen), Über ungedämpfte elektrische Ultraschwellen . . . . .	9	275—341
<b>Kohlrausch, K. W. F.</b> (Graz), Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes . . . . .	5	192—212
<b>Kohlschütter, Arnold</b> (Bonn), Spektroskopische Parallaxenforschung . . . . .	12	1—35
<b>Kopff, A.</b> (Heidelberg), Das Milchstraßensystem . . . . .	2	50—81
— (Berlin-Dahlem), Probleme der fundamentalen Positions-astronomie . . . . .	8	1—24
<b>Kratzer, A.</b> (Münster), Stand der Theorie der Bandenspektren . . . . .	1	315—334
<b>Lanczos, Cornel</b> (Frankfurt a. M., z. Z. Lafayette, Indiana), Die neue Feldtheorie Einsteins . . . . .	10	97—132
<b>Landé, Alfred</b> (Tübingen), Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt . . . . .	2	147—162
<b>Larché, K.</b> , s. unter W. Hanle		
<b>Laski, G.</b> (Berlin), Ultrarotforschung . . . . .	3	86—115
<b>v. Laue, M.</b> (Berlin-Zehlendorf), Röntgenstrahlenspektroskopie . . . . .	1	256—269
— Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenz in neuer Form . . . . .	10	133—158
<b>Mark, H.</b> , s. unter H. Kallmann		
— s. unter E. Guth		
<b>Masing, G. und M. Polanyi</b> (Berlin), Kaltreckung und Verfestigung . . . . .	2	177—245
<b>Meißner, W.</b> (Berlin-Charlottenburg), Supraleitfähigkeit . . . . .	11	218—263
<b>Meitner, Lise</b> (Berlin-Dahlem), Der Zusammenhang zwischen $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen . . . . .	3	160—181
<b>Meyermann, B.</b> (Göttingen), Die Schwankungen unseres Zeitmaßes . . . . .	7	92—113
<b>Minkowski, R.</b> (Hamburg) und <b>H. Sponer</b> (Göttingen), Über den Durchgang von Elektronen durch Atome . . . . .	3	67—85
<b>Noddack, I. und W.</b> (Berlin-Charlottenburg), Das Rhenium . . . . .	6	333—373
<b>Orthmann, W.</b> (Berlin), Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte . . . . .	6	155—200
<b>Paneth, Fritz</b> (Berlin), Das periodische System der chemischen Elemente . . . . .	1	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium) . . . . .	2	163—176

	Band	Seite
Pease, F. G. (Pasadena, Cal.), Interferometer Methods in Astronomy . . . . .	10	84—96
Peierls, R. (Zürich), Elektronentheorie der Metalle . . . . .	11	264—322
Pietsch, Erich (Berlin), Gasabsorption unter dem Einfluß der elektrischen Entladung — clean up — und verwandte Erscheinungen . . . . .	5	213—266
Polanyi, M., s. unter G. Masing		
Prager, R. (Berlin-Neubabelsberg), Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921 . . . . .	1	1—25
— Willy, s. unter Hilda Geiringer		
Prey, A. (Prag), Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse . . . . .	4	30—69
Pringsheim, Peter (Berlin), Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz . . . . .	1	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen . . . . .	5	146—164
Rubinowicz, A. und J. Blaton (Lemberg), Die Quadrupolstrahlung . . . . .	11	176—217
Rupp, E. (Berlin), Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung . . . . .	9	79—122
Sack, H. (Leipzig), Dipolmoment und Molekularstruktur . . . . .	8	307—366
Schiebold, E. (Leipzig), Kristallstruktur der Silikate . . . . .	11	352—434
— Kristallstruktur der Silikate, II. Teil . . . . .	12	219—296
Schmidt, Hermann (Düsseldorf), Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper . . . . .	7	342—383
Schnauder, G. (Berlin-Potsdam), Entwicklung und Stand der Parallaxenforschung . . . . .	2	19—49
Schoenberg, Erich (Breslau), Über die Strahlung der Planeten	5	1—46
Schüler, H., s. unter H. Kallmann		
Schwab, Georg-Maria (München), Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiet der heterogenen Gasreaktionen . . . . .	7	276—341
Seliger, Paul (Berlin-Lichterfelde), Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie . . . . .	5	47—95
— Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil . . . . .	6	279—332
Simon, F. (Berlin), Fünfundzwanzig Jahre NERNSTScher Wärmesatz . . . . .	9	222—274
Sponer, H. (Göttingen), Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen . . . . .	6	75—103
— s. unter R. Minkowski		
Steinhaus, W. (Berlin-Charlottenburg), Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe . . . . .	6	44—74
Steinke, E. G. (Königsberg i. Pr.), Die kosmische Ultrastrahlung	13	89—147
Stracke, G. (Berlin-Dahlem), Die kleinen Planeten . . . . .		1—29
Strömgren, Elis (Kopenhagen), Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem . . . . .	4	233—242
Stuart, H. A. (Königsberg, z. Z. Berkeley, Cal.), Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau . . . . .	10	159—206
Suhrmann, R., Über den äußeren Photoeffekt an adsorbierten Schichten . . . . .	13	148—222
Thirring, Hans (Wien), Die Relativitätstheorie . . . . .	1	26—59

