

ERGEBNISSE DER EXAKTEN  
NATURWISSENSCHAFTEN

REDIGIERT IN GEMEINSCHAFT MIT  
F. HUND

VON  
FERDINAND TRENDELENBURG

SIEBZEHNTER BAND

 Springer

# ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

REDIGIERT IN GEMEINSCHAFT MIT  
F. HUND

VON

FERDINAND TRENDELENBURG

SIEBZEHNTER BAND

MIT 238 ABBILDUNGEN



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER  
1938

ISBN-13:978-3-642-93899-3 e-ISBN-13:978-3-642-94299-0  
DOI: 10.1007/978-3-642-94299-0

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.  
COPYRIGHT 1938 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.  
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1938

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Euler</b> , Dr. phil. H. und <b>Heisenberg</b> , Professor Dr. W., Leipzig. Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung der kosmischen Strahlung . . . . .	1
<b>Czerny</b> , Professor Dr. M. und <b>Röder</b> , Dr. rer. nat. H., Frankfurt a. M. Fortschritte auf dem Gebiete der Ultrarottechnik . . . . .	70
<b>Matossi</b> , Dozent Dr. phil. habil. Frank, Breslau, z. Zt. Berlin-Dahlem. Ergebnisse der Ultrarotforschung . . . . .	108
<b>Müller</b> , Dr. phil. F. Horst, Berlin-Siemensstadt. Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit dem polaren Auf- bau der Materie . . . . .	164
<b>Vegard</b> , Professor Dr. L., Blindern b. Oslo (Norwegen). Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre . . . . .	229
<b>Dieminger</b> , Dr. rer. techn. Dipl.-Physiker Walter, Rechlin (Meckl.). Die Ionosphäre und ihr Einfluß auf die Ausbreitung elektrischer Wellen . . . . .	282
<b>Eckart</b> , Dr.-Ing. Gottfried, Mirow (Meckl.) und <b>Plendl</b> , Dr.-Ing. Hans, Rechlin (Meckl.). Die Ausbreitung der ultrakurzen Wellen . . .	325
<b>Schulz</b> , Dozent Dr. phil. habil. G. V., Freiburg i. Br. Kinetik der Polymerisationsprozesse . . . . .	367
Inhalt der Bände I—XVII. I. Namenverzeichnis . . . . .	414
II. Sachverzeichnis . . . . .	418



# Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung der kosmischen Strahlung.

Von **H. EULER** und **W. HEISENBERG**, Leipzig.

Mit 27 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Übersicht über das Verhalten einzelner Teilchen . . . . .	2
1. Magnetische Ablenkung und Impulsmessung . . . . .	2
2. Ionisation und Geschwindigkeitsmessung . . . . .	3
3. Bremsstrahlung und Ruhmasse . . . . .	4
4. Leichte und schwere Elektronen . . . . .	5
5. Die Masse der schweren Elektronen . . . . .	6
II. Theorie der leichten Teilchen . . . . .	7
6. Übersicht über die elektromagnetischen Prozesse . . . . .	7
7. Bremsstrahlung . . . . .	8
8. Paarbildung . . . . .	10
9. Ionisation . . . . .	11
10. Die Multiplikationsschauer . . . . .	13
11. Mathematische Ergänzungen zu 10. . . . .	16
$\alpha$ ) Die mittlere Größe der Multiplikationsschauer . . . . .	16
$\beta$ ) Die Schwankung der Schauergröße . . . . .	17
$\gamma$ ) Die Häufigkeit der Kaskadenschauer . . . . .	19
12. Die ВНАВНАschen Ionisationsschauer . . . . .	21
III. Theorie der schweren Teilchen . . . . .	23
13. Die schweren Elektronen und Kernkräfte . . . . .	23
14. Zerfall der schweren Elektronen . . . . .	25
15. Die Sekundärprozesse der schweren Elektronen . . . . .	27
16. Sekundärprozesse schneller Protonen und Neutronen . . . . .	29
IV. Diskussion der Spektren und ihrer Absorption. . . . .	30
17. Die empirischen Grundtatsachen . . . . .	30
18. Qualitative theoretische Diskussion . . . . .	33
19. Das Kaskadenspektrum der weichen Strahlung in der oberen Atmosphäre. Breiteneffekt . . . . .	34
20. Die durchdringenden Teilchen . . . . .	39
21. Die Sekundärelektronen der durchdringenden Teilchen . . . . .	44
V. Diskussion der Sekundärwirkungen . . . . .	47
22. Übersicht . . . . .	47
23. Kleinere Schauer . . . . .	48
24. Große Schauer . . . . .	54
25. Kernprozesse . . . . .	63
Literaturverzeichnis . . . . .	66

Die verwickelten Erscheinungen, die der kosmischen Strahlung ihren Ursprung verdanken, sind in den letzten Jahren soweit geordnet und geklärt worden, daß es auf Grund der bisher bekannten Theorie möglich

erscheint, ein in sich zusammenhängendes, wenn auch noch nicht in allen Einzelheiten korrektes Bild dieser Erscheinungen zu zeichnen. Die wichtigsten Fortschritte, die diese Klärung möglich gemacht haben, waren die Erkenntnis, daß die Quantentheorie das Verhalten energiereicher Elektronen und Lichtquanten bis zu den höchsten vorkommenden Energien weitgehend richtig beschreibt und, im Zusammenhang mit dieser Erkenntnis, die Entdeckung eines neuen Elementarteilchens, das für die durchdringende Komponente der Höhenstrahlung verantwortlich ist und dessen Masse zwischen der des Elektrons und des Protons liegt. In der letzten Zeit ist dieses Elementarteilchen auch in Einzelaufnahmen in der WILSON-Kammer direkt nachgewiesen worden. Wir beginnen den folgenden Bericht mit einer kurzen Übersicht über die Ergebnisse, die sich aus der WILSON-Aufnahme eines einzelnen ionisierenden Teilchens unter der Wirkung eines Magnetfeldes ermitteln lassen (I). Es folgen die Ergebnisse der vorliegenden Theorie über das Verhalten und die sekundären Wirkungen der leichten Teilchen (II) und der schweren Teilchen (III). Die theoretischen Ergebnisse werden dann ausführlich mit den experimentellen verglichen, und zwar werden zunächst die Spektren der einzelnen Teilchensorten und ihre Verwandlung in der Atmosphäre (IV), dann ihre Sekundärwirkungen (Schauer, Stöße, Kernverwandlungen) (V) behandelt. Eine einigermaßen vollständige Diskussion des umfangreichen experimentellen Materials ist im Rahmen dieses Berichtes nicht angestrebt worden; auf sie konnte um so leichter verzichtet werden, als vor kurzem ein ausführlicher Bericht von MIEHL-NICKEL (*M 3*) über die Höhenstrahlung erschienen ist, der eine gründliche und umfassende Darstellung der bisher vorliegenden Experimente enthält.

## I. Übersicht über das Verhalten einzelner Teilchen.

**1. Magnetische Ablenkung und Impulsmessung.** Abb. 1 zeigt eine WILSON-Aufnahme der Bahn eines Teilchens im Magnetfeld. Eine solche Aufnahme ermöglicht zunächst eine Messung der Bahnkrümmung. Dies bedeutet eine Messung des Teilchenimpulses  $p$ , welcher mit dem Krümmungsradius  $\varrho$  im Magnetfeld  $H$  durch die bekannte Gleichung verknüpft ist:

$$pc = e H \varrho. \quad (1)$$

( $e$  = Ladung des Teilchens,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit.)

Es ist üblich, die „magnetische Steifigkeit“  $pc/e$  (und damit den Impuls  $p$ ) in Gauß · cm oder in Volt zu messen. Zwischen beiden Einheiten besteht die Beziehung

$$\frac{pc}{eH\varrho} = 1 \frac{\text{erg}}{\text{e.-s.-Lad. Gauß} \cdot \text{cm}} = 300 \frac{\text{Volt}}{\text{Gauß} \cdot \text{cm}}. \quad (1')$$

Bei Teilchen, deren kinetische Energie  $E = \sqrt{(mc^2)^2 + (pc)^2}$  groß ist gegen ihre Ruhenergie  $mc^2$ , ist der Ausdruck  $pc$  auch ungefähr der

Energie gleich und wird daher meist in Elektronen-Volt (eV) angegeben. Insbesondere kann man für Elektronen in der Höhenstrahlung  $\beta c$  praktisch stets mit der Energie gleichsetzen; für stärker ionisierende Teilchen ist jedoch  $\beta c$  von der Energie zu unterscheiden.

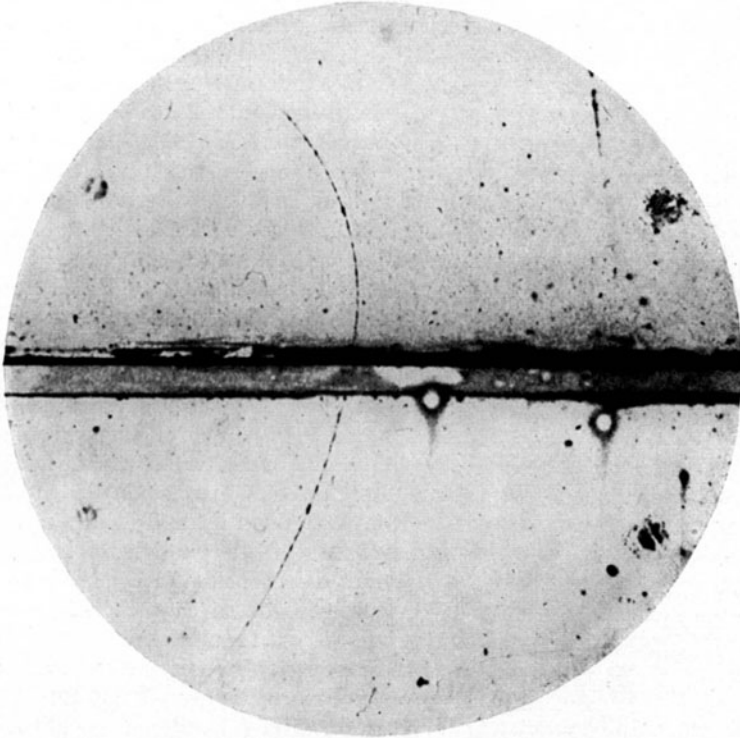


Abb. 1. WILSON-Aufnahmen von ANDERSON. Ein Positron von  $6,3 \cdot 10^7$  eV geht von unten durch eine 6 mm dicke Bleiplatte und tritt als  $2,3 \cdot 10^7$  eV-Positron aus.

**2. Ionisation und Geschwindigkeitsmessung** (vgl. H 9). Die Aufnahme Abb. 1 ermöglicht ferner eine Zählung der Tröpfchendichte in der Spur, also eine Messung des Energieverlustes, den das beobachtete Teilchen durch Ionisation der Luftmoleküle erleidet. Der Ionisationsverlust pro cm  $\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_I$  ist im wesentlichen ein Maß für die Geschwindigkeit  $v = \beta c$  des Teilchens. Er ist durch

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_I = \frac{a}{\beta^2} \quad (2)$$

gegeben, worin die Größe  $a$  nach BETHE und BLOCH ( $B_4$ ,  $B_{15}$ ) nur wenig von der Masse abhängt und nur logarithmisch mit der Energie des Teilchens ansteigt. Die Größenordnung von  $a$  ist  $10^7$  eV/cm Pb

und  $2 \cdot 10^6$  eV/cm Wasser. Die genauere Beschreibung des Ionisationsverlustes erfolgt in Abb. 2, welche den Energieverlust pro cm Wasser und Blei als Funktion des Impulses für Teilchen der Elementarladung mit verschiedenen Massen nach BLOCH und BHABHA (B 6) angibt. Die in der Abbildung behandelten Massen ( $m =$  Elektronenmasse,  $100m$ ,  $1840m = M =$  Protonenmasse) zeichnen die Energien  $mc^2 = 0,51 \cdot 10^6$  eV,  $100mc^2 = 0,51 \cdot 10^8$  eV,  $Mc^2 = 0,91 \cdot 10^9$  eV als Ruhenergie aus.

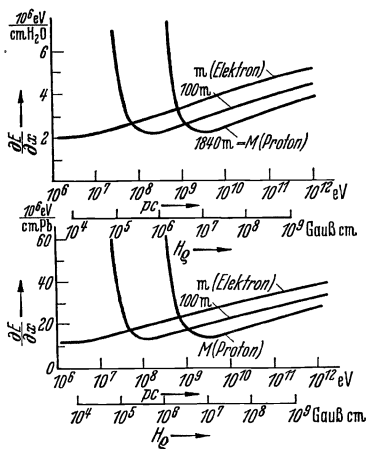


Abb. 2. Ionisationsverlust in Wasser und Blei nach der Blochschen Formel. Abszisse: Impuls des Teilchens in eV oder Gauß-cm. Ordinate: Energieverlust in  $10^6$  eV pro cm. Die drei Kurven gehören zu Teilchen verschiedener Masse:  $m =$  Masse des Elektrons,  $100m$ ,  $1840m =$  Masse des Protons.

Nach Formel (2) und Abb. 2 können Elektronen und Protonen bei einem Impuls von  $pc = 2 \cdot 10^8$  eV deutlich durch ihre Ionisation unterschieden werden: Das Elektron ( $mc^2 = \frac{1}{2} \cdot 10^6$  eV) hat dann nahezu Lichtgeschwindigkeit und erzeugt daher eine dünne Spur, das Proton ( $Mc^2 = 10^9$  eV) aber bewegt sich bei demselben Impuls langsamer als das Licht und erzeugt daher eine viel stärkere Spur. Die deutliche Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Elektronen und Protonen durch die Ionisation hört aber auf bei Impulsen von mehr als  $Mc^2 = 10^9$  eV, da sich dann beide Teilchen nahezu mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, und daher beide eine dünne Spur erzeugen, deren Tröpfchendichte im wesentlichen durch die Ladung bestimmt ist. Die Diskussion der feineren Einzelheiten erfolgt in § 9.

**3. Strahlungsbremung und Ruhmasse** (vgl. H 9). Schließlich kann aus einer WILSON-Aufnahme Abb. 1 die Veränderung der Bahnkrümmung in der Bleiplatte entnommen werden. Dieser Impulsverlust in der Bleiplatte setzt sich in der Hauptsache aus zwei Teilen zusammen, dem Ionisationsverlust, der im vorigen Abschnitt angegeben wurde, und dem Strahlungsverlust. Während die Ionisation einem Teilchen mit Lichtgeschwindigkeit immer denselben *absoluten* Betrag von etwa  $10^7$  eV/cm Pb entzieht, entnimmt die Bremsstrahlung einem solchen Teilchen immer denselben *Bruchteil* seiner Energie, welcher dem Quadrat seiner Ruhmasse umgekehrt proportional ist (B 3). Ein Elektron von mehr als  $10^7$  eV strahlt z. B. auf 4 mm Pb immer etwa die Hälfte seiner Energie aus, während ein Proton auf derselben Strecke nur den unmerklichen Bruchteil von 0,01% durch Strahlung verliert. Der Strahlungsverlust eines Elektrons in 1 cm Pb überwiegt also seinen Ionisationsverlust bei weitem, sobald nur die Energie des Elektrons mehr als  $10^7$  eV beträgt. Eine genauere Behandlung der Bremsstrahlung erfolgt in § 7.

**4. Leichte und schwere Elektronen.** Wir kommen nun zu den Resultaten der bisherigen WILSON-Aufnahmen einzelner Bahnen:

1. Die Statistik der Impulsmessungen [KUNZE (K 4), BLACKETT (B 12), HERZOG und SCHERRER (H 10, H 11), ANDERSON (A 2)], welche bis zu  $2 \cdot 10^{10}$  eV hinauf erstreckt worden sind, ergab ein *Spektrum* ionisierender Teilchen, welches kontinuierlich zu den hohen Impulsen hin abfällt.

2. Die Spuren der meisten Teilchen zeigen eine *Ionisation*, welche sich nur wenig von der eines Elektrons unterscheidet. Nur etwa 1% (A 3) aller Bahnen erzeugen eine stärkere Spur. Dies ist ein Argument dafür, daß die Ladung der beobachteten Teilchen nicht wesentlich kleiner als die eines Elektrons sein kann; es wird darüber hinaus angenommen, daß die Ladung aller Teilchen gleich der elektrischen Elementarladung ist.

Aus der Schwäche der Spuren im Impulsgebiet  $pc < \frac{1}{2} \cdot 10^9$  eV folgt ferner, daß nahezu alle Teilchen unterhalb  $\frac{1}{2} \cdot 10^9$  eV leichter sind als Protonen. Denn ein Proton mit einem Impuls  $pc < \frac{1}{2} \cdot 10^9$  eV müßte bereits eine merklich dickere Spur erzeugen als die Mehrzahl der Teilchen, die in diesem Gebiet gefunden werden (Abb. 2).

3. Der Impulsverlust in einer Bleiplatte, welcher bei hohen Impulsen von BLACKETT und WILSON (B 10, B 11), NEDDERMEYER und ANDERSON (N 1), CRUSSARD und LEPRINCE-RINGUET (C 5) gemessen wurde, ist nach den Messungen von BLACKETT in Abb. 3 angegeben. Er ist bei niedrigen Impulsen  $pc < 2 \cdot 10^8$  eV so stark wie für strahlungsfähige Elektronen (§ 3), nimmt aber bei hohen Impulsen derart ab, daß er bei  $\frac{1}{2} \cdot 10^9$  eV nur noch etwa den 10. Teil des anfänglichen Wertes hat. Hieraus folgt (N 1), wenn man die Richtigkeit der Strahlungstheorie voraussetzt, daß die meisten Teilchen oberhalb  $pc = 2 \cdot 10^8$  eV schwerer sind als Elektronen.

Aus der Tatsache (B 10, B 11, N 1, C 5), daß die Mehrzahl der Teilchen, welche im Impulsgebiet  $2 \cdot 10^8$  eV  $< pc < \frac{1}{2} \cdot 10^9$  eV beobachtet wurden, schwächer ionisieren als Protonen und schwächer strahlen als Elektronen, haben NEDDERMEYER und ANDERSON den Schluß gezogen, daß es sich hier um eine bisher unbekannte Art „schwerer Elektronen“ handelt, deren Masse zwischen der des Elektrons und des Protons liegt.

Im Gegensatz zu dieser Interpretation der Messungen durch die Annahme schwerer Elektronen hatten BLACKETT und WILSON zur Deutung ihrer Messungen zuerst angenommen, daß die beobachteten

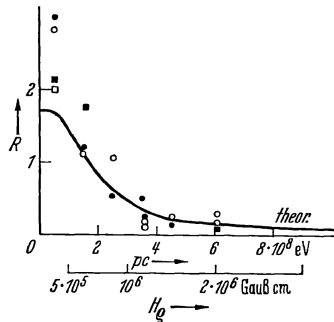


Abb. 3. Bremsverlust als Funktion des Impulses. Abszisse: Impuls. Ordinate: Relative Impulsänderung pro cm Blei. ○ ● Messung von BLACKETT in  $\frac{1}{2}$  cm Blei. □ ■ Messung von BLACKETT in 1 cm Blei. — Theoretischer Verlauf für eine unendlich dünne Bleiplatte (§ 21).

Teilchen Elektronen sind, welche oberhalb eines Impulses von einigen  $10^8$  eV ihre Strahlungsfähigkeit verlieren. Da aber die Gültigkeit der Strahlungsformeln, wie später auf Grund der HOFFMANNschen Stöße (§ 24) und der Stratosphärenmessungen (§ 19) gezeigt wird, bis zu sehr hohen Energien von  $10^{11}$  eV hinauf bestätigt ist, und da ferner ein Versagen der Strahlungstheorie bei der Herleitung der Bremsformel (§ 3) theoretisch nicht verständlich gemacht werden kann (*W 2*), wird man jetzt wohl die erste Interpretation für richtig halten müssen.

**5. Die Masse der schweren Elektronen.** Die Masse der schweren Elektronen kann aus der Kombination einer Impuls- und einer Geschwindigkeitsmessung entnommen werden.

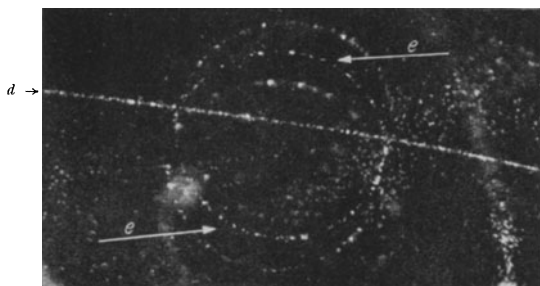


Abb. 4. WILSON-Aufnahme eines schweren Elektrons von WILLIAMS und PICKUP. [Nature (Lond.) 141, 684 (1938).] *d* schweres Elektron mit starker Spur. *e* leichtes Elektron zum Vergleich.

Dazu ist es allerdings notwendig, ein schweres Elektron am Ende seiner Bahn zu beobachten, damit es eine Geschwindigkeit hat, welche wesentlich kleiner ist als die des Lichts und eine Spur erzeugt, welche wesentlich stärker ist als die eines Elektrons.

Trotz der Seltenheit dieses Ereignisses sind bereits mehreren Autoren Aufnahmen der Spuren langsamer Elektronen gelungen, aus denen wir in Abb. 4 ein Bild von WILLIAMS und PICKUP reproduzieren (*W 4*).

*d* ist die Spur eines schweren Elektrons, *e* die zum Vergleich in das Bild kopierte Spur eines Elektrons von  $\frac{1}{2} \cdot 10^6$  eV. Man erkennt deutlich, daß die Ionisation des Teilchens *d* etwa 3mal so stark ist wie die des Elektrons *e*. Die Krümmung der Spur *d* zeigt andererseits, daß das Teilchen *d* kein Proton ist. Krümmung und Ionisation erlauben dann eine Berechnung der Masse schwerer Elektronen, welche in Tabelle 1 von WILLIAMS und PICKUP durchgeführt ist:

Tabelle 1.

Größe: Einheiten:	Krümmung $10^5$ Gauß cm	Ionisation Ion. d. $10^6$ eV Elektr.	Impuls $p$ $mc$	Geschwin- digkeit $c$	Masse $m$	Ladung
Spur <i>a</i>	1,10	5	65	0,30	$220 \pm 50$	—
Spur <i>b</i>	1,83	$> 7$	107	0,25	$430 (< 800)$	+
Spur <i>c</i>	1,47	3	85	0,45	$190 \pm 60$	+
Spur <i>d</i>	1,15	3,3	67	0,41	$160 \pm 30$	+

Andere Autoren geben die folgenden Ruhmassen  $\mu$  (in Einheiten der Elektronenmasse  $m$ ) an:

$\mu/m = 250$  CORSON und BRODE (C 4),  
 125 BRODE und STARR (B 19),  
 160 STREET und STEVENSON (S 10),  
 $\sim 350$  ANDERSON und NEDDERMEYER (A 3),  
 120 RUHLIG und CRANE (R 15),  
 200 EHRENFEST (E 4),  
 100 AUGER (A 8),  
 180—250 NISHINA, TAKEUCHI, ICHIMIYA.

Wir setzen nun voraus, daß in der kosmischen Strahlung leichte und schwere Elektronen vorkommen und diskutieren zunächst (Kap. II, III) theoretisch die Wirkungen, die wir erwarten, wenn solche Teilchen auf Materie fallen. Später (Kap. IV, V) vergleichen wir dann die erwarteten Wirkungen als Ganzes mit der Erfahrung, welche uns erlaubt, einige theoretisch offengelassene Parameter nachträglich einzufügen.

## II. Theorie der leichten Teilchen (vgl. H 9).

**6. Übersicht über die elektromagnetischen Prozesse.** Wenn ein Elektron hoher Energie ein Stück Materie durchquert, so erfährt es, wie schon besprochen wurde, vor allem zweierlei Wirkungen. Erstens stößt es die Elektronen der Atomhüllen an und verliert Energie durch *Ionisation*. Zweitens wird es von den COULOMB-Feldern der Atomkerne abgelenkt, und diese Ablenkung führt zur *Ausstrahlung* von Licht, wenn die Geschwindigkeit des Teilchens der Lichtgeschwindigkeit nahekommt.

Ebenso wie die elektromagnetischen Kräfte einen Teil der Energie eines Elektrons in Strahlung verwandeln, können sie auch den umgekehrten Prozeß hervorrufen, d. h. sie können dazu führen, daß ein Lichtquant, welches auf einen Atomkern trifft, ein Positron-Elektron-Paar erzeugt.

Die beiden Umwandlungen, Bremsstrahlung und Paarbildung, finden mit vergleichbarer Häufigkeit statt, sobald die Energie des Quants oder Elektrons die Ruhenergie  $\frac{1}{2} \cdot 10^6$  eV des Elektrons genügend übersteigt.

Um nun diese Prozesse der Bremsstrahlung, Paarbildung und Ionisation übersichtlich zu beschreiben, legen wir zunächst mit BHABHA und HEITLER (B 5, C 1) in jedem Material diejenige Strecke  $X_0$  als Längeneinheit zugrunde, auf der ein Elektron durch Bremsstrahlung im Mittel seine halbe Energie verliert. Diese Strecke ist in der ersten Zeile der Tabelle 2 angegeben (B 3); wir nennen sie „Strahlungseinheit“ und bezeichnen die Schichtdicke, gemessen in diesen Einheiten, mit  $l$ , ( $l = \frac{X}{X_0}$ ). Wir bemerken dann ferner mit BHABHA und HEITLER (B 5, C 1), daß in jedem Material eine bestimmte Energie ausgezeichnet ist, nämlich diejenige Energie  $E_j$ , bei welcher der Ionisationsverlust eines Elektrons gleich seinem Strahlungsverlust wird. Oberhalb der Energie  $E_j$  überwiegt dann der Strahlungsverlust und unterhalb  $E_j$  überwiegt der Ionisationsverlust, da der Energieverlust durch Strahlung proportional zur Energie

anwächst, während der Energieverlust durch Ionisation nur noch logarithmisch mit der Energie ansteigt, also praktisch konstant ist. Die Energie  $E_j$ , welche in der Größenordnung mit dem Ionisationsverlust pro Strahlungseinheit übereinstimmt, ist in Zeile 2 der Tabelle 2 eingetragen. Wir werden im folgenden die Energie  $E_j$  auch als „Ionisierungsgrenze“ bezeichnen.

Tabelle 2.

	Pb	Fe	Al	H <sub>2</sub> O	Luft	
$X_0 =$	0,4	1,4	7,8	34	27500	cm
$E_j =$	1	3	6	15	15	$10^7$ eV

$$\left( l = \frac{X}{X_0} \right).$$

Der reziproke Wert der Strahlungseinheit ist annähernd proportional zum Quadrat der Atomnummer  $Z$  und zur Zahl  $q/A$  der Atome pro  $\text{cm}^3$ :

$$X_0 \approx \text{const} \frac{A}{q} \cdot \frac{1}{Z^2}. \quad (3)$$

Der reziproke Wert der Ionisierungsgrenze ist annähernd proportional zur Atomnummer:

$$E_j \approx \frac{\text{const}}{Z}, \quad (4)$$

weil der Ionisierungsverlust in erster Näherung linear mit der Zahl  $Z$  der Elektronen im Atom zunimmt, während der Strahlungsquerschnitt mit dem Quadrat der Atomnummer wächst. Eine Abweichung vom Gesetz (4), welche sich in Tabelle 2 bemerkbar macht, liegt an der Abhängigkeit der Ionisierungsenergie eines Atoms von der Atomnummer (§ 9; Abb. 2).

Außer den genannten Prozessen spielt noch der COMPTON-Effekt der Lichtquanten und die Zerstrahlung der Positronen eine Rolle (vgl. H 9). Da diese Prozesse aber erst bei kleineren Energien der Größenordnung  $< 10^6$  eV merklich einsetzen, können sie bei der Diskussion der kosmischen Strahlung, deren Phänomene sich im allgemeinen oberhalb  $10^7$  eV abspielen, vernachlässigt werden.

**7. Die Bremsstrahlung.** Wir nehmen nun an, daß ein Elektron der Energie  $E$  auf eine dünne Schicht  $dl$  fällt und fragen nach der Zahl der Lichtquanten im Energieintervall  $k, k + dk$ , welche es emittiert.

Diese Zahl ist nach BETHE und HEITLER (B3, B5) annähernd

$$J(k) dl dk = dl \frac{dk}{k} \ln 2 \quad (5)$$

in dem für die kosmische Strahlung wichtigen Energiegebiet oberhalb der Ruhenergie des Elektrons. Hieraus folgt, daß die Gesamtzahl der auf der Strecke  $dl$  abgegebenen Lichtquanten oberhalb einer Energie  $E_1$ :

$$dn = dl \int_{E_1}^E J(k) dk = dl \ln \frac{E}{E_1} \ln 2 \quad (6)$$



und die auf der Strecke  $dl$  im Mittel abgegebene Energie

$$dE = dl \int_0^E J(k) k dk = dl E \ln 2 \quad (7)$$

ist.

Der relative Strahlungsverlust  $dE/E$  eines Elektrons hoher Energie ist also von der Energie unabhängig, was wir in § 3 bereits voraussetzten. Hieraus folgt, daß die mittlere Energie des strahlenden Elektrons mit der durchlaufenen Schicht exponentiell abnimmt:

$$\bar{E}_l = E_0 2^{-l} \quad (8)$$

( $E_0$  = Anfangsenergie;  $E_l$  = Energie nach der Schicht  $l$ ;  $l = X/X_0$ ).

Bei der Beurteilung der Experimente ist allerdings auch die Schwankung um diesen mittleren Energieverlust zu berücksichtigen. Diese Schwankung wird durch Angabe der Wahrscheinlichkeit beschrieben, mit der für ein Elektron der Anfangsenergie  $E_0$  die Energie im Intervall  $E_l, E_l + dl$ , liegt, nachdem es eine Strecke  $l$  durchlaufen hat.

Diese Wahrscheinlichkeit ist nach BETHE und HEITLER (B 3)

$$W(E_l) dE_l = \frac{dE_l}{E_0} \left( \ln \frac{E_0}{E_l} \right)^{l-1} \frac{1}{(l-1)!} \cdot \quad (9)$$

Insbesondere ist also in einer Schicht  $l = 1$  jede Energieabgabe zwischen der Abgabe der vollen Energie und der Energieabgabe 0 gleich wahrscheinlich.

Die aus der quantisierten Strahlungstheorie berechneten Formeln (8), (9) für den mittleren Energieverlust eines Elektrons und für die Schwankung des Strahlungsverlustes um seinen Mittelwert konnten durch direkte Messungen in der WILSON-Kammer bis zu  $2 \cdot 10^8$  eV hinauf bestätigt werden:

Tabelle 3 gibt den mittleren Energieverlust in einer 0,35-cm-Pb-Platte nach Messungen von ANDERSON und NEDDERMEYER (A 3) wieder.

Tabelle 3. Mittlerer Energieverlust von Elektronen in Pb nach C. D. ANDERSON und S. H. NEDDERMEYER [Physic. Rev. 50, 267 (1936)].

7900 Gauß, 0,35-cm-Pb-Platte (Pike's Peak)					
Energieintervall . . . .	< 50	50—100	100—150	150—200	· 10 <sup>6</sup> eV
Zahl der Spuren . . . .	29	65	18	13	
Mittlere Anfangsenergie	31	75	123	177	· 10 <sup>6</sup> eV
Mittlerer Energieverlust					
experimentell . . . .	42	82	178	191	· 10 <sup>6</sup> eV/cm Pb
theoretisch. . . . .	50	110	175	248	· 10 <sup>6</sup> eV/cm Pb
4500 Gauß, 0,35-cm-Pb-Platte (Pasadena)					
Energieintervall . . . .	< 50	50—100	100—150	150—200	· 10 <sup>6</sup> eV
Zahl der Spuren . . . .	22	28	15	16	
Mittlere Anfangsenergie	26	71	117	170	· 10 <sup>6</sup> eV
Mittlerer Energieverlust					
experimentell . . . .	37	84	124	207	· 10 <sup>6</sup> eV/cm Pb
theoretisch. . . . .	43	105	167	240	· 10 <sup>6</sup> eV/cm Pb

Abb. 5 zeigt die Schwankung des Energieverlustes im Energiegebiet  $E < 2 \cdot 10^8$  eV nach Messungen von BLACKETT (B 11). In dieser Abbildung wurde auf der Abszisse der relative Strahlungsverlust  $R$  pro cm Pb aufgetragen, welcher sich nach Abzug des geringen Ionisationsverlustes  $aX$  für Elektronen aus dem gesamten Energieverlust ergibt:

$$R = \frac{E_0 - E_1 - aX}{\frac{(E_0 + E_1)}{2} \cdot X}.$$

Der linke Teil der Abb. 5 zeigt die Häufigkeit des Energieverlustes  $R$  für eine dünne Platte von  $\frac{1}{3}$  cm Pb, welche etwas weniger als eine Strahlungseinheit beträgt, und daher einen großen Energieverlust besonders selten zeigt. In der rechten Teilfigur wurde die Verteilung für eine Platte von mehreren Strahlungseinheiten ( $X = 1$  cm Pb,  $l = 2,5$ ) aufgetragen, in welcher ein großer Energieverlust besonders häufig ist. Die ausgezogenen Kurven bezeichnen die theoretische Verteilung (9), deren Mittelwert (8) durch die gestrichelte Vertikale angedeutet ist. Diejenigen Meßpunkte, welche einem negativen Impulsverlust entsprechen, be-

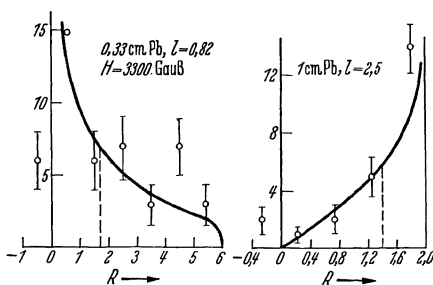


Abb. 5. Schwankung des Strahlungsverlustes für Energien  $E < 2 \cdot 10^8$  eV. [Aus BLACKETT: Proc. Roy. Soc. Lond. 165, 11 (1938).] Abszisse: Relativer Strahlungsverlust  $R$  pro cm Blei. Ordinate: Häufigkeit des Strahlungsverlustes pro  $dR$  in einer Platte von  $\frac{1}{3}$  cm Pb (links), bzw. 1 cm Pb (rechts).  $\circ$  Messung von BLACKETT. — Theorie von BETHE-HEITLER.

ruhen auf den Fehlern bei den Krümmungsmessungen und geben ein ungefähres Maß in der Unsicherheit der Impulsmessung. Rechnet man diese Bahnen als Beispiele für einen kleinen positiven Energieverlust mit, so ergibt sich ein deutliches Maximum bei kleinen Energieverlusten, das mit der Bremsstrahlung nicht erklärt werden kann und offenbar den durchdringenden Teilchen zugeschrieben werden muß.

**8. Die Paarbildung.** Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Lichtquant auf der Strecke  $dl$  ein Paar erzeugt, ist bei hohen Energien  $h\nu \gg mc^2$  unabhängig von der Energie des Lichtquants (s. H 9)

$$\omega dl = 0,6 dl. \quad (10)$$

Bei niedrigeren Energien nimmt die Wahrscheinlichkeit der Paarzeugung ab, bis sie bei der Ruhenergie des Paares  $h\nu = 2mc^2$  den Wert 0 erreicht. Dieses aus der DIRACschen Theorie berechnete Gesetz für die Paarzeugung ist durch direkte Messungen nur im Gebiet der  $\gamma$ -Strahlung von CURIE-JOLIOT, CHADWICK, BLACKETT und OCCHIALINI (s. H 9) geprüft. Im Gebiet hoher Energie werden wir seine Extrapolation (10) zunächst voraussetzen, um sie an ihren Folgerungen zu kontrollieren.

**9. Ionisation.** Die Ionisation der Atomhüllen durch Elektronen kann an den folgenden Erscheinungen studiert werden:

A. Der *Energieverlust* kann aus der Krümmungsänderung einer Bahn im Magnetfeld entnommen werden, wenn die Geschwindigkeit des Elektrons so klein ist, daß die Strahlungsbremung noch keine Rolle spielt. Die Theorie des Energieverlustes von BETHE (B 4) und BLOCH (B 15), deren Ergebnis in Abb. 2 angegeben wurde, konnte von WILLIAMS unterhalb  $\frac{1}{4}$  Lichtgeschwindigkeit aufs genaueste bestätigt werden (s. B 4).

Für die *Reichweite*  $R$  eines Teilchens der Masse  $\mu$  vom Impuls  $p$  erhält man, wenn man in Formel (2) die Größe  $a$  näherungsweise durch einen konstanten (für  $p \sim 3,5 \mu c$  genau gültigen) Wert ersetzt:

$$\left. \begin{array}{l} a = \left| \begin{array}{ccc} \text{Blei} & \text{Wasser} & \text{Luft} \\ 1,2 \cdot 10^7 & 2 \cdot 10^6 & 2,5 \cdot 10^3 \end{array} \right. \text{ e V/cm} \\ R(p) = \frac{\mu c^2}{a} \left( \frac{2 + \left(\frac{p}{\mu c}\right)^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{p}{\mu c}\right)^2}} - 2 \right) \\ \frac{p}{\mu c} = \left| \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 2 & 3 & \gg 1 \\ \frac{aR}{\mu c^2} = \left| \begin{array}{cccc} 0 & 0,1 & 0,7 & 1,5 & \frac{p}{\mu c} - 2 \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right\} \quad (11)$$

B. Die *Energieverteilung* der Sekundärelektronen ist von ISHINO (J 2) im Gebiet niedriger Energien  $E < 300$  eV gemessen worden. Die Messungen sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie, welche bei höheren Primär- und Sekundärenergien eine Verteilung von annähernd  $\text{const}/E$  Sekundärelektronen der Energie  $> E$  erwarten läßt (vgl. B 4, B 1).

C. Die *sekundäre Ionisation* ( $s$ ), d. h. die Zahl der Ionen, welche von dem primären Elektron direkt gebildet werden, kann durch Zählung der Ionennester in scharfen, noch nicht diffundierten Spuren in der WILSON-Kammer experimentell bestimmt werden.

Die theoretische Zahl der sekundären Ionen, welche ein Elektron der Geschwindigkeit  $\beta c$  pro cm eines Gases unter Normalbedingungen erzeugt, ist (B 4, B 1):

$$\left. \begin{array}{l} s = \frac{J}{\beta^2} \left( 14,24 + \ln \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} - \beta^2 \right) \\ J = \left| \begin{array}{ccc} \text{N}_2 & \text{O}_2 & \text{H}_2 \\ 1 & 1,15 & 0,29 \end{array} \right. \text{ Ionen pro cm bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur.} \end{array} \right\} \quad (12)$$

Die sekundäre Ionisation soll ebenso wie der Energieverlust bei Impulsen  $p < mc$  wie das reziproke Quadrat der Geschwindigkeit zunehmen, in der Nähe des Impulses  $3 mc$  ein Minimum haben und oberhalb dieses Minimums logarithmisch mit dem Impuls  $p = mc \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$  ansteigen. Die Konstante  $J$  kann theoretisch nur für Wasserstoff mit

Sicherheit angegeben werden (*B 4*). Benutzt man nach BAGGE (*B 1*) die Konstanten (12), so erhält man für die sekundäre Ionisation eines Elektrons in Luft ein Minimum bei der Geschwindigkeit

$$\beta = 0,97, \quad \frac{p}{mc} = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} = 3,5, \quad H\varrho = 5,8 \cdot 10^3 \text{ Gauß-cm.}$$

Die Zahl *s* der sekundären Ionen pro cm ist bei diesem Minimum:

	theoretisch (12)	experimentell
N <sub>2</sub>	17	14—18 CORSON und BRODE ( <i>C 4</i> )
O <sub>2</sub>	19,5	20 WILLIAMS und TERROUX ( <i>W 5</i> )
H <sub>2</sub>	4,8	5 WILLIAMS und TERROUX ( <i>W 5</i> )

D. Die sekundäre Ionisation ist zu unterscheiden von der *gesamten Ionisation i*, d. h. der Zahl der Ionenpaare, welche pro cm vom primären Elektron und seinen Sekundären, Tertiären usw. gebildet werden.

Die gesamte Ionisation ist von BAGGE (*B 1*) im unrelativistischen Gebiet theoretisch berechnet worden, wobei sich ungefähr Übereinstimmung mit den Messungen von GERBES (*G 6*) u. a. ergab. Ein Elektron von  $2 \cdot 10^4$  eV verbraucht danach auf seiner gesamten Bahn zur Bildung eines Ionenpaares im Mittel

	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Theoretisch [BAGGE ( <i>B 1</i> )] . . .	28,6 eV	34 eV
Experimentell [GERBES ( <i>G 6</i> )] . . .	34 eV	37 eV

CORSON und BRODE (*C 4*) finden beim Minimum der Ionisation  $\beta \sim 0,96$  in diffusen Spuren unter Fortlassung unauflösbarer Ionenpaare 25 Ionenpaare pro cm Luft, also ein Verhältnis  $> 1,4$  bis 1,8 der gesamten zur sekundären Ionisation.

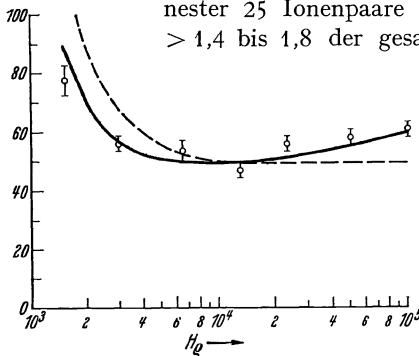


Abb. 6. Spezifische Ionisation der Elektronen nach CORSON und BRODE. [Physic. Rev. 53, 215 (1938).] Abszisse: Impuls  $H\varrho$  der Elektronen in Gauß-cm. Ordinate: Zahl der Ionen pro cm Luft unter Normalbedingungen.  $\circ$  Messung von CORSON und BRODE. ——— Theoretische Kurve (12) mit willkürlichem konstantem Faktor. - - - Näherung der theoretischen Kurve (2) mit  $a = \text{const.}$

In den Messungen von CORSON und BRODE (*C 4*) konnte zum ersten Male der von der Theorie behauptete *logarithmische Anstieg* der Ionisation mit dem Impuls  $p$  festgestellt werden. Die Meßpunkte in Abb. 6 zeigen die Ergebnisse von CORSON und BRODE, während die Kurve in derselben Abbildung den theoretischen Verlauf darstellt, welchen man durch Hinzufügen eines geeigneten als konstant angenommenen Faktors zur Formel (12) erhält.

Die experimentelle Verfolgung des logarithmischen Anstiegs der Ionisation kann nur unterhalb  $H\varrho = 2 \cdot 10^5$  Gauß-cm durchgeführt werden, da die Teilchen, welche oberhalb dieses Impulses einfallen,

zum Teil schon schwere Elektronen sind, deren Ionisationsminimum sich dem Anstieg der Elektronenionisation überlagert (Abb. 2, 3). Wir können daher seit der Entdeckung der schweren Elektronen verstehen, daß frühere Versuche, den logarithmischen Anstieg der Elektronenionisation oberhalb  $2 \cdot 10^5$  Gauß-cm festzustellen, fehlschlügen.

E. Neben den Nebelkammerzählungen, welche die Ionisation als Funktion des Impulses angeben, gibt es noch andere Methoden der Ionisationsmessung, welche allerdings nur eine über die Impulse der kosmischen Strahlung *gemittelte gesamte Ionisation*  $\bar{i}$  pro cm ergeben.

STUHLINGER (S 14) vergleicht die Zahl der Strahlen in einem Proportionalzählrohr mit der Ionisation und erhält  $\bar{i} = 30 - 35$  Ionenpaare pro cm Luft für durchdringende Teilchen, und  $\bar{i} = 50$  Ionenpaare pro cm Luft für die Strahlen in einem Schauer. Da die Strahlen im Schauer meist gewöhnliche Elektronen sind (§ 23), die durchdringenden Teilchen aber schwere Elektronen (§ 17), kann man die höhere Ionenmenge als Beweis für den logarithmischen Anstieg der Ionenzahl mit dem Verhältnis  $\frac{\text{Energie}}{\text{Ruhmasse}}$  ansehen (S 14) (Abb. 2).

Über die mittlere gesamte Ionisation  $\bar{i}$  der kosmischen Strahlen können ferner Anhaltspunkte entnommen werden aus dem Vergleich von Ionisationsstrom und Koinzidenzzahl. Diese Messungen ergeben höhere Werte, welche zwischen 70 und 135 Ionenpaare-cm Luft schwanken (vgl. M 3, G 1). Die letztere Messungsart ist aber schwieriger zu beurteilen als die von STUHLINGER, weil man nicht sicher ausschließen kann, daß mehrere Strahlen bei einer Koinzidenz registriert wurden. Vermutlich ist hierdurch der hohe Wert der Resultate zu verstehen.

Bei der theoretischen Behandlung des Ionisationsverlustes in *großen Schichten* ist neben der bisher besprochenen Ionisation der Elektronenhüllen noch die Kernionisation (§ 16) und die Diffusion durch elastische Streuung zu berücksichtigen. Die Kernionisation wird in einem späteren Kapitel (III) besprochen; die elastische Streuung ist durch WILLIAMS (W 6) theoretisch und durch BLACKETT und WILSON (B 13) experimentell untersucht worden; sie kann die effektive Absorption beim Durchgang durch dickere Schichten bei kleineren Impulsen der stoßenden Teilchen erheblich vergrößern (H 2). Bei hohen Energien spielt sie jedoch nur noch eine geringe Rolle.

**10. Die Multiplikationsschauer.** Die Prozesse der Bremsstrahlung und Paarbildung beruhen korrespondenzmäßig auf den elektromagnetischen Kräften. Nach der Quantentheorie der elektromagnetischen Felder sind sie im allgemeinen Einfachprozesse, d. h. ein Lichtquant erzeugt meist an einem Kern nur ein Paar, und ein Elektron erzeugt an einem einzelnen Kern nur ein Lichtquant. Höhere Prozesse, in denen an einem einzelnen Kern mehrere Paare oder mehrere Lichtquanten entstehen, sind nach der Strahlungstheorie unwahrscheinlicher um höhere

Potenzen der SOMMERFELDSchen Feinstrukturkonstanten  $\frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$  und wachsen mit der Energie  $E$  des stoßenden Teilchens nur logarithmisch an ( $K\ 2$ ).

Trotz der Einfachheit der elektromagnetischen Prozesse können die Vorgänge der Bremsstrahlung und Paarbildung doch in einer endlichen Materieschicht wegen ihrer großen Häufigkeit zur Entwicklung mehrerer Sekundärstrahlen aus einem Primärstrahl führen, wie CARLSON-OPPEN-

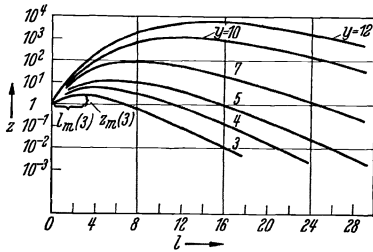


Abb. 7. Die Multiplikation der Elektronenzahl. Abszisse: Schichtdicke  $l$  des Materials in Einheiten der Tabelle 2, S. 8. Ordinate: Zahl  $z(l, y)$  der Elektronen und Positronen, welche aus einem Elektron der Energie  $E_j$   $e^+$  im Energiegebiet  $> E_j$  hinter einer Schicht  $l$  entstehen.

HEIMER ( $C\ 1$ ) und BHABHA-HEITLER ( $B\ 5$ ) ungefähr gleichzeitig gezeigt haben (s. auch  $L\ 2$ ).

Denn wenn ein Elektron hoher Energie auf eine Schicht Blei fällt, so wird es in den ersten 4 mm ein Lichtquant gleicher Größenordnung abspalten. Dieses Lichtquant wird nach einigen weiteren mm ein Paar erzeugen. Elektron und Positron werden wieder weitere Lichtquanten abspalten, und es wird aus der Bleischicht eine ganze Garbe von Elektronen, Positronen und Lichtquanten

herauskommen. Die Prozesse der Bremsstrahlung und Paarbildung führen also durch „Multiplikation“ zur Ausbildung „kaskaden“artiger Schauer. Als Vorläufer der „Kaskadentheorie“ kann das von GEIGER und FÜNFER 1935 angegebene Strahlenschema ( $G\ 3$ ,  $G\ 1$ ) betrachtet werden, welches zur Ordnung der Schauerphänomene erdacht wurde. CARLSON und OPPENHEIMER, BHABHA und HEITLER berechneten statistisch aus den Formeln (§ 7, 8) die Größe und Energieverteilung der Kaskadenschauer, d. h. die Zahl  $z$  der Elektronen und Positronen oberhalb einer Energie  $E_1$ , welche ein Elektron der Anfangsenergie  $E$  hinter einer Schicht  $l$  erzeugt.

$$z = z(l, E, E_1).$$

(Unter „Elektronen“ werden wir im folgenden immer Elektronen positiver und negativer Ladung verstehen.)

Das Ergebnis ist in Abb. 7 aufgetragen. Die Abszisse enthält die Schichtdicke  $l$ , die Ordinate die Teilchenzahl  $z$ . Der Parameter  $y$ , welcher zu den einzelnen Kurven gehört, bezeichnet den Logarithmus des Verhältnisses der Anfangsenergie zur Endenergie:

$$y = \ln \frac{E}{E_1}.$$

Es ist leicht einzusehen, daß die Teilchenzahl nur von diesem Verhältnis abhängt, wenn für  $E_1 \gg E_j$  die Wirkung der Ionisation vernachlässigt wird:

$$z = z(l, y), \quad (13)$$

da dann die relative Energieteilung nach (7) und (10) bei hohen Energien von der Energie unabhängig ist.

Die in Abb. 7 gegebene „Multiplikationsfunktion“  $z = z(l, \gamma)$  enthält nun vor allem zwei Angaben: Erstens gibt sie die mittlere Größe des Schauers an, welchen ein Teilchen der Energie  $E$  hinter einer Schicht  $l$  erzeugt; diese Schauergöße geht aus der Funktion  $z(l, \gamma)$  hervor, wenn wir die Endenergie  $E_1$  gleich der Ionisierungsgrenze  $E_j$  (Tabelle 2, S. 8) des betreffenden Materials setzen.

$$\gamma = \ln \frac{E}{E_j} :$$

$\gamma =$	3	4	5	7	10	12	
Pb . . $E =$	$2 \cdot 10^8$	$5,5 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{12}$ eV	(14)
Fe . . $E =$	$6 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^{10}$	$6,7 \cdot 10^{11}$	$4,8 \cdot 10^{12}$ eV	
H <sub>2</sub> O } $E =$	$3 \cdot 10^9$	$8,2 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{13}$ eV	
Luft }							

Dies bedeutet, daß wir die Wirkung der Ionisation näherungsweise berücksichtigen, indem wir annehmen, daß ein Elektron unterhalb der Ionisierungsgrenze  $E_j$  sofort infolge der Ionisation steckenbleibt, daß aber ein Elektron oberhalb der Ionisierungsgrenze  $E_j$  von der Wirkung der Ionisation unbeeinflusst ist. Zur genaueren Berechnung der Schauergöße muß zu dieser Zahl der Elektronen  $> E_j$  noch die Zahl der Elektronen  $< E_j$  hinzugefügt werden, welche in einer Arbeit von ARLEY (A 4) tabuliert ist (vgl. auch C 1); für  $\gamma = \ln \frac{E}{E_j} = 4$  ist zum Beispiel (A 4):

$$\text{Bei } l =$$

	1	2	3	5	10	
$z (> E_j) = z(l, 4) =$	1,84	3,35	4,66	5,17	1,11	(14a)
$z (< E_j) =$	0,09	0,66	1,75	4,39	3,00	

Der Verlauf der mittleren Schauergöße  $z(l, \gamma)$  als Funktion der Schichtdicke, welcher mit (14) aus Abb. 7 hervorgeht, ist in seinen qualitativen Zügen verständlich: Bei dünnen Schichten steigt die mittlere Schauergöße mit wachsender Schichtdicke an, da die Anfangsenergie um so mehr zerteilt werden kann, je mehr Atomkerne in Wirkung treten. Bei größeren Schichten aber macht sich der Energieverlust durch Ionisation bemerkbar, welcher alle die Teilchen abbremst, deren Energie durch Strahlungsteilung auf die Ionisierungsgrenze  $E_j$  herabgesunken ist. Dieser Energieverlust tritt zunächst ins Gleichgewicht mit der Teilchenvermehrung bei einem Maximum  $l_m$ , um dann später zu einem Absinken der Kurve  $z(l)$  zu führen. Das Gleichgewicht tritt z. B. für ein Elektron von  $10^{11}$  eV bei einer Schicht von 5 cm Pb ( $l_m = 12$ ) ein, hinter der es einen Schauer von 1000 Teilchen erzeugt. Hinter größeren Schichten überwiegt dann die Absorption der Anfangsenergie  $10^{11}$  eV derart, daß bei 10 cm Pb die Schauergöße auf den 10. Teil reduziert ist.

Abb. 7 gibt ferner Auskunft über das *Spektrum*, welches die verschiedenen Strahlen in einem Multiplikationsschauer bilden. Die Gestalt dieses Sekundärspektrums, in welches sich ein einzelnes Elektron zerteilt, geht aus der Funktion  $z(l, y)$  hervor, wenn man die Schichtdicke  $l$  und die Anfangsenergie konstant hält und die Endenergie  $E_1$  im Ausdruck  $y = \ln \frac{E}{E_1}$  variiert. Die nähere Diskussion im nächsten Paragraphen zeigt dann, daß die Zahl der Teilchen oberhalb einer Energie  $E_1$  in einem Schauer ungefähr wie  $\frac{\text{const}}{E_1^a}$  [ $1 < a < 2$ , (19), (19a), (15)] abfällt, wenn der Schauer bei großen Schichten oder bei der „Gleichgewichtsschicht“  $l_m$  erzeugt wird.

Wenn an die Stelle des schauererzeugenden Elektrons ein Lichtquant tritt, so entstehen im wesentlichen dieselben Schauer, da ja das Lichtquant in den ersten Millimetern Blei ein Paar bildet, das dann seinerseits die oben angegebenen Wirkungen ausübt. Aus dem gleichen Grunde ist die Zahl der Lichtquanten, welche einem Schauer beigemischt sind, von derselben Größenordnung wie die der Elektronen und Positronen.

**11. Mathematische Ergänzungen zu 10.** *a)* Die mittlere Größe der *Multiplikationsschauer*. Es sollen nun die mathematischen Eigenschaften der Multiplikationsfunktion Abb. 7

$$z = z(l, y), \quad y = \ln \frac{E}{E_1},$$

welche die mittlere Größe  $z$  eines Schauers der Anfangsenergie  $E$  hinter einer Schicht  $l$  angibt, noch etwas genauer diskutiert werden.

a) Die *maximale Schauergröße*  $z_m$  (d. h. das Maximum der Kurven in Abb. 7) ist annähernd proportional zur Anfangsenergie  $E$  des schauererzeugenden Elektrons (*B 5*):

$$z_m(y) = z(l_m, y) \approx \frac{1}{8} \left( \frac{E}{E_j} \right)^{0,93}, \quad \left( \text{für } \frac{\partial z}{\partial l} = 0 \right). \quad (15)$$

Diese Formel besagt, daß beim Maximum die Energie des Elektrons in lauter Teile von einer mittleren Energie der Größenordnung  $E_j$  zerstückelt wird.

b) Die Lage der *Gleichgewichtsschicht*  $l_m$ , bei der das Maximum in Abb. 7 eintritt, wächst logarithmisch mit der Anfangsenergie  $E$

$$l_m \approx 1,2 y \approx 3_{10} \log z_m + 2,7, \quad \left( \text{für } \frac{\partial z}{\partial l} = 0 \right). \quad (16)$$

Dies ist verständlich, wenn wir uns nach CARLSON und OPPENHEIMER (*C 1*) den wirklichen Prozeß der Schauererzeugung bei der Gleichgewichtsschicht  $l_m$  durch einen Modellprozeß veranschaulichen, in welchem jedesmal auf der Strecke  $l = 1$  eine Verdoppelung der Zahl ionisierender Strahlen durch Teilung stattfindet. Wir erhalten dann hinter der Schicht  $l_m$  eine Schauergröße  $z_m \sim 2^{l_m}$ , also einen logarithmischen Gang der Gleichgewichtsschichtdicke  $l_m$  mit der Teilchenzahl  $z_m$  oder der Anfangsenergie  $E$ .



c) Die *Breite* der Maxima in den Kurven der Abb. 7 ist nur wenig von der Energie abhängig. Dies wird am deutlichsten durch die Beziehung

$$\int_0^{\infty} dl z(l, y) \approx \frac{3}{4} \frac{E}{E_i} \quad (17)$$

zum Ausdruck gebracht, von welcher wir später öfters Gebrauch machen werden.

d) Bei *dünnen Schichten* und hoher Anfangsenergie kann die Wirkung des Energieverlustes bei der Berechnung der Schauergroße vernachlässigt werden. Man erhält dann

$$z(l, y) \approx \left. \begin{aligned} &\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n! (2n)!}, && \text{(für } l \lesssim 2, y \gg 1) \\ &x = 0,83 y l^2. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Die einzelnen Glieder dieser Reihe geben den Beitrag der einzelnen „Generationen“ an, durch welche die Vermehrung der Teilchenzahl nacheinander erfolgt. Die Summe (18) kann für große Werte des Produkts  $x$  annähernd durch

$$z(x) \approx 0,20 e^{1,89 \sqrt[3]{x}} \cdot x^{-\frac{1}{3}}, \quad \text{(für } x \gtrsim 1) \quad (18a)$$

ersetzt werden. Die Schauergroße hinter dünnen Schichten steigt also bei niedrigen Energien nur logarithmisch mit der Anfangsenergie an, wächst aber bei höheren Energien oder dickeren Schichten immer stärker mit der Energie, um schließlich den nahezu linearen Anstieg (14) mit der Energie bei dickeren Schichten zu erreichen.

e) Bei *großen Schichten*, hinter welchen die Absorption überwiegt, fällt die Schauergroße  $z$  exponentiell mit der Schichtdicke  $l$  ab und steigt nach einem Potenzgesetz mit der Anfangsenergie  $E$  an:

$$z(l, y) \approx e^{a y - b l - 3,2}. \quad (19)$$

Dabei sind  $a$  und  $b$  nur langsam mit  $y$  und  $l$  veränderliche Größen ( $E$  6):

$$\text{in der Nähe von } \left\{ \begin{array}{cccc} l = & 9 & 15 & 21 & 30 \\ y = & 3 & 5 & 7 & 10 \end{array} \right\} \quad (19a)$$

$$\text{ist } \left\{ \begin{array}{cccc} a = & 2,14 & 2,00 & 1,79 & 1,44 \\ b = & 0,48 & 0,44 & 0,37 & 0,25 \end{array} \right\}$$

Genauere Tabellen der Funktion (13) befinden sich in den Arbeiten von CARLSON-OPPENHEIMER (C 1), BHABHA-HEITLER (B 5) und ARLEY (A 4).

β) *Die Schwankung der Schauergroße.* Die bisher abgeleiteten Gesetze über die mittlere Schauergroße können im allgemeinen noch nicht unmittelbar mit der Erfahrung verglichen werden aus zweierlei Gründen. Erstens ist nur in den seltensten Fällen die Energie des schauererzeugenden Elektrons bekannt, und es können nur Mittelwerte beobachtet

werden, welche ein kontinuierliches Spektrum schauererzeugender Elektronen hervorruft. Wir werden daher (in § 11  $\gamma$ ) die bisher abgeleiteten Wirkungen noch über ein Spektrum von Elektronen zu mitteln haben. Zweitens kann über die mittlere Größe der Schauer hinaus die Häufigkeit bestimmter Schauergrößen beobachtet werden, zu deren Berechnung wir die Schwankung in der Schauergröße kennen müssen.

Wir setzen also jetzt voraus, daß die mittlere Größe  $\bar{N}$  des Schauers, welchen ein Elektron der Energie  $E = E_j e^y$  hinter einer Schicht  $l$  erzeugt, bekannt sei:

$$\bar{N} = z(l, y), \quad (\S 11 \alpha)$$

und fragen nach der Schwankung  $\Delta N$  der Schauergröße um ihren Mittelwert

$$\Delta N = (\bar{N}^2 - \bar{N}^2)^{\frac{1}{2}}.$$

Diese Schwankung wurde zunächst von BHABHA und HEITLER (B 5) abgeschätzt unter der Annahme, daß die einzelnen Schauerstrahlen wie unabhängige Ereignisse behandelt werden können. Sie erhielten daher eine POISSONSche Formel:

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}. \quad (20)$$

FURRY (F 7) verknüpfte sodann die Vorgänge bei der Schauerbildung durch eine Modellvorstellung, in der jedes ionisierende Teilchen sich mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit pro Schichtdicke in zwei verwandelt und erhielt die viel größere Schwankung

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = 1. \quad (21)$$

Wie eine nähere Untersuchung zeigt (E 6), kann die wirkliche Schwankung durch eine Formel beschrieben werden, welche im allgemeinen zwischen den beiden Extremfällen (20), (21) liegt, und welche bei ganz dünnen Schichten, beim Maximum der Kurve (Abb. 7) und bei ganz dicken Schichten ( $l \gtrsim 2 y$ ) durch die POISSON-Schwankung (20) zu ersetzen ist:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta N}{\bar{N}} &\approx \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} && \text{für } l \lesssim 1 \\ \frac{\Delta N}{\bar{N}} &\approx \frac{1}{\sqrt{l y \ln z}} && \text{für } 1 \lesssim l \lesssim \frac{1}{2} y \end{aligned} \right\} \quad (22a)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta N &\approx \left| \frac{\partial \bar{N}}{\partial l} \right| \cdot 0,92 + \sqrt{\bar{N}} && \text{für } \frac{1}{2} y \lesssim l \lesssim 2 y \\ \frac{\Delta N}{\bar{N}} &\approx \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} && \text{für } l \gtrsim 2 y. \end{aligned} \right\} \quad (22b)$$

Die Formel (22a) erhält man, wenn man berücksichtigt, daß in dem Gebiet, in welchem die Absorption noch nicht wesentlich ist ( $l \ll y$ ) die Schwankung in der Schauergröße hauptsächlich durch die Schwankung

in der Zahl  $n$  der Lichtquanten „erster Generation“ bedingt ist  $\left(\frac{\Delta N}{\bar{N}} \approx \frac{\Delta n}{\bar{n}} \approx \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}} = \frac{1}{\sqrt{l y \ln z}} \text{ nach (6)}\right)$ . In der Formel (22b), welche im Gebiet stärkerer Absorption gelten soll, ist als wesentlich vorausgesetzt, daß die Abgabe der  $\gamma$  energiereichsten Lichtquanten aus dem ursprünglichen Elektron einmal etwas früher und einmal etwas später erfolgen kann, so daß dieselbe Wirkung entsteht wie durch eine Schwankung der Schichtdicke um  $\Delta l \approx 0,9 (C 1)$ .

Die Verteilung der Schauergößen kann bei großen Schauern durch ein GAUSSSches Gesetz angenähert werden: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron der Energie  $E = E_j e^\gamma$  hinter einer Schicht der Dicke  $l$  einen Schauer von  $N$  Teilchen erzeugt, ist dann:

$$W(N, l, \gamma) dN = \frac{e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2(\Delta N)^2}}}{\sqrt{2\pi}\Delta N} dN, \quad (\bar{N} = z(l, \gamma)). \quad (23)$$

$\gamma$ ) Die Häufigkeit der Kaskadenschauer. Wir nehmen nun an, daß ein Spektrum von

$$F(E) = J_0 \left(\frac{E_0}{E}\right)^\gamma = J_0 \left(\frac{E_0}{E_j}\right)^\gamma e^{-\gamma y} \quad (24)$$

Elektronen oberhalb der Energie  $E = E_j e^\gamma$  einfällt<sup>1</sup>, und fragen, mit welcher Häufigkeit

$$H(N, l)$$

es Schauer von mehr als  $N$  Teilchen hinter der Schicht  $l$  erzeugt. Die Funktion  $H(N, l)$  wird auch als *Schauerauslösekurve*  $H(l)$  bezeichnet, wenn bei konstanter Schauergöße  $N$  nur die Variation mit der Schichtdicke  $l$  betrachtet wird und als „*Schauerverteilungskurve*“  $H(N)$ , wenn bei konstanter Schichtdicke nur die Schauergöße  $N$  variiert.

Die Schauerhäufigkeit ist allgemein durch

$$\frac{\partial}{\partial N} H(N, l) = \int_0^\infty dE \frac{\partial F(E)}{\partial E} W\left(N, l, \frac{E}{E_j}\right) \quad (25)$$

gegeben, worin der erste Faktor die Zahl der einfallenden Elektronen im Energieintervall  $E, E + dE$  und der zweite Faktor die durch die Schwankungsformel (22), (23) gegebene Wahrscheinlichkeit bedeutet, mit der das Elektron der Energie  $E$  in der Schicht  $l$  einen Schauer von  $N$  Teilchen erzeugt.

Wie die nähere Diskussion des Ausdrucks (25) zeigt, ist die Schwankung nur wesentlich bei kleinen Schauern hinter dünneren Schichten. Die Schwankung kann aber (für normale Spektren  $\gamma < 4$ ) vernachlässigt werden bei der Behandlung größerer Schauer  $N > 100$  oder größerer

<sup>1</sup> Die Konstanten  $J_0$  und  $\gamma$ , welche die Intensität und die Abfallpotenz des Spektrums bezeichnen, werden später empirisch bestimmt.  $E_0$  kann willkürlich festgesetzt werden, z. B.  $E_0: 10^8 \text{ eV}$ .

Schichten  $l > 3_{10} \log N$  (E 6). (25) geht dann in die einfachere Formel über:

$$H(Nl) \approx F(E) = J_0 \left( \frac{E_0}{E_1} \right)^\nu e^{-\nu y}; \quad N = z(l, y), \quad (25a)$$

welche besagt, daß die Häufigkeit der Schauer von mehr als  $N$  Teilchen hinter der Schicht  $l$  gleich der Häufigkeit der einfallenden Elektronen oberhalb derjenigen Energie  $E$  ist, die im Mittel den Schauer  $N$  hinter dieser Schicht  $l$  erzeugen würde.

Die Schauerhäufigkeit, welche man auf diese Weise erhält, ist in Abb. 8 und in den folgenden Formeln angegeben. Abb. 8 zeigt die

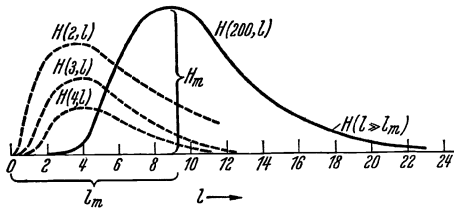


Abb. 8. Schauer auslösekurven. Abszisse: Schichtdicke  $l$  in Einheiten der Tabelle 2, S. 8. Ordinate: Theoretische Häufigkeit  $H(N, l)$  der Schauer von mehr als  $N$  Teilchen. Ausgezogene Kurve: für große Schauer  $N = 200$ ; gestrichelte Kurve: für kleine Schauer  $N = 2, 3, 4$  nach ARLEY. Der Ordinatenmaßstab der gestrichelten Kurven ist nicht mit dem der ausgezogenen Kurve vergleichbar.

„Schauer auslösekurve“ (25a) für  $N = 200$  Teilchen, d. h. die Häufigkeit der Schauer von mehr als 200 Teilchen als Funktion der Schichtdicke  $l$  (Tabelle 2) für ein Spektrum

$$F(E) = \left( \frac{E_0}{E} \right)^{1.5} \quad (24) \quad (E7).$$

Abb. 8 zeigt ferner gestrichelt die entsprechenden Auslösekurven der kleineren Schauer von mehr als  $N = 2, 3, 4$  Teilchen, welche von ARLEY (A 4)

unter Benutzung einer für kleine Schauer gültigen Schwankungsformel (20) und einer Korrektur (14a) für die energiearmen Elektronen aus einem Spektrum

$$F(E) = \left( \frac{E_0}{E} \right)^{1.5} \text{ für } E > E_0 = 2 \cdot 10^8 \text{ eV}, \quad F(E) = 15 \frac{E}{E_0} \text{ für } E < E_0 \quad (24) \quad (26)$$

berechnet wurde, welche aber nur wenig vom Spektrum abhängen. Die allgemeinen Eigenschaften der Schauerhäufigkeit, welche zum Teil aus der Abbildung abgelesen werden können, sind für ein Spektrum (24) die folgenden (E 6):

a) Bei *dünnen Schichten* steigt die Häufigkeit der großen Schauer in sehr starker Schmiegun mit der Schichtdicke an. Die Schauer-Verteilung  $H(N)$  fällt hier um so schneller zu großen Schauern hin ab, je dünner die Schicht ist (Abb. 25) (18a):

$$\left. \begin{array}{l} \text{für} \quad 1 \lesssim l \lesssim 2 \text{ bis } 3, \quad N > 100 \quad \text{wird} \\ H(N, l) \approx J_0 \left( \frac{E_0}{E_1} \right)^\nu e^{-\frac{0.18 \nu}{l^2} \left[ \ln N + \frac{1}{2} \ln \ln N + 1.5 \right]^2} \end{array} \right\} \quad (27)$$

b) Die Schauerhäufigkeit erreicht ein *Maximum* bei der „Gleichgewichtsschicht“ (16)

$$l_m \approx 3_{10} \log N + 2.7, \quad (28)$$

bei welcher die Schauerverteilung  $H(N)$  annähernd gleich der Energieverteilung  $F(E)$  im Spektrum ist (15):

$$H(N, l_m) = H_m(N) \approx J_0 \left( \frac{E_0}{E_j} \right)^\gamma \left( \frac{1}{8N} \right)^{0,93}. \quad (29)$$

c) Bei *dicken Schichten* fällt nach (19) die Schauerauslösung  $H(l)$  wieder exponentiell ab, derart, daß sie nach etwa der doppelten Strecke des Anstiegs auf den 10. Teil des maximalen Werts gesunken ist. Die Schauerverteilung  $H(N)$  ist hier nur wenig steiler als das Spektrum  $F(E)$ :

für  $l \gtrsim 5_{10} \log N$  wird nach (19)

$$H(N, l) \approx \left( \frac{1}{N} \right)^{\frac{\gamma}{a}} e^{-\frac{\gamma}{a} b l} \cdot \left( \frac{E_0}{E_j} \right)^\gamma \cdot e^{-3,2 \frac{\gamma}{a} l}$$

mit den Koeffizienten:

$a =$	1,9	1,5
$b =$	0,40	0,25
für $N \approx$	10	1000
$l \approx$	15—20	

(30)

d) Die Intensität ist, wie der Faktor  $\left( \frac{E_0}{E_j} \right)^\gamma$  in den Formeln (27) bis (30) angibt, im schweren Material viel größer als im leichten, da z. B. in Pb die Energieteilung bis zu  $E_j = 10^7$  eV herab erfolgen kann, während sie in Al schon bei der Grenze  $E_j = 6 \cdot 10^7$  eV infolge der Ionisationsverluste aufhört (Tabelle 2). Im Fall  $\gamma = 1$  verhalten sich also die Intensitäten in verschiedenen Materialien ungefähr wie die Atomnummern. Bei stärker abfallenden Spektren  $\gamma > 1$  sind die Verhältnisse verschiedener Materialien noch extremer.

Insbesondere beschreibt die aus (25) gebildete Funktion  $H(1, l)$  die Zahl der Ereignisse von mehr als einem Teilchen, also die Zahl der Koinzidenzen, die in einer Anordnung Abb. 9 von Elektronen ausgelöst werden, als Funktion der Schichtdicke.

Berechnet man für ein mittleres Spektrum (24,  $\gamma \sim 1$  bis 2) diese Absorptionskurve der Koinzidenzen  $H(1, l)$  in verschiedenen Materialien, so findet man, wie HEITLER (*H 6*) (vgl. auch *A 4*) gezeigt hat, hinter Schichten gleicher Masse ungefähr die gleiche Intensität. Diese annähernd *massenproportionale* Absorption der Elektronenkoinzidenzen kommt durch Kompensation zweier Wirkungen zustande: Im schweren Material ist zwar die Teilung der Anfangsenergie pro  $g/cm^2$  größer als im leichten. Im schweren Material kann sie aber auch bis zu einer niedrigeren Energie herab fortgesetzt werden, so daß gleiche Massen annähernd gleiche Absorptionswirkungen haben, als ob es sich um eine Ionisationsabsorption allein handeln würde.

**12. Die BHABHASchen Ionisationsschauer.** Nach der Kaskadentheorie erzeugt jedes Elektron, welches auf eine Schicht von mehr als 1 cm Pb fällt, einen Schauer. Schwere Teilchen können praktisch keine

direkten Kaskadenschauer hervorrufen, da sie wegen ihrer großen Masse so wenig strahlen. Trotzdem muß man, wie BHABHA (B 6) gezeigt hat, auf Grund der Kaskadentheorie erwarten, daß auch schwere Teilchen ab und zu von kleineren Schauern begleitet sind.

Denn ein schweres Teilchen gibt ja beim Durchgang durch Materie Energie durch Ionisation ab, d. h. es stößt die Elektronen der durchquerten Atomhüllen an (§ 9). Hierbei wird es ab und zu viel Energie auf ein Elektron übertragen, und ein solches stark angestoßenes Elektron erzeugt dann seinerseits eine Kaskade.

Die mittlere Zahl der Elektronen und Positronen oberhalb der für das Material charakteristischen Grenzenergie  $E_j$  (§ 6), welche auf diese

Tabelle 4. Mittlere Zahl der Elektronen, welche ein schweres Elektron der Energie  $E$  begleiten. (Nach BHABHA.)

$E$		Teilchenzahl $> E_j$	Gesamte Teilchenzahl
$10^8$ eV	{ Pb	—	—
	{ H <sub>2</sub> O	—	—
$10^{10}$ eV	{ Pb	0,09	0,19
	{ H <sub>2</sub> O	0,03	0,07
$10^{12}$ eV	{ Pb	0,16	0,34
	{ H <sub>2</sub> O	0,07	0,15

Weise schwere Elektronen von  $10^{10}$  eV hinter einer Schicht Blei begleiten, ist nach BHABHA (B 6) 10%. Als mittlere Gesamtzahl kann nach (14a) etwa das Doppelte dieser Zahl angenommen werden. Die genaueren Werte dieser mittleren Elektronenzahl sind nach den Rechnungen von BHABHA für ein Teilchen der Masse  $\mu = 100 m$  ( $m =$  Elektronenmasse) bei verschiedenen Energien in Tabelle 4 angegeben (B 6).

Die nächste Tabelle (5) zeigt die Verteilung dieser Elektronenanzahl auf verschiedene Schauergößen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit  $\frac{-\partial}{\partial N} Q(N, E)$  an, mit welcher ein schweres Elektron der Energie  $E$  von einem Elektronenschauer mit  $N$  Teilchen begleitet ist. Unter  $N$  ist dabei wieder die Zahl der Schauerteilchen oberhalb der Ionisierungsgrenze  $E_j$  verstanden. Die wirkliche Schauergöße ist nach BHABHA schätzungsweise doppelt so groß.

Tabelle 5. Wahrscheinlichkeit  $\frac{-\partial}{\partial N} Q(N, E)$ , mit der ein schweres Elektron der Energie  $E$  von einem Schauer mit  $N$  Teilchen begleitet ist.

$E$		$N = 1$	2	4	5	10	50
$10^8$ eV	{ Pb	—	—	—	—	—	—
	{ H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—
$10^{10}$ eV	{ Pb	0,046	0,014	0,0057	0,0038	0,0012	$0,34 \cdot 10^{-4}$
	{ H <sub>2</sub> O	0,025	0,007	0,0022	0,0011	0,0003	—
$10^{12}$ eV	{ Pb	0,047	0,015	0,0060	0,0042	0,0013	$0,54 \cdot 10^{-4}$
	{ H <sub>2</sub> O	0,028	0,009	0,0036	0,0024	0,0008	$0,29 \cdot 10^{-4}$

Die Tabellen können in grober Näherung durch die folgende Formel für die Wahrscheinlichkeit  $Q(N, E)$  ersetzt werden, mit der ein schweres

Elektron der Energie  $E \gg \mu c^2$  von einem Ionisationsschauer mit mehr als  $N$  Teilchen in Wasser begleitet ist:

$$\left. \begin{aligned} Q(N, E) &\approx 0,03 \frac{1}{N} && \text{für } E \gg 8NE_j, \\ Q(N, E) &\approx 0 && \text{für } E \ll 8NE_j. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Diese Formel ist in ihren Hauptzügen verständlich: Denn damit ein Schauer von  $N$  Teilchen entsteht, muß [nach (15)] im Mittel auf ein Atomelektron eine Energie  $8NE_j$  übertragen werden und dazu muß das schwere Elektron mindestens die Energie  $8NE_j$  besitzen. Ionisationsschauer von mehr als  $N$  Teilchen können also im Material mit der Ionisierungsgrenze  $E_j$  nur von schweren Teilchen oberhalb der Energie  $8NE$  erzeugt werden. Das Verteilungsgesetz  $1/N$  der Ionisationsschauer von mehr als  $N$  Teilchen (31) folgt nach (15) aus der Energieverteilung  $1/E$  (§ 9 B) der Ionisationselektronen oberhalb der Energie  $E$ .