	Band	Seite
<b>Thirring, Hans</b> (Wien), Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926	7	384—431
— und <b>O. Halpern</b> (Leipzig), Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Zweiter Teil: Die Weiterentwicklung seit 1926	8	367—508
<b>Tomaschek, Rudolf</b> (Marburg/Lahn), Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft	12	36—81
<b>Vogt, E.</b> (Marburg), Magnetismus der metallischen Elemente	11	323—351
— <b>H.</b> (Heidelberg), Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne	6	1—26
<b>Wanach, B.</b> (Berlin-Potsdam), Die Polhöenschwankungen	2	82—87
<b>Wegener, Alfred</b> (Graz), Ergebnisse der dynamischen Meteorologie	5	96—124
<b>Wehnelt, A.</b> (Berlin-Dahlem), Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen	4	86—99
<b>Wentzel, Gregor</b> (München), Fortschritte der Atom- und Spektraltheorie	1	298—314

## II. Sachverzeichnis.

<b>Aggregatzustand, adsorbierter</b> (H. Cassel, Berlin)	6	104—123
<b>Astronomie, Fortschritte im Jahre 1921</b> (R. Prager, Berlin-Neubabelsberg)	1	1—25
<b>Atmosphärenschichten, höchste</b> (J. Bartels, Berlin-Eberswalde)	7	114—157
<b>Atom- und Spektraltheorie, Fortschritte</b> (Gregor Wentzel, München)	1	298—314
<b>Atombau und Magnetismus</b> (W. Gerlach, Tübingen)	2	124—146
<b>Atome, Durchgang von Elektronen</b> (R. Minkowski, Hamburg und H. Sponer, Göttingen)	3	67—85
— und Moleküle, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
<b>Atomkern, Neuere Arbeiten über Quantentheorie des</b> (F. G. Houtermans, Berlin-Charlottenburg)	9	123—221
— Hyperfeinstruktur und (H. Kallmann, Berlin-Dahlem und H. Schüler, Berlin-Neubabelsberg)	11	134—175
<b>Atomstrahlen</b> (W. Gerlach, Tübingen)	3	182—198
<b>Atomzertrümmerung</b> (G. Kirsch, Wien)	5	165—191
<b>Bandenspektren, Stand der Theorie</b> (R. Kratzer, Münster)	1	315—334
<b><math>\beta</math>- und <math>\gamma</math>-Strahlen, Zusammenhang</b> (Lise Meitner, Berlin-Dahlem)	3	160—181
<b>Chemische Bindung und Quantenmechanik</b> (Max Born, Göttingen)	11	387—404
<b>Chemische Elemente, Periodisches System</b> (Fritz Paneth, Berlin)	1	362—403
<b>Chemische Kinetik</b> (Max Bodenstein, Hannover)	1	197—209
<b>Comptonischer Streuprozeß</b> (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267—325
<b>Dipolmoment und Molekularstruktur</b> (H. Sack, Leipzig)	8	307—366
<b>Dipolmomente, elektrische, von Molekülen</b> (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306
<b>Dissoziation, elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie</b> (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255

	Band	Seite
Dissoziationswärme von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen) . . . . .	6	75—103
Dreikörperproblem, Bewegungsformen (Elis Strömghren, 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
— Lösungen, Struktur (H. Falkenhagen, Köln) . . . . .	14	130—200
Elektronen, Durchgang durch Atome (R. Minkowski, Hamburg und H. Sponer, Göttingen) . . . . .	3	67—85
— freie, als Sonden des Baues der Molekeln (E. Brüche, Berlin) . . . . .	8	185—228
Elektronenbeugung, Experimentelle Untersuchungen (E. Rupp, Berlin) . . . . .	9	79—122
Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen (F. Kirchner, München) . . . . .	11	64—133
Elektronentheorie der Metalle (R. Peierls, Zürich) . . . . .	11	264—322
Element 72 (Hafnium) (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	2	163—176
Elemente, chemische, Periodisches System (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	1	362—403
Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne (F. Kirschner, Leipzig) . . . . .	13	57—88
Feldtheorie, Einsteins neue (Cornel Lanczos, Frankfurt a. M.)	10	97—132
Ferromagnetische Erscheinungen und magnetische Eigen- schaften der Stoffe (W. Steinhaus, Berlin-Charlotten- burg) . . . . .	6	44—74
Fester Körper, Gittertheorie (G. Heckmann, Göttingen) . . . . .	4	100—153
— Wärmestrahlung (Hermann Schmidt, Düsseldorf) . . . . .	7	342—383
— Zustandsgleichung und -begrenzung (W. Braunbek, Stuttgart) . . . . .	6	124—154
Fester Körper, Gittertheorie (G. Heckmann, Göttingen) . . . . .	4	100—153
— Wärmestrahlung (Hermann Schmidt, Düsseldorf) . . . . .	7	342—383
— Zustandsgleichung und -begrenzung (W. Braunbek, Stuttgart) . . . . .	6	124—154
Fixsterne, Bewegungen (J. Hopmann, Bonn) . . . . .	2	1—18
$\gamma$ -Strahlen, Kern-, künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg) . . . . .	13	1—56
Gasabsorption unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch, Berlin) . . . . .	5	213—266
Gasreaktionen, heterogene, theoretische und experimentelle Fortschritte (Georg-Maria Schwab, München) . . . . .	7	276—341
Gittertheorie, Feste Körper (G. Heckmann, Göttingen) . . . . .	4	100—153
Gleichrichter und Ventile, elektrische (Güntherschulze, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	3	277—315
Grenzflächen, Orientierung von Molekülen (H. Freundlich, Berlin-Dahlem) . . . . .	12	82—114
Hafnium (Element 72) (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	2	163—176



	Band	Seite
Halbleiter, elektronischer, elektrische Leitfähigkeit (B. Guden, Erlangen) . . . . .	13	223—256
Hochmolekulare Lösungen, Viskosität (E. Guth und H. Mark, Wien) . . . . .	12	115—162
Hyperfeinstruktur und Atomkern (H. Kallmann, Berlin-Dahlem und H. Schüler, Berlin-Neubabelsberg) . . .	11	134—175
Interferometer Methods in Astronomy (F. G. Pease, Pasadena, Cal.) . . . . .	10	84—96
Interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum (Fr. Becker, Berlin-Potsdam) . . . . .	9	1—37
Ionen, Elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum, Kopenhagen) . . . . .	5	125—145
Ionisierung, lichtelektrische, von Gasen (Peter Pringsheim, Berlin) . . . . .	5	146—164
Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey, Prag) . . . . .	4	30—69
Kaltreckung und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin) . . . . .	2	177—245
Kern- $\gamma$ -Strahlen, künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg) . . . . .	13	1—56
Kernumwandlung, Künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg) . . . . .	14	1—41
Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau (H. A. Stuart, Königsberg, z. Z. Berkeley, Cal.) . . . . .	10	159—206
Kontaktpotential (Alfred Coehn, Göttingen) . . . . .	1	175—196
Kosmische Ultrastrahlung (E. G. Steinke, Königsberg i. Pr.)	13	89—147
— Die Sekundäreffekte (H. Geiger, Tübingen) . . . . .	14	42—78
Kristallisierte Stoffe, Elektrizitätsleitung (Bernhard Gudden, Göttingen) . . . . .	3	116—159
Kristallstruktur, Fortschritte (A. Johnson, Berlin) . . . . .	1	270—297
Kristallstruktur der Silikate (E. Schiebold, Leipzig) . . . . .	11	352—434
— II. Teil (E. Schiebold, Leipzig) . . . . .	12	219—296
Kurzwellen, Ultra-, ungedämpfte elektrische (K. Kohl, Erlangen) . . . . .	9	275—341
Lichtausbeute bei Stoßanregung (W. Hanle und K. Larché, Jena) . . . . .	10	285—324
Lichtelektrische Ionisierung der Gase (Peter Pringsheim, Berlin) . . . . .	5	146—164
— Wirkung und Photolumineszenz (Peter Pringsheim, Berlin) . . . . .	1	335—361
Lichtquantenhypothese, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg) . . . . .	7	158—208
Lichtzerstreuung und Molekülbau, Kerr-Effekt (H. A. Stuart, Königsberg) . . . . .	10	159—206
Lösungen, besonders hochmolekulare, Viskosität (E. Guth und H. Mark, Wien) . . . . .	12	115—162
— Struktur elektrolytischer (H. Falkenhagen, Köln) . . . . .	14	130—200
Magnetische Eigenschaften und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe (W. Steinhaus, Berlin-Charlottenburg)	6	44—74
Magnetismus und Atombau (W. Gerlach, Tübingen) . . . . .	2	124—146
— der metallischen Elemente (E. Vogt, Marburg) . . . . .	11	323—351