Die mittlere Zahl der Elektronen, welche mit einem schweren Elektron der Energie  $E$  im Gleichgewicht sind, wird nach (31) annähernd

$$\int_0^{\frac{E}{8E_j}} -\frac{\partial Q(N, E)}{\partial N} N dN = 0,03 \ln \frac{E}{8E_j} \quad (\text{in H}_2\text{O}) \quad (32)$$

in grober Übereinstimmung mit Tabelle 4.

Die Häufigkeit der Ionisationsschauer in anderen Substanzen als Wasser geht aus (31) und (32) durch Multiplikation mit dem Faktor

$$\left. \begin{aligned} &\frac{0,8 \cdot 10^9 \text{ eV}}{E_j} \frac{1}{Z} \\ (Z = \text{Atomnummer } E_j = \text{Ionisierungsgrenze}) & \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

hervor.

### III. Theorie der schweren Teilchen.

**13. Schwere Elektronen und Kernkräfte.** In der Einleitung (I) wurden bereits die Gründe auseinandergesetzt, die dafür sprechen, daß die durchdringende Komponente der Höhenstrahlung in der Hauptsache aus einer neuen Art von Elementarteilchen besteht, deren Masse etwa das 160fache der Elektronenmasse beträgt: Einerseits kann es sich bei der durchdringenden Komponente nicht um gewöhnliche Elektronen handeln, da diese nach der Theorie und nach der experimentellen Erfahrung Kaskaden erzeugen und große Schichten nicht einzeln durchdringen können. Der große Strahlungsverlust der Elektronen fällt weg bei Teilchen größerer Masse, da die Strahlungsintensität dem reziproken Quadrat der Ruhmasse der strahlenden Teilchen proportional ist. Andererseits folgt aus der gemessenen Ionisation der durchdringenden Teilchen, daß es sich zum mindesten bei den Teilchen von einem Impuls  $pc < 7 \cdot 10^8 \text{ eV}$  nicht um Protonen handeln kann, da Protonen so geringer Impulse merklich stärker ionisieren als Elektronen. Diese Argumente

zusammen mit den schon genannten WILSON-Kameraaufnahmen der schweren Elektronen geben der Annahme von der Existenz der neuartigen Teilchen einen hohen Grad von Sicherheit.

Ob alle Teilchen dieser Art die gleiche Masse haben, oder ob es in der durchdringenden Komponente Teilchen vieler verschiedener Massen gibt, darüber geben die Experimente einstweilen keine Auskunft. Auch läßt sich bisher nicht entscheiden, wie viele von den durchdringenden Teilchen sehr hoher Energie etwa Protonen sind. Die bisher vorliegenden Messungen, die eine Bestimmung der Masse der durchdringenden Teilchen versuchen, lassen sich jedoch alle mit der Annahme vereinigen, daß die durchdringende Komponente in der Hauptsache aus einer bestimmten Teilchensorte besteht, deren Ruhmasse etwa das 160fache der Elektronenmasse beträgt, und daß außer diesen Teilchen nur noch Protonen und Neutronen in relativ geringer Anzahl vorkommen.

Wenn man diese Annahme nicht macht, so gibt es einstweilen noch keine theoretischen Gesichtspunkte, die zu Aussagen über das Verhalten dieser Teilchen führen könnten. Wenn man jedoch die Existenz einer bestimmten Teilchensorte von einer Ruhmasse von etwa 160 Elektronenmassen annimmt, so liegt es nahe, diese Teilchen in Verbindung zu bringen mit einer Theorie der Kernkräfte, die im Jahre 1935 von YUKAWA (*Y 4, 5, 6, 7*) vorgeschlagen und von ihm und verschiedenen anderen Forschern ausgearbeitet worden ist (*F 3, K 1, B 7, B 8, W 3*). YUKAWA hat in dieser Theorie die Existenz von Teilchen der genannten Art vorhergesagt und damit diesen Teilchen einen bestimmten Platz in dem ganzen Zusammenhang zwischen Kernkräften,  $\beta$ -Zerfall usw. angewiesen. Obwohl es vielleicht verfrüht wäre, von einer definitiven Bestätigung der YUKAWASchen Theorie durch die Entdeckung der schweren Elektronen zu sprechen, scheint es doch natürlich, die experimentellen Ergebnisse über die durchdringende Komponente der Höhenstrahlung an Hand der YUKAWASchen Theorie zu analysieren. Wir geben also zunächst eine Übersicht über die Grundgedanken und die wesentlichsten Ergebnisse der YUKAWASchen Theorie.

Die YUKAWASche Theorie geht von der Absicht aus, die Kräfte, die die Neutronen und Protonen im Kern zusammenhalten, in möglichst enge Analogie zu bringen zu den elektrischen Kräften. YUKAWA führt also ein Kraftfeld der schweren Kernbausteine ein, das ähnlich wie das elektrische Feld durch gewisse Wellenfunktionen beschrieben wird, die einer Differentialgleichung 2. Ordnung zu genügen haben. Die Kernkräfte unterscheiden sich jedoch von den elektrischen Kräften dadurch, daß sie eine endliche Reichweite von der Größenordnung des klassischen Elektronenradius ( $r_0 = 2,81 \cdot 10^{-13}$  cm) haben. Daher setzt YUKAWA an die Stelle der elektrostatischen Potentialgleichung

$$\Delta\varphi = 0$$

die andere Gleichung

$$\Delta\varphi - k^2\varphi = 0.$$



Diese Gleichung führt zu einem Potential der Form  $e^{-kr}/r$ . Die Konstante  $k$  bestimmt die Reichweite der Kernkräfte und hat die Größenordnung  $k \sim 1/r_0$ . Erweitert man nun die Potentialgleichung zur Wellengleichung, so erhält man:

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + \Delta \varphi - k^2 \varphi = 0. \quad (34)$$

Dies ist die DE BROGLIESCHE Wellengleichung für Teilchen von der Ruhmasse  $\mu = \hbar k/c$  ( $P\ 2$ ). An die Stelle der Lichtquanten in der MAXWELL-Theorie treten also wegen der endlichen Reichweite der Kernkräfte Teilchen der Ruhmasse  $\hbar k/c$ , und diese Ruhmasse stimmt in der Größenordnung überein mit der Ruhmasse, die aus den wenigen vorliegenden Experimenten über die Masse der schweren Elektronen folgt (etwa 160 Elektronenmassen). Ein weiterer Unterschied zwischen dem Kernfeld und dem elektrischen Feld muß darin bestehen, daß das Kernfeld zu *Austauschkräften* zwischen Neutronen und Protonen führt. Dies erreicht YUKAWA durch die Annahme, daß die dem Kernfeld entsprechenden Partikel geladen seien, daß also die Emission eines YUKAWA-Teilchens mit einer Änderung der Ladung des emittierten Teilchens verknüpft sei derart, daß die Ladung im ganzen erhalten bleibt.

Aus diesen Grundgedanken der YUKAWA-Theorie folgt, daß die in der Höhenstrahlung beobachteten schweren Elektronen, wenn sie mit den YUKAWA-Teilchen identifiziert werden können, im Gegensatz zu allen anderen geladenen Elementarteilchen den Regeln der BOSE-Statistik genügen müssen und einen ganzzahligen Spin besitzen. Bei möglichst enger Analogie der YUKAWA-Teilchen mit den Lichtquanten wird man den Spin 1 für die YUKAWASCHEN Teilchen erwarten. Die Theorie für diesen Fall ist von BHABHA ( $B\ 5, 6$ ) und FRÖHLICH, HEITLER und KEMMER ( $F\ 3$ ) und YUKAWA ( $Y\ 7$ ) ausgearbeitet worden. Aus Symmetriegründen muß es positiv und negativ geladene YUKAWASCHEN Teilchen geben, wobei der Absolutbetrag der Ladung stets ein elektrisches Elementarquantum betragen muß. Wenn die Kräfte zwischen den Kernbausteinen von der Ladung in der Weise unabhängig sind, wie dies auf Grund der Versuche von TUVE, HAFSTADT und HEYDENBURG von verschiedenen amerikanischen Forschern vermutet wurde, so müßte man annehmen, daß es auch elektrisch neutrale YUKAWASCHEN Teilchen gibt. Eine experimentell oder theoretisch sicher begründete Aussage hierüber ist aber wohl einstweilen nicht möglich.

**14. Zerfall der schweren Elektronen.** YUKAWA nimmt nun weiter eine Wechselwirkung des Kernfeldes auch mit den leichten Teilchen (Elektronen und Neutrinos) an; z. B. sollte ein sehr energiereiches Elektron bei der Ablenkung in einem Kraftfeld ein negativ geladenes YUKAWASCHES Teilchen emittieren und sich dabei gleichzeitig in ein Neutrino verwandeln können. Eine solche Wechselwirkung hat zur Folge, daß das YUKAWASCHEN Teilchen von selbst (ohne Wechselwirkung mit anderer Materie) in ein Elektron und ein Neutrino zerfallen kann. Das

YUKAWASche Teilchen besitzt also einfach eine natürliche  $\beta$ -Radioaktivität. Seine Lebensdauer hängt mit der Stärke jener Wechselwirkung zusammen und läßt sich dadurch abschätzen, daß man die gewöhnliche  $\beta$ -Aktivität der Atomkerne aus der YUKAWASchen Theorie berechnet. Die natürliche  $\beta$ -Aktivität der Atomkerne erklärt sich in dieser Theorie durch die Annahme, daß etwa ein Neutron in ein Proton unter gleichzeitiger Erzeugung eines virtuellen YUKAWASchen Teilchens übergeht und daß dieses virtuelle Teilchen gleichzeitig in Elektron und Neutrino zerfällt. Diese Vorstellung führt im wesentlichen wieder zur FERMI'schen Theorie des  $\beta$ -Zerfalls und liefert darüber hinaus die mittlere Lebensdauer des schweren Elektrons, die YUKAWA zu  $\tau = \frac{1}{2} \cdot 10^{-6}$  sec berechnet hat.

Da der spontane Zerfall der schweren Elektronen für die Diskussion des Verhaltens der durchdringenden Komponente wichtig ist, muß er noch etwas genauer beschrieben werden: Die Erhaltungssätze für Impuls und Energie fordern, daß ein ruhendes YUKAWA-Teilchen in der Weise in Elektron und Neutrino zerfällt, daß die beiden leichten Teilchen in genau entgegengesetzter Richtung mit entgegengesetzt gleichen Impulsen davonfliegen. Die Summe der Energie der beiden leichten Teilchen muß mit der Ruhmasse des schweren Elektrons übereinstimmen. Wegen der geringen Ruhmasse des Elektrons und der verschwindenden Ruhmasse des Neutrinos folgt daraus, daß die kinetische Energie von Elektron und Neutrino beim Zerfall ziemlich genau  $\mu c^2/2$  beträgt ( $\mu$  bedeutet dabei die Masse des schweren Elektrons). Die Radioaktivität der schweren Elektronen unterscheidet sich also insofern von der  $\beta$ -Radioaktivität irgendwelcher Atomkerne, als das Elektron beim Zerfall eine scharf bestimmte Energie von etwa 40 MeV mitbekommen sollte. Die Emission des Elektrons bzw. des Neutrinos wird dabei nach allen Raumrichtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen.

Der Zerfall des schweren Elektrons wird nun häufig zu einer Zeit erfolgen, wo das schwere Elektron noch eine erhebliche kinetische Energie besitzt. In diesem Fall kann man den Impuls des emittierten Elektrons durch eine LORENTZ-Transformation ermitteln. Wir nehmen an, das schwere Elektron bewege sich in der Richtung  $x$  mit der Geschwindigkeit  $\beta c$ . Der Winkel, den die Emissionsrichtung mit der  $x$ -Achse einschließt — gemessen in dem Koordinatensystem, in dem das schwere Elektron ruht —, heiße  $\varphi$ . Dann erhalten wir für die Energie des Elektrons und seine Impulskomponente parallel und senkrecht zur  $x$ -Richtung im Ruhssystem des YUKAWA-Teilchens die Beziehungen

$$E' = \frac{\mu c^2}{2}; \quad p'_{\parallel} = \frac{\mu c}{2} \cos \varphi; \quad p'_{\perp} = \frac{\mu c}{2} \sin \varphi.$$

Im Koordinatensystem des Beobachters gilt dann

$$E = \frac{\mu c^2}{2} \frac{(1 + \beta \cos \varphi)}{\sqrt{1 - \beta^2}}; \quad p_{\parallel} = \frac{\mu c}{2} \frac{(\beta + \cos \varphi)}{\sqrt{1 - \beta^2}}; \quad p_{\perp} = \frac{\mu c}{2} \sin \varphi.$$

Drückt man in dieser Rechnung die Geschwindigkeit des YUKAWA-Teilchens durch seinen Impuls  $P$  aus, so folgt

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{c}{2} \left( \sqrt{(\mu c)^2 + P^2} + P \cos \varphi \right); \\ p_{\parallel} &= \frac{1}{2} \left( P + \sqrt{(\mu c)^2 + P^2} \cos \varphi \right); \quad p_{\perp} = \frac{\mu c}{2} \sin \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Wenn die Energie des YUKAWA-Teilchens sehr viel größer als seine Ruhmasse ist, so wird also auch das Elektron beim radioaktiven Zerfall in den meisten Fällen nahezu in der Bewegungsrichtung des YUKAWA-Teilchens ausgeschleudert. Sein Impuls in dieser Richtung kann etwa mit gleicher Wahrscheinlichkeit alle Werte von 0 bis  $P$  annehmen.

Wenn man aus der Zerfallswahrscheinlichkeit  $1/\tau$  des YUKAWA-Teilchens auf die Strecke schließen will, die es im allgemeinen vor seinem Zerfall durchlaufen hat, wenn man also nach der Zerfallswahrscheinlichkeit pro cm fragt, so muß man, wie BHABHA betont hat, auf die Zeitdilatation der Relativitätstheorie achten. Man erhält für die Zerfallswahrscheinlichkeit  $w$  pro cm den Wert

$$w = \frac{\mu}{\tau P}. \quad (36)$$

**15. Sekundärprozesse der schweren Elektronen.** Die YUKAWAsche Theorie verhält sich hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen Protonen, Neutronen und schweren Elektronen ähnlich wie die FERMIsche Theorie hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen leichten und schweren Teilchen ( $H 1$ ) und führt zu einer Folgerung, die für die Diskussion der Schauer und der HOFFMANNschen Stöße (§ 23, 24) von Wichtigkeit ist. Die Wechselwirkung zwischen den drei genannten Teilchensorten wird nämlich um so größer, je größer die Energie der bei einem Zusammenstoß beteiligten Korpuskeln ist ( $H 8$ ). Dies hat zur Folge, daß dann, wenn bei einem Zusammenstoß eine Energie von sehr viel mehr als etwa  $10^8$  eV zur Verfügung steht, diese Energie im allgemeinen dazu verwendet werden wird, in einem einzigen Akt eine Reihe von Teilchen zu erzeugen, deren Energie in der Gegend von einigen  $10^8$  eV liegen wird ( $H 3$ ). Ein solcher explosionsartiger Schauer sollte nach der YUKAWAschen Theorie (im Gegensatz zur FERMIschen Theorie des  $\beta$ -Zerfalls) im wesentlichen nur Protonen, Neutronen und schwere Elektronen enthalten. Erst mit einer um den Faktor  $e^2/\hbar c$  bzw.  $(e^2/\hbar c)^2$  geringeren Wahrscheinlichkeit sollten auch Lichtquanten und gewöhnliche Elektronen entstehen. Irgendwelche genaueren Angaben über diese Explosionen lassen sich aus der YUKAWAschen Theorie deswegen nicht gewinnen, weil das Auftreten der Explosionen eben die Grenze bezeichnet, die der Anwendung der bisherigen Quantentheorie gesetzt ist ( $H 3$ ,  $H 5$ ,  $H 8$ ).

Entwirft man nach diesen theoretischen Vorstellungen ein Bild von den Prozessen, die sich an einem schweren Elektron bei seinem Durchgang durch Materie abspielen, so kommt man etwa zu folgendem

Resultat. Zunächst wirkt das schwere Elektron auf die umgebende Materie vermöge seiner Ladung, es verursacht also Ionisation und wird dadurch gebremst ebenso wie Protonen oder Elektronen. Die üblichen Formeln für den Energieverlust (2) pro cm und für die Reichweite als Funktion der Energie (11) wird man unbedenklich verwenden können. Beim Durchgang durch Atomkerne kann ferner das schwere Elektron in Wechselwirkung mit den Protonen und Neutronen treten. Diese Wechselwirkung kann nicht durch eine Kraft im Sinn der klassischen Theorie beschrieben werden, sondern ist zu vergleichen mit der Wechselwirkung zwischen Lichtquanten und Elektronen. Das YUKAWASche Teilchen kann also erstens im Kern absorbiert werden, was nur unter gleichzeitiger Verwandlung eines Neutrons in ein Proton möglich ist (Analogon zum Photoeffekt). Es kann zweitens an den schweren Teilchen gestreut werden, wobei es im allgemeinen bei der Streuung auch seine Energie ändern wird (Analogon zum COMPTON-Effekt). Bei großen Energien des schweren Elektrons wird der letztere Prozeß häufiger sein als der erstere. Denn bei der Absorption des YUKAWA-Teilchens ist zur Erhaltung von Energie und Impuls die Anwesenheit von 2 schweren Teilchen in Wechselwirkung notwendig. Die Streuung kann dagegen schon an einem einzelnen schweren Teilchen im leeren Raum stattfinden. Wenn die Energie des schweren Elektrons von der Größenordnung  $10^8$  eV ist, so erhält der Wirkungsquerschnitt für diesen Streuprozeß etwa die Größenordnung  $10^{-26}$  cm<sup>2</sup>. Ferner gibt es Prozesse, die durch das Zusammenwirken der Kernkräfte mit den elektrischen Kräften entstehen und auf die HEITLER (*H 8*) aufmerksam gemacht hat. Als einfachstes Beispiel hierfür sei folgender Vorgang genannt: Ein YUKAWASches Teilchen negativer Ladung stößt mit einem Proton zusammen. Dieses verwandelt sich in ein Neutron, und ein Lichtquant wird frei. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß ist von HEITLER für YUKAWA-Teilchen der Energie  $\sim 10^8$  eV zu  $10^{-27}$  cm<sup>2</sup> abgeschätzt worden. Wenn ein YUKAWA-Teilchen von einer Energie, die  $10^8$  eV erheblich übersteigt, auf ein Proton oder Neutron trifft, so wird im allgemeinen die obengenannte Explosion stattfinden. In diesen Explosionen können außer den schweren Elektronen, wie schon erwähnt, Protonen und Neutronen und mit einer um  $e^2/\hbar c$  bzw.  $(e^2/\hbar c)^2$  kleineren Wahrscheinlichkeit auch Lichtquanten und Elektronen beteiligt sein.

Der Wirkungsquerschnitt für die Explosionen sollte etwa die Größenordnung  $10^{-26}$  cm<sup>2</sup> haben; es ist aber möglich, daß dieser Wirkungsquerschnitt mit wachsender Energie der stoßenden Teilchen wieder kleiner wird. Eine bestimmte Aussage hierüber ist aus der bisherigen Theorie nicht möglich.

Die bisher genannten Prozesse geben zu einem Energieverlust Anlaß, der im wesentlichen massenproportional ist, d. h. der Energieverlust pro g pro cm<sup>2</sup> dürfte in allen Materialien ungefähr der gleiche sein.

Schließlich kann das YUKAWA-Teilchen spontan in Elektron und Neutrino zerfallen. Dieser Prozeß spielt sich völlig unabhängig vom durchlaufenen Material ab, von einer Massenproportionalität dieser Absorption ist also keine Rede. Es ist zwar denkbar, daß es neben dem spontanen Zerfall auch noch einen Zerfall gibt, der durch die Wechselwirkung mit anderer Materie induziert wird. Einfache theoretische Abschätzungen machen es aber unwahrscheinlich, daß dieser induzierte Zerfall neben dem spontanen einen erheblichen Beitrag liefert.

**16. Sekundärwirkungen schneller Protonen und Neutronen (H 4).** Bei der durchdringenden Komponente der Höhenstrahlung werden auch Protonen und Neutronen eine Rolle spielen. Zwar ist es zur Zeit kaum möglich anzugeben, welcher Bruchteil der durchdringenden Strahlen hoher Energie aus Protonen besteht. Jedenfalls aber zeigen Experimente immer wieder das Auftreten von schweren Teilchen geringerer Energie (*R 6, A 3*). Die Existenz von Protonen und Neutronen in der Höhenstrahlung ist also als gesichert zu betrachten. Diese schweren Teilchen können nun nach den vorhergenannten theoretischen Überlegungen in erster Linie die folgenden Prozesse hervorrufen: Über die Ionisation der Protonen ist schon in der Einleitung das Wesentliche gesagt. Beim Zusammenstoß mit Atomkernen können die Protonen und Neutronen mit den Kernbausteinen durch die Austauschkraft in Wechselwirkung treten. Beim Durchgang durch Atomkerne verhalten sich also die schweren Teilchen (im Gegensatz zu den YUKAWASCHEN Teilchen) ganz ähnlich wie die Elektronen beim Durchgang durch Materie. Durch die Kernkräfte, die eine Reichweite von der Größenordnung  $2,8 \cdot 10^{-13}$  cm besitzen, ist ein durch einen Kern fliegendes energiereiches Proton imstande, Energie auf benachbarte Protonen oder Neutronen zu übertragen, also Sekundärteilchen einer bestimmten Energieverteilung zu bilden. Die hierbei abgegebene Energie wird nach der BOHRSCHEN Theorie (*B 21*) zum größten Teil zu einer Erhitzung des getroffenen Atomkerns verwendet werden, der als Folge der Erhitzung nachträglich in Analogie zur Verdampfung Protonen und Neutronen emittieren wird. Zum Teil können die von den stoßenden Protonen oder Neutronen getroffenen Kernbausteine, wenn sie genügende Energie erhalten haben, den Kern auch verlassen und als Sekundärteilchen in Erscheinung treten.

Die von einem Proton oder Neutron der Geschwindigkeit  $\beta c$  pro cm an die Kernmaterie abgegebene Energie ist ungefähr durch die Formel (*H 4*)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x} &\approx -\frac{M c^2}{r_0 \beta^2} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \\ (r_0 = \text{klass. Elektronenradius; } M \text{ Protonenmasse}) \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

gegeben. Für die Reichweite  $R$  eines schweren Teilchens als Funktion der kinetischen Energie  $E$  erhält man daraus (*H 4*) (vgl. 2, 11):

$$R \approx r_0 \frac{E^2}{M c^2 (M c^2 + E)} \cdot 1,7 \cdot 10^2. \quad (37 a)$$

Aus diesen Formeln folgt, daß Protonen und Neutronen, die sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, im Mittel nur wenig Energie (von der Ordnung 20 MV) auf den Atomkern übertragen. Langsamere Teilchen dagegen, z. B. Protonen von  $3 \cdot 10^8$  eV, können ihre ganze Energie beim Durchgang durch einen Atomkern verlieren.

Zum Teil können die von den stoßenden Protonen oder Neutronen getroffenen Kernbausteine, wenn sie genügend Energie erhalten haben, den Kern verlassen und als Sekundärteilchen in Erscheinung treten. Die Energieverteilung dieser Sekundärteilchen hängt praktisch nicht von der Energie des stoßenden Teilchens ab, sofern die letztere nur erheblich größer ist als die Energie der Sekundärteilchen. Auch hängt sie kaum ab von der Größe des getroffenen Atomkerns. Die Anzahl der Sekundärteilchen  $n(E)$  einer Energie größer als  $E$  ergibt sich ungefähr (H 4) zu

$$n(E) \approx \text{const} \cdot e^{-78 \frac{E}{Mc^2}}. \quad (38)$$

Neben diesen Prozessen, die in enger Analogie zu den üblichen Ionisationsprozessen stehen, gibt es aber noch andere, die mit der Bremsstrahlung der Elektronen verglichen werden können und die insbesondere bei großen Energien der stoßenden Teilchen die Hauptrolle spielen dürften. Ein energiereiches Proton kann beim Zusammenstoß mit einem anderen schweren Teilchen ein YUKAWA-Teilchen emittieren und sich dabei in ein Neutron verwandeln. Bei hinreichend großer Energie kann es mit einem Schläge mehrere schwere Elektronen und andere schwere Teilchen nach Art der oben genannten Explosionen erzeugen. Der Wirkungsquerschnitt für diese Prozesse dürfte ähnlich wie bei den entsprechenden Prozessen der YUKAWA-Teilchen die Größenordnung  $10^{-26}$  cm<sup>2</sup> besitzen.

#### IV. Die Spektren der kosmischen Strahlung und ihre Absorption.

**17. Die empirischen Grundtatsachen** (vgl. M 3, S 6). Es ist in der phänomenologischen Beschreibung der kosmischen Strahlung nach AUGER üblich, eine *harte* und eine *weiche Komponente* zu unterscheiden, wobei unter „*harter Komponente*“ derjenige Teil der ionisierenden Strahlen verstanden wird, der mehr als 10 cm Pb durchdringt, und unter „*weicher Komponente*“ der Teil, der von 10 cm Pb zurückgehalten wird (A 5, A 6). Diese Unterscheidung wird nahegelegt durch Koinzidenzexperimente, welche in Abb. 9 dargestellt sind. Abb. 9 gibt die Zahl der geradlinigen Zählrohr-Koinzidenzen als Funktion der Dicke einer Bleischicht an, welche zwischen die Zählrohre geschoben ist. Man sieht, daß die Häufigkeit der Koinzidenzen in den ersten 10 cm Pb stark abnimmt, um dann in einen langsamen Abfall überzugehen, und man

interpretiert die zwei Äste der Absorptionskurve als Wirkung zweier Komponenten der Strahlung, deren erste schon auf einer kurzen Strecke absorbiert wird und deren zweite vom Blei weniger beeinflusst wird.

Aus den in der Einleitung diskutierten WILSON-Aufnahmen folgt nun, daß die weiche Komponente aus Elektronen und Positronen besteht, welche schon in den ersten Zentimetern Pb verwandelt und absorbiert werden (vgl. G 1), und daß die harte Komponente schwere Elektronen, d. h. Teilchen von 100—200 Elektronenmassen, enthält. Die Frage, wieweit der harten Komponente bei höheren Impulsen

als  $10^9$  eV auch wesentliche Mengen von Protonen oder anderen schweren Bestandteilen beigemischt sind, kann bisher noch nicht entschieden werden. Wir werden hier vorläufig annehmen, daß die harte Komponente überwiegend aus schweren Elektronen besteht, und die Konsequenzen dieser Annahme verfolgen.

Der Anteil der weichen Komponente an der ionisierenden Gesamtstrahlung beträgt, wie man in Abb. 9 ablesen kann, im Meeresniveau etwa 30%; er sinkt nach Messungen von AUGER und Mitarbeitern unter  $1\frac{1}{2}$  m Wasser auf 15% und unter 8 m Erde auf 7% (A 5) herab<sup>1</sup> und steigt in einer Höhe entsprechend 50 cm Hg auf 50% an. In größerer Höhe über dem Erdboden nimmt das Verhältnis der weichen Strahlung zur harten zunächst langsam weiter zu, wie aus den Ionisationsmessungen von BOWEN, MILLIKAN und NEHER (Abb. 10) hervorgeht.

Die Variation der gesamten Intensität mit der Höhe über dem Erdboden zeigen die Abbildungen 11 und 12. Abb. 11 gibt die von PFOTZER

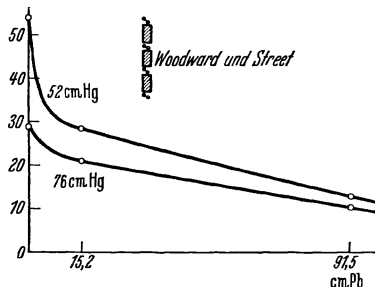


Abb. 9. Absorption der Koinzidenzen in Blei nach WOODWARD und STREET. Abszisse: Schichtdicke des Absorbers. Ordinate: Häufigkeit der Koinzidenzen nach Messungen von WOODWARD und STREET in zwei verschiedenen Höhen entsprechend 76 cm Hg und 52 cm Hg.

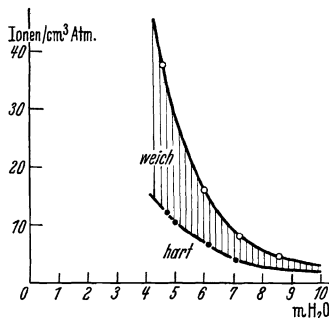


Abb. 10. Harte und weiche Komponente in der unteren Atmosphäre nach BOWEN, MILLIKAN u. NEHER: Physic. Rev. 46, 645 (1934). Abszisse: Tiefe der Atmosphäre in m Wasser. Ordinate: Ionisation ohne Panzer (o o) und mit einem Panzer von 10 cm Blei (• • •) nach Messungen von MILLIKAN (March-Field, Calif.). Schraffiertes Gebiet: weicher Anteil.

<sup>1</sup> Nach EHMERT beträgt allerdings der Anteil, der von 5 cm Pb zurückgehalten wird, 15 bis 20% im Bodensee (E 1). Die Frage, wieweit dieses Ergebnis mit den Resultaten der Meßanordnungen von AUGER und Mitarbeitern verglichen werden kann, bedarf jedoch einer genaueren Untersuchung.

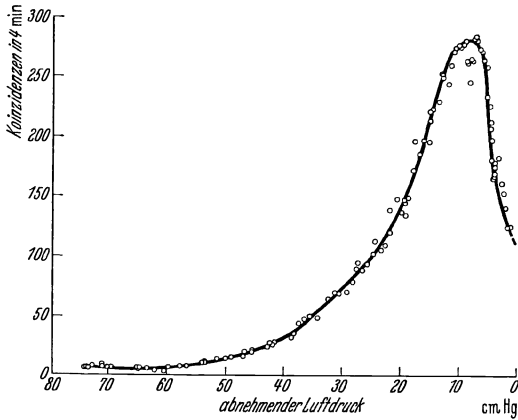


Abb. 11. Vertikalintensität der Ultrastrahlung in der Atmosphäre nach PROTZER. [Z. Physik 102, 23 (1936).] Abszisse: Tiefe der Atmosphäre in cm Hg. Ordinate: Koinzidenzzahl.

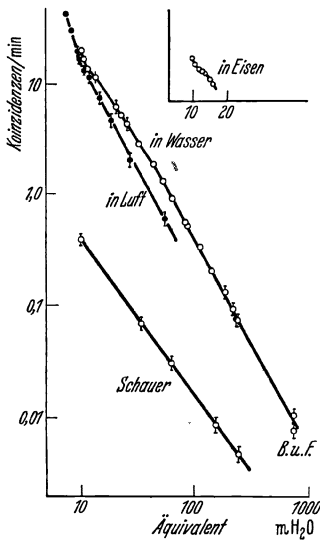


Abb. 12. Vertikalintensität im Bodensee nach EHMERT. [Z. Physik 106, 751 (1937).] Abszisse: (log) Tiefe in m Wasser von der Grenze der Atmosphäre aus. Ordinate: (log) Koinzidenzzahl. Der unterste Meßpunkt *BF* ist aus den Bergwerksmessungen von BARNOTHY und FORRO übertragen. Die Kurve „in Luft“ wurde von EHMERT durch schräge Koinzidenzen aufgenommen.

mit Zählrohren in Ballonaufstiegen registrierten vertikalen Koinzidenzen (*P 1*). Die *Vertikalintensität* nimmt zunächst in einer Höhe entsprechend 50 cm Hg auf den doppelten Wert der Erdintensität zu und erreicht schließlich in der Stratosphäre ein Maximum mit etwa dem 40fachen der Intensität in Meereshöhe. In der obersten Schicht der Atmosphäre von weniger als 8 mm Hg-

Äquivalent findet dann wieder ein Absinken der Koinzidenzzahl statt.

Abb. 12 gibt die Zahl der Koinzidenzen im Bodensee nach EHMERT (*E 1*) an. Man erkennt, daß hier die Intensität viel langsamer pro  $g/cm^2$  als in der Atmosphäre abnimmt, und daß das Gesetz der Abnahme mit der Tiefe  $T$  durch eine Potenzfunktion  $T^{-\gamma}$  dargestellt werden kann, deren Exponent  $\gamma$  nach EHMERT in mehr als 50 m Wassertiefe  $\gamma = 1,87$  ist (*E 1, W 7*).

Ein etwas größeres Verhältnis der Stratosphärenintensität zur Bodenintensität als bei den Vertikalkoinzidenzen ergibt sich bei den Messungen der *Ionisation*, d. h. der allseitigen Strahlung wie die oberste Kurve der Abb. 13 (S. 35) zeigt (*B 18*). Vertikalintensität und Ionisation können nach GROSS (*G 7*) unter einigen vereinfachenden Annahmen über die Absorption schräger Strahlen in der Atmosphäre ineinander umgerechnet werden (vgl. *P 1*).

Aus dem Integral der Ionisation über die Atmosphäre ergibt sich die gesamte aus dem Weltenraum einfallende Energie (*B 18*). Denn diese Energie wird ja schließlich einmal zur Erzeugung von Ionen verwandt, wenn



sie nur tief genug in die Erdmaterie eingedrungen ist. REGENER (*R 1*) findet eine gesamte Ionisation von  $6,1 \cdot 10^9$  Ionenpaaren pro min pro  $\text{cm}^2$ , also (§ 9) einen Energiestrom von  $1,9 \cdot 10^{11}$  eV/min  $\cdot \text{cm}^2$ . BOWEN, MILLIKAN und NEHER (*B 18*) geben einen Energiestrom von  $1,7 \cdot 10^{11}$  eV/min  $\cdot \text{cm}^2$  an.

Mit der Verteilung der Intensität in der Tiefe vergleichen wir die spektrale Verteilung der Intensität über verschiedene Energiebereiche. Abb. 16 (S. 41) zeigt das *Spektrum* der durchdringenden Teilchen in Meereshöhe nach BLACKETT (*B 12*) (vgl. auch *K 4*, *B 12*, *H 10*, *A 2*). Die Abszisse gibt die Impulse  $H_0$ , die Ordinate die Häufigkeit der Teilchen pro Impulsintervall. Die Gesamtenergie der durchdringenden Teilchen in Meereshöhe kann hieraus auf etwa  $6 \cdot 10^9$  eV/min  $\cdot \text{cm}^2$  geschätzt werden.

**18. Qualitative theoretische Diskussion.** Der Verlauf der vertikalen Intensität in der oberen Atmosphäre kann auf Grund der Kaskadentheorie verstanden werden, wenn man annimmt, daß Elektronen oder Lichtquanten aus dem Weltenraum einfallen (*B 5*, *C 1*). Diese Elektronen werden sich dann in der ersten Schicht durch Multiplikation vermehren und in den späteren Schichten durch Teilung absorbieren, und sie werden auf diese Weise eine Kurve (Abb. 11) der Intensität in der Atmosphäre erzeugen, die den kaskadentheoretischen Kurven in Abb. 7 ähnlich sieht. Da die Strahlungseinheit ( $l=1$ ) (Tabelle 2) in Luft (275 m Normalluft) einem Druckunterschied von 2,6 cm Hg oder 0,34 m Wasser entspricht, so wird dabei eine Veränderung der Intensität um die eigene Größenordnung immer auf Strecken von einigen cm Hg zustande kommen. Aus der Lage des Maximums bei 8 cm Hg ( $l \approx 3$ ) wird man nach Abb. 7 und Tabelle 14 auf eine mittlere Anfangsenergie von einigen  $10^9$  eV schließen. Den genaueren Vergleich der Strahlung in der oberen Atmosphäre mit der Kaskadentheorie werden wir in § 19 durchführen. Hierbei wird sich zeigen, daß wir zwar die weiche Strahlung in der oberen Atmosphäre den Kaskadenwirkungen zuschreiben können, daß wir aber die Elektronen in der unteren Atmosphäre auf andere Prozesse, die mit der durchdringenden Komponente in Verbindung stehen, zurückführen müssen (*B 18*).

Bei der Diskussion der durchdringenden Komponente gehen wir von der YUKAWASchen Theorie aus (Kap. III). Nach dieser Theorie sind die schweren Elektronen instabil, d. h. sie können auch im leeren Raum zerfallen. Wir müssen daher annehmen, daß sie auch im Weltenraum nicht auf längere Zeit bestehen können, und daß die schweren Elektronen, die wir an der Erdoberfläche finden, erst in der Atmosphäre aus der weichen Strahlung erzeugt wurden (*W 3*, *B 18*). Die Erzeugung der durchdringenden Teilchen in der Atmosphäre ist zwar noch nicht durch Ballonaufstiege erwiesen (welche in diesem Falle ein Wiederabsinken der Intensität durchdringender Teilchen in der obersten Atmosphäre ergeben müßten), aber sie kann doch als möglich betrachtet

werden (*B 18*) auf Grund der Tatsache, daß die in der durchdringenden Komponente an der Erde enthaltene Energie  $\sim 6 \cdot 10^9$  eV/min  $\cdot$  cm<sup>2</sup> klein ist gegen die gesamte Energie von  $2 \cdot 10^{11}$  eV/min  $\cdot$  cm<sup>2</sup>, welche an der Grenze der Atmosphäre einfällt<sup>1</sup>.

Eine theoretische Möglichkeit für die Erzeugung schwerer Elektronen in der Atmosphäre ist innerhalb der YUKAWAschen Theorie durch die Umkehrung der in § 15 diskutierten Prozesse gegeben: Ein energiereiches Lichtquant kann beim Zusammenstoß mit einem schweren Teilchen ein oder mehrere YUKAWAsche Teilchen erzeugen (*W 3, H 8*). Da aber der Verlauf dieser Prozesse im Gebiet hoher Energien wegen der Begrenzung der heutigen Theorie noch nicht berechnet werden kann (Kap. III), werden wir die Erzeugung der schweren Teilchen hier halbempirisch behandeln. Wir werden erwarten, daß die schweren Elektronen am häufigsten in der Stratosphäre erzeugt werden, weil hier die Intensität der weichen Strahlung am größten ist, und wir werden daher etwas schematisch annehmen, daß ein Spektrum schwerer Teilchen, welches von der Energie ungefähr in der gleichen Weise abhängt, wie das erzeugende Elektronenspektrum, in der Nähe des Maximums der Ionisation ( $\sim 8$  cm Hg) entsteht. Ob diese einfache Annahme zulässig ist, prüfen wir dann später an dem Verlauf des BLACKETTschen Spektrums an der Erdoberfläche. Dieses Spektrum der schweren Elektronen wird nun bei seinem Durchgang durch die Atmosphäre und durch die Erde folgende Prozesse erleiden:

Erstens wird es durch Ionisation gebremst. Aus der Theorie der Ionisation kann also in gewisser Näherung ein Absorptionsgesetz der durchdringenden Teilchen abgeleitet werden (§ 20).

Zweitens werden die schweren Elektronen spontan in Elektronen und Neutrinos zerfallen. Es wird sich zeigen, daß dieser Prozeß zur Absorption der durchdringenden Komponente in der Atmosphäre erheblich beiträgt (§ 20) und daß die hierbei erzeugten Elektronen wahrscheinlich den wesentlichen Teil der in der unteren Atmosphäre gefundenen weichen Strahlung ausmachen, deren Intensität mit der YUKAWAschen Zerfallskonstanten verglichen werden kann (§ 24).

Drittens werden die schweren Teilchen beim Zusammenstoß mit Atomkernen, die in § 15 besprochenen Prozesse hervorrufen können. Wie die Diskussion des empirischen Materials zeigt, wird die bei derartigen Prozessen entstehende weiche Strahlung wahrscheinlich erst unter Wasser zusammen mit den Ionisationsschauern (§ 12) beobachtet werden können, während sie in der unteren Atmosphäre hinter den Elektronen des spontanen Zerfalls zurücktritt.

**19. Das Kaskadenspektrum der Elektronen in der oberen Atmosphäre. Breiteneffekt.** Zur genaueren Diskussion der Kaskadenstrahlung

<sup>1</sup> Nach einer freundlichen Mitteilung von P. M. S. BLACKETT.

in der Atmosphäre gehen wir von den Ionisationsmessungen aus, welche BOWEN, MILLIKAN und NEHER (B 17) in verschiedenen Breiten durchgeführt haben, und welche in Abb. 13 wiedergegeben sind. Die großen Unterschiede der

Stratosphärenintensität in den verschiedenen Breiten können nach STÖRMER (S 13, S 14), LAMAÎTRE und VAL-LARTA (L 1) verstanden werden, wenn man annimmt, daß die aus dem Weltenraum kommende Strahlung in beträchtlicher Menge geladene Teilchen enthält. Geladene Teilchen können nämlich das Magnetfeld der Erde in der geomagnetischen Breite  $\varphi$  nur dann durchdringen, wenn ihr Impuls größer ist als ein für jede Breite charakteristischer Impuls (S 13):

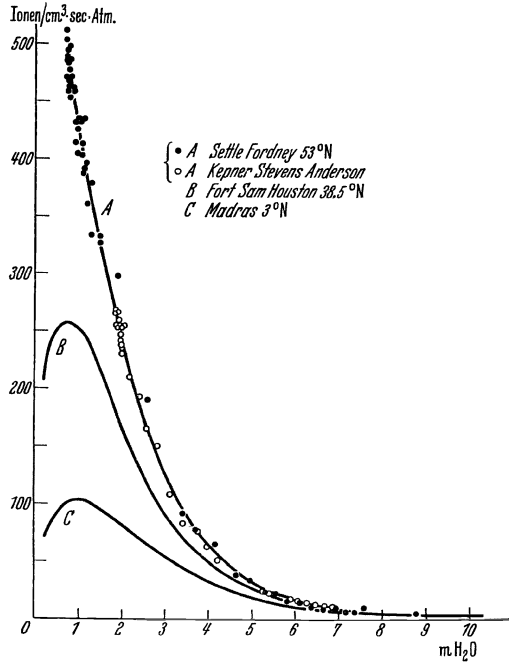


Abb. 13. Ionisation in der Atmosphäre in drei verschiedenen Breiten nach Messungen von BOWEN, MILLIKAN und NEHER. [Physic. Rev. 52, 80 (1937).]

$$pc = E_\varphi = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ eV} \cdot \cos^4 \varphi.$$

$\varphi =$	0	20	40	60	80	90°	
$E_\varphi =$	1,9	1,5	0,65	0,12	0,0017	0	$\cdot 10^{10} \text{ eV}$

(39)

Dabei wurde angenommen, daß die Ladung der Teilchen gleich der Elementarladung ist.

Am Äquator können also einerseits weniger Elektronen einfallen als in höheren Breiten; daher ist in Abb. 13 das Maximum der Ionisation am Äquator weniger intensiv als in Polnähe. Am Äquator ist ferner die mittlere Energie der einfallenden Teilchen größer als in der Nähe der Pole; daher tritt das flachere Äquatormaximum erst bei einer größeren Schicht ein als das Maximum in höheren Breiten (H 7, N 8).

Nach (39) müssen wir den breitenabhängigen Teil der Ionisation, also die Differenz der Kurven für verschiedene Breiten 53°—38°, 38°—3° als die Wirkung von Elektronen eines schmalen Energiebereiches

$$2,5 \cdot 10^9 \text{ eV} < E < 6,7 \cdot 10^9 \text{ eV}, \quad 6,7 \cdot 10^9 \text{ eV} < E < 17 \cdot 10^9 \text{ eV},$$

also als Erzeugnis von Elektronen nahezu bestimmter Energie

$$E \approx 4 \cdot 10^9 \text{ eV}, \quad E \approx 10^{10} \text{ eV} \quad (39a)$$

auffassen (B 18). Andererseits gibt die Kaskadentheorie (Abb. 7) den Intensitätsverlauf der von diesen Energien  $\gamma = 3,3$ ,  $\gamma = 4,2$  erzeugten Elektronen in der Atmosphäre (14) (Abb. 7). Der Vergleich des experimentellen und theoretischen Breiteneffekts wird in Abb. 14 durchgeführt, welche

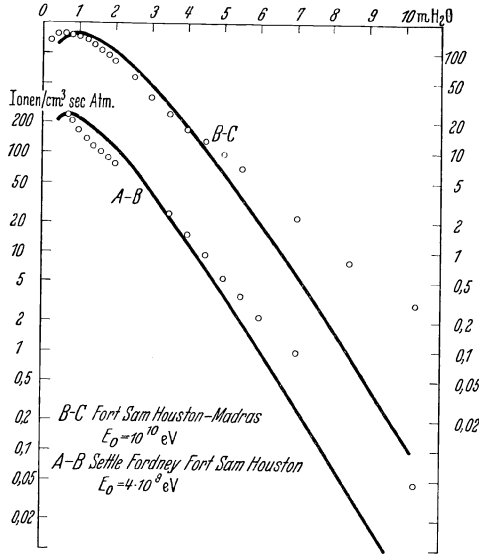


Abb. 14. Vergleich des breitenabhängigen Teils der Ionisation mit der Kaskadentheorie nach BOWEN, MILLIKAN und NEHER. (Physic. Rev. 52, 80 (1937).) Differenzen der Kurven Abb. 13 in log. Darstellung. — Kaskadentheorie, ooooo Messung.

der Arbeit von BOWEN, MILLIKAN und NEHER (B 18) entnommen ist.

Wie man sieht, kann der Verlauf der Messungen in der oberen Atmosphäre durch die Kaskadentheorie dargestellt werden, wenn man von einer kleinen, durch die Mittelbildung (39a) bedingten Unstimmigkeit (N 7) in der Lage der Maxima absieht.

In der unteren Atmosphäre aber ist die kaskadentheoretische Intensität viel geringer als die wirkliche Intensität der weichen Komponente, welche nach AUGER und LEPRINCE-RIGUET (A 7) in allen Breiten denselben Bruchteil von etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtstrahlung in Meereshöhe beträgt.

Hieraus muß gefolgert werden, daß die Elektronen in der unteren Atmosphäre sekundäre Erzeugnisse der durchdringenden Komponente sind (B 18)<sup>1</sup>. Zum selben Resultat werden wir später auf Grund der Höhenabhängigkeit der HOFFMANNschen Stöße kommen (§ 23).

Wir betrachten nun die Wirkung der Elektronen oberhalb der magnetischen Grenzenergie  $E_\varphi$ , welche von NORDHEIM (N 6, N 7) und HEITLER (H 7) diskutiert wurde. Hierzu nehmen wir an, daß ein Spektrum von

$$F_1(E', 0) = J_0 \left( \frac{10^8 \text{ eV}}{E'} \right)^\gamma \quad (40)$$

Elektronen oberhalb der Energie  $E'$  aus dem Weltenraum einfällt (wobei die Konstanten  $\gamma$ ,  $J$  zunächst unbestimmt bleiben sollen) und fragen nach dem Spektrum  $F_1(E, l)$ , welches sich in der Tiefe  $l$  unter der Grenze der Atmosphäre, insbesondere im Meeresniveau  $l = 29$  einstellt.

<sup>1</sup> Dies geht noch deutlicher aus Abb. 14 hervor, wenn man die Grosssche Transformation berücksichtigt (§ 17).

Wie NORDHEIM (*N 6*) gezeigt hat, ist für tiefere Schichten ( $l \gtrsim 15$ ) die Gestalt des Spektrums  $F_1(E, l)$  wieder durch das ursprüngliche Potenzgesetz (40) gegeben, und die Intensität des Spektrums  $F_1(E, l)$  wird exponentiell in der Atmosphäre absorbiert mit einem Exponenten, der um so größer wird, je stärker die Potenz  $\gamma$  des Abfalls ist.

Denn nach § 10 ist

$$F_1(E, l) = \int_{\substack{E' = E_\varphi \text{ für } E < E_\varphi \\ E' = E \text{ für } E > E_\varphi}}^{\infty} z \left( l, \ln \frac{E'}{E} \right) \frac{-\partial F_1(E', 0)}{\partial E'} dE', \quad (E \geq E_j)$$

oder mit  $E'/E = e^{y'}$  und (40)

$$F_1(E, l) = J_0 \left( \frac{10^8 \text{ eV}}{E} \right)^\gamma \int_{\substack{y' = \ln \frac{E\varphi}{E} \text{ für } E < E_\varphi \\ y' = 0 \text{ für } E > E_\varphi}}^{\infty} z(l, y') e^{-\gamma y'} \gamma dy'.$$

Für große  $l$  ist der Wert des Integrals nahezu unabhängig von  $E$  und damit von der Breite  $\varphi$  und er fällt nach (19) exponentiell mit  $l$  ab; die numerische Rechnung ergibt:

$$F_1(E, l) \approx 4 J_0 \left( \frac{10^8 \text{ eV}}{E} \right)^\gamma e^{-f(\gamma) \cdot (l-10)} \quad (41)$$

mit

$$f(\gamma) \approx 0,36 \sqrt{\gamma-1}; \quad (\gamma \gtrsim 5)$$

nach NORDHEIM gilt genauer für  $e \rightarrow \infty$ :

$$f(\gamma) = \frac{4}{3} - \frac{1}{\gamma+1} - \sqrt{\left( \frac{2}{3} - \frac{1}{1+\gamma} \right)^2 + \frac{4}{3(\gamma+1)\gamma}}. \quad (42)$$

Die Berechnung der Intensität bei kleineren Schichten führt zu einem Maximum, welches in unseren Breiten (für  $\gamma = 1,5$  bis  $2,5$ ) bei  $l = 3$  bis  $4$  eintritt, und in welchem die Intensität  $J_1 \sim 4 J_0$  herrscht (*H 7, N 7*).

Die Konstante  $J_1$  kann aus PFOTZERS Messungen in der Stratosphäre entnommen werden:

$$4 J_0 \approx J_1 \approx 40/\text{min} \cdot \text{cm}^2.$$

Schwieriger ist es, die Abfallskonstante  $\gamma$  festzulegen. Aus der Bedingung, daß die Intensität des Kaskadenspektrums an der Erdoberfläche ( $l = 29$ ) nicht größer als die wirkliche Intensität der Elektronen ( $\sim 1/2/\text{min cm}^2$ ) sein soll, folgt zunächst nur eine untere Grenze für den Exponenten:  $\gamma > 1,3$ .

Ein weiterer Anhaltspunkt kann aus dem Breiteneffekt Abb. 14 entnommen werden unter der Annahme, daß das aus dem Weltenraum einfallende Spektrum nur relativ wenig Lichtquanten und vorwiegend Elektronen und Positronen enthält. In diesem Falle müssen sich ja

die einfallenden Energien  $\left[ \int_{E_\varphi}^{\infty} \frac{-\partial F_1}{\partial E} E dE \text{ nach (40)} \right]$  verhalten wie

$$\left( \frac{1}{E_\varphi} \right)^{\gamma-1},$$

wenn  $E_\varphi$  die magnetische Grenzenergie (39) bedeutet.

Aus den Messungen von BOWEN, MILLIKAN und NEHER folgt dann

$$\gamma \approx 1,8,$$

wie aus der nachstehenden Tabelle von JOHNSON (*J 1*) hervorgeht:

Breite	3°	39°	52°
Ionen/cm <sup>2</sup> /min . . . . .	1,8 · 10 <sup>9</sup>	3,2 · 10 <sup>9</sup>	6 · 10 <sup>9</sup>
Energie eV/cm <sup>2</sup> /min . . . . .	0,6 · 10 <sup>11</sup>	1,0 · 10 <sup>11</sup>	1,9 · 10 <sup>11</sup>
$E_{\varphi}$ . . . . .	15 · 10 <sup>9</sup>	8 · 10 <sup>9</sup>	2 · 10 <sup>9</sup>

Bisher ist angenommen worden, daß die Gestalt des ursprünglich aus dem Weltenraum einfallenden Spektrums durch ein reines Potenzgesetz (40) dargestellt werden kann. Ein allgemeines Spektrum wird man am besten diskutieren, indem man es in Summanden der Form (40) zerlegt (*N 6*). Es kann auch ein solches Spektrum konstruiert werden, welches die Intensität der weichen Komponente in der gesamten Atmosphäre darstellt (*N 7, H 7*). Ein solches Spektrum könnte aber, wie HEITLER (*H 7*) gezeigt hat, für die weiche Komponente in Meereshöhe nur einen Breiten-

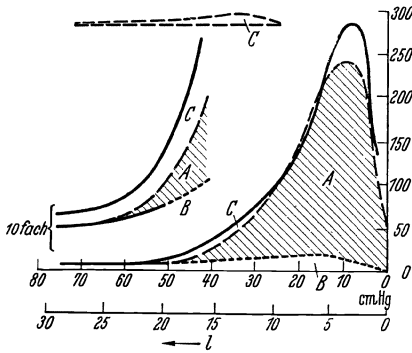


Abb. 15. Zerlegung der Strahlung in der Atmosphäre (Abb. 11). — Messung der Vertikalintensität von PFOTZER. - - - - Extrapolation des durchdringenden Anteils. *A* (schraffiert) „Kaskadenelektronen“, welche aus den Elektronen des Weltraums durch Teilung in der Atmosphäre entstehen (§ 19,  $\gamma = 1,9$ ). *B* Schwere Elektronen, welche von *A* in der Atmosphäre erzeugt werden (§ 20). *C* „Zerfallselektronen“, welche aus *B* entstehen (§ 21).

Hieraus muß wie auf S. 36 gefolgert werden, daß die Elektronen in Meereshöhe nicht auf das Kaskadenspektrum zurückgeführt werden können, sondern aus dem der durchdringenden Komponente entstehen.

Die Trennung der verschiedenen Anteile der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre ist in Abb. 15 dargestellt. Die ausgezogene Kurve gibt die Vertikalintensität von PFOTZER als Funktion der Höhe (Abb. 11) noch einmal wieder. Die unterste gekreuzte Kurve *B* gibt die Extrapolation des Anteils an, den wir der durchdringenden Komponente zuschreiben können (§ 20), und das schraffierte Gebiet *A* gibt die theoretische Zahl der Kaskadenelektronen, die wir aus einem ursprünglich aus dem Weltenraum einfallenden Spektrum (40) mit der Abfallskonstanten  $\gamma = 1,9$  erhalten (*H 7, N 7*). Man sieht, daß die Messungen in der oberen Atmosphäre durch dieses Kaskadenspektrum ganz gut

darstellt (*N 7, H 7*). Ein solches Spektrum könnte aber, wie HEITLER (*H 7*) gezeigt hat, für die weiche Komponente in Meereshöhe nur einen Breiten-  
effekt von weniger als 1% ergeben, während der wirkliche Breiten-  
effekt der weichen Komponente nach AUGER-LEPRINCE-  
RIGUET (*A 7*) etwa 10% beträgt.

dargestellt werden, daß aber in der unteren Atmosphäre ein gewisser Betrag  $C$  übrigbleibt, der aus den oben angeführten Gründen einen anderen Ursprung haben muß, und dessen Beginn durch den von REGENER und seinen Schülern ( $P 1$ ) berichteten „Buckel“ bei 30 cm Hg bezeichnet zu sein scheint. Diesen Anteil  $C$  werden wir in § 21 berechnen.

**20. Die durchdringende Komponente.** Für die folgenden Betrachtungen wird angenommen, daß in der Stratosphäre (genauer bei etwa 8 cm Hg) ein Spektrum schwerer Elektronen entsteht, das in seiner Energieverteilung der Energieverteilung der weichen Komponente ähnlich sein soll. Es soll also in der Stratosphäre

$$F_s(\phi) = J_0 \left( \frac{2 \cdot 10^9 \text{ eV}}{\phi c} \right)^\gamma \quad (43)$$

schwere Elektronen oberhalb des Impulses  $\phi$  geben. Wir berechnen nun die Absorption eines solchen Spektrums durch Ionisation und spontanen Zerfall.

Bei der Berechnung der *Ionisation* gehen wir von der Formel (11) aus, nach der ein schweres Teilchen vom Impuls  $\phi$  eine Reichweite  $R$  hat, welche etwa durch

$$R(\phi) \approx \frac{\mu c^2}{a} \left( \frac{2 + \left( \frac{\phi}{\mu c} \right)^2}{\sqrt{1 + \left( \frac{\phi}{\mu c} \right)^2}} - 2 \right)$$

$$(\mu \sim 160 m = \text{Masse des schweren Elektrons, } \mu c^2 \sim 8 \cdot 10^7 \text{ eV})$$

gegeben ist.

Tabelle 6.

	Blei	Wasser	Luft	
$a =$	$1,2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^3$	eV/cm

Ein Teilchen, welches ursprünglich den Impuls  $\phi_0$  besaß, hat also nach Durchdringung einer Schicht  $T$  einen kleineren Impuls  $\phi$ , welcher durch die Gleichung gegeben ist:

$$T = R(\phi_0) - R(\phi); \text{ also für } \phi_0 \gtrsim 3 \mu c:$$

$$T = \frac{\phi_0 c - 2 \mu c^2}{a} - R(\phi).$$

Das Spektrum (43) verwandelt sich daher durch Absorption nach der Tiefe  $T$  in ein energieärmeres Spektrum von

$$F_s(T, \phi) = J_0 \left( \frac{a^{-1} \cdot 2 \cdot 10^9 \text{ eV}}{T + R(\phi) + \frac{2 \mu c^2}{a}} \right)^\gamma \quad (44)$$

Teilchen oberhalb des Impulses  $\phi$  (wegen  $\phi_0 > 3 \mu c$  gilt diese Formel für kleine Impulse erst von etwa  $T > \mu c^2/a \sim 40 \text{ cm H}_2\text{O ab}$ ). Dieses

integrale Spektrum der durchdringenden Teilchen fällt bei hohen Impulsen ( $p > 3 \mu c$ ) ab wie

$$F_s(T, p) \approx J_0 \left( \frac{2 \cdot 10^9 \text{ eV}}{aT + p\bar{c}} \right)^\gamma, \quad (aT \approx 2 \cdot 10^9 \text{ eV in Meereshöhe}); \quad (45)$$

d. h. die Zahl der schweren Elektronen oberhalb eines Impulses  $p$  in der Tiefe  $T$  ist gleich der ursprünglichen Zahl der Teilchen oberhalb eines um den Verlust in der Strecke  $T$  höheren Impulses.

Bei kleinen Impulsen kann man die Formel (43) entwickeln nach  $R(p)$  und erhält für die Anzahl der Teilchen *unterhalb* des Impulses  $p$

$$J_0 \gamma \frac{(2 \cdot 10^9 \text{ eV})^\gamma}{(aT + 2 \mu c^2)^{\gamma+1}} \cdot a R(p). \quad (46)$$

Da die Reichweite mit abnehmendem Impuls sehr rasch abnimmt, so macht die Formel (46) unmittelbar verständlich, warum schwere Elektronen mit geringen Impulsen so selten beobachtet werden. In der Abb. 16 ist der theoretische Verlauf des differentiellen Spektrums bei Impulsen unterhalb  $p\bar{c} = 7 \cdot 10^8 \text{ eV}$  dargestellt.

Bisher haben wir nur von der Absorption durch Ionisation gesprochen und die Absorption durch den spontanen Zerfall vernachlässigt. Diese Vernachlässigung ist erlaubt, wenn man die Absorption der durchdringenden Komponente in Wasser oder fester Materie betrachtet, wie die Abschätzung der mittleren Zerfallszeit des schweren Elektrons durch YUKAWA ( $\tau \sim \frac{1}{2} \cdot 10^{-6} \text{ sec}$ ; vgl. § 14) zeigt. In der Atmosphäre dagegen spielt der spontane Zerfall eine erhebliche Rolle. Wir können uns dabei auf das Verhalten des Spektrums bei größeren Impulsen beschränken ( $p\bar{c} > 2 \cdot 10^8 \text{ eV}$ ), da bei kleinen Impulsen ( $p < 2 \cdot 10^8 \text{ eV}$ ) der spontane Zerfall den qualitativen Verlauf (46) nur wenig ändert. Für die Änderung des differentiellen Spektrums  $f(T, p) = -\partial F_s(T, p)/\partial p$  mit der Tiefe  $T$  erhält man, wenn man Absorption und spontanen Zerfall gleichzeitig berücksichtigt, die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial f(T, p)}{\partial T} = \frac{a}{c} \frac{\partial f(T, p)}{\partial p} - \frac{b}{pT} f(T, p). \quad (47)$$

Hierin bedeutet  $T$  die Tiefe in cm Wasser, gemessen vom Gipfel der Atmosphäre;  $a$  den Energieverlust pro cm Wasser (vgl. Tabelle 6). Die Zerfallswahrscheinlichkeit pro cm Wasser wird in der Atmosphäre um so größer, je geringer die Dichte der Luft ist, daher enthält bei Annahme der Barometerformel das zweite Glied in (47) den Nenner  $T$ .  $b$  hängt mit der Zerfallszeit  $\tau$  des schweren Elektrons zusammen durch die Formel

$$b = \frac{\mu}{\tau} \frac{\text{Dichte des Wassers} \cdot (T_{\text{Meereshöhe}})}{\text{Dichte der Luft in Meereshöhe}}.$$

Die Lösung der Differentialgleichung (47) lautet:

$$f(T, p) = g(p\bar{c} + aT) \left( \frac{p\bar{c}}{aT} \right)^{\frac{bc}{p\bar{c} + aT}}. \quad (48)$$

Hierin stellt  $g(p\bar{c} + aT)$  eine willkürliche Funktion des Arguments  $p\bar{c} + aT$  dar. Sie bestimmt sich aus der Bedingung, daß für die



Stratosphäre, genauer für  $T \approx 100$ ,  $f(T, p)$  übergehen muß in das differentielle Spektrum zu (43). Man erhält damit für das differentielle Spektrum in Abhängigkeit von der Tiefe:

$$f(T, p) = \gamma J_0 \frac{(2 \cdot 10^9 \text{ eV})^\gamma \cdot c}{[pc + a(T - 100)]^{\gamma+1}} \left[ \frac{100 pc}{T(pc + a(T - 100))} \right]^{\frac{bc}{pc + aT}} \quad (49)$$

Insbesondere wird das Spektrum in Meereshöhe ( $T \sim 1000$ ):

$$f(1000, p) = \gamma J_0 \frac{(2 \cdot 10^9 \text{ eV})^\gamma \cdot c}{[pc + 900 a]^{\gamma+1}} \left[ \frac{pc}{10(pc + 900 a)} \right]^{\frac{bc}{pc + 1000 a}} \quad (50)$$

Der zweite Faktor auf der rechten Seite dieser Gleichung bewirkt, daß das Spektrum langsamer abfällt als das Spektrum der weichen Komponente. Hierin drückt sich der Umstand aus, daß der spontane Zerfall auf einer gegebenen Strecke bei kleinen Impulsen häufiger eintritt als bei großen. Erst bei sehr hohen Energien ( $pc \geq 900 a \sim 1,8 \cdot 10^9 \text{ eV}$ ) wird der Abfall wieder durch den Exponenten  $\gamma$  allein bestimmt. Diese Folgerung wird durch die Messungen von BLACKETT (B12) bestätigt. Abb. 16 (unterer Teil) vergleicht das theoretische Spektrum, das im Hinblick auf die weiter unten zu besprechenden Messungen von EHMERT (E1) mit den Werten  $\gamma = 1,87$ ;  $bc/1000 a = 0,37$  berechnet ist, mit den BLACKETTSchen Messungen. Die Theorie gibt den allgemeinen Verlauf des Spektrums, allerdings nicht die Einzelheiten, befriedigend wieder.

Ferner geben die Formeln (49) und (50) nach KULENKAMPFF (K5) eine einfache Erklärung für die auffallende Beobachtung von EHMERT (E1, E2) und KULENKAMPFF (K5), daß die Absorption in Wasser zunächst langsamer erfolgt als in Luft (Abb. 12). Die Dicke der durchlaufenden Luftschicht ist dabei von EHMERT dadurch variiert worden,

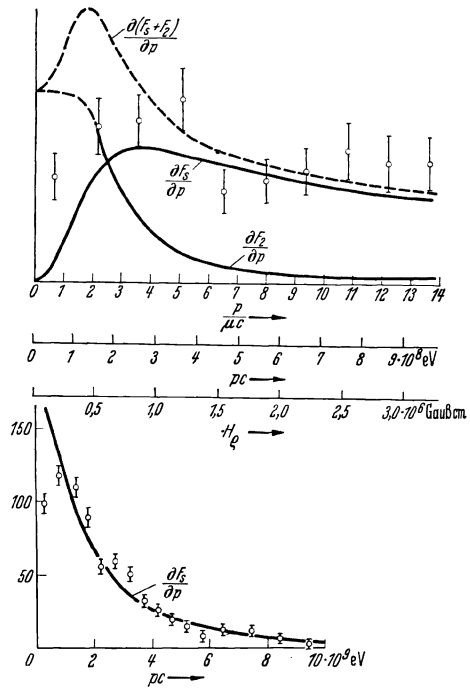


Abb. 16. Das Spektrum in Meereshöhe. Abszisse: Impuls  $p$  der Teilchen. Ordinate: Zahl  $\partial F/\partial p$  der Teilchen pro Impulsintervall. Kurve  $\partial F_s/\partial p$ : Theoretisches Spektrum der schweren Elektronen. Kurve  $\partial F_2/\partial p$ : Theoretisches Spektrum der leichten Elektronen (§ 21). Kurve  $\partial(F_s + F_2)/\partial p$ : Theoretisches Gesamtspektrum, Meßpunkte: Gesamtspektrum nach BLACKETT. Oberer Teil: Spektren bei niedrigen Impulsen; unterer Teil: Spektrum der durchdringenden Teilchen bei hohen Impulsen.

daß bei festgehaltenem Beobachtungsort (ungefähr auf Meereshöhe<sup>1</sup>) der Winkel  $\varphi$  der einfallenden Strahlen zur Vertikalen durch Schrägstellung der Koinzidenzanordnung verändert wurde. Man definiert dann als scheinbare Tiefe die Größe  $T' = 1000/\cos\varphi$ . Für die Berechnung dieser Anordnung hat man in Gl. (47)  $a$  durch  $a/\cos\varphi$  und  $b$  durch  $b/\cos\varphi$  zu ersetzen. Man erhält daher für die Intensitätsverteilung auf Meeresebene in Abhängigkeit von  $T'$ :

$$f_{\text{Luft}}(T', \rho) = \gamma J_0 \frac{(2 \cdot 10^9 \text{ eV})^\gamma c}{\left(\rho c + \frac{9}{10} a T'\right)^{\gamma+1}} \left[ \frac{\rho c}{10 \left(\rho c + \frac{9}{10} a T'\right)} \right]^{\frac{bc}{T'} + 1000a} \quad (51)$$

Für die Intensitätsänderung im Wasser, in dem der spontane Zerfall keine Rolle mehr spielt, folgt dagegen aus (48) ( $b=0$ ) und (50)

$$f_{\text{Wasser}}(T, \rho) = \gamma J_0 \frac{(2 \cdot 10^9 \text{ eV})^\gamma c}{[\rho c + a(T-1000)]^{\gamma+1}} \left[ \frac{\rho c + a(T-1000)}{10(\rho c + a(T-1000))} \right]^{\frac{bc}{\rho c + aT}}. \quad (52)$$

Integriert man (51) und (52) über das ganze Spektrum, so folgt für die Abhängigkeit der Intensität von der Tiefe ( $\delta = bc/1000a$ ):

$$F_{\text{Luft}}(T', 0) = \gamma J_0 \left( \frac{2 \cdot 10^9 \text{ eV}}{\frac{9}{10} a T'} \right)^\gamma \int_0^\infty \frac{du}{(1+u)^{\gamma+1}} \left[ \frac{u}{10(1+u)} \right]^{1 + \frac{\delta}{10} u}, \quad (53)$$

$$F_{\text{Wasser}}(T, 0) = \gamma J_0 \left( \frac{2 \cdot 10^9 \text{ eV}}{a(T-1000)} \right)^\gamma \int_0^\infty \frac{du}{(1+u)^{\gamma+1}} \left[ \frac{1}{10(1+u)} \left( u + \frac{T-1000}{T-1000} \right) \right]^{\frac{\delta \cdot 1000}{u(T-1000)+T}}. \quad (54)$$

Hinter sehr dicken Schichten stehen nach diesen Gleichungen die Intensitäten von Wasser und Luft in einem konstanten Verhältnis, das nach EHMERT (vgl. Abb. 12) etwa 2:1 beträgt, während der Abfall mit der Tiefe dem Gesetz  $T'^{-\gamma}$  folgt. Der von EHMERT bestimmte Wert  $\gamma \sim 1,87$  paßt gut zu den Werten, die bei der weichen Komponente gefunden wurden (§ 19). Aus dem konstanten Verhältnis kann die Größe  $\delta$  und damit die mittlere Zerfallszeit des schweren Elektrons bestimmt werden. Es ergibt sich

$$\delta \sim 0,37; \quad \tau \sim 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ sec.} \quad (55)$$

Dieser Wert ist etwa 5mal so groß wie der aus der YUKAWASCHEN Theorie berechnete (§ 14). In Anbetracht der Unsicherheit mancher Einzelheiten in der YUKAWASCHEN Theorie, insbesondere der Masse des schweren Elektrons, ist diese Übereinstimmung durchaus befriedigend. Es sei

<sup>1</sup> Die EHMERTSche Messungen sind teils in Stuttgart, teils auf der Zugspitze ausgeführt worden, ordnen sich aber nach Reduktion noch gut zu einer einheitlichen Kurve, die wir ohne allzu große Fehler auf Meereshöhe beziehen können.

auch noch hervorgehoben, daß die Experimente zunächst das Verhältnis der Zerfallszeit zur Masse des YUKAWA-Teilchens bestimmen, daß also eine Änderung der Masse auch eine entsprechende Änderung der experimentellen Zerfallszeit des schweren Elektrons nach sich zieht.

Schließlich vergleichen wir die theoretischen Formeln für die Abnahme der Intensität mit der Tiefe (49), (54) noch mit den Messungen von AUGER (A 5), die einen etwas langsameren Abfall als die von EHMERT ergeben. Die theoretischen Werte sind mit den nach EHMERT bestimmten Konstanten  $\gamma$  und  $\delta$  berechnet und zeigen, daß die Theorie den verhältnismäßig langsamen Abfall der Intensität richtig wiedergibt, daß jedoch zur genauen Darstellung der AUGERSchen Experimente ein etwas kleinerer Wert von  $\gamma$  gewählt werden müßte.

Tabelle 7.

	T in m Wasser	Intensität nach AUGER	Theoretische Intensität
Jungfrauoch . . . . .	6,6	108	120
Paris . . . . .	10	75	75
Keller . . . . .	30	28	17
Katakomben . . . . .	75	5	3

Bei der vorangehenden Berechnung des Spektrums der durchdringenden Teilchen und ihrer Absorption wurden die Prozesse (§ 15) noch nicht berücksichtigt, welche sich aus den Kräften zwischen den schweren Teilchen und den Atomkernen ergeben. Man gewinnt jedoch aus Abb. 16 und Abb. 12 den Eindruck, daß die Mitwirkung dieser Kernprozesse das Spektrum der durchdringenden Teilchen anscheinend nur in den Einzelheiten beeinflusst. Eine genaue theoretische Verfolgung dieser Effekte, welche in § 15 besprochen wurden, ist einstweilen noch nicht möglich.

Die durchdringende Komponente hat in Meereshöhe einen *Breiteneffekt* von etwa 10% (vgl. M 3, S 11). Die Tatsache, daß dieser Breiteneffekt so gering ist, kann als unabhängiges Argument für die Erzeugung der durchdringenden Komponente aus der weichen Strahlung betrachtet werden: Ein durchdringendes Teilchen verliert in der Atmosphäre nur etwa  $2 \cdot 10^9$  eV durch Ionisation. Wenn wir nun mit primär einfallenden Teilchen von  $2 \cdot 10^9$  eV rechnen würden, so müßten wir einen Breiteneffekt der Größenordnung 100% erwarten, weil in unseren Breiten zwar schon alle Teilchen oberhalb  $2 \cdot 10^9$  eV vom Magnetfeld der Erde durchgelassen werden, am Äquator aber nur die Teilchen von mehr als  $10^{10}$  eV. Betrachtet man jedoch die durchdringende Komponente als Sekundärwirkung der weichen Komponente, so muß man annehmen, daß die Lichtquanten im Stratosphärenmaximum ( $l \sim 4$ ) die an der Erdoberfläche beobachteten durchdringenden Teilchen erzeugen. Diese Lichtquanten, welche selbst eine Energie von mehr als  $2 \cdot 10^9$  eV besitzen müssen, werden wiederum im Mittel von solchen Elektronen des Weltraumes erzeugt, welche mehr als etwa  $2 \cdot 10^{10}$  eV Energie haben (wegen der Energieteilung in der Stratosphäre). Weltraumelektronen so hoher Energie aber werden durch das Magnetfeld der Erde nicht mehr gestört

(§ 12). Eine geringe Magnetfeldabhängigkeit wird natürlich zu erwarten sein, da nicht ausschließlich die weiche Strahlung am Stratosphärenmaximum bei der Erzeugung der durchdringenden Komponente wirksam ist, obwohl diese wegen ihrer großen Intensität sicher den Hauptbeitrag liefert.

**21. Die Zerfallselektronen in der unteren Atmosphäre.** Die durchdringende Komponente erzeugt nach der YUKAWAschen Theorie eine weiche Sekundärstrahlung auf zweierlei Weise:

Erstens können die durchdringenden Teilchen spontan in Neutrinos und Elektronen zerfallen, die dann nachträglich durch Kaskaden multipliziert werden (§ 14).

Zweitens können die schweren Elektronen beim Zusammenstoß mit Atomkernen Lichtquanten erzeugen, die dann ihrerseits Kaskaden hervorrufen (§ 15).

Die Elektronen aus den Kernprozessen werden nahezu gleich häufig sein in Luft und hinter größeren Schichten fester Körper, da die Erzeugung der Sekundären massenproportional geschieht und die Absorption der Sekundären (nach § 11  $\gamma$ ) ebenfalls nahezu massenproportional erfolgt.

Die Elektronen aus dem spontanen Zerfall aber werden in Luft viel häufiger sein als hinter Wasser oder hinter anderen Schichten dichter Materie, da die Strecke, aus der die in Luft erzeugten Sekundären herauskommen können geometrisch größer ist als die entsprechende Strecke in Wasser und da auf dieser geometrisch größeren Strecke mehr Elektronen durch spontanen Zerfall erzeugt werden.

Da nun das empirische Verhältnis der weichen zur harten Komponente in Luft auf Meeresebene größer ist als hinter festen Körpern (§ 17), so nehmen wir an, daß die Elektronen in der unteren Atmosphäre, welche ja nach § 19 Sekundärwirkungen der harten Komponente sind, vorwiegend durch *spontanen* Zerfall entstehen, und daß die Elektronen, die aus den Kernprozessen entstehen, erst unter Wasser oder hinter dickeren Schichten fester Körper neben den Ionisationsschauern merklich werden.

Wir berechnen nun das Spektrum der Elektronen des spontanen Zerfalls

$$F_2(T, \phi),$$

welches sich mit dem Spektrum der durchdringenden Teilchen

$$F_S(T, \phi)$$

ins Gleichgewicht setzt. [ $F(T, \phi) =$  Teilchenzahl oberhalb des Impulses  $\phi$  in der Tiefe  $T$  unter der Grenze der Atmosphäre.]

Die Zerfallselektronen teilen wir in zweierlei Arten ein. Erstens solche, die aus dem Zerfall der durch die Ionisation zur Ruhe gebrachten schweren Elektronen entstehen ( $A$ ). Zweitens solche Elektronen, die aus dem Zerfall bewegter schwerer Teilchen hervorgehen.

Die ersten haben nur eine sehr geringe Energie von weniger als  $4 \cdot 10^7$  eV, da die zur Erzeugung des Elektrons und des Neutrinos zur

Verfügung stehende Ruhenergie der schweren Teilchen  $\mu c^2 = 8 \cdot 10^7$  eV beträgt. Diese Elektronen haben nach § 9 und § 11  $\gamma$  etwa die Reichweite  $\mu c^2/2a \approx 20$  g/cm<sup>2</sup>. Ihre Gesamtmenge  $\bar{A}$  ist daher ungefähr gleich der in der letzten Schicht von  $\mu c^2/a \approx 20$  g/cm<sup>2</sup> steckengebliebenen schweren Elektronen, also nach Gl. (46)

$$\bar{A} \sim \frac{1}{2} \frac{\mu c^2}{a T} \cdot F_S(T, 0), \quad (56)$$

was in Meereshöhe etwa 2% der durchdringenden Teilchen ausmacht.

Einen größeren Beitrag können wir aus dem Zerfall der bewegten schweren Elektronen erhalten. Ein schweres Elektron mit dem Impuls  $p$  hat ja nach § 14 eine Zerfallswahrscheinlichkeit

$$\frac{\mu}{p \tau}$$

pro cm, wenn  $\tau$  die Lebensdauer der schweren Teilchen in ihrem Ruhesystem bedeutet. Beim Zerfall eines durchdringenden Teilchens vom Impuls  $p$  wird ein Elektron erzeugt, dessen Impuls in der Bewegungsrichtung im Mittel  $p/2$  beträgt (§ 14). Dieses Elektron erzeugt nun seinerseits eine Kaskade, welche nach einer weiteren Schicht  $l$  eine Zahl von

$$z \left( l, \frac{p/2}{p'} \right)$$

Elektronen oberhalb des Impulses  $p' > E_j$  enthält; dabei bezeichnet  $z$  die Multiplikationsfunktion (§ 10, 11),  $l$  die Schichtdicke im Maß der Tabelle 2, deren Einheiten durch die Strecke  $X_0$  und die Energie  $E_j$  in jedem Material charakterisiert sind.