	Band	Seite
<b>Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand</b> (Hilda Geiringer, Brüssel und Willy Prager, Istanbul) . . .	13	310—363
— statistische (Paul Hertz, Göttingen) . . . . .	1	60—91
<b>Metalle, Elektronentheorie</b> (R. Peierls, Zürich) . . . . .	11	264—322
<b>Metallische Elemente, Magnetismus</b> (E. Vogt, Marburg) . . .	11	323—351
<b>Metallkunde, Röntgenforschung in der</b> (Ulrich Dehlinger, Stuttgart) . . . . .	10	325—386
<b>Meteorologie, dynamische, Ergebnisse</b> (Alfred Wegener, Graz) . . . . .	5	96—124
<b>Milchstraße, Die Rotation der</b> (K. F. Bottlinger, Berlin-Neubabelsberg) . . . . .	11	31—63
<b>Milchstraßensystem</b> (A. Kopff, Heidelberg) . . . . .	2	50—81
<b>Molekelbau</b> (F. Hund, Leipzig) . . . . .	8	147—184
— Freie Elektronen als Sonden (E. Brüche, Berlin) . . . . .	8	185—228
<b>Molekularstruktur und Dipolmoment</b> (H. Sack, Leipzig) . . .	8	307—366
<b>Molekülbau und Lichtstreuung, Kerr-Effekt</b> (H. A. Stuart, Königsberg) . . . . .	10	159—206
<b>Moleküle und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen</b> (J. Franck, Göttingen) . . . . .	2	106—123
— Elektrische Dipolmomente (I. Estermann, Hamburg) . . . . .	8	258—306
— Orientierung an Grenzflächen (H. Freundlich, Berlin-Dahlem) . . . . .	12	82—114
<b>Nebel, galaktische und Ursprung der Nebellinien</b> (Fr. Becker und W. Grotrian, Berlin-Potsdam) . . . . .	7	8—91
<b>Nernstscher Wärmesatz</b> (A. Eucken, Breslau) . . . . .	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin) . . . . .	9	222—274
<b>Neutronen</b> (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg) . . .	13	1—56
<b>Optische Instrumente seit ABBE, ihre Theorie</b> (H. Boegehold, Jena) . . . . .	8	69—146
<b>Ortho- und Parawasserstoff</b> (L. Farkas, Berlin-Dahlem) . . .	12	163—218
<b>Oxydkathoden, Praktische Anwendungen</b> (A. Wehnelt, Berlin-Dahlem) . . . . .	4	86—99
<b>Parallaxenforschung, Entwicklung und Stand</b> (G. Schnauder, Berlin-Potsdam) . . . . .	2	19—49
— spektroskopische (Arnold Kohlschütter, Bonn) . . . . .	12	1—35
<b>Para- und Orthowasserstoff</b> (L. Farkas, Berlin-Dahlem) . . .	12	163—218
<b>Periodisches System, chemische Elemente</b> (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	1	362—403
<b>Photochemie</b> (M. Bodenstein, Hannover) . . . . .	1	210—227
<b>Photoeffekt, äußerer, an adsorbierten Schichten</b> (R. Suhrmann, Breslau) . . . . .	13	148—222
<b>Photographisches Meßverfahren</b> (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	5	47—95
— — II. Teil (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	6	279—332
<b>Photolumineszenz und lichtelektrische Wirkung</b> (Peter Pringsheim, Berlin) . . . . .	1	335—361
<b>Photometrie, ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert</b> (E. Brodhun, Berlin) . . . . .	6	231—278
<b>Planeten, kleine</b> (G. Stracke, Berlin-Dahlem) . . . . .	4	1—29
— Strahlung (Erich Schoenberg, Breslau) . . . . .	5	1—46
<b>Plastischer Zustand, Mechanik isotroper Körper im</b> (Hilda Geiringer, Brüssel und Willy Prager, Istanbul) . . .	13	310—363
<b>Polhöenschwankungen</b> (B. Wanach, Berlin-Potsdam) . . . . .	2	82—87