Es entsteht also im Gleichgewicht mit dem durchdringenden Spektrum  $F_S(T, p)$  ein Elektronenspektrum (für  $p' c > E_j$ )

$$F_2(T, p') = \int_{p=2p'}^{\infty} dp \frac{-\partial F_S(T, p)}{\partial p} \int_{l=0}^{\infty} dl z \left( l, \frac{p/2}{p'} \right) \frac{X_0}{\tau c} \frac{\mu c}{p} + A,$$

oder nach (17)

$$F_2(T, p') = \frac{\mu c}{2 p'} \frac{3}{4} \frac{X_0}{\tau c} F_S(T, 2 p') + A. \quad (57)$$

Wir diskutieren nun zunächst die Gesamtintensität und dann die spektrale Verteilung dieser Zerfallselektronen  $F_2(T, p')$ .

Die Gesamtmenge der Elektronen wird nach (14a) etwa durch  $3 F_2 \left( T, \frac{E_j}{c} \right)$  gegeben. Die relative *Gesamtintensität*, d. h. das Verhältnis der Zahl der Elektronen zur Zahl der durchdringenden Teilchen ist dann nach (57) u. (56):

$$\kappa \approx \frac{3 F_2 \left( T, \frac{E_j}{c} \right)}{F_S(T, 0)} \approx \frac{9}{4} \frac{X_0}{\tau c} \frac{\mu c^2}{2 E_j} + \frac{1}{2} \frac{\mu c^2}{a T}. \quad (58)$$

Formel (58) gibt nach Einrechnung der Ionisationselektronen (§ 12) das empirische Verhältnis von weicher zu harter Strahlung in Meereshöhe ( $X_0 = 275$  m)

$$\kappa = \frac{1}{3}$$

dann richtig wieder, wenn wir die Zerfallszeit  $\tau$  der schweren Elektronen zu

$$\tau = 2 \cdot 10^{-6} \text{ sec} \quad (59)$$

annehmen (E 6). Diese Bestimmung der Zerfallszeit schwerer Elektronen aus der Intensität der weichen Komponente in der unteren Atmosphäre steht also ungefähr in Übereinstimmung mit der Bestimmung aus den Absorptionsmessungen von EHMERT (55).

Die Strahlungsstrecke  $X_0$  in Formel (58) bringt die oben erwähnte Abhängigkeit der Intensität der Zerfalls-Elektronen vom spezifischen Volumen des Gleichgewichtsmaterials zum Ausdruck: Nach (58) steigt mit zunehmender Höhe über dem Erdboden das Verhältnis der weichen Zerfallsstrahlung zur harten Strahlung an wie der reziproke Luftdruck, was mit den in Abb. 10, 15 dargestellten Messungen in Übereinstimmung zu sein scheint. Dieser Anstieg wird sich fortsetzen bis zu dem von REGENER und seinen Schülern bei 30 mm Hg beobachteten Buckel (Abb. 11, 15) in der Gesamtintensität der Vertikalkoinzidenzen, welcher den Einsatz des spontanen Zerfalls nach Formel (48) bezeichnen dürfte.

Unter Wasser ( $X_0 = 34$  cm) oder hinter sonstigen Schichten dichter Materie reduziert sich die Zahl der Zerfallselektronen auf den geringen Beitrag des zweiten Gliedes in (58); hier überwiegen also die BHABHASCHEN multiplizierten Ionisationselektronen (§ 12) und eventuell Elektronen, die aus Kernprozessen entstehen.

Die Gestalt des differentiellen Zerfallselektronenspektrums  $\frac{\partial}{\partial p} F_s(T, p)$ , d. h. die Zahl der Zerfallselektronen im Energieintervall  $d p$ , ist für Meeresniveau in Abb. 16 unter der Annahme der Zerfallskonstanten  $\tau = 2 \cdot 10^{-6}$  eingetragen (E 7). Dieses Spektrum sinkt bei höheren Energien ungefähr mit einer um 1 stärkeren Potenz ab als das Spektrum der durchdringenden Teilchen.

Das Verhältnis beider Spektren als Funktion des Impulses kann mit der Erfahrung verglichen werden, da es den mittleren Energieverlust der Teilchen verschiedener Massen vom Impuls  $p$  bestimmt. Denn schwere Teilchen erleiden in einer dünnen Schicht nur einen im allgemeinen geringen Ionisationsverlust, Elektronen aber den vollen, von der Energie unabhängigen relativen Strahlungsverlust (7): 1,72 pro cm Pb. Daher ist der über die Teilchensorten gemittelte relative Energieverlust bei dünnen Schichten pro cm Pb.:

$$\frac{1,72 \frac{\partial F_2(p)}{\partial p}}{\frac{\partial F_2(p)}{\partial p} + \frac{\partial F_3(p)}{\partial p}} \quad (60)$$

Dieser theoretische relative Energieverlust pro cm Pb als Funktion des Impulses ist in Abb. 3 eingetragen. Man sieht, daß er mit den Messungen von BLACKETT (*B 11*) im Einklang ist.

Während der relative Energieverlust, den die schweren Elektronen durch Ionisation in einer dünnen Schicht erleiden, nur sehr gering ist, wird er doch in einer dicken Schicht wirksam sein. In 2 cm Gold z. B. müssen nicht nur die Elektronen, sondern auch alle schweren Elektronen unterhalb eines bestimmten Impulses steckenbleiben, welcher nach (11)  $p c = 1,3 \cdot 10^8$  eV beträgt. Dieser Wert kann sich eventuell durch Streuung und durch die Kernprozesse etwas erhöhen. In BLACKETTS Messungen (*B 11*) konnten alle Teilchen von mehr als  $p c = 2,4 \cdot 10^8$  eV die Goldplatte von 2 cm durchsetzen, und alle Teilchen von weniger als  $p c = 1,65 \cdot 10^8$  eV blieben in der Platte stecken. Diese Ergebnisse, welche zunächst auf einen induzierten Zerfall hindeuten scheinen, können also mit der Theorie des spontanen Zerfalls qualitativ vereinigt werden.

## V. Diskussion der Sekundärwirkungen.

**22. Übersicht.** Auf Grund der in den vorigen Paragraphen angegebenen Spektren müssen wir nun die folgenden Sekundärwirkungen erwarten.

Erstens wird die weiche Komponente Kaskadenschauer erzeugen (§ 10, 11). Diese Kaskaden entwickeln sich in Schichten von 1—5 cm Pb (Abb. 8), je nachdem, ob sie einige Teilchen oder einige tausend Teilchen enthalten. Sie werden im schweren Material stärker ausgeprägt sein als im leichten (§ 11  $\gamma$ ). Die für die Kaskadenbildung in verschiedenen Materialien charakteristischen Energien  $E_j$  und Strecken  $l=1$  sind in Tabelle 2, S. 8, gegeben.

Zweitens wird die durchdringende Komponente hinter dicken Schichten von Ionisationsschauern (§ 12) begleitet sein. Die Zahl der kleinen Ionisationsschauer ( $N \approx 20$  in Pb,  $N \approx 5$  in Al) muß nahezu vom Material unabhängig sein; die Häufigkeit der größeren Ionisationsschauer dagegen muß im leichten Material geringer sein als im schweren (*B 6*): Denn wenn wir die von BHABHA angegebene Häufigkeit der Ionisationsschauer (31) über das Spektrum (45) der durchdringenden Strahlung integrieren,

so erhalten wir für die relative Zahl  $q(N) = \frac{1}{F(0)} \int_0^\infty Q(N, E) \frac{\partial F(E)}{\partial E} dE$

der Schauer von mehr als  $N$  Teilchen pro durchdringendes Teilchen:

$$\left. \begin{aligned} q &\sim \frac{0,03}{N} && \text{für } N < \frac{aT}{8E_j} \\ q &\sim \frac{0,03}{N} \left( \frac{aT}{8NE_j} \right)^\gamma && \text{für } N \geq \frac{aT}{8E_j} \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

$aT \approx 2 \cdot 10^9$  eV in Meereshöhe,  $\gamma = 1$  bis 2 nach (50).

Drittens werden wir erwarten, daß die kosmischen Strahlenexplosionsartige Schauer (§ 15) erzeugen. Auch wenn sich die Wirkungsquerschnitte zur Erzeugung von Explosionen für verschiedene Teilchen nicht sehr unterscheiden, so wird man doch in Meereshöhe vorwiegend diejenigen Explosionen beobachten, welche von der durchdringenden Komponente erzeugt werden, da die weiche Komponente meist durch die starke Absorption der viel häufigeren Strahlungsprozesse an der Ausbildung der selteneren Explosionen verhindert wird.

Da eine Explosion bereits an einem einzelnen Atomkern vor sich geht, wird die Häufigkeit der Explosionen bei dünnen Schichten unabhängig von der Größe des Schauers linear mit der Schichtdicke ansteigen im Gegensatz zu den Kaskaden, welche wegen der Verkettung vieler Atomkerne bei ihrer Erzeugung eine um

so größere Strecke zu ihrer Entwicklung gebrauchen, je größer der Schauer ist (27). Bei dickeren Schichten wird die Intensität der Explosionen nur langsam mit der Schichtdicke abnehmen entsprechend der Absorption der auslösenden durchdringenden Komponente, während die Intensität der Kaskaden rasch gegen 0 geht (Abb. 8). Diese „Sättigung“ der Explosionsprozesse wird nach einer Schichtdicke eintreten, die der Reichweite der in den Explosionen erzeugten Teilchen (§ 15) entspricht. Schließlich werden sich an die Schauer, welche an einem Kern erzeugt werden, häufig Kernprozesse anschließen.

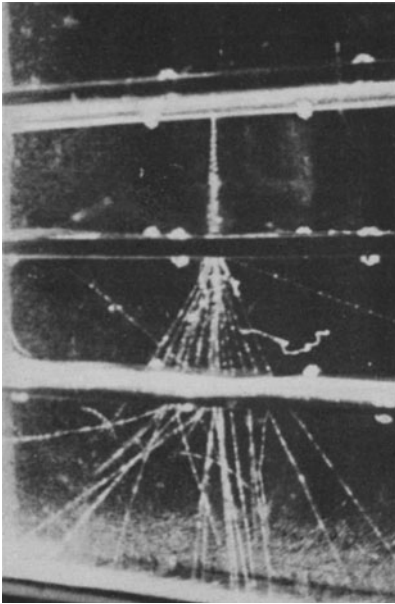


Abb. 17. Kaskadenschauer nach einer Aufnahme von FUSSELL vgl. *F 8* (Aufnahme noch nicht veröffentlicht). Die Dicke der Platten ist von oben nach unten: 6,3 mm Pb, 6,3 mm Pb, 0,7 mm Pb.

**23. Kleine Schauer** (vgl. *G 1, M 3, G 5*). A. Eine direkte Entscheidung der Frage, ob die hier diskutierten Prozesse der Schauererzeugung in der Wirklichkeit vorkommen, ist im letz-

ten Jahre durch WILSON-Aufnahmen möglich geworden, in denen die Strahlen mehrere Absorberplatten durchsetzen mußten (*F 8*).

Abb. 17, welche Herr FUSSELL<sup>1</sup> freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat, zeigt das typische Bild einer Kaskade: Der von oben ein-

<sup>1</sup> Herrn FUSSELL möchten wir für die freundliche Übersendung seiner Aufnahmen 17, 18, 18a und für die Erlaubnis zu ihrer Veröffentlichung herzlich danken.



dringende Strahl vervierfacht seine Zahl ionisierender Teilchen in der ersten Platte von 6 mm und vervierfacht sie weiter in einer zweiten Platte derselben Dicke. Die 16 Strahlen werden dann in der dritten dünnen Schicht von 0,7 mm nur wenig gestreut. Diese schrittweise Multiplikation der Strahlenzahl entspricht der Kaskadentheorie, wenn wir dem Anfangsstrahl eine Energie von etwa  $2 \cdot 10^9$  eV zuschreiben (Abb. 7).

Die nächste Aufnahme (Abb. 18)<sup>1</sup> von FUSSELL zeigt eine typische Explosion. Der Explosionscharakter ergibt sich einmal aus der Tatsache,

daß der erzeugende Strahl die erste Bleiplatte (6 mm) ungestört durchsetzt und den ganzen Schauer in der zweiten Platte allein (6 mm) erzeugt. Er folgt ferner aus dem Umstand, daß der Schauer einige stark ionisierende Spuren enthält. Diese stark ionisierenden Teilchen können entweder Protonen sein, welche in der Oberfläche der Bleiplatte bei einer von den Sekundären des Schauers ausgelösten Kernverdampfung ausgeschleudert werden; oder sie sind langsame schwere Elektronen, welche direkt im Explosionsschauer erzeugt werden. Die Frage, ob der ganze Schauer aus schweren Elektronen besteht, kann aus Abb. 18 noch

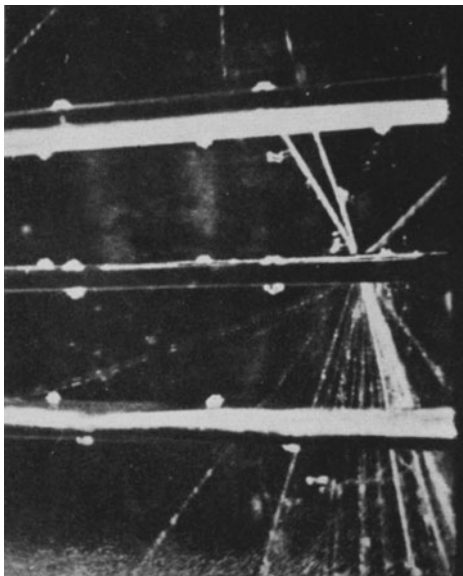


Abb. 18. Explosionsschauer nach einer Aufnahme von FUSSELL<sup>1</sup> vgl. F 8 (Aufnahme noch nicht veröffentlicht). Absorber wie in Abb. 17.

nicht entschieden werden. Zur Entscheidung dieser Frage müssen weitere Aufnahmen abgewartet werden, in denen alle Schauerteilchen noch eine Platte von mehreren Millimetern Blei durchsetzen. Dabei wird sich zeigen, ob die Schauerteilchen weitere Kaskaden erzeugen, also Elektronen sind, oder ob sie ungestört durch den Absorber hindurchgehen, wie wir es bei schweren Elektronen erwarten.

Zugunsten der letzteren Annahme spricht die Aufnahme Abb. 18a<sup>1</sup> von FUSSELL. Der Schauer in Abb. 18a muß wiederum eine Explosion sein, weil er einige stark ionisierende Spuren enthält, und weil er in einer Bleiplatte von nur 0,7 mm entsteht, in der die Ausbildung von Kaskaden nur sehr unwahrscheinlich ist. Die Schauerteilchen scheinen aber in der Mehrzahl schwere Elektronen zu sein, weil die meisten von ihnen

<sup>1</sup> Siehe Fußnote 1 auf S. 48.

die weiteren Platten von 6 mm durchdringen können, während nur eins eine Kaskade erzeugt.

Unter 900 Aufnahmen vom Typus der Kaskaden (Abb. 17) fand FUSSELL (*F 8*) drei Aufnahmen vom Typus der Explosionen (Abb. 18).

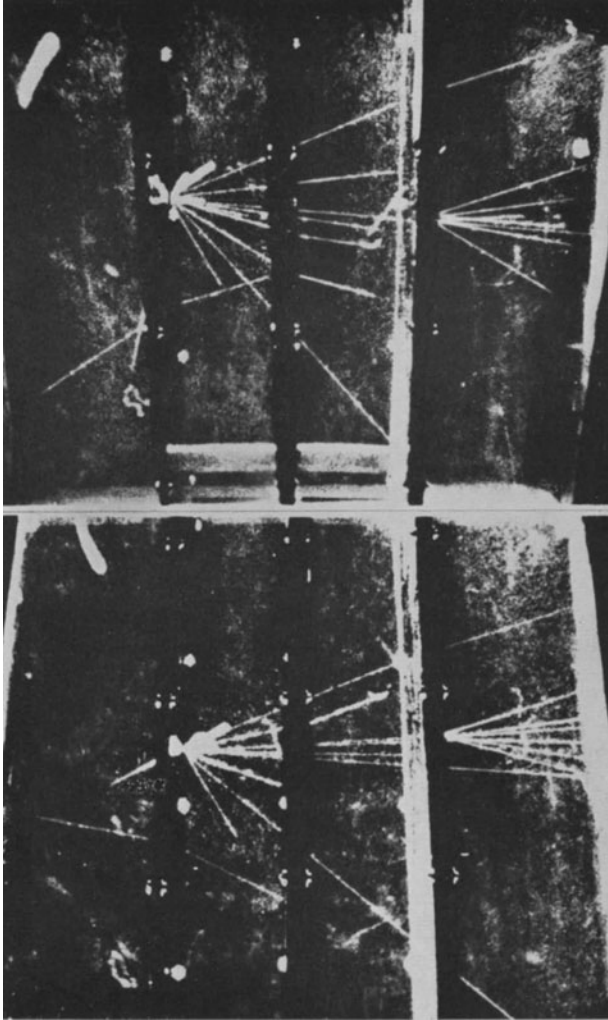


Abb. 18a. Explosionsschauer nach einer Aufnahme von FUSSELL<sup>1</sup> (vgl. *F 8*, Aufnahme noch nicht veröffentlicht). Die Dicke der Bleiplatten ist von oben nach unten 0,7 mm; 6,3 mm; 6,3 mm; 6,3 mm. (Die Bahnsuren sind von FUSSELL durch Retusche deutlich gemacht.)

TRUMPY (*T 3*) stellte ebenfalls ein Überwiegen der Kaskaden fest. Diese Verhältnisse zeigen, daß die meisten kleineren Schauer aus Pb Kaskaden sind; das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß jedes Elektron und Lichtquant in einer Bleischicht von einigen Millimetern

<sup>1</sup> Siehe Fußnote 1 auf S. 48.

eine Kaskade erzeugt, daß aber die durchdringenden Teilchen nur mit einem sehr kleinen Wirkungsquerschnitt Explosionen hervorrufen.

B. Ein statistisches Studium der kleineren Schauer ist möglich auf Grund der ROSSI-Koinzidenzen ( $R_3, R_4$ , vgl.  $G_1, M_3$ ), d. h. der Beobachtung, daß mehrere Zählrohre, welche im Dreieck angeordnet sind, koinzidente Ausschläge geben, wenn sie von den Strahlen eines Schauers getroffen werden. Die Häufigkeit der ROSSIschen Koinzidenzen als Funktion der schauerauslösenden Schichtdicke ist in Abb. 19 nach Messungen von MORGAN und NIELSEN ( $M_6$ ) in Pb und Fe aufgetragen. Sie steigt zunächst zu einem Maximum bei 1,5 cm Pb ( $l=4$ ) bzw. 4,5 cm F ( $l=3$ ) an und sinkt dann auf einen Wert herab, der sich mit wachsender Schicht nur noch wenig ändert.

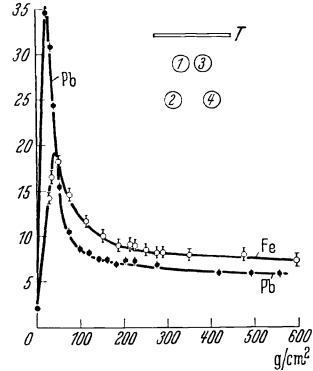


Abb. 19. ROSSI-Koinzidenzen nach MORGAN und NIELSEN. [Physic. Rev. **52**, 564 (1937).] Abszisse: Dicke der Auslöseschicht in  $g/cm^2$ . Ordinate: Koinzidenzen pro Stunde. ●●● Blei. ○○○ Eisen.

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß die ROSSI-Koinzidenzen beim Maximum von Kaskaden hervorgerufen werden, und daß sie bei größeren Schichten hauptsächlich durch die BHABHASchen Ionisationsschauer, und wahrscheinlich nur zu geringerem Teil durch Prozesse entstehen, die mit den Explosionen verwandt sind.

Die experimentelle Trennung der reinen Kaskadenschauer von den Schauern, welche stärker durchdringende Sekundäre enthalten, wurde von SCHWEGLER ( $S_2$ ) durchgeführt. SCHWEGLER verglich die Zahl der gewöhnlichen ROSSI-Koinzidenzen (oberste Kurve in Abb. 20) mit derjenigen reduzierten Zahl der ROSSI-Koinzidenzen, welche er erhielt, wenn er zwischen die Zählrohre einen Block von 10 cm Pb schob (untere Kurve in Abb. 20). Hierbei zeigte sich, daß alle Koinzidenzen hinter großen Schichten auch durch den 10-cm-Pb-Block hindurchgehen. Da der Verlauf der Koinzidenzen durch den 10-cm-Bleiblock als Funktion der Dicke der Auslöseschicht (Abb. 20) den Charakter der BHABHASchen Ionisationsschauer hat, werden wir den überwiegenden Teil der ROSSI-Koinzidenzen hinter großen Schichten den Ionisationsschauern zuschreiben, welche von der durchdringenden

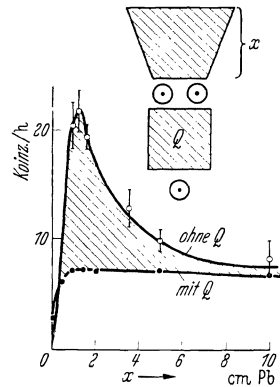


Abb. 20. Empirische Trennung der Kaskadenschauer von den übrigen nach SCHWEGLER. [Z. Physik **96**, 62 (1935).] Abszisse: Dicke der Bleischicht über den Zählrohren. Ordinate: Häufigkeit der ROSSI-Koinzidenzen. Obere Kurve: ohne Bleiabsorber  $Q$ ; untere Kurve: mit Bleiabsorber  $Q$  von 10 cm zwischen den Zählrohren. Schraffiert: Kaskadenanteil.

Strahlung erzeugt werden. Einen gewissen Teil der ROSSI-Koinzidenzen hinter größeren Schichten müssen wir allerdings auf Grund neuerer Messungen von SCHMEISSER und BOTHE (*S 1*), welche in § 24 besprochen werden, auf andere Prozesse zurückführen.

Die Differenz der SCHWEGLERSchen Messungen ohne und mit Bleiblock (schraffiert in Abb. 20), also die überwiegende Zahl der Koinzidenzen bei Schichten von weniger als 5 cm Pb, deutet durch ihren Verlauf auf eine kaskadenartige Entstehung hin (Abb. 8), welche durch die folgenden Gründe einen hohen Grad von Sicherheit erhält:

a) Die Materialabhängigkeit weicht von einem massenproportionalen Verhalten ab im Sinne der Tabelle 2, S. 8. Dieser Umstand wurde von GEIGER und FÜNFER schon vor der Kaskadentheorie als Argument für Entstehung dieser Schauer durch Bremsstrahlung und Paarbildung angeführt (*G 3, G 1*).

b) Die Schauer aus Blei sind größer als die Schauer aus Aluminium, wie aus Untersuchungen von GEIGER (*G 5*) mit mehreren Zählrohren hervorgeht. Dies kann nach der Kaskadentheorie verstanden werden, da die Multiplikation in Blei bis zu Energien von  $10^7$  eV herab erfolgt, während ihr in Aluminium schon bei  $6 \cdot 10^7$  eV durch die Ionisation eine Grenze gesetzt ist (Tabelle 2).

c) Aus demselben Grunde wird das Ergebnis der Absorptionsmessungen von HU CHIEN SHAN (*H 14*) verständlich, welche zeigten, daß die Schauerteilchen aus Al energiereicher sind als die aus Blei.

Eine quantitative experimentelle Angabe der theoretisch leicht berechenbaren Häufigkeit  $H(Nl)$  der Schauer von mehr als  $N = 2, 3, 4, \dots$  Teilchen als Funktion der Schichtdicke  $l$  (Abb. 8, § 11 $\gamma$ ) ist heute bei kleinen Schauergrößen  $N < 10$  noch nicht möglich. Die Größen, welche bisher quantitativ angegeben werden können, sind:

Die Häufigkeit der  $n$ -fach-Koinzidenzen in verschiedenen Anordnungen. Hieraus kann die „Ansprchwahrscheinlichkeit“ (*G 5, G 2*) eines Zählrohres in einer bestimmten Anordnung ermittelt werden, d. h. die relative Zahl der Fälle, in denen dieses Zählrohr zugleich mit einer Gruppe anderer Zählrohre anspricht. Aus der Ansprechwahrscheinlichkeit kann auf die mittlere Größe eines Schauers und aus der Koinzidenzhäufigkeit kann auf die Häufigkeit des mittleren Schauers, dessen Größe mit der Schichtdicke variiert, geschlossen werden. ARLEY (*A 8*) hat die Koinzidenzexperimente diskutiert unter der Voraussetzung, daß die Häufigkeit der 2fach-Koinzidenzen gleich der Häufigkeit der Schauer von mehr als 2 Teilchen sei. Es ergab sich im großen und ganzen quantitative Übereinstimmung mit der Kaskadentheorie im Sinne der Abb. 20. Eine genauere Diskussion ist auf Grund des GEIGERschen Begriffs der Ansprechwahrscheinlichkeit möglich.

Mit einem Proportionalzählrohr hat STUHLINGER (*S 14*) die *Schauer-Verteilung*, d. h. die relative Zahl  $H(N, l)$  der Schauer mit mehr als 1, 2,  $\dots$   $N$  Teilchen hinter einer Schicht von 1,5 cm Pb ( $l = 4$ ) gemessen.

Seine Resultate ließen sich annähernd durch ein Gesetz  $H(N, 4) = \text{const}/N$  für  $1 < N < 100$  darstellen. Sie können allerdings noch nicht unmittelbar mit der Theorie des § 11  $\gamma$ , § 19 verglichen werden, solange wir die geometrischen Bedingungen für die Winkel der Strahlen nicht beherrschen. Die theoretische Schauerverteilung  $H_m(N)$ , welche wir im Winkelmittel bei der Gleichgewichtsschicht  $l_m \sim 3 \cdot 10^4 \log N + 2,7$  (§ 11  $\gamma$ ) erwarten, zeigt Abb. 24, welche im nächsten Paragraphen genauer besprochen wird.

Die Zahl der schauerfähigen *Lichtquanten*, d. h. der Lichtquanten oberhalb der Ionisierungsgrenze  $E_j$  (Tabelle 2), welche in der weichen Strahlung enthalten ist, wird nach der Kaskadentheorie annähernd ebenso groß wie die Zahl der Elektronen. Dies ist im Einklang mit Messungen von AUGER, LEPRINCE-RIGUET und EHRENFEST (Abb. 21) (A 6), nach welchen die Absorptionskurve der geradlinigen Koinzidenzen der weichen Strahlen um die eigene Größenordnung erhöht wird, wenn der Absorber seinen Platz zwischen den Zählrohren mit der Lage über den Zählrohren vertauscht, in der er alle energiereichen Lichtquanten  $> E_j$  in Elektronen verwandelt.

Die Zahl der energiearmen Lichtquanten unterhalb der Ionisierungsgrenze muß dagegen nach der Strahlungstheorie viel größer sein als die Zahl der Elektronen gleicher Energie. Denn die Elektronen einer Energie  $E < E_j$  werden durch Ionisation gehemmt; die Lichtquanten dagegen werden erst bei viel tieferen Energien der Größenordnung  $10^6$  eV durch COMPTON- und Photoeffekt Verluste erleiden. Während also das differentielle Spektrum  $\partial F(E)/\partial E$  der Elektronen in der weichen Komponente (Abb. 16) (oder in den Sekundärstrahlen der Schauer) unterhalb der Ionisierungsgrenze  $E_j$  nahezu einen konstanten Wert behält, wird das entsprechende Spektrum der Lichtquanten bei kleinen Energien  $k < E_j$  zunächst wie  $d k/k$  weiter ansteigen (§ 7). Die Strahlung in einem Schauer wird also von einer großen Menge energiearmer Lichtquanten begleitet sein, welche die Zahl der Elektronen um ein Vielfaches übertreffen kann. Nach Koinzidenzmessungen von GEIGER und ZEILLER (G 8) beträgt diese Zahl der Lichtquanten etwa 50 pro Elektron. Die von GEIGER und seinen Mitarbeitern gemessenen Rückstrahleffekte (vgl. G 1)

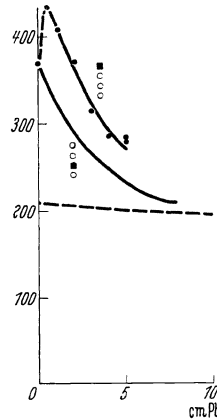


Abb. 21. Koinzidenzmessungen von AUGER, LEPRINCE-RIGUET und EHRENFEST auf dem Jungfraujoeh. [P. AUGER, L. LEPRINCE-RIGUET, P. EHRENFEST: J. Physique et Radium 2, 58 (1936).] Abszisse: Absorberdicke. Ordinate: Koinzidenzzahl. Die untere Kurve gibt die Koinzidenzen, bei denen der Absorber zwischen den Zählrohren lag, so daß nur die geladenen Teilchen wirken konnten. Bei der Aufnahme der oberen Kurve lag die Absorberschicht über den Zählrohren, so daß auch die Lichtquanten einer Energie  $> E_j \sim 10^7$  eV in Elektronen verwandelt wurden und Koinzidenzen auslösten vgl. Abb. 9. --- extrapolierter Anteil der harten Komponente.

werden von diesen Autoren ebenfalls auf energiearme Lichtquanten zurückgeführt.

**24. Große Schauer** (vgl. S 6, M 3). A. Über die großen Schauer können wir Auskunft erhalten aus den HOFFMANNschen Stößen, d. h. den plötzlichen Abscheidungen großer Ionenmengen, welche in der Ionisationskammer beobachtet werden und welche aus Garben von

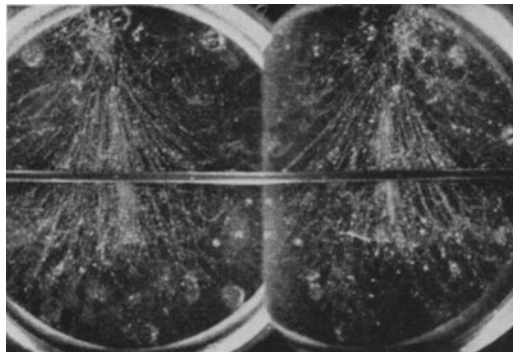


Abb. 22. Aufnahme eines stoßartigen Schauers von schätzungsweise mehr als 300 Teilchen und mehr als  $1,5 \cdot 10^6$  eV Gesamtenergie von ANDERSON und NEDDERMEYER. [Physic. Rev. 50, 263 (1936).]

10—1000 schwach ionisierenden Teilchen bestehen, die auch in WILSON-Aufnahmen bisweilen beobachtet wurden (Abb. 22). Es kann zwar bisher nur recht ungenau von der Ionisation auf die Schauergröße  $N$  und von der Häufigkeit der Stöße in einer Kammer auf die Häufigkeit der Schauer pro min und  $\text{cm}^2$  geschlossen werden; aber innerhalb der Fehlergrenzen dieser Umrechnungen, welche eine Unbestimmtheit in der Schauergröße und Schauerhäufigkeit um einen Faktor 2 oder 3 offenlassen, können doch schon eine Reihe von Aussagen über die Statistik der großen Schauer gewonnen werden. Die hier benutzten Schätzungen für die Umrechnung zwischen den empirisch gegebenen und den theoretisch erfaßbaren Größen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 8.

Autor	Wirksame Fläche in $\text{cm}^2$	Teilchenzahl pro $10^6$ Ionenpaare
BÖGGILD . . . . .	700	40
NIE . . . . .	1600	50
MESSERSCHMIDT . . . . .	500	20
YOUNG und STREET . . . . .	50	—
CARMICHAEL . . . . .	2000	—

Hierbei wurde eine Ionisation von 70 Ionenpaaren pro cm vorausgesetzt und die wirksame Fläche des Panzers wurde in allen Fällen dem Kammerquerschnitt gleichgesetzt.

Abb. 23 zeigt die Stoßauslösekurve für Stöße von mehr als 200 Teilchen in verschiedenen Materialien, d. h. die Häufigkeit der Stöße von mehr als  $N = 200$  Teilchen als Funktion der Dicke des Panzers nach NIE ( $N_2, N_3$ ). Die Kurve sieht in ihrem Verlauf der entsprechenden Kurve für die kleineren Schauer der Rossi-Koinzidenzen ähnlich (Abb. 19, 20); ihre Gestalt variiert nur wenig mit der Stoßgröße  $N$  ( $M_2, C_2, B_{16}, Y_1, Y_2$ ). Wir werden im folgenden zeigen, daß der in Abb. 22 schraffierte Anteil der Stöße beim Maximum der Kurve den Kaskaden zugeschrieben werden muß, und daß die übrigen Stöße, also vor allem die Stöße hinter dickeren und dünneren Schichten, aus Explosionen bestehen, wenn die bisherigen Messungen auch unter reineren Bedingungen bestätigt werden ( $E_6$ ).

Die Trennung der beiden Arten von Stößen in Abb. 22 wurde durchgeführt, indem die theoretische Häufigkeit der großen Kaskaden (Abb. 8, § 11 $\gamma$ ) von jedem Meßpunkt aus nach unten abgetragen wurde, wobei ein unbestimmter gemeinsamer Intensitätsfaktor geeignet gewählt wurde.

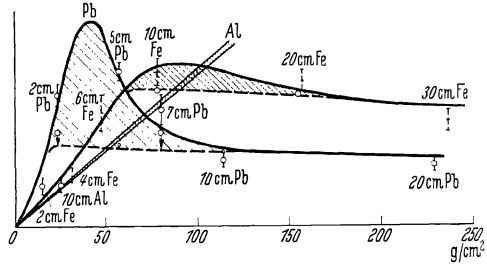


Abb. 23. Stoßauslösekurven von NIE. Abszisse: Dicke der auslösenden Schicht in  $g/cm^2$ . Ordinate: Häufigkeit der Stöße von mehr als  $N = 200$  Teilchen.  $\circ$  Messung von NIE in Pb, Fe, Al. Schraffiert: Theoretischer Kaskadenanteil nach Abb. 8, § 11.  $\circ \circ \circ$  Durch Subtraktion erhaltener Anteil der Nichtkaskaden.

Die Argumente für die Kaskadennatur der Stöße beim Maximum der Stoßauslösekurve (schraffiert in Abb. 23) sind folgende:

a) Die Lage  $l_m$  der Maxima wird durch die Kaskadentheorie annähernd richtig wiedergegeben, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle 9. Lage des Maximums der Stoßauslösekurve.

Stoßgröße	$N =$	10	20	30	40	80	200	300	400
( $Y_1, Y_2$ ) YOUNG und STREET Pb	$l_m =$	$4 \pm 2$	$5 \pm 2$	$5,5 \pm 2$					
( $B_{16}$ ) BÖGGILD Fe . . . . .	$l_m =$		$3 \pm 1,5$		$4 \pm 1,5$	$5 \pm 1,5$			
( $N_2$ ) NIE Pb . . . . .	$l_m =$						$7,5 \pm 4$	$9 \pm 4$	$10 \pm 4$
( $N_2$ ) NIE Fe . . . . .	$l_m =$						$8 \pm 2$	$9 \pm 2$	$10 \pm 2$
(§ 11 $\gamma$ ) theor.:									
$2,7 + 3 \log N$	$N =$	5,7	6,6	7,2	7,5	8,5	9,6	10,2	10,5

Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind nur bei den BÖGGILDSchen Messungen größer, als man auf Grund der Unsicherheit in den Umrechnungsfaktoren (Tabelle 8) erwarten würde.

b) Die Breite der Maxima, welche vor allem in den Stoßmessungen von YOUNG und STREET geprüft werden kann ( $E 6$ ), wird richtig dargestellt. Insbesondere wird sie in Fe dann richtig dargestellt, wenn man nur den theoretisch erwarteten, gegenüber Blei geringen Anteil der Stöße den Kaskaden zuschreibt (Abb. 23).

c) Es scheint, daß das Verhältnis der Intensitäten in den Maxima der Stoßauslösekurve richtig wiedergegeben wird durch ein Elektronenspektrum, welches wir nach § 21 und § 19 theoretisch erwarten.

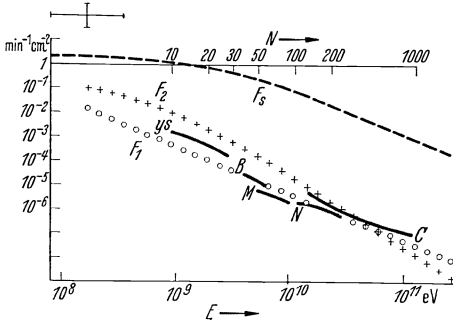


Abb. 24. Spektrum und Kaskadenhäufigkeit. Abszisse: ( $\log$ ) Impuls  $p c$  der Teilchen in eV. Ordinate: ( $\log$ ) Zahl  $F$  der Teilchen oberhalb des Impulses  $p$  pro min und  $\text{cm}^2$  in Meereshöhe.  $\circ \circ \circ F_1$ : Kaskadenelektronen (§ 19,  $\gamma = 1,85$ ).  $--- F_2$ : Durchdringende Teilchen (§ 20).  $+++ F_3$ : Zerfallelektronen (§ 21). Da jedes Elektron der Energie  $E$  in Blei eine Kaskade erzeugt, deren Größe  $N$  beim Maximum  $I_m$  der Schauerlöslekurve (§ 11  $\gamma$ ) durch  $N = \frac{1}{8} \left( \frac{E}{10^7 \text{ eV}} \right)^{0,93}$  gegeben ist, kann die Abbildung auch so gelesen werden: Abszisse: Größe  $N$  der Kaskadenschauer. Ordinate: Häufigkeit  $H_m$  der Kaskadenschauer von mehr als  $N$  Teilchen beim Maximum der Bleiauslösekurve pro min pro  $\text{cm}^2$ . Die ausgezogenen Kurvenstücke stellen die Stoßmessungen von Y: YOUNG und STREET, B: BÖGGILD, M: MESSERSCHMIDT, N: NIE, C: CARMICHAEL dar.

$\bar{I}$  Experimentelle Unsicherheit der absoluten Häufigkeit und Stoßgröße.

Spektrum, welches wir nach § 21 und § 19 theoretisch erwarten.

Dies geht im einzelnen aus Abb. 24 hervor, in welcher die experimentelle Häufigkeit  $H_m(N)$  der Kaskadenstöße beim Maximum der Stoßauslösekurve in Pb (§ 11  $\gamma$ ), also das Maximum der schraffierten Fläche in Abb. 23, als Funktion der Stoßgröße  $N$  dargestellt ist. Diese Funktion soll ja nach (15) ein direktes Maß für das stoßerzeugende Elektronenspektrum sein, da in dem betrachteten Fall die Häufigkeit der Stöße von mehr als  $N$  Teilchen gleich der Häufigkeit der auf die Bleischicht einfallenden Elektronen von mehr als  $E = (8N)^{1,07} E_j$  eV Energie ist.

Die Energieskala ist deshalb

neben der Skala für die Teilchenzahl in die Abb. 24 eingezeichnet.

Wie man in der Abbildung sieht, ordnen sich die Kurvenstücke, welche die Messungen der mit den verschiedenen Ionisationskammern erreichbaren Schauergrößen darstellen ( $Y 2, M 2, C 2, B 2, N 2, N 3$ ), zu einer Kurve zusammen, welche das Spektrum der an der Erdoberfläche einfallenden Elektronen angibt, wenn einmal absolute Stoßhäufigkeiten genau bekannt sind. Dieses empirische Elektronenspektrum scheint nun nicht sehr abzuweichen von dem theoretischen Spektrum der Elektronen, welches in § 21 und § 19 angegeben wurde. Dieses theoretische Spektrum setzt sich aus 2 Teilen zusammen: dem Spektrum der Zerfallelektronen (§ 21), welches in Abb. 24 durch Kreuze bezeichnet ist und welches bei niedrigen Energien überwiegt; und dem Spektrum der Kaskadenelektronen (§ 19), welches in Abb. 23 durch Kreise bezeichnet ist und welches in Meereshöhe erst bei hohen Energien zum



Vorschein kommt. Zu einer endgültigen Entscheidung über diese Spektren müssen aber noch genauere absolute Häufigkeitskurven der Kaskadenschauer abgewartet werden.

d) Die starke empirische Höhenabhängigkeit der HOFFMANNschen Stöße beim Maximum der Bleiauslösekurve (*Y 3, M 4, S 16*) kann auf Grund der Kaskaden erzeugenden Elektronenspektren verstanden werden, während die geringere Höhenabhängigkeit der Stöße bei dicken Schichten (*Y 1*, siehe *M 3*) auf die Erzeugung dieser Stöße aus der durchdringenden Komponente hinweist:

Die Zunahme der Stoßhäufigkeit beim Maximum ( $\sim 2-4$  cm Pb) beträgt auf einer Höhendifferenz von 76 auf 45 cm Hg:

Tabelle 10.

	WOODWARD ( <i>W 8</i> )	YOUNG und STREET ( <i>Y 2, Y 3</i> )			MONTGOMERY ( <i>M 4</i> )
Stoßgröße <i>N</i> . . .	< 10	10	20	30	40
Anstiegfaktor . . .	8,5	10	17	22	26

Diese Zunahme, welche um so größer ist, je größer die Stöße sind, ist durch das Zusammenwirken der Elektronenspektren § 21 und § 19 verständlich. Denn bei kleinen Energien und damit bei kleinen Kaskadenstößen überwiegt ja in Meereshöhe das Zerfallsspektrum (+++ in Abb. 23) der Elektronen, welches langsam mit der Höhe ansteigt (§ 21). Bei großen Energien und damit bei großen Kaskadenstößen überwiegt aber das Kaskadenspektrum (ooo in Abb. 24), welches sehr rasch mit der Höhe ansteigt [(41), § 19]:

Tabelle 11.

Anstiegsfaktor bei der genannten Höhendifferenz ( $e = 12$ )	20	40	63
Für die Abfallskonstante (§ 19) . . . . . $\gamma =$	1,5	1,7	1,9

In größerer Höhe über dem Erdboden wird man allerdings bald ein Überwiegen des Kaskadenspektrums bei allen Energien erwarten. Weitere Messungen der Höhenabhängigkeit großer HOFFMANNscher Stöße können die Gestalt dieses Elektronenspektrums, die in § 19 und § 20 nur indirekt und ungenau bestimmt wurde ( $\gamma = 1,8$  bis 1,9), genauer festlegen.

Aus der Höhenabhängigkeit (Tabelle 10) der HOFFMANNschen Kaskadenstöße ergibt sich noch einmal ein unabhängiges Argument für die Erzeugung der in Meereshöhe gefundenen Elektronen aus der durchdringenden Komponente: Denn wollte man ein Elektronenspektrum konstruieren, welches aus dem Weltenraum einfällt, sich dann durch Kaskaden in der Atmosphäre verwandelt und in der unteren Atmosphäre die HOFFMANNschen Kaskadenstöße erzeugt, so müßte man diesem Spektrum bei hohen Energien einen stärkeren Potenzabfall zuschreiben als bei niedrigen Energien, damit die großen Kaskadenstöße

stärker mit der Höhe zunehmen als die kleinen (§ 19). Will man aber das Spektrum so konstruieren, daß es die Zahl der Elektronen in der oberen und unteren Atmosphäre darstellt, so muß man ihm bei hohen Energien einen schwächeren Abfall zuschreiben als bei kleinen Energien (§ 19) (*H* 7, *N* 6). Beide Bedingungen zugleich können aber nicht erfüllt werden, d. h. die weiche Strahlung in der unteren Atmosphäre muß aus der durchdringenden Strahlung entstehen.

Dem Gang der Stoßintensität mit der Höhe entspricht ihre Variation mit der Tiefe: In einem Keller ist nach BÖGGILD (*B* 16) das scharfe Kaskadenmaximum mehr herabgesetzt als die Intensität bei großer Schichtdicke. Im Bodensee nimmt nach WEISCHEDEL (*W* 1) die Stoßhäufigkeit, welche als Häufigkeit der Stöße hinter großen Schichten aufgefaßt werden kann, ähnlich wie die durchdringende Komponente ab. Entsprechende Erfahrungen wurden mit den ROSSISCHEN Koinzidenzen gemacht (vgl. *A* 5), so daß ebenso bei den Stößen wie bei den ROSSIKoinzidenzen angenommen werden kann, daß die Maxima der Auslösekurve von der weichen Komponente erzeugt werden. Damit ist die Strahlungstheorie (§ 7) bis zu  $10^{11}$  eV hinauf bestätigt.

B. Während also ein Teil der Stöße beim Maximum der Stoßauslösekurve alle Eigenschaften aufweist, die für Kaskaden charakteristisch sind, müssen die Stöße bei großen Schichten anderen Ursachen zugeschrieben werden.

e) Hierfür spricht erstens der Umstand, daß die kaskadentheoretische Stoßhäufigkeit bei großen Schichten schnell gegen 0 abfällt (Abb. 8), während die wirklichen Stöße bei großen Schichten eine endliche Häufigkeit behalten, die bei mittleren Stößen in Blei halb so groß ist wie die Häufigkeit beim Maximum (Abb. 23).

f) Das stärkste Argument für die Nichtkaskadennatur eines großen Teils der Stöße aber liegt in der Materialabhängigkeit: Während sich die Häufigkeit entsprechender Stöße in Pb : Fe : Al nach der Kaskadentheorie etwa wie  $1 : 3^{-2} : 6^{-2}$  verhalten sollte (§ 11  $\gamma$ ,  $\gamma \approx 2$ ), ist umgekehrt die Intensität der wirklichen Stöße bei dicken Schichten größer im leichten als im schweren Material (Abb. 23). Wenn wir also 50% aller Stöße beim Maximum der Bleiauslösekurve für Kaskaden halten, so können wir die Stöße beim Fe-Maximum nur zu 6% und die beim Al-Maximum nur zu etwa 1,5% auf Kaskadenwirkungen zurückführen. Die Stöße bei größeren und kleineren Schichten, vor allem die überwiegende Zahl der Stöße in den leichten Materialien muß also anderen Ursprungs sein. Die eben diskutierte Materialabhängigkeit der HOFFMANNschen Stöße schließt auch die Möglichkeit aus, die Stöße bei dicken Schichten auf BHABHASche Ionisationsschauer zurückzuführen. Denn die großen Ionisationsschauer sollen ja im schweren Material etwa im Verhältnis der Atomnummern häufiger sein als im leichten (61), während die wirklichen Stöße eher das umgekehrte Verhalten zeigen (Abb. 23).

g) Ein Anhaltspunkt über die Natur der nichtkaskadenartigen Stöße kann aus dem Verhalten bei dünnen Schichten entnommen werden.

Abb. 25 zeigt die empirische Häufigkeit der Stöße von mehr als  $N$  Teilchen pro min und kg als Funktion der Stoßgröße  $N$  bei dünnen Schichten. Die Tatsache, daß die empirischen Kurven für verschiedene Schichtdicken nahezu zusammenfallen, bedeutet, daß hier der Anstieg

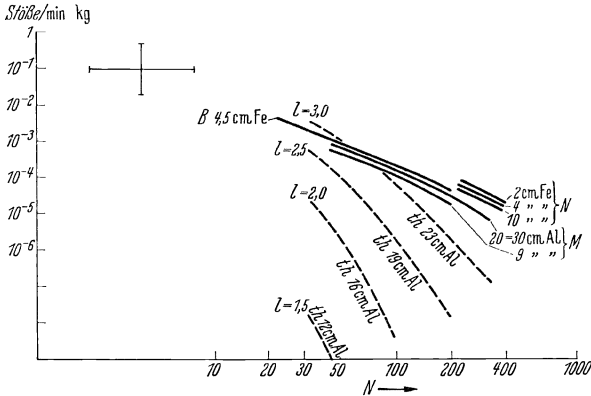


Abb. 25. Stoßverteilung bei dünnen Schichten. Abszisse: (log) Stoßgröße  $N$ . Ordinate: (log) Häufigkeit der Stöße von mehr als  $N$  Teilchen pro min pro kg. — th.: nach der Kaskadentheorie (§ 11  $\gamma$  für  $\gamma = 1,5$ , Gesamtfaktor willkürlich). — Messung von M: MESSERSCHMIDT, N: NIE, B: BÖGGILD.  $\pm$  Unsicherheit in der Beurteilung des Vergleichs zwischen den Messungen M, N, B.

der Stoßhäufigkeit nahezu linear mit der Schichtdicke erfolgt; ganz im Gegensatz hierzu müßte man eine viel stärkere Abhängigkeit der Stoßhäufigkeit von der Schichtdicke erwarten, wenn die Stöße bei dünnen Schichten leichter Materialien Kaskaden wären, wie die gestrichelten Linien in Abb. 25 zeigen; z. B. sollten die Stöße pro  $\text{cm}^2$  und min in 30 cm Al nach der Kaskadentheorie um einen Faktor  $> 10^5$  häufiger sein als die in 10 cm Al. Die wirklichen Stöße von etwa 200 Teilchen in 30 cm Al sind aber nach NIE ( $N \approx 2$ ) nur um einen Faktor 3—4mal häufiger pro  $\text{cm}^2$  und min als die gleich großen Stöße hinter 9 cm Al. Wenn sich also die Messungen der Stoßhäufigkeit in dünnen Schichten auch unter reineren Bedingungen, welche die Mitwirkung der Zimmerwände ausschließen, bestätigen, so muß hieraus geschlossen werden, daß die nichtkaskadenartigen Stöße explosionsartig entstehen, da nur bei der Entstehung der Stöße an *einem* Kern ein linearer Anstieg der Häufigkeit mit der Schichtdicke verstanden werden kann.

Die Frage, ob die in den Explosionen entstehenden *Sekundären* leichte oder schwere Elektronen sind, kann durch Stoßexperimente entschieden werden. Obwohl heute eine klare Antwort noch nicht vorliegt, scheinen die bisherigen Experimente eher auf eine Erzeugung schwerer als auf die überwiegende Bildung leichter Elektronen

hinzudeuten. Die Entscheidung kann einmal getroffen werden in Stoßkoinzidenzexperimenten. Nach NIE ( $N\ 3$ ) nimmt die Zahl der Stöße von mehr als 100 Teilchen aus 10 cm Fe, welche gleichzeitig in 2 Kammern auftreten, auf ihren 5. Teil ab, wenn sich zwischen den Kammern eine Schicht von 9 cm Pb befindet. Dies ist eher zu verstehen, wenn schwere Elektronen in den Explosionen erzeugt werden, als wenn in den Explosionen leichte Elektronen entstehen, da man für die letzteren eine stärkere Absorption bis auf etwa 1% des anfänglichen Wertes erwarten würde ( $E\ 6$ ). Doch ist eine sichere Entscheidung heute noch nicht möglich. Die Natur der Sekundären kann ferner aus „Übergangseffekten“ entnommen werden: Eine Schicht von einigen cm Pb müßte die Stöße aus 10—20 cm Al multiplizieren, falls sie Elektronen enthalten, aber nur wenig verändern, falls sie aus schweren Elektronen bestehen. Solche Übergangsmessungen sind bisher von BÖGGILD ( $B\ 16$ ) nur bei den Schichten ausgeführt worden, hinter denen die Stöße zweifellos Kaskaden sind, nämlich beim Bleimaximum. Sie bestätigten die elektronenartige Natur und damit den Kaskadencharakter dieser Stöße beim Maximum der Bleiauslösekurve. Entsprechende Messungen hinter solchen Schichten, welche Explosionen hervorbringen (z. B. 10—20 cm Al), könnten über die Frage der Sekundären in den Explosionen Auskunft geben. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß auch dann die Explosionsstöße hinter größeren Schichten von beträchtlichen Mengen (etwa 20—40%) Elektronen begleitet sein werden, wenn zunächst nur schwere Teilchen im Schauer entstehen, da ja die in den letzten Zentimetern stecken gebliebenen schweren Elektronen ihre Zerstrahlungsprodukte dem Schauer beimengen. Diese Elektronenbeimengung wird nur dann vermieden werden können, wenn man die Stöße aus dünnen Schichten von etwa 10—20 cm Al oder 2—4 cm Fe beobachtet, da dann nur wenig schwere Schauereteilchen im Material steckenbleiben und nachträglich zerstrahlen können.

Wenn wir nun vorläufig annehmen, daß in den Explosionen vorwiegend schwere Elektronen erzeugt werden, so können wir aus der Strecke des Anstiegs der Explosionsstöße auf die Reichweite und damit auf die Energie der schweren Schauerelektronen schließen ( $E\ 6$ ). Aus der Anstiegstrecke von 10 cm Fe (Abb. 23) erhalten wir dann (Tabelle 6) eine mittlere *Energie* von etwa

$$E_k \approx 10^8 \text{ eV} \quad (62)$$

für die Sekundären der Explosionen in Übereinstimmung der Größenordnung mit der kritischen Energie, welche in § 15 angegeben wurde. Zur Erzeugung einer Explosion von  $N$  Teilchen wird also im Mittel ein schweres Elektron von

$$E \sim N \cdot 10^8 \text{ eV} \quad (63)$$

notwendig sein.

Ein schweres Elektron, welches einen Explosionsschauer von  $N$  Teilchen erzeugt, muß also ungefähr dieselbe Energie haben, wie ein leichtes Elektron, das einen Kaskadenschauer derselben Größe beim Maximum der Bleiauslösekurve hervorbringt:

$$(E = 8 \cdot N \cdot E_j = 8 \cdot 10^7 \cdot N \cdot \text{eV} \sim 10^8 N \text{ eV}).$$

Der *Wirkungsquerschnitt*, mit dem ein schweres Elektron einen Explosionsschauer erzeugt, kann nun angegeben werden durch Vergleich der empirischen Intensität der Explosionen bei großen Bleischichten mit der empirischen Intensität der Kaskaden beim Maximum der Bleiauslösekurve. Diese beiden Intensitäten verhalten sich ja nach Abb. 23 ungefähr wie 1 : 1 und dieses Verhältnis 1 : 1 scheint bemerkenswert wenig zu variieren von den kleinen Stößen von etwa 30 Teilchen ( $Y\ 3$ ,  $B\ 16$ ) an bis zu den ganz großen Stößen von 1000 Teilchen ( $C\ 2$ ). Da sich nun die Zahl  $F_2(E)$  der Elektronen oberhalb der Energie  $E \lesssim 10^{11}$  eV (Abb. 23) zur Zahl  $F(2E)$  der durchdringenden Teilchen oberhalb der Energie  $2E$  in Meereshöhe nach (57), (59) wie

$$F_2(E) : F_s(2E) = \frac{10^7 \text{ eV}}{E}$$

verhält, und da ferner jedes Elektron eine Kaskade erzeugt, so folgt für die Wahrscheinlichkeit, mit der ein schweres Elektron der Energie  $E$  in der Anstiegstrecke von 10 cm Fe eine Explosion erzeugt, annähernd:

$$\frac{10^7 \text{ eV}}{E} \text{ pro 10 cm Fe.}$$

Da der Kubikzentimeter Fe  $8,5 \cdot 10^{22}$  Atome enthält, setzt also jedes Proton und Neutron des Kerns dem ankommenden schweren Elektron der Energie  $E > 10^9$  eV einen Wirkungsquerschnitt

$$Q \approx \frac{1}{2} \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2 \cdot \left( \frac{10^9 \text{ eV}}{E} \right) \quad (64)$$

für die Erzeugung einer Explosion entgegen.

Die Größenordnung dieses Wirkungsquerschnittes paßt ebenfalls zu den theoretischen Erwartungen des § 15. Das empirische Gesetz, nach dem der Wirkungsquerschnitt bei hohen Energien mit der ersten Potenz der Energie abzunehmen scheint, kann natürlich heute noch nicht theoretisch begründet werden.

Wenn dieses Gesetz (64) richtig ist, muß bei ganz großen Stößen  $N > 1000$  allerdings wieder ein Ansteigen des Verhältnisses der maximalen Intensität zur Sättigungsintensität (Abb. 23) erwartet werden, da dann das Kaskadenspektrum hervortritt (Abb. 24).

Durch die bisherigen Betrachtungen werden die HOFFMANNschen Stöße hinter großen Schichten in der Näherung verständlich, in der sie in allen Materialien gleich häufig sind und ihre Sättigung (10 cm Fe, > 30 cm Al) bei Schichten gleicher Masse erreichen. Denn die Explosionen

sollen ja massenproportional erzeugt und annähernd massenproportional absorbiert werden. In Wirklichkeit sind aber die Schauere hinter großen Schichten leichter Materialien intensiver als hinter großen Schichten schweren Materials, und die Sättigungsstellen treten entsprechend im leichten Material bei etwas größeren Massen ein als im schweren (Abb. 23, Abb. 19). Ein Weg zum Verständnis dieser noch ungeklärten Materialabhängigkeit liegt vielleicht in der Möglichkeit, daß die Schauerteilchen einer Explosion noch im Kern ihrer Entstehung durch Kernionisation (§ 16, 24) gebremst werden (E 6). Diese Bremsung, welcher vor allem

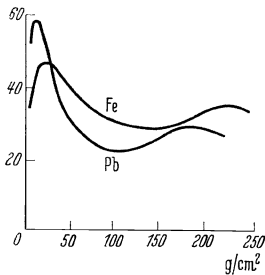


Abb. 26. Zweites Maximum der Rossischen Dreifachkoinzidenzen unter spitzen Winkeln von  $7^\circ$  nach SCHMEISSER und BOTHE: Naturwiss. 25, 833 1937). (Vgl. Abb. 19.) Abszisse: Schichtdicke. Ordinate: Zahl der Koinz./Std.

die langsamsten schweren Elektronen des Schauers unterliegen würden, könnte im großen Bleikern mehr ausmachen als im leichten Aluminiumkern, und könnte so die beobachtete Bevorzugung des leichten Materials hervorrufen. Eine theoretische Beurteilung dieses Effekts ist aber heute noch nicht möglich.

Die eben besprochene, noch ungeklärte Materialabhängigkeit ist den HOFFMANNschen Stößen gemeinsam mit einer in der letzten Zeit von SCHMEISSER und BOTHE (S 1) untersuchten besonderen Art von ROSSI-Koinzidenzen.

Verschiedene Autoren (*K 3, M 1, D 1, H 15*) hatten bei der Registrierung der ROSSischen Koinzidenzen die Andeutung eines zweiten Maximums bei 15—20 cm Pb gefunden. SCHMEISSER und BOTHE (S 1) gelang es, dieses zweite Maximum in besonders starker Intensität zu erhalten durch die Beobachtung unter spitzen Winkeln. Es ergab sich (Abb. 26) ein deutlich ausgeprägtes zweites Maximum bei 17 cm Pb, 30 cm Fe; die folgenden Gründe machen nun die naheliegende Annahme wahrscheinlich, daß das zweite Maximum von den kleineren Explosionen erzeugt wird, deren große Seitenstücke wir in den nichtkaskadenartigen HOFFMANNschen Stößen beobachten:

a) Das zweite Maximum wird von der durchdringenden Komponente erzeugt, wie SCHMEISSER und BOTHE durch Messungen in einem Keller zeigen konnten, in welchem das erste Maximum durch Absorption der weichen Strahlung verkleinert wurde, während das zweite Maximum nur wenig verändert wurde.

b) Das zweite Maximum tritt bei Schichten (17 cm Pb, 30 cm Fe) ein, welche mit den Sättigungsschichten der Nichtkaskadenstöße (3—8 cm Pb, 10 cm Fe) vergleichbar sind. Sie sind etwa dreimal so groß wie die entsprechenden Schichten bei den HOFFMANNschen Stößen und würden auf Sekundärenergien von etwa  $3 \cdot 10^8$  eV schließen lassen, falls die erzeugten Teilchen schwere Elektronen sind. Es ist wahrscheinlich, daß in den SCHMEISSER-BOTHEschen Schauern zunächst schwere Elektronen erzeugt

werden, da die großen Reichweiten von 17 cm Pb für Elektronen nicht so leicht verständlich wären. Durch nachträglichen Zerfall würden trotzdem den beobachteten Schauern wieder Elektronen beigemischt sein.

c) Für einen Explosionsschauer, dessen Gesamtenergie groß gegen die Ruhenergie  $10^9$  eV eines Kernbestandteils ist, wird man auf Grund der Erhaltungssätze einen spitzen Divergenzwinkel erwarten. Die Schauerteilchen werden dann nachträglich nur eine geringe weitere Winkelstreuung durch elastische Ablenkung erfahren, da sie (im Gegensatz zu den Sekundären eines Kaskadenschauers) hohe Impulse haben. Dieser Umstand dürfte mit der von SCHMEISSER und BOTHE entdeckten Spitzwinkligkeit der Schauer im 2. Maximum der ROSSI-Kurve zusammenhängen und die Erwartung nahelegen, daß auch unter den HOFFMANNschen Stößen die Explosionen durch spitze Winkel vor den Kaskaden ausgezeichnet sind.

d) Die zweiten Maxima (Abb. 26) zeigen dieselbe ungeklärte Materialabhängigkeit wie die Explosionsstöße.

Die Materialabhängigkeit des hier betrachteten Sekundäreffekts hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den noch nicht gedeuteten „Übergangseffekten“ bei dicker Schicht (*S 9*). Unter „Übergangseffekt“ wird die schnelle Änderung in der Absorptionskurve der mit der Ionisationskammer gemessenen Intensität verstanden, welche sich beim Übergang von einem zu einem andern Absorbermaterial ergibt (*S 4*). Die Übergangseffekte bei dünneren Schichten von weniger als etwa  $100 \text{ g/cm}^2$  zeigen eine Zunahme der Ionisation, wenn Blei hinter Aluminium gesetzt wird, und eine Abnahme, wenn Aluminium hinter Blei tritt. Die Übergangseffekte bei größeren Schichten haben gerade das umgekehrte Verhalten. Nach der Strahlungstheorie (*G 1*), insbesondere der Kaskadentheorie (*C 1, B 3*) sind die Übergangseffekte bei kleineren Schichten verständlich, da Blei die Strahlen aus Aluminium noch weiter multiplizieren kann, nicht aber Aluminium die aus Blei. Für die Übergangseffekte hinter dicken Schichten aber müssen ganz andere Sekundäreffekte verantwortlich sein, welche dieselbe Materialabhängigkeit haben wie die HOFFMANNschen Stöße bei dicken Schichten und die SCHMEISSER-BOTHEschen Koinzidenzen.

**25. Kernprozesse.** In der Höhenstrahlung sind häufig schwere Teilchen, die sehr viel stärker als gewöhnliche Elektronen ionisieren, nachgewiesen worden. Dieser Nachweis erfolgte einerseits mit der WILSON-Kammer, insbesondere in der schon genannten Arbeit von ANDERSON und NEDDERMEYER (*A 3*) sowie bei BRODE und STARR (*B 19*), andererseits durch die Spuren, die stark ionisierende Teilchen in der empfindlichen Schicht einer photographischen Platte hinterlassen. Durch verschiedene Forscher (HERZOG und SCHERRER (*H 10*), RUMBOUGH und LOCHER (*R 6*), FÜNFER (*F 5*), SCHOPPER (*S 15*), BLAU und WAMBACHER (*B 14*), TAYLOR (*T 3*) wurden photographische Platten teils im Laboratorium, teils in großer Höhe längere Zeit der kosmischen Strahlung

ausgesetzt und wiesen nachher Spuren auf, die am einfachsten als die Bahnen von Protonen gedeutet werden konnten. Von BLAU und WAMBACHER (*B 14*) wurden ferner „Sterne“ solcher Spuren beobachtet, also Punkte in der photographischen Platte, von denen offenbar mehrere Protonen gleichzeitig ausgegangen sind (Abb. 27). Schließlich hat TAYLOR (*T 3*) an einigen Stellen seiner Platten „Haufen“ solcher Spuren beobachtet.

Charakteristisch für die verhältnismäßig langsamen schweren Teilchen ist zunächst die starke Zunahme ihres Auftretens mit der Höhe. ANDERSON

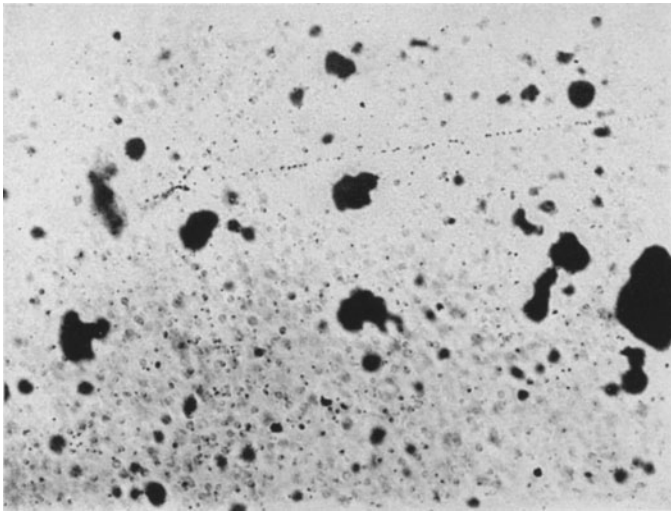


Abb. 27. Kernverdampfung nach BLAU und WAMBACHER: *Nature* (Lond.) **140**, 585 (1937).

und NEDDERMEYER finden auf dem Pike's Peak etwa 12mal soviel Spuren langsamer schwerer Teilchen als auf dem Meeresniveau. Ähnliche Werte folgen auch aus den Protonenspuren in photographischen Platten, während für die Sterne in den photographischen Platten von TAYLOR eine noch stärkere Zunahme mit der Höhe beobachtet wird. Daraus folgt, daß die stark ionisierenden Spuren jedenfalls durch eine Strahlung hoher Absorption hervorgerufen werden. Von den meisten Forschern wird bisher angenommen, daß es sich bei den stark ionisierenden Spuren in der Hauptsache um langsame Protonen handeln muß. Doch kann wohl nicht ausgeschlossen werden, daß auch langsame schwere Elektronen für einen Teil der starken Spuren verantwortlich sind. Ferner kann es sich in einzelnen Fällen vielleicht auch um  $\alpha$ -Teilchen handeln. Die Spuren in den Sternen von BLAU und WAMBACHER sind wahrscheinlich zum größten Teil durch Protonen hervorgerufen.

Von der Strahlung, die diese Spuren indirekt verursacht, ist zunächst nur bekannt, daß sie in der Atmosphäre sehr stark absorbiert wird.



Daraus folgt, daß schwere Elektronen und sehr energiereiche Protonen oder Neutronen nur zu einem unwesentlichen Teil an der Auslösung der langsamen Protonen beteiligt sein können. Als erzeugende Strahlung kommen also nur Elektronen und Lichtquanten, ferner nicht zu energiereiche Protonen und Neutronen in Betracht. Wenn Elektronen oder Lichtquanten in einem Kern schwere Teilchen auslösen sollen, so ist das mit einer hinreichenden Wahrscheinlichkeit wohl nur möglich durch Prozesse, die durch das Zusammenwirken der elektrischen Kräfte mit den Kernkräften entstehen (§ 15); z. B. kommt etwa die Umkehrung des in § 15 besprochenen Prozesses in Betracht: Ein hinreichend energiereiches Lichtquant erzeugt beim Zusammenstoß mit einem Neutron ein negativ geladenes schweres Elektron, wobei gleichzeitig das Neutron in ein Proton verwandelt wird und einen Teil der Energie des Lichtquants mit übernimmt. Wenn die Energie des Lichtquants groß genug ist, so wird an die Stelle dieses Prozesses ein Mehrfachprozeß vom Typus der Explosionen treten. Den Wirkungsquerschnitt für diesen Vorgang kann man wie oben zu etwa  $10^{-27} \text{ cm}^2$  abschätzen (§ 15). Die Auslösung eines analogen Prozesses durch ein Elektron ist wohl noch um den Faktor  $\sim e^2/\hbar c$  seltener. Die Aufnahmen von ANDERSON und NEDDERMEYER (A 3) zeigen, daß langsame Protonen häufig zugleich mit einem Kaskadenschauer beobachtet werden. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die langsamen Protonen tatsächlich durch Lichtquanten ausgelöst werden. Bei hohen Energien dieser Lichtquanten kann dies wohl nur durch die genannten Prozesse geschehen. Bei kleineren Lichtquantenenergien kann man auch an den direkten Photoeffekt im Kern denken, der von BOTHE und GENTNER (B 20) beobachtet worden ist. Doch dürften bei einem solchen Prozeß nur sehr energiearme Protonen den Kern verlassen, die in den meisten Fällen in der Materie, in der sie erzeugt sind, so schnell absorbiert werden, daß sie nicht bis in die WILSON-Kammer gelangen. Es ist also sehr fraglich, ob dieser Kernphotoeffekt bei den empirisch beobachteten Protonenspuren eine merkbare Rolle spielt. Auch wenn man den anderen obengenannten Prozeß zugrunde legt, scheint es schwierig, die relativ große beobachtete Häufigkeit der langsamen Protonen zu erklären. Doch sind die theoretischen Abschätzungen der Wirkungsquerschnitte einstweilen so unsicher, daß man die Bedeutung dieser geringen Diskrepanz noch nicht beurteilen kann. Zum Teil können die langsamen Protonen wohl auch durch Neutronen oder Protonen mittlerer Energie ausgelöst werden. Man muß hier daran denken, daß bei den Prozessen, die zur Erzeugung der durchdringenden Komponente der Höhenstrahlung führen und die ebenfalls zu dem obengenannten Typus gehören, stets auch Protonen und Neutronen mittlerer Energie erzeugt werden. Insbesondere werden bei den eigentlichen Explosionen, die durch sehr energiereiche Lichtquanten oder Elektronen ausgelöst sind, häufig schwere Teilchen aus dem Energiebereich  $10^8$ — $10^9$  eV beteiligt sein. Diese Teilchen, die auf dem Weg

aus der Stratosphäre, in der sie hauptsächlich entstehen, nach unten sehr rasch absorbiert werden, können vielleicht zum Teil für die Auslösung der langsamen Protonen verantwortlich sein. In der Tat glauben ANDERSON und NEDDERMEYER auf einer Aufnahme eine Kernzertrümmerung durch ein Neutron nachweisen zu können, wobei dieses Neutron allerdings wieder gleichzeitig mit einem größeren Schauer auftritt. Es ist möglich, daß es sich hier um einen Explosionsschauer gehandelt hat, doch läßt sich Sicheres hierüber aus der Photographie nicht entnehmen. Die von BLAU und WAMBACHER beobachteten Sterne sind wohl in der natürlichsten Weise als Sekundärwirkung von Protonen oder Neutronen mittlerer Energien ( $10^8$  bis  $6 \cdot 10^8$  eV), als „Kernionisation“, zu deuten. Entweder handelt es sich um Prozesse, bei denen ein schweres Teilchen dieses Energiebereichs von außen auf einen Atomkern trifft und in diesem die Sekundärteilchen auslöst; oder das schwere Teilchen wird durch ein von außen kommendes Lichtquant im Atomkern ausgelöst und erzeugt nun auf seinem Weg aus dem Atomkern heraus die Sekundärteilchen. Im letzteren Falle werden gleichzeitig mit den Protonen auch ein, oder wenn das einfallende Lichtquant energiereich genug ist, mehrere ANDERSON-Teilchen den Atomkern verlassen. Wir kommen damit wieder zu den explosionsartigen Prozessen, die naturgemäß meistens in einem Kern stattfinden und mit einer Emission von Sekundärteilchen aus dem betreffenden Kern verknüpft sind. Der Emission von Sekundärteilchen aus dem Kern wird auch in allen genannten Fällen noch eine Kernverdampfung von der Art, wie sie in der gewöhnlichen Kernphysik untersucht wird, folgen. Wenn man annehmen darf, daß die Explosionen der seltenere Vorgang sind, und es sich also bei den BLAU-WAMBACHERSchen Sternen meistens um Sekundärteilchen handelt, die von einem schweren Teilchen mittlerer Energie erzeugt sind, so läßt sich die Energieverteilung dieser Sekundärteilchen mit der theoretischen Energieverteilung von Formel (38) vergleichen. Die bisher vorliegenden Messungen scheinen mit der Theorie gut übereinzustimmen. Für die von TAYLOR beobachteten Haufen ist wohl einstweilen eine einigermaßen zuverlässige theoretische Deutung nicht möglich.

#### Literaturverzeichnis.

- A 1. ACKEMANN, M.: Naturwiss. 22, 169 (1934).  
 A 2. ANDERSON, C. D.: Physic. Rev. 44, 406 (1933).  
 A 3. — and S. H. NEDDERMEYER: Physic. Rev. 50, 263 (1936).  
 A 4. ARLEY, N.: Proc. roy. Soc. Lond. Im Erscheinen.  
 A 5. AUGER, P.: Züricher Vortrag in der Sammlung „Kernphysik“. Berlin: Julius Springer 1936.  
 A 6. — L. LEPRINCE-RIGUET et P. EHRENFEST: J. Physique et Radium 2, 58 (1936).  
 A 7. — — Nature (Lond.) 133, 138 (1934).  
 A 8. — C. r. Acad. Sci. Paris 206, 346 (1938).  
 A 9. — et P. EHRENFEST jr.: J. Physique et Radium 5, 204 (1937).

- B* 1. BAGGE, E.: Ann. Physik **30**, 72 (1937).  
*B* 2. BARNÓTHY, J. u. M. FORRÉ: Z. Physik **104**, 744 (1937).  
*B* 3. BETHE, H. u. W. HEITLER: Proc. roy. Soc. Lond. **146**, 83 (1934).  
*B* 4. — Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 1.  
*B* 5. BHABHA, H. J. and W. HEITLER: Proc. roy. Soc. Lond. **159**, 432 (1937).  
*B* 6. — Proc. roy. Soc. Lond. **164**, 257 (1937).  
*B* 7. — Nature (Lond.) **141**, 117 (1938).  
*B* 8. — Proc. roy. Soc. Lond. **166**, 501 (1938).  
*B* 9. BLACKETT, P. M. S.: Proc. roy. Soc. Lond. **154**, 573 (1936).  
*B* 10. — and J. G. WILSON: Proc. roy. Soc. Lond. **160**, 306 (1937).  
*B* 11. — Proc. roy. Soc. Lond. **165**, 11 (1938).  
*B* 12. — Proc. roy. Soc. Lond. **159**, 1 (1937).  
*B* 13. — and J. G. WILSON: Proc. roy. Soc. Lond. **165**, 209 (1938).  
*B* 14. BLAU, M. and H. WAMBACHER: Nature (Lond.) **140**, 585 (1937).  
*B* 15. BLOCH, F.: Z. Physik. **81**, 363 (1933).  
*B* 16. BÖGGILD, J. K.: Diss. Kopenhagen 1937.  
*B* 17. BOWEN, J. S. and R. A. MILLIKAN: Physic. Rev. **53**, 217 (1938).  
*B* 18. — — and H. V. NEHER: Physic. Rev. **52**, 80 (1937); **53**, 217 (1938).  
*B* 19. BRODE, R. B. and M. A. STARR: Physic. Rev. **53**, 3 (1938).  
*B* 20. BOTHE, W. u. W. GENTNER: Z. Physik **107**, 236 (1937).  
*B* 21. BOHR, N.: Nature (Lond.) **137**, 344 (1936).  
*C* 1. CARLSON, J. F. and J. K. OPPENHEIMER: Physic. Rev. **51**, 220 (1937).  
*C* 2. CARMICHAEL, H.: Proc. roy. Soc. Lond. **154**, 223 (1936).  
*C* 3. CLAY, J., A. VAN GERMERT and J. T. WIERSMA: Physica **7**, 627 (1936).  
*C* 4. CORSON, D. E. and R. B. BRODE: Physic. Rev. **53**, 773 (1938).  
*C* 5. CRUSSARD, J. et L. LEPRINCE-RIGUET: C. r. Acad. Sci. Paris **204**, 243 (1937). — J. Physique et Radium **5**, 214 (1937).  
*D* 1. DRIGO, A.: Ricerca scient. **5**, 88 (1934).  
*E* 1. EHMERT, A.: Z. Physik **106**, 751 (1937).  
*E* 2. — Physik. Z. **38**, 975 (1937).  
*E* 3. EHRENBERG, W.: Proc. roy. Soc. Lond. **155**, 532 (1936).  
*E* 4. EHRENFEST, P. jr.: C. r. Acad. Sci. Paris **206**, 428 (1938).  
*E* 5. EULER, H.: Physik. Z. **38**, 943 (1937).  
*E* 6. — Naturwiss. **26**, 382 (1938). — Z. Physik. Im Erscheinen 1938.  
*F* 1. FERMI, E.: Z. Physik **88**, 161 (1934).  
*F* 2. FRÖHLICH, H. and W. HEITLER: Nature (Lond.) **141**, 37 (1938).  
*F* 3. — — and N. KEMMER: Proc. roy. Soc. Lond. **166**, 154 (1938).  
*F* 4. FÜNFER, E.: Z. Physik **83**, 92 (1933).  
*F* 5. — Naturwiss. **25**, 235 (1937).  
*F* 6. — Z. Physik **83**, 92 (1933).  
*F* 7. FURRY, W. H.: Physic. Rev. **52**, 569 (1937).  
*F* 8. FUSSELL, L.: Physic. Rev. **51**, 1005 (1936).  
*G* 1. GEIGER, H.: Erg. exakt. Naturwiss. **14**, 42 (1935).  
*G* 2. — u. O. ZEILLER: Z. Physik **97**, 300 (1935).  
*G* 3. — u. E. FÜNFER: Z. Physik **93**, 543 (1935).  
*G* 4. — Züricher Vorträge, herausgeg. von E. BRETSCHER. Berlin: Julius Springer 1936.  
*G* 5. — Physik. Z. **38**, 936 (1937).  
*G* 6. GERBES, W.: Ann. Physik **23**, 648 (1935).  
*G* 7. GROSS, B.: Z. Physik **83**, 214 (1933).  
*G* 8. GEIGER, H. u. O. ZEILLER: Z. Physik **108**, 212 (1938).  
*H* 1. HEIDEL, E.: Diss. Tübingen 1931.  
*H* 2. HEISENBERG, W.: Ann. Physik **13**, 430 (1932).  
*H* 3. — Z. Physik **101**, 533 (1936).  
*H* 4. — Naturwiss. **25**, 749 (1937). — Sächs. Akad. Wiss. **89**, 369 (1937).