	Band	Seite
Positionsastronomie, fundamentale (A. Kopff, Berlin-Dahlem)	8	1—24
Positronen (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg)	13	1—56
Prädissoziation und verwandte Erscheinungen (G. Herzberg, Darmstadt)	10	207—284
Quadrupolstrahlung (A. Rubinowicz und J. Blaton, Lemberg)	11	176—217
Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
Quantenhypothese, Licht-, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg)	7	158—208
Quantenmechanik und chemische Bindung (Max Born, Göttingen)	10	387—444
Quantentheorie des Atomkerns, Neuere Arbeiten (F. G. Houtermans, Berlin-Charlottenburg)	9	123—221
— Grundgedanken I. Teil (Hans Thirring, Wien)	7	384—431
— — II. Teil (O. Halpern, Leipzig und Hans Thirring, Wien)	8	367—508
Quellung, I. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	3	316—404
— II. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	4	154—213
Radioaktives Zerfallsgesetz, Experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz)	5	192—212
Radiometerkräfte, Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen (G. Hettner, Berlin)	7	209—234
Relativitätstheorie (Hans Thirring, Wien)	1	26—59
— allgemeine, Astronomische Prüfungen (Hans Kienle, Göttingen)	3	55—66
Resonanzfluoreszenz, Magnetische Beeinflussung (W. Hanle, Göttingen)	4	214—232
Rhenium (I. und W. Noddack, Berlin-Charlottenburg)	6	333—373
Röntgenforschung in der Metallkunde (Ulrich Dehlinger, Stuttgart)	10	325—386
Röntgeninterferenzen, Elektroneninterferenzen und (F. Kirchner, München)	11	64—133
Röntgenstrahlenspektroskopie (M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf)	1	256—269
Röntgenstrahleninterferenzen, Die dynamische Theorie in neuer Form (M. v. Laue, Berlin)	10	133—158
Schwerkraft, Messung der zeitlichen Änderungen (Rudolf Tomaschek, Marburg/Lahn)	12	36—81
Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung (H. Geiger, Tübingen)	14	42—78
Silikate, Kristallstruktur (E. Schiebold, Leipzig)	11	352—434
— — II. Teil (E. Schiebold, Leipzig)	12	219—296
Solar system, The origin (H. Jeffreys- Cambridge)	7	1—7
Sonnenstrahlung, Veränderungen, geophysikalischer Nachweis (J. Bartels, Berlin-Eberswalde)	9	38—78
Spektral- und Atomtheorie (Gregor Wentzel, München)	1	298—314
Spektroskopische Parallaxenforschung (Arnold Kohlschütter, Bonn)	12	1—35
Sterne, Energiequellen (E. Freundlich, Berlin-Potsdam)	6	27—43
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt, Heidelberg)	6	1—26
— Statistik der Leuchtkräfte (R. Heß, München)	3	38—54
— Strahlung (A. Brill, Berlin-Neubabelsberg)	3	1—37
— veränderliche (P. ten Bruggencate, Greifswald)	10	1—83

	Band	Seite
<b>Sternlicht, Absorption im Weltraum und interstellare Massen</b> (Fr. Becker, Berlin-Potsdam) . . . . .	9	1—37
<b>Sternsystem, lokales</b> (Fr. Becker, Bonn) . . . . .	11	1—30
<b>Stickstoff, aktiver</b> (H. O. Kneser, Marburg) . . . . .	8	229—257
<b>Stoßanregung, Lichtausbeute</b> (W. Hanle und K. Larché, Jena) . . . . .	10	285—324
<b>Streuprozeß, COMPTONScher</b> (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem) . . . . .	5	267—325
<b>Supraleitfähigkeit</b> (W. Meißner, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	11	218—263
<b>Temperaturen, tiefe, Erzeugung und Messung</b> (F. Henning, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	2	88—105
<b>Thermoelektrizität, Jetziger Stand der grundlegenden Kennt-</b> <b>nisse</b> (C. Benedicks, Stockholm) . . . . .	8	25—68
<b>Ultrakurzwellen, ungedämpfte elektrische</b> (K. Kohl, Erlangen) . . . . .	9	275—341
<b>Ultrarotforschung</b> (G. Laski, Berlin) . . . . .	3	86—115
<b>Ultraschall</b> (E. Hiedemann, Köln) . . . . .	14	201—263
<b>Ultrastrahlung, kosmische</b> (E. G. Steinke, Königsberg i. Pr.) . . . . .	13	89—147
— Die Sekundäreffekte der kosmischen (H. Geiger, Tübingen) . . . . .	14	42—78
<b>Ventile und Gleichrichter, elektrische</b> (Güntherschulze, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	3	277—315
<b>Veränderliche Sterne</b> (P. ten Bruggencate, Greifswald) . . . . .	10	1—83
<b>Verfestigung und Kaltreckung</b> (G. Masing und M. Polanyi, Berlin) . . . . .	2	177—245
<b>Viskosität von Lösungen, besonders hochmolekular</b> (E. Guth und H. Mark, Wien) . . . . .	12	115—162
<b>Wärmesatz, NERNSTscher</b> (A. Eucken, Breslau) . . . . .	1	121—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin) . . . . .	9	222—274
<b>Wärmestrahlung</b> (F. Henning, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	1	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt, Düsseldorf) . . . . .	7	342—383
<b>Wasserstoff, Para-, Ortho-</b> (L. Farkas, Berlin-Dahlem) . . . . .	12	163—218
<b>Wasserstoffatome, freie, ihre Eigenschaften</b> (K. F. Bon- hoeffer, Berlin) . . . . .	6	201—230
<b>Wasserstoffisotop</b> (Rudolf Frerichs, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	13	257—309
<b>Wasserstoffkerne, schnelle, Elementumwandlung</b> (F. Kirchner, Leipzig) . . . . .	13	57—88
<b>Wellen, Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch</b> <b>umlaufender</b> (R. Grammel, Stuttgart) . . . . .	1	92—116
<b>Zeemaneffekt, Fortschritte</b> (A. Landé, Tübingen) . . . . .	2	147—162
<b>Zeitbegriff, empirischer</b> (A. v. Brunn, Danzig-Langfuhr) . . . . .	4	70—85
<b>Zeitmaß, Schwankungen</b> (B. Meyermann, Göttingen) . . . . .	7	92—113
<b>Zerfallsgesetz, radioaktives, Experimenteller Beweis für sta-</b> <b>tistischen Charakter</b> (K. W. F. Kohlrausch, Graz) . . . . .	5	192—212
<b>Zustandsgleichung und -begrenzung des festen Körpers</b> (W. Braunbek, Stuttgart) . . . . .	6	124—154

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg

**Der Aufbau der Atomkerne.** Natürliche und künstliche Kernumwandlungen. Von **Lise Meitner** und **Max Delbrück**. Mit 13 Abbildungen. IV, 62 Seiten. 1935. RM 4.50

---

**Molekülspektren** und ihre Anwendung auf chemische Probleme. Von Dr. **H. Sponer**, a. o. Professor an der Universität Göttingen, z. Zt. Universität Oslo.

**I. Tabellen.** VI, 154 Seiten. 1935. RM 16.—, gebunden RM 17.60

**II. Text.** Erscheint im Herbst 1935  
(Der Tabellenband bildet Band XV, der Textband Band XVI der Monographiensammlung „Struktur und Eigenschaften der Materie“.)

---

**Molekülstruktur.** Bestimmung von Molekülstrukturen mit physikalischen Methoden. Von Dr. **H. A. Stuart**, Privatdozent für Physik an der Universität Königsberg i. Pr. („Struktur und Eigenschaften der Materie“, Band XIV.) Mit 116 Abbildungen. X, 389 Seiten. 1934.

RM 32.—, gebunden RM 33.80

---

**Das ultrarote Spektrum.** Von Dr. **Clemens Schaefer**, o. ö. Professor der Physik an der Universität Breslau, und Dr. **Frank Matossi**, Assistent am Physikalischen Institut der Universität Breslau. („Struktur und Eigenschaften der Materie“, Band X.) Mit 161 Abbildungen. VI, 400 Seiten. 1930.