- H* 5. HEISENBERG, W.: Ann. Physik **37**, 20 (1938).  
*H* 6. HEITLER, W.: Nature (Lond.) **140**, 235 (1937).  
*H* 7. — Proc. roy. Soc. Lond. **161**, 261 (1937).  
*H* 8. — Proc. roy. Soc. Lond. **166**, 529 (1938).  
*H* 9. — Theory of Radiation. Oxford: Clarendon-Press 1936.  
*H* 10. HERZOG, G. u. P. SCHERRER: J. Physique et Radium **6**, 489 (1935).  
*H* 11. — — Helvet. physic. Acta **8**, 514 (1935).  
*H* 12. HOSEMANN, R.: Z. Physik **100**, 212 (1936).  
*H* 13. HU CHIEN SHAN: Proc. roy. Soc. Lond. **158**, 581 (1937).  
*H* 14. — Proc. roy. Soc. Lond. **161**, 95 (1937).  
*H* 15. HUMMEL, J. N.: Naturwiss. **22**, 170 (1934).  
*J* 1. JOHNSON, T. H.: Physic. Rev. **53**, 499 (1938).  
*J* 2. ISHINO, M.: Philosophic. Mag. **32**, 202 (1916).  
*K* 1. KEMMER, N.: Proc. roy. Soc. Lond. **166**, 127 (1938).  
*K* 2. KOCKEL, B.: Z. Physik **107**, 153 (1937).  
*K* 3. KULENKAMPPF, H.: Physik. Z. **35**, 996 (1934).  
*K* 4. KUNZE, P.: Z. Physik **80**, 559 (1933).  
*K* 5. KULENKAMPPF, H.: Verh. dtsh. physik. Ges. **1938** (Breslauer Vortrag).  
*L* 1. LAMAÏTRE, G. and M. S. VALLARTA: Physic. Rev. **43**, 87 (1933).  
*L* 2. LANDAU, L. and G. RUMER: Proc. roy. Soc. Lond. **166**, 213 (1938).  
*L* 3. LEPRINCE-RIGUET, L. et J. CRUSSARD: J. Physique et Radium **5**, 208 (1937).  
*M* 1. MAASS, H.: Physik. Z. **35**, 858 (1934).  
*M* 2. MESSERSCHMIDT, W.: Z. Physik **103**, 27 (1936).  
*M* 3. MIEHLNICKEL, E.: Höhenstrahlung. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1938.  
*M* 4. MONTGOMERY, C. G. and C. C. MONTGOMERY: Physic. Rev. **48**, 786 (1935).  
*M* 5. — — Physic. Rev. **47**, 429 (1935).  
*M* 6. MORGAN, J. E. and W. M. NIELSEN: Physic. Rev. **52**, 564 (1937).  
*N* 1. NEDDERMEYER, S. H. and C. D. ANDERSON: Physic. Rev. **51**, 884 (1937).  
*N* 2. NIE, H.: Z. Physik **99**, 453 (1936).  
*N* 3. — Z. Physik **79**, 776 (1936).  
*N* 4. NISHINA, Y., M. TAKEUCHI and T. ISHIMYA: Physic. Rev. **52**, 1198 (1937).  
*N* 5. NORDHEIM, L. W.: Physic. Rev. **51**, 1110 (1937).  
*N* 6. — Physic. Rev. **53**, 694 (1938).  
*P* 1. PFOTZER, G.: Z. Physik **102**, 23 (1936).  
*P* 2. PAULI, W. u. V. WEISSKOPF: Helvet. physic. Acta **1935**.  
*R* 1. REGENER, E.: Nature (Lond.) **131**, 130 (1933).  
*R* 2. — u. G. PFOTZER: Physik. Z. **35**, 779 (1934).  
*R* 3. ROSSI, B.: Z. Physik **82**, 151 (1933).  
*R* 4. — Z. Physik **33**, 304 (1932).  
*R* 5. RUHLIG, A. J. and H. R. CRANE: Physic. Rev. **53**, 266 (1938).  
*R* 6. RUMBOUGH, G. H. and G. L. LOCHER: Physic. Rev. **49**, 855 (1936).  
*S* 1. SCHMEISSER, K. u. W. BOTHE: Naturwiss. **25**, 833 (1937). — Ann. Physik **32**, 161 (1938).  
*S* 2. SCHWEGLER, A.: Z. Physik **96**, 62 (1935).  
*S* 3. STARR, M. A. u. R. B. BRODE: Physic. Rev. **53**, 3 (1938).  
*S* 4. SCHINDLER, H.: Z. Physik **72**, 625 (1931).  
*S* 5. STEVENSON, E. C. and J. C. STREET: Physic. Rev. **49**, 26 (1936).  
*S* 6. STEINKE, E. G.: Erg. exakt. Naturwiss. **13**, 89 (1934).  
*S* 7. STÖRMER, C.: Z. Astrophys. **1**, 237 (1930).  
*S* 8. — Z. Astrophys. Norwegen **2**, 4 (1937).  
*S* 9. STREET, J. C. and E. C. STEVENSON: Physic. Rev. **47**, 891 (1935).

- S* 10. STREET, J. C. and E. C. STEVENSON: *Physic. Rev.* **52**, 1003 (1937).  
*S* 11. — and R. T. YOUNG: *Physic. Rev.* **46**, 823 (1934).  
*S* 12. — — *Physic. Rev.* **47**, 572 (1935).  
*S* 13. — R. H. WOODWARD and E. C. STEVENSON: *Physic. Rev.* **47**, 891 (1935).  
*S* 14. STUHLINGER, E.: *Z. Physik* **108**, 444 (1938).  
*S* 15. SCHOPPER, E.: *Naturwiss.* **25**, 557 (1937).  
*S* 16. SWANN: *Physic. Rev.* **47**, 811 (1935).  
*T* 1. TAMM, J. and D. IWANENKO: *Nature (Lond.)* **133**, 981 (1934).  
*T* 2. TAYLOR: *Nature (Lond.)* **1938**.  
*T* 3. TRUMPY: *Norske Vidensk. Selsk.* **37**, 137 (1938).  
*W* 1. WEISCHEDEL, F.: *Physik. Z.* **36**, 796 (1935).  
*W* 2. WEIZSÄCKER, C. F. VON: *Z. Physik* **88**, 612 (1934).  
*W* 3. WENTZEL, G.: *Naturwiss.* **26**, 273 (1938).  
*W* 4. WILLIAMS, E. J. and E. PICKUP: *Nature (Lond.)* **141**, 684 (1938).  
*W* 5. — and F. R. TERROUX: *Proc. roy. Soc. Lond.* **126**, 289 (1930).  
*W* 6. — *Züricher Vorträge*. Berlin: Julius Springer 1936.  
*W* 7. WILSON, V. C.: *Physic. Rev.* **52**, 559 (1937); **53**, 337 (1938).  
*Y* 1. YOUNG, R. T. and J. C. STREET: *Physic. Rev.* **46**, 823 (1934).  
*Y* 2. — jr.: *Physic. Rev.* **52**, 559 (1937).  
*Y* 3. — and J. C. STREET: *Physic. Rev.* **52**, 552 (1937).  
*Y* 4. YUKAWA, H.: *Proc. physic. math. Soc. Jap.* **17**, 48 (1935).  
*Y* 5. — and S. SAKATA: *Proc. physic. math. Soc. Jap.* **19**, 1084 (1937).  
*Y* 6. — — *Proc. physic. math. Soc. Jap.* **19**, 712 (1937).  
*Y* 7. — — and M. TAKETANI: *Proc. physic. math. Soc. Jap.* **20** (1938).  
*Z* 1. ZEILLER, O.: *Z. Physik* **96**, 121 (1935).

# Fortschritte auf dem Gebiete der Ultrarottechnik.

Von **M. CZERNY** und **H. RÖDER**, Frankfurt a. M.

Mit 30 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Vorbemerkung . . . . .	70
I. Strahlungsquellen . . . . .	71
2. Zur Theorie der schwarzen Strahlung . . . . .	71
3. Thermische Strahler . . . . .	72
4. Elektromagnetische Strahler . . . . .	73
II. Nachweis- und Messungsmethoden . . . . .	73
A. Photochemische und photoelektrische Methoden. . . . .	73
5. Ultrarotphotographie . . . . .	73
6. Photozellen . . . . .	75
B. Thermische Empfänger . . . . .	75
7. Absorptionsmittel . . . . .	75
8. Empfindlichkeitsvergleiche der verschiedenen Empfangs- instrumente . . . . .	78
9. Neuere konstruktive Einzelheiten . . . . .	81
10. Erschütterungsfreie Aufstellungen . . . . .	82
11. Messung kleiner Ausschläge . . . . .	83
12. Wechsellichtmethoden. . . . .	83
13. Evaporographie . . . . .	85
III. Methoden zur spektralen Zerlegung der ultraroten Strahlen . . . . .	86
14. Die abbildenden Systeme . . . . .	86
15. Die Prismenmethoden . . . . .	91
16. CHRISTIANSEN-Filter . . . . .	94
17. Reststrahlenmethoden. . . . .	95
18. Absorptionsfilter . . . . .	97
19. Gitter . . . . .	101
Literaturverzeichnis . . . . .	105

**1. Vorbemerkung.** Wenn man von den Fortschritten eines Gebietes berichten will, so muß man angeben, welcher Zeitraum in Betracht gezogen werden soll. Für die Ultrarottechnik ergibt es sich zwanglos, das Jahr 1930 als Anfang zu wählen, weil in diesem Jahr die bekannte Ultrarotmonographie von CL. SCHAEFER und F. MATOSI (1) erschienen ist, die zum erstenmal eine ausführliche Darstellung des Gesamtgebietes in deutscher Sprache gab. Es würde nun dem Charakter der „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“ nicht entsprechen, wenn wir jede Neuerung auf dem Gebiete der Ultrarottechnik im einzelnen anführen wollten, die seit 1930 bekanntgegeben worden ist. Wir wollen

vielmehr eine gewisse Auswahl treffen, um das deutlicher hervortreten zu lassen, was als wesentlich erscheint.

## I. Strahlungsquellen.

**2. Zur Theorie der schwarzen Strahlung.** Die wesentlichsten Strahlungsquellen für das Ultrarot sind die thermischen Strahler. Für sie gilt bekanntlich als Grenzgesetz das PLANCKsche Strahlungsgesetz. Es wird gewöhnlich in der Form

$$E_\lambda d\lambda = c_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda$$

geschrieben, wobei  $c_1$  und  $c_2$  Konstanten sind,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $T$  die absolute Temperatur. Zur Diskussion der Intensitätsverteilung im Spektrum wird im allgemeinen die Funktion

$$c_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

analytisch und geometrisch diskutiert, ohne daß aber dabei immer genügend betont wird, daß die Schlüsse nur richtig sind, wenn man eine solche Art der spektralen Zerlegung annimmt, daß das Spektralintervall  $d\lambda$  konstant bleibt. Letztere Annahme entspricht aber im allgemeinen durchaus nicht den experimentellen Verhältnissen, vielmehr ändert sich das Intervall z. B. bei Prismenspektrometern beim Übergang von einer zur anderen Wellenlänge. Es kann unter Umständen sachlich richtiger sein,  $d\lambda/\lambda$  oder  $d\nu = d\lambda/\lambda^2$  als konstant anzusetzen und daher den Verlauf der Funktionen  $\frac{\lambda^{-4}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$  oder  $\frac{\lambda^{-3}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$  zu diskutieren.

Im kurzwelligen Ultrarot kann auch die Frage Bedeutung haben, wieviel Quanten  $dn$  in einem Spektralintervall  $d\lambda$  enthalten sind. Man erhält dafür aus

$$E_\lambda d\lambda = h \frac{c}{\lambda} dn = c_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda$$

den Ausdruck

$$dn = \frac{c_1}{hc} \cdot \frac{\lambda^{-4}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda.$$

Die für den Experimentator notwendige Übersicht über alle diese Funktionen  $\frac{\lambda^{-m}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$  wird dadurch erleichtert, daß für sie folgendes gilt: Stellt

man den Logarithmus der Funktion in Abhängigkeit vom Logarithmus der Wellenlänge bei festgehaltenen Werten von  $T$  dar, so erhält man Kurvenscharen, die als Isothermen bezeichnet werden. Bei dieser

doppelt-logarithmischen Darstellung nehmen alle Kurven die gleiche Gestalt an (Abb. 1) und gehen durch Parallelverschiebung längs einer geraden Linie auseinander hervor. Der Tangens der Neigung dieser Verschiebungsrichtung ist gleich dem Exponenten  $-m$ . Die Temperaturwerte bilden auf der Verschiebungsgeraden wieder für sich eine logarithmische Temperaturskala. Der gleiche Satz gilt für Isochromaten in doppelt-logarithmischer Darstellung. Diese Darstellung gibt den Inhalt des WIENSchen Verschiebungsgesetzes in der richtigen Allgemeinheit. Gewöhnlich wird nur die Verschiebung des Maximums der Isothermen als Folgerung dieses Gesetzes bezeichnet.

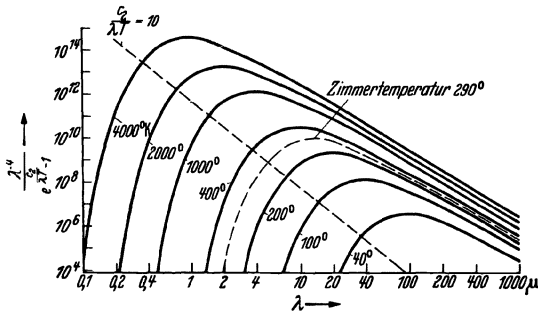


Abb. 1. Isothermen nach dem PLANCKSchen Strahlungsgesetz in doppelt-logarithmischer Darstellung.

Aus der Abb. 1 folgt sehr anschaulich, daß eine Temperatursteigerung der Strahlungsquelle nur im Kurzwelligen einen erheblichen Gewinn bringt, im Langwelligen dagegen nicht.

**3. Thermische Strahler.** Auf dem Gebiete der thermischen Strahlungsquellen sind keine ernstlichen Fortschritte

erzielt worden. Noch immer spielt der NERNST-Brenner im kurzwelligen Ultrarot, der AUER-Strumpf im langwelligen Ultrarot und die Quecksilberdampflampe für das langwelligste Gebiet die wesentliche Rolle. Der NERNST-Brenner ist von amerikanischen Forschern durch den GLOBALAR-Brenner ersetzt worden. Er scheint sich durch größere Lebensdauer gegenüber dem NERNST-Brenner auszuzeichnen. NERNST-Stifte werden in Deutschland nur noch von einer Stelle fabrikatorisch hergestellt<sup>1</sup>, doch deutet eine Arbeit von C. TINGWALDT (2) darauf hin, daß auch ein gewisses Bedürfnis nach Selbstanfertigung besteht.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den AUER-Strumpf durch eine andere Strahlungsquelle zu ersetzen (3, 4). Alle diese Versuche haben aber nur gezeigt, wie unerreicht glücklich die spektrale Emissionsverteilung dieses Körpers ist. Nicht eine besonders hohe Emission im Langwelligen, sondern eine fast unerreicht kleine Emission im kurzwelligen Ultrarot zwischen 1 und 7  $\mu$  machen ihn zu einer für das langwellige Ultrarot so geeigneten Strahlungsquelle. Jede andere Strahlungsquelle erfordert mehr Filter zur Beseitigung des kurzwelligen Ultrarots.

Von PFUND (5) ist vor wenigen Jahren eine Methode beschrieben worden, bei der der AUER-Strumpf in einem Rohr durch eine elektrische Gasentladung zur Strahlungsemission angeregt wird. Er gibt an, eine

<sup>1</sup> Glasko-Lampen G. m. b. H., Berlin SW 29, Kottbusser Damm 74.



erhöhte Emission im kurzwelligen Ultrarot zu erzielen, die der des NERNST-Brenners mindestens gleichwertig ist.

Über die Strahlung der Quecksilberdampfampfen sind neuere Arbeiten gerade im Druck (6).

**4. Elektromagnetische Strahler.** Angeblich ist es gelungen, von der Seite der kurzen elektrischen Wellen her Generatoren zu bauen, die Wellen bis herab zum langwelligen Ultrarot erzeugen (7, 8, 9). Aber die Verhältnisse liegen da noch recht unbefriedigend; denn einerseits zweifelt wohl niemand, daß ein kontinuierlicher Anschluß der beiden Spektralbereiche Ultrarot und kurze elektrische Wellen möglich ist. Andererseits kann aber von einer wirklichen Überbrückung erst geredet werden, wenn es ein Gebiet gibt, in dem man sowohl mit ultraroten Strahlungsquellen wie mit elektrischen Sendern hinreichend konstante und intensive Strahlung herstellen kann, so daß man die Eigenschaften der beiden Strahlenarten miteinander vergleichen kann. Man müßte etwa als bescheidenste Forderung Absorptionsmessungen mit beiden Strahlenarten an den gleichen Stoffen vornehmen. Das ist aber noch nicht gelungen. In diesem Sinne klafft noch eine Lücke zwischen etwa 1,3 mm (7) und 400  $\mu$  im Ultrarot.

## II. Nachweis- und Messungsmethoden.

Alle Methoden zum Nachweis und zur Messung der ultraroten Strahlen zerfallen in zwei Gruppen: Bei der ersten Gruppe löst das einzelne Quant einen photochemischen oder lichtelektrischen Prozeß aus (photographischer Prozeß, lichtelektrische Zelle), bei der zweiten Gruppe, den sog. thermischen Empfängern wird die Strahlung durch einen Absorptionsprozeß zunächst in Körperwärme verwandelt und dann die Temperaturerhöhung des Empfängers gemessen. Prinzipiell denkbar wäre noch eine dritte Gruppe, bei der der Strahlungsdruck ausgenutzt würde, d. h. vom quantentheoretischen Standpunkt die Impulsänderung der Quanten und vom elektrodynamischen Standpunkte die direkte ponderomotorische Wirkung des elektromagnetischen Strahlungsfeldes auf den Empfänger.

### A. Photochemische und photoelektrische Methoden.

**5. Ultrarotphotographie.** Große Fortschritte sind in den letzten Jahren mit den zuerst angeführten photochemischen Methoden erzielt worden. Die Bemühungen, die gewöhnlichen Photoplatten durch geeignete Sensibilisatoren bis ins Ultrarot hin empfindlich zu machen, haben zu schönen und in vielen Berichten dargelegten Erfolgen geführt (10, 11, 12). Vor allem die Tatsache, daß man nicht nur geeignete Sensibilisatoren gefunden hat, sondern daß man eine billige, bequem zu handhabende Handelsware schaffen konnte, hat der Ultrarottechnik im Gebiet des kurzwelligsten Ultrarots einen großen Auftrieb verliehen.

Eine übersichtliche Zusammenstellung der verschiedenen Plattensorten der Agfa und der Kodak und ihrer Empfindlichkeitsbereiche findet sich bei KIENLE im Handbuch der Experimentalphysik (13). Hier genüge es deshalb anzuführen, daß die im Handel befindlichen Platten bis  $1,2 \mu$ , zur Not bis  $1,3 \mu$  verwendbar sind. Die Empfindlichkeitsmaxima der am weitesten ins Ultrarot sensibilisierten Sorten liegen bei den Agfa-platten bei  $1,05 \mu$  (11), bei den Kodakplatten bei  $1,09 \mu$  (10). Die Platten sind allen thermischen Empfängern um mehrere Zehnerpotenzen überlegen. Genaue Vergleichszahlen liegen noch nicht vor, wenn man aber die bisherigen Angaben betrachtet, so scheint man ungefähr zu folgendem Vergleich zu kommen: Wenn eine Strahlung aus dem Spektralgebiet von  $1 \mu$  so schwach ist, daß sie bei einem guten thermischen Empfänger von einigen Quadratmillimetern Empfangsfläche und 10 Sekunden Einstellzeit gerade noch einen nachweisbaren Ausschlag hervorruft, dann wird sie auch durch die ultrarot sensibilisierten Platten in etwa 10 Sekunden gerade nachgewiesen. Da man aber bei den Photoplatten Expositionszeiten von der Größenordnung 100000 Sekunden (28 Stunden) anwenden kann, so ergibt sich — immer vorausgesetzt, daß die Überschlagszahlen stimmen — die Möglichkeit, mit Platten noch zehntausendmal schwächere Strahlung nachzuweisen als mit thermischen Empfängern. Da die thermischen Empfänger im wesentlichen schon bis zur theoretischen Empfindlichkeitsgrenze entwickelt sind, so erkennt man die große Überlegenheit der ultrarot sensibilisierten Platten. Leider gehört aber dazu die Einschränkung, daß trotz aller Sensibilisierungserfolge bisher nur etwa eine halbe Oktave des ultraroten Spektrums der Platte zugänglich ist, während das ganze ultrarote Spektrum etwa 9 Oktaven umfaßt.

Was die Hoffnung betrifft, die Photoplatten noch wesentlich weiter ins Ultrarot hin zu sensibilisieren, so ist darauf hingewiesen worden (14), daß eine gewisse theoretische Grenze besteht. Je weiter die Platten nach dem Ultrarot hin sensibilisiert werden, um so schneller müssen sie unter dem Einfluß von Dunkelreaktionen schleiern. Wenn man zu längeren Wellen übergeht, treten nämlich schon bei Zimmertemperatur immer mehr Quanten der schwarzen Strahlung auf, auf die die Platte ebenso ansprechen muß, wie auf zugestrahlte Quanten der gleichen Wellenlänge, die einer besonderen Lichtquelle entstammen. Auch im Inneren der Platte werden durch thermische Schwankungserscheinungen immer mehr Energieanhäufungen auftreten, die den photochemischen Prozeß um so besser auslösen können, je mehr die Platten nach dem Langwelligen hin sensibilisiert sind, d. h. je geringere Energie dazu nötig ist, den photochemischen Prozeß auszulösen.

CZERNY und MOLLET hatten in einer Arbeit darauf hingewiesen (15), daß die geringe Haltbarkeit bei Zimmertemperatur der am weitesten sensibilisierten Photoplatten bereits auf diesen Effekt von Dunkelreaktionen hindeute. Dagegen hat aber J. EGGERT geltend gemacht, daß dies

bei dem bisherigen Sensibilisierungsbereich noch nicht in Betracht komme, weil es in letzter Zeit gelungen ist, die Platten bei gleicher Empfindlichkeit wesentlich länger haltbar zu machen (s. auch 12). Es besteht also noch Hoffnung, die Sensibilisierung etwas weiter ins Ultrarot vorwärts treiben zu können.

**6. Photozellen.** Etwa den gleichen Empfindlichkeitsbereich wie bei den photochemischen Methoden erhält man unter Ausnutzung der verschiedenen photoelektrischen Effekte, wenn man die im Handel erhältlichen photoelektrischen Zellen berücksichtigt. Während die reinen Alkalimetalle hauptsächlich ultraviolett- und blauempfindlich sind, kann man nach den Angaben der einschlägigen Literatur durch geeignete Behandlung oder Überlagerung mehrerer Schichten (sog. Kunstsichten) die Empfindlichkeit der Photozellen in den roten und ultraroten Spektralbereich bis etwa  $1,2 \mu$  ausdehnen (16, 17). Bei hochisolierten Zellen kann man durch Ausnutzung großer Verstärkung bis  $1,4 \mu$  vordringen.

Als Beispiele seien etwa angeführt die Cäsiumzelle der AEG, die einen typischen Schichtenaufbau (Ag, CsO, Cs) zeigt (17), während die Schicht der Phonopreßzelle der Infram G. m. b. H. aus einem einheitlichen Gemisch mehrerer Komponenten besteht (18). Die neuerdings erfolgte Konstruktion von Zellen mit Sekundäremissionsverstärkung [z. B. durch die AEG (19)] bringt selbstverständlich auch keine weitergehende Rotverschiebung der Empfindlichkeit, sie bedeutet nur eine andere Lösung des Verstärkerproblems. Die sog. Thallofidzellen der AEG kommen trotz ihrer relativ hohen Ultrarotempfindlichkeit für viele Zwecke nicht in Betracht, weil sie nicht linear arbeiten (17).

Die Bedeutung der Photozellen für die Ultrarotspektroskopie ist im Vergleich zur Leistung der photographischen Platten nur geringfügig. Die Platten sind an Empfindlichkeit überlegen. Nur dort, wo es sich um rasche Reaktion und schnellen Nachweis einer Strahlung handelt, leistet die Photozelle mehr.

Die oben angegebene Grenze für die Ultrarotempfindlichkeit der käuflichen Photozellen stellt aber nicht die Grenze dessen dar, was überhaupt mit Photoeffekten im allgemeinsten Sinne zu erreichen ist. Aus der neuesten Literatur seien etwa angeführt die Untersuchungen von FISCHER, GUDDEN und TREU über den BECQUEREL-Effekt an Bleiglanz (20) und über den Bleiglanz-Lichtdetektor (21). Dort wird gezeigt, daß in doppelt zerlegter Strahlung sich ein Effekt bis etwa  $3,4 \mu$  nachweisen läßt.

## B. Thermische Empfänger.

**7. Absorptionsmittel.** Die wichtigste Gruppe von Instrumenten zum Nachweis und zur Messung ultraroter Strahlen sind die thermischen Empfänger. Bei ihnen braucht man zunächst eine Substanz, die die Strahlung durch Absorption in Wärme verwandelt. Zu den schon

früher bekannten und auch jetzt noch im wesentlichen benutzten Körpern wie Ruß oder Platinschwarz für das kurzwellige und Natronwasserglas oder gepulvertes Glas für das langwellige Ultrarot ist eine neue Gruppe hinzugetreten. A. H. PFUND hat gezeigt (22), daß wenn man Metalle in einem Raum verdampft, in dem sich Luft oder ein anderes neutrales Gas von einem Druck der Größenordnung 1 mm Hg befindet, sich viele Metalle nicht als blanke Spiegel niederschlagen, sondern als graue, und im günstigsten Falle tiefschwarze Schichten. Es stellt das also

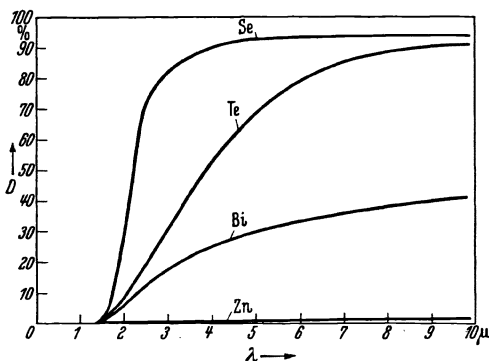


Abb. 2. Durchlässigkeit von Se-, Te-, Bi- und Zn-Schwarz in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Schichtdicken sind dabei so gewählt, daß die Durchlässigkeit bei der gleichen Wellenlänge beginnt.

eine Verallgemeinerung des Platinschwarz-Verfahrens dar. Der neueren Arbeit von PFUND (22) sind die in der Abb. 2 dargestellten Kurven über die Durchlässigkeit solcher Schichten im kurzwelligen Ultrarot entnommen. Da das optische Verhalten der Schichten wesentlich davon abhängt, unter welchen Bedingungen sie aufgedampft wurden, geben die vorliegenden Kurven nur einen ange-näherten Überblick.

Von einem Schwärzungsmittel im weiteren Sinne für thermische Empfänger verlangte man schon immer möglichst vollständige Absorption der Wellenlänge, die man messen will, ferner möglichst geringe Änderung des Absorptionsvermögens in dem in Betracht kommenden Wellenbereich. In neuerer Zeit hat man verschiedentlich noch zwei weitere Forderungen hinzugenommen: Möglichst geringe Wärmekapazität des Absorptionsmittels und möglichst geringes Absorptionsvermögen für alle, nicht in Betracht kommenden Wellenlängen. Die erste dieser Forderungen hat immer mehr an Bedeutung gewonnen, je mehr man bestrebt war, Empfänger mit kurzer Einstellzeit zu bauen, wie sie für Registrierinstrumente oder Wechsellichtmethoden notwendig sind. Die zweite Forderung nach einem möglichst kleinen Absorptionsvermögen für alle Wellen, die nicht zur Messung in Betracht kommen, ergibt sich daraus, daß man den Wärmeverlust der Empfängerstelle durch Ausstrahlung möglichst klein halten muß. Dieser Verluststrom spielt sich hauptsächlich in dem Wellenlängenbereich von etwa 5—20  $\mu$  ab. Man bekommt ein kleines Emissionsvermögen, wenn man der Empfangsstelle ein kleines Absorptionsvermögen (im Sinne des KIRCHHOFFSchen Gesetzes) gibt. Es ist möglich, einen Empfänger für kurzwelliges Ultrarot so zu schwärzen, daß er im Gebiet 5—20  $\mu$  schon wieder ein ziemlich kleines Absorptionsvermögen besitzt. Eine Arbeit von KERKHOF

(23) hat sich in letzter Zeit gerade mit dieser Frage eingehend beschäftigt.

Hinsichtlich dieser letzten Forderung stellen die blanken Metalle eine bemerkenswerte Gruppe dar. Wenn man sich Metallfolien hergestellt denkt, beginnend mit der Dicke Null, so sieht man, daß Strahlung, die auf die Folie fällt, mit zunehmender Dicke zunächst in zunehmendem Maße absorbiert werden wird. Dabei wächst aber auch der reflektierte Anteil, und zwar so stark, daß bei einer gewissen Dicke ein Maximum der aufgenommenen Strahlung auftritt. Bei noch dickeren Folien wird die Reflexion so stark, daß nur noch ein ganz kleiner Bruchteil aufgenommen wird. Diese Verhältnisse liegen besonders übersichtlich im langwelligen Ultrarot, wo das ganze optische Verhalten der Metalle durch ihre elektrische Leitfähigkeit bestimmt ist. Die Verhältnisse sind experimentell und theoretisch von H. MURMANN (24) und W. WOLTERS-DORFF (25) untersucht worden. Wenn man mit  $d$  die Dicke der Metallschicht bezeichnet, mit  $\sigma$  ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit gemessen in elektrostatischen c.g.s.-Einheiten, mit  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, so ergeben sich für das langwellige Ultrarot folgende Beziehungen für den Anteil  $R$  der Strahlung, der reflektiert wird, für den Anteil  $D$ , der hindurchgelassen wird und für den Anteil  $A$  der in der Schicht steckenbleibt

$$D = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi\sigma d}{c}\right)^2}, \quad R = \frac{1}{\left(1 + \frac{c}{2\pi\sigma d}\right)^2}, \quad A = 1 - D - R = 2\sqrt{DR}.$$

Graphisch sind die Zusammenhänge in Abb. 3 dargestellt. Bezüglich der theoretischen Ableitung der Formeln muß auf die beiden Originalarbeiten verwiesen werden. Es sind Näherungsformeln, die durch Reihenentwicklung nach einem Parameter erhalten werden, der im wesentlichen die Schichtdicke  $d$  enthält. Das Interessante an diesen Formeln ist, daß keine Wellenlängenabhängigkeit auftritt, obgleich der Brechungsindex und Extinktionskoeffizient bei der Ableitung in der Form  $n = k = \sqrt{\sigma\lambda/c}$  angesetzt ist. Die experimentelle Nachprüfung dieser Formeln hat bisher innerhalb gewisser Grenzen eine Bestätigung ergeben, wenn auch noch keine vollständige. Die Schichten, bei denen das Maximum der Strahlungsaufnahme  $A$  von 50% auftritt, sind bei gutleitenden Metallen durchsichtige Folien, für die schlechtleitenden Metalle an der Grenze der Undurchsichtigkeit. Diese Folien geben daher die Möglichkeit, Absorberschichten mit sehr kleiner Wärmekapazität zu bauen, die ideal

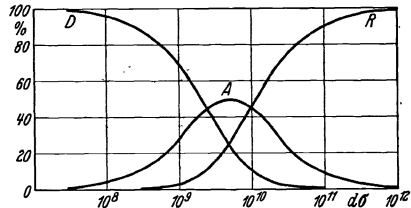


Abb. 3. Theoretischer Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen  $R$ , Durchlässigkeit  $D$ , Absorptionsvermögen  $A$  und dem Produkt aus spezifischer elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  und Schichtdicke  $d$ . Gültig für Metalle im langwelligen Ultrarot.

grau sind. Erfolgreiche Versuche mit solchen Folien als Bolometerflächen sind kürzlich von H. HEINS im Rahmen einer Doktorarbeit durchgeführt, aber noch nicht veröffentlicht worden. Ebenso sind sie von CZERNY und MOLLET (15) bei ihren Versuchen über Ultrarotphotographie verwendet worden.

Auch im Kurzwelligen gibt es natürlich für jedes Metall eine solche Dicke, bei der maximal viel Strahlung in dem Metall zur Aufnahme gelangt. Nur ist die Erscheinung dort wellenlängenabhängig.

Einen besonders radikalen Versuch, das Emissionsvermögen des Empfängers herabzudrücken, stellt die Konstruktion von C. H. CARTWRIGHT (26) dar, bei der ein Thermoelement auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt wird. Ein solches Instrument ist aber noch nie zu ernsthaften Messungen verwendet worden.

**8. Empfindlichkeitsvergleiche der verschiedenen Empfangsinstrumente.** Bei den eigentlichen, thermischen Empfangsinstrumenten hat man zu unterscheiden zwischen den klassischen Typen, dem Thermoelement und Mikroradiometer, dem Radiometer und dem Bolometer, andererseits gewissen neueren Konstruktionen, auf die wir später kurz zu sprechen kommen werden. In der Beurteilung der Empfangsinstrumente tritt in den letzten Jahren ein Wandel ein, seit man im Anschluß an die grundlegende Arbeit von G. ISING (27) erkannt hat, daß diese Instrumente bereits zum Teil bis an die Grenzen der thermodynamischen Schwankungserscheinungen entwickelt sind. Diese Tatsache muß in Zukunft die Grundlage für den Vergleich der Leistungen aller dieser Instrumente werden. Wenn man die früheren Bemühungen eines Leistungsvergleiches der verschiedenen Instrumententypen betrachtet, wird man zu der Feststellung verleitet, daß es überhaupt keine einwandfreie Methode zum Leistungsvergleich gibt, sondern daß es nur solche Leistungsdefinitionen gibt, die nachweisen, daß das jeweils neukonstruierte Instrument um ein oder zwei Zehnerpotenzen empfindlicher ist als alle übrigen. Wer ein Instrument mit besonders kleiner Empfangsfläche konstruiert hat, wird betonen, daß man die Ausschläge der Instrumente stets auf  $1 \text{ mm}^2$  Empfangsfläche umzurechnen habe, wer ein Instrument mit großem inneren Widerstand gebaut hat, gibt an, wieviel Volt man bei einer Einheitsbestrahlung erhält, bei kleinem inneren Widerstand ist es eindrucksvoller anzugeben, wieviel Ampere man bei einer Einheitsbestrahlung erhält, wer ein Instrument mit sehr kleinem Spiegel hat, wird verlangen, daß man die Ausschläge auf einen Skalenabstand von 1 m umgerechnet angibt, wer einen großen Spiegel hat, wird von der Reduktion auf 1 m Skalenabstand lieber absehen und so fort.

Ein stichhaltiger Vergleich wird immer davon ausgehen müssen, welche Energiemenge man dem Empfangsinstrument zuführen muß, um einen Ausschlag zu erzielen, der ebensgroß oder in bestimmter Weise größer ist, als die natürliche mittlere Nullpunktsschwankung des Instruments [MOLL und BURGER (28), CZERNY (29), CARTWRIGHT (30),

THEISSING (31)]. Dabei soll unter „natürlicher“ Nullpunktsschwankung diejenige verstanden sein, die durch thermodynamische Schwankungserscheinungen bedingt wird. In der Praxis ist es allerdings oft nicht möglich, so günstige Bedingungen zu schaffen, daß nicht andere äußere Störungsursachen größere Nullpunktsschwankungen hervorrufen. Dann muß man sich auf diese beziehen, erhält aber so keine Vergleichszahlen, die für den Instrumenttyp prinzipiell charakteristisch sind. Das bedeutet eine entschiedene Erschwerung des wirklichen Leistungsvergleiches der verschiedenen Instrumente und macht verständlich, daß wirklich brauchbare Zahlen nur spärlich vorliegen, aber es ist kein prinzipieller Einwand gegen die Berechtigung der Methodik. CARTWRIGHT (30), der unter diesen Gesichtspunkten einen möglichst exakten Vergleich der verschiedenen Instrumenttypen durchgeführt hat, entscheidet sich für das Vakuumthermoelement als leistungsfähigsten Typus. Der Unterschied zwischen den einzelnen Typen ist jedoch nicht sehr beträchtlich, und wenn man die Literatur durchsieht, so findet man, daß neben dem Vakuumthermoelement noch das Luftthermoelement und das Radiometer von vielen Forschern für äußerste Messungen benutzt werden. Das Bolometer erfreut sich zur Zeit geringerer Beliebtheit, doch sind Anzeichen dafür vorhanden, daß es vielleicht wieder einmal modern wird.

Fast noch interessanter als die Frage, welches nun das empfindlichste Instrument ist, erscheint daher das Problem, wieso sich bei den verschiedensten Instrumentkonstruktionen immer so nahezu der gleiche Höchstwert an Empfindlichkeit ergibt. Beim Thermoelement ist die thermoelektrische Kraft einer Metallkombination bestimmend, beim Bolometer der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit, beim Radiometer ein gaskinetischer Effekt. Es handelt sich also um drei Effekte, unter denen bisher keine Beziehung bekannt ist. Wenn trotzdem nahezu die gleichen Empfindlichkeiten erzielt werden, während sie doch ebenso gut um Zehnerpotenzen auseinanderliegen könnten, so deutet eben das empirische Material darauf hin, daß eine allgemeine Gesetzmäßigkeit hier noch verborgen liegt. Beim Thermoelement und Radiometer ist versucht worden, durch folgende Betrachtung zu einem tieferen Verständnis zu gelangen (29). Beide sind Wärmekraftmaschinen. Man denke sich etwa bei einem Riesenradiometer an dem Flügel eine Pleuelstange angebracht und diese zu einer Kurbelwelle geführt. Unterbricht man nun die Bestrahlung des Radiometerflügels periodisch, so hat man eine ganz normale, periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine vor sich. Genau das gleiche kann man mit dem Galvanometer machen, das an eine Thermosäule angeschlossen ist. Daß man normalerweise die Pleuelstange wegläßt und sich damit begnügt, als mechanische Arbeitsleistung einen Aufhängefaden elastisch zu tordieren, ändert nichts daran, die Instrumente als Wärmekraftmaschinen aufzufassen. Für eine periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine gilt nun aber der Satz, daß ihr optimaler Wirkungsgrad  $\eta = \Delta T/T$  ist, wobei  $\Delta T$  der Temperatur-Unterschied

zwischen dem warmen und kalten Wärmespeicher ist und  $T$  die Temperatur des wärmeren Speichers, in absoluten Graden gemessen.

Bei dem Thermoelement und Radiometer hängt das  $\Delta T$  von der Intensität der auffallenden Wärmestrahlung ab. Bei den geringsten Strahlungsintensitäten, die für Messungen in Betracht kommen, ist  $\Delta T$  von der Größenordnung  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}^\circ \text{C}$ . Setzen wir es als  $3 \cdot 10^{-7}$  an und  $T$  als  $3 \cdot 10^2$ , so ergibt sich  $\eta = 10^{-9}$ . Das ist also der günstigste Nutzeffekt, der bei diesen Strahlungsintensitäten zu erwarten ist. Vergleicht man nun die dem Instrument zugeführte Wärmemenge und die im Torsionsfaden auftretende elastische Energie, so findet man in der Tat bei den kleinsten Strahlungsintensitäten ein Verhältnis der Größenordnung  $10^{-10}$ . In Wirklichkeit erreicht also weder das Thermoelement, noch das Radiometer den optimalen thermodynamischen Nutzeffekt, aber sie kommen ihm, um eine Zahl zu nennen, etwa bis auf eine Zehnerpotenz nahe. Das Wichtige dieser Betrachtung liegt darin, daß man so zu der Einsicht kommt, daß man mit keiner anderen Konstruktion, die ebenfalls eine Wärmekraftmaschine darstellt, das Radiometer oder die Thermosäule wesentlich zu übertreffen hoffen darf, und daß der erschreckend kleine Nutzeffekt eine Folge des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist.

Von diesem Standpunkt aus versteht man aber leider nicht das Bolometer. Das Bolometer ist keine Wärmekraftmaschine, sondern in seiner Brückenschaltung wird der Energiestrom eines Akkumulators durch die Widerstandsänderung der Bolometerfolie nur in verschiedener Weise gesteuert. Man sollte daher beim Bolometer eine möglicherweise wesentlich höhere Empfindlichkeit erwarten. Daß dies nicht der Fall ist, sondern daß sich beim Bolometer eine Empfindlichkeit der gleichen Größenordnung wie bei den Wärmekraftmaschinen ergibt, zeigt, daß hier eben noch etwas der Einsicht verborgen liegt.

Über das Verhältnis Vakuumthermosäule zu Luftthermosäule dürfte noch eine Bemerkung zu machen sein. Man findet in der Literatur viele Angaben, um wievielfach ein Thermoelement empfindlicher wird, wenn man es ins Hochvakuum bringt. Die Zahlen schwanken etwa zwischen 10 und 400. Das muß den Anschein erwecken, als ob das Vakuumthermoelement dem Luftthermoelement wesentlich überlegen sei. Das ist aber in diesem Ausmaße nicht richtig. Nur eine Thermosäule, die in Luft ungewöhnlich schlecht arbeitet, zeigt beim Evakuieren eine so große Steigerung der Empfindlichkeit. Es liegen keine ganz strengen Vergleichszahlen vor, aber schätzungsweise ist eine richtig konstruierte Vakuumthermosäule nur etwa dreimal empfindlicher als eine richtig konstruierte Thermosäule in Luft. Man versteht diese Zusammenhänge auch ohne genaue Rechnung, wenn man überlegt, daß bei einer Thermosäule immer ein Kompromiß zu schließen ist: Macht man ihre Drähte dünn und lang, so hat man einen kleinen Wärmeverluststrom von der bestrahlten Empfangsstelle, aber einen großen elektrischen Widerstand



und umgekehrt. Einem Luftthermoelement gibt man daher wesentlich dickere Drähte, als einem Vakuumthermoelement, weil es bei ihm keinen Zweck hat, den Wärmeverluststrom durch die Drähte wesentlich kleiner zu machen als den Wärmeverluststrom durch die umgebende Luft. Man erzielt dadurch den Vorteil kleineren inneren Widerstandes und die Möglichkeit, ein Galvanometer mit höherer Volttempfindlichkeit zu verwenden. Man wird deshalb auch nicht das gleiche Galvanometer für ein Luft- und Vakuumthermoelement verwenden können. Besonders deutlich treten diese Verhältnisse beim Boysschen Mikroradiometer auf, das bekanntlich ein Drehspulgalvanometer darstellt, an dessen Spule direkt das Thermoelement angesetzt ist. Da hier die sonst erforderlichen Metallbänder wegfallen, die den Strom zur Drehspule führen und die immer einige Ohm Widerstand haben, so hat man den Vorteil, ein Drehspulgalvanometer mit einem inneren Widerstand von 0,1 Ohm und weniger zu bekommen. Das führt notwendig dazu, ein Thermoelement mit dicken Drähten zu bauen und das Element in Luft zu benutzen. Das Evakuieren des Mikroradiometers gibt dann nur eine um den Faktor 2 gesteigerte Empfindlichkeit, die nicht den Müheaufwand lohnt, zumal noch andere technische Schwierigkeiten auftreten.

Das rationell konstruierte und verwendete Luftthermoelement kann also einen Vergleich mit dem Vakuumthermoelement aushalten, wenngleich man dem letzteren dann den Vorzug geben wird, wenn es sich um das Äußerste an Empfindlichkeit handelt und man kein Galvanometer mit sehr geringem inneren Widerstand zur Verfügung hat. Niemals darf man aber vergessen, ein Luftthermoelement in ein luftdichtschießendes Gefäß einzubauen, weil sonst die mit Luftdruckschwankungen verbundenen Temperaturschwankungen sich sehr störend bemerkbar machen können. Überraschenderweise liegen auch Beobachtungen vor, daß die Kombination Vakuumthermoelement-Galvanometer ebenfalls auf Luftdruckschwankungen etwas empfindlich ist.

Für den rationellen Bau von Thermoelementen ist die Kenntnis der thermoelektrischen Kraft, der Wärmeleitfähigkeit und des elektrischen Widerstandes der Materialien erforderlich. Von CARTWRIGHT (32) ist eine Anordnung entwickelt worden, mit der man an den kleinen Metallstücken, die man zum Thermoelementbau verwendet, diese Materialkonstanten bestimmen kann.

**9. Neuere konstruktive Einzelheiten.** Von den vielen technischen Einzelheiten, die zur konstruktiven Verbesserung der klassischen thermischen Empfänger eingeführt worden sind, kann hier nur eine kleine Auswahl angeführt werden. Auf dem Gebiete des Thermoelementbaues sind die Arbeiten von C. MÜLLER wesentlich. Er hat den Vorschlag gemacht<sup>1</sup>, zwei geeignete Metalle im Hochvakuum zu verdampfen und auf

<sup>1</sup> Ein kurzer Hinweis ist im Tätigkeitsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in der Z. Instrumentenkd. 46, 176 (1926) enthalten.

dünnen, nichtleitenden Folien niederzuschlagen. Sorgt man durch geeignet angebrachte Blenden dafür, daß die Metalle sich nur in einer schmalen Zone überdecken, so erhält man eine thermoelektrisch wirk-same „Lötstelle“, die man beliebig dünn herstellen kann. Ähnliche Vorschläge sind später unabhängig auch noch von anderer Seite gemacht worden.

Ein späterer Vorschlag (33) von ihm geht davon aus, ein Thermo-element dadurch herzustellen, daß man zunächst einen einheitlichen Draht auf der halben Länge galvanisch mit einem anderen Metall über-zieht und dann das Ganze so hoch erhitzt, daß das aufgebrauchte Metall in das Grundmetall hineindiffundiert und so eine thermoelektrisch wirk-same Legierung bildet. Auch hierbei umgeht man die Schwierigkeit des eigentlichen Lötens und kann aus Haardrähten Thermo-elemente sehr kleiner Kapazität herstellen.

Auf dem Gebiete des Bolometerbaues sind die Arbeiten von BOS-WORTH (34) und von MOON und STEINHARDT (35) anzuführen.

**10. Erschütterungsfreie Aufstellungen.** Man darf ein Kapitel über die klassischen thermischen Empfänger nicht schließen, ohne noch eine Bemerkung zu machen über die erschütterungsfreie Aufstellung der Instrumente und über die Methoden zur Beobachtung kleiner Lichtzeiger-ausschläge; denn nur, wenn diesen Dingen genügend Aufmerksamkeit geschenkt wird, erreicht man überhaupt die natürliche Grenze der Meß-technik. Aus der großen Zahl der Vorschläge zur erschütterungsfreien Aufstellung von Galvanometern und Radiometern möchten wir die Arbeit von R. MÜLLER (36) hervorheben, weil die in ihr herausgearbeiteten Gesichtspunkte zu Konstruktionen geführt haben, die sich in vielen Laboratorien bewährt haben. MÜLLER ging von der bekannten Kon-struktion der JULIUSschen Aufhängung aus (Aufstellung der empfind-lichen Instrumente auf einem Gestell, das an drei langen Drähten von der Decke herabhängt). Er wies nach, daß man bei Galvano-metern die vertikale Komponente der Erschütterungen in vollem Maße bestehen lassen kann — im Gegensatz zu dem, was man zu-nächst gefühlsmäßig annimmt —, und daß es nur auf die möglichst vollständige Beseitigung der Horizontalkomponenten ankommt. Statt die Galvanometer auf einem Brett aufzustellen, das an drei Drähten von der Decke herabhängt, kann man daher das Brett auch auf drei Stahl-stäben aufstellen (1 m lang, 7 mm dick), die auf dem Fußboden in Stativ-füßen stehen. So erhält man für die raschen horizontalen Schwingungen des Bodens nur eine ganz schwache Kopplung (MÜLLERSche Stabauf-stellung, Hersteller E. Leybold Nachfolger A.G., Köln-Bayental. Unab-hängig von MÜLLER auch von der Firma Hartmann & Braun, Frank-furt a. M. konstruiert). Zur Dämpfung der Eigenschwingungen der JULIUSschen Aufhängung oder der Stabaufstellung hat MÜLLER das Prinzip der inneren Dämpfung mittels eines Schlingertanks eingeführt, das sich gut bewährt hat. Er befestigt von unten an dem Brett, das

das Galvanometer trägt, eine flache Blechschale von etwa 40 cm Durchmesser, die etwa 8 mm hoch mit Paraffinöl gefüllt wird. Das Öl vernichtet durch innere Reibung etwaige horizontale Eigenschwingungen der Aufstellung oder Aufhängung. Auch Rotationschwingungen um die vertikale Achse werden dadurch gedämpft. Die früher üblichen äußeren Dämpfungsmethoden der JULIUSschen Aufstellung ergaben leicht Störungen, weil sie eine unerwünschte Verbindung mit dem schwingenden Gebäude darstellten.

Die MÜLLERSche Stabaufstellung ist mitunter bequemer, aber nicht leistungsfähiger als die JULIUSsche Aufhängung. Auch für den Aufbau der letzteren enthält die angeführte Arbeit von MÜLLER wertvolle Angaben.

Kurz erwähnt seien hier noch zwei weitere Methoden: Die von ZAPF (37) vorgeschlagene Aufstellung auf Kugellagerkugeln, die die horizontalen Schwingungen beseitigen soll, und die erschütterungsfreie Aufstellung mittels Luftpolster von GEHRKE und VOIGT (38), die auch eine Weiterbildung der Stabaufstellung von MÜLLER darstellt, indem sie die bei dieser noch vorhandenen vertikalen Schwingungen abfängt. Dieser Aufstellung ist also dann der Vorzug zu geben, wenn es wirklich wesentlich darauf ankommt, vertikale Erschütterungen zu beseitigen. Bei Galvanometeraufstellungen ist dies aber, wie bereits oben angeführt, nicht notwendig. Über die ZAPFSche Aufstellung, die wegen ihrer Einfachheit recht verlockend erscheint, liegen noch keine günstigen Erfahrungen von anderer Seite vor.

**11. Messung kleiner Ausschläge.** Zur Ablesung sehr kleiner Ausschläge bei Galvanometern und Radiometern haben das MOLLsche Thermorelais (39) und andere verwandte Konstruktionen, etwa die Benutzung der Differential-Sperrschichtphotozelle von BERGMANN (40, 41) in der Praxis Eingang gefunden und sich bei einigen bedeutungsvollen Untersuchungen bewährt. Man muß sich natürlich darüber klar sein, daß die Anwendung dieser Methoden nur dann in Betracht kommt, wenn die Ruhelage des Instrumentes so gut ist, daß man bei direkter Beobachtung mit Fernrohr und Skala im allgemeinen keine Nullpunktsunregelmäßigkeiten mehr beobachtet. Besondere Bedeutung haben diese Methoden, wenn man die Galvanometerausschläge objektiv registrieren will. Eine Verfeinerung der gewöhnlichen Ablesemethodik mit Skala und Fernrohr ist von CARTWRIGHT und CZERNY in einer Arbeit verwendet worden und von letzterem genauer durchdiskutiert worden (42, 43). Dieses Verfahren liegt, was Leistungsfähigkeit und apparativen Aufwand betrifft, etwa in der Mitte zwischen der gewöhnlichen Ablesung mit Skala und Fernrohr und den Relaismethoden.

**12. Wechsellichtmethoden.** Ein gemeinsames Merkmal aller thermischen Empfänger schon seit HERSCHELs Zeiten ist es, daß immer eine Differenzmethode verwendet wird, um die Schwankungen der Zimmertemperatur in erster Näherung unwirksam zu machen (bestrahlte und

unbestrahlte Lötstelle der Thermoelemente, zwei Radiometerflügel, zwei Bolometerstreifen). Von diesem Grundprinzip geht man jetzt bei Verwendung der Wechsellichtmethoden ab. Man denke sich etwa ein Bolometer mit so dünner Folie gebaut, daß es schon bei einer Bestrahlungsdauer von  $\frac{1}{10}$  Sekunde praktisch die Endtemperatur erreicht. Unterbricht man die Strahlung, die auf das Bolometer fällt mit einem rotierenden Sektor 10mal in der Sekunde, so wird an den Enden der Bolometerfolie eine periodische Spannungsschwankung mit der Frequenz 10 Hertz auftreten. Diese kann man über einen Transformator einem Röhrenverstärker zuführen, den verstärkten Wechselstrom am Ende gleichrichten und mit einem relativ unempfindlichen Gleichstromamperemeter messen. Trifft man nun im Aufbau des Verstärkers Maßnahmen, um möglichst nur die Frequenz 10 Hertz hindurchzulassen, so werden sich Zimmertemperaturänderungen nur verschwindend wenig bemerkbar machen, weil sie relativ zur Frequenz 10 Hertz langsam verlaufen. Wenn man sie sich in eine Fourierreihe zerlegt denkt, ergeben sich nur verschwindend kleine Glieder in der Gegend der Frequenz 10. Dieses Prinzip, die Meßstrahlung durch eine Modulationsfrequenz gegenüber allen anderen Störstrahlungen auszuzeichnen, beginnt in der Strahlungsmeßtechnik in wachsendem Maße eingeführt zu werden. Man kann es auch dahin ausdrücken, daß das bisher übliche räumliche Differenzprinzip durch ein zeitliches Differenzprinzip ersetzt wird.

Von der Wechsellichtmethode sind Anwendungen in verschiedenen Richtungen gemacht worden. Man kann z. B. jetzt die Brückenanordnung beim Bolometer weglassen und direkt die Spannungsschwankungen einer einzigen Folie messen [LEHRER (44)]. Das bedeutet eine experimentelle Vereinfachung. Oder man kann das zeitliche Differenzprinzip noch zu dem räumlichen Differenzprinzip hinzugeben, um die Einwirkung von Störstrahlung und Zimmertemperaturänderungen in höherem Maße zu eliminieren, als durch eine Methode allein. In diese Gruppe gehört der Vorschlag des Resonanzradiometers von PFUND (45, 46) und die Anordnung von FIRESTONE (47). Die gleichzeitige Anwendung beider Methoden rechtfertigt sich dadurch, daß keine der beiden allein schon ganz vollkommen wirkt.

In einer dritten Hinsicht hat die Wechsellichtmethode dadurch Bedeutung gewonnen, daß mit ihrer Hilfe gewisse Nachweismethoden durchführbar werden, die es früher nicht recht waren. Aus dieser Gruppe möchten wir das „Fluff“-Instrument von HAYES (48, 49) erwähnen. Es handelt sich um folgende Konstruktion. Man denke sich dicht vor der Membran eines Kondensatormikrophons ein strahlungsdurchlässiges, luftdichtes Fenster angebracht und den Zwischenraum zwischen Fenster und Membran mit einem Stoff ausgefüllt, der viel Luft adsorbiert enthält und bei geringer Erwärmung Luft abgibt. Erwärmt man diesen Stoff durch Absorption von Strahlung, so steigt der Gasdruck in dem Raum und die Membran des Mikrophons macht einen Ausschlag. Unterbricht

man die Strahlung periodisch, so kann man an dem Kondensator-mikrophon eine entsprechende Wechselspannung abnehmen und nach hinreichender Verstärkung messen. Bei der Konstruktion von HAYES ist als Adsorptionskörper ein Pflanzenmark benutzt worden, das als „Fluff“ bezeichnet wird und sich besonders gut bewährt haben soll. Eine solche Konstruktion ließe sich verhältnismäßig schlecht nach dem räumlichen Differenzprinzip ausbilden, dagegen ist es gut denkbar, daß sie mit Hilfe des zeitlichen Differenzprinzipes brauchbare Resultate liefert, wie es die erste Veröffentlichung erhoffen läßt.

**13. Evaporographie.** In die Gruppe der thermischen Empfänger gehört schließlich auch noch das spezielle Ultrarot-Photographieverfahren, das von CZERNY, WILLENBERG und MOLLET (14, 15, 50, 51, 52) entwickelt worden ist. Bei diesem Verfahren wird die Energie der ultraroten Strahlung ebenfalls zunächst in Körperwärme verwandelt. Diese lokale Erwärmung wird dann dadurch nachgewiesen, daß eine Substanz an der bestrahlten Stelle wegdampft. Die Methodik bekommt ein brauchbares Maß an Empfindlichkeit dadurch, daß eine dünne Celluloidmembran von  $0,1 \mu$  Dicke auf der einen Seite mit einem geeigneten Absorptionsmittel überzogen wird, während auf der anderen Seite eine spezielle Paraffinölsorte auf die Membran in solcher Dicke aufgedampft wird, daß die Membran zusammen mit der dünnen Ölschicht lebhaft Interferenzfarben zeigt (Dicke etwa  $0,5 \mu$ ). Wird ein Gebiet der Membran bestrahlt und dadurch über die Umgebungstemperatur erwärmt, so destilliert das Paraffinöl von den bestrahlten nach den unbestrahlten Stellen. Dieser Destillationsprozeß erfolgt sehr rasch, wenn man die Membran in einen Raum bringt, aus dem die Luft weggepumpt ist und in dem sich nur noch der Dampf des Paraffinöls befindet (etwa  $0,01 \text{ mm Hg}$ ). Da man Schichtdickenänderungen der Größenordnung  $0,01 \mu$  schon an der Änderung der Interferenzfarben erkennt, so erreicht man beachtliche Empfindlichkeit. Auch die Zeichenschärfe ist günstig wegen der geringen Dicke der Membran- und Paraffinschicht. Spektrallinien, die  $0,1 \text{ mm}$  auseinanderliegen, lassen sich noch trennen. Von den käuflichen, ultrarotsensibilisierten Platten wird das Verfahren an Empfindlichkeit wesentlich übertroffen, sobald es sich um Wellenlängen handelt, die überhaupt den ultrarotsensibilisierten Platten zugänglich sind. Der Vorteil des Verfahrens besteht aber darin, daß es prinzipiell keiner Wellenlängenbeschränkung unterworfen ist. Bisher sind Aufnahmen bis etwa  $10 \mu$  ausgeführt worden. Die Methode gestattet die Aufnahme von ultraroten Spektren mit einer Geschwindigkeit, wie sie von keinem anderen Verfahren erreicht wird. Das Verfahren übertrifft noch nicht die Empfindlichkeit der besten thermischen Empfänger, kommt ihr aber nahe. Leider ist das Verfahren noch nicht als technisch einfach durchführbar zu bezeichnen. Die Schwierigkeiten dürften ähnlich sein wie beim gewöhnlichen photographischen Prozeß, wenn es dort keine Fabriken, sondern nur die Rezepte zur Plattenherstellung gäbe.

### III. Methoden zur spektralen Zerlegung der ultraroten Strahlen.

Die Methoden zur spektralen Zerlegung der ultraroten Strahlung beruhen entweder auf der Ausnutzung der Wechselwirkung der Strahlung mit festen Körpern oder auf der Verwendung der Interferenzfähigkeit der Strahlung. Die letzteren Methoden — es handelt sich im wesentlichen um die verschiedenen Formen des Beugungsgitters — erfordern aber im allgemeinen eine möglichst weitgehende Vorzerlegung mit Hilfe der zuerst aufgeführten Dispersionsmethoden. Zu den Dispersionsmethoden gehören im wesentlichen: Das Prisma, die CHRISTIANSEN-Filter, die Reststrahlenmethode, die Quarzlinsenmethode und die Absorptionsfilter.

**14. Die abbildenden Systeme.** Zur spektralen Zerlegung der Strahlung gehören immer abbildende optische Systeme und deshalb soll zunächst einiges über diese gesagt werden. Im Ultraroten werden vorwiegend Hohlspiegel benutzt. Ihre wesentlichen Vorzüge gegenüber den Linsen sind: Das Fehlen von chromatischen Fehlern, das gleichmäßig hohe Reflexionsvermögen im Gegensatz zu den Absorptionsschwierigkeiten bei Linsen, ferner die Möglichkeit, Systeme mit großen Durchmessern herzustellen. Die Schwierigkeiten andererseits entstehen bei Verwendung von Hohlspiegeln im wesentlichen daraus, daß man entweder die Strahlen schief zur Spiegelachse einfallen läßt und dann keine stigmatische Strahlenvereinigung mehr bekommt, oder daß man gewisse Hohlspiegel verwenden muß, um möglichst senkrechten Einfall zu erzielen.

Bei vielen Ultrarotspektralapparaten wird der schiefe Einfall der Strahlenbündel verwendet. Bei geschickter Kombination der zwei Hohlspiegel eines Spektralapparates kann man einen Teil der Abbildungsfehler des ersten Spiegels durch den zweiten Spiegel aufheben. Diese Verhältnisse sind in zwei kleinen Veröffentlichungen von CZERNY, TURNER und PLETTIG (53, 54) veranschaulicht worden und in der Folgezeit bei einer Reihe von Apparatkonstruktionen berücksichtigt worden.

Wenn man den Austrittsspalt eines Spektrometers auf einen Empfänger abbilden will, so ist es immer mehr üblich geworden, den Empfänger vor dem Hohlspiegel auf dessen Achse anzubringen. Wenn der Empfänger klein und der Hohlspiegel groß ist, dann deckt der Empfänger nur einen kleinen Teil des Spiegels ab, und der Strahlenverlust wird weit ausgeglichen durch die gute Strahlenvereinigung. Natürlich muß man beim Empfängerbau von vornherein darauf Rücksicht nehmen. Besonders günstig liegen die Verhältnisse dabei beim Thermoelement.

Wenn man bei Spektrometern den Spalt ebenfalls auf die Achse der Hohlspiegel bringen will, so bedient man sich besonderer Hilfsspiegel nach Abb. 4a oder b. Beide Konstruktionen erfüllen den Zweck und sind mehrfach verwendet worden. Die Konstruktion *a* stößt auf Schwierigkeiten, wenn der Hohlspiegel große Apertur hat, weil dann der

Hilfsspiegel einen zu großen Teil des Strahlenbündels abdeckt. Die Konstruktion *b* ist von diesem Fehler frei, hat aber den Nachteil, daß bei ihr notwendigerweise lange „parallele“ Strahlengänge entstehen. Das würde nichts schaden, wenn die Strahlen wirklich parallel wären, aber das sind sie nicht. Man pflegt ziemlich allgemein bei Spektrometern nur den in Abb. 4b gezeichneten Horizontalschnitt zu zeichnen (und in Betracht zu ziehen?). In diesem Schnitt verlaufen die Strahlen wirklich einigermaßen parallel. In einem Vertikalschnitt kommt aber die endliche Länge des Spektrometerspaltes zur Geltung. Man erhält dann Strahlenbündel, die sehr merklich divergieren. Wenn die „parallelen“ Strahlen das Mehrfache der Brennweite durchlaufen, wie es bei Konstruktionen nach Abb. 4b leicht eintritt, so divergieren sie in vertikaler Richtung so, daß ein merklicher Bruchteil oberhalb oder unterhalb des zweiten Spektrometerhohlspiegels vorbeigeht. (Man macht den zweiten Hohlspiegel üblicherweise immer ebenso groß, wie den ersten.) Die Strahlenbündel treffen den zweiten Spiegel also schief und exzentrisch, was die Abbildungsfehler vergrößert, sobald vom ersten Spiegel keine einwandfrei ebene Welle ausgeht.

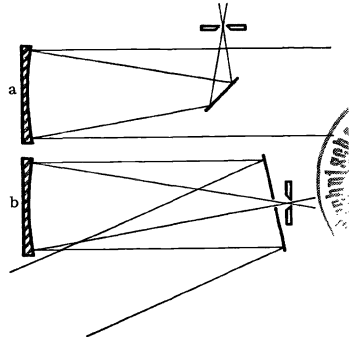


Abb. 4 a und b. Hilfsspiegelanordnungen zur Erzielung senkrechten Einfalls bei Hohlspiegeln.

Von diesem Fehler der langen Parallelstrahlengänge wird man frei bei Spektrometern mit Reflexionsgittern, wenn man den durchbohrten Planspiegel durch das durchbohrte Beugungsgitter ersetzt. Hierhin gehört die Konstruktion des sehr erfolgreichen Spektrometers von RANDALL für das langwellige Ultrarot (55).

Das Streben nach immer größeren Aperturen hat mit Notwendigkeit zur Verwendung von asphärischen Spiegeln, im besonderen Spiegeln mit parabolischem und elliptischem Querschnitt geführt. In der Tat kann man mit einem elliptischen Spiegel die Strahlen, die von einem Punkte ausgehen, in einem zweiten Punkt exakt vereinigen. Aber das gilt auch nur für den Brennpunkt selbst. Für Nachbarpunkte wird die Abbildung im allgemeinen überraschend schnell schlecht, und man muß sich in jedem einzelnen Fall durch genaue Rechnung vor unangenehmen Überraschungen schützen. Das gleiche gilt für Parabolspiegel.

Ein durchgerechnetes Beispiel möge dies erläutern: Ein Spiegel von 140 mm Durchmesser soll einen Spektrometerspalt von 20 mm Länge 6,25fach verkleinert auf einen Empfänger abbilden. Spektrometerspalt und Empfänger sollen sich auf der Achse des Spiegels befinden. Abstand Spiegel-Spalt 500 mm, Abstand Spiegel-Empfänger 80 mm. Dazu benötigt man einen Spiegel mit dem Krümmungsradius  $\rho = 137,931$  mm im Scheitel. Der Rechnung soll zugrunde gelegt werden: 1. ein sphärischer

Spiegel, 2. ein parabolischer Spiegel, 3. ein elliptischer Spiegel. Alle Spiegel sollen im Scheitel den oben angegebenen Krümmungsradius haben. Der sphärische und parabolische Spiegel sind durch diese Angaben vollständig gekennzeichnet, der elliptische Spiegel muß eine große Achse von 290 mm haben, damit Spaltmitte und Empfängermitte seine beiden Brennpunkte sind. Die drei Spiegel unterscheiden sich im Querschnitt noch so wenig, daß ihre Unterschiede sich zeichnerisch kaum darstellen lassen. Der sphärische ist am Rand 19,0825 mm hoch, der elliptische 18,3426 mm und der parabolische 17,7625 mm. Die Verwendung des Parabolspiegels ist eigentlich unsachlich, sie erfolgt nur zur Prüfung, ob er in diesen Fällen schon Besseres leistet als ein sphärischer Spiegel. Die Abbildungsverhältnisse sollen für zwei Punkte untersucht werden:

1. Den Mittelpunkt des Spaltes, also den Punkt auf der Achse.
2. Einen Endpunkt des Spaltes, also einen Punkt 10 mm über der Achse.

Die Qualität der Abbildung kann entweder geometrisch optisch untersucht werden, indem man berechnet, wie die Strahlen in der Nähe des Bildpunktes verlaufen, oder wellenoptisch, indem man prüft, inwieweit die optischen Weglängen vom Gegenstandspunkt über den Spiegel bis zum Bildpunkt alle gleich groß sind. Dieses weniger übliche Verfahren soll hier Verwendung finden. Abb. 5a, b und c zeigt die Rechnungsergebnisse für Punkte auf der optischen Achse beim elliptischen, parabolischen und sphärischen Spiegel. Beim elliptischen Spiegel ist die optische Weglänge für jeden Punkt der Spiegeloberfläche gleich groß. Beim parabolischen nimmt sie von der Mitte nach dem Rande hin zu, beim sphärischen ab. Zur Veranschaulichung dieser Weglängendifferenzen sind auf den Spiegelflächen Kurven eingezeichnet, die alle Punkte mit einer bestimmten Weglängendifferenz verbinden. Im Mittelpunkt ist die Weglängendifferenz Null gesetzt, auf dem ersten gestrichelten Kreis ist sie  $50 \mu$ , auf den folgenden Kreisen 100, 200, 300  $\mu$  usw. Am Rande betragen sie beim parabolischen Spiegel  $+956 \mu$ , beim sphärischen  $-1217 \mu$ . Der sphärische ist also der ungünstigste, der parabolische etwas besser, der elliptische fehlerfrei.

In der gleichen Weise sind die Rechenergebnisse in Abb. 6a und b dargestellt für den Gegenstandspunkt 10 mm oberhalb der Achse und den zugehörigen Bildpunkt 1,6 mm unterhalb der Achse. Jetzt treten auch beim elliptischen Spiegel große Weglängendifferenzen von über  $\pm 200 \mu$  auf, obgleich der Gegenstandspunkt nur 10 mm über der Achse bei 500 mm Abstand vom Spiegel angenommen ist. In Abb. 6b sind die Ergebnisse für den sphärischen Spiegel gezeichnet. Man erhält nahezu die gleichen Kreise wie in Abb. 5c, nur sind sie alle etwas nach unten verschoben. Die Verschlechterung ist also beim sphärischen Spiegel weniger bedeutungsvoll als beim elliptischen. Eine ganz entsprechende Verschiebung erhält man auch beim Ringsystem des Parabolspiegels.



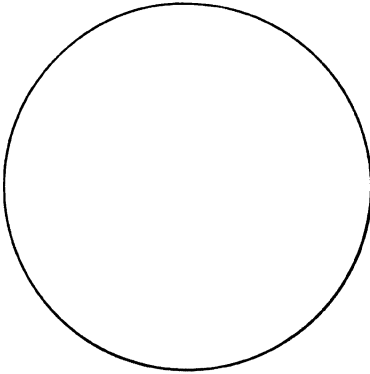


Abb. 5a. Elliptischer Spiegel.

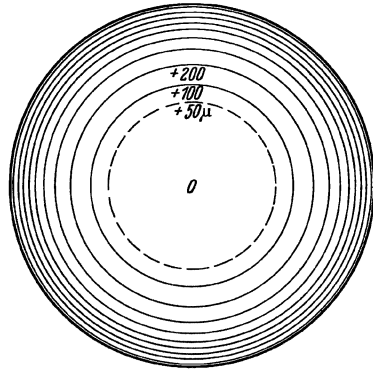


Abb. 5b. Parabol-Spiegel.

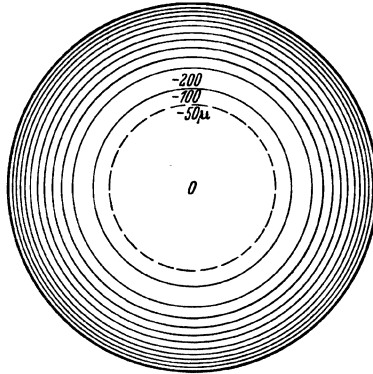


Abb. 5c. Sphärischer Spiegel.

Abb. 5a, b, c. Kurven gleichen Gangunterschiedes für einen Gegenstandspunkt auf der Achse.

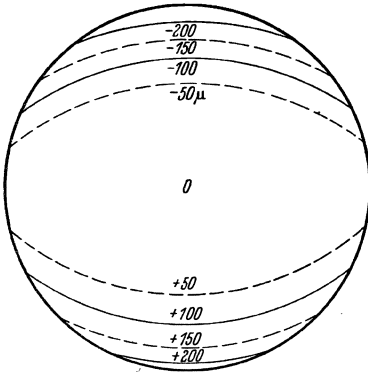


Abb. 6a. Elliptischer Spiegel.

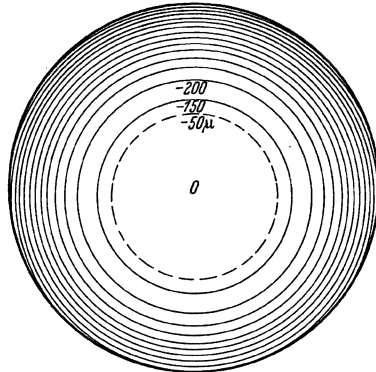


Abb. 6b. Sphärischer Spiegel.

Abb. 6a und b. Kurven gleichen Gangunterschiedes für einen Gegenstandspunkt außerhalb der Achse.

Dieses Beispiel zeigt die Überlegenheit des elliptischen Spiegels, aber auch die rasche Verschlechterung der Abbildung bei ihm für Punkte außerhalb der Achse.

Die obige Art der Darstellung der Abbildungsfehler hat noch in anderer Hinsicht Bedeutung. Wenn man von einem Spiegel kleiner Apertur zu größeren Aperturen übergeht, erhält man eine Zunahme der Beleuchtung im Bildpunkt solange, als der Gangunterschied der Randstrahlen gegenüber den Mittelpunktsstrahlen unterhalb von  $\lambda/2$  bleibt<sup>1</sup>. Je langwelliger die Strahlung ist, um so größere Apertur darf man daher anwenden. Die obige Darstellungsweise veranschaulicht dies. F. JENTZSCH (56) hat auf diesen Punkt hingewiesen.

Die Spiegel werden im allgemeinen aus Glas angefertigt und im Hochvakuum mit Aluminium (57) oder der sog. HOCHHEIM-Legierung bedampft. Die früher üblichen Silberschichten verläßt man immer mehr, weil sie in der Laboratoriumsluft schlecht haltbar sind und das Reflexionsvermögen des Silbers im Ultraroten nur ganz unwesentlich höher ist als beim Aluminium. Gute Erfahrung liegen auch vor mit Spiegeln aus nicht-rostendem Stahl.

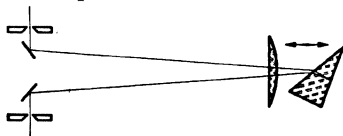


Abb. 7. Spektroapparat mit chromatisch unkorrigierter Linse.

Die Verwendung von Linsen, im besonderen Achromaten, findet man regelmäßig im kurzwelligsten Ultrarot, das noch der gewöhnlichen Photographie zugänglich ist. Ferner sind Spektrometer auf dem Markt, die chromatisch unkorrigierte Linsen, etwa Quarzlinzen, verwenden. Die Variation der Brennweite muß dann durch mechanische Maßnahmen ausgeglichen werden. Wenn man ein Autokollimations-Prismenspektrometer etwa entsprechend der Abb. 7 baut, so muß man zur Variation der Wellenlänge eine Drehung des Prismas und gleichzeitig eine Verschiebung der Linse in ihrer Achsenrichtung vornehmen. Durch geeignete Mechanismen lassen sich beide Bewegungen so koppeln, daß sie von einer Welle mit geeichter Wellenlängentrommel ausgeführt werden.

Wenn man von einem Abbildungssystem bei einer Ultrarotapparatur Bestmöglichstes wünscht, sollte man immer eine Prüfung in der Form vornehmen, daß man monochromatisches, sichtbares Licht verwendet und einige photographische Testaufnahmen macht. Die Prüfung mit dem Auge — auch bei Verwendung einer Lupe — führt oft zu einer zu günstigen Beurteilung, weil das Auge im allgemeinen eine wesentlich kleinere Apertur besitzt als das abbildende System. Man kann also z. B. mit dem Auge den Eindruck haben, daß scharfe Spektrallinien auftreten, während man auf der photographischen Platte grobe Fehler an den Linien findet.

<sup>1</sup> Geht man mit der Apertur über die obige Grenze hinaus, so nimmt die Intensität im Zentrum des Bildes zunächst ab, um dann wechselnd zu steigen und zu fallen, während sich gleichzeitig ein immer größeres Beugungsbild entwickelt.

**15. Die Prismenmethoden.** Sie haben in den letzten Jahren einen neuen Aufschwung dadurch erfahren, daß es gelungen ist, synthetisch große, klare Kristalle aus Stoffen zu gewinnen, die bisher nur in kleinkristalliner Form vorlagen. Man gewinnt die Kristalle nicht, wie früher üblich, aus Lösungen, sondern aus der Schmelze (58, 59, 60). Man taucht einen kleinen Kristall in die Schmelze ein und läßt durch vorsichtige Abkühlung des Materials und gleichzeitiges, langsames Anheben des Kleinkristalls einen großen Kristallblock aus der Schmelze an ihm anwachsen. Ziemlich weite Verbreitung haben bisher Prismen aus KBr erhalten. Man kann mit ihnen bis etwa  $25 \mu$  arbeiten, während früher bei den KCl Prismen bereits bei  $19 \mu$  Absorptionsschwierigkeiten einsetzten. Mit KJ-Prismen kommt man bis etwa  $29 \mu$ , doch haben KJ-Prismen noch keine weitere Verbreitung gefunden. Sie scheinen schwerer herzustellen und besonders hygroskopisch zu sein. Ebenso haben LiF- und NaF-Prismen noch keine praktische Bedeutung erlangt. Von ihnen darf man einen Ersatz für den schwerbeschaffbaren und unbezahlbaren Flußspat erhoffen. LiF ist nicht hygroskopisch.

Um die Prismen für längere Wellen als normal möglich benutzen zu können, hat BARNES (61) den Vorschlag gemacht, die Prismen auf die Temperatur der flüssigen Luft abzukühlen. Die Absorption ist nämlich bei tiefer Temperatur wesentlich geringer. Der Vorschlag bietet aber leider viele technische Schwierigkeiten und ist noch nicht wirklich erprobt worden.

Bekanntlich ergibt sich das maximale Auflösungsvermögen eines Prismas nach der Beugungstheorie aus der Formel

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = b \frac{\partial n}{\partial \lambda}.$$

Dabei bedeutet  $\Delta\lambda$  den Wellenlängenunterschied, den zwei Spektrallinien der mittleren Wellenlänge  $\lambda$  mindestens haben müssen, um (bei verschwindender Spaltbreite) noch deutlich getrennt zu erscheinen.  $b$  ist die Basislänge des Prismas,  $\partial n/\partial \lambda$  die Dispersion des Prismas bei der Wellenlänge  $\lambda$ . In den folgenden Abb. 8 und 9 ist nun der Verlauf von  $\Delta\lambda$  und von  $\Delta\nu = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$  dargestellt, wobei eine Basislänge  $b = 5 \text{ cm}$  für die Prismen angenommen wurde. Die Kurven zeigen, daß das günstigstenfalls erreichbare  $\Delta\lambda$  für jedes Prismenmaterial einen charakteristischen, fast konstanten Wert hat. Bei je längeren Wellen die Absorption des Materials einsetzt, um so größer ist  $\Delta\lambda$ , um so schlechter also das Auflösungsvermögen. Man erkennt hieraus deutlich die Regel, daß man beim Vorschreiten nach längeren Wellen die verschiedenen Prismenmaterialien nacheinander anwenden soll. Die angenäherte Konstanz von  $\Delta\lambda$  ergibt sich auch aus der üblichen Dispersionsformel

$$n^2 = \text{const.} + \frac{C}{\nu_0^2 - \nu^2}.$$

Aus ihr folgt

$$\frac{1}{\lambda} \frac{\partial n}{\partial \lambda} = -\frac{C}{c^2} \frac{1}{n} \frac{\lambda_0^4}{(\lambda_0^2 - \lambda^2)^2}.$$

Da in dem in Betracht kommenden Intervall  $\lambda^2 \ll \lambda_0^2$  ist, und  $n$  sich nur wenig verändert, so folgt daraus die angenäherte Konstanz von  $\frac{1}{\lambda} \frac{\partial n}{\partial \lambda}$  und von  $\Delta \lambda$ .

Nach kürzeren Wellen hin nimmt  $\Delta \lambda$  ab, wie es in der Abb. 8 am Beispiel des NaCl gezeigt ist. Die Kurvenzüge der anderen Materialien

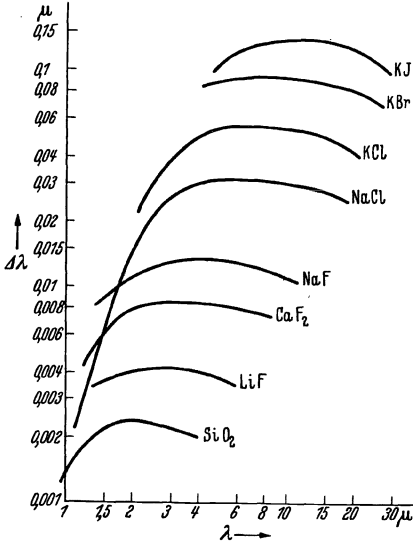


Abb. 8. Kleinster Wert von  $\Delta \lambda$ , der sich mit einem Prisma von 5 cm Basislänge erreichen läßt.

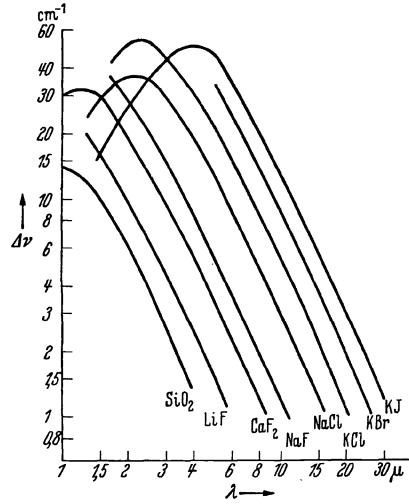


Abb. 9. Kleinster Wert von  $\Delta \nu$ , der sich mit einem Prisma von 5 cm Basislänge erreichen läßt.

sind nicht nach kürzeren Wellen weitergeführt, weil sie sich dort unübersichtlich schneiden.

Die Kurven für  $\Delta \nu$ , d. h. für das maximale Auflösungsvermögen in Wellenzahlen, zeigen insofern ein überraschendes Verhalten, als bei allen Materialien die Absorption dort störend einsetzt, wo das Auflösungsvermögen ungefähr den Wert  $1 \text{ cm}^{-1}$  erreicht. Diese empirische Regel läßt sich nicht aus der Dispersionsformel folgern.

Die Bedeutung der beiden Abbildungen liegt darin, daß man erkennt, was sich günstigstenfalls mit Prismen bei einer Basislänge von 5 cm erreichen läßt. Etwas lassen sich die Grenzen noch herauschieben durch Vergrößerung der Basislänge, aber natürlich nicht mehr sehr wesentlich. Eine andere Frage ist die, ob diese günstigsten Werte in der Praxis erreicht werden. Das muß man im allgemeinen verneinen.

Das Erreichen der Grenze setzt gut abbildende Systeme und hinreichend enge Spalte voraus. Wann sind die Spalte genügend eng? Wenn man eine monochromatische Strahlung mit einem Eintrittsspalt verschwindender Breite untersucht, so erhält man bei einem Prisma der Basislänge  $b$ , des brechenden Winkels  $\varphi$  und des Brechungsindex  $n$  bei

symmetrischem Strahlendurchgang eine Spektrallinie, deren Breite durch einen Winkel  $\psi$  gekennzeichnet wird (vgl. Abb. 10). Für den Winkel ergibt sich aus der Beugungstheorie

$$\psi = \frac{2 \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2(\varphi/2)}} \frac{\lambda}{b}.$$

Für  $b = 5$  cm,  $\varphi = 60^\circ$  und  $n = 1,5$  und  $1,3$  sind die Werte von  $\psi$  in der Abb. 10 dargestellt. Aus dieser Abbildung kann man rückwärts entnehmen, was man in jedem einzelnen Fall unter einer „verschwindenden“ Spaltbreite zu verstehen hat. Vergleicht man die in der Literatur gemachten Angaben über Spaltbreiten mit denen der Abbildung, so findet man, daß in der Praxis gewöhnlich größere Spaltbreiten verwendet werden, um noch genügend Intensität zu erhalten. (Man findet übrigens beim Durchsehen der Literatur die merkwürdige Erscheinung, daß der Begriff „genügende Intensität“ wellenlängenabhängig ist. Je kurzwelliger die Strahlung, um so größere Ausschläge werden verlangt, um sie als „genügend“ anzusehen.) Die sehr kleinen Spaltbreiten, zu denen man nach obigen Formeln kommt, sind eben der Größe der normalen Strahlungsquellen und Empfangselemente nicht gut angepaßt.

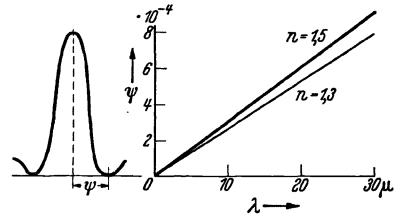


Abb. 10. Mindestbreite  $\psi$  einer Spektrallinie bei einem  $60^\circ$  Prisma mit der Basisdicke  $b = 5$  cm in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  und dem Brechungsindex  $n$ .

Die Wellenlängeneichung der Prismenspektrometer erfolgt im allgemeinen so, daß aus dem brechenden Winkel und dem Brechungsindex des Prismas berechnet wird, welche Wellenlänge durch den zweiten Spalt austritt. Als Ausgangspunkt wird dabei die Na-Wellenlänge im Sichtbaren oder eine andere Spektrallinie genommen. Es ist aber durchaus wünschenswert, eine Kontrolle dieser Eichung dadurch vorzunehmen, daß man die Lage gut bekannter und leicht realisierbarer Absorptionsbanden bestimmt. SHEARIN und PLYLER (62) haben in jüngster Zeit die folgende Zusammenstellung für diesen Zweck angegeben (vgl. Tabelle 1).

Die Aufgabe, Wellenlängennormalen für das Ultrarot zu schaffen, ist fraglos wesentlich. Es sind auch schon von anderen Forschern früher gelegentlich Vorschläge gemacht worden. DREISCH (63) empfiehlt z. B. einen scharfen Absorptionsstreifen des geschmolzenen Quarzes bei  $2,75 \mu$  (vgl. Abb. 22). K. KORTH (59) hat auf ein recht scharfes Reflexionsmaximum des kristallinen Quarzes für den ordentlichen Strahl bei  $25,15 \mu$  hingewiesen. Das Problem müßte aber wohl noch gründlicher angegangen werden. Es genügt nicht, daß etwa eine Stelle in einem Absorptionsspektrum bei hoher Auflösung ein für die Wellenlänge charakteristisches Merkmal aufweist. Man muß noch nachprüfen, ob

Tabelle 1. Wellenlängennormale für das Ultrarot.

HCl gasförmig	1,764 $\mu$ 3,465 $\mu$	Bandenmitte	MEYER and LEWIN: Physic. Rev. <b>34</b> , 44 (1929)
H <sub>2</sub> O gasförmig	2,673 $\mu$ 6,263 $\mu$	Nullzweig Bandenmitte	SLEATOR and PLYLER: Physic. Rev. <b>37</b> , 1493 (1931)
CO <sub>2</sub> gasförmig	4,255 $\mu$	Bandenmitte	CAMERON, D. C. and H. H. NIELSEN: Physic. Rev. <b>53</b> , 246 (1938)
	14,97 $\mu$	Nullzweig	MARTIN and BARKER: Physic. Rev. <b>41</b> , 291 (1932)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH Äthylalkohol flüssig, etwa 0,01 mm	6,945 $\mu$ 7,169 $\mu$ 7,466 $\mu$ 9,074 $\mu$ 9,421 $\mu$ 11,220 $\mu$	Stellen der maximalen Absorption	SHEARIN, P. E. and E. K. PLYLER: J. opt. Soc. Amer. <b>28</b> , 61 (1938)
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> OH Amylalkohol flüssig, etwa 0,01 mm	9,369 $\mu$ 9,832 $\mu$ 11,801 $\mu$ 12,012 $\mu$ 12,961 $\mu$	Stellen der maximalen Absorption	SHEARIN, P. E. and E. K. PLYLER: J. opt. Soc. Amer. <b>28</b> , 61 (1938)

sich dieses Merkmal bei kleinerer Dispersion nicht einseitig verlagert und überhaupt gut erkenntlich bleibt.

**16. CHRISTIANSEN-Filter.** Wenn man in einen planparallelen Trog einen festen, strahlungsdurchlässigen Körper in Form von etwa millimetergroßen Körnern schüttet und den Trog mit einer Flüssigkeit auffüllt, deren Brechungsindex für eine Wellenlänge mit dem Brechungsindex des festen Körpers übereinstimmt, so verhält sich der Trog für diese Wellenlänge wie eine durchsichtige, planparallele Platte. Strahlen anderer Wellenlänge, für die diese Übereinstimmung der Brechungsindizes nicht mehr besteht, erfahren in dem Gefäß eine unregelmäßige Ablenkung nach allen Richtungen. Je größer der Unterschied im Dispersionsverlauf bei den beiden Stoffen ist, um so kräftiger wird die Wirkung sein. Bringt man den Trog in einen parallelen Strahlengang, so erhält man in der ursprünglichen Richtung Strahlen eines schmalen Wellenlängenbereiches, für den eben die Übereinstimmung der Brechungsindizes besteht. Eine solche Anordnung bezeichnet man als CHRISTIANSEN-Filter. Außer als Filter kann man bekanntlich eine solche Anordnung dazu benutzen, um aus dem bekannten Brechungsindex der einen Substanz auf den unbekanntem der anderen zu schließen.

Wirkliche Verwendung haben diese Filter im Ultraroten wohl noch nicht gefunden, doch ist ihre Bedeutung durch eine Untersuchung von BARNES und BONNER (64) kürzlich hervorgehoben worden. In dieser Arbeit wird als prinzipiell neu der CHRISTIANSEN-Filtereffekt in Luft

eingeführt<sup>1</sup>. Er tritt dort auf, wo der Brechungsindex eines Pulvers durch den Wert 1 hindurchgeht. Dieser Fall läßt sich bei verschiedenen Kristallpulvern im Ultraroten verwirklichen. Als typisches Beispiel für den Verlauf der Dispersion eines Kristalls im Ultraroten ist der des NaCl in Abb. 11 dargestellt. Man erkennt, daß der Brechungsindex etwa an den Stellen  $\lambda = 32 \mu$  und  $\lambda = 54 \mu$  durch den Wert 1 hindurchgeht. Infolge der Nähe der Eigenschwingung besitzt das Material in dem fraglichen Gebiet schon starke Absorption. Bei  $32 \mu$  gehen durch eine  $55 \mu$  dicke Platte noch etwa 35% hindurch, bei  $54 \mu$  aber weniger als 0,1%. Stellt man eine dünne Schicht aus gepulvertem Steinsalz her, so zeigt diese daher nur bei  $32 \mu$  ein ausgeprägtes Durchlässigkeitsmaximum. In Abb. 12 sind einige Beispiele von solchen

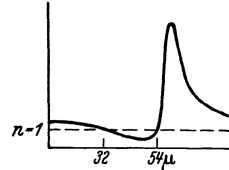


Abb. 11. Dispersionsverlauf des NaCl.

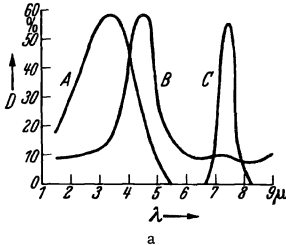


Abb. 12a. Durchlässigkeit eines CHRISTIANSEN-Filters aus gepulvertem Quarz A in  $\text{CS}_2 + \text{CCl}_4$  (1:1), B in  $\text{CCl}_4$ , C in Luft.

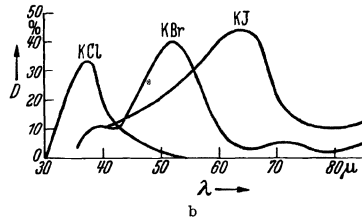


Abb. 12b. Durchlässigkeit gepulverter Salze in Luft.

Durchlässigkeitskurven dargestellt. Betreffs weiterer Einzelheiten, wie Korngrößeneinfluß u. dgl., muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Gepulverte Salze sind verschiedentlich zu Untersuchungen im Ultraroten verwandt worden. Die Resultate sind aber im allgemeinen schwer zu diskutieren. Der oben besprochene CHRISTIANSEN-Effekt in Luft stellt einen der wenigen Fälle dar, wo übersichtliche Verhältnisse vorliegen. Ganz so einfach, wie beim CHRISTIANSEN-Effekt in Flüssigkeiten, liegen aber die Verhältnisse auch nicht. An der Stelle  $n = 1$  ist nämlich ein merklicher Wert des Extinktionskoeffizienten vorhanden, und daher treten Phasensprünge beim Übergang von einem Medium zum anderen in der Welle auf, die ein geringes Reflexionsvermögen bedingen.

**17. Reststrahlenmethode.** Auf dem Gebiete der Reststrahlenmethode ist in den letzten 10 Jahren nichts wesentlich Neues bekanntgeworden. Die Methode selbst als alleiniges spektrales Zerlegungsverfahren ist vereinzelt angewendet worden. Als Vorzerlegungsmethode bei Arbeiten mit dem Beugungsgitter (vereinzelt auch mit dem Prisma)

<sup>1</sup> Die Erscheinung wurde schon vorher von A. H. PFUND beschrieben (22b).

hat sie aber wachsende Bedeutung erlangt. Man verwendet dann allerdings nicht 3—4 Reflexionen, sondern nur 1—2 Reststrahlenplatten. Was hierbei den Reststrahlenplatten eine unbedingte Überlegenheit gegenüber allen Absorptionsfiltern verleiht, ist der rasche Übergang von einem Gebiet sehr geringer Reflexion zum Gebiet hoher Reflexion.

In der Abb. 13 ist der Verlauf des Reflexionsvermögens für eine Anzahl Substanzen zusammengestellt, die als Reststrahlenplatten in den letzten Jahren Verwendung gefunden haben. Man kann aus dieser Abbildung entnehmen, welche Substanz in Betracht kommt, wenn es sich um

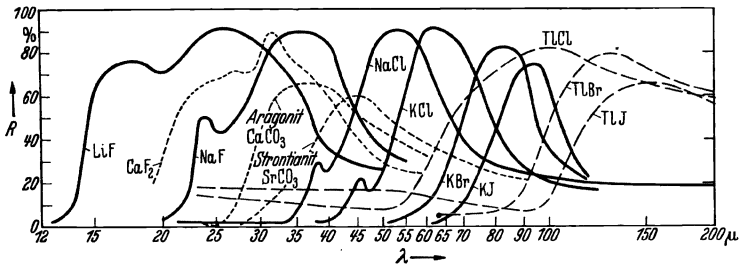


Abb. 13. Reflexionsverlauf von Stoffen, die als Reststrahlenplatten verwendet werden.

irgendeinen Spektralbereich zwischen 13 und 200  $\mu$  handelt. Für längere Wellen liegen noch keine Untersuchungen vor.

Zu den Kurven ist im einzelnen zu sagen: Den Werten für LiF und NaF liegen Messungen von KORTH (65) und HOHLS (66) zugrunde. Es wurden synthetisch hergestellte Einkristallplatten verwendet. Dieses Material stellt eine wesentliche Ergänzung zu den bisher untersuchten Substanzen dar<sup>1</sup>.

Die Kurve für CaF<sub>2</sub> ist im kurzwelligeren Teil bis 35  $\mu$  einer Arbeit von RUBENS und HETTNER (68) entnommen. Für den gleichen Bereich liegt eine spätere Messung von L. KELLNER, geb. SPERLING (69) vor, die einen gleichmäßigeren Anstieg zum Hauptmaximum findet. Für den absteigenden Teil, soweit er gezeichnet ist, liegen nur drei mit Reststrahlen gewonnene Meßpunkte von RUBENS (70) vor.

Der Verlauf des Reflexionsvermögens von NaCl und KCl ist im wesentlichen der Arbeit von CZERNY (71) entnommen. Alle übrigen Kurven entstammen den Veröffentlichungen von LIEBISCH und RUBENS (70, 72). Bei letzteren Messungen wurden nur Reststrahlenanordnungen zur spektralen Zerlegung benutzt. Infolgedessen sind die Kurvenzüge nur im wesentlichen Verlauf festgelegt. Es sind z. B. beim KBr und KJ ähnliche Nebenmaxima und gleich hohe Hauptmaxima zu erwarten wie bei den leichteren Alkalihalogeniden. Der Kurvenverlauf beim Strontianit ist nicht besonders günstig, doch ist in dem betreffenden Bereich keine geeignete Substanz bekannt.

<sup>1</sup> Im wesentlichen findet man den richtigen Verlauf des Reflexionsvermögens des NaF schon in einer Arbeit von O. REINKOBER und M. BLUHT (67).



**18. Absorptionsfilter.** Die Kenntnis des Absorptionsverlaufes von Substanzen im Ultraroten ist in mehrfacher Beziehung von Interesse, zunächst in theoretischer Hinsicht. Darüber ist in dem Referat von MATROSSI berichtet. Mindestens ebenso groß ist aber die Bedeutung für die experimentelle Technik. Ein erster Gesichtspunkt, geeignete Absorptionsmittel für die Strahlungsempfänger zu bekommen, ist bereits im ersten Teil behandelt worden. Die Verwendung von Substanzen als Strahlungsfiler und als Verschlussplatten bei Absorptionsgefäßen und Empfangsinstrumenten ist ein weiterer Gesichtspunkt, der eine genaue Kenntnis des Absorptionsverlaufes erfordert. Diese Kenntnisse braucht man auch zu der allgemein eingeführten Methode der „durchsichtigen Klappe“ zum Erzeugen der Ausschläge der Empfangsinstrumente.

Für das kurzwelligste Ultrarot, das den gewöhnlichen photographischen Methoden zugänglich ist, muß man in erster Linie die guten Glasfilter anführen, die in den letzten Jahren von verschiedenen Firmen auf den Markt gebracht worden sind (Schott & Gen., Jena, Agfa, Sendlinger Glaswerke, Kodak usw.). Da auf diesen Gebieten noch immer neue Schmelzen herausgebracht werden, empfiehlt es sich, jeweils bei den Firmen nachzufragen. Es steht jetzt eine Reihe von Gläsern zur Verfügung, die für das Ultraviolett und Sichtbare undurchsichtig sind und dann sehr plötzlich strahlungsdurchlässig werden. Das Übergangsbereich liegt bei den verschiedenen Filtern im Roten oder kurzwelligen Ultrarot. Nicht ganz so befriedigend sind bisher Gläser, die im Sichtbaren durchsichtig sind und dann im Ultraroten undurchlässig werden. Der Übergang vom Durchlässigkeitsbereich zum Absorptionsgebiet erfolgt bei ihnen nicht so rasch, wie bei der erstgenannten Serie.

Die klassischen Materialien, die als Verschlussfenster und Filter im Ultraroten benutzt werden, sind Quarz in kristalliner und geschmolzener Form, Flußspat und einige Alkalihalogenidkristalle. Bei diesen Materialien ist der Absorptionsverlauf in den letzten Jahren genauer untersucht worden. In den Abb. 14—19 ist der Einsatz der Absorption bei diesen Materialien dargestellt. Bei der Berechnung der Durchlässigkeiten sind außer der eigentlichen Absorption auch die Reflexionsverluste in Rechnung gesetzt worden. Die Durchlässigkeiten sind für 10 mm, 1 mm und 0,1 mm Schichtdicke angegeben. Die Werte für andere Dicken lassen sich mit genügender Genauigkeit interpolatorisch aus den Abbildungen entnehmen. Für die genauen Werte der Extinktionskoeffizienten muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Zum großen Teil findet man sie auch in dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN.

Die Durchlässigkeit der Alkalihalogenidkristalle im langwelligen Ultrarot, also jenseits ihrer Eigenschwingungen, ist in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden. Leider hat sich die Hoffnung, in diesen Substanzen brauchbare Filter für das langwelligste Gebiet zu finden, nicht recht erfüllt. Das Absorptionsvermögen dieser Stoffe nimmt

nach langen Wellen hin nur überraschend langsam ab. Dazu kommt, daß der verhältnismäßig hohe Wert des Brechungsindex ein kräftiges Reflexionsvermögen bedingt. Dieses wieder setzt die Durchlässigkeit

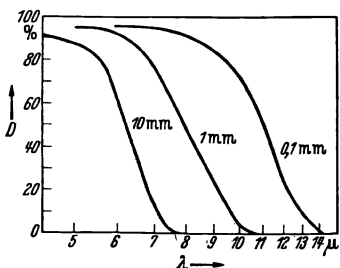


Abb. 14. Durchlässigkeit von LiF nach H. W. HOHL: Ann. Physik 29, 433—440 (1937).

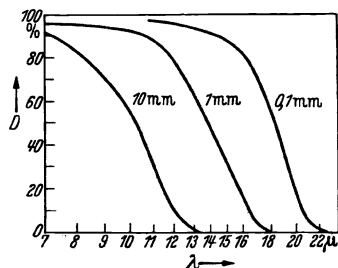


Abb. 15. Durchlässigkeit von NaF nach H. W. HOHL: Ann. Physik 29, 433—448 (1937).

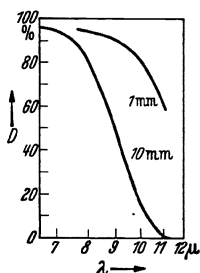


Abb. 16. Durchlässigkeit des Flußspats nach älteren Messungen.

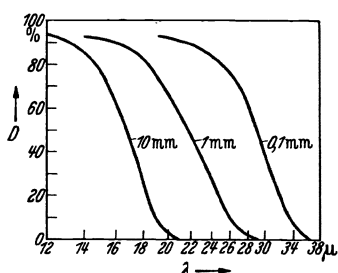


Abb. 17. Durchlässigkeit des NaCl nach L. KELLNER, geb. SPERLING [Z. Physik 56, 215—234 (1929)] und anderen älteren Messungen.

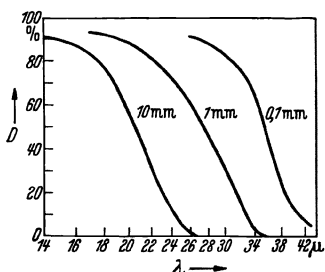


Abb. 18. Durchlässigkeit des KCl nach A. MENTZEL [Z. Physik 88, 178—196 (1934)] und anderen älteren Messungen.

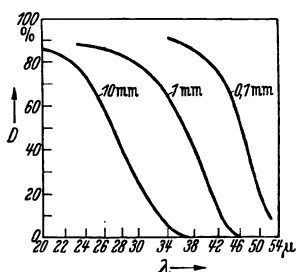


Abb. 19. Durchlässigkeit des KBr nach A. MENTZEL [Z. Physik 88, 178—196 (1934)].

selbst bei Fehlen aller Absorption herab und führt zu ausgeprägten Interferenzmaxima und Minima der Durchlässigkeit. Eine NaCl-Platte von 0,15 mm Dicke ist z. B. bei 100  $\mu$  erst etwa 15% durchlässig und bei 200  $\mu$  ungefähr 38%. Erst für den Wellenlängenbereich über 300  $\mu$  steht zu erwarten, daß die Alkalihalogenidkristalle brauchbare Filter abgeben werden (6). Doch hat leider das LiF, das da als erste Substanz in Betracht kommt, einen besonders hohen Brechungsindex ( $n = 3,1$ ).

Es ist auch versucht worden, Alkalihalogenide zu pulvern und dann auf Paraffin aufgestäubt oder in Paraffin eingebettet als Filter zu verwenden. Sehr befriedigend sind die Resultate nicht (73).

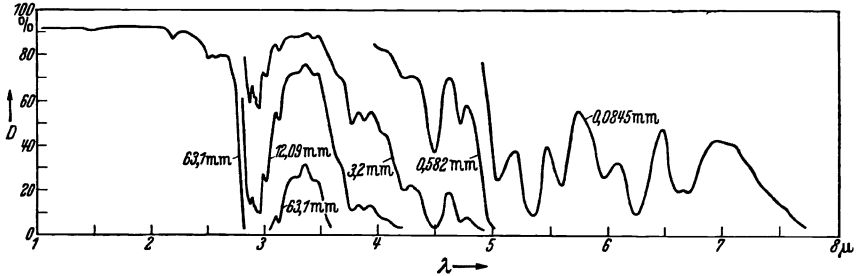


Abb. 20. Durchlässigkeit von kristallinem Quarz, senkrecht zur optischen Achse geschnitten.

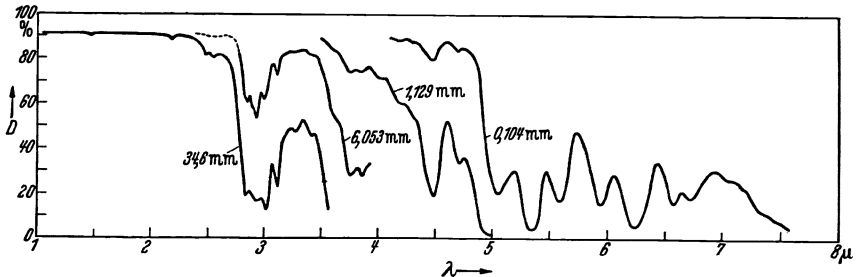


Abb. 21. Durchlässigkeit von kristallinem Quarz, parallel zur optischen Achse geschnitten.

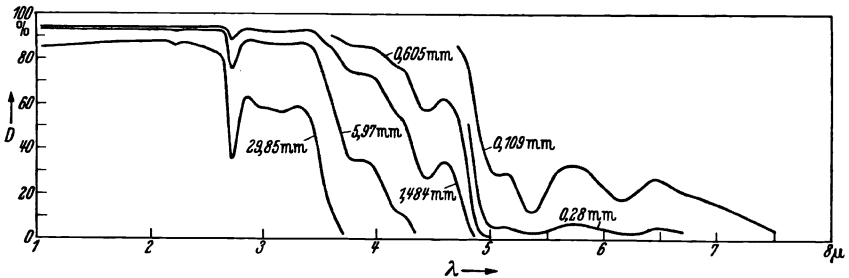


Abb. 22. Durchlässigkeit von geschmolzenem Quarz.

Von großer technischer Wichtigkeit ist der Absorptionsverlauf des kristallinen und geschmolzenen Quarzes. Die Abb. 20—24 bringen eine ausführliche Übersicht. Die Messungen im Kurzwelligen sind der Arbeit von DRUMMOND (74) entnommen, die Kurven für den langwelligen Teil stammen von BARNES, CARTWRIGHT (75, 73) und einer im Druck befindlichen Arbeit von B. KOCH (6). Kürzlich hat W. STEIN die überraschende Beobachtung gemacht, daß kristalliner Quarz in der Gegend von  $17\mu$  ein bisher unbekanntes Durchlässigkeitsgebiet besitzt, das bei

Schichtdicken unter 1 mm recht beachtlich ist. Seine ausführlichen Messungen stehen vor dem Abschluß.

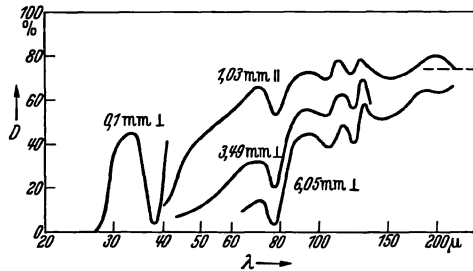


Abb. 23. Durchlässigkeit von kristallinem Quarz.

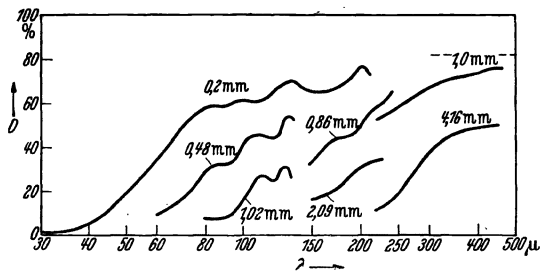


Abb. 24. Durchlässigkeit von geschmolzenem Quarz.

Platten aus Paraffin haben sehr viel Verwendung gefunden. Für sichtbares Licht wirkt Paraffin mehr zerstreud als absorbierend.

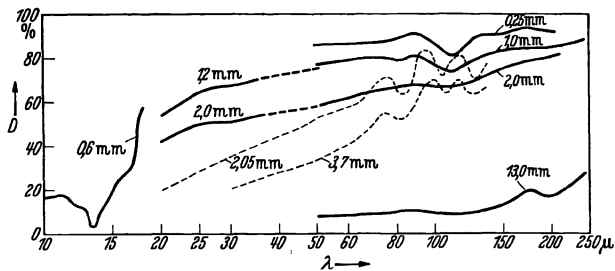


Abb. 25. Durchlässigkeit von Paraffin. — Schmelzpunkt 68—72° C, - - - Schmelzpunkt 42—44° C.

Es fehlen bisher genauere Untersuchungen darüber, wie in dieser Hinsicht die Verhältnisse im Ultrarot liegen. Im Kurzwelligen tritt sicher echte Absorption auf entsprechend den Eigenschwingungen im Paraffinmolekül, doch scheint auch noch Zerstreuung vorzuliegen. In der Abb. 25 sind einige Durchlässigkeitsmessungen zusammengestellt. Sie beziehen sich zum Teil auf Paraffin mit dem Schmelzpunkt 68—72° C, zum Teil mit dem Schmelzpunkt 42—44° C. Die Messungen mit letzterem sind von BARNES (75) ausgeführt, die anderen im Bereich von 50—240  $\mu$ .

von CARTWRIGHT (73). Beide arbeiteten mit Gitterspektrometern. BARNES verwandte stärkere Dispersion. Die Banden, die er in der Gegend von  $100 \mu$  findet, können daher bei der anderen Paraffinsorte auch vorhanden sein. Auch CARTWRIGHT findet, daß das tiefer schmelzende Paraffin unterhalb  $100 \mu$  stärker absorbiert, daß aber über  $100 \mu$  der Unterschied unmerklich wird. Die übrigen Messungen im kurzwelligen Teil sind von L. KELLNER, geb. SPERLING (69) ausgeführt.

Die Bedeutung des Paraffins liegt darin, daß kein anderer fester Körper bekannt ist, der im Langwelligen so hohe Durchlässigkeit besitzt (kleine Dielektrizitätskonstante). Die schlechte Durchlässigkeit im Kurzwelligen macht es gleichzeitig zu einem guten StrahlungsfILTER.

Besonders dünne Paraffinschichten erhält man durch Eintauchen von dünnen Celluloidmembranen in geschmolzenes Paraffin. Beim Herausziehen bleibt eine dünne Schicht beiderseitig haften. Diese Schichten schwächen das Kurzwellige immer noch recht kräftig.

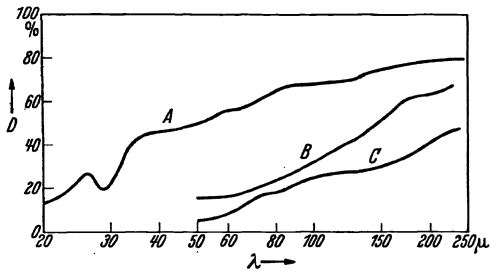


Abb. 26. Durchlässigkeit von Papier. A schwarzes Seidenpapier 0,025 mm, B weißes Filterpapier 0,13 mm, C schwarzes Papier 0,13 mm (zum Einpacken von Photoplatten).

Als sonstige Filter, die das Kurzwellige absorbieren und das Langwellige durchlassen, sind außer Paraffin noch die seit langem üblichen Filter aus Rußschichten und aus Papier in Verwendung geblieben. Der Verwendung dieser Substanzen haftet immer insofern etwas unbefriedigendes an, als sie nicht gut definiert sind. Durchlässigkeitsmessungen an diesen und ähnlichen Materialien im Gebiet von  $20$ — $240 \mu$  findet man in den schon erwähnten Arbeiten von BARNES (75) und CARTWRIGHT (73). Diesen Arbeiten ist die Abb. 26 über die Durchlässigkeit verschiedener Papiersorten entnommen.

**19. Gitter.** Die besten Erfolge in der Zerlegung der ultraroten Strahlung sind mit Beugungsgittern erzielt worden. Ihre Verwendung ist für alle Wellenlängen des ultraroten Spektrums möglich.

Man darf die Anwendung des Beugungsgitters im Ultraroten nicht ohne weiteres mit der im Sichtbaren oder Ultravioletten vergleichen. In letzteren Gebieten dient das Gitter nämlich hauptsächlich dazu, bei Emissionsspektren, die Linien oder Bandenstruktur aufweisen, hohe Dispersion und äußerste Präzision der Wellenlängenbestimmung zu ermöglichen. Das Ultrarotgitter wird dagegen in einen Monochromator eingebaut und soll dort ein kontinuierliches Spektrum möglichst sauber zerlegen. Dafür ist das Gitter aber eigentlich seinem Wesen nach wenig geeignet. Man mache sich klar, daß jedes einzelne Linienelement des Gitters zunächst mal alle Wellen mehr oder minder in den Halbraum zerstreut, jedenfalls

alle Wellen auch in die Richtung abbeugt, in der man dann die monochromatische Strahlung erhofft. Erst von einem Interferenzeffekt zwischen den Elementarbüscheln der vielen regelmäßig angeordneten Linienelemente des Gitters erwartet man dann eine Auslöschung aller unerwünschten Wellen und eine Summation der wenigen erwünschten. Die Praxis hat erwiesen, daß diese Hoffnung im wesentlichen in Erfüllung geht, aber der Experimentator wird gut tun, sich immer bewußt zu sein, daß jede Unregelmäßigkeit in der Struktur seines Gitters sich dahin auswirkt, daß die Interferenzauslöschung nicht mehr einwandfrei funktioniert, und er daher immer mit einer Beimischung aller anderen Wellenlängen als falsche Strahlung rechnen muß. Diese Bemerkung hat nichts zu tun mit der bekannten Überlagerung der Spektren verschiedener Ordnung entsprechend der Grundformel des Gitters

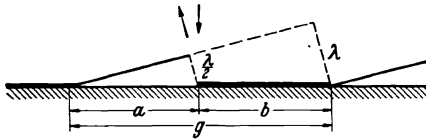


Abb. 27. Entstehung des Spektrums 1. Ordnung bei einem Plangitter.

$m\lambda = g \sin \varphi$ , wonach alle Wellen  $\lambda$ , für die das Produkt  $m\lambda$  einen festen Wert hat, sich überlagern. Die Verhältnisse liegen jedenfalls sicher ungünstiger als bei Verwendung eines Prismas, bei dem aber bekanntlich auch

falsche Strahlung auftritt. Über Störeffekte, die etwa den Gittergeistern entsprechen, findet man in der Ultrarotliteratur bisher keine Angaben, ebensowenig über die merkwürdigen Intensitätsanomalien in Beugungsspektren, die zuerst von R. W. WOOD beobachtet worden sind (80, 81).

Für das kurzwelligste Ultrarot hat man mit bestem Erfolg normale optische Gitter verwendet. Erst für etwas längere Wellen benutzt man speziell gebaute Ultrarotgitter. Die größere Gitterkonstante macht es ferner technisch möglich, den einzelnen Gitterstrichen eine bestimmte Form zu geben, und dadurch die Intensität zu steigern.

Für die Ultrarottechnik charakteristisch und in den letzten Jahren mit Erfolg verwendet sind die Drahtgitter, die Laminar- und die Stufengitter. Wenn man die Vor- und Nachteile dieser drei Typen betrachtet, kommt man etwa zu folgendem Resultat: Es sollen ein Drahtgitter, ein Laminar- und ein Stufengitter gleicher Gitterkonstante bezüglich der Intensität im Spektrum erster Ordnung miteinander verglichen werden, wobei die einfallende Strahlung als senkrecht zur Gitterfläche gerichtet vorausgesetzt wird. Man denke sich zunächst ein Plangitter, bei dem in regelmäßiger Wiederholung reflektierende Streifen der Breite  $a$  mit nicht reflektierenden Streifen der Breite  $b$  abwechseln (Abb. 27). Die Gitterkonstante ist dann  $g = a + b$ . Hält man die Gitterkonstante fest und verändert das Verhältnis von  $a$  zu  $b$ , so bekommt das Spektrum erster Ordnung maximale Intensität, wenn  $a = b = g/2$  wird. Man erkennt dies leicht an Hand der Abbildung. Läßt man  $a$  kleiner als  $g/2$  werden, so nimmt die reflektierende Fläche ab und damit die Intensität. Läßt man  $a$  größer

als  $g/2$  werden, so kommen Elementarwellen hinzu, die einen Gangunterschied von  $\lambda/2$  gegen die bereits vom ersten Teil reflektierten Wellen aufweisen und daher zu einer Intensitätsabnahme führen. Ein Gitter mit  $a = b = g/2$  ist also der lichtstärkste Typ seiner Art, und zwar gilt dies gleichmäßig für alle Wellenlängen. Ferner ist sehr wertvoll, daß das Spektrum zweiter Ordnung bei diesem Gittertyp verschwindet, weil jeder einzelne Streifen der Breite  $g/2$  keine Strahlung in die Richtung abbeugt, in der das Spektrum zweiter Ordnung zustande käme. Ebenso fehlen alle weiteren Spektren gerader Ordnung. Für das Folgende sei ferner vermerkt, daß die Intensität im Spektrum erster Ordnung  $4/\pi^2 \sim 4/10$  von der Intensität im Spektrum nullter Ordnung beträgt. Die üblichen Drahtgitter gehören zu dem beschriebenen Typ und besitzen daher seine Eigenschaften.

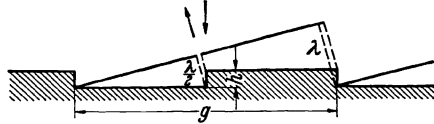


Abb. 28. Entstehung des Spektrum 1. Ordnung bei einem Laminargitter.

Zum Laminargitter (76, 77) kommt man dann durch folgende Überlegung: Es war vorhin gesagt worden, daß die Fläche  $b$  geschwärzt werden müsse, weil von  $b$  Elementarwellen in der Richtung des Spektrums erster Ordnung ausgehen, die einen Gangunterschied von  $\lambda/2$  gegen die bereits von  $a$  reflektierten Wellen besitzen und daher zu einer Intensitätsabnahme führen. Man kann aber die geschwärzte Fläche  $b$  durch eine reflektierende

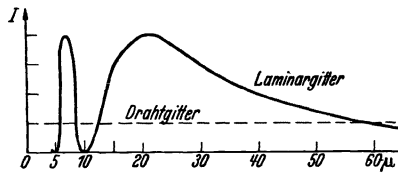


Abb. 29. Angenäherter Verlauf der Intensität  $I$  im Spektrum 1. Ordnung bei einem Laminargitter ( $h = 5 \mu$ ) —, Drahtgitter — — —.

Fläche ersetzen, wenn man die neue Fläche um eine Strecke  $h$  vom ungefähren Betrage  $\lambda/4$  höher anbringt (vgl. Abb. 28). Dann wird die einfallende Welle an  $b$  früher reflektiert, der störende Gangunterschied von  $\lambda/2$  beseitigt. Die von  $b$  reflektierte Welle läuft jetzt in Phase mit der an  $a$  reflektierten. Man erhält daher die doppelte Amplitude im Spektrum und die vierfache Intensität. Darin liegt also der Vorteil des Laminargitters gegenüber dem ersten Gittertyp. Auch die Eigenschaft, keine Spektren gerader Ordnung zu geben, bleibt erhalten, soweit man die Streifen  $a$  und  $b$  noch als unabhängige einzelne Spalte behandeln darf. Der Nachteil des Laminargitters liegt darin, daß die Intensität im Spektrum erster Ordnung nicht mehr wellenlängenunabhängig ist, weil es ja auf das Verhältnis der Wellenlänge zur Stufenhöhe  $h$  ankommt. Eine berechnete Intensitätsverteilung ist in Abb. 29 dargestellt. Da die technische Ausführung der Gitter nicht immer genau der theoretischen Form entspricht, so stimmt die wirkliche Intensitätsverteilung nicht ganz genau mit der voraus berechneten überein. Ausführlich mit der Theorie des Laminargitters beschäftigt sich die Arbeit von HELLEWEGE (78).

Zum Stufengitter, auch ECHELETTE-Gitter genannt (79), kommt man, wenn man sich auf das ursprüngliche Plangitter schief liegende, reflektierende Flächenelemente unter einem solchen Winkel aufgesetzt denkt, daß die einfallende Welle geometrisch in die Richtung des Spektrums erster Ordnung reflektiert wird (Abb. 30). Dann hat man im Spektrum erster Ordnung eine Intensität, wie sie sonst dem Spektrum nullter Ordnung zukommt. Im Vergleich zum erstbesprochenen Gittertyp hat man außerdem noch eine Verdoppelung der Breite der reflektierenden Flächen. Die Intensität des Stufengitters ist daher  $4 \cdot \pi^2/4 \sim 10$ mal größer als die Intensität des ersten Gittertyps. Diesem großen Vorteil stehen folgende Nachteile gegenüber: Ein Spektrum zweiter Ordnung

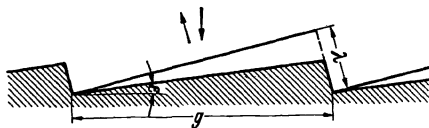


Abb. 30. Entstehung des Spektrums 1. Ordnung bei einem Stufengitter.

tritt auf. Ferner gibt es nur ein lichtstarkes Spektrum erster Ordnung. Das andere Spektrum erster Ordnung ist sehr schwach. Das ist insofern ein Nachteil, als die Ausmessung beider Spektren erster Ordnung für genaue

Wellenlängenmessungen und für Kontrollzwecke recht wesentlich ist.

Nur für eine Wellenlänge  $\lambda_m$  sind die geometrischen Bedingungen erfüllt, die den Höchstwert der Intensität in dem einen Spektrum erster Ordnung ergeben. Für andere Wellenlängen ist die Intensität geringer. Es besteht also wie beim Laminargitter eine ungleichmäßige Intensitätsverteilung im Spektrum erster Ordnung. Da die Welle  $\lambda_m$  in die Richtung des Spektrums erster Ordnung durch „geometrische Reflexion“ gebracht wird, jede andere Welle aber durch eine „Beugung“, so erwartet man vielleicht zunächst eine sehr rasche Abnahme der Intensität im Spektrum, wenn man sich von  $\lambda_m$  entfernt. Das ist aber nicht der Fall. Wenn man es nachrechnet, findet man, daß der Intensitätsabfall beim Stufengitter ungefähr ebenso rasch nach beiden Seiten von der Stelle des Maximums hin erfolgt, wie beim Laminargitter. Ferner ergibt sich, daß der Intensitätsabfall bei beiden Gittertypen nur in geringem Maße von der Gitterkonstanten abhängt. Qualitativ überschaut man diese Verhältnisse schon durch folgende Betrachtung: Ein in letzter Zeit zu einer grundlegenden Arbeit verwandtes Stufengitter (55b) hat die Gitterkonstante  $22,2 \mu$ , einen Neigungswinkel  $\varepsilon = 24^\circ$  und das Maximum der Intensität für  $\lambda_m = 18 \mu^1$ . Bei dieser geringen Breite des reflektierenden Einzelstreifens ist die Beugung für eine  $18 \mu$  Welle so stark, daß man weniger von einer geometrischen Reflexion im eigentlichen Sinne reden

<sup>1</sup> Das Gitter ist so aufgestellt, daß die reflektierte Strahlung nahezu in der gleichen Richtung läuft, wie die einfallende. Für das Spektrum erster Ordnung gilt dann  $\lambda = 2g \sin(\alpha + \varepsilon)$ . Infolge des Faktors  $2g$  tritt das Spektrum erster Ordnung bei einer Schiefstellung des Gitters um etwa  $24^\circ$  auf. Für die Wellenlänge  $18 \mu$  hat die Intensität das Maximum, für  $25 \mu$  ist sie nach einer Überschlagsrechnung auf etwa 75 % abgesunken.



kann, als von einer angenähert gleichmäßigen Zerstreung in den Halbraum. Dieser Umstand ist der Grund dafür, daß die Wellenlängenabhängigkeit der Intensität im Spektrum erster Ordnung sich in mäßigen Grenzen hält. Wählt man eine größere Gitterkonstante, dann wird natürlich der Intensitätsabfall nach beiden Seiten bezogen auf den Winkel rascher, bezogen auf die Wellenlänge aber nicht wesentlich, weil die Wellen mit zunehmender Gitterkonstanten dichter zusammenrücken.

Im günstigsten Fall stehen also die Intensitätsverhältnisse bei einem Drahtgitter, Laminar- und Stufengitter im Verhältnis 1 : 4 : 10.

Über Gitter-Spektroskopie im langwelligen Ultrarot ist vor kurzem ein Bericht von RANDALL erschienen (55b), auf den hier besonders hingewiesen sei.

Die vorliegenden Ausführungen sollen einen Überblick über die Fortschritte auf dem Gebiete der Ultrarottechnik geben. Der Reiz dieses Gebietes liegt darin, daß hier die Verknüpfung von rein naturwissenschaftlicher Beobachtung und Erkenntnis mit dem Fortschritt der Methodik noch aufs engste verknüpft ist. Es ist kennzeichnend für die Jugendlichkeit dieses an sich alten Gebietes, daß eine große Zahl von Apparaten und Instrumenten, mit denen die Fortschritte erzielt werden, nicht in fertigem Zustande käuflich erworben, sondern erst vom einzelnen Forscher hergestellt oder nach besonderer Angabe beschafft werden. Der vorliegende Bericht soll diese Weiterarbeit erleichtern.

### Literaturverzeichnis.

Das Literaturverzeichnis erstrebt keine Vollständigkeit; es enthält nur die im vorstehenden Bericht angeführten Arbeiten.

1. SCHAEFER, CL. u. F. MATOSI: Das ultrarote Spektrum. Berlin: Julius Springer 1930.
2. TINGWALDT, C.: Physik. Z. **36**, 627—629 (1935).
3. BADGER, M. and C. H. CARTWRIGHT: Physic. Rev. **33**, 692—700 (1929).
4. KÜHNE, J.: Z. Physik **84**, 722—731 (1933).
5. PFUND, A. H.: Science (N. Y.) **82**, 597, 598 (1935). — J. opt. Soc. Amer. **26**, 439—442 (1936).
6. KOCH, B.: Diss. Berlin. Erscheint demnächst in den Annalen der Physik.
7. NICHOLS, E. F. and J. D. TEAR: Astrophysic. J. **61**, 17—37 (1925).
8. GLAGOLEWA-ARKADIEWA, A.: Z. Physik **24**, 153—165 (1924); **55**, 234 bis 251 (1929); **58**, 134—138 (1929).
9. LEWITZKY, M.: Physik. Z. **25**, 107—109 (1924); **27**, 177—182 (1926); **28**, 821—825 (1927); **31**, 769—771 (1930); **32**, 252—255 (1931); **35**, 361—367 (1934).
10. MEES, C. E. K.: J. opt. Soc. Amer. **25**, 80—83 (1935).
11. EGGERT, J.: Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A. G., Bd. IV, S. 101—118. Leipzig: S. Hirzel 1935.
12. DIETERLE, W. u. O. RIESTER: Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A. G., Bd. V, S. 219—223. Leipzig: S. Hirzel 1937.

13. KIENLE, H.: WIEN-HARMS Handbuch der Experimental-Physik, Bd. XXVI, S. 670—673. 1937.
14. CZERNY, M.: Z. Physik **53**, 1—12 (1929).
15. — u. P. MOLLET: Z. Physik **108**, 85—100 (1937).
16. SUHRMANN, R.: Erg. exakt. Naturwiss. **13**, 148 (1934).
17. KLUGE, W.: Z. techn. Physik **16**, 184—193 (1935).
18. GEFFCKEN, H. u. H. RICHTER: Die Photozelle in der Technik, S. 23—26. Berlin-Tempelhof: Deutsch-Literarisches Institut J. Schneider 1936.
19. KLUGE, W., O. BEYER u. H. STEYSKAL: Z. techn. Physik **18**, 219—228 (1937).
20. FISCHER, FR., B. GUDDEN u. M. TREU: Z. Physik **107**, 200—204 (1937).
21. — — — Physik. Z. **39**, 127—134 (1938).
22. PFUND, A. H.: Rev. sci. Instr. **1**, 397—399 (1930). — J. opt. Soc. Amer. **23**, 375—378 (1933).
23. KERKHOF, F.: Ann. Physik **31**, 315—336 (1938).
24. MURMANN, H.: Z. Physik **54**, 741—760 (1929).
25. WOLTERSDORFF, W.: Z. Physik **91**, 230—252 (1934).
26. CARTWRIGHT, C. H.: Rev. sci. Instr. **4**, 382—384 (1933).
27. ISING, G.: Philosophic. Mag. **1**, 827—834 (1926).
28. MOLL, W. J. H. u. H. C. BURGER: Z. Physik **34**, 112—119 (1925). — Philosophic. Mag. **50**, 618—624 (1925).
29. CZERNY, M.: Ann. Physik **12**, 993—1100 (1932).
30. CARTWRIGHT, C. H.: Z. Physik **92**, 153—171 (1934).
31. THEISSING, H.: Physik. Z. **38**, 557—564 (1937).
32. CARTWRIGHT, C. H.: Ann. Physik **18**, 656—678 (1933).
33. MÜLLER, C.: Naturwiss. **19**, 416—419 (1931).
34. BOSWORTH, R. C. L.: Trans. Faraday Soc. **30**, 554—560 (1934).
35. MOON, P. and L. R. STEINHARDT: J. opt. Soc. Amer. **28**, 148—162 (1938).
36. MÜLLER, R.: Ann. Physik **1**, 613—657 (1929).
37. ZAPF, C.: Ann. Physik **27**, 479—481 (1936).
38. GEHRKE, E. u. B. VOIGT: Z. techn. Physik **12**, 684—686 (1931); **13**, 387—390 (1932).
39. MOLL, W. J. H. u. H. C. BURGER: Z. Physik **34**, 109—111 (1925). — Philosophic. Mag. **50**, 624—626 (1925).
40. BERGMANN, L.: Physik. Z. **32**, 688—690 (1931).
41. BARNES, R. B. u. F. MATOSI: Z. Physik **76**, 24—37 (1932).
42. CZERNY, M.: Z. Physik **90**, 468—479 (1934).
43. — H. HEINS u. W. WOLTERSDORFF: Z. Physik **95**, 262—264 (1935).
44. LEHRER, E.: Z. techn. Physik **18**, 393—396 (1937).
45. PFUND, A. H.: Science (N. Y.) **69**, 71, 72 (1929).
46. HARDY, J. D.: Rev. sci. Instr. **1**, 429—448 (1930).
47. FIRESTONE, F. A.: Rev. sci. Instr. **3**, 163—188 (1932).
48. HAYES, H. V.: Rev. sci. Instr. **7**, 202—204 (1936).
49. HALL, W. M.: Rev. sci. Instr. **7**, 205, 206 (1936).
50. WILLENBERG, H.: Z. Physik **74**, 663—680 (1932).
51. MÖNCH, G. u. H. WILLENBERG: Z. Physik **77**, 170—173 (1932).
52. CZERNY, M. u. P. MOLLET: Z. techn. Physik **18**, 582—584 (1937).
53. — u. A. F. TURNER: Z. Physik **61**, 792—797 (1930).
54. — u. W. PLETTIG: Z. Physik **63**, 590—595 (1930).
55. RANDALL, H. M.: Rev. sci. Instr. **3**, 196—200 (1932). — Rev. mod. Physics **10**, 72—85 (1938).
56. JENTZSCH, F.: GEIGER-SCHEELS Handbuch der Physik, Bd. XVIII, S. 280. 1927.

57. STRONG, J.: *Physic. Rev.* **45**, 769 (1934) (kurzer Sitzgsber.).—*Astrophys. J.* **83**, 401—423 (1936).
58. KYROPOULOS, S.: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **154**, 308 (1926).
59. KORTH, K.: *Z. Physik* **84**, 677—685 (1933).
60. STOCKBARGER, D. C.: *Rev. sci. Instr.* **7**, 133—136 (1936).
61. BARNES, R. B.: *J. opt. Soc. Amer.* **28**, 140—143 (1938).
62. SHEARIN, P. E. and E. K. PLYLER: *J. opt. Soc. Amer.* **28**, 61 (1938).
63. DREISCH, TH.: *Z. Physik* **42**, 426, 427 (1927).
64. BARNES, R. B. and L. G. BONNER: *Physic. Rev.* **49**, 732—740 (1936).  
Eine kurze Mitteilung findet sich schon vorher bei R. B. BARNES, R. R. BRATTAIN u. R. S. FIRESTONE: *Physic. Rev.* **47**, 792 (1935).
65. KORTH, K.: *Götting. Nachr., Math.-physik. Kl.* **1932**, H. 5.
66. HOHLS, H. W.: *Ann. Physik* **29**, 433—448 (1937).
67. REINKOBER, O. u. M. BLUHT: *Ann. Physik* **6**, 785—792 (1930).
68. RUBENS, H. u. G. HETTNER: *Berl. Ber.* **1916**, 174.
69. KELLNER, L. geb. SPERLING: *Z. Physik* **56**, 215—234 (1929).
70. RUBENS, H.: *Berl. Ber.* **1915**, 1—20.
71. CZERNY, M.: *Z. Physik* **65**, 600—631 (1930).
72. LIEBISCH, TH. u. H. RUBENS: *Berl. Ber.* **1919**, 198—219; **1921**, 211—220.
73. CARTWRIGHT, C. H.: *Z. Physik* **90**, 480—488 (1930).
74. DRUMMOND, D. G.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **153**, 328—339 (1936).
75. BARNES, R. B.: *Physic. Rev.* **39**, 562—575 (1932).
76. BADGER, R. M.: *J. opt. Soc. Amer.* **15**, 370 (1927).
77. CARTWRIGHT, C. H.: *J. opt. Soc. Amer.* **21**, 785—791 (1931).
78. HELLWEGE, K. H.: *Z. Physik* **106**, 588—596 (1937).
79. WOOD, R. W. and TROWBRIDGE: *Philosophic. Mag.* **20**, 886 (1910).
80. STRONG, J.: *Physic. Rev.* **49**, 291—296 (1936).
81. FANO, U.: *Ann. Physik* **32**, 393—443 (1938).

# Ergebnisse der Ultrarotforschung.

Von **F. MATOSSI**, Breslau, z. Z. Berlin-Dahlem.

Mit 30 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorbemerkungen . . . . .	108
I. Das ultrarote Spektrum einzelner Moleküle . . . . .	109
1. Zweiatomige Moleküle . . . . .	109
2. Allgemeines über mehratomige Moleküle . . . . .	110
3. Lineare Moleküle (CO <sub>2</sub> u. a.) . . . . .	114
4. Symmetrischer Kreisel (NH <sub>3</sub> u. a.) . . . . .	119
5. Tetraedermoleküle (CH <sub>4</sub> u. a.) . . . . .	122
6. Unsymmetrischer Kreisel (H <sub>2</sub> O u. a.) . . . . .	124
7. Sonderfälle . . . . .	125
8. Organische Moleküle . . . . .	127
9. Intensitätsmessungen . . . . .	129
II. Das ultrarote Spektrum von festen Körpern . . . . .	132
10. Alkalihalogenide . . . . .	132
11. Silikate . . . . .	136
12. Gläser . . . . .	141
13. Temperaturabhängigkeit der Absorption . . . . .	144
14. Umwandlungsvorgänge in festen Körpern . . . . .	146
III. Zwischenmolekulare Wirkungen in Flüssigkeiten . . . . .	150
15. Quasikristalline Struktur und ultrarotes Spektrum . . . . .	150
16. Wäßrige Lösungen . . . . .	152
17. OH-Gruppen in Lösung . . . . .	155
IV. Einige spezielle Anwendungen . . . . .	157
18. Streuung der Strahlung in Pulvern und Metallen . . . . .	157
19. Plastizität von Steinsalz. Chemische Anwendungen . . . . .	158
Literaturverzeichnis . . . . .	160

*Vorbemerkungen.* In diesem Bericht sollen die molekularphysikalischen Ergebnisse der Ultrarotforschung dargestellt werden. Wie im vorstehenden Artikel von CZERNY und RÖDER über die Fortschritte der Ultrarottechnik werden im wesentlichen nur Arbeiten nach 1930 berücksichtigt. Die Ergebnisse bis zu dieser Zeit finden sich in den Monographien von LECOMTE (1), RAWLINS und TAYLOR (2), SCHAEFER und MATOSSI (3), letztere im folgenden mit UR zitiert. Ohne im Rahmen eines solchen Berichts Vollständigkeit erstreben zu können, sollen doch nach Möglichkeit alle wichtigen Fragestellungen und Ergebnisse, zum Teil nur an Hand charakteristischer Beispiele, behandelt werden. Die Struktur der Moleküle konnte dabei, da sie erst kürzlich zusammenfassend dargestellt wurde (4), entsprechend kurz gebracht werden. Bezüglich der experimentellen Methodik verweise ich auf den Artikel von CZERNY und RÖDER.

## I. Das ultrarote Spektrum einzelner Moleküle.

Die Bedeutung des ultraroten Spektrums für die Molekülphysik liegt in der Erkenntnis, daß die Absorption ultraroter Strahlung auf den innermolekularen Schwingungen und den Rotationen eines Moleküls beruht, ohne daß Vorgänge in der Elektronenhülle dabei mitwirken. Die Moleküle sollen sich also im Elektronengrundzustand befinden; bezüglich ihrer Schwingung und Rotation sind sie angeregter Zustände fähig, die nach der Quantenmechanik bei gegebener Struktur des Moleküls berechenbar sind. Man unterscheidet bekanntlich zwischen reinen Rotationsspektren, bei denen sich nur der Rotationszustand ändert, und den Rotationsschwingungsspektren; wo gleichzeitig Schwingungs- und Rotationsübergänge an der Entstehung der im Ultrarot gelegenen Absorptionsbanden eines Gases beteiligt sind. Die Spektroskopie der ultraroten Banden eines Gases lehrt also die Schwingungs- und Rotationszustände von einzelnen Molekülen erkennen, und daraus lassen sich Schlüsse auf die Struktur des Moleküls und die in ihm herrschenden Kräfte ziehen. Auch in Flüssigkeiten und in manchen Kristallen wird das Spektrum im wesentlichen durch die Einzelmoleküle bedingt. Die Wirkungen zwischenmolekularer Art werden später besprochen werden.

**1. Zweiatomige Moleküle.** Bis 1930 war die Untersuchung und Auswertung der Spektren der zweiatomigen Gase in der Hauptsache zum Abschluß gebracht (UR, S. 178f.). Durch die Entdeckung des schweren Wasserstoffs war es aber neuerdings möglich, das Verhalten isotoper Atome im Molekül sehr genau auf Grund der Isotopenverschiebung der Bandenlinien zu studieren. Infolge der anderen Masse wird ja einerseits die Schwingungsfrequenz verlagert, andererseits das Trägheitsmoment der Molekel verändert; der Schwingungseffekt überwiegt. Bei der Berechnung der Frequenzänderungen wird nun die Voraussetzung gemacht, daß die Struktur des Moleküls sowie die Kräfte in ihm ungeändert bleiben, weil die Bindungseigenschaften eines Atoms dieselben sein müssen wie die des dazu isotopen; denn es hat sich nur die Kernmasse geändert, während Ladung und äußere Elektronenhülle identisch geblieben sind. Die schärfste Prüfung dieser Voraussetzung ist durch das Spektrum von DCl möglich, bei dem infolge des großen relativen Massenunterschieds von Deuterium zu Wasserstoff der Isotopeneffekt besonders groß ist und dessen Banden man wie die des HCl sehr genau ausmessen kann (5). Außerdem ist eine vollständige Theorie des Rotationsschwingungsspektrums der zweiatomigen Molekel vorhanden (6), die sich für HCl gut bewährt hat.

Die DCl-Grundschiwingung liegt bei etwa  $4,8 \mu$ , die des HCl bei etwa  $3,5 \mu$ , eine störende Überlagerung findet daher nicht statt. Aus dem Vergleich der Spektren findet man für das Verhältnis  $\rho$  der reduzierten Massen von HCl und DCl den Wert  $0,514430$ . Da die effektive schwingende Ladung nach Abschnitt 9 nur etwa  $0,2e$  beträgt, so schwingt

nun nicht ein H-Ion  $H - e$  gegen ein  $Cl + e$ , sondern nur  $H - 0,2e$  oder  $D - 0,2e$  gegen  $Cl + 0,2e$ . Unter Berücksichtigung dieser Tatsache berechnet sich aus den Beobachtungen sowohl an  $HCl^{35}$  bzw.  $DCl^{35}$  als auch an  $HCl^{37}$  bzw.  $DCl^{37}$   $D$  zu  $2,01360 \pm 0,00002$  (7), wenn  $H = 1,00778$  gesetzt wird. Der massenspektrographische Wert beträgt  $D = 2,01363 \pm 0,00008$  (8), was in glänzender Übereinstimmung zu der genannten optisch bestimmten Masse steht und die Voraussetzung über Struktur und Kräfte hinreichend beweist.

Aus dem Intensitätsverhältnis der sich entsprechenden Linien schließt man (5) auf ein Häufigkeitsverhältnis im natürlichen Präparat von  $HCl : DCl = 35000 : 1$ . Die Beobachtungen selbst wurden an einem auf den zehnfachen Betrag an  $DCl$  angereicherten Präparat angestellt.

Eine genaue Prüfung des Spektrums von  $HCl$  bezüglich des Auftretens von Linien, die man einem Isotop  $HCl^{39}$  zuordnen könnte, hat ergeben, daß, im Gegensatz zu älteren Arbeiten (9), die Existenz von  $Cl^{39}$  nicht nachgewiesen werden kann. Das Mengenverhältnis  $Cl^{39}$  zu  $Cl^{37}$  müßte kleiner als  $1 : 1600$  sein (10).

Ein bemerkenswertes Einzelergebnis ist weiter die Entdeckung des reinen Rotationsspektrums des  $HCl$ -Moleküls im ersten angeregten Schwingungszustand, welches STRONG (11) bei Emissionsmessungen der  $HCl$ -Flamme im langwelligen Ultrarot als eine nahezu äquidistante Folge von Linien beobachtet hat, die neben den Linien des normalen Rotationspektrums nur sehr schwach auftraten. Nur bei den hohen Emissionstemperaturen war es überhaupt möglich, die den Rotationsübergängen im angeregten Schwingungszustand entsprechenden Linien zu erhalten.

**2. Allgemeines über mehratomige Moleküle.** Nachdem die Grundlagen der Theorie der Molekülspektren an den zweiatomigen Gasen geprüft waren, ist nun der Schwerpunkt der Ultrarotforschung auf die Analyse der Spektren mehratomiger Moleküle verlegt worden. Wir werden zunächst die allgemeinen Begriffe und Grundsätze der Theorie dieser Spektren und ihrer Anwendung auf molekularphysikalische Fragen besprechen und sodann an einzelnen ausgewählten Beispielen die Ergebnisse der Analysen diskutieren (12).

Betrachten wir zunächst die Eigenschwingungen eines  $n$ -atomigen Moleküls, deren es bekanntlich  $3n - 6$  gibt. Diese lassen sich nach den Gesetzen der klassischen Mechanik, die hier an Stelle der Wellenmechanik gesetzt werden darf, berechnen, wenn die potentielle Energie  $U$  als Funktion der Verrückungen der  $n$  Atome aus ihrer Ruhelage bekannt ist. Rein formal ist  $U$  als quadratische Funktion dieser Verrückungen gegeben, wozu noch höhere Potenzen treten, wenn die anharmonische Bindung berücksichtigt werden soll, die zum Auftreten von Oberschwingungen führt. Besitzt das Molekül irgendwelche Symmetrieeigenschaften, dann wird angenommen, daß auch die potentielle Energie dieselbe Symmetrie aufweist. Dadurch verringert sich die Anzahl der voneinander unabhängigen Konstanten von  $U$ . Durch Auflösung der

Schwingungsgleichungen (unter Umständen nach Transformation auf praktisch geeignete Koordinaten, möglichst auf Normalkoordinaten) erhält man die Eigenfrequenzen  $\nu_i$  als Funktion der Konstanten der potentiellen Energie. Beim Auftreten von Symmetrien treten dabei Doppel- und Dreifachwurzeln der Schwingungsgleichung auf, die Zahl der voneinander verschiedenen Eigenschwingungen sinkt dann unter  $3n - 6$  herab. Z. B. hat ein reguläres Tetraedermolekül ( $\text{CCl}_4$ ) nur vier verschiedene Eigenschwingungen. Die eben genannte Darstellung von  $U$  ist immer möglich, aber im allgemeinen ist die Zahl der Konstanten von  $U$  größer als die Zahl der Eigenfrequenzen, so daß von letzteren, die allein experimentell zugänglich sind, nicht eindeutig auf die Form der Energie geschlossen werden kann. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit gibt es folgende Wege:

Man wählt eine speziellere Form der Energie etwa dadurch, daß man sie als Potential von Zentralkräften zwischen den  $n$  Atomen darstellt, wobei oft noch weiter dadurch vereinfacht wird, daß nur zwischen solchen Atomen Zentralkräfte angenommen werden, die in der chemischen Formel durch Valenzstriche verbunden sind. Ist nun die Zahl der Kraftkonstanten kleiner als die der Frequenzen, so müssen zwischen diesen gewisse Beziehungen gelten, wodurch die Möglichkeit zu einer Prüfung der Zentralkrafthypothese gegeben ist.

Erfahrungsgemäß reicht die Annahme von Zentralkräften aber nur in einzelnen Fällen aus, um die beobachteten Frequenzen zu erklären. Man muß also Zusatzkräfte annehmen, deren Wahl in weitgehendem Maße willkürlich ist<sup>1</sup>. Das weitgehendst brauchbare Kräftesystem ist das „Valenzkraftsystem“, das den Vorteil besitzt, im chemischen Sinn anschaulich zu sein; bei diesem werden neben den längs der Valenzstriche wirkenden Zentralkräften nur solche Kräfte angenommen, die proportional den Winkeländerungen des Moleküls sind und ihnen entgegenwirken.

Je nach der Wahl der Zusatzkräfte werden sich dann auch im allgemeinen die Werte der Konstanten der Zentralkräfte innerhalb des gesamten Kraftsystems ändern. Nur im Fall des linearen dreiatomigen und des ebenen vieratomigen Moleküls ist es ohne weiteres möglich (13), die Zentralkräfte eindeutig zu bestimmen.

Ein weiteres Hilfsmittel zur Bestimmung von Kraftkonstanten für den Fall, daß zu wenig empirische Daten verfügbar sind, liegt in der Heranziehung des Isotopeneffekts (14, 15, 16). Da man, wie im Fall der zweiatomigen Moleküle, allgemein annehmen darf, daß durch die Ersetzung eines Atomes durch dazu isotope weder die Struktur, noch die Kräfteverhältnisse im Molekül abgeändert werden, erleiden die Frequenzen des isotopen Moleküls nur infolge der bekannten Änderung

<sup>1</sup> Nur für  $\text{H}_2\text{O}$  konnte ein willkürfreies Potential aus den wellenmechanischen Vorstellungen über die chemische Bindung rein theoretisch abgeleitet werden (17).

der Masse eine Verschiebung<sup>1</sup>. Zur Bestimmung der Kraftkonstanten, die invariant gegenüber der Isotopenvariation des Moleküls sind, stehen daher nun entsprechend mehr Frequenzen zur Verfügung.

Eine interessante erweiterte Anwendung dieser Methode machen CORIN und SUTHERLAND (18), indem sie das Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dessen Eigenschwingungen streng nur schwierig berechenbar sind, einmal als „Isotop“ von  $\text{CH}_4$  auffassen, sodann als solches von  $\text{CCl}_4$ . Sie nehmen an, daß die mittels des Isotopeneffektes und der Kraftkonstanten der reinen  $\text{XY}_4$ -Moleküle berechneten Eigenfrequenzen die wahren Eigenschwingungen einschließen. Im Fall des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hat dieser Kunstgriff tatsächlich Erfolg gehabt. So wurde z. B. eine Frequenz bei  $1060\text{ cm}^{-1}$

beobachtet, während aus dem Isotopeneffekt von  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{CCl}_4$  die Grenzen  $1108$  bzw.  $910$  berechnet wurden.

Zur praktischen Auswertung der Frequenzen zur Kräftebestimmung ist zunächst die Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den theoretisch berechneten

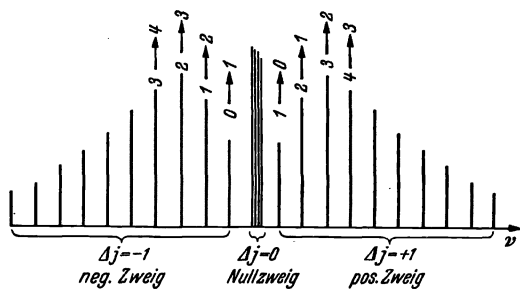


Abb. 1. Schema einer  $\pi$ -Bande.

vorzunehmen. Falls nicht die Größe der Frequenzen ohne weiteres Aufschluß gibt, dienen als Kriterien für diese Zuordnung folgende Umstände, die gleichzeitig wertvolle Hilfsmittel zur Strukturbestimmung sind.

a) Die Lösung der Schwingungsgleichung liefert eine theoretische Aussage darüber, ob die Schwingung des Dipolmoments parallel oder senkrecht zu der etwa vorhandenen Symmetrieachse des Moleküls stattfindet (Typus des symmetrischen Kreisels mit den Trägheitsmomenten  $A$  und  $B = C$ ); wir bezeichnen sie als  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Schwingung. Experimentell sind diese zu unterscheiden durch die Feinstruktur der Banden, die infolge der Rotation der Moleküle auftritt.

Die einfachste Struktur haben die  $\pi$ -Banden. Sie entsprechen ja den für zweiatomige Moleküle einzig möglichen Schwingungen. Ihre Feinstruktur besteht daher wie bei diesen aus einer äquidistanten Linienfolge, die in erster Näherung symmetrisch zur Nulllinie der Bande in einem positiven und negativen Zweig auftritt, wie es schematisch in Abb. 1 gezeichnet ist ( $\Delta j = \pm 1$ ,  $j =$  Rotationsquantenzahl für Rotation  $\perp$  zur Symmetrieachse). Der Abstand der Linien ist in erster Näherung

<sup>1</sup> Dabei ist folgende Beziehung oft von praktischem Wert: Das Produkt aller Frequenzen vom gleichen Schwingungstypus (z. B.  $\pi$ -Schwingungen, bzw.  $\sigma$ -Schwingungen, s. u.) unterscheidet sich von dem Produkt für das isotope Molekül durch einen Faktor, der nur von den bekannten Massen und Trägheitsmomenten abhängt (16).



durch  $\hbar/4\pi^2 C$  gegeben. Ferner existiert ein Nullzweig, der die Linien mit  $\Delta j = 0$  umfaßt und verschwindet, wenn das Molekül linear ist, wenn also  $A = 0$  ist.

Bei den  $\sigma$ -Banden treten infolge des Mitwirkens der Rotationen um die  $A$ - und  $C$ -Achse zwei Abstände auf, prop.  $\frac{\hbar}{4\pi^2 C}$  und prop.  $\frac{\hbar}{4\pi^2} \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{C} \right)$ , die einander überlagern, entsprechend den Übergängen  $\Delta j = \pm 1$  bzw.  $\Delta m = \pm 1$ , wo  $m$  eine zweite Rotationsquantenzahl ist, gemäß den beiden voneinander verschiedenen Rotationsachsen des Moleküls. Ist der zweite Abstand groß gegen den ersten, haben wir das Bild der Abb. 2, wo im Abstand  $\frac{\hbar}{4\pi^2} \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{C} \right)$  Liniengruppen des Abstandes  $\frac{\hbar}{4\pi^2 C}$  sich wiederholen. Bei starken Nullzweigen resultiert als Folge der Überlagerung eine äquidistante Reihe von Maximis mit verwaschenem Untergrund. Der intensivste Nullzweig liegt in der Mitte der Bande. Nach diesen Kriterien läßt sich ohne weiteres die Zuordnung zu den  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Frequenzen vornehmen.

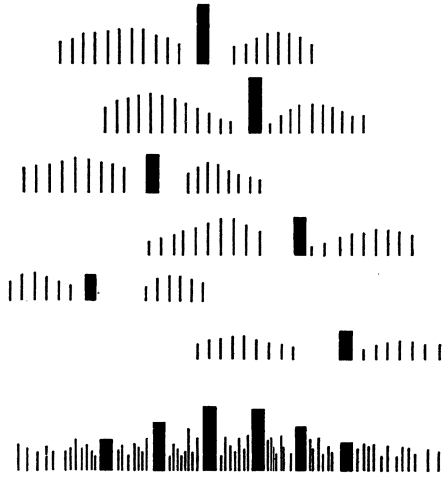


Abb. 2. Schema einer  $\sigma$ -Bande (Überlagerung zweier Feinstrukturabstände).

Bei völlig unsymmetrischem Molekül  $A \neq B \neq C$  sind die Verhältnisse noch komplizierter. Je nach dem Größenverhältnis der Trägheitsmomente können natürlich mehr oder weniger große Annäherungen an die beiden Typen der Banden des symmetrischen Kreisels auftreten. Für spezielle Fälle haben DENNISON (12) und NIELSEN (19) die Feinstruktur berechnet und graphisch dargestellt.

Aus den gemessenen Feinstrukturabständen kann man die Trägheitsmomente berechnen und daraus die Struktur des Moleküls quantitativ ableiten, wobei für die genaue Auswertung natürlich noch der Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung Rechnung getragen werden muß (Verzerrung des Moleküls infolge der Schwingung, dadurch Abänderung der Trägheitsmomente, Dehnung des Moleküls durch Zentrifugalkräfte, dadurch Abänderung der Bindungskräfte). Die Wirkung dieser Umstände ist im wesentlichen die gleiche wie bei zweiatomigen Molekülen (UR S. 181 f.). Nur in speziellen Fällen treten Komplikationen auf, vgl. Abschn. 5.

b) Als zweites Zuordnungskriterium dient die Intensität der Banden. Es ist bekannt, daß bei symmetrischen Molekülen nicht jede an sich

mögliche Eigenschwingung im ultraroten Spektrum erscheint. Je symmetrischer das Molekül ist, um so mehr Eigenfrequenzen sind „inaktiv“ (UR, S. 154). Die Auswahlregeln für die Grund- und Oberschwingungen lassen sich allgemein aus dem wellenmechanischen Ausdruck für die Intensität einer Schwingung  $\int q \psi' \overline{\psi''} d\tau$  ableiten, wo  $q$  die Normal-Koordinate der betreffenden Schwingung,  $\psi'$  und  $\psi''$  die SCHRÖDINGERSchen Eigenfunktionen des Anfangs- bzw. Endzustandes bedeuten ( $\overline{\psi}$  konjugiert komplex zu  $\psi$ ). Dieses Raumintegral verschwindet, die Bande ist also inaktiv, wenn der Integrand eine ungerade Funktion der Lagekoordinate ist. Das hängt ab von den Symmetrieeigenschaften von  $q$ , sowie von  $\psi'$  und  $\psi''$ , die ihrerseits durch die Quantenzahlen

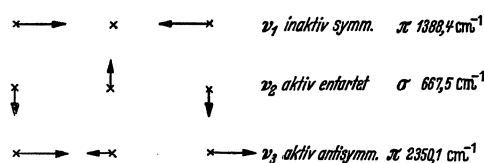


Abb. 3. Eigenschwingungen eines linearen dreiatomigen Moleküls (Frequenzen für  $\text{CO}_2$ ).

wesentlich bestimmt sind. Es ist also plausibel, daß durch Diskussion des erwähnten Integrals Beziehungen zwischen den Quantenzahlen, insbesondere den Schwingungsquantenzahlen  $\nu_i$ , als notwendige Bedingung für das

Auftreten oder Verschwinden von Eigenfrequenzen aufgestellt werden können. Diese Auswahlregeln für die ultraroten Schwingungsbanden und ihre Oberschwingungen verdankt man im wesentlichen HUND (37) und DENNISON (12). Beispiele hierfür im nächsten Abschnitt.

Ein weiteres Untersuchungsmittel zur Bestimmung und Einordnung der Eigenfrequenzen ist der RAMAN-Effekt (20), für den analoge, aber nicht identische Auswahlregeln gelten, so daß er die Ultrarotspektroskopie oft in glücklicher Weise ergänzt. Die Ergebnisse des RAMAN-Effektes müssen im Rahmen dieses Artikels im allgemeinen unberücksichtigt bleiben.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Einfache qualitative Beobachtungen über das Schwingungsspektrum (Anzahl der Frequenzen, Typus der Rotationsfeinstruktur, Erfüllung der Auswahlregeln) genügen meist schon zu Schlüssen über den Aufbau des Moleküls. Zahlenwerte für die Struktur und die Kräfte des Moleküls können aus der Analyse der Rotationsfeinstruktur gewonnen werden. Eine Übersicht über die bis 1934 aus dem Spektrum erhaltenen Molekülstrukturen gibt STUART (4). Wir beschränken uns hier auf charakteristische Beispiele.

**3. Lineare Moleküle ( $\text{CO}_2$  u. a.).**  $\text{CO}_2$  als dreiatomiges lineares symmetrisches Molekül besitzt drei Eigenfrequenzen, von denen eine, die Pulsation der O-Atome, als symmetrische Schwingung inaktiv ist ( $\nu_1$ ) und nur im RAMAN-Effekt erscheint (Abb. 3). Gerade diese Tatsache bewies die Linearität des Moleküls, da ein Dreiecksmodell zu drei aktiven Eigenfrequenzen führen würde. Ein noch eindeutigerer Beweis wird durch die Feinstruktur der  $\pi$ -Banden geliefert, deren Auflösung neuer-

dings gelungen ist (21, 22, 23). Das Fehlen des Nullzweigs ist ein eindeutiges Kriterium für die Linearität, siehe z. B. die Bande  $\nu_1-\nu_3$  (Abb. 4). Die genaue Analyse der Feinstruktur liefert das Trägheitsmoment der Molekel zu  $C = 70,6 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$ , daraus der Abstand  $C-O = 1,16 \text{ \AA}$ . Derselbe Wert folgt auch aus der Feinstruktur der anderen Banden, etwa aus  $\nu_3$ , die ebenfalls als  $\pi$ -Bande keinen Nullzweig besitzt.

Aus der Feinstruktur kann eindeutig geschlossen werden, daß im Grundzustand des Moleküls nur *gerade* Rotationsquantenzahlen möglich sind; denn aus Abb. 4 erkennt man, daß die Lücke zwischen der jeweils ersten Linie der beiden Zweige  $1\frac{1}{2}$ mal so groß ist wie der Abstand zweier Linien voneinander. Durch Vergleich mit Abb. 1 überzeugt man sich auch ohne genaue Rechnung davon, daß dies beim Ausfallen aller Linien

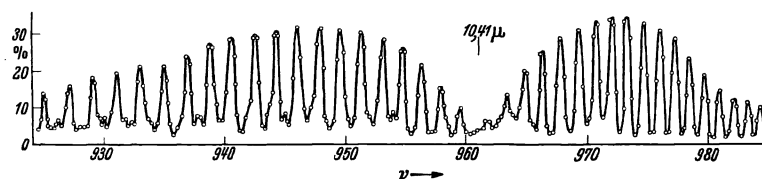


Abb. 4. Feinstruktur der  $10 \mu$ -Bande von  $\text{CO}_2$  ( $\nu_1-\nu_3$ ).  $\pi$ -Bande. [Nach BARKER und ADEL (22).]

mit gleichartiger Endquantenzahl (gerade bzw. ungerade) der Fall sein muß. Das Fehlen der Rotationszustände mit ungeradem  $j$  wird quantenmechanisch verstanden als die Folge einer besonderen Auswahlregel, die aus dem Intensitätsintegral von S. 114 unter Berücksichtigung des Eigendrehimpulses der Kerne bei Vorhandensein gleicher Atome im Molekül erhalten wird. Das Häufigkeitsverhältnis der Zustände mit gerader und ungerader Rotationsquantenzahl — also auch das Intensitätsverhältnis zweier aufeinanderfolgender Rotationslinien — hängt von dem durch die Spinquantenzahl  $s$  gemessenen Kernspin ab; es ist gleich  $s/(s+1)$ . Ist  $s=0$ , wie bei den beiden O-Atomen von  $\text{CO}_2$ , so fällt jede zweite Linie aus. Im allgemeinen Fall findet ein „Intensitätswechsel“ statt, aus dem der Kernspin  $s$  berechnet werden kann.

Abb. 5 zeigt die Struktur der  $15 \mu$ -Bande ( $\nu_2$ ) mit Nullzweig. Es sind mehrere Banden vorhanden, die Übergängen zwischen angeregten Schwingungszuständen des Moleküls entsprechen. Das Aussehen dieser Banden entspricht äußerlich nicht dem Typus der in Abschn. 2 besprochenen  $\sigma$ -Bande eines allgemeinen, nicht linearen Moleküls. Sie hat vielmehr den Charakter einer  $\pi$ -Bande mit Nullzweig. Das leuchtet sofort ein, da die  $\sigma$ -Schwingung eines linearen Moleküls auch als  $\pi$ -Schwingung des während der Schwingung nicht linearen Moleküls aufgefaßt werden kann.

Bei der Bestimmung der angeregten Niveaus ist nach FERMI (24) eine „zufällige Entartung“ infolge der zufälligen Beziehung  $\nu_1 = 2\nu_2$  zu beachten. Diese Entartung bewirkt, daß die beiden Niveaus  $\nu_1$  und  $2\nu_2$  nicht mehr selbständig sind, sondern ein gemeinsames Dublett bilden, dessen Aufspaltung von DENNISON (25) berechnet wurde.

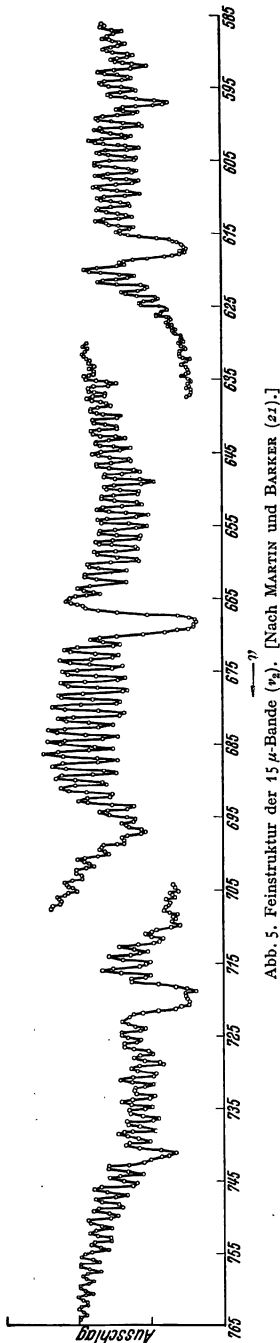


Abb. 5. Feinstruktur der 15  $\mu$ -Bande ( $\nu_2$ ). [Nach MARTIN und BARKER (21).]

Die Intensitäten der Linien, die von diesen Niveaus ausgehen, bestimmen sich danach nicht mehr nach den Regeln für die ursprünglichen, nicht entarteten Niveaus, sondern eine Wechselwirkung tritt auf. Das läßt sich anschaulich etwa so verstehen: Bei der Knickschwingung  $\nu_2$  des  $\text{CO}_2$ , bei der der Abstand C—O konstant bleiben soll, erhalten die O-Atome auch eine kleine Bewegungskomponente längs der Horizontalen. Diese Horizontalschwingung findet nun mit der Frequenz  $2\nu_2$  statt; dadurch wirkt die  $\sigma$ -Schwingung auch auf die Frequenz  $\nu_1 \cong 2\nu_2$  ein, die die gleiche Schwingungsform hat. Entsprechendes gilt für die höheren Zustände.

Bei der Schwingung  $\nu_2$  ist zu beachten, daß sie wesentlich entartet ist, da ihre Schwingungsebene undefiniert ist. Sie läßt sich darstellen als die Überlagerung von zwei senkrecht zueinander erfolgenden Schwingungen gleicher Frequenz, die sich in eine Links- oder Rechtsrotation um die Längsachse des Moleküls zusammenfassen lassen. Diese Rotation wird durch eine Quantenzahl  $l$  charakterisiert ( $l = \pm 1, 2, \dots$ ), die zu der Schwingungsquantenzahl  $\nu_2$  hinzukommt. Bei der Ableitung der Auswahlregeln für die Kombinationsfrequenzen  $\nu = (\Delta\nu_1)\nu_1 + (\Delta\nu_2)\nu_2 + (\Delta\nu_3)\nu_3$  des linearen symmetrischen dreiatomigen Moleküls muß beachtet werden, daß die Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen für positives und negatives  $l$  verschieden sind; die Energieniveaus fallen aber zusammen.

Die Auswahlregeln lauten (einschließlich der Rotationsfeinstruktur): Erlaubt sind die Übergänge

der Schwingungsquantenzahl:

$\Delta\nu_1$  beliebig, zugleich  $\Delta\nu_2 + \Delta\nu_3 =$  ungerade Zahl;

der Rotationsquantenzahl:

wenn  $\Delta\nu_2$  ungerade:  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = \pm 1, 0$ ;  
 $\sigma$ -Bande;

wenn  $\Delta\nu_2$  gerade:  $\Delta l = 0$ ,  $\Delta j = \pm 1$ ;  
 $\pi$ -Bande.

Es müssen also z. B. ausfallen die Banden  $\nu = n \nu_1$  (inaktive Schwingung und deren Oberschwingungen), die Oktave  $2 \nu_2$  usw. Das entspricht tatsächlich der Beobachtung. In der Tabelle 1 sind die beobachteten

Tabelle 1. Eigenfrequenzen von CO<sub>2</sub>.

Anfangs-Quantenzahlen			End-Quantenzahlen			$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		Bemerkungen und Literatur		
$\nu_1$	$\nu_2$	$l$	$\nu_1$	$\nu_2$	$l$	$\nu_3$	ber.		beob.	
0	0	0	0	0	0	0	667,9*	667,5	} RAMAN-Effekt MARTIN und BARKER (21)	
			0	2	0	0	1286,3*	1285,8		
			1	0	0	0	1387,9*	1388,4		
			0	2	2	0	1335,8*	1336,2		
			0	3	1	0	1933,2*	1933,5		
			1	1	1	0	2077,4*	2077,1		
			0	0	0	1	2350,1*	2350,1		
			0	2	0	1	3614	3610		
			1	0	0	1	3716	3717		} BARKER (26)
			0	4	0	1	4852	4860		
			1	2	0	1	4982*	4982		
			2	0	0	1	5109	5110		
			0	6	0	1	6078	6079		
			1	4	0	1	6233	6233		
			2	2	0	1	6352	6355		
			3	0	0	1	6512	6512		
			0	0	0	3	6974	6978		
			0	2	0	3	8188	8193		
			1	0	0	3	8291	8293		} HERZBERG und VERLEGER (28)
			0	0	0	5	11496,5*	11496,5		
			0	2	0	5	12672,4*	12672,4		
			1	0	0	5	12774,7*	12774,7		
			0	1	0	1	3007,8	3050	SCHAEFER und PHILIPPS (UR, S. 226), sehr schwach, widerspricht der Auswahlregel	
0	2	0	0	0	0	1	1063,8	1063,9	} BARKER und ADEL (22)	
1	0	0	0	0	0	1	962,2	961,0		
0	2	2	0	0	3	1	0	597,4	597,0	} Kein Int.-Wechsel zu erwarten Hauptbande Kein Int.-Wechsel zu erwarten
0	1	1	0	0	2	0	0	618,4	618,3	
0	2	0	0	0	3	1	0	646,9	647,8	
0	0	0	0	0	1	1	0	667,9	667,5	
0	1	1	0	1	0	0	0	720,0	720,9	
0	2	2	0	1	1	1	0	741,6	741,0	
0	2	0	0	1	1	1	0	791,1	791	

Banden mit ihrer Deutung als Kombinationsfrequenzen angegeben. Nur eine sehr schwache Bande ( $\nu_2 + \nu_3$ ) widerspricht den Auswahlregeln. Dieser Widerspruch ist noch nicht aufgeklärt; wegen der geringen Intensität dieser Bande ist er aber unerheblich. Die theoretischen Frequenzen wurden unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Rotation

und Schwingung sowie der anharmonischen Bindung bis zur zweiten Näherung berechnet (27).

Diejenigen Banden, die durch die Aufspaltung infolge der zufälligen Entartung als Multiplett auftreten, sind durch Klammern zusammengefaßt. Die früher von EUCKEN (UR, S. 234) gegebene Deutung durch Übergänge zwischen angeregten Zuständen ist damit hinfällig. Sie wurde schon damals als schwierig empfunden, da diese Übergänge eine viel geringere Intensität haben müßten, als tatsächlich beobachtet. Diese Schwierigkeit fällt bei der jetzigen Deutung fort. Übergänge zwischen angeregten Niveaus sind jetzt nur bei  $15 \mu$  beobachtet worden<sup>1</sup>.

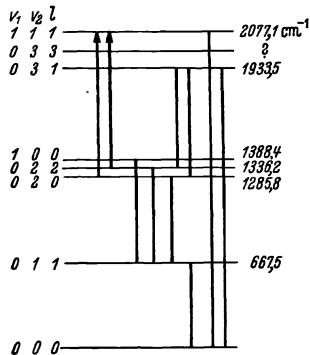


Abb. 6. Energieniveaus von CO<sub>2</sub>.

In Abb. 6 sind einige der niedrigsten Niveaus und die erlaubten Übergänge eingezeichnet.

Die potentielle Energie, die zur Berechnung der Energieniveaus dient, wurde zunächst als Reihenentwicklung nach Potenzen der Verrückungen angesetzt. Ihre 12 Konstanten wurden aus einigen beobachteten Schwingungsbanden (in Tabelle 1 durch \* markiert) und aus der Feinstruktur berechnet. Es ist nun gelungen, die potentielle Energie in eine anschaulichere Form überzuführen. Dabei werden für die beiden C—O-Bindungen die sog. MORSE-Potentiale eines zweiatomigen Moleküls gewählt, dazu ein Abstoßungspotential zwischen den beiden O-Atomen (27). Das MORSE-Potential (30) hat sich bei zweiatomigen Molekülen als Ersatz für die Potenzreihenentwicklung gut bewährt<sup>2</sup>. Es hat die Form  $U(r) = D e^{-2a(r-r_0)} - 2D e^{-a(r-r_0)}$ , häufig geschrieben als  $U(r) = D [1 - e^{-a(r-r_0)}]^2$ , was nur durch eine Konstante von der MORSESchen Form abweicht.  $r_0$  ist der Gleichgewichtsabstand, in dem  $U = -D$  ist; für  $r = \infty$  ist  $U = 0$ , also ist  $D$  die Dissoziationsenergie des zweiatomigen Moleküls. Entsprechend wird für CO<sub>2</sub> verallgemeinert angesetzt

$$U = C [e^{-2\alpha(\Delta r_1 + \epsilon)} - 2e^{-\alpha(\Delta r_1 + \epsilon)}] + C [e^{-2\alpha(\Delta r_2 + \epsilon)} - 2e^{-\alpha(\Delta r_2 + \epsilon)}] + A e^{-Bq}$$

$\Delta r_1, \Delta r_2, q$  = Abweichung der Abstände CO, CO, OO vom Gleichgewichtsabstand;  $A, B, C, \alpha, \epsilon$  sind allgemeine Konstanten (vier unab-

<sup>1</sup> Bei solchen Übergängen kann unter Umständen — wenn in beiden Zuständen  $l \neq 0$  ist — der Intensitätswechsel ausfallen. Die in Frage kommenden Banden (vgl. Tabelle 1) haben zu geringe Intensität, so daß ihre Feinstruktur in jener der intensiveren Banden untergeht.

<sup>2</sup> Das MORSE-Potential zeichnet sich dadurch aus, daß es eine strenge Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung zuläßt, die zu den beobachteten Energieniveaus eines anharmonischen zweiatomigen Oszillators führt. Die Konstante  $a$  hängt mit der Verstimmung der Oberschwingungen zusammen.

hängige), deren Zahlenwerte durch Vergleich mit der Erfahrung bestimmt worden sind zu

$$A = 62600 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 168350 \text{ cm}^{-1}, \\ \varepsilon = 0,061 \text{ \AA}, \quad \alpha = 1,81 \text{ \AA}^{-1}, \quad B = 1,086 \text{ \AA}^{-1}.$$

Rückwärts lassen sich daraus die 12 Konstanten des Potenzpotentials berechnen, die in guter Übereinstimmung mit den direkt gefundenen Werten erhalten werden, so daß das modifizierte MORSE-Potential von  $\text{CO}_2$  als genügend genau angesehen werden kann, mindestens soweit es sich um nicht zu große Verschiebungen aus der Ruhelage handelt.

Während bei  $\text{CO}_2$  die zufällige Entartung sehr stark ist ( $\nu_1 - 2\nu_2 = 4,2 \text{ cm}^{-1}$ ), ist sie bei dem analog gebauten  $\text{CS}_2$  viel geringer ( $\nu_1 - 2\nu_2 = -136,7 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Dublettaufspaltung gewisser Banden verschwindet daher in diesem Falle praktisch (31).

Von linearen Molekülen sei hier nur noch  $\text{N}_2\text{O}$  erwähnt, aus dessen Spektrum (32—35) infolge der Verletzung der Auswahlregeln für das symmetrische Molekül folgt, daß wir es mit einem unsymmetrischen Molekül zu tun haben, das aber wegen des Fehlens von Nullzweigen linear sein muß. Die Struktur wird durch die Schreibweise NNO angedeutet.

**4. Symmetrischer Kreisel ( $\text{NH}_3$  u. a.).** Das Ammoniakmolekül, das eine Pyramide mit N an der Spitze bildet, hat vier aktive Eigenfrequenzen, wovon zwei entartet sind; zwei sind  $\pi$ -Banden, zwei sind  $\sigma$ -Banden, mit den oben beschriebenen Eigenschaften der Feinstruktur. Die Frequenzen von drei Grundbanden sind eindeutig experimentell festgelegt zu  $\nu_1(\pi) = 3335 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(\pi) = 950 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4(\sigma) = 1631 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Zuordnung von  $\nu_2$  zu gemessenen Banden ist bisher nicht widerspruchlos. Nimmt man an, daß die Kräfte im Molekül durch ein Valenzkraftsystem dargestellt werden können, dann folgt, daß  $\nu_2$  nahezu mit  $\nu_1$  zusammenfallen muß. Es berechnet sich dann  $\nu_2$  zu  $3450 \text{ cm}^{-1}$ . Eine experimentelle Trennung von  $\nu_1$  ist noch nicht möglich gewesen (36). Eine andere Wahl von  $\nu_2$ , etwa  $\nu_2 = 4417 \text{ cm}^{-1}$  oder  $5059 \text{ cm}^{-1}$ , wo ebenfalls Banden beobachtet sind, führt notwendig zu einer erheblichen Abweichung von dem anschaulichen Valenzkraftsystem. Eine Entscheidung auf Grund des experimentellen Materials kann noch nicht getroffen werden, wenn auch die erste Annahme die wahrscheinlichere ist. Die beobachteten Banden bei  $4417$  und  $5059 \text{ cm}^{-1}$  müssen dann als  $\nu_2 + \nu_3$  und  $\nu_2 + \nu_4$  dargestellt werden.

Diese Zuordnung wird weiter durch folgende Betrachtung gestützt. Von den bekannten Frequenzen der Methylhalide  $\text{CH}_3\text{X}$  (X Halogen), die man als Funktion der für jedes X verschiedenen Bindungskraft  $\text{CH}_3$  gegen X betrachten kann, erhält man durch Extrapolation auf die Bindungskraft Null, die dem reinen  $\text{CH}_3$ -Molekül zukommen würde, die Werte  $\nu_1 = 2985 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 3120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 1420 \text{ cm}^{-1}$ , also ebenfalls  $\nu_1 \cong \nu_2$  (36).

Eine Besonderheit zeigen die Banden des Ammoniaks insofern, als sie alle als Dublett auftreten. Wie zuerst HUND (37) und dann genauer DENNISON u. a. (38) gezeigt haben, sind für eine flache Pyramide zwei Gleichgewichtslagen des N-Atoms, oberhalb und unterhalb der H-Ebene, möglich, die miteinander in quantenmechanische Wechselwirkung treten. Infolge dieser Koppelung ist jeder Schwingungsterm doppelt, bei höheren Schwingungsniveaus auch mehrfach aufgespalten. Bei der  $10,5 \mu$ -Bande ( $\nu_3$ ) ist die Aufspaltung besonders groß; das ist anschaulich klar, da bei ihr das N-Atom in der Symmetrieachse schwingt und die beiden Gleichgewichtslagen durchlaufen kann. Auch bei anderen Banden ist die Dublett-aufspaltung vorhanden, wenn sie sich auch nur in einer Dublettstruktur

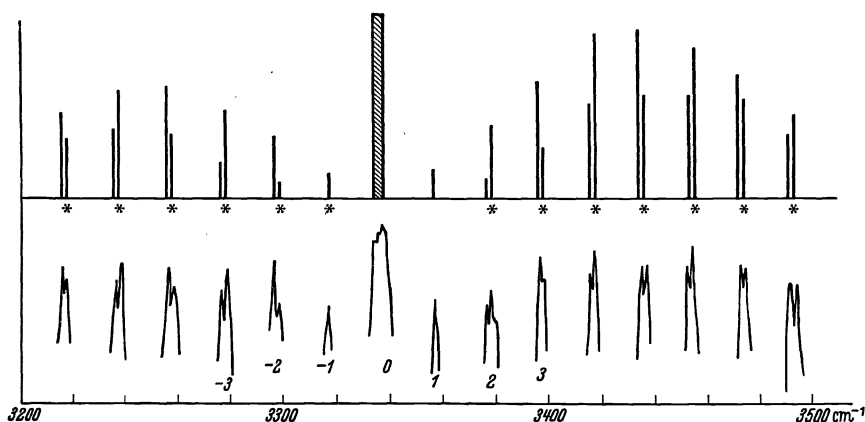


Abb. 7. Die  $3 \mu$ -Bande von  $\text{NH}_3$ . [DENNISON und HARDY (39).]

der Feinstrukturlinien zeigt, während die Nullzweige praktisch zusammenfallen. In Abb. 7 ist die Aufspaltung der  $3 \mu$ -Bande ( $\nu_1$ ) zu erkennen (39). In der oberen Abbildung sind die berechneten Linien und ihre Intensitäten eingetragen, wobei die mit \* markierten bzw. die unmarkierten zu je einer Gleichgewichtslage gehören. Man sieht daraus auch deutlich den Intensitätswechsel in jedem Einzelsystem, der durch den Spin  $s = \frac{1}{2}$  des H-Kerns zustande kommt (vgl. Abschn. 3). Auch im reinen Rotationsspektrum ist die Dublettnatur der Rotationslinien in den schönen Messungen von WRIGHT und RANDALL (40) zu erkennen. Vgl. ferner (41) und (42), wo auch über das Rotationsspektrum von *angeregten*  $\text{NH}_3$ -Molekülen berichtet wird.

Die gemessene Aufspaltung ist in Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten (43), wenn man die Dimensionen des  $\text{NH}_3$ -Moleküls gemäß der Analyse der Feinstruktur zugrunde legt. Für  $\text{NH}_3$  folgen die Trägheitsmomente  $A = 4,477 \cdot 10^{-40}$ ,  $C = 2,782 \cdot 10^{-40}$  CGS. Für  $\text{ND}_3$  folgt entsprechend  $A = 8,985 \cdot 10^{-40}$ ,  $C = 5,397 \cdot 10^{-40}$  CGS. Die Dimensionen des Moleküls sind danach für die beiden Isotopen identisch:



Höhe = 0,36 Å, N—H = N—D = 1,016 Å, H—H = D—D = 1,645 Å, wieder ein direkter Beweis für die Annahme, daß sich isotope Moleküle in der Struktur nicht unterscheiden. Die Aufspaltung der  $\nu_3$ -Bande ist in  $\text{ND}_3$  infolge der größeren Masse wesentlich geringer als in  $\text{NH}_3$ , wie die Tabelle 2 lehrt, in die auch andere isotope Moleküle aufgenommen sind.

In  $\text{PH}_3$  und anderen ähnlichen Molekülen, die eine nicht so flache Pyramide, also praktisch keine gekoppelten Gleichgewichtslagen besitzen, fehlt, wie es der theoretischen Erwartung entspricht, jede Aufspaltung.

Die Auswahlregeln für den symmetrischen Kreisel ergeben sich nach HUND (37) und DENNISON (12) mittels der sog. Symmetriecharaktere der Schwingungsniveaus, die zunächst am Beispiel des ebenen  $\text{XY}_3$ -Moleküls erläutert seien<sup>1</sup>. Der Symmetriecharakter  $\alpha$  bedeute: Eigenfunktion symmetrisch bei Vertauschung zweier beliebiger H-Atome. Der Symmetriecharakter  $\beta$  bedeute: antisymmetrisch bei derselben Vertauschung der H-Atome. Der Symmetriecharakter  $\gamma$  bedeute: entartet in zwei Zustände, die symmetrisch bzw. antisymmetrisch bei Vertauschung zweier bestimmter H-Atome sind. Der

Tabelle 2. Aufspaltung der  $\nu_3$ -Bande im Ammoniak.

	$\Delta \nu_3$ (beob.) cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu_3$ (ber.) cm <sup>-1</sup>
$\text{NH}_3$ . .	33	(33)
$\text{NH}_2\text{D}$ . .	20	10,7
$\text{NHD}_2$ . .	10	4,5
$\text{ND}_3$ . .	3,4	2,2

Grundzustand  $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \nu_4 = 0$  hat den Symmetriecharakter  $\alpha$ . Dasselbe gilt für alle Zustände  $\nu_1 \neq 0$ ,  $\nu_2 = \nu_3 = \nu_4 = 0$ . Ist nur  $\nu_3 \neq 0$ , so gilt: Wenn  $\nu_3$  ungerade, so Symmetriecharakter  $\beta$ ; wenn  $\nu_3$  gerade, so Symmetriecharakter  $\alpha$ . Alle zugeordneten Schwingungen sind  $\pi$ -Banden. Ist nur  $\nu_2$  oder  $\nu_4 \neq 0$ , so gilt für  $\nu_2$  oder  $\nu_4 = 1$  der Symmetriecharakter  $\gamma$  ( $\sigma$ -Banden). Für Zustände, bei denen gleichzeitig mehrere Quantenzahlen verschieden von Null sind, erhält man die Symmetriecharaktere durch „Multiplikation“ der einzelnen Symbole nach den Regeln  $\alpha\alpha = \alpha$ ,  $\alpha\beta = \beta$ ,  $\beta\beta = \alpha$ ;  $\alpha\gamma = \gamma$ ,  $\beta\gamma = \gamma$ ,  $\gamma\gamma = \alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . So hat z. B. der Term  $\nu_1 = \nu_3 = 1$ ,  $\nu_2 = \nu_4 = 0$  den Symmetriecharakter  $\beta$ . Der Term  $\nu_2 + \nu_4$  spaltet in drei Terme mit verschiedenem Symmetriecharakter auf, usw.

Diese Symmetriecharaktere gelten zunächst nur für das ebene Modell. Im Pyramidenmolekül werden alle Niveaus verdoppelt. Zu den jeweiligen Symmetriecharakteren tritt der dazu „reziproke“, der aus dem ursprünglichen durch Multiplikation mit  $\beta$  hervorgeht.

Im ebenen Fall sind die Auswahlregeln an der  $\text{CO}_3$ -Gruppe der Carbonate, die praktisch als ein freies Molekül betrachtet werden kann,

<sup>1</sup> Die vier Eigenschwingungen können beim ebenen Modell wie folgt beschrieben werden:  $\nu_1$  ist die Pulsation der Y-Atome in der Molekülebene, bei  $\nu_3$  schwingen alle Atome senkrecht zu dieser Ebene; sowohl  $\nu_2$  als auch  $\nu_4$  sind entartete Doppelschwingungen, wobei die einzelnen Atome sich in der Ebene bewegen. — Im Pyramidenmodell sind die Schwingungsformen ähnliche.  $\nu_1$  und  $\nu_3$  sind  $\pi$ -Schwingungen,  $\nu_2$  und  $\nu_4$   $\sigma$ -Schwingungen.

geprüft worden (44). Es ergab sich, daß das obige Multiplikationsschema im allgemeinen die Beobachtungen richtig wiedergibt. Nur eine, allerdings intensive Bande ( $\nu_3 + \nu_4$ ,  $6,3 \mu$ ), die den Symmetriecharakter  $\gamma$  haben sollte, der einer  $\sigma$ -Schwingung entspricht, erscheint auch als  $\pi$ -Bande. Das scheint darauf hinzudeuten, worauf auch andere Beobachtungen hinweisen, daß die Voraussetzung trigonaler Symmetrie bei der  $\text{CO}_3$ -Gruppe nicht streng erfüllt ist.

Für die von den Auswahlregeln geforderte Aufspaltung mancher Banden in Einzelbanden von verschiedenem Typus, z. B. für  $\nu_2 + \nu_4$  in  $\alpha, \beta, \gamma$ , ist anscheinend bei den Methylhaliden, deren Moleküle ebenfalls symmetrische Kreisel darstellen, eine Bestätigung gefunden (45, 46). Eine Komplikation tritt hierbei aber noch durch eine zufällige Entartung zweier Niveaus auf. In den Beobachtungen überlagern sich außerdem einige Banden, so daß der Typus nicht ganz rein zu erkennen ist. Bei  $\text{NH}_3$  ist Ähnliches noch nicht beobachtet worden.

Vergleicht man die Trägheitsmomente verschiedener Methylhalide untereinander (Tabelle 3), dann findet man einerseits eine systematische Zunahme des Trägheitsmomentes  $C$  senkrecht zur Symmetrieachse infolge der größeren Masse des Halogens; das Trägheitsmoment um die Achse ist aber kleiner als im Falle des Methans (s. unten), was bedeutet, daß die

Tabelle 3. Trägheitsmomente der Methylhalide (46).

	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{I}$	
$A$	4,2	4,1	4,1	4,1	$\cdot 10^{-40}$ CGS
$C$	40	60	80	90	$\cdot 10^{-40}$ CGS

Wasserstoffatome näher an die Achse herangerückt sind, wahrscheinlich infolge wachsender Abstoßung durch die Halogenatome. Eine eingehende Diskussion der atomaren Abstände in den Methylhaliden hat SUTHERLAND gegeben (47), wobei er von etwas anderen Trägheitsmomenten ausgeht.

**5. Tetraedermoleküle ( $\text{CH}_4$  u. a.).** Das Methanmolekül, von dem man von vornherein annehmen durfte, daß es einen Kugelkreisel (reguläres Tetraeder) darstellt, ist dadurch merkwürdig, daß seine Banden nicht die einfache Struktur zeigen, die man vom Kugelkreisel, dessen Trägheitsmomente ja alle einander gleich sind, erwarten müßte. Aus der Feinstruktur verschiedener Banden wurden unter Anwendung der einfachen Formel  $\Delta\nu = h/4\pi^2 A$  verschiedene Trägheitsmomente  $A$  berechnet (UR, S. 260). Wie zuerst TELLER, dann genauer JOHNSTON und DENNISON (48) gezeigt haben, ist die Aufklärung dieses Ergebnisses darin begründet, daß bei entarteten  $\sigma$ -Schwingungen neben den normalerweise berücksichtigten Wechselwirkungen zwischen Rotation und Schwingung neue Effekte auftreten können, die beim Kugelkreisel besonders stark in Erscheinung treten. Die entarteten Schwingungen, die ja in verschiedenen Ebenen stattfinden können, stellen eine neue Rotation dar, die ihrerseits durch Zentrifugal- und CORIOLIS-Kräfte auf die Schwingungsfrequenz zurückwirkt.

Der Feinstrukturabstand ist jetzt gegeben durch  $\Delta\nu = (1 - \zeta) \frac{h}{4\pi^2 A}$ , wo  $\zeta$  von der Struktur des Moleküls, den Konstanten der anharmonischen Bindung und der jeweiligen Eigenfrequenz abhängt. Die theoretische Betrachtung ergibt für die beiden aktiven entarteten Eigenfrequenzen  $\nu_3$  und  $\nu_4$  eines regulären Tetraeders  $\zeta_3 + \zeta_4 = \frac{1}{2}$ , für  $2\nu_3$  und  $2\nu_4$  ist  $\zeta = -\zeta_3$  bzw.  $-\zeta_4$ , für  $\nu_3 + \nu_4$ :  $\zeta = -\frac{1}{4}$ . Die Einzelwerte von  $\zeta_3$  und  $\zeta_4$  können nur unter Verwendung der im allgemeinen nur ungenau bekannten Kraftkonstanten berechnet werden, ihre Summe ist jedoch davon unabhängig. Aus den gemessenen Feinstrukturabständen  $\Delta\nu_3 = 9,771 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\nu_4 = 5,409 \text{ cm}^{-1}$  folgt

$$\Delta\nu_3 + \Delta\nu_4 = [2 - (\zeta_3 + \zeta_4)] \frac{h}{4\pi^2 A} = \frac{3h}{8\pi^2 A} = 15,180 \text{ cm}^{-1} \text{ und } A = 5,47 \cdot 10^{-40} \text{ CGS};$$

daraus die Abstände  $\text{H—H} = 1,81 \text{ \AA}$  und  $\text{C—H} = 1,11 \text{ \AA}$ . Mit diesen Formeln ergibt sich nun aus allen Banden das gleiche Trägheitsmoment. Die eben angedeutete Betrachtungsweise hat sich auch bei der genauen Analyse der entarteten Schwingungen anderer Moleküle vollkommen bewährt.

Außer Methan sind neuerdings auch Silan (49) und German  $\text{GeH}_4$  (50) untersucht worden. Die Feinstrukturen der einzelnen Banden entsprechen sich völlig. Tabelle 4 gibt die Lage der Banden, ihre Zuordnung und die Dimensionen der drei Moleküle wieder. Genaue Messungen haben gelehrt, daß in allen drei Tetraedermolekülen (51) neben den Hauptrotationslinien noch weitere verhältnismäßig starke Feinstrukturlinien vorhanden sind, deren Natur noch nicht geklärt ist. Ihre große Intensität macht die Deutung als Übergänge zwischen angeregten Niveaus unwahrscheinlich. Zur Entscheidung sind Versuche bei tiefer Temperatur geplant.

Auch die Kohlenstoff-Tetrahalogenide sollen Kugelsymmetrie besitzen. Ihre Eigenfrequenzen sind aus ultrarotem Spektrum und RAMAN-Effekt genügend bekannt, besonders eingehend bei  $\text{CCl}_4$  (52). Bei  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CBr}_4$  ist die kurzwelligste aktive Eigenfrequenz in ein Dublett aufgespalten. Diese Aufspaltung ist als zufällige Entartung gedeutet worden, da bei  $\text{CCl}_4$  nahezu  $\nu_3 = \nu_1 + \nu_4$ . Dagegen spricht aber die

Tabelle 4.  
Eigenfrequenzen von  $\text{XH}_4$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

Kombination	$\text{CH}_4$	$\text{SiH}_4$	$\text{GeH}_4$
$\nu_3$ . . . . .	—	(770)	(820)
$\nu_4$ . . . . .	1300	910	934
$\nu_3 - \nu_4$ . . . . .	—	1260	—
$\nu_3 + \nu_4$ . . . . .	—	1680	1754
$2\nu_4$ . . . . .	2560	1900	—
$\nu_3$ . . . . .	3030	2183	2110,1
$\nu_1$ . . . . .	(3010)	(2243)	(1088,7)
$\nu_3 + \nu_4$ . . . . .	4218	3095	3031,0
$\nu_1 + \nu_4$ . . . . .	4315	3153	2922,7
$2\nu_3$ . . . . .	5500	4360	4250
Trägheitsmomente	5,47	8,9	7,0
Abstand X—H .	1,11	1,54	1,37
Abstand H—H .	1,81	2,31	2,06

( ) : berechnet aus Kombinationsfrequenzen, da  $\nu_1$  und  $\nu_2$  inaktiv.

Aufspaltung auch im Spektrum des  $\text{CBr}_4$ , obwohl eine analoge Frequenzbeziehung dort nicht gilt. Deshalb hat man eine Unsymmetrie im Bau des Moleküls als Erklärung heranzuziehen versucht, die sich allerdings bei anderen Erscheinungen (Depolarisation der RAMAN-Strahlung) nicht gezeigt hat. Das letzte Wort ist hier noch nicht gesprochen; mir erscheint der Einwand gegen die erstgenannte Ansicht schwerwiegender.

**6. Unsymmetrischer Kreisel ( $\text{H}_2\text{O}$  u. a.).** Als Beispiel für einen unsymmetrischen Kreisel sei das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül genannt, dessen Ultraspektrum von MECKE und Mitarbeitern (53) genau analysiert wurde. Die Grundfrequenzen sind in Abb. 8 angegeben. Auch das Rotations-

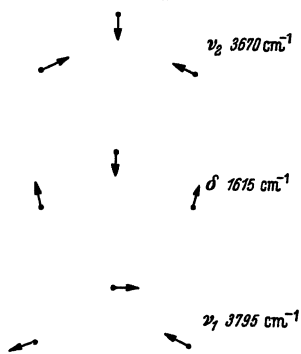


Abb. 8. Eigenschwingungen eines Dreiecksmoleküls ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

spektrum ist seit kurzem sorgfältig durchgemessen und diskutiert (54). Aus der Analyse ergeben sich die drei Trägheitsmomente für den Grundzustand  $A = 1,078$ ,  $B = 1,969$ ,  $C = 3,179 \cdot 10^{-40}$  CGS, die die Bedingung, daß im ebenen Molekül  $A + B = C$  sein muß, nicht genau erfüllen. Da das Molekül auch im Grundzustand infolge seiner Nullpunktsenergie nicht schwingungslos ist, sind jedoch diese Trägheitsmomente nur Mittelwerte über verzerrte Moleküle. MECKE hat auf den schwingungslosen Zustand extrapoliert und erhält dann  $A = 1,009$ ,  $B = 1,901$ ,  $C = 2,908$  ( $A + B = 2,910$ ) und damit eine gute Übereinstimmung mit der ge-

nannten Bedingung. Daraus folgen die Dimensionen: Abstand  $\text{O}-\text{H} = 0,97 \text{ \AA}$ , Valenzwinkel bei  $\text{O}$ :  $104^\circ 40'$ .

Die Trägheitsmomente und damit der Valenzwinkel hängen natürlich stark von der Schwingung und Rotation ab, insbesondere dann, wenn die nach MECKE sog. Deformationsschwingung  $\delta$  (Abschn. 8) angeregt ist, bei der die Gestalt der Molekel stärker als bei den anderen beiden Schwingungen verändert wird (Abb. 8). Die drei Trägheitsmomente lassen sich in Abhängigkeit von den Schwingungsquantenzahlen der drei Grundfrequenzen darstellen als

$$\begin{aligned} A &= 1,009 + 0,045 \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) + 0,026 \left( \nu_2 + \frac{1}{2} \right) - 0,098 \left( \nu_3 + \frac{1}{2} \right), \\ B &= 1,901 + 0,014 \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) + 0,033 \left( \nu_2 + \frac{1}{2} \right) - 0,034 \left( \nu_3 + \frac{1}{2} \right), \\ C &= 2,908 + 0,047 \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) + 0,062 \left( \nu_2 + \frac{1}{2} \right) + 0,062 \left( \nu_3 + \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

Auch die Eigenschwingungen der isotopen Moleküle  $\text{HDO}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  sind bekannt (55 bis 58). Tabelle 5 gibt die Werte einiger Beobachter für die Eigenfrequenzen der verschiedenen Wassermoleküle. In den Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  fällt  $\nu_2$  nahe mit  $\nu_1$  zusammen, außerdem ist  $\nu_2$  praktisch inaktiv. Nur im unsymmetrischen Molekül  $\text{HDO}$  treten die drei Frequenzen getrennt auf. Genaueste Werte für  $\text{H}_2\text{O}$ : Abb. 8.

Tabelle 5. Eigenfrequenzen der Wassermoleküle ( $\text{cm}^{-1}$ ).

		$\text{H}_2\text{O}$			$\text{HDO}$			$\text{D}_2\text{O}$		
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\delta$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\delta$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\delta$
Theor. (Dampf) . . . .	(55)	3560	3420	1610	3520	2510	1410	2650	2450	1190
Beob. (Dampf) . . . .	(56)	3756	—	1595	3720	—	1380	2775	—	1185
Beob. (Dampf) . . . .	(153)	3702	3611	—	3659	2689	—	2748	2640	—
Beob. Abs. (flüss.) . . .	(55)	3300	—	1610	—	2530	1480	2500	—	1220
Beob. Refl. (flüss.) . . .	(58)	3150	—	1570	3150	2400	1380	2400	—	1160

Abb. 9 zeigt das Ergebnis von Reflexionsmessungen an den drei Wasserarten (58). Es fällt auf, daß die kurzwelligen Maxima von HDO

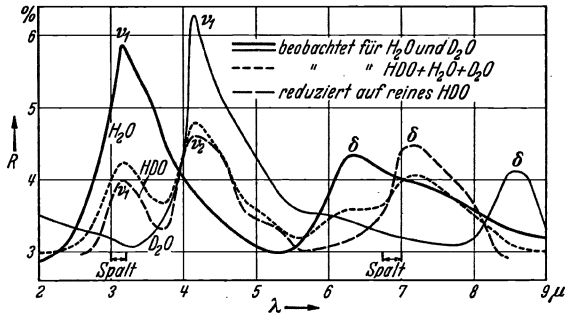


Abb. 9. Reflexionsvermögen von Wasser. [MATOSI und BLUSCHKE (58).]

größenordnungsmäßig nur halb so intensiv sind wie die der reinen Komponenten. Wendet man auch für Wasser die bei den organischen Molekülen bewährte schematische Einteilung der Schwingungen in Valenz- und Deformationsschwingungen an, dann kann man in genügender Näherung die Bande bei  $3 \mu$  als die der OH-Bindung zukommende Schwingung ansehen, die bei  $4 \mu$  entspricht dann der OD-Bindung;  $\delta$  ist die Deformationsschwingung. Da im  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  je zwei OH- bzw. OD-Bindungen vorhanden sind, im HDO aber nur je eine, so ist es plausibel, daß sich die Intensitäten der zugehörigen Schwingungen entsprechend der Häufigkeit der Bindungen im Molekül verhalten. Auch bei organischen Verbindungen beobachtet man analoge Intensitätsverhältnisse (Abschn. 9).

Für  $\text{H}_2\text{S}$ , HDS und  $\text{D}_2\text{S}$  genüge die Angabe der neueren Literatur (59, 60), da eine vollständige Analyse noch nicht vorliegt.

**7. Sonderfälle.** Hier sollen einige Ergebnisse an solchen Molekülen zusammengestellt werden, die weniger allgemeinphysikalisches Interesse bieten, bzw. deren Untersuchung erst in den Anfängen steht. Die quantitativen Angaben sind daher nicht immer sicher.

a) Oktaedermoleküle ( $\text{SF}_6$ ): Es gibt sechs Frequenzen, wovon nur zwei im ultraroten Spektrum auftreten, drei im RAMAN-Effekt, die sechste

muß aus der spezifischen Wärme berechnet werden (61 a). Im RAMAN-Effekt sind beobachtet:  $775 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ , einfach, sehr intensiv, Pulsation),  $645 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ , doppelt entartet),  $525 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ , dreifach entartet). Im Ultrarot sind die Dreifachschwingungen  $\nu_5$  und  $\nu_6$  unmittelbar zu  $617$  und  $965 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt worden;  $\nu_4$  (dreifach entartet) ist aus Kombinationschwingungen und aus der spezifischen Wärme zu  $363 \text{ cm}^{-1}$  berechnet worden. Diese Zuordnung der Frequenzen auf Grund ihres Auftretens im Spektrum wird gestützt durch die Diskussion von 12 Kombinationsfrequenzen, die alle die Auswahlregeln der Oktaederschwingungen befolgen: Verboten sind die Kombinationen  $\nu_4 + \nu_5 + \nu_6 = \text{gerade Zahl}$ ; ferner  $\nu_4 = \pm 1$  und gleichzeitig  $\nu_1$  beliebig,  $\nu_2 = \nu_3 = \nu_5 = \nu_6 = 0$ .

Das allgemeine Potential hat als das eines regulären Oktaedermoleküls sieben unabhängige Konstanten, die aus den sechs Frequenzen mit einer plausiblen Zusatzannahme über eine der Konstanten berechnet werden können. Die Diskussion ergibt, daß sich dies allgemeine Potential nicht durch ein reines Zentralkraftsystem ersetzen läßt (61 b), da hierfür zwei Konstanten des allgemeinen Potentials einander gleich sein müßten, während sie sich in Wirklichkeit etwa wie 2 : 1 verhalten, unabhängig von der erwähnten Zusatzannahme. Analoges gilt für  $\text{SeF}_6$  und  $\text{TeF}_6$  (62).

b)  $\text{F}_2\text{O}$  und  $\text{Cl}_2\text{O}$ . Gleichschenkliges Dreieck mit einem Winkel von  $100,6^\circ$  bzw.  $105^\circ$  an der Spitze (63). Drei Eigenfrequenzen:  $5,57 \mu$  ( $\nu_2$ );  $7,8 \mu$  ( $\nu_1$ );  $11,5 \mu$  ( $\delta$ ), bzw. für  $\text{Cl}_2\text{O}$  alle Werte um  $1,36 = \sqrt{\text{Cl}/\text{F}}$  größer.

c) Ozon,  $\text{O}_3$ : Gleichschenkliges, nicht gleichseitiges Dreieck, Winkel an der Spitze  $39^\circ$  (64). Drei aktive Grundfrequenzen:  $410$ ,  $1037$  und  $2105 \text{ cm}^{-1}$ .

d)  $\text{N}_2\text{O}_4$  hat nach SUTHERLAND (65) die Struktur  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ .

e)  $\text{HCNO}$ . Die einzige bisher beobachtete Bande bei etwa  $1,1 \mu$  (66) hat komplizierte Feinstruktur; das Molekül ist daher sicher nicht geradlinig, und zwar ist wahrscheinlich die CNO-Gruppe stark gewinkelt. Genaueres läßt sich noch nicht sagen.

f)  $\text{N}_3\text{H}$ . Die Banden im photographischen Ultrarot (67) zeigen sehr einfache Feinstruktur, die teilweise an die linearer Moleküle erinnert, teilweise aber auch davon abweicht und einen nahezu symmetrischen Kreisel erwarten läßt. Es wird auf eine Mischung von linearen  $\text{NNH}$ -Molekülen (Trägheitsmoment  $70 \cdot 10^{-40}$ ) und solchen von der Form  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{NN} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NN} \end{array}$  (Trägheitsmoment um die N-Achse  $1,95 \cdot 10^{-40}$ ) geschlossen.

Abstand  $\text{N}-\text{N} = 1,16 \text{ \AA}$ ,  $\text{N}-\text{H} = 1,08 \text{ \AA}$ .

g)  $\text{CH}_3\text{N}_3$ : Nach BLUM und VERLEGER (67) lineare Anordnung der schweren Atome,  $\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{N}$ , im Gegensatz zu einem Befund aus Elektronenbeugungsmessungen.

h)  $\text{C}_3\text{O}_2$ : Lineares Molekül  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (68).

i) NOCl: Gewinkeltes Molekül  $O \begin{matrix} \nearrow N \\ \searrow \\ 140^\circ \end{matrix} Cl$ ,  $N-O = 1,2 \text{ \AA}$ ,  $N-Cl = 1,7 \text{ \AA}$ .  
Eigenfrequenzen bei 633, 923 und  $1823 \text{ cm}^{-1}$  (69).

Man vergleiche weiter das Buch von STUART (4) und den zusammenfassenden Bericht von VERLEGER (67).

**8. Organische Moleküle.** Die komplizierten organischen Moleküle entziehen sich naturgemäß einer konsequenten und systematischen Analyse mittels gesicherter theoretischer Grundlagen, da eine theoretische Behandlung solcher Punktsysteme praktisch unmöglich ist. Man ist daher darauf angewiesen, die Verhältnisse stark zu schematisieren, wobei rein empirische Gesetzmäßigkeiten den Weg weisen müssen.

Schon lange ist empirisch bekannt, daß man einzelnen Atomgruppen, etwa der  $CH_2$ -, der  $CH_3$ -, der COH-Gruppe und vielen anderen, ja selbst einzelnen Bindungen im organischen Molekül, der CH-, NH-, CO-Bindung usw. gewisse Schwingungen zuordnen kann, deren Frequenz nur wenig von der Art des Moleküls abhängt. Das ist selbstverständlich nicht allgemein möglich, da ja grundsätzlich das Molekül als Ganzes schwingt. Theoretische Betrachtungen lehren z. B., daß bei kettenförmigen Molekülen aus lauter gleichen Atomen (70) eine Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Bindungen in der Kette nicht statthaft ist; wohl können aber unter gewissen Bedingungen die endständigen Bindungen der Kette Frequenzen erzeugen, die für sie charakteristisch sind: Allgemein kann man sagen, daß alle Bindungen, an denen H beteiligt ist, zu charakteristischen Frequenzen Anlaß geben, da, anschaulich gesprochen, in solchen Schwingungen der leichte Wasserstoff allein gegen den schweren Molekülrest schwingt, wobei es eben auf dessen genaue Masse nicht ankommt, sondern im wesentlichen nur auf die Bindungskraft zwischen H und dem Nachbaratom, meist einem C-Atom. SUTHERLAND und DENNISON (71) haben gezeigt, daß man die Schwingungen in einem Molekül, das etwa wie  $H_3C-CH_3$  aus zwei miteinander verbundenen Gruppen besteht, so behandeln kann, als ob zwei getrennte  $CH_3$ -Gruppen mit ihren inneren Bindungskräften vorhanden wären und zusätzlich eine Kraft zwischen den beiden C-Atomen existierte.

Von besonderer Fruchtbarkeit hat sich die Vorstellung von MECKE (72) erwiesen, der vom Valenzkraftsystem ausgeht und danach die Frequenzen in Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen einteilt, je nachdem, ob die Zentralkräfte oder die Winkelkräfte bei der entsprechenden Schwingung stärker beteiligt sind. Dabei sollen (im schematisierten Grenzfall) bei Valenzfrequenzen die endständigen Atome nur längs der Valenzstriche schwingen, was häufig schon ein ausreichendes Bild von den wesentlichen Schwingungen des Moleküls ergibt. Der Wert der MECKE'schen Vorstellungen liegt in ihrer Anschaulichkeit, durch welche die Verbindung zur chemischen Formel hergestellt wird, so daß es gelingt, das empirische Material nach für die Chemie wertvollen Gesichtspunkten zu ordnen und eine erste Übersicht über das Spektrum zu gewinnen.

Charakteristisch für die organischen Moleküle sind diejenigen empirischen Gesetzmäßigkeiten, die die Stärke der chemischen Bindung betreffen. Als quantitatives Maß für die chemische Bindung werden von verschiedenen Forschern etwas verschiedene Größen angesehen. KOHLRAUSCH (20) setzt die potentielle Energie in der Form  $U = k(\Delta r)^2$  an, wo  $\Delta r$  die Verrückung aus der Ruhelage ist. Es ist dann  $\nu = \sqrt{k/\mu}$  ( $\mu$  die reduzierte Masse der schwingenden Atome); KOHLRAUSCH sieht dabei als charakteristisch für die chemische Bindung nicht nur  $k$  selbst an, sondern die rücktreibende Kraft im Augenblick der Umkehr der Schwingung, die sich aus  $k$  und der Amplitude berechnen läßt, wenn letztere bekannt ist. Da diese nur angenähert gegeben ist, beschränken wir uns auf  $k$ , dessen Benutzung nichts wesentlich anderes ergibt. Es hat sich dann herausgestellt, daß für die Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen zwischen N, C und O in organischen Verbindungen folgende  $k$ -Werte gelten, unabhängig von dem speziellen Molekül (Tabelle 6).

Tabelle 6. Bindungskräfte in organischen Molekülen. (X und Y bedeuten N, C oder O.)

Bindung	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$k \cdot 10^{-5}$ (dyncm <sup>-1</sup> )
X—Y	etwa 1000	etwa 7
X=Y	etwa 1600	etwa 14
X≡Y	etwa 2000	etwa 20

Auch noch in anorganischen Molekülen scheinen die einzelnen Bindungen ähnliche charakteristische Kräfte zu besitzen, wenn auch die Kräfte hier stärker mit der Art des Moleküls variieren. Immerhin läßt sich sicher feststellen, daß z. B. die Bindung in CO äquivalent einer Dreifachbindung ist, analog wie die in N<sub>2</sub>, so daß zwischen dem so festgestellten Bindungscharakter und der üblichen Wertigkeit der Atome unterschieden werden muß. Ferner ergibt sich, daß alle Halogenwasserstoffbindungen die gleiche Stärke besitzen, was wegen der chemischen Ähnlichkeit der Halogene ohne weiteres plausibel ist. Die Ultrarotspektroskopie ist daher ein wertvolles Mittel, die Bindungsverhältnisse in Molekülen festzustellen, wenn man innerhalb der empirisch gegebenen Grenzen bleibt. Schlüsse von der Tabelle 6 auf die CS-Bindung sind nicht zulässig. Dies ist für CS<sub>2</sub> von BAILEY und CASSIE (73) übersehen worden, die auf Einfachbindung in CS<sub>2</sub> schließen.

MECKE setzt die Energie etwas anders an, indem er aus der Konstanten  $k$  die Abhängigkeit vom Gleichgewichtsabstand  $r_0$  abspaltet. Bei ihm ist  $U = k' \left( \frac{\Delta r}{r_0} \right)^2$ ; sieht man  $k'$  und nicht  $k$  als charakteristisch für die chemische Bindung an, so erhält man in den meisten Fällen das gleiche Ergebnis bezüglich des Bindungscharakters. Nur gelegentlich, z. B. bei CO<sub>2</sub>, sind Abweichungen vorhanden. KOHLRAUSCH findet Doppelbindung, MECKE Dreifachbindung im CO<sub>2</sub>. Eine Entscheidung darüber, welche Definition zweckmäßiger ist, steht noch aus, da kein eindeutiges Versagen einer von beiden festgestellt werden konnte.



In mehreren Arbeiten haben MECKE und Mitarbeiter (74, 75) einen schwachen konstitutionellen Einfluß auf die CH-Bindung festgestellt. Sie beobachten z. B. eine systematische Verschiebung einer der Eigenfrequenzen der CH-Gruppe bei Übergang von der Reihe der Paraffine zu den Olefinen und Acetylenen, indem sie also den Bindungscharakter der C—C-Bindung variierten. Auch die Zufügung von Halogenatomen ändert die Bindungsstärke der C—H-Bindungen im Molekül ein wenig (Tabelle 7). Die genauen Messungen von MECKE erlauben also, Gruppen wie  $\text{CCl}_2\text{H}$  und  $\text{CClH}_2$  spektroskopisch zu unterscheiden. Daß es sich wirklich um einen konstitutionellen Einfluß auf die Bindungsstärke handelt und nicht etwa um eine Frequenzverschiebung als Folge von Kopplungseinflüssen verschiedener CH-Gruppen aufeinander oder des Mitschwingens der schweren Halogenatome, hat MECKE (76) in einer ausführlichen theoretischen Diskussion begründet; er konnte wahrscheinlich machen, daß solche Einflüsse, wenigstens bei Grundschwingungen, unter die Grenze der Beobachtungsmöglichkeit fallen.

Tabelle 7. Charakteristische CH-Frequenzen einiger Atomgruppen.

$\text{CCl}_2\text{H}$	$\text{CClH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{CXH}$	$\text{CH}_2$
2985	2960 3010	2930 2995	3080	3020 $\text{cm}^{-1}$ 3110 $\text{cm}^{-1}$

Es muß genügen, diese wenigen Beispiele zu nennen, um die Bedeutung des ultraroten Spektrums für die Konstitutionsforschung organischer Moleküle zu kennzeichnen, insbesondere, da die Methode des RAMAN-Effekts auf diesem Gebiet die Führung an sich gerissen hat.

**9. Intensitätsmessungen.** Während es bei den bisher besprochenen Fragen auf die Feststellung von *Frequenzen* von Absorptionslinien ankam, und für die Intensität qualitative Angaben über Verschwinden und Auftreten von Linien ausreichten, sollen nun noch einige Arbeiten besprochen werden, die sich mit quantitativen Intensitätsmessungen befassen. Solche Messungen sind unter anderem deshalb so schwierig, weil bei zu geringer Auflösung des Spektrometers über Bereiche mit verschiedenem Absorptionskoeffizienten integriert wird, was zu scheinbaren Abweichungen vom BEERSchen Gesetz führt, aus dem aber gerade die Absorptionskoeffizienten berechnet werden sollen. Man muß nun entweder ein umständliches Extrapolationsverfahren anwenden (UR, S. 209), oder man sorgt dafür, daß durch Erhöhung des Gesamtdruckes die Linien so verbreitert werden, daß innerhalb der Spaltbreite der Absorptionskoeffizient praktisch nicht variiert; in diesem Fall ist das BEERSche Gesetz gültig und einwandfreie Messung möglich. Die Intensität der Linien, gemessen durch  $\int k d\nu$  ( $k$  = Abs.-Koeffizient), bleibt dabei ungeändert (12, 77).

a) Da die Absorption von der Amplitude der Schwingung des elektrischen Dipolmoments  $\mu_0$  abhängt, kann man aus der Intensität auf die Größe der schwingenden „effektiven Ladung“  $\epsilon$  schließen (UR, S. 210). So ist z. B. bei  $\text{HCl}$   $\epsilon = 0,17 e$ , bei anderen Halogenwasserstoffen sind

ähnliche Werte erhalten worden (77, 78). Nun ist  $\mu_0 = \epsilon r_0$  ( $r_0 =$  Gleichgewichtsabstand) oder allgemein  $\epsilon = \left( \frac{d\mu(r)}{dr} \right)_{r=r_0}$ , so daß man  $\epsilon$  berechnen kann, wenn die Abhängigkeit des Dipolmoments von der Entfernung  $r$  der beiden Atome bekannt ist. Von BARTHOLOMÉ (77) ist gezeigt worden, daß man schon aus dem niedrigen Wert von  $\epsilon$  für HCl auf die homöopolare Natur der Bindung im HCl schließen kann: In Abb. 10 gibt Kurve 1 den Wert von  $\mu(r)$  wieder unter Voraussetzung heteropolaren Charakters der Bindung (zwei punktförmige Ladungen im Abstand  $r$ ,

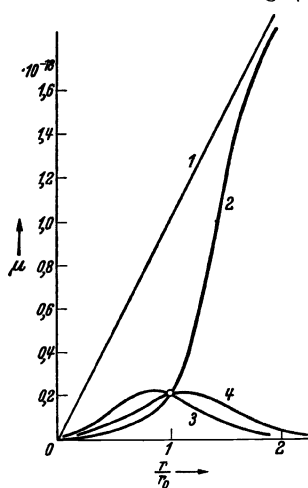


Abb. 10. Dipolmoment von HCl. 1 Heteropolare Bindung, 2 desgl. + Polarisierbarkeit, 3 und 4 homöopolare Bindung.

$\mu = \epsilon r$ ), Kurve 2 nach Anbringung einer Korrektur für die Polarisierbarkeit der Ionen, durch die  $\mu$  bekanntlich verkleinert wird. Der schon anderweitig bekannte Wert von  $\mu_0$  (durch  $\circ$  markiert) liegt tatsächlich auf dieser Kurve, aber die Neigung der Kurve liefert einen zu großen Wert für  $\epsilon$ . Die wahre  $\mu(r)$ -Kurve muß qualitativ ungefähr den Verlauf 3 oder 4 zeigen, je nachdem, ob  $\epsilon$  positiv oder negativ ist, was aus den Absorptionsmessungen allein nicht zu entscheiden ist, da sie nur  $\epsilon^2$  liefern. Dieser Kurvenverlauf entspricht dem Zusammenführen von ursprünglich getrennten neutralen Atomen,  $\mu_\infty = 0$ , also homöopolarer Bindung. Eine genauere Überlegung lehrt, daß nur Kurve 3 in Frage kommt.

MECKE (79) hat eine Methode angegeben, den Kurvenverlauf von  $\mu(r)$  experimentell zu bestimmen. Er entwickelt  $\mu(r)$  in eine Reihe, deren Koeffizienten eng mit den sog. „Übergangsmomenten“ für die Grund- und Oberschwingungen der betreffenden Eigenfrequenzen zusammenhängen. Die Übergangsmomente sind ein Maß für die Intensität der Linien und lassen sich aus dieser grundsätzlich bestimmen, so daß sich damit eine empirische, wenn auch nicht sehr genaue  $\mu(r)$ -Kurve konstruieren läßt. Im Fall des HCl werden die Schlüsse von BARTHOLOMÉ bestätigt.

MECKE weist ferner darauf hin (79, 80), daß man aus den Übergangsmomenten der Oberschwingungen über die Grundschwingung auf das elektrische Moment im Grundzustand des Moleküls extrapolieren kann. Diese Methode ist im besonderen auch anwendbar auf Bindungsfrequenzen komplizierter Moleküle, aus deren Intensität man so die elektrischen Bindungsmomente einzelner Bindungen erhalten kann, aus denen sich das Gesamtmoment im allgemeinen vektoriell zusammensetzt. Das Erfahrungsmaterial ist vorläufig dazu allerdings noch nicht völlig

ausreichend. Für die CH-Bindung, deren elektrisches Moment mit anderen Methoden nicht meßbar ist, erhält MECKE etwa  $0,3-0,4 \cdot 10^{-18}$  CGS.

Es sei noch ein wichtiges empirisches Ergebnis erwähnt (80). Vergleicht man die Übergangsmomente einer bestimmten Schwingung für Moleküle, die sich in der Anzahl der CH-Gruppen unterscheiden (z. B.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und analoge Reihen), dann findet man Proportionalität zwischen Übergangsmoment und Anzahl der CH-Gruppen. Das ist plausibel, da jede CH-Gruppe eine Rotationsschwingungsbande liefert, die auch durch die Kopplung mit den anderen CH-Gruppen nur wenig verschoben wird, so daß sich die Banden einfach überlagern. Das entspricht völlig den Resultaten älterer Arbeiten von HENRI und BONINO (UR, S. 280f.), nur ist das Ergebnis jetzt schärfer formuliert. Auch bei einfachen Molekülen wie  $\text{H}_2\text{O}$  hat sich dieselbe Gesetzmäßigkeit gezeigt (s. Abschn. 6).

b) Die Linienbreite der Rotationslinien hängt bekanntlich in erster Linie vom Gesamtdruck des Gases ab (UR, S. 213 f.) und wird im Ultrarot praktisch nur durch Stoßdämpfung verursacht. Es läßt sich also aus der Linienbreite der Wirkungsquerschnitt für die optisch wirksamen Stöße berechnen. Die Halbwertsbreite der Linien der Grundbande von reinem HCl ist von BOURGIN (81) und BECKER (82) sorgfältig bestimmt worden. Sie ist proportional mit dem Druck. Für Mischungen von HCl mit Fremdgasen hat GRASSE (83) neuerdings mit einer Relativmethode die Linienbreiten  $\delta$  gemessen. Seine Ergebnisse sind mit den daraus berechneten Wirkungsdurchmessern  $\varrho$  in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Linienbreiten und Wirkungsdurchmesser.

	$\frac{1}{2}$ Atm	$\frac{1}{2}$ Atm. HCl + $\frac{1}{2}$ Atm.				
	HCl	He	$\text{H}_2$	Ar	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$
$\delta \cdot 10^{-9}$ . . .	3,45	4,0	4,78	4,82	5,78	8,25 sec <sup>-1</sup>
$\varrho$ (UR) . . .	11,95	2,25	2,97	5,37	6,68	10,15 Å
$\varrho$ (gaskin.) . .	3,25	2,57	2,82	3,11	3,19	3,32 Å

Der ultrarot-optische Wirkungsdurchmesser ist größer als der gaskinetische, da die Wirkung des Stoßes auf Schwingung und Rotation schon einsetzt, bevor der minimale Abstand erreicht ist. Er ist aber nicht so stark verschieden von ihm, wie es im allgemeinen bei sichtbaren Linien (Hg und Na) zu sein pflegt, wo man es ja mit angeregten *Elektronenhüllen* zu tun hat, die noch leichter gestört werden können. Daß bei He  $\varrho_{\text{UR}} < \varrho_{\text{gaskin.}}$  ist natürlich nicht als reell anzusehen. Die geringe Wirkung des einfachsten Edelgases ist nicht unverständlich; eine endgültige quantitative Deutung fehlt jedoch.

Im reinen Rotationspektrum von Wasserdampf ist ebenfalls der Einfluß von Fremdgaszusatz beobachtet worden. Wie bei HCl tritt

eine merkliche Verbreiterung der Absorptionslinien ein, die aber nur qualitativ abgeschätzt wird (84). Messungen dieser Art sind für die Erforschung des Wärmehaushaltes der Erde nicht ohne Bedeutung.

## II. Ultrarotes Spektrum von festen Körpern.

**10. Alkalihalogenide.** Die schon seit langem im langwelligen Ultrarot entdeckten Reststrahlfrequenzen der Kristalle werden bekanntlich durch die BORNsche Gittertheorie als die Grenzfrequenzen der Schwingungen eines periodischen Kristallgitters gedeutet (UR, S. 285 f.). Ein solches Gitter besitzt ein ausgedehntes Spektrum von Eigenschwingungen, die als Funktion der zugehörigen Wellenlänge im Kristall praktisch ein Kontinuum

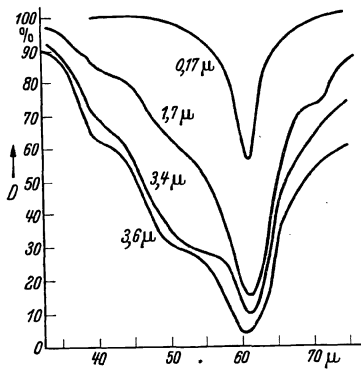


Abb. 11. Durchlässigkeit von NaCl bei verschiedener Schichtdicke. [CZERNY und BARNES (85).]

bilden. Für die Anregung mit ultraroter Strahlung kommen aber nur die Frequenzen in Betracht, deren Wellenlänge wie die der einfallenden Strahlung sehr groß gegen die Atomabstände ist. Bei großer Wellenlänge ist die Eigenfrequenz nahezu unabhängig von ihr, so daß an Stelle eines Frequenzbereiches nur eine diskrete Grenzfrequenz im ultraroten Spektrum zu beobachten ist.

Die Lage dieser Grenzfrequenz liefert nun die BORNsche Theorie direkt nur für das Absorptionsspektrum, während die früher allein beobachtbaren Reflexionsmaxima durch

eine etwas unsichere Umrechnung aus den Eigenschwingungen bestimmt werden mußten. Es ist daher sehr wichtig, daß die Entwicklung der Methodik im langwelligen Ultrarot nun auch gestattet, die Durchlässigkeit dünner Schichten im Gebiet ihrer Reststrahlfrequenzen genau zu messen. Die Verwendung *dünnere* Schichten hat den grundsätzlichen Vorteil, daß die Durchlässigkeit  $D$  für dünne Schichten ihr Minimum an der Maximalstelle von  $nk/\lambda$  besitzt<sup>1</sup>;  $nk/\lambda$  hat aber sein Maximum, wie eine Diskussion der Dispersionsformel lehrt (85), an der Eigenfrequenz  $\nu_0$  selbst, wenigstens, wenn nur eine Eigenfrequenz die Dispersion an der betreffenden Stelle bestimmt, was im allgemeinen genügend genau der Fall ist. Abb. 11 zeigt Durchlässigkeitsmessungen an NaCl bei verschiedenen Dicken (86). Man erkennt deutlich, daß die Lage des Minimums bei größerer Dicke nach kürzeren Wellen verschoben

<sup>1</sup> Für dünne Schichten ( $\frac{d}{\lambda} \ll 1$ ) kann nämlich  $D = \frac{1}{1 + 4\pi \frac{nk}{\lambda} d}$  gesetzt

werden, während für größere Schichtdicken  $D$  infolge der Mitwirkung der mehrfachen Reflexionen im Innern in weniger einfacher Weise darzustellen ist.

wird. Wie gesagt, ist aber hier nur der Grenzwert für dünne Schichten von Interesse. Auf Grund solcher Messungen läßt sich nun die BORNsche Theorie wesentlich schärfer prüfen als bisher. Tabelle 9 gibt eine Zusammenstellung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse (87).

Tabelle 9. Eigenfrequenzen von Alkalihalogeniden.

	$\lambda_0$ (beob.) $\mu$	$\lambda_0$ (ber.)		$\lambda_0$ (beob.) $\mu$	$\lambda_0$ (ber.) $\mu$		$\lambda_0$ (beob.) $\mu$	$\lambda_0$ (ber.) $\mu$		$\lambda_0$ (beob.) $\mu$	$\lambda_0$ (ber.) $\mu$
LiF	32,6	—									
NaF	40,6	—	NaCl	61,1	61,6	NaBr	74,7	71,4	NaJ	85,5	84,6
			KCl	70,7	74,5	KBr	88,3	88,0	KJ	102,0	108,3
			RbCl	84,8	—	RbBr	114,0	—	RbJ	129,5	—
			CsCl	102,0	—	CsBr	134,0	—			
TlF	67,5	—	TlCl	117,0	—						

Wenn so auch eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung besteht, so hat CZERNY (88) doch gezeigt, daß in mancher Hinsicht wesentliche Abweichungen festzustellen sind; es sind hauptsächlich zwei Tatsachen zu besprechen: CZERNY hat bei Reflexionsmessungen an NaCl und KCl entdeckt, daß neben dem Hauptmaximum der Reststrahlen noch Nebenmaxima vorhanden sind. Diese Erscheinung ist inzwischen nicht nur bei NaCl, sondern bei allen anderen daraufhin untersuchten Stoffen beobachtet worden (89), sie ist also grundsätzlicher

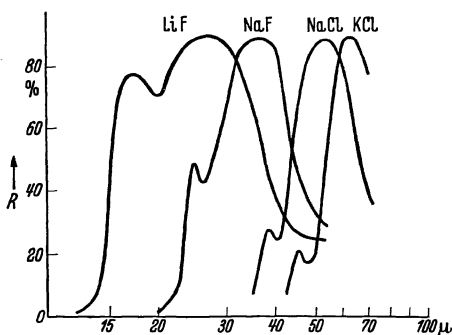


Abb. 12. Reflexionsspektrum von Alkalihalogeniden.  
[Nach CZERNY, KORTH und HOHLS (88, 89, 92).]

Natur (Abb. 12). Während man nun mit der Reflexionsmethode, die ja für schwache Maxima relativ unempfindlich ist, nur ein Nebenmaximum für jeden Kristall auffinden konnte, sind Absorptionsmessungen noch geeigneter, solche Nebenmaxima erkennen zu lassen (vgl. Abb. 11) (90, 91, 92). Allerdings besteht die Gefahr, daß in Absorption schon geringe Verunreinigungen Absorptionsmaxima vortäuschen. HOHLS (92) hat in Absorption bei LiF und NaF, wie im Reflexionsspektrum, nur je ein Nebenmaximum beobachtet. Der Einfluß geringer Verunreinigungen muß noch genauer untersucht werden. Um diese Nebenmaxima deuten zu können, muß die BORNsche Theorie, die für Gitter vom NaCl-Typ nur ein Reststrahlmaximum liefert, durch Berücksichtigung anharmonischer Glieder erweitert werden (93, 94). Bevor wir auf diese Überlegungen eingehen, soll noch ein weiteres Beobachtungsergebnis von CZERNY (88) besprochen werden, das einen Widerspruch zur klassischen

Dispersionstheorie darstellt. Es wird sich zeigen, daß beide Diskrepanzen miteinander in Beziehung stehen.

Aus den Durchlässigkeits- und Reflexionsmessungen lassen sich bekanntlich die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  in ihrer Wellenlängenabhängigkeit bestimmen. Die auf diesem Wege erhaltenen optischen Konstanten werden nun von CZERNY mit der Dispersionsformel ver-

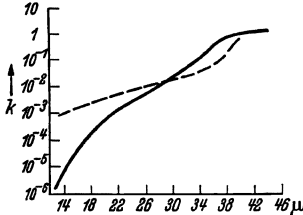


Abb. 13. Extinktionskoeffizient für NaCl im langwelligen Ultrarot (--- theor. — beob.) [Nach CZERNY (88).]

glichen. Wenn man diese den Messungen so anpaßt, daß innerhalb des Reststrahlenbereiches eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Experiment vorhanden ist, bleibt im kurzwelligen und im langwelligen Gebiet eine erhebliche Diskrepanz übrig. Im kurzwelligen Gebiet läßt sie sich so beschreiben, daß bei Wellenlängen unterhalb etwa  $30 \mu$  die beobachteten Werte von  $k$  niedriger sind als die aus der Dispersionsformel berechneten (Abb. 13). Die triviale Erklärung der Dis-

krepanz durch Verunreinigung der Substanz ist wegen der zu niedrigen beobachteten  $k$ -Werte ausgeschlossen. Im langwelligen Gebiet sind bei etwa  $150$ — $400 \mu$  zu große Werte von  $k$  beobachtet worden. Es ist be-

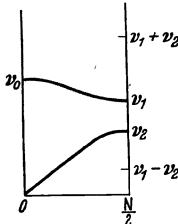


Abb. 14. Eigenfrequenzen einer linearen Kette.

merkenswert, daß im ganzen Wellenlängenbereich die Absorptionskurven für NaCl, KCl und KBr einander weitgehend parallel verlaufen, so daß die  $k$ -Kurven nahezu miteinander identisch werden, wenn man die Wellenlänge in Einheiten der Eigenwellenlänge  $\lambda_0$  mißt. Ein strenges Zusammenfallen findet aber nicht statt (90, 95).

Die theoretische Deutung der Nebenmaxima und des scharfen Abfalls der  $k$ -Werte auf der kurzwelligen Seite des Reststrahlmaximums (94) geht von der Tatsache aus, daß bei anharmonischen Oszillatoren die Energie einer einfallenden Welle nicht nur auf die

Grundschiwingung, sondern gleichzeitig auf Ober- und Kombinations-schwingungen übertragen wird. Das führt zu einer zusätzlichen Absorption über die durch die Grundschiwingung hinaus. Da nun, wie oben erwähnt, im Kristall ein ausgedehntes Spektrum von Frequenzen auftritt, sind entsprechend viel Möglichkeiten zu Kombinationsfrequenzen vorhanden. Es ist nun plausibel, daß gerade an der Stelle des Spektrums die größte zusätzliche Absorption auftreten wird, wo die größte Zahl von Kombinationsfrequenzen in einem kleinen Frequenzintervall vereinigt ist. Diese Stellen ergeben sich anschaulich aus Abb. 14, in der schematisch die Eigenfrequenzen einer linearen periodischen Kette von  $N$  Atomen als Funktion eines Winkels  $\varphi$  aufgetragen sind, der ein direktes Maß für die „Nummer“ der Eigenfrequenzen darstellt<sup>1</sup>. Die horizontalen Teile der Zweige

<sup>1</sup> Die obere Kurve in Abb. 15 stellt den sog. optischen Zweig, d. h. die Gesamtheit der optisch anregbaren Eigenschwingungen dar, die untere

enthalten in einem kleinen Frequenzintervall wesentlich mehr Eigenschwingungen als die steileren Stücke. Die zusätzliche Absorption tritt also besonders stark auf für die Kombinationen  $\nu_1 + \nu_2$  und  $\nu_1 - \nu_2$  von optischem und akustischem Zweig, wobei für  $\nu_1 + \nu_2$  angenähert  $\sqrt{2}\nu_0$  geschrieben werden darf. Andere Kombinationen, auch reine Oberschwingungen, sind durch Auswahlregeln, auf die hier nicht eingegangen werden kann, verboten. Die starke zusätzliche Absorption bei  $\sqrt{2}\nu_0$  bzw.  $\nu_1 - \nu_2$  ruft die Nebenmaxima hervor. Tatsächlich läßt sich bei den untersuchten Kristallen je ein Nebenmaximum auf der kurzwelligen Seite als  $\sqrt{2}\nu_0$  deuten. Daß in Wirklichkeit noch mehr Maxima auftreten, deren Reellität allerdings noch nicht völlig ohne Zweifel ist (s. oben), könnte wohl darauf beruhen, daß zunächst nur die lineare Kette zur Deutung herangezogen wurde. Im dreidimensionalen Fall ist die Möglichkeit zu weiteren Nebenmaximis gegeben. Die bisher hierzu vorliegenden Ansätze (91, 94) haben diese Frage jedoch noch nicht befriedigend geklärt.

Auf der langwelligen Seite muß man  $\nu_1 - \nu_2$  erwarten. Für NaCl entspricht  $\nu_1 - \nu_2$  einer Wellenlänge von 400  $\mu$ . Das entspräche ganz grob der beim Steinsalz gefundenen Anomalie bei etwa 300  $\mu$ . Für KCl sollte dagegen erst im Bereich der kürzesten elektrischen Wellen, bei 2 mm, eine Anomalie auftreten. Da aber der Absorptionsverlauf, wie oben erwähnt, für KCl nahezu identisch ist mit dem von NaCl, ist ein so großer Unterschied, wie man ihn hiernach fordern muß, nicht wahrscheinlich.

Die schnelle Abnahme von  $k$  auf der kurzwelligen Seite beruht auf folgendem: Kombinationsfrequenzen gibt es in einem ausgedehnten Frequenzbereich um die Hauptschwingung. Dementsprechend ist in diesem ganzen Bereich die Absorption stärker, als sie bei harmonischer Bindung, die der Dispersionsformel zugrunde liegt, sein dürfte, besonders stark an den Stellen der Nebenmaxima. Die zusätzliche Absorption hört aber jenseits des Bereiches möglicher Kombinationen auf. Beim Vergleich der Beobachtung mit der Dispersionsformel werden diese im Gebiet starker Absorption zur Deckung gebracht; das bedeutet aber, daß infolge der zusätzlichen Absorption die Konstanten der Dispersionsformel so bestimmt werden, daß *überall* zu starke Absorption vorgetäuscht wird.

Abgesehen von den eben genannten Feinheiten wird der Verlauf des Extinktionskoeffizienten im langwelligen Gebiet im großen und ganzen recht gut durch die Dispersionsformel dargestellt, und man kann diese deshalb benutzen, um die Absorption auch für kurze elektrische Wellen extrapolatorisch zu berechnen. CZERNY und SCHOTTKY (96) haben darauf hingewiesen, daß diese Absorption, die also nur der Ausläufer der durch die Gitterschwingungen hervorgerufenen Reststrahlen des akustischen Zweig, dessen Frequenzen nur thermisch angeregt werden können, bzw. indirekt durch Kombination mit dem optischen Zweig.

absorption ist, für die Deutung der Hochfrequenzverluste in Isolatoren herangezogen werden kann. Nach der MAXWELLSchen Theorie steht nun aber der Verlustwinkel  $\delta$  für ein mit der Frequenz  $\nu$  periodisches Wechselfeld mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  und der DK  $\varepsilon$  durch  $\operatorname{tg} \delta = 2\sigma/\varepsilon\nu$  in Verbindung; die pro sec in 1 cm<sup>3</sup> von einem Wechselfeld  $E_0 \sin 2\pi \nu t$  erzeugte Wärmemenge  $Q$  ist  $Q = \frac{1}{2} \sigma E_0^2$ .  $\sigma$  und  $\varepsilon$  sind als frequenzabhängig anzusehen. Sie hängen mit den optischen Konstanten eines Mediums durch  $nk = \sigma/\nu$  und  $n^2 - k^2 = \varepsilon$  zusammen; wenn  $k$  sehr klein ist, was meist der Fall ist, so daß  $n^2 = \varepsilon$ , dann ist also  $\operatorname{tg} \delta = 2k/n$  und  $Q = \frac{1}{2} n k \nu E_0^2$ . Für  $n$  und  $k$  benutzen CZERNY und SCHOTTKY die aus dem Ultrarot extrapolierten Werte. Die Extrapolation ergibt für NaCl, für das die Verhältnisse am besten bekannt sind, daß  $n$  im Gebiet kurzer elektrischer Wellen nahezu frequenzunabhängig,  $k$  aber proportional zu der Frequenz ist. Die erzeugte Wärmemenge ist danach proportional  $\nu^2$ . Rechnet man aus dem optisch bestimmten  $\sigma$  den spezifischen Widerstand  $w$  aus, dann erhält man für NaCl  $w = 0,60 \cdot 10^5 \lambda^2 \Omega \text{ cm}$ . Für Gleichspannung ist nun  $w \approx 10^{17} \Omega \text{ cm}$ , für  $\lambda = 50 \text{ cm}$  ist dagegen nach der eben genannten Gleichung  $w = 1,5 \cdot 10^8 \Omega \text{ cm}$ , das ist für einen Isolator ein sehr kleiner Widerstand. Es ist also tatsächlich nicht ausgeschlossen, daß manche Hochfrequenzverluste in Isolatoren auf die optische Absorption im Ultrarot zurückzuführen sind.

**11. Silikate.** Bei den Kristallen, deren Gitter gewisse in sich fester gebundene Ionengruppen enthält, unterscheidet man bekanntlich (UR, S. 324) innere und äußere Frequenzen. Die inneren Schwingungen finden nur innerhalb der Ionengruppe statt, die nur mit verhältnismäßig schwachen Kräften an das äußere Ion gebunden ist; die äußeren sind Bewegungen der Gruppe als starres Gebilde gegen die übrigen Ionen des Gitters. Das Spektrum der inneren Frequenzen der normalen Salze ist daher unabhängig vom äußeren Ion. Ähnlich gebaute Ionengruppen haben ähnliche Spektren (Karbonate, Nitrate, Chlorate usw.)<sup>1</sup>. Aus einer Verletzung der Auswahlregeln der ebenen XY<sub>3</sub>-Gruppe (sie macht sich allerdings nur im RAMAN-Effekt stärker bemerkbar), konnte neuerdings geschlossen werden, daß zwar CO<sub>3</sub>- und NO<sub>3</sub>-Gruppen eben sind, ClO<sub>3</sub>-, BrO<sub>3</sub>- und JO<sub>3</sub>-Gruppen aber flache Pyramiden bilden.

Gegenüber den Ionensalzen nehmen die Silikate eine Sonderstellung ein, indem bei ihnen das Kristallgitter im wesentlichen durch koordinative Bindung zusammengehalten wird. Schon das Spektrum der Metasilikate (98), deren chemische Formel zunächst eine abgeschlossene SiO<sub>3</sub>-Gruppe vermuten ließ, entsprach keinesfalls dem einer normalen XO<sub>3</sub>-Gruppe, so daß eine Deutung dieses Spektrums ausstand. Erst nachdem durch die neueren kristallographischen Strukturforschungen klargestellt war (99), daß der Grundbaustein aller Silikate

<sup>1</sup> Eine früher angegebene Verschiedenheit zwischen Nitrat- und Karbonatspektrum hat sich inzwischen nicht bestätigen lassen. Die beiden Spektren sind völlig einander analog (97).



eine tetraedrische  $\text{SiO}_4$ -Gruppe ist, war eine fruchtbare Bearbeitung der Silikatspektren möglich.

Die  $\text{SiO}_4$ -Gruppe kommt isoliert nur in den Orthosilikaten vor (Inselstrukturen). Bei allen anderen Silikaten sind die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder durch ein oder mehrere gemeinsame O-Atome miteinander eng verknüpft. So entstehen Doppelgruppen  $\text{Si}_2\text{O}_7$  oder geschlossene Ringe aus je 3 bis 6 Tetraedern ( $\text{Si}:\text{O} = 1:3$ ), die entweder isoliert sind (Beryll,  $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) oder auch miteinander ebene oder räumliche Netzwerke bilden (Nephelin). Die stärkste Verknüpfung, bei der jedes O-Atom je zwei Gruppen angehört, ist im Quarz verwirklicht. Neben  $\text{SiO}_4$  können noch andere Gruppen vorhanden sein. So ist Al meist oktaedrisch von O umgeben, es kann aber auch an Stelle von Si in die  $\text{SiO}_4$ -Gruppen eintreten.

Selbstverständlich fügt sich bei so komplizierter Struktur auch das ultrarote Spektrum nicht einem einfachen Schema. Daher müssen

zunächst empirische Beziehungen zwischen dem Spektrum und der Struktur gesucht werden, wobei insbesondere die Rolle der einzelnen Baugruppen

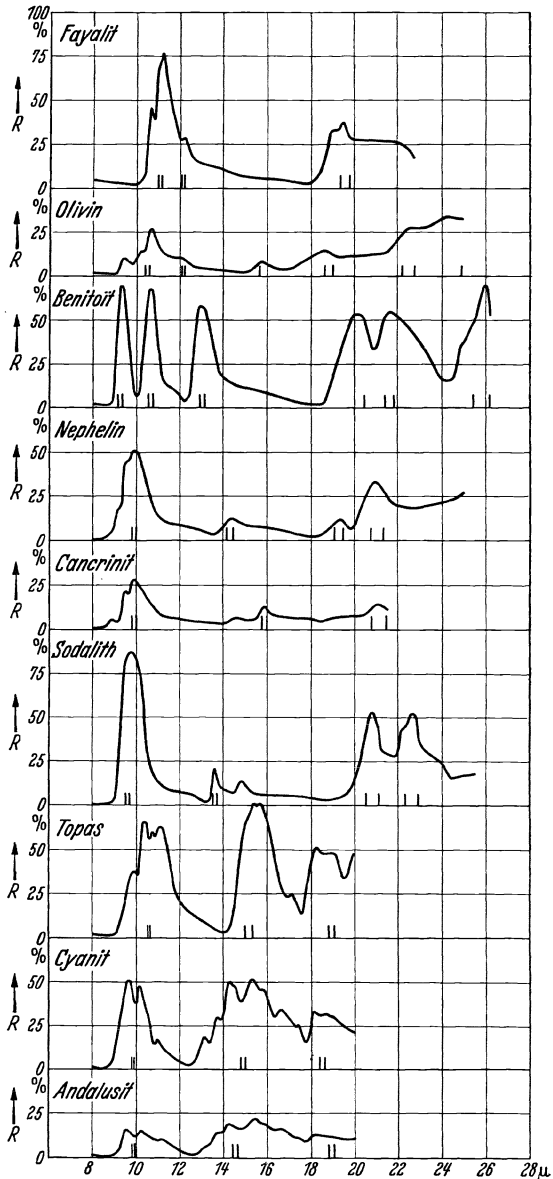


Abb. 15. Reflexionsspektren einiger Silikate. [SCHAEFER, MATOSI, WIRTZ und KRÜGER (100, 101).]

und ihrer Verknüpfungen beachtet werden soll. Tatsächlich hat sich herausgestellt, daß selbst bei vollkommener Verknüpfung aller  $\text{SiO}_4$ -Gruppen noch innere Schwingungen dieser Gruppe identifiziert werden können.

Die hauptsächlichlichen Ergebnisse der Reflexionsmessungen, die nur die Grundschwingungen liefern, sind folgende (Abb. 15) (100, 101):

a) In allen untersuchten Silikaten (etwa 40) treten bei etwa 10–12  $\mu$  und 18–22  $\mu$  Reflexionsmaxima auf, die man nach den Erfahrungen bei  $\text{XY}_4$ -Molekülen den beiden aktiven dreifachen Eigenfrequenzen

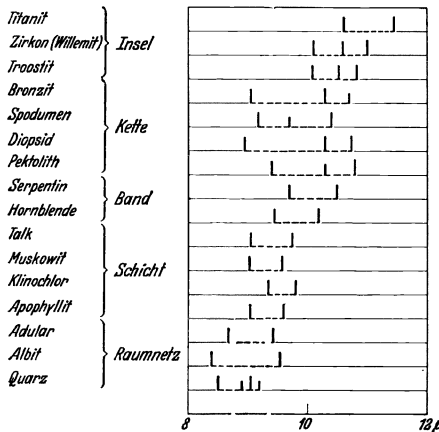


Abb. 16. Einfluß der Polymerisation (100). (Die senkrechten Striche geben die Lage der Hauptmaxima an.)

zu kleineren Wellenlängen mit steigender Polymerisation (Abb. 16). Die Deutung dieser Erscheinung hängt eng damit zusammen, daß die inneren Schwingungen eines komplexen Ions nicht vollkommen unabhängig vom äußeren Ion sind, daß vielmehr im allgemeinen die kurzwellige Eigenfrequenz mit wachsender Masse des äußeren Ions nach langen Wellen verschoben wird, was ohne weiteres aus dem Mitschwingen dieser Masse verständlich ist. Bei den Inselstruktursilikaten beobachtet man tatsächlich eine analoge Abhängigkeit der 10  $\mu$ -Bande von den übrigen Ionen (vgl. Fayalit,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  und Olivin,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). Für äußere Ionen besteht nun um so weniger die Möglichkeit, die Eigenschwingungen der  $\text{SiO}_4$ -Gruppen zu beeinflussen, je mehr sich diese durch zunehmende Polymerisation gegenseitig abschirmen. Man versteht also, daß bei starker räumlicher Verknüpfung der Tetraeder die Störung am geringsten ist und damit die Frequenz am höchsten. Im Quarz, der die höchste Verknüpfung zeigt, ist tatsächlich die höchste Frequenz beobachtet worden. Natürlich ist diese nicht mit der Schwingung einer vollkommen freien  $\text{SiO}_4$ -Gruppe zu identifizieren. Die erwähnte Abkapselung vermag wohl auch anschaulich zu machen, daß man trotz des komplizierten Gitterbaues noch von „inneren“ Schwingungen der gekoppelten  $\text{SiO}_4$ -Gruppen reden kann.

eines regulären Tetraeders zu beschreiben kann. Da aber die Tetraeder in Silikaten im allgemeinen von der regulären Gestalt abweichen, spalten die dreifachen Eigenschwingungen meist in ihre Komponenten auf. Man beobachtet aber manchmal (Topas, Troostit) mehr als drei Komponenten. Das dürfte durch Koppelungsaufspaltung zu deuten sein.

Die 10  $\mu$ -Bande zeigt eine bemerkenswerte Abhängigkeit von dem Polymerisationszustand der  $\text{SiO}_4$ -Gruppe. Es besteht eine deutliche Tendenz

Daß es sich bei den genannten Banden wirklich um innere Frequenzen handelt, insbesondere auch bei der langwelligen Bande, erhellt experimentell daraus, daß z. B. bei allen Metasilikaten, die als gemeinsames Kennzeichen unendlich lange  $\text{SiO}_4$ -Ketten aufweisen, trotz erheblich variierender anderer Bestandteile des Gitters doch praktisch dasselbe Spektrum entsteht (98).

b) Bei Silikaten, in denen  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder wesentliche Strukturbestandteile sind (z. B. Topas), beobachtet man eine Bande zwischen  $14 \mu$  und  $17 \mu$ , deren geringere Frequenz gegenüber der kurzwelligen Tetraederbande schon infolge des größeren Abstands Al—O im Oktaeder gegenüber Si—O bzw. Al—O im Tetraeder plausibel ist. Man könnte zunächst auch daran denken, diese Bande anderen Bindungen zuzuschreiben, wie etwa der Mg—O-Bindung im Olivin und Chondroit, da MgO in dieser Spektralgegend auch Eigenschwingungen hat (103), jedoch tritt die Oktaederbande auch bei reinen Aluminiumsilikaten auf (Cyanit).

c) Neben den beiden aktiven Eigenfrequenzen muß ein reguläres Tetraeder noch zwei inaktive aufweisen. Es ist nun bemerkenswert, daß die Spektren einiger Silikate (Beryll, Benitoit, Cordierit, Quarz und Apophyllit) bei etwa  $12,5 \mu$  ein Reflexionsmaximum zeigen, das man gemäß den Erfahrungen an anderen  $\text{XY}_4$ -Gruppen der im allgemeinen inaktiven Pulsation des Tetraeders zuzuschreiben geneigt ist, die bei den genannten Silikaten aus unbekanntem Gründen aktiviert sein muß. Diese Stärke der Aktivierung kann selbst durch merkliche Abweichung vom regulären Tetraeder nicht erklärt werden. Das gemeinschaftliche Strukturmerkmal der Silikate mit der  $12,5 \mu$ -Bande ist nun das Auftreten von Ringen aus 3—6 Tetraedern, so daß man rein empirisch die Aktivierung der Bande mit der Existenz solcher Ringe verknüpfen kann. Einschränkend ist dazu zu sagen, daß nicht jede Ringstruktur die  $12,5 \mu$ -Bande hervorbringt; nur dann, wenn der Ring in gewisser Weise abgeschlossen ist, wie das bei den genannten Silikaten der Fall ist, oder wenn er wie bei Quarz überhaupt das bestimmende Element der Struktur ist, kommt die Aktivierung zustande. In anderen Fällen, wo man zwar Ringe formal in der Struktur auffinden kann, ohne daß sie charakteristisches Strukturmerkmal sind, fehlt erfahrungsgemäß die  $12,5 \mu$ -Bande (Glimmer, Nephelin, Skapolith)<sup>1</sup>.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß SiC (Karbonit) bei  $12 \mu$  ein sehr starkes Reflexionsmaximum besitzt (UR, S. 311), das in dieser Stärke (über 90%) bei dem homöopolaren SiC völlig unerwartet ist. Ein Zusammenhang mit der Ringbande der Silikate scheint mir nicht ausgeschlossen, da ja SiC silikatähnliche Struktur hat. Die theoretische Deutung der einen Erfahrung dürfte wohl auch das Verständnis der anderen fördern.

<sup>1</sup> Wollastonit,  $\text{MgSiO}_3$ , soll nach neueren röntgenographischen Untersuchungen (104) ebenfalls Ringstruktur besitzen. Die älteren Messungen von SCHAEFER und SCHUBERT (98) lassen aber ein Maximum bei  $12,5 \mu$  nicht erkennen. Dieser Umstand bedarf noch der Aufklärung.

d) Unabhängig von der Zuordnung der einzelnen Banden zu gewissen Gruppen ist natürlich die rein empirische Feststellung, daß manche Spektren einander ähnlich sind und daher die Strukturen analog sein müssen. So entsprechen einander die drei Silikate Sillimanit, Andalusit, Cyanit sowie Nephelin und Cancrinit (Abb. 15). Es kann daher durch die Ultrarotanalyse eindeutig geschlossen werden, daß Cancrinit nicht beryllähnliche Ringe aufweist, sondern daß er nephelinartig gebaut sein muß, wie es SCHIEBOLD (99) im Gegensatz zu PAULING vermutete.

Es darf nicht übersehen werden, daß die hier dargelegte Zuordnung der Eigenfrequenzen gewisse Unstimmigkeiten bezüglich des RAMAN-Effektes der Silikate in sich schließt: Bei etwa  $21,5 \mu$  ist für Quarz eine intensive polarisierte RAMAN-Linie beobachtet worden, die infolge ihrer

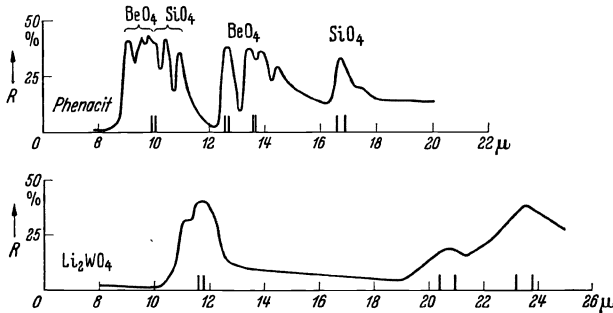


Abb. 17. Reflexionsspektrum von  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (100, 101).

Polarisation einer hochsymmetrischen Schwingung, am ehesten der Pulsation, zukommen könnte. Dagegen spricht aber entschieden die große Wellenlänge von  $21,5 \mu$ , die nach allen Erfahrungen an  $\text{XY}_4$ -Molekülen für die Pulsation zu groß ist, so daß der Zuordnung der Pulsation auf Grund der Ultrarotanalyse wohl eine größere Wahrscheinlichkeit zukommt; die Deutung des RAMAN-Spektrums steht dann noch aus. WEILER (105) wurde zu der genannten Deutung der  $21,5 \mu$ -RAMAN-Linie auf Grund einer Extrapolation der RAMAN-Spektren hochpolymerer Kieselsäureester auf das Spektrum von Quarz geführt. Dieser an sich sehr glückliche Gedanke scheint aus dem Grunde hier nicht fruchtbar zu sein, da im Kieselsäureester wohl keine  $\text{SiO}_4$ -Gruppen, sondern  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ -Gruppen die Eigenfrequenzen bestimmen.

Daß die Silikate eine Sonderstellung einnehmen, ersieht man besonders einleuchtend an einem Vergleich der Spektren von  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ , die miteinander isomorph sind in dem Sinn, daß den  $\text{BeO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern (im Silikat)  $\text{LiO}_4$ - und  $\text{WO}_4$ -Tetraeder (im Wolframat) entsprechen. (Über die genauen Dimensionen der Tetraeder im Wolframat ist allerdings noch nichts bekannt.) Das Spektrum des Wolframats ist aber das typische Salzspektrum (Abb. 17), es treten nur die Eigenfrequenzen der  $\text{WO}_4$ -Gruppe auf, nicht die des  $\text{LiO}_4$ -Tetraeders,

während sich beim  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  auch die  $\text{BeO}_4$ -Tetraeder im Spektrum ausweisen. Daraus ist deutlich ersichtlich, daß nicht die geometrische Strukturgleichheit ausschlaggebend ist, sondern der Bindungscharakter; im Wolframat eine typische Ionenbindung (Li- gegen  $\text{WO}_4$ -Ionen), im Silikat koordinative Bindung, bei der die geometrische Anordnung eng mit der Bindung zusammenhängt.

Absorptionsmessungen an einigen Silikaten (106) bestätigen die oben gegebene Zuordnung insofern, als man die Frequenzen der beobachteten Absorptionsmaxima als Kombinationsfrequenzen aus den erwähnten Grundschwingungen berechnen kann und auch in jenen Fällen gezwungen ist, eine Grundfrequenz bei  $12,5 \mu$  zu Hilfe zu nehmen, wo diese im Reflexionsspektrum nicht aktiviert ist, Tabelle 10 gibt die Deutung des Absorptionsspektrums von Quarz (vgl. Abb. 20 bei CZERNY-RÖDER) und einigen anderen Silikaten.

**12. Gläser.** Die empirischen Regeln, die sich im Spektrum der Silikate ergeben haben, sind auch für die Spektren von Silikatgläsern einer näheren Betrachtung unterzogen worden, mit dem Ziel, unter Umständen etwas über die Glasstruktur aussagen zu können (102, 108).

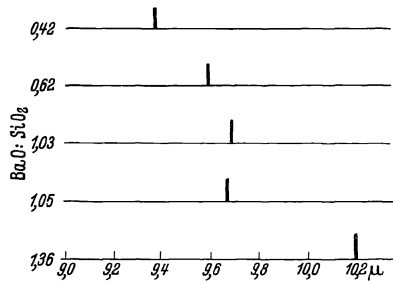


Abb. 18. Kurzwellige Bande einiger Barium-Silikatgläser. [MATOSI und BLUSCHKE (108).]

Das Spektrum der Silikatgläser ähnelt im allgemeinen dem der Silikate, man findet zwei Hauptmaxima bei etwa  $9,5 \mu$  und  $22 \mu$ , nur sind die Maxima weniger intensiv und unschärfer<sup>1</sup>. Die kurzwellige Bande verschiebt sich mit wachsendem Gehalt an anderen Oxyden nach langen Wellen, was dadurch erklärt werden kann, daß die Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, die man im Glas ebenso wie im Kristall annehmen muß, durch andere Atome um so stärker verhindert wird, je größer deren Anzahl ist, so daß die Wellenlänge der Bande sich dem Wert für die Inselstrukturen annähert, wenn die Zahl der Fremdatome sehr groß wird (Abb. 18). Ein Vergleich zwischen Barium-Silikatgläsern und Blei-Silikatgläsern lehrt, daß es tatsächlich auf die *Zahl* und auf die Größe der Fremdatome ankommt, weniger auf ihre Masse. Die Ähnlichkeit der Spektren der Gläser mit hohem Gehalt an Fremdatomen zu denen der Inselstrukturen deutet darauf hin, daß jedenfalls in diesen Gläsern die  $\text{SiO}_4$ -Gruppen wohl kaum ein räumliches innig verknüpftes Netz bilden.

Der atomare Aufbau der Gläser stellt nach ZACHARIASEN (110) prinzipiell ein zusammenhängendes Netzwerk von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern

<sup>1</sup> In silikatfreien Gläsern fehlen diese Maxima, und es erscheinen neue, die andern Atomgruppen entsprechen, z. B. in den Borgläsern bei  $7,2 \mu$ ,  $11,5 \mu$  und  $14,8 \mu$ , die der  $\text{BO}_3$ -Gruppe zugeordnet werden können. Über die Absorption von Borgläsern s. auch DREISCH (109).

Tabelle 10. Kombinationsfrequenzen von Silikaten (cm<sup>-1</sup>).

	Quarz			Zirkon			Benitoit					
	$\nu_{\text{beob.}} (\cdot 10^7)$	Int.	$\nu_{\text{her.}}$	Kombin.	$\nu_{\text{beob.}} (\cdot 10^6)$	Int.	$\nu_{\text{her.}}$	Kombin.	$\nu_{\text{beob.}} (\cdot 10^6)$	Int.	$\nu_{\text{her.}}$	
Grund- frequenzen	$A = 460^*$ $B = 507$ $C = 800$ $D_1 = 1055$ $D_2 = 1100$ } * $D_3 = 1190$ $D_4 = 1240$ }											
	$A = 300$ (inaktiv)* $B = 455$ $C = 772$ (inaktiv)* $D_1 = 894$ $D_2 = 910^*$ $D_3 = 944$ $D_4 = 970^*$											
	$A = 385$ $B_1 = 461$ $B_2 = 496$ $C = 769$ $D_1 = 932$ $D_2 = 1020^*$											
	Kombinationen	$\nu_{\text{beob.}} (\cdot 10^7)$	Int.	$\nu_{\text{her.}}$	Kombin.	$\nu_{\text{beob.}} (\cdot 10^6)$	Int.	$\nu_{\text{her.}}$	Kombin.	$\nu_{\text{beob.}} (\cdot 10^6)$	Int.	$\nu_{\text{her.}}$
	$A + D_1$	1496	m	1505	$3B$	1388	m	1365	$B_1 + C$	1236	sw	1230
	$3B$	1520	m	1522	$2A + D_1$	1504	m	1494	$A + D_1$	1329	m	1317
	$B + D_2$	1610	st	1607	$3A + D_2$	1516	m	1510	$B_1 + D_1$	1390	m	1393
	$B + D_3$	1685	m	1697	$2A + D_3$	1587	m	1544	$B_2 + D_1$	1418	sw	1428
	$2B + C$	1800	st	1814	$2A + D_4$	1594	m	1570	$B_1 + D_2$	1482	st	1481
	$C + D_2$	1880	st	1900	$2D_1$	1795	st	1788	$B_2 + D_2$	1536	sw	1516
$C + D_3$	1995	st	1990	$2D_2$	1800	st	1820	$A + B_1 + C$	1598	m	1615	
$2D_1$	2108	m	2110	$2D_3$	1871	st	1888	$C + D_1$	1704	st	1701	
$2D_2$	2230	st	2200	$2D_4$	1941	st	1940	$C + D_2$	1769	m	1789	
$2D_3$	2370	m	2380	$2C + D_1$	2427	sw	2438	$2D_1$	1854	st	1864	
$2D_4$	2480	sw	2480	$2C + D_4$	2525	sw	2514	$D_1 + D_2$	1949	sw	1952	
$A + 2D_1$	2580	sw	2570	$3D_2$	2755	m	2730	$2D_2$	2040	m	2040	
$A + 2D_2$	2656	sw	2660	$A + 3D_3$	3095	m	3130	$A + C + D_1$	2106	sw	2086	
$B + 2D_2$	2740	sw	2707	$B + 3D_2$	3175	m	3185	$B_1 + 2D_1$	2326	sw	2325	
$B + 2D_3$	2910	sw	2887	$4D_1$	3542	sw	3576	$B_1 + 2D_2$	2500	sw	2501	
$C + 2D_2$	3040	sw	3000					$3D_2$	2940	m	2796/3060	
$3D_1$	3200	m	3165					$A + 3D_1$	3142	sw	3181	
$3D_2$	3328	m	3300									
$2D_2 + D_3$	3400	m	3390									
$2D_3 + D_1$	3445	m	3435									
$2D_3 + D_2$	3480	m	3480									
$2D_2 + D_3 + B$	3900	sw	3897									
$2D_3 + D_2 + B$	3990	sw	3987									
$3D_2 + D_4$	4552	sw	4540									

\* Aus Kombinationsfrequenzen berechnet. Im übrigen Frequenzen der Reflexionsmaxima.

dar, das sich vom Gitter eines Kristalls nur durch den unperiodischen Aufbau unterscheiden soll. Diese „Netzwerkhypothese“, die aus Betrachtungen über die Möglichkeit der Glasbildung aus den kristallinen Oxyden entstand, steht im Gegensatz zu der „Kristallithypothese“ von RANDALL u. a. (111), nach welcher im Glas kleine Bezirke vorhanden sein sollen, die, wenn auch etwas verzerrt, Kristallgitterstruktur aufweisen, wobei die einzelnen „Kristallite“ gegeneinander willkürlich orientiert seien. Selbstverständlich ist an den Rändern der Kristallite eine stark gestörte Struktur anzunehmen. Eine Prüfung dieser Auffassungen im Ultrarot kann dadurch erfolgen, daß man eine Silikatschmelze untersucht, in deren Kristallspektren solche Banden auftreten, die nicht der  $\text{SiO}_4$ -Gruppe an sich — die ja nach beiden Hypothesen im Glas vorhanden ist — sondern irgendwelchen charakteristischen Verknüpfungen, wie z. B. der Ringstruktur, zugeschrieben werden. Im Glas können sie nur auftreten, wenn diese für den Kristall typische Struktur auch in der erstarrten Schmelze vorhanden ist. Als vorläufig einziges Beispiel für ein solches Silikat bietet sich der Quarz dar.

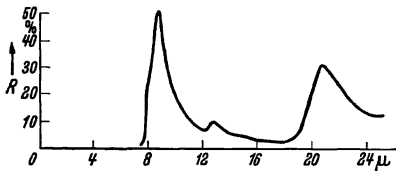


Abb. 19. Reflexionsspektrum von Quarzglas (108).

Das Spektrum von Quarzglas zeigt tatsächlich die Ringbande (Abb. 19), wenn auch weniger intensiv als im Kristallspektrum, so daß im Quarzglas Gebiete vorhanden sein müssen, die mindestens kristallähnliche Struktur besitzen. Die Größe dieser Bezirke im Vergleich zu den zwischen ihnen liegenden Übergangsbereichen, in denen die Struktur sehr stark von der des Kristalls abweichen kann, könnte grundsätzlich aus der Intensität der Banden bestimmt werden, wenn der Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße und der Intensität geklärt wäre. Aus der verhältnismäßig geringen Intensität der Ringbanden im Quarzglas läßt sich jedoch abschätzen, daß die kristallähnlichen Bezirke kleiner sind als die Übergangsbereiche. Nach röntgenographischen Messungen (112) ist die lineare Ausdehnung der „Kristallite“ etwa  $15 \text{ \AA}$ . Es scheint jedoch angebracht, die Struktur dieser Bezirke eher als quasikristallin zu kennzeichnen, da auch in ihnen gewisse Deformationen der Struktur vorhanden sein werden, durch die sie sich von Kristalliten im extremen Sinn, wie sie in den mikrokristallinen Varietäten von  $\text{SiO}_2$  (Opal u. a.) anzunehmen sind, unterscheiden. Diese Varietäten zeigen ebenfalls die Ringbanden; sie ist schärfer als im Quarzglas, aber auch nur sehr schwach.

Es scheint daher, daß die Existenz von Kristalliten im Quarzglas im Sinne von quasikristalliner Struktur durch die Beobachtungen sichergestellt ist. Jedenfalls dürfte bei völlig ungeordneter Lagerung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder eine derartige Verknüpfungsbande nicht zu erwarten sein. In den Übergangsbereichen kann die Auffassung von ZACHARIASEN zu

Recht bestehen, so daß dessen wertvolle Überlegungen über die Möglichkeit der Glasbildung auch bei quasikristalliner Struktur gültig bleiben<sup>1</sup> (114).

Es kann noch der Einwand erhoben werden, daß Quarzglas nicht völlig homogenes Material sei, die quasikristallinen Bezirke im untersuchten Quarzglas also nicht für den Glaszustand als solchen charakteristisch seien. Daher müssen Messungen an Gläsern mit verschiedener Vorgeschichte durchgeführt werden, bevor endgültig eine Entscheidung zwischen beiden Hypothesen möglich ist. Jedenfalls ist das ultrarote Spektrum ein Mittel, um zu entscheiden, ob noch Reste von Kristallstruktur in einem Glase vorhanden sind.

Im Absorptionsspektrum von Quarzglas wird eine Bande bei  $2,7 \mu$  beobachtet, die im kristallinen Quarz fehlt. Es wurde versucht, sie auf Verunreinigung an  $H_2O$  oder  $CO_2$  zurückzuführen. Jedoch fehlt einerseits die viel stärkere  $CO_2$ -Bande bei  $4,2 \mu$ , und andererseits fehlen die Oberschwingungen der  $H_2O$ -Banden bei kürzeren Wellen (115, 116). Wahrscheinlich ist also die  $2,7 \mu$ -Bande des Quarzglases der  $3 \mu$ -Bande des kristallinen Quarzes zuzuordnen, die im Glas verschoben erscheint. Die Ursache dieser Verschiebung (andere Banden sind nicht verschoben) bleibt aber auch hier ungewiß. Vgl. CZERNY-RÖDER, Abb. 22.

**13. Temperaturabhängigkeit der Absorption.** Die Temperaturabhängigkeit der Absorption in festen Körpern ist früher nur selten und nur an einzelnen Wellenlängen beobachtet worden, ohne das Verhalten einer Bande im ganzen festzustellen, so daß die Ergebnisse zum Teil unübersichtlich waren (UR, S. 374). Erst neuerdings sind Messungen an einzelnen Schwingungsbänden von Kristallen vorgenommen worden im besonderen Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Intensität von Oberschwingungen (117, 118). Eine andere Gruppe von Arbeiten untersucht Umwandlungsvorgänge in festen Körpern bei Veränderung der Temperatur. Diese werden im Abschn. 14 besonders behandelt.

Die Temperatur hat auf die Intensität einer Oberschwingung in zweierlei Weise Einfluß. Einerseits nimmt die Dämpfung wie bei jeder Schwingung mit wachsender Temperatur zu. Dadurch werden die Absorptionskurven verflacht; im Maximum sinkt die Absorption ab. Bei Gasen würde das Integral über die ganze Linie,  $\int k d\nu$ , konstant bleiben. Man kann annehmen, daß bei inneren Schwingungen eines Ions, die ja durch den Gitterbau des Kristalls nur wenig beeinflußt werden, diese Regel wenigstens noch näherungsweise gilt. Dem eben beschriebenen „Dämpfungseffekt“ steht andererseits ein „Anregungseffekt“ gegenüber, der für zunehmende Temperatur eine Erhöhung der

<sup>1</sup> Die schönen Versuche von TOMASCHEK (113) über Lumineszenz von Gläsern sprechen gegen die extreme Kristallithypothese. Sie dürften wegen der Empfindlichkeit der Lumineszenz auf kleine Deformationen der Struktur, die sicher auch in den quasikristallinen Gebieten vorhanden sind, jedoch zu einer Ablehnung der quasikristallinen Struktur des Quarzglases nicht ausreichen.



Absorption bewirkt: KALLMANN und GORDON (119) haben gezeigt, daß Oberschwingungen nur dann absorbiert werden, wenn die Moleküle schon in der Grundschiwingung emittieren. Die Emission der Schwiwingung wächst bekanntlich mit der Temperatur an und bewirkt damit indirekt eine Zunahme der Absorption in der Oberschwiwingung, und zwar proportional der Temperatur.

Die experimentelle Prüfung dieser theoretischen Aussagen lehrt, daß der Dämpfungseffekt im allgemeinen überwiegt. Einige Oberschwiwingungen aber zeigen den Anregungseffekt deutlich genug (Abb. 20).

Die Grundschiwingungen zeigen im Gegensatz zu den Oberschwiwingungen nur einen geringen Temperatureinfluß (118, 120).

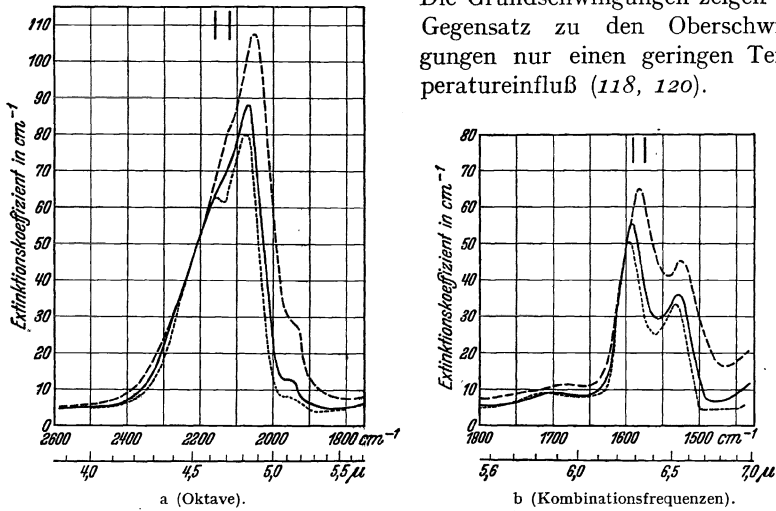


Abb. 20 a und b. Extinktionskoeffizienten von Baryt bei verschiedener Temperatur. ----- 125° C, ——— 20° C, - · - · - 330° C. [MATOSI und KINDLER (118).]

In Abb. 20 ist auffallend, daß die drei Absorptionskurven sich in einem Punkt auf der kurzwelligen Seite des Maximums berühren. Wie Rechnungen über die Dispersion und Absorption anharmonischer Oszillatoren ergeben haben (121), muß es tatsächlich eine solche Stelle geben, an der der Temperatureinfluß verschwindet. Für die Absorption an der Stelle der Oktave ist nämlich ein Ausdruck von der Form maßgebend  $\frac{\alpha^2 T}{[\nu^2 - (2\nu_0)^2]^2}$  ( $\alpha$  = Konstante der anharmonischen Bindung,  $T$  = absolute Temperatur,  $\nu_0$  = Eigenfrequenz), wenn man von der Dämpfung absieht, deren Berücksichtigung am Ergebnis nichts Wesentliches ändert. Nun ist aber  $\nu_0^2 = \bar{\nu}_0^2 - \text{const} \cdot \alpha^2 T$ , wo  $\bar{\nu}_0$  die Grundschiwingung für  $\alpha = 0$  bzw.  $T = 0$  ist. Für  $\nu = 2\bar{\nu}_0$  ist demnach der Nenner ebenfalls proportional  $\alpha^2 T$  und damit der ganze Ausdruck unabhängig von  $\alpha$  und der Temperatur. Die genaue Diskussion ergibt dann, daß es sich wirklich um eine Berührung und nicht um einen Schnittpunkt handelt. Aus der Verschiebung des Maximums  $\nu_m = 2\nu_0$  gegen die Berührungsstelle  $2\bar{\nu}_0$

kann man die Konstante der anharmonischen Bindung berechnen, was bisher nur für Gase aus der Feinstrukturanalyse der Banden möglich war.

**14. Umwandlungsvorgänge in festen Körpern.** Aus Messungen der spezifischen Wärme von Ammoniumsalzen wurde schon 1927 geschlossen,

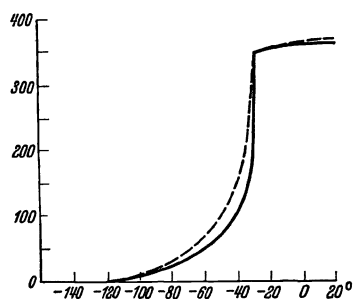


Abb. 21. Energieinhalt von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in cal/Mol (—) und Isochromate für  $6,98 \mu$  in willkür. Ord.-Maßstab. (---). [HETTNER UND SIMON (122).]

daß zwischen  $-30^\circ$  und  $-40^\circ \text{C}$  eine innere Umwandlung des Ammoniumradikals stattfinden müsse. Diese umkehrbare Umwandlung machte sich auch bei Ultrarotmessungen von HETTNER und SIMON bemerkbar (UR, S. 377). Sie stellten fest, daß die Durchlässigkeit eines Ammoniumsalzes im Frequenzbereich der inneren Schwingungen des  $\text{NH}_4$ -Ions in dem angegebenen Temperaturgebiet sprunghaft mit der Temperatur ab- oder zunimmt, während die Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit in anderen Temperaturgebieten nur gering ist. Der Verlauf einer Isochromate entsprach im ganzen untersuchten Frequenzbereich qualitativ dem Verlauf des Energieinhalts als Funktion der Temperatur (Abb. 21) (122).

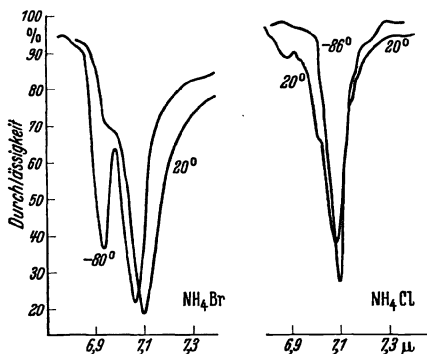


Abb. 22. Isothermen von Ammoniumhaliden. [POHLMAN (124).]

Es konnte weiter festgestellt werden, daß die Anzahl der Grundschwingungen ober- und unterhalb der Umwandlungstemperatur verschieden war (123); dies wurde formal so gedeutet, daß das  $\text{NH}_4$ -Radikal in zwei Zuständen existiert, die eine verschiedene Symmetrie besitzen. Bei hoher Temperatur verteilen sich die Moleküle auf beide Zustände gleichmäßig, während unterhalb der Umwandlungstemperatur praktisch nur der energetisch tiefere Zustand besetzt ist.

Beobachtungen an verschiedenen  $\text{NH}_4$ -Salzen haben gelehrt (124), daß die Symmetrie der beiden Zustände und damit die Zahl der Absorptionsbanden nicht eine Eigenschaft des  $\text{NH}_4$ -Ions an sich ist, sondern daß sie auch von den Anionen beeinflusst wird. Die Anzahl der Banden bei tiefer Temperatur ist im  $\text{NH}_4\text{Br}$  größer als bei hoher Temperatur, der untere Zustand hat daher die niedrigere Symmetrie, bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist es umgekehrt (Abb. 22). Diese Erscheinung wird mit der Tatsache in Verbindung gebracht, daß die spezifischen Volumina der beiden Salze bei Abkühlung über den Umwandlungspunkt hinaus im ersten Fall vergrößert werden, im zweiten dagegen verringert.

Nicht nur die  $\text{NH}_4$ -Banden zeigen derartige Umwandlungsanomalien. Im Spektrum des Ammoniumsulfats tritt der typische Sprung in der Durchlässigkeit auch in den  $\text{SO}_4$ -Banden auf. Da aber andere Sulfate, wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  keinerlei Umwandlungseffekt erkennen lassen, kann geschlossen werden, daß die Umwandlung sich nicht primär im  $\text{SO}_4$ -Ion vollzieht, sondern daß dieses infolge Wechselwirkung mit dem  $\text{NH}_4$ -Ion beeinflusst wird (120).

Zur physikalischen Deutung der verschiedenen Zustände hat sich PAULING (125) die Vorstellung gebildet, daß die Moleküle bzw. Ionen im Kristall bei tiefer Temperatur an Stelle der Rotation nur kleine Dreh-schwingungen (Pendelungen) ausführen können, weil ihre Energie nicht ausreicht, das rücktreibende Drehmoment, das von den Nachbarmolekülen ausgeübt wird, zu überwinden. Von einer gewissen Temperatur ab wird aber die mittlere Energie ausreichen, um die Moleküle zu einer vollen Rotation zu befähigen. Ob es sich nun tatsächlich um eine solche „Rotationsumwandlung“ handelt, kann man im Ultrarot dadurch nachprüfen, daß man die Rotationsfeinstruktur festzustellen sucht.

Präzise Aussagen über die Verteilung der pendelnden und rotierenden Moleküle werden aber erst möglich sein, wenn man die Feinstruktur soweit auflöst, daß eine genaue Termanalyse möglich wird. Die theoretische Analyse ergibt unter der Voraussetzung ungehinderter Rotation die normalen Rotationsterme und deren Auswahlregeln, im Fall der Pendelung, der behinderten Rotation, dagegen sind die Terme darzustellen als die eines Oszillators parallel zur Pendelungsachse und die eines Rotators, dessen Bewegung auf eine Ebene beschränkt ist. Der Hauptunterschied besteht darin, daß die Vielfachheit der Terme im Fall der reinen Rotation von der Rotationsquantenzahl, bei behinderter Rotation auch von der Schwingungsquantenzahl abhängt (125, 126). Zwischen diesen beiden Extremen finden komplizierte Übergänge statt.

Auch in einfacheren festen Körpern, verfestigten Gasen, treten Umwandlungspunkte auf. Die Untersuchung ihrer Rotationsstruktur muß daher besonders aufschlußreich sein. HETTNER und Mitarbeiter haben deshalb die Durchlässigkeit von festem HCl, HBr und HJ (127, 128, 129), sowie von fester Kohlensäure (130) gemessen.

Festes HCl hat einen Umwandlungspunkt bei  $98,8^\circ \text{K}$ . Abb. 23 zeigt die „Rotationsschwingungsbande“ des festen HCl bei drei Temperaturen, deren eine oberhalb der Umwandlungstemperatur liegt. Die Bande der oberhalb  $98,8^\circ \text{K}$  stabilen  $\beta$ -Form, deren Kristallgitter nach röntgenographischen Aufnahmen ein kubisch-flächenzentriertes Molekül-gitter ist, besitzt eine auffallende Ähnlichkeit mit der im flüssigen Zustand. In der  $\alpha$ -Form (unterhalb der Umwandlungstemperatur), deren Struktur sicher weniger symmetrisch ist als die der  $\beta$ -Form, beobachtet man in einem weiten Temperaturbereich eine Bande, die vollkommen analog der Doppelbande des gasförmigen HCl ist. Bei etwa  $38^\circ \text{K}$  geht diese Bande dann innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls von etwa  $3^\circ$  in die in

Abb. 23 a dargestellte Form über, so daß hier anscheinend ebenfalls ein Umwandlungspunkt existiert, der sich in thermischen Messungen noch

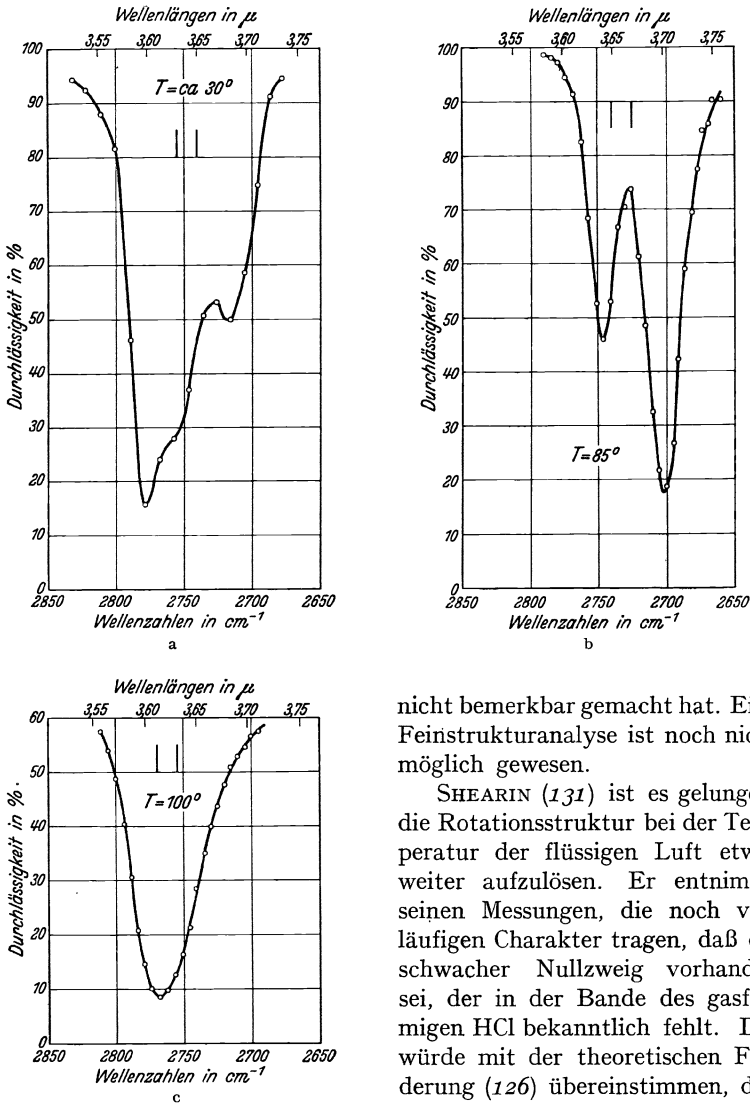


Abb. 23 a--c. Rotationsschwingungsbanden von festem HCl. a und b  $\alpha$ -Form, c  $\beta$ -Form. [HETTNER (128).]

nicht bemerkbar gemacht hat. Eine Feinstrukturanalyse ist noch nicht möglich gewesen.

SHEARIN (131) ist es gelungen, die Rotationsstruktur bei der Temperatur der flüssigen Luft etwas weiter aufzulösen. Er entnimmt seinen Messungen, die noch vorläufigen Charakter tragen, daß ein schwacher Nullzweig vorhanden sei, der in der Bande des gasförmigen HCl bekanntlich fehlt. Das würde mit der theoretischen Forderung (126) übereinstimmen, daß

im Fall sehr stark gehemmter Pendelung die Auswahlregeln allmählich in die des reinen Oszillators übergehen. Dann bleibt schließlich nur die Schwingungslinie übrig, also der Nullzweig. Eine genauere Betrachtung müßte natürlich

aus der Intensität des Nullzweigs die Behinderungsenergie abschätzen lassen.

Daß es sich bei der beobachteten Umwandlung des HCl um einen Übergang von Pendelung zu Rotation handele, zieht HETTNER (132) auf Grund von Untersuchungen über das Verhalten der DK bei tiefer Temperatur (133) (Dispersion der DK und Hochfrequenzverluste unterhalb 99° K; Maximum der Verluste mit fallender Temperatur nach kürzeren Wellen verlagert; konstante DK oberhalb 99° K) in Zweifel. Er behauptet vielmehr, daß auch oberhalb des Umwandlungspunktes im wesentlichen behinderte Rotation stattfindet. Für das verschiedene Verhalten von HCl oberhalb und unterhalb von 99° hat HETTNER folgendes Bild: Im  $\beta$ -Zustand pendeln die HCl-Moleküle, deren Schwerpunkte im Kristallgitter festgelegt sind, um Gleichgewichtslagen, die beliebig orientiert sind; höchstens können kleine Gruppen in sich einigermaßen gleiche Ausrichtung haben. Der  $\beta$ -Zustand verhält sich danach bezüglich der Rotation wie eine Flüssigkeit mit quasikristalliner Struktur. Wendet man auf diesen  $\beta$ -Zustand die DEBYESchen Betrachtungen über quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten an (134), dann kann man die Behinderungsenergie  $E^1$  aus den DK-Messungen bestimmen. Man erhält  $E \cong 9 k T_u$  ( $T_u$  = Umwandlungstemperatur,  $k$  = BOLTZMANNsche Konstante). Eine Bestätigung dieser Vorstellung kann dadurch erfolgen, daß die aus  $E$  und dem bekannten Trägheitsmoment  $\Theta$  von HCl zu berechnende Frequenz  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E}{\Theta}}$  im Ultrarot gesucht wird. Sie müßte bei 86  $\mu$  liegen, wo festes HCl bisher nicht untersucht wurde. Die  $\alpha$ -Form soll dagegen eine gleichmäßige Orientierung der Pendel im ganzen Kristall aufweisen. Die auf dieser Grundlage durchgeführten Rechnungen stellen die Beobachtungen über die dielektrischen Verluste von HCl gut dar. Wieweit die HETTNERschen Vorstellungen auf andere Fälle verallgemeinert werden können, muß offengelassen werden. Mit der Analogie zur Flüssigkeit erhält auch die obengenannte Ähnlichkeit der Bande der  $\beta$ -Form mit der von flüssigem HCl eine plausible Deutung.

Merkwürdigerweise ist in festem HBr und HJ keine Andeutung von Rotationsstruktur gefunden worden. Die Umwandlungspunkte von HBr und HJ unterscheiden sich nach röntgenographischen Beobachtungen nur dadurch von dem des festen HCl, daß bei jenen nicht das Kristallsystem selbst geändert wird, sondern sich nur die Dimensionen des Gitters sprunghaft ändern.

Für feste Kohlensäure ist wieder eine deutliche Aufspaltung in die Doppelbanden beobachtet worden. Da im Molekülgitter von CO<sub>2</sub> nicht nur der Schwerpunkt der Moleküle, sondern nach der Röntgenanalyse

<sup>1</sup>  $E$  ist dadurch definiert, daß die potentielle Energie eines durch seine Umgebung behinderten Moleküls durch  $-E \cos \vartheta$  gegeben ist, wo  $\vartheta$  der Winkel zwischen Molekülachse und der augenblicklichen, durch die Umgebung bedingten, Richtung des Behinderungsfeldes ist.

auch die O-Atome selbst feste Gleichgewichtslagen haben, kann es sich hier sicher nur um eine Pendelung und nicht um freie Rotation handeln.

Bei Glimmern (Klinochlor und Muskowit) ist ähnlich wie bei den  $\text{NH}_4$ -Salzen bzw. festem HCl eine umkehrbare „Umwandlung“ beobachtet worden (118). Bei etwa  $80-100^\circ\text{C}$  sank die Durchlässigkeit mit wachsender Temperatur plötzlich ab. Genauere Messungen der spezifischen Wärme von Glimmern fehlen noch, so daß eine Deutung dieser Beobachtung noch nicht möglich ist. Auch müssen erst weitere Ultrarotmessungen an wasserhaltigen Kristallen abgewartet werden, um zu entscheiden, ob das Kristallwasser im Glimmer für den Effekt wesentlich ist, was wegen der Höhe der Umwandlungstemperatur nicht fern liegt.

### III. Zwischenmolekulare Wirkungen in Flüssigkeiten.

**15. Quasikristalline Struktur.** Im vorigen Abschnitt konnten gewisse Beobachtungen auf die Wechselwirkung eines Moleküls mit seiner Umgebung zurückgeführt werden. In der Physik der Flüssigkeiten ist es schon lange bekannt,

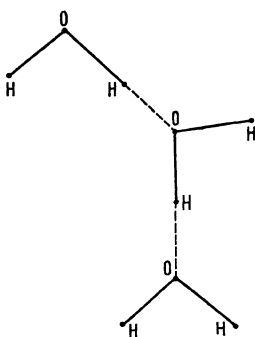


Abb. 24. Wasserstoffbrücken.

solche „zwischenmolekularen“ Kräfte eine wesentliche Rolle spielen, insbesondere in den assoziierenden Flüssigkeiten, zu denen im wesentlichen Wasser und die Alkohole gehören, auf deren Besprechung wir uns hier beschränken wollen.

Schon zur Deutung des anomalen Verhaltens der Dichte des Wassers hat man seit langem angenommen, daß in flüssigem Wasser neben Einfachmolekülen auch Doppel- und Dreifachmoleküle vorhanden sein können, deren Konzentration von der Temperatur abhängig ist. Bevor

wir nach dem Einfluß dieser Polymerisierung auf das ultrarote Spektrum fragen, sei kurz die neuere Ansicht über die Struktur des flüssigen Wassers besprochen (135), nach welcher nicht Mehrfachmoleküle im Wasser vorhanden seien, sondern nach der die einzelnen Wassermoleküle ein „quasikristallines“ Gerüst bilden, das natürlich zeitlich dauernden Veränderungen unterworfen ist, aber doch für kurze Zeit in einem kleinen Raumteil als kristallähnliches Gebilde angesehen werden kann. Die Verbindung der einzelnen Moleküle hat man sich dabei über „Wasserstoffbrücken“ zu denken, wie es Abb. 24 in der Ebene andeutet. Im Raum kommt man so zu einem Gerüst, das zu jedem  $\text{H}_2\text{O}$  eine tetraedrische Umgebung von weiteren Molekülen schafft, ähnlich dem tetraedrischen Aufbau im  $\text{SiO}_2$ . Beide Auffassungen von der Struktur flüssigen Wassers berühren sich eng: In beiden Hypothesen nimmt man an, daß die einzelnen Moleküle mit ihrer Umgebung durch Kräfte gekoppelt sind, die sich zeitlich langsam verändern; denn auch die Mehrfachmoleküle der älteren Auffassung

sind natürlich keine Dauergebilde, und ihre gegenseitige Bindung ist keine festgegebene Konstante der Flüssigkeit, sondern nur als Mittelwert definiert. Für die Zwecke der Diskussion ultraroter Spektren sind daher beide Auffassungen in vieler Beziehung gleichwertig. Für das ultrarote Spektrum der reinen Flüssigkeiten ergeben sich aus diesen Vorstellungen einige einfache Folgerungen:

Die zwischenmolekularen assoziierenden bzw. strukturbestimmenden Kräfte müssen dazu führen, daß die Moleküle als Ganzes gegeneinander schwingen können; infolge der geringen Bindungskraft und der großen Masse wird man die entsprechenden Absorptionsbanden im langwelligen Ultrarot zu suchen haben. Da die Bindungskräfte um einen Mittelwert kontinuierlich verteilt sind, werden die Banden verhältnismäßig breit sein; ihre Breite ist direkt ein Maß für die Verteilung der Kräfte. Tatsächlich sind im Wasser Banden, für die man vielleicht eine Zuordnung zu zwischenmolekularen Kräften treffen kann, beobachtet worden (136, 137). Ihre Intensität ist, wie zu erwarten war, sehr schwach, so daß die Beobachtungen noch einen etwas provisorischen Charakter haben. Sie verschwinden bei Lösung des Wassers in Dioxan, wodurch ihr zwischenmolekularer Ursprung sichergestellt zu sein scheint. Die Maxima liegen für  $\text{H}_2\text{O}$  bei etwa  $20\ \mu$  und  $60\ \mu$ . Die erste Bande verschiebt sich für  $\text{D}_2\text{O}$  bis zu etwa  $28\ \mu$ , also dem  $\sqrt{\text{D}/\text{H}}$ -fachen. Das spricht dafür, daß es sich dabei um eine Schwingung handelt, an der im wesentlichen die H- bzw. D-Massen beteiligt sind. CARTWRIGHT interpretiert diese Schwingung als Pendelung im Feld der Umgebung, bei der tatsächlich die O-Atome praktisch in Ruhe bleiben. Die  $60\ \mu$ -Bande wird der intermolekularen Schwingung der Wassermoleküle gegeneinander zugeschrieben. Dabei muß aber die Behinderungsenergie  $E$  mehr als doppelt so groß angenommen werden, wie sie sich nach DEBYE (134) aus der Diskussion dielektrischer Messungen ergeben hat, nämlich  $22\ \text{kT}$  statt  $10\ \text{kT}$ <sup>1</sup>. HETTNER vermutet dagegen (138), daß auch die langwellige Bande eine Pendelung darstellt.

Auch für andere Flüssigkeiten, insbesondere polare, ist im langwelligen Ultrarot erhebliche Absorption beobachtet worden, die möglicherweise intermolekularen Charakter hat. Jedenfalls kann sie weder auf innermolekulare Schwingungen, noch auf Relaxationseffekte zurückgeführt werden (139). Wenn zwar polare Flüssigkeiten im langwelligen Ultrarot im allgemeinen stärker absorbieren als unpolare, was ohne weiteres verständlich erscheint, so ist doch kein einfacher Zusammenhang mit dem Dipolmoment zu erkennen. Beispielsweise absorbieren ortho-, meta- und para-Dichlorbenzol nahezu gleich stark, obwohl die para-Substitution das Dichlorbenzol zu einem unpolaren Molekül macht.

<sup>1</sup> Die Rechnungen von CARTWRIGHT, die er zur Stütze seiner Ansicht heranzieht, insbesondere die Berechnung des Pendelungswinkels aus dem Unterschied von  $22\ \text{kT}$  gegen  $10\ \text{kT}$  scheinen mir nicht stichhaltig zu sein.

Nebenbei sei bemerkt, daß auch bei Eis eine langwellige Bande gefunden wurde; bei  $13 \mu$  ist ein intensives Reflexionsmaximum vorhanden (140), dessen Deutung noch aussteht.

Auch im kurzwelligen Ultrarot hat man Änderungen des Spektrums des flüssigen Wassers gegen die Verhältnisse im Dampfzustand zu erwarten. Zunächst können neue Banden als Kombinationen der innermit den zwischenmolekularen Banden auftreten. Solchen Kombinationen hat man wohl die  $4,7 \mu$ -Bande des Wassers und Eises zuzuschreiben, die im Dampf fehlt; sie wurde schon immer mit der Assoziation in Zusammenhang gebracht. Das gleiche gilt von den von ELLIS (141) im kurzwelligen Gebiet unterhalb  $3 \mu$  neuentdeckten Wasserbanden bei  $1,79 \mu$  und  $1,74 \mu$ . Die  $4,7 \mu$ -Bande ist selbst bei  $84^\circ \text{C}$  noch vorhanden, wenn auch weniger intensiv (142). Das spricht gegen die alte TAMMANNsche Vorstellung von sog. „Eismolekülen“ im flüssigen Wasser, da diese bei höchstens  $50^\circ \text{C}$  verschwunden sein sollten. Diese Beobachtung ist leichter verständlich mit der Annahme der Existenz eines quasikristallinen Kraftfeldes, welches auch bei höheren Temperaturen noch wirksam ist.

Durch die Koppelung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen kann eine Aufspaltung der ursprünglich einfachen innermolekularen Eigenschwingungen stattfinden. Auf diese Weise mag, wie SCHAEFER (143) vermutet hat, die Aufspaltung der OH-Valenzschwingung von  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $3 \mu$  im flüssigen Wasser gedeutet werden. Diese Schwingung hat ein verhältnismäßig scharfes kurzwelliges Maximum und ein breites bei etwas längeren Wellen. Im RAMAN-Effekt des Kristallwassers doppelbrechender Kristalle werden diese normalerweise verwaschenen Banden sehr scharfe Linien. Die eben genannte Vermutung wird weiter gestützt durch Beobachtungen über das Verhalten von Lösungen, dem wir uns nun zuwenden.

**16. Wäßrige Lösungen.** Durch das Einbringen von Ionen in Wasser hat man die Möglichkeit, den Assoziationszustand zu verändern. Es kann dabei einerseits eine Depolymerisation der Mehrfachmolekeln stattfinden, bzw. eine Lockerung der quasikristallinen Struktur, und andererseits kann Hydratation auftreten, d. h. eine Anlagerung der Wassermolekeln an die Ionen. Beide Effekte wirken gleichzeitig, so daß dadurch der Einfluß der Ionen auf das ultrarote Spektrum im allgemeinen wenig übersichtlich ist. SUHRMANN und BREYER (144) u. a. (145, 146) haben die kurzwelligen Ober- und Kombinationsschwingungen von wäßrigen Salzlösungen in Absorption genau untersucht. Sie finden, wie schon frühere Autoren, daß Salzzusatz im allgemeinen verschärfend — Erhöhung der Extinktion im Maximum — auf die Banden wirkt, analog wie eine Temperaturerhöhung in reinem Wasser. Dies läßt sich verstehen, weil man bei depolymerisierten Molekülen, wie sie durch Salzzusatz bzw. durch Temperaturzunahme entstehen, eine weniger starke Dämpfung der Schwingungen erwarten darf als bei größeren Komplexen. Außerdem beobachten sie mit abnehmendem Ionenradius des Kations eine Ver-



schiebung mancher Banden nach langen Wellen, die als Einfluß wachsender Hydratation gedeutet wird. Bei anderen Schwingungen ist der Einfluß der Salze teils nicht so deutlich, teils geht er in entgegengesetzter Richtung. Unter der Voraussetzung, daß in einer gesättigten KJ-Lösung keine polymerisierten Moleküle mehr vorkommen (die KJ-Lösung zeigt nämlich die stärkste Wirkung auf die Wasserbande), wird mit einer Mischungsformel die relative Abnahme der Zahl der Mehrfachmolekeln in Abhängigkeit von der Salzkonzentration aus der Zunahme der Extinktion berechnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 25, aus der qualitativ die Wirkung der einzelnen Ionen ohne weiteres abgelesen werden kann. Auf die quantitativen Angaben ist aber kein zu großer Wert zu legen, da Depolymerisation und Hydratation einander entgegenwirken und die Wirkung beider Effekte auf die Stärke der Absorption nicht ohne weiteres getrennt werden kann.

Beim Zusatz von H-Ionen zu Wasser beobachtet man eine Verstärkung der Absorption zwischen  $1,7 \mu$  und  $1,9 \mu$ , die der bekannten Bildung von  $\text{OH}_3$ -Ionen zugeschrieben wird, dagegen eine entsprechende Absorptionsverminderung bei  $1,45 \mu$  ( $\text{H}_2\text{O}$ -Bande,  $2\nu_1$ ), da die Zahl der reinen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln abgenommen hat. Eine Abschätzung des Effekts zeigt, daß die Zunahme der  $\text{OH}_3$ -Ionen der Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle äquivalent ist. Die zusätzliche Absorption durch die  $\text{OH}_3$ -Ionen hat Kontinuumscharakter, was möglicherweise mit der kurzen Lebensdauer dieser Ionen zusammenhängt (147).

Da die Wirkung der gelösten Ionen auf die Banden nicht unabhängig von der Art der betreffenden Eigenschwingung ist, war es notwendig, das Spektrum von Salzlösungen im Bereich der Grundschwingungen zu untersuchen, damit der Einfluß der Schwingungsform nicht verwischt wird. Die Grundbanden wurden in Absorption von GANZ (142), in Reflexion von MATOSI und FESSER (148) untersucht, wobei GANZ allerdings sein Augenmerk im wesentlichen auf die Temperaturabhängigkeit richtet. Sowohl in Reflexion als auch in Absorption wird eine

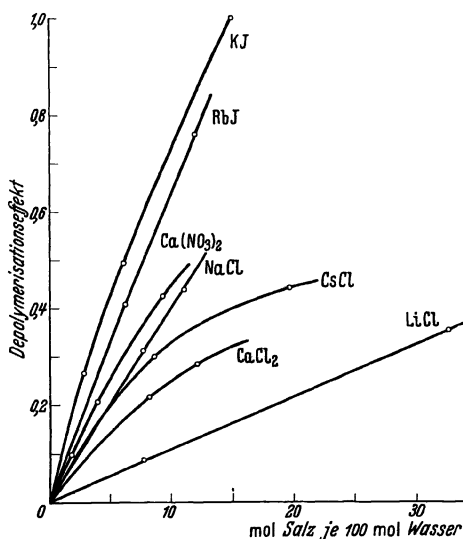


Abb. 25. Depolymerisationseffekt  $\frac{c_0 - c}{c_0}$ .  $c_0$  Konzentration der Mehrfachmol. in reinem Wasser,  $c$  Konzentration der Mehrfachmol. in der Lösung. [Nach SUHRMANN und BREYER (144).]

Verdoppelung der  $3\ \mu$ -Bande beobachtet. Die  $6\ \mu$ -Bande ist einfach. Bei Temperaturerhöhung, die sicher depolymerisierend wirkt, verstärkt sich die kurzwellige schärfere Komponente der  $3\ \mu$ -Schwingung. Die

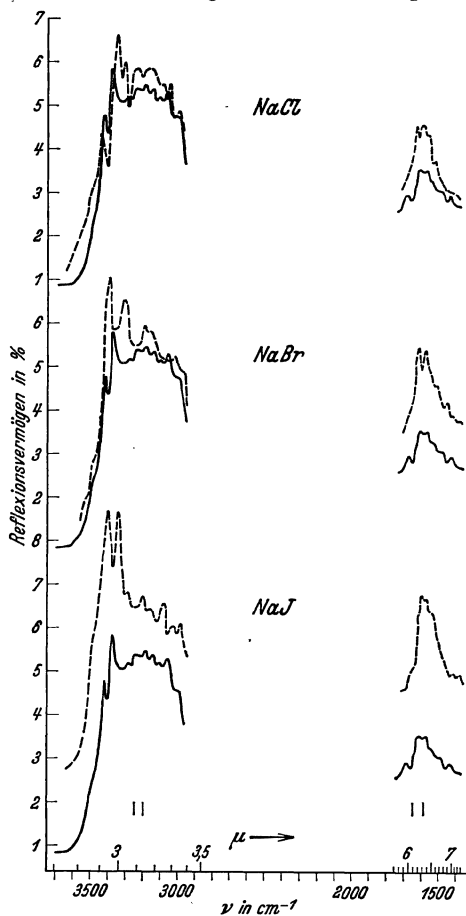


Abb. 26. Reflexionsvermögen wäßriger Lösungen.  
 — Wasser, — — Lösung.  
 [MATOSSI und FESSER (148).]

$6\ \mu$ -Bande dagegen bleibt angenähert konstant und verschiebt sich nach längeren Wellen; letzteres wird als eine Folge der durch die Struktur auflockerung ermöglichten Änderung des Valenzwinkels des Wassers gedeutet. Der Auffassung von GANZ, daß die langwellige breite Komponente von  $3\ \mu$  die Oktave von  $6\ \mu$  sei, kann kaum zugestimmt werden, weil sie auch in Reflexion auftritt, was im allgemeinen nur für Grundschwingungen möglich ist.

Aus den Reflexionsmessungen ergibt sich<sup>1</sup>: Die großen Anionen Cl, Br und J wirken schon aus geometrischen Gründen im wesentlichen depolymerisierend, was in Erhöhung des Reflexionsvermögens mit wachsendem Ionenradius und Verstärkung der kurzwelligen Komponente von  $3\ \mu$  (Abb. 26) zum Ausdruck kommt. Bei den Kationen Li, Na und K wirkt der Depolymerisation eine starke Hydratation entgegen, die bei den Anionen auch auf Grund anderer physikochemischer Erfahrungen nicht

zu erwarten ist. Sie macht sich für die große Masse von K am deutlichsten bemerkbar. Auf die Schwingungsfrequenz des  $H_2O$  hat also mehr die Masse des Hydratationszentrums Einfluß als die Anzahl angelegter Wassermoleküle, die ja gerade bei dem kleinen Li-Ion am größten

<sup>1</sup> Die Diskussion in (148) wurde teilweise mit jetzt überholten Vorstellungen von RAO (149) durchgeführt. Die Messungen lassen sich ohne weiteres auch im Sinne der jetzigen Auffassung umdeuten und führen im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen.

ist. Die beiden Banden bei  $3\ \mu$  und  $6\ \mu$  werden in verschiedener Weise beeinflußt, was mit deren Schwingungscharakter in Verbindung gebracht werden kann. Die Anionen lagern sich an die H-Atome an und deformieren das Molekül etwas, was bei der Deformationsschwingung bei  $6\ \mu$  einen größeren Einfluß haben kann als bei der Valenzschwingung. Die Anlagerung der Kationen an den Sauerstoff, die Hydratation, beeinflußt dagegen die Deformationsschwingungen nicht wesentlich. Aus den Absorptionsmessungen an der Assoziationsbande bei  $4,7\ \mu$  (142) konnte ebenfalls geschlossen werden, daß große Ionen (Anionen) im wesentlichen depolymerisierend, strukturlockernd, kleine Ionen (Kationen) hydratisierend, verfestigend wirken.

CARTWRIGHT (150) zeigte, daß auch die Ionen selbst im langwelligen Ultrarot zu Absorption Veranlassung geben können: Im Wasser gelöste, freibewegliche Ionen können bis zu einer gewissen Frequenz der einstrahlten periodischen Kraft frei folgen, während höhere Frequenzen immer mehr an Wirkung infolge der durch die Reibung verursachten „Relaxation“ der Ionen verlieren. Ein solcher Relaxationseffekt liefert bekanntlich (151) eine Absorption, deren Lage im Spektralgebiet durch die Relaxationszeit gegeben ist. Die Wellenlänge der Maximalabsorption ergibt sich zu  $\lambda = 1,65 M \eta r$  ( $\eta$  = spezifische Zähigkeit,  $M$  = Masse,  $r$  = Radius des Ions). Für K, Cl und J ergeben sich so die Wellenlängen  $\lambda_K = 48\ \mu$ ,  $\lambda_{Cl} = 32\ \mu$ ,  $\lambda_J = 95\ \mu$ , in deren Nähe CARTWRIGHT selektive Absorption in den entsprechenden Salzlösungen gefunden hat. Das würde bedeuten, daß tatsächlich die genannten Ionen praktisch frei und höchstens durch geringe Kräfte an  $H_2O$  gebunden sind. In LiCl- und  $MgSO_4$ -Lösungen wurde keine Absorption beobachtet, so daß hier nichts gegen eine stärkere Anlagerung an Wassermoleküle spricht, wie es bei der starken Hydratisierung dieser Ionen sein muß.

**17. OH-Gruppen in Lösung.** Eine Reihe von Untersuchungen behandelt Lösungen OH-haltiger Substanzen in indifferenten Lösungsmitteln, meist  $CCl_4$  oder  $C_6H_6$ , wobei speziell die  $3\ \mu$ -Bande der OH-Gruppe und deren Oberschwingungen im Hinblick auf die Rolle der Assoziation diskutiert werden.

Bei genügend hoher Dispersion konnte man feststellen, daß in solchen Lösungen die OH-Bande bei  $3\ \mu$  als Dublett erscheint, das ähnlich wie bei reinem Wasser aus einer scharfen kurzwelligen und einer breiten langwelligen Komponente besteht. Bei geringer Konzentration wird das kurzwellige Maximum intensiver, die breite Bande verliert dabei an Intensität. Vgl. Abb. 27, wo neben der CH-Bande das Dublett der OH-Gruppe zu erkennen ist, die scharfe Bande bei  $3650\ cm^{-1}$  ( $2,74\ \mu$ ), die breitere bei  $3450\ cm^{-1}$  ( $2,9\ \mu$ ). Die scharfe Bande ist dem unbeeinflussten OH zuzuschreiben, ihre Lage entspricht in der Tat nahezu der Wasserdampfbande bei  $2,675\ \mu$ , wo man es ja sicher mit freien Molekülen zu tun hat. Daß tatsächlich bei einer verdünnten Lösung von Wasser in anderen Substanzen eine Annäherung an die Verhältnisse im Dampf erfolgt,

zeigen auch Versuche mit etwas höherer spektraler Auflösung, bei denen die Beobachtung der Rotationsfeinstruktur gelungen ist (153, 154). Ob

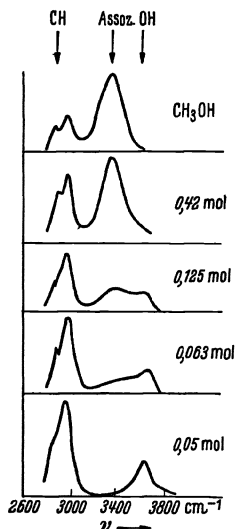


Abb. 27. Absorptionsspektrum von  $\text{CH}_3\text{OH}$ , gelöst in  $\text{CCl}_4$ , für verschiedene Konzentrationen. [BUSWELL, DEITZ und RODEBUSH (152).]

die Rotation der Moleküle völlig frei ist, wie KINSEY und ELLIS annehmen, oder gehemmt, kann allerdings auf Grund dieser Messungen noch nicht entschieden werden, da die Auflösung der Feinstruktur noch nicht weit genug getrieben ist. Die Möglichkeit zu freier Rotation ist jedoch nicht ausgeschlossen, da die Behinderungsenergie statt 10 kT in reinem Wasser hier nur noch die Größenordnung von 1 kT hat, wie Abschätzungen aus dielektrischen Messungen zeigen. Die breite „Assoziationsbande“ spiegelt die Modifikation der OH-Schwingung durch die kontinuierlich verteilten Wechselwirkungskräfte mit den Nachbarmolekülen wieder.

Bei all diesen Untersuchungen ist zu beachten, daß einfache Resultate nur zu erwarten sind, wenn das Lösungsmittel nicht selbst mit dem gelösten Stoff eine Assoziation eingeht. Ist dies doch der Fall, wie etwa bei Lösung von Alkohol in Dioxan, so kann das Spektrum noch in anderer Weise beeinflusst werden. In einer solchen Lösung ist die Assoziationsbande nach kurzen Wellen verschoben, während z. B. das indifferente

Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  keinen verschiebenden Einfluß ausübt, wie aus Abb. 28 hervorgeht (155). Infolge der zu geringen Dispersion tritt die

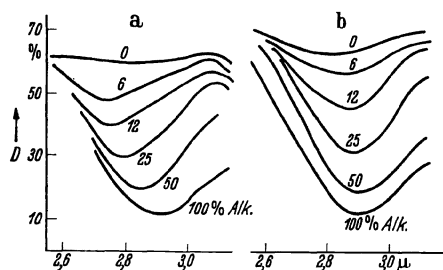


Abb. 28. Durchlässigkeit von  $\text{CH}_3\text{OH}$ , gelöst in Dioxan (a) und  $\text{CCl}_4$  (b) bei verschiedener Konzentration. [GORDY (155).]

scharfe OH-Bande in Abb. 28 nicht zutage. Auch zwischen zwei verschiedenen gelösten Stoffen kann Bindung eintreten, wie es BADGER und BAUER (156) für Aceton und Methylalkohol in  $\text{CCl}_4$  wahrscheinlich machen.

Die für die Assoziationserscheinungen typischen Wasserstoffbrücken werden von manchen Forschern, besonders von BERNAL (157), in sog. Hydroxyl- und eigentliche Wasserstoffbrücken eingeteilt. Bei jenen bleibt der Wasserstoff in seinem ursprünglichen Molekül an ein bestimmtes O gebunden; infolge der Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen ist allerdings die Bindungskraft etwas geschwächt. Diese ist dagegen wesentlich stärker bei den Wasserstoffbrücken im engeren Sinn vermindert. Bei diesen soll das

H-Atom zwischen den benachbarten O-Atomen hin- und herpendeln und damit die Assoziation bewirken. Die OH-Kräfte sind hier so schwach, daß eine eigentliche OH-Bande nicht mehr erwartet werden kann. Tatsächlich hat man schon oft das Fehlen einer OH-Bande in den Spektren organischer Säuren und ähnlichen Verbindungen festgestellt (158), das durch diese Betrachtung eine Deutung finden würde, da diese Substanzen Doppelmoleküle bilden, deren Bindung dann durch solche Wasserstoffbrücken bewerkstelligt werden müßte. FOX und MARTIN (159) nehmen dagegen an, daß das Fehlen der OH-Bande nur dadurch vorgetäuscht sei, daß infolge der starken Wechselwirkung zwischen den einzelnen Säuremolekülen eine so große Verschiebung der ursprünglichen OH-Bande hervorgerufen wird, daß sie mit der CH-Bande bei  $3,2\ \mu$  praktisch zusammenfällt. Diese Ansicht wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß in  $\text{CH}_3\text{COOD}$  eine OD-Bande tatsächlich beobachtet werden kann, die gegen die CH- bzw. die mit ihr nach FOX und MARTIN zusammenfallende OH-Bande um  $\sqrt{2}$  nach langen Wellen verschoben ist (165). Vgl. auch die Diskussion in (160).

Auch innerhalb eines Moleküls sind Wasserstoffbrücken möglich, z. B. zwischen in dem Benzolring substituierten OH- und COH-Gruppen und in vielen anderen Fällen (161, 162). Durch die Wirkung solcher Wasserstoffbrücken auf das Spektrum können sogar unter Umständen gewisse Isomeren unterschieden werden, die auf chemischem Wege noch nicht beobachtet wurden. So treten im Orthochlorphenol zwei OH-Banden auf, bei  $1,42\ \mu$  und  $1,45\ \mu$  (163), die von PAULING (164) der cis- und trans-Form des Moleküls zugeordnet werden (Abb. 29), deren Energie etwas voneinander verschieden ist, da in der cis-Stellung eine Wechselwirkung zwischen Cl und H über die innermolekulare Brücke angenommen werden darf, die in der trans-Form fehlen wird. Da im nichtsubstituierten Phenol nur eine Bande bei  $1,45\ \mu$  vorhanden ist, darf man diese Bande in der Isomerenmischung der trans-Form zuschreiben.

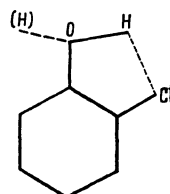


Abb. 29. Monochlorphenol. — OH-Bindung in cis-Form, - - - OH-Bindung in trans-Form, . . . innermolekulare Wasserstoffbrücke.

#### IV. Einige spezielle Anwendungen.

**18. Streuung der Strahlung in Pulvern und Metallen.** PFUND (166) hat die optischen Eigenschaften von gepulverten Medien im ultraroten Spektrum untersucht. Die Ergebnisse werden entscheidend durch die Streuung an kleinen Pulverteilchen bestimmt. Er weist darauf hin, daß man grundsätzlich aus der Durchlässigkeit, insbesondere aus Abweichungen vom RAYLEIGHschen Streugesetz, auf die Größe der Partikelchen und ihre statistische Verteilung auf verschiedene Teilchendurchmesser schließen könne. Da geeignete Eichsubstanzen mit bekannter

Korngrößenverteilung noch zu fehlen scheinen, steht die exakte Durchführung der Methode noch aus.

Von praktischer Bedeutung für die Ultrarotspektroskopie ist die Tatsache (167), daß ein Pulver bei genügender Feinheit der Partikel kein Reflexionsvermögen besitzt, auch nicht im Gebiet der Eigenschwingung seiner Moleküle, da die reguläre Reflexion ein Volumeneffekt ist (es muß die Strahlung von *vielen* Volumelementen interferieren, damit ein merklicher Energiebetrag regulär reflektiert werden kann). Bei kleinen Teilchen bleibt also nur Streuung übrig, die wegen des  $1/\lambda^4$ -Gesetzes auch ihrerseits sehr gering ist. Die wahre Absorption an der Resonanzstelle, die sonst durch den an massiven Platten sehr großen Reflexionsverlust nicht meßbar ist, kann gerade deshalb bei feinen Pulvern frei von jeder Störung beobachtet werden.

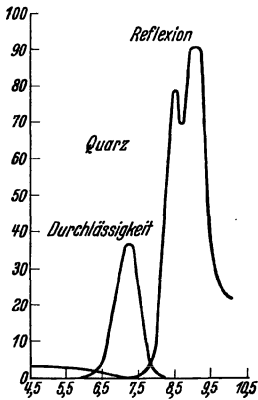


Abb. 30. Durchlässigkeit eines Quarzpulvers und Reflexion von Quarzplatten. [PFUND (162).]

Bei etwas größeren Pulvern nimmt die Streuung im Gebiet kurzer Wellen so stark zu, daß dadurch merkliche Intensitätsverluste auftreten. Mit groben Pulvern aus Kalkspat oder Quarz mit einem Partikeldurchmesser von  $7\ \mu$  bzw.  $5\ \mu$  kann man daher relativ einfache Durchlässigkeitsfilter erzeugen. Die Durchlässigkeit des Pulvers wird auf der kurzwelligen Seite durch den erwähnten Intensitätsverlust, auf der langwelligen Seite durch die Eigenabsorption der Substanz begrenzt. Die

Stelle der größten Durchlässigkeit fällt praktisch zusammen mit dem Minimum der Reflexion der massiven Substanz (Abb. 30). An dieser Stelle ist der Brechungsindex nahezu eins, das gepulverte Medium also „optisch leer“ (168). Vgl. auch CZERNY-RÖDER, Abb. 11 und 12.

Bei dünnen Metallschichten nimmt die Durchlässigkeit im kurzwelligen Gebiet mit wachsender Wellenlänge zu (169). Dies steht in Übereinstimmung mit der Annahme, daß solche Metallschichten kolloider Natur sind und die durchgehende Strahlung nur durch Streuung geschwächt wird. Auch aus Leitfähigkeitsmessungen (170), die für so dünne Schichten eine anomal geringe Leitfähigkeit ergeben, lassen sich ähnliche Schlüsse auf die Struktur dieser Schichten ziehen.

Eine im langwelligen Gebiet beobachtete Anomalie der Durchlässigkeit von dünnen Metallschichten wird auf die Existenz einer frequenzabhängigen DK des Metalls zurückgeführt. Für Silber z. B. müßte ihr Wert von  $\epsilon = 300$  bis  $\epsilon = 1000$  im Wellenlängengebiet von  $20\text{--}90\ \mu$  anwachsen (171). Über das normale Verhalten der Metalle vgl. CZERNY-RÖDER, Abb. 3.

**19. Plastizität von Steinsalz. Chemische Anwendungen.** a) Bekanntlich wird Steinsalz plastisch, und seine Zerreißfestigkeit steigt stark

an, wenn man es kurze Zeit in Wasser eintaucht. Das könnte entweder auf einem Oberflächeneffekt beruhen, wonach Risse an der Oberfläche des Steinsalzes durch das Wasser ausgeheilt werden, oder auf einem Volumeneffekt. Bei diesem tritt das Wasser in den Kristall ein und ändert damit grundlegend dessen Festigkeitseigenschaften. BARNES (172) hat nun in einem hübschen Versuch festgestellt, daß es sich eindeutig um einen Volumeneffekt handelt. Er hat beobachtet, daß plastisches Steinsalz bei  $3\ \mu$ , der Absorptionsbande des Wassers, absorbiert, und zwar um so mehr, je größer die Schichtdicke ist, was nur bei einem Volumeneffekt möglich ist.

b) Für den Physikochemiker sind genaue Daten über die Rotationschwingungsbanden von Gasen und deren Oberschwingungen unter anderem auch deshalb von Bedeutung, weil man mit ihrer Hilfe in der Lage ist, Gleichgewichtskonstanten von Austauschreaktionen vom Typus  $D_2O + H_2 \rightleftharpoons H_2O + D_2$  u. ä. zu berechnen (173). Diese lassen sich aus den Zustandssummen der Reaktionsteilnehmer bestimmen, die ihrerseits aus der Energie der Moleküle berechnet werden können. Die Energie der Moleküle ist aber den Beobachtungen im Schwingungs- und Rotationspektrum zu entnehmen. Es ist auf diese Weise möglich, sich Anhaltspunkte dafür zu beschaffen, welche Reaktionen für eine Anreicherung eines Isotops in einem bestimmten Molekül günstig sind.

Durch Ultrarotmessungen können unter Umständen chemische Reaktionen auch bei sehr kleinem Massenumsatz erkannt werden, da die Absorption oder Reflexion mancher Stoffe an der Stelle ihrer Eigenschwingungen besonders groß ist, so daß auch kleinste Mengen zur Messung genügen. Zum Beispiel kann man zeigen (117), daß an der Oberfläche von  $CaF_2$  nach Erhitzen auf etwa  $300^\circ C$  die Kohlensäure der Zimmerluft mit  $CaF_2$  reagiert und  $CaCO_3$  in so dünner Schicht bildet, daß zwar Reflexion an der Eigenfrequenz des  $CO_3$ -Ions beobachtet werden kann, aber noch keine Absorption. Aus dieser Tatsache kann man die Dicke der entstandenen  $CaCO_3$ -Schicht zu rund 10 Atomdurchmessern abschätzen.

Aus den vorhergehenden Ausführungen erhellt, daß die bisher vorliegenden Ergebnisse der Ultrarotforschung in sehr vielen Fällen einen genauen Einblick in die Struktur von Molekülen und Kristallen geben; darüber hinaus können vielfach auch Aussagen über innermolekulare Kräfte gewonnen werden. In Zukunft wird es sich unter anderem wesentlich darum handeln, die Intensitätsmessungen zu einem quantitativ zuverlässigen Verfahren auszuarbeiten und die heute zugängliche hohe Auflösung auch auf die Spektren von Flüssigkeiten und Kristallen anzuwenden, um insbesondere weiteren Aufschluß über das noch wenig erschöpfte Gebiet der zwischenmolekularen Beziehungen zu gewinnen. Selbstverständlich muß auch hierbei zu einem vollständigen Bild die Ultrarotmethode durch andere Hilfsmittel, wie RAMAN-Effekt,

thermische und dielektrische Messungen, Röntgen- und Elektronenbeugung, ergänzt werden.

### Literaturverzeichnis.

(Die zugehörigen Abschnitte des Textes sind durch fette Ziffern gekennzeichnet.)

1. LECOMTE, J.: Le spectre infrarouge. Paris 1928.
2. RAWLINS, F. I. G. and A. M. TAYLOR: Infrared analysis of molecular structure. Cambridge 1929.
3. SCHAEFER, CL. u. F. MATOSI: Das ultrarote Spektrum. Bd. X der Sammlung „Struktur der Materie“. Berlin 1930.
4. STUART, H.: Molekülstruktur. Bd. XIV der Sammlung „Struktur der Materie“. Berlin 1934.
1. 5. HARDY, J. D., E. F. BARKER and D. M. DENNISON: *Physic. Rev.* **42**, 279 (1932).
6. FUES, E.: *Ann. Physik* **80**, 367 (1926).
7. BRAMLEY, A.: *Physic. Rev.* **44**, 309 (1933).
8. MATTAUCH, J.: *Physik. Z.* **35**, 609 (1934).
9. HETTNER, G. u. J. BÖHME: *Z. Physik* **72**, 95 (1931).
10. HARDY, J. D. and G. B. B. M. SUTHERLAND: *Physic. Rev.* **41**, 471 (1932).
11. STRONG, J.: *Physic. Rev.* **45**, 877 (1934).
2. 12. DENNISON, D. M.: *Rev. mod. Physics* **3**, 280 (1931).
13. ROSENTHAL, J. E.: *Physic. Rev.* **47**, 235 (1935).
14. SALANT, E. O. and J. E. ROSENTHAL: *Physic. Rev.* **42**, 812 (1932).
15. ROSENTHAL, J. E.: *Physic. Rev.* **46**, 730 (1934).
16. REDLICH, O.: *Z. physik. Chem. B* **28**, 371 (1935).
17. VLECK, J. H. v. and P. C. CROSS: *J. Chem. Physic* **1**, 357 (1933).
18. CORIN, C. and G. B. B. M. SUTHERLAND: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **165**, 43 (1938).
19. NIELSEN, H. H.: *Physic. Rev.* **38**, 1432 (1931).
20. KOHLRAUSCH, K. W. F.: Der SMEKAL-RAMAN-Effekt, Bd. XII u. XIX der Sammlung „Struktur der Materie“. Berlin 1931 und 1938.
3. 21. MARTIN, P. E. and E. F. BARKER: *Physic. Rev.* **41**, 291 (1932).
22. BARKER, E. F. and A. ADEL: *Physic. Rev.* **44**, 185 (1933).
23. CAMERON, D. M. and H. H. NIELSEN: *Physic. Rev.* **53**, 246 (1938).
24. FERMI, E.: *Z. Physik* **71**, 250 (1931).
25. DENNISON, D. M.: *Physic. Rev.* **41**, 304 (1932).
26. BARKER, E. F.: *Astrophysic. J.* **55**, 391 (1922).
27. ADEL, A. and D. M. DENNISON: *Physic. Rev.* **43**, 716 (1933); **44**, 99 (1933).
28. HERZBERG, G. and H. VERLEGER: *Physic. Rev.* **48**, 706 (1935).
29. ADAMS, W. S. and T. DUNHAM jr.: *Publ. A. S. P.* **44**, 243 (1932).
30. MORSE, P.: *Physic. Rev.* **34**, 57 (1929).
31. DENNISON, D. M. and N. WRIGHT: *Physic. Rev.* **38**, 2037 (1931).
32. SNOW, C. P.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **128**, 294 (1930).
33. PLYLER, E. K. and E. F. BARKER: *Physic. Rev.* **38**, 1827 (1931).
34. BAILEY, C. R. and A. B. D. CASSIE: *Physic. Rev.* **39**, 534 (1932).
35. BARKER, E. F.: *Physic. Rev.* **41**, 369 (1932).
4. 36. HOWARD, B.: *J. Chem. Physic* **3**, 207 (1935).
37. HUND, F.: *Z. Physik* **43**, 805 (1927).
38. DENNISON, D. M. and G. E. UHLENBECK: *Physic. Rev.* **41**, 313 (1932).



39. DENNISON, D. M., G. E. UHLENBECK and J. D. HARDY: *Physic. Rev.* **39**, 938 (1932).
40. WRIGHT, N. and H. M. RANDALL: *Physic. Rev.* **44**, 391 (1933).
41. BARNES, R. B.: *Physic. Rev.* **47**, 658 (1935).
42. RANDALL, H. M.: *Rev. mod. Physics* **10**, 72 (1938).
43. MIGEOTTE, M. V. and E. F. BARKER: *Physic. Rev.* **50**, 418 (1936).
44. MATOSI, F.: *Physik. Z.* **34**, 230 (1933).
45. NIELSEN, A. H. and E. F. BARKER: *Physic. Rev.* **46**, 970 (1934).
46. VERLEGER, H.: *Z. Physik* **98**, 342 (1935).
47. SUTHERLAND, G. B. B. M.: *Trans. Faraday Soc.* **34**, 325 (1938).
5. 48. JOHNSTON, M. and D. M. DENNISON: *Physic. Rev.* **48**, 868 (1935).
49. STEWARD, W. B. and H. H. NIELSEN: *Physic. Rev.* **47**, 828 (1935).
50. — — *Physic. Rev.* **48**, 861 (1935).
51. NIELSEN, A. H. and H. H. NIELSEN: *Physic. Rev.* **48**, 864 (1935).
52. SCHAEFER, CL. u. R. KERN: *Z. Physik* **78**, 609 (1932).
6. 53. MECKE, R., W. BAUMANN u. K. FREUDENBERG: *Z. Physik* **81**, 313, 445, 465 (1933).
54. RANDALL, H. M., D. M. DENNISON, N. GINSBURG and L. R. WEBER: *Physic. Rev.* **52**, 960 (1937).
55. ELLIS, J. W. and D. W. SORGE: *J. Chem. Physic* **2**, 559 (1934).
56. BARTHOLOMÉ, E. u. K. CLUSIUS: *Z. Elektrochem.* **40**, 529 (1934).
57. BARKER, E. F. and W. W. SLEATOR: *J. Chem. Physic* **3**, 660 (1935).
58. MATOSI, F. u. H. BLUSCHKE: *Z. Physik* **104**, 580 (1937).
59. BAILEY, C. R., J. W. THOMPSON and J. B. HALE: *J. Chem. Physic* **4**, 625 (1936).
60. NIELSEN, A. H. and H. H. NIELSEN: *J. Chem. Physic* **5**, 277 (1937).
7. 61a. EUCKEN, A. u. H. AHRENS: *Z. physik. Chem. B* **26**, 297 (1934).
- 61b. — u. F. SAUTER: *Z. physik. Chem. B* **26**, 463 (1934).
62. SACHSSE, H. u. E. BARTHOLOMÉ: *Z. physik. Chem. B* **28**, 257 (1935).
- 63a. HETTNER, G., R. POHLMAN u. H. J. SCHUMACHER: *Z. Physik* **96**, 203 (1935).
- 63b. POHLMAN, R. u. H. J. SCHUMACHER: *Z. Physik* **102**, 678 (1936).
64. — — — *Z. Physik* **91**, 372 (1934).
65. SUTHERLAND, G. B. B. M.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **141**, 342 (1933).
66. HERZBERG, G. u. H. VERLEGER: *Physik. Z.* **37**, 444 (1936).
67. VERLEGER, H.: *Physik. Z.* **38**, 83 (1937).
68. LORD jr., R. C. and N. WRIGHT: *J. Chem. Physic* **5**, 642 (1937).
69. BAILEY, C. R. and A. B. D. CASSIE: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **145**, 336 (1934).
8. 70. BAUERMEISTER, E. u. W. WEIZEL: *Physik. Z.* **37**, 169 (1936).
71. SUTHERLAND, G. B. B. M. and D. M. DENNISON: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **148**, 250 (1935).
72. MECKE, R.: *Z. physik. Chem. B* **16**, 409, 421 (1932); **17**, 1 (1932).
73. BAILEY, C. R. and A. B. D. CASSIE: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **132**, 236 (1931).
74. GÄNSWEIN, P. u. R. MECKE: *Z. Physik* **99**, 189 (1936).
75. VIERLING, O. u. R. MECKE: *Z. Physik* **99**, 204 (1936).
76. MECKE, R.: *Z. Physik* **99**, 207 (1936).
9. 77. BARTHOLOMÉ, E.: *Z. physik. Chem. B* **23**, 131 (1933).
78. KEMBLE, E. C.: *J. Chem. Physic* **3**, 316 (1935).
79. MECKE, R.: *Z. physik. Chem. B* **33**, 156 (1936).
80. TIMM, B. u. R. MECKE: *Z. Physik* **98**, 363 (1936).
81. BOURGIN, G. D.: *Physic. Rev.* **29**, 794 (1927).
82. BECKER, H.: *Z. Physik* **59**, 583 (1930).
83. GRASSE, W.: *Z. Physik* **89**, 261 (1934).

84. KÜHNE, J.: Z. Physik **84**, 722 (1933).  
 10. 85. BARNES, R. B. u. M. CZERNY: Z. Physik **72**, 447 (1931).  
 86. — Z. Physik **75**, 723 (1932).  
 87. BORN, M.: Z. Physik **76**, 559 (1932).  
 88. CZERNY, M.: Z. Physik **65**, 600 (1930).  
 89. KORTH, K.: Götting. Nachr., Math.-physik. Kl. **1932**, 576.  
 90. MENTZEL, A.: Z. Physik **88**, 178 (1934).  
 91. BARNES, R. B., R. R. BRATTAIN and F. SEITZ: Physic. Rev. **48**, 582 (1935).  
 92. HOHLS, H. W.: Ann. Physik **29**, 433 (1937).  
 93. BORN, M. u. M. BLACKMAN: Z. Physik **82**, 551 (1933).  
 94. BLACKMAN, M.: Z. Physik **86**, 421 (1933).  
 95. CARTWRIGHT, H. C. u. M. CZERNY: Z. Physik **90**, 457 (1934).  
 96. CZERNY, M. u. W. SCHOTTKY: Z. Physik **78**, 220 (1932).  
 11. 97. SCHAEFER, CL.: Z. Physik **68**, 766 (1931).  
 98. — u. M. SCHUBERT: Z. techn. Physik **3**, 201 (1922).  
 99. SCHIEBOLD, E.: Erg. exakt. Naturwiss. **11**, 352 (1932); **12**, 219 (1933).  
 100. SCHAEFER, CL., F. MATOSSI u. K. WIRTZ: Z. Physik **89**, 210 (1934).  
 101. MATOSSI, F. u. H. KRÜGER: Z. Physik **99**, 1 (1936).  
 102. — Physik. Z. **38**, 1011 (1937). — Z. techn. Physik **18**, 585 (1937).  
 103. FOCK, J. Z. Physik **90**, 44 (1934).  
 104. BARNICK, M.: Diss. Berlin 1935. Vgl. Strukturber. **4**, 71, 207 (1936).  
 105. WEILER, J.: Z. Physik **80**, 617 (1933).  
 106. MATOSSI, F. u. O. BRONDER: Erscheint in Z. Physik (1938).  
 107. DRUMMOND, D. G.: Proc. roy. Soc. Lond. A **153**, 318 (1936).  
 12. 108. MATOSSI, F. u. H. BLUSCHKE: Z. Physik **108**, 295 (1938).  
 109. DREISCH, TH.: Z. Physik **42**, 428 (1927).  
 110. ZACHARIASEN, W. H.: J. amer. chem. Soc. **54**, 3841 (1932). — J. Chem. Physic **3**, 162 (1935).  
 111. RANDALL, J. T., H. P. ROOKSBY u. B. S. COOPER: Z. Kristallogr. **75**, 196 (1930).  
 112. VALENKOV, N. u. E. PORAY-KOSHITZ: Z. Kristallogr. **95**, 195 (1936).  
 113. TOMASCHEK, R.: Glastechn. Ber. **16**, 155 (1938).  
 114. MATOSSI, F.: Glastechn. Ber. **1938**. Im Druck.  
 115. ELLIS, J. W. and W. K. LYON: Nature (Lond.) **137**, 1031 (1936); **139**, 70 (1937).  
 116. DRUMMOND, D. G.: Nature (Lond.) **138**, 248 (1936); **139**, 70 (1937).  
 13. 117. MATOSSI, F. u. H. BRIX: Z. Physik **92**, 303 (1934).  
 118. — u. H. KINDLER: Z. Physik **92**, 312 (1934).  
 119. KALLMANN, H. u. W. GORDON: Ann. Physik **70**, 121 (1923).  
 120. FOCK, J.: Z. Physik **90**, 38 (1934).  
 121. MATOSSI, F.: Erscheint demnächst.  
 14. 122. HETTNER, G. u. F. SIMON: Z. physik. Chem. B **1**, 293 (1928).  
 123. WILBERG, L.: Z. Physik **64**, 304 (1930).  
 124. POHLMAN, R.: Z. Physik **79**, 394 (1932).  
 125. PAULING, L.: Physic. Rev. **36**, 430 (1930).  
 126. NIELSEN, H. H.: J. Chem. Physic **3**, 189 (1934).  
 127. HETTNER, G.: Z. Physik **78**, 141 (1932).  
 128. — Z. Physik **89**, 234 (1934).  
 129. ZUNINO, J.: Z. Physik **100**, 335 (1936).  
 130. DAHLKE, W.: Z. Physik **102**, 360 (1936).  
 131. SHEARIN, P. E.: Physic. Rev. **48**, 299 (1935).  
 132. HETTNER, G.: Ann. Physik **32**, 141 (1938).  
 133. HETTNER, G. u. E. u. R. POHLMAN: Z. Physik **108**, 45 (1938).  
 134. DEBYE, P.: Physik. Z. **36**, 100, 193 (1935).

15. 135. BERNAL, J. D. and R. H. FOWLER: *J. Chem. Physic* **1**, 515 (1933).  
136. CARTWRIGHT, C. H. and J. ERRERA: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **154**, 138 (1936).  
137. — *Physic. Rev.* **49**, 470 (1936).  
138. HETTNER, G.: *Physik. Z.* **38**, 771 (1937).  
139. ERRERA, J.: *Trans. Faraday Soc.* **33**, 120 (1937).  
140. WEINGEROFF, M.: *Z. Physik* **70**, 104 (1931).  
141. ELLIS, J. W.: *Physic. Rev.* **38**, 693 (1931).  
142. GANZ, E.: *Ann. Physik* **28**, 445 (1937).  
143. SCHAEFER, CL.: *Trans. Faraday Soc.* **25**, 839 (1929).
16. 144. SUHRMANN, R. u. F. BREYER: *Z. physik. Chem. B* **20**, 17 (1933).  
145. NEUNHOEFFER, M.: *Physik. Z.* **33**, 439 (1932).  
146. GANZ, E.: *Z. physik. Chem. B* **33**, 163 (1936).  
147. SUHRMANN, R. u. F. BREYER: *Z. physik. Chem. B* **23**, 193 (1933).  
148. MATOSSO, F. u. H. FESSER: *Z. Physik* **96**, 12 (1935).  
149. RAO, I. R.: *Philosophic. Mag.* **17**, 1113 (1934).  
150. CARTWRIGHT, C. H.: *Physic. Rev.* **49**, 101 (1936).  
151. Vgl. P. DEBYE: *Polare Molekeln*. Leipzig 1929.
17. 152. BUSWELL, A. M., V. DEITZ and W. H. RODEBUSH: *J. Chem. Physic* **5**, 502 (1937).  
153. BORST, L. B., A. M. BUSWELL and W. H. RODEBUSH: *J. Chem. Physic* **6**, 61 (1938).  
154. KINSEY, E. L. and J. W. ELLIS: *Physic. Rev.* **51**, 1074 (1936).  
155. GORDY, W.: *Physic. Rev.* **51**, 564 (1936).  
156. BAUER, S. H. and R. M. BADGER: *J. Chem. Physic* **5**, 605, 839 (1937).  
157. BERNAL, J. D.: *Trans. Faraday Soc.* **33**, 142, 210 (1937).  
158. HILBERT, E., O. R. WULF, S. B. HENDRICKS and U. LIDDEL: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 548 (1936).  
159. FOX, J. J. and A. E. MARTIN: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **162**, 418 (1937).  
160. BARNES, R. B., L. G. BONNER and E. U. CONDON: *J. Chem. Physic* **4**, 772 (1936).  
161. ERRERA, J. et P. MOLLET: *J. Physique* **6**, 281 (1935).  
162. FREYMAN, M. et M. R. FREYMAN: *J. Physique* **7**, 506 (1936).  
163. BADGER, R. M. and S. H. BAUER: *J. Chem. Physic* **4**, 711 (1936).  
164. PAULING, L.: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 94 (1936).  
165. HERMAN, R. C. and R. HOFSTADTER: *J. Chem. Physic* **6**, 110 (1938).
18. 166. PFUND, A. H.: *J. opt. Soc. Amer.* **24**, 143 (1934).  
167. — and S. SILVERMAN: *Physic. Rev.* **39**, 64 (1932).  
168. — *J. opt. Soc. Amer.* **23**, 375 (1933).  
169. DREISCH, TH. u. E. RÜTTEN: *Z. Physik* **60**, 69 (1930).  
170. BRAUNSFURTH, G.: *Ann. Physik* **9**, 385 (1931).  
171. WOLTERSdorFF, W.: *Z. Physik* **91**, 230 (1934).
19. 172. BARNES, R. B.: *Naturwiss.* **21**, 193 (1933). — *Physic. Rev.* **43**, 82 (1933).  
173. UREY, H. C. and L. J. GREIFF: *J. amer. chem. Soc.* **57**, 321 (1935).

# Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Materie.

Von F. HORST MÜLLER, Berlin-Siemensstadt.

Mit 48 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Der Begriff des dielektrischen Verlustes . . . . .	164
1. Einleitung . . . . .	165
2. Begriff des Verlustwinkels . . . . .	165
3. Die MAXWELL-WAGNERSche Theorie . . . . .	167
4. Die Zeitkonstante . . . . .	168
II. Die Dipoltheorie der dielektrischen Verluste . . . . .	169
5. Der quasistatische Fall . . . . .	169
6. Der nichtstationäre Fall . . . . .	170
7. Die Dispersion polarer Gase . . . . .	171
8. Die Dispersion polarer Flüssigkeiten . . . . .	172
9. Berechnung der Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion . . . . .	173
10. Lösung für das Wechselfeld . . . . .	175
11. Die Reibungskonstante . . . . .	178
12. Berücksichtigung der Beschleunigung . . . . .	179
13. Berücksichtigung der Molekülgestalt . . . . .	180
14. Verlauf der Verluste bei hohen Frequenzen . . . . .	181
15. Relaxation im räumlich und zeitlich veränderlichen Feld . . . . .	182
16. Relaxation in rotationsbehinderten Flüssigkeiten . . . . .	183
17. Das innere Feld . . . . .	186
III. Experimentelle Methodik . . . . .	187
18. Allgemeine Bemerkungen . . . . .	187
19. Die Wechselstrommeßbrücke . . . . .	188
20. Die WIENSche Barrettermethode . . . . .	189
21. Die Resonanzmethode . . . . .	191
22. Methoden mit LECHER-Systemen . . . . .	192
23. Thermische Methoden . . . . .	194
24. Optische Methoden . . . . .	195
IV. Ergebnisse . . . . .	196
25. Die Beziehung zwischen Dipolmoment, Atomvolumen und Zähigkeit . . . . .	197
a) für reine Flüssigkeiten . . . . .	197
b) für Lösungen . . . . .	201
26. Die Abhängigkeit der Verluste vom Dipolmoment . . . . .	204
27. Nachweismöglichkeit für die Dipolfreiheit einer Substanz . . . . .	207
28. Relaxationszeit und Zähigkeit . . . . .	208
a) Änderung der Temperatur . . . . .	209
b) Wechsel des Lösungsmittels . . . . .	210
c) Variation von $\eta$ durch Druck . . . . .	212
29. Molekülvolumen und Relaxationszeit . . . . .	212

	Seite
30. Freidrehbare Atomgruppen . . . . .	215
31. Relaxationszeit und chemische Kinetik . . . . .	220
32. Relaxation und Rotationsbehinderung . . . . .	221
33. Wasser . . . . .	222
34. Rotation im festen Körper . . . . .	224
35. Schlußbemerkungen . . . . .	224
Literaturverzeichnis . . . . .	225

## I. Der Begriff des dielektrischen Verlustes.

**1. Einleitung.** Nachdem die 1912 aufgestellte DEBYESche Theorie (11) der molekularen Dipole in ihren Grundlagen geklärt war, zeigte sich, daß man damit für das Gebiet der molekularen Strukturforschung ein äußerst wirksames Werkzeug in die Hand bekommen hatte. Dielektrische Untersuchungen an Gasen und verdünnten Lösungen brachten Aufklärung über Ladungsverteilung, Symmetrie und Kerngerüst von Molekülen. Die Regel von der Additivität der Partialmomente führte zu Valenzwinkelmessungen. Verfeinerungen der Versuche wiesen auf Induktionseffekte und *innermolekulare* Wechselwirkungen hin, bestätigten freie und gehemmte Rotation von Atomgruppen (13, 29, 107), und in neuerer Zeit ergaben sich sogar aus Messungen an konzentrierten Lösungen und an reinen polaren Flüssigkeiten Ausblicke auf Assoziationsmechanismus und Flüssigkeitsstruktur, also Aussagen über *zwischenmolekulare* Wechselwirkungen (78, 90).

Die DEBYESche Dipoltheorie enthält jedoch nicht nur die molekulare Deutung der Dielektrizitätskonstante, aus ihr folgt zwangsläufig auch das Auftreten einer *dielektrischen Dispersion*, d. h. einer Änderung der DK mit der Frequenz, verbunden mit einer ebenfalls frequenzabhängigen *Absorption*. Letztere bedeutet eine Erklärung für die *dielektrischen Verluste* (12, 127). Obgleich die Erforschung dieser zweiten Erscheinung — wegen des dazu notwendigen größeren experimentellen Aufwandes — heute bei weitem noch nicht den Umfang der Dipolbestimmungen erreicht hat, scheint mir das vorhandene Material wertvoll genug, einmal kritisch auf Folgerungen gesichtet zu werden, die aus ihm über den Aufbau der Materie zu ziehen sind. Im vorliegenden Beitrag sollen also im wesentlichen die Grundlagen der DEBYESchen Theorie der dielektrischen Verluste skizziert und das vorhandene Material kritisch betrachtet und besprochen werden. Darüber hinaus aber soll nach weiteren Forschungsmöglichkeiten auf diesem Gebiet für die Molekularphysik gefragt werden.

**2. Begriff des Verlustwinkels.** In einem *idealen* Kondensator erzeugt eine sinusförmige Wechselspannung einen um  $\pi/2$  in der Phase nacheilenden Strom, dessen Größe sich nach dem verallgemeinerten OHM'schen Gesetz berechnen läßt. Ist die Frequenz  $f$  Hz<sup>1</sup> und die Kapazität

---

<sup>1</sup> Frequenz  $f$ , gemessen in Hz oder Kreisfrequenz  $\omega (= 2\pi f)$  gemessen in sec<sup>-1</sup>.

des Kondensators  $C$   $F$ , so wird der Widerstandswert des idealen Kondensators  $R = \frac{1}{j 2 \pi f C} \Omega$ . Das Imaginäre deutet die  $\pi/2$  Phasenverschiebung des kapazitiven Stromes, der also keine Leistung verursacht, an.

$$\text{Leistung} = \int U \cdot I dt = \Re \int U_0 \cdot e^{2\pi j f t} \cdot I_0 e^{2\pi j f \left(t - \frac{\pi}{2}\right)} dt = \int_0^{1/f} U_0 I_0 \cos \omega t \sin \omega t dt = 0.$$

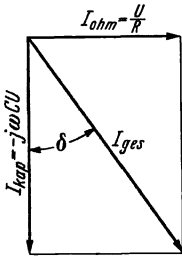


Abb. 1. Vektorielle Zusammensetzung der Ströme.

Reale Kondensatoren benehmen sich anders. In ihnen wird ein Teil Energie verzehrt. Es kommt also zum kapazitiven, leistungslosen, gegen die Spannung um  $\pi/2$  verschobenen Strom (Blindstrom) noch ein rein OHMScher, verlustbringender, mit der Spannung in Phase befindlicher (Wirkstrom) hinzu. In der komplexen Schreibweise setzen sich beide — Ströme oder auch Widerstände — wie Vektoren (Abb. 1) zu einem komplexen Strom bzw. komplexen Gesamtwiderstand zusammen. Man nennt den Winkel, um den der Vektor des Gesamtstromes von

$\pi/2$  abweicht, Verlustwinkel, und man gibt ihn gewöhnlich an als  $\text{tg } \delta = \frac{I_{\text{ohm}}}{I_{\text{kap}}} \left[ = \frac{R_{\text{kap.}}}{R_{\text{ohm}}} \right]^*$ .

Ein verlustbehafteter Kondensator ist also für elektrotechnische Zwecke durch Zusammenschaltung eines idealen<sup>1</sup> Kondensators und eines idealen<sup>1</sup> OHMSchen

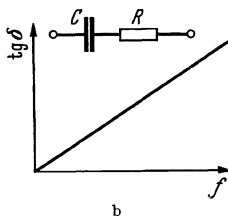
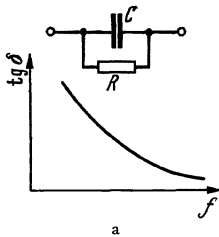


Abb. 2a und b. Ableitungs- bzw. Serienverluste.

Widerstandes darstellbar. Diese Zusammenschaltung kann auf zweierlei Arten erfolgen. Die beiden Ersatzbilder (Abb. 2 a, b) unterscheiden sich bei konstant gehaltenen Schaltelementen voneinander durch die Ab-

\* Der in der Technik häufig gebrauchte Leistungsfaktor  $\cos \varphi$  hängt mit dem Verlustwinkel  $\delta$  durch die Beziehung  $\varphi = \frac{\pi}{2} - \delta$  zusammen.  $\cos \varphi$  mißt die Abweichung der Leistung von der maximalen, die bei dem fließenden Strom  $I_0$  und der herrschenden Spannung  $U_0$  überhaupt möglich wäre:

$$L = \int_0^{1/f} U_0 \sin \omega t I_0 \sin (\omega t - \varphi) dt = U_0 I_0 \int_0^{1/f} \sin^2 \omega t \cos \varphi d\omega t = \frac{1}{2} U_0 I_0 \cos \varphi.$$

Seine Definition ist den Erfordernissen der Technik angepaßt; denn in einem Gerät soll bei einem bestimmten in der Zuleitung fließenden Strom die maximal mögliche Leistung umgesetzt werden ( $\varphi = 0$ ) (man beachte, daß bei einem Kondensator  $\varphi = \pi/2$  wird).

<sup>1</sup> Ideal bedeutet, daß Kapazitätswert bzw. Widerstandswert vollkommen frequenzunabhängig sind.

hängigkeit ihres Verlustwinkels von der Frequenz. Man kennt zwar in der Praxis Fälle, die der einen oder der anderen dieser Kurven nahekommen, doch findet man häufiger einen Kurventypus, der ein Maximum zeigt. Dieser ist im Prinzip durch Abb. 3 wiedergegeben. Das Ersatzschaltbild eines solchen Kondensators muß aus einer komplizierteren Zusammenschaltung von Kondensatoren und Widerständen bestehen, wie auch aus der als Beispiel danebengezeichneten Schaltung zu erkennen ist.

Realisiert werden die Abb. 2a und b durch einen Kondensator mit leitfähigem Dielektrikum bzw. halbleitenden Belegungen. Die Art der Verluste, wie sie ein solches leitfähiges Dielektrikum erzeugt<sup>1</sup>, nennt man Ableitungsverluste (117), im Gegensatz zu den in Abb. 3 angedeuteten Verlusten mit einem Verlustwinkelmaximum, die im folgenden allein interessieren. Einen Kondensator mit einer Frequenzkurve nach Abb. 3 kann man sich z. B. als einen solchen vorstellen, dessen Dielektrikum aus zwei Schichten von verschiedenen Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten besteht. Genauer lautet die Bedingung, das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten muß ungleich dem Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten sein (130).

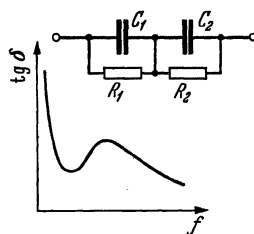


Abb. 3.  
Zweischichtenkondensator.

**3. MAXWELL-WAGNERsche Theorie.** Dieser erste Erklärungsversuch für die dielektrischen Verlustwinkel mit Hilfe eines Zweischichten-dielektrikums, insbesondere für die in den Abb. 3 und 4 gezeigten Frequenzkurven, ist schon älteren Datums. Er geht auf C. MAXWELL zurück. In neuerer Zeit hat K. W. WAGNER (110, 130) diese Vorstellung aufgegriffen und weitergeführt. Er hat gezeigt, daß es nicht nötig ist, auf dem Bild der zwei getrennten Schichten zu bestehen, sondern daß man sich das eine Medium im anderen dispergiert denken kann<sup>2</sup>. Der Kurvencharakter bleibt dabei erhalten. Weitere Arbeiten haben ergeben, daß es für eine quantitative Auswertung notwendig erscheint, die Wechselwirkung der Felder der einzelnen Kügelchen bei höheren Konzentrationen zu berücksichtigen, daß ferner Lage und Höhe des Maximums von  $\text{tg } \delta$  wesentlich von der Gestalt der suspendierten Teilchen und ihrer räumlichen Anordnung abhängen (119). Eine solche Komplikation bedeutet, daß bei bloßer Kenntnis der beiden Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten, sowie des Mischungsverhältnisses, eine Vorausberechnung der  $\text{tg } \delta$ -Kurve im allgemeinen noch nicht möglich ist. Unberücksichtigt

<sup>1</sup> Leitfähigkeit und DK als vollkommen frequenzunabhängig betrachtet: Änderungen der Leitfähigkeit mit der Frequenz findet man z. B. in Elektrolytlösungen. Diese Leitfähigkeitsdispersionen fallen aus dem Rahmen dieses Beitrages heraus, obwohl sie sozusagen als Gegenstück zur dielektrischen Dispersion dem Hierbehandelten verwandt sind.

<sup>2</sup> Deshalb auch die Bezeichnung *Inhomogenitätstheorie*.

bleiben außerdem Änderungen der Leitfähigkeiten in den Grenzflächen, wie sie bei Berührung von verschiedenen Substanzen zu erwarten sind [BÖNINGSCHE Grenzionen (5), Gitterstörleitungen bei Keramiken in den Sinterzonen der Korngrenzen (91)] und bei der großen Oberflächenentwicklung von kolloidalen Verteilungen eine ausschlaggebende Rolle spielen mögen. Doch werden die MAXWELL-WAGNERSCHEN Vorstellungen über dielektrische Verluste in ihrer konsequenten Weiterentwicklung die tatsächliche Erklärung für eine Reihe von Isolatoren bleiben, für die die gleich im folgenden zu entwickelnde DEBYESCHE Theorie nicht anwendbar ist. Man wird mit ihrer Hilfe vielleicht einiges über die Struktur von Keramiken und Gläsern, d. h. hauptsächlich über Stoffe mit ionalem Aufbau (91) erfahren<sup>1</sup>. Nicht aber ergeben sich neue Erkenntnisse für den polaren Aufbau der Materie. Deshalb soll hier mit dieser kurzen Erwähnung die Theorie der *dielektrischen Inhomogenitäten* im wesentlichen erledigt sein. Das gleiche gilt für die anderen Theorien, wie z. B. die der Raumladungsverschiebungen (96, 116, 118) oder für die, die auf der Ungültigkeit des OHMSCHEN Gesetzes aufgebaut sind.

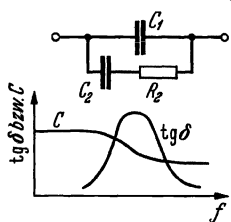


Abb. 4. Ersatzschaltbild eines Moleküls.

**4. Die Zeitkonstante.** Eines der Ersatzschaltbilder wollen wir jedoch noch etwas näher betrachten, einmal, weil bei ihm einige Begriffe deutlich werden, die auch in der DEBYESCHEN Theorie eine maßgebende Rolle spielen, zum anderen, weil es gleichsam als besonders gut passendes Ersatzschaltbild für das einzelne Molekül bezeichnet werden (117) könnte, soweit die Eigenfrequenzen vernachlässigt sind.

Es handelt sich um die in Abb. 4 dargestellte Schaltung. Für die Kapazität und den Verlustwinkel als Funktion der Frequenz gelten folgende Gleichungen:

$$C = C_{\infty} + \frac{C_0 - C_{\infty}}{1 + \omega^2 C_2^2 R_2^2}, \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\omega C_2 R_2}{1 + \frac{C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} (1 + \omega^2 C_2^2 R_2^2)}. \quad (1)$$

Aus diesen Formeln folgt, daß in der Nachbarschaft einer bestimmten Frequenz der Übergang von einer großen Kapazität zu einer niedrigen besonders rasch verläuft und daß eben für diese Frequenz die Verluste etwa ihren maximalen Wert annehmen. Diese kritische Frequenz hängt durch die Gleichung

$$\omega_0 = \frac{1}{C_2 R_2} \quad (2)$$

mit einer Größe zusammen, die man als Zeitkonstante bezeichnet. Sie charakterisiert diejenige Zeit  $\tau$ , für die das Verhalten eines elektrischen Systems verschieden ist, je nachdem  $\tau$  im Vergleich zur Zeit wechselnder

<sup>1</sup> Auch gehören die zahlreichen Arbeiten über das dielektrische Verhalten kolloider Systeme: Suspensionen und Emulsionen — auch physiologischer Flüssigkeiten wie Blut (95, 109) — hierher.



elektrischer Beanspruchung groß oder klein wird. Der *Kapazitätswechsel* — in Gestalt der *Dispersion* der *DK* — und die *Zeitkonstante* — als *Relaxationszeit* — werden uns in der Dipoltheorie wieder begegnen. Überhaupt kann man aus den Kurven ( $C$  als  $f(\omega)$ ,  $\tan \delta$  als  $f(\omega)$ ) allein keinen Aufschluß darüber gewinnen, welcher spezielle dielektrische Mechanismus vorliegt, ob z. B. der WAGNERSchen oder der DEBYE'schen Vorstellung der Vorzug gegeben werden muß. Alle Theorien<sup>1</sup> der Dispersion und Absorption führen zu Grundgleichungen desselben Charakters. Auch scheint mir die Güte der Übereinstimmung einer experimentell gewonnenen Kurve mit einer theoretischen keineswegs für das Zutreffen der Theorie ausschlaggebend. Fast immer gestattet die Überlagerung mehrerer Kurven, d. h. die Annahme mehrerer Relaxationszeiten, die Herstellung einer beliebig guten Übereinstimmung.

Es soll überhaupt nicht der wesentliche Zweck dieser Darstellung sein, im einzelnen zu zeigen, wann die eine oder die andere Theorie den Vorzug verdient, sondern wir wollen uns insbesondere mit der Frage beschäftigen, was wir aus Verlustwinkel- und DK-Bestimmungen in Abhängigkeit von der Frequenz oder Temperatur über den molekularen Aufbau der Materie lernen können. Die Beschränkung auf die Dipoldispersion ist damit gegeben; denn nur diese Theorie gestattet, molekulare Daten mit den gemessenen Größen in Beziehung zu setzen. Es ist also natürlich, daß wir nur solche Ergebnisse besprechen, die man auf der Basis der DEBYE'schen Theorie deuten muß. Und in den Fällen, in denen diese Deutung nicht ohne weiteres gegeben scheint, will ich auf die Gründe hinweisen, die mich zur Annahme eines DEBYE-Mechanismus führen.

## II. Die Dipoltheorie der dielektrischen Verluste.

**5. Der quasistatische Fall.** DEBYE (13) kam von der Seite der Molekularphysik her zu dem Schluß, daß es polare und unpolare Molekeln geben müßte. Die Betrachtung des Eigenpotentials eines aus positiven und negativen Ladungen — Kernen und Elektronen — aufgebauten Gebildes zeigt, daß — den Fall einer tatsächlichen Ladung, d. h. das „Ion“ ausgenommen — das Potential eines solchen Dinges in größerem Abstand normalerweise ein Dipolpotential sein wird. Nur wenn die Ladungen besondere Symmetriebedingungen erfüllen, verschwindet das Dipolmoment und Pole höherer Ordnung werden maßgebend.

Die Berechnung, wie sich ein solches polares Gebilde im quasistatischen elektrischen Feld benehmen wird, führte zur Dipoltheorie der *DK* (17). Die wichtigste Gleichung verbindet die makroskopischen Größen: die *DK*  $\epsilon$ , das Molekulargewicht  $M$  und die Dichte  $\rho$  einerseits und die Molekülkonstanten: die Polarisierbarkeit  $\gamma$ , das Dipolmoment  $\mu$

<sup>1</sup> Das trifft auch für die DRUDESche Theorie der stark gedämpften Oszillatoren zu (s. S. 177). [Ausnahme: BÖNING (5)].

und die LOSCHMITTSche Zahl  $N$  andererseits miteinander. Es gilt für die Molekularpolarisation  $P$  die Gleichung:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left( \gamma + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (3)$$

( $k$  = BOLTZMANN-Konstante,  $T$  = absolute Temperatur).

Diese Gleichung ist ihrer Ableitung nach nur für Gase streng erfüllt. Sie gilt jedoch mit guter Näherung auch für verdünnte Lösungen von polaren in unpolaren Stoffen. Abweichungen sind im inneren Feldfaktor  $4\pi/3$  und der in der Gleichung nicht enthaltenen Assoziation zu suchen<sup>1</sup>. Darauf werde ich später noch zurückkommen. Diese Theorie, die alle wesentlichen, bis dahin teils unverstandenen Erfahrungen erklären konnte<sup>2</sup>, zog außerdem zwangsläufig eine neuartige Anschauung über die dielektrischen Verluste nach sich (12, 127). Sie abzuleiten, ist es nötig, die Rechnungen nicht nur für das statische Feld durchzuführen, sondern auch auf den nichtstationären Fall auszudehnen.

**6. Der nichtstationäre Fall.** Das Verhalten einer Substanz im elektrischen Feld ist, wie Gleichung (3) zeigt, durch zweierlei Vorgänge gekennzeichnet: 1. werden die Moleküle im Feld polarisiert, d. h. die negative Elektronenhülle und das positive Kerngerüst werden etwas gegeneinander verschoben; 2. werden die polaren Teilchen orientiert. Die erste Eigenschaft wird durch die Konstante  $\gamma$  — das ist das induzierte elektrische Moment, das ein Molekül im Feld von einer e.s.E. annimmt — beschrieben, die zweite ist in dem Glied  $\mu^2/3kT$  enthalten: Das angelegte Feld verursacht eine Ausrichtung der Dipole, die Wärmebewegung stört diese, und so ergibt sich ein Gleichgewicht derart, daß das mittlere Moment pro Molekül (im Feld von 1 e.s.E.) dem obigen Betrag entspricht. Die Reaktion der Materie auf eine Änderung des elektrischen Feldes, z. B. auf ein plötzliches Anlegen oder Abschalten, ist jedoch nicht trägheitslos. Es bedarf einer gewissen Zeit, bis die Dipole eine dem Feld entsprechende Gleichgewichtsverteilung erreichen bzw. bis ein Molekül polarisiert ist. Diese Zeit hat für die beiden Glieder  $\gamma$  und  $\mu^2/3kT$  verschiedene Werte. Sie ist für  $\gamma$  sehr kurz ( $10^{-14}$  sec). Die Theorie der „Dispersion von  $\gamma$ “ führt uns also in das Gebiet der Optik und läßt sich nach modernen quantenmechanischen Gesichtspunkten streng

<sup>1</sup> Man kann entweder mit der Ungültigkeit der MOSOTTISchen Hypothese für das innere Feld rechnen und Betrachtungen über eine verbesserte Darstellung dieses Feldes anstellen [das haben u. a. MALSCH (76) sowie KRISHNAN (63) mit seiner indischen Schule getan], oder man kann die Wirkung der Assoziation einbeziehen [das haben halbempirisch VAN ARKEL und SNOEK (3) und mit einem sehr erfolgreichen Bild der Rotationsbehinderung in Flüssigkeiten DEBYE (16) getan].

<sup>2</sup> Man versteht mit ihrer Hilfe z. B. die Existenz von Substanzen, für die die bekannte MAXWELLSche Beziehung  $\varepsilon = \nu^2$  ( $\nu$  = Brechungsindex) erfüllt ist, neben solchen, für die  $\varepsilon$  einen viel größeren Wert annimmt. Sie erklärt außerdem den teils großen, teils geringeren Temperaturkoeffizienten von  $\varepsilon$ .

behandeln. In dem hier interessierenden Spektralgebiet, etwa von Millimeterwellen an aufwärts, spielen solche Elektronen- bzw. innere Molekülschwingungen kaum eine Rolle.  $\gamma$  ist von da an nach niederen Frequenzen zu praktisch frequenzunabhängig und als die Gesamtwirkung der optischer Eigenfrequenzen anzusehen. Die Einstellzeit für das Dipolglied dagegen ist wesentlich größer ( $10^{-12}$  bis  $10^{-1}$  sec). Sie führt zum eigentlichen Thema, der *Theorie der anomalen Dispersion* der DK bei Flüssigkeiten und zum Thema der dielektrischen Verluste. Die Bezeichnung „anomale“ Dispersion rührt daher, daß man das Verhalten, daß der Brechungsindex mit steigender Frequenz steigt, als normal empfand. Die Eigenschaft der DK, im Dispersionsgebiet dauernd abzunehmen, erschien also anomal<sup>1</sup>.

**7. Die Dispersion polarer Gase.** Die Dipoldispersion verläuft sehr unterschiedlich, je nachdem man eine polare Substanz als Gas oder als Flüssigkeit untersucht.

Auch die Dipoldispersion des Gases läßt sich nach quantenmechanischen Gesichtspunkten streng erfassen (13). Man erhält z. B. für Chlorwasserstoff den in Abb. 5 eingezeichneten Verlauf für die Molekularpolarisation (der optische Anteil wurde weggelassen) (14). Das Bild zeigt einzelne Dispersionsstreifen. Die ausgezogenen Kurven sind der Verlauf der ersten beiden exakt berechneten Dispersionsstellen<sup>2</sup>, die punktierten der ungefähre Verlauf der übrigen. Die gestrichelte Kurve stellt eine mittlere molekulare Polarisationskurve dar. Das Bild für die DK wäre ähnlich<sup>3</sup>. Die Erscheinung ist einer optischen Dispersion unter Vernachlässigung der Dämpfung analog. Und der charakteristische Unterschied gegenüber dem gleich zu behandelnden Verhalten einer Flüssigkeit besteht darin, daß von tiefen nach höheren Frequenzen zunächst ein Anstieg der DK stattfindet. Außerdem ist der Zerfall in Dispersionsstreifen bemerkenswert.

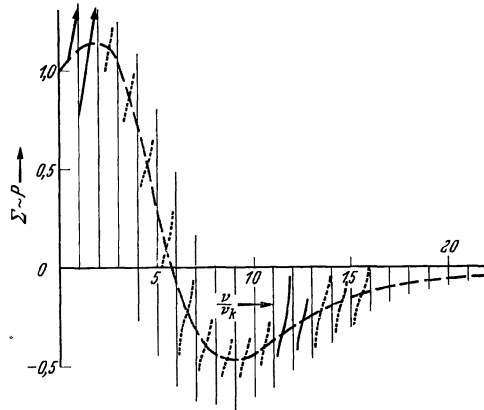


Abb. 5. Dispersion der Molekularpolarisation für HCl-Gas (14).

Die physikalische Grund für diese Dispersion ist der, daß die Moleküle sich auf Grund ihres Trägheitsmomentes nicht augenblicklich einstellen können. Demgemäß müssen wir das Auftreten dieser Dispersion, den

Der physikalische Grund für diese Dispersion ist der, daß die Moleküle sich auf Grund ihres Trägheitsmomentes nicht augenblicklich einstellen können. Demgemäß müssen wir das Auftreten dieser Dispersion, den

<sup>1</sup>  $\varepsilon = \nu^2$ . <sup>2</sup> Eine Dämpfung wurde bei den Rechnungen vernachlässigt.

<sup>3</sup> Für ein Gas gilt  $\frac{\varepsilon - 1}{3} \frac{M}{\rho} = P_{\text{opt}} + P_{\text{or}}$ , also  $\varepsilon - 1 \sim P_{\text{or}} + \text{const.}$

Zerfall in einzelne Streifen gemäß der Quantelung der Rotationszustände, erst bei sehr hohen Frequenzen erwarten. Beim HCl z. B. liegt er bei einer Kreisfrequenz  $\omega = 6,3 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$  entsprechend der Wellenlänge von  $\lambda = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$  (13). Moleküle mit größerem Trägheitsmoment gestatten, diese Dispersion in den cm-Wellenbereich zu verschieben. Zur Zeit liegen nur die Versuche von CLEETON und WILLIAMS (7a) an Ammoniak vor, die ein Einsetzen der Dispersion bei  $\lambda \approx 2 \text{ cm}$  ergeben haben.

**8. Die Dispersion polarer Flüssigkeiten.** Vollkommen anders verlaufen die Dispersionserscheinungen in Flüssigkeiten. Der Charakter der Dispersion wird hierbei durch die starke Reibung bestimmt, die die Dipole beim Rotieren im flüssigen Medium erfahren.

Denken wir uns eine polare Flüssigkeit einem elektrischen Feld ausgesetzt! Es werden dann die einzelnen Dipole — nur über deren Verhalten will ich hier sprechen — eine gewisse mittlere Orientierung bekommen, die im Gleichgewicht mit der Temperaturbewegung steht. Je tiefer die Temperatur, um so besser ist diese Ausrichtung, d. h. um so höher die DK. Lassen wir das Feld plötzlich verschwinden, so wird sich der vollkommen ungeordnete Zustand wieder einstellen wollen; denn keine Richtung darf bevorzugt werden. Das Zusammenbrechen des Ordnungszustandes erfolgt aber nicht augenblicklich, es bedarf dazu einer gewissen charakteristischen Zeit. Diese Zeit ist um so größer, je größere Widerstände sich der Drehung eines Dipols entgegenstellen. Denken wir uns mit DEBYE die Dipolmoleküle als kleine reibende Kügelchen im zähen Medium, so wird diese Zeit um so größer, je zäher das umgebende Dielektrikum und je größer das einzelne Kügelchen ist. Sie hängt außerdem ab von der Heftigkeit der BROWNSchen Bewegung, die ja für die Rückführung in den ungeordneten Zustand sorgt, d. h. sie ist noch der absoluten Temperatur<sup>1</sup> umgekehrt proportional [vgl. die spätere Formel (23)]. Als Maß dieser charakteristischen Zeit hat man diejenige Zeit gewählt, in der die dielektrische Polarisierung auf den  $e$ -ten Teil ihres Anfangswertes sinkt. Man nennt diesen Wert die *Relaxationszeit*.

Im allgemeinen handelt es sich jedoch kaum um den eben beschriebenen Fall, der einem geladenen Kondensator im Augenblick der Entladung entspricht (13). Ein Dielektrikum wird gewöhnlich einem (sinusförmigen) Wechselfeld ausgesetzt. So lange der Gleichgewichtszustand der mittleren Dipolorientierung sich praktisch noch voll ausbilden kann, d. h. also bei geringen Feldwechselzahlen im Vergleich mit der Relaxationszeit, sind die Abweichungen vom statischen Verhalten kaum merkbar. Kommt aber die Kreisfrequenz dem Wert der reziproken Relaxationszeit nahe, so hinkt der Orientierungsgrad dem Feld beträchtlich nach. Die Dipole vermögen in ihrer Rotation nicht schnell genug zu folgen. Wir

<sup>1</sup> Neben der in der Zähigkeit implizit enthaltenen Abhängigkeit.

beobachten ein Absinken der DK und damit verbunden dielektrische Verluste. Für noch höhere Frequenzen findet eine Orientierung der Dipole überhaupt nicht mehr statt; nur der Deformationsanteil der Polarisation ist vorhanden. Die DK ist — gegebenenfalls bis auf Beiträge der Ultraschwingungen — gleich dem Quadrat des optischen Brechungs-exponenten.

**9. Berechnung der Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion.** Der Weg zur rechnerischen Erfassung des eben skizzierten Problems führt über die Aufstellung der allgemeinen Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion  $f$  der Moleküle. Denken wir uns die Richtung eines jeden Dipols in einem bestimmten Volumen durch den Endpunkt eines parallel dazu gezogenen Radiusvektors auf die Einheitskugel übertragen, so ist die Anzahl der in das Raumrichtungselement  $d\Omega$  weisenden Dipole durch  $f d\Omega$  gegeben.  $f$  mißt die Wahrscheinlichkeit einer Orientierung. Im feldlosen Dielektrikum ist  $f$  eine Konstante; jede Orientierung ist gleich wahrscheinlich. Für den Fall eines *quasistatischen* Feldes läßt sich  $f$  durch eine MAXWELL-BOLTZMANNsche Funktion darstellen, da es sich um ein thermodynamisches *Gleichgewicht* handelt. Es gilt

$$f = A e^{-\frac{u}{kT}}, \quad (4)$$

wobei  $u$ , die potentielle Energie des Dipols  $\mu$  im Felde  $F$ , durch  $u = -\mu F \cos \vartheta$  gegeben ist ( $\vartheta =$  Winkel zwischen Feldrichtung und Dipolrichtung).  $A$  ist eine nur von der betrachteten Gesamtzahl Dipole abhängige Konstante. Mit Hilfe der üblichen Mittelwertsformel kann man auf das mittlere Moment umrechnen und erhält:

$$\bar{m} = \frac{\int \mu \cos \vartheta f d\Omega}{\int f d\Omega} = \frac{\mu^2}{3 k T} \quad (5)$$

und unter Verwendung der Beziehung

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N (\gamma + \bar{m}) \quad (5')$$

schließlich die Gleichung (3).

Für den Fall eines *zeitlich veränderlichen* Feldes ist der BOLTZMANNsche Ansatz nicht brauchbar. DEBYE hat in Analogie zu Rechnungen über die BROWNSche Bewegung den Weg gezeigt, der zur Aufstellung einer partiellen Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion  $f$  führt. Ich will diese Differentialgleichung hier nicht ableiten, sondern nur in einem vereinfachten Falle die zu ihrer Aufstellung nötigen physikalischen Gedankengänge skizzieren<sup>1</sup>.

Ist das statistische Gleichgewicht nicht erreicht, so wird sich die Zahl der in Richtung  $d\Omega$  weisenden Dipole<sup>2</sup>:  $f d\Omega$  während einer kleinen

<sup>1</sup> Für die Einzelheiten der Ableitung siehe P. DEBYE und H. SACK: Handbuch der Radiologie, Bd. VI/2. Leipzig 1934.

<sup>2</sup> Normung von  $f$  z. B. so, daß  $\int f d\Omega =$  Anzahl der Dipole in ccm. Kugel

Zeit  $\delta t$  — klein auch gegen die Dauer eines Feldwechsels — um

$$\delta t \cdot \frac{\partial f}{\partial t} d\Omega \quad (6)$$

ändern. Diese Änderung hat zwei Gründe: 1. werden die BROWNSchen Molekularstöße Dipole in den Raumwinkel  $d\Omega$  hineinbringen und andere Dipole herausstoßen; 2. wird die durch das äußere Feld bedingte geordnete Bewegung die Teilchenzahl ändern.

Der erste Anteil läßt sich, wenn man die Berechnung über das mittlere Verschiebungsquadrat bei der BROWNSchen Bewegung auf die Drehung überträgt, errechnen zu

$$\frac{\overline{\Delta \vartheta^2}}{4} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) d\Omega, \quad (7)$$

$\vartheta$  bedeutet, wie oben, den Winkel der Dipole gegen die raumfeste Feldrichtung, um die herum das Problem symmetrisch ist.  $\overline{\Delta \vartheta^2}$  ist das mittlere Schwankungsquadrat des Winkels  $\vartheta$  für die Zeit  $\delta t$ . Der zweite Anteil beruht auf der Wirkung des äußeren Feldes. Durch dieses wird ein Drehmoment  $\mathfrak{M}$  auf die Dipole ausgeübt, das sich, falls man Beschleunigungseffekte vernachlässigt<sup>1</sup> und  $\xi$  allgemein die Reibungskonstante bedeutet, als  $\mathfrak{M} = \xi \frac{d\vartheta}{dt}$  ausdrücken läßt. Da die in ein Raumrichtungselement  $d\Omega$  infolge dieser Drehung eintretende Dipolanzahl nicht notwendig gleich der hinauswandernden ist, ergibt auch dies eine Vergrößerung der Teilchenzahl vom Betrage

$$-\frac{\delta t}{\xi} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\mathfrak{M} f \sin \vartheta) d\Omega. \quad (8)$$

Die Zusammenfassung der Ausdrücke 6—8 führt zur Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\overline{\Delta \vartheta^2}}{4 \delta t} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\xi} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\mathfrak{M} f \sin \vartheta). \quad (9)$$

Die in dieser Gleichung noch vorhandene Konstante  $\frac{\overline{\Delta \vartheta^2}}{\delta t}$  läßt sich in gleicher Weise ermitteln wie die Größe  $\frac{\overline{\Delta x^2}}{\delta t}$  für die BROWNSche Bewegung, wobei  $\overline{\Delta x^2}$  das mittlere Schwankungsquadrat für die ungeordnete Bewegung in der  $x$ -Richtung ist: Für  $\partial f / \partial t = 0$ , den stationären Fall, muß nämlich der MAXWELL-BOLTZMANNsche Ansatz  $f = A \cdot e^{-\frac{\mu F \cos \vartheta}{kT}}$  eine Lösung von (9) sein. Das ist der Fall, wenn  $\frac{\overline{\Delta \vartheta^2}}{4 \delta t} = \frac{kT}{\xi}$  gesetzt wird. Mit diesem Ergebnis finden wir als endgültige Form der Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion  $f$

$$\xi \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \left( kT \frac{\partial f}{\partial \vartheta} - \mathfrak{M} f \right) \right]. \quad (11)$$

<sup>1</sup> Diese Vernachlässigung hat sich z. B. auch für die Wanderungen von Ionen in Elektrolytlösungen als möglich erwiesen.

Sie gestattet,  $f$  für einen beliebigen zeitlichen Verlauf von  $\mathfrak{M}$ , mithin vom äußeren Feld, zu berechnen.

**10. Lösung für das Wechselfeld.** Bevor ich auf einige spezielle Eigentümlichkeiten der in (11) steckenden Annahmen und auf die Erweiterungen des Geltungsbereiches dieser Differentialgleichung näher eingehe, will ich die Lösung für ein (sinusförmig schwingendes) Wechselfeld, dessen zeitlicher Verlauf als  $E = E_0 e^{i\omega t}$  (oder als Realteil davon) dargestellt ist, angeben. Es zeigt sich, daß der Wert

$$f = A \left( 1 + \frac{1}{1 + i \frac{\xi \omega}{2 k T}} \frac{\mu}{k T} E_0 \cdot e^{i\omega t} \cos \vartheta \right) \quad (12)$$

die Differentialgleichung erfüllt. Im quasistatischen Falle ( $\omega$  sehr klein) geht diese Lösung in die nach dem zweiten Glied abgebrochene Entwicklung<sup>1</sup> des BOLTZMANNschen Ansatzes (4) über, wie man es auch erwarten muß. Die Wirkung des Wechselfeldes steckt in dem Faktor  $1 + i \frac{\xi \omega}{2 k T}$

$$\omega_0 = \frac{2 k T}{\xi}, \quad (12')$$

ist also eine für das Material charakteristische Frequenz, ihren reziproken Wert nennt man die Relaxationszeit  $\tau$ <sup>†</sup>. Mittels Formel (5) gelangt man leicht zum mittleren Moment  $\bar{m}$ , das nunmehr komplex ist:

$$\bar{m} = \frac{1}{1 + i \omega \tau} \cdot \frac{\mu^2}{3 k T} \quad (13)$$

und damit zur verallgemeinerten Polarisation:

$$P = \frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{4 \pi}{3} N \left( \gamma + \frac{1}{1 + i \omega \tau} \frac{\mu^2}{3 k T} \right). \quad (14)$$

<sup>1</sup> Eine solche durch Reihenentwicklung nach Potenzen von  $\mu E_0 / k T$  erhaltene Lösung ist für alle praktischen Fälle eine ausreichende Näherung; denn die Größe  $\mu E / k T$  wird z. B. für  $E = 300$  V/cm kleiner als  $10^{-4}$ . Dispersionsmessungen mit sehr hohen äußeren Feldern könnten unter Umständen eine Berücksichtigung der quadratischen Glieder erfordern (103).

<sup>†</sup> Ist eine statische Verteilung  $f = A \left( 1 + \frac{\mu E_0}{k T} \cos \vartheta \right)$  vorhanden und schaltet man das Feld  $E_0$  plötzlich ab, so muß  $f$  der Gleichung

$$\xi \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{k T}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right)$$

genügen. Die Lösung

$$f = A \left( 1 + e^{-\frac{2 k T}{\xi} t} \frac{\mu E_0}{k T} \cos \vartheta \right)$$

zeigt, daß  $\tau = \frac{\xi}{2 k T}$  gemäß unserer früheren Definition (s. S. 172) diejenige Zeit darstellt, in der die Ordnung auf den  $e$ -ten Teil zusammenbricht.

Sie ist ebenfalls komplex. Der imaginäre Anteil wird auf der linken Seite in einer komplexen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon^*$  zu suchen sein.

Das Experiment liefert nicht  $P$ , sondern beispielsweise die DK und den Verlustwinkel oder in Analogie zur Optik den Brechungs-exponenten  $\gamma$  und den Absorptionsindex  $\alpha$ . Es erhebt sich also die Frage nach dem Zusammenhang dieser Meßgrößen mit dem eben genannten Wert  $P$ .

Führt man durch die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} P_{\omega \rightarrow 0} &= \frac{4\pi}{3} N \left( \gamma + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} \quad \text{und} \\ P_{\omega \rightarrow \infty} &= \frac{4\pi}{3} N \gamma = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty - 2} \cdot \frac{M}{\varrho} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

die beiden Größen  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_\infty$  ein — sie bedeuten den Betrag der DK für niedrige Frequenz (statischer Wert) und für sehr hohe Frequenz (optischer Wert,  $\omega$  groß gegen die Dispersionsfrequenz, doch noch klein gegen die Ultrarot-Eigenfrequenzen der Moleküle) —, so kann man die *komplexe* DK gleich einem ebenfalls *komplexen* Quadrat des verallgemeinerten Brechungsindex schreiben als

$$\varepsilon^* = \gamma^2 = \gamma^2 (1 - i\alpha)^2 = \frac{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2} + i \frac{\omega}{\omega_0} \cdot \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2}}{\frac{1}{\varepsilon_0 + 2} + i \frac{\omega}{\omega_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon_\infty + 2}}. \quad (16)$$

Die Trennung von Reellem und Imaginärem<sup>1</sup> ergibt für den wirksamen Brechungsexponenten  $\gamma$  als Funktion der Frequenz

$$\left. \begin{aligned} \gamma^2 &= \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{\varepsilon_0^2 + \varepsilon_\infty x^2}{1 + x^2}} + \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty x^2}{1 + x^2} \right] \\ \text{für den Absorptionsindex } \alpha & \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \frac{1 + x^2}{x} \left[ \sqrt{\frac{\varepsilon_0^2 + \varepsilon_\infty x^2}{1 + x^2}} - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty x^2}{1 + x^2} \right]$$

mit

$$\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \cdot \frac{\omega}{\omega_0} = x.$$

Weiter erhält man mittels der komplexen DK  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$  für die z. B. in der Brücke meßbare DK:

<sup>1</sup> Aus der Schreibweise

$$A \cdot e^{i\omega \left[ t - \frac{r(1-i\alpha)}{c} s \right]} = A \cdot e^{-\omega \alpha \frac{r}{c} \cdot s} \cdot e^{i\omega \left( t - \frac{r}{c} \cdot s \right)}$$

für eine elektrische Welle, die in Richtung  $s$  fortschreitet, erkennt man, daß  $r$  das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit ist, und  $\alpha$  die Dämpfung einer solchen Welle bestimmt.



$$\varepsilon' = r^2 (1 - \alpha^2) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + x^2} \quad \text{und mittels } \varepsilon'' = 2\alpha r = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)x}{1 + x^2} \quad (18)^1$$

den gleichfalls nach der Brückenmethode meßbaren Verlustwinkel

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{x}{1 - \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} (1 + x^2)}. \quad (18')$$

$\varepsilon'$  entspricht dem kapazitiven Leitwert,  $\varepsilon''$  dem OHMSchen Leitwert eines verlustbehafteten Kondensatordielektrikums. Gibt die Meßmethode etwa die Kapazität und die Leitfähigkeit einer Substanz, letztere in  $A$  S, so gilt die Beziehung

$$A = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \lambda_s}{60 (\lambda^2 + \lambda_s^2)}, \quad (19)$$

wobei  $\lambda$  die zur Meßfrequenz  $\omega$  gehörige Wellenlänge  $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$  bedeutet<sup>2</sup>. Die Größe  $\lambda_s$  ist die WIENSche Sprungwellenlänge (136), d. h. die Wellenlänge, bei der der DK-Wert das arithmetische Mittel zwischen  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_\infty$  erreicht<sup>3</sup>. Sie ist mit der Relaxationszeit durch die Formel

$$\lambda_s = 2\pi c \tau \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \quad (20)$$

verkettet.

<sup>1</sup> Die DRUDESche Theorie (105) aperiodisch gedämpfter Oszillatoren führt für  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  zu den Gleichungen:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + b \cdot \frac{1}{1 + d^2 \omega^2}; \quad \varepsilon'' = db \cdot \frac{\omega}{1 + d^2 \omega^2}.$$

Von den einzelnen Größen bedeutet  $d = \frac{\lambda_0^2 \xi}{2\pi c}$  die Reibung,  $b = \frac{n e^2 \lambda_0^3}{m \pi c^2}$  den DK-Anteil der Resonatoren bei langen Wellen. ( $\lambda_0$  = Eigenwellenlänge,  $\xi$  = Reibungskonstante,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $e$  und  $m$  = Ladung bzw. Masse des Resonators,  $n$  = Zahl der Resonatoren in ccm.)

Der MAXWELLSche Zweischichtenkondensator und die WAGNERSche Theorie (110, 130) ergeben ganz ähnliche Formeln:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty \left( 1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{k \omega \tau}{1 + k + \omega^2 \tau^2}.$$

$k$  ist die Nachwirkungskonstante, die für die Höhe des Verlustwinkelmaximums maßgebend ist,  $\tau$  = eine Relaxationszeit, die die Lage des Verlustwinkelmaximums im Frequenzspektrum festlegt.

Man sieht, daß der Frequenzgang für alle diese Theorien symbolisch durch  $A + \frac{B}{1 + \omega^2}$  für  $\varepsilon'$  und durch  $\frac{\omega}{1 + \omega^2}$  für  $\varepsilon''$  oder  $\operatorname{tg} \delta$  und durch  $\frac{\omega^2}{1 + \omega^2}$  für die Verluste gegeben wird. Wie wir sogleich noch sehen werden, besteht eben der eigentliche Vorteil der DEBYESchen Theorie, auch gegenüber den DRUDESchen Rechnungen, darin, daß sie eine Verknüpfung der charakteristischen Frequenz mit anderen Stoffkonstanten gestattet. Die bei DRUDE vorkommenden Eigenfrequenzen der Oszillatoren können anderweitig kaum ermittelt werden.

<sup>2</sup> Für lange Wellen kann man  $\lambda_s$  gegen  $\lambda$  vernachlässigen und erhält die vereinfachte Beziehung:  $60 A \lambda = \varepsilon''$ .

<sup>3</sup> Aus Versuchsergebnissen ist sie bequem nach der Formel

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}} \quad (19')$$

zu berechnen.

Mißt man nach der Thermometermethode die Verlustleistung als entwickelte Wärmemenge, so läßt sich diese gemäß  $Q = \Lambda U^2 \cdot t$  mit dem obigen  $\Lambda$  errechnen, oder man kann eine von DEBYE angeschriebene Formel verwenden, die sich auch auf verdünnte Lösungen übertragen läßt. Die pro ccm und sec entwickelte Wärme (15) ist

$$\left. \begin{aligned} Q