RM 25.20, gebunden RM 26.82

---

**Einführung in die Elektronik.** Die Experimentalphysik des freien Elektrons im Lichte der klassischen Theorie und der Wellenmechanik. Von Privatdozent Dr. **Otto Klemperer**, Kiel. Mit 207 Abbildungen. XII, 303 Seiten. 1933.

RM 18.60, gebunden RM 19.80

---

**Moderne Physik.** Sieben Vorträge über Materie und Strahlung von Professor Dr. **Max Born**, Göttingen. Veranstaltet durch den Elektrotechnischen Verein, e. V., zu Berlin, in Gemeinschaft mit dem Außeninstitut der Technischen Hochschule zu Berlin. Ausgearbeitet von Dr. Fritz Sauter, Berlin. Mit 95 Textabbildungen. VII, 272 Seiten. 1933.

RM 18.—, gebunden RM 19.50

---

### **Astrophysik auf atomtheoretischer Grundlage.**

Von Dr. **Svein Rosseland**, Professor an der Universität Oslo. („Struktur und Eigenschaften der Materie“, Band XI.) Mit 25 Abbildungen. VI, 252 Seiten. 1931.

RM 17.82, gebunden RM 19.08

---

**Lehrbuch der Astronomie.** Von Dr. **Ells Strömgren**, Professor an der Universität Kopenhagen, und Dr. **Bengt Strömgren**, Lektor an der Universität Kopenhagen. Mit 186 Abbildungen. VIII, 555 Seiten. 1933.

RM 30.—, gebunden RM 32.—

---

---

VERLAG VON JULIUS SPRINGER / BERLIN

# Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Herausgegeben von der

Redaktion der „Naturwissenschaften“

*Bezieher der „Naturwissenschaften“ erhalten die „Ergebnisse“ zu einem  
um 10% ermäßigten Vorzugspreis*

- Erster Band. Mit 35 Abbildungen. III, 403 Seiten. 1922. Vergriffen  
Zweiter Band. Mit 38 Abbildungen. III, 252 Seiten. 1923.  
RM 8.40, gebunden RM 9.65  
Dritter Band. Mit 100 Abbildungen. III, 404 Seiten. 1924.  
RM 18.—, gebunden RM 19.20  
Vierter Band. Mit 62 Abbildungen und 1 Tafel. III, 242 Seiten. 1925.  
RM 15.—, gebunden RM 16.50  
Fünfter Band. Mit 103 Abbildungen. III, 324 Seiten. 1926.  
RM 21.—, gebunden RM 22.50  
Sechster Band. Mit 85 Abbildungen. III, 378 Seiten. 1927. RM 24.—  
Siebenter Band. Mit 83 Abbildungen. III, 437 Seiten. 1928.  
RM 28.60, gebunden RM 29.80  
Achter Band. Mit 123 Abbildungen. III, 514 Seiten. 1929.  
RM 38.—, gebunden RM 39.60  
Neunter Band. Mit 160 Abbildungen. III, 348 Seiten. 1930.  
RM 28.—, gebunden RM 29.40  
Zehnter Band. Mit 118 Abbildungen. III, 452 Seiten. 1931.  
RM 36.—, gebunden RM 37.60  
Elfte Band. Mit 158 Abbildungen. III, 442 Seiten. 1932.  
RM 35.—, gebunden RM 36.60  
Zwölfter Band. Mit 107 Abbildungen. III, 304 Seiten. 1933.  
RM 24.—, gebunden RM 25.40  
**Dreizehnter Band.** Mit 205 Abbildungen. III, 373 Seiten. 1934.  
RM 28.—, gebunden RM 29.40

**Künstliche Kern- $\gamma$ -Strahlen, Neutronen, Positronen.** Von Dr. R. Fleischmann und Professor Dr. W. Bothe, Heidelberg.

**Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne.** Von Professor Dr. F. Kirchner, Leipzig.

**Die kosmische Ultrastrahlung.** Von Privatdozent Dr. E. G. Steinke, Königsberg i. Pr.

**Über den äußeren Photoeffekt an adsorbierten Schichten.** Von Professor Dr. R. Suhrmann, Breslau.

**Elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter.** Von Professor Dr. B. Gudden, Erlangen.

**Das Wasserstoffisotop.** Von Dr. R. Frerichs, Berlin-Charlottenburg.

**Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand.** Von Dr. Hilda Geiringer, Brüssel, und Professor Dr. W. Prager, Istanbul.

Inhalt der Bände I–XIII. — Namen- und Sachverzeichnis.

---

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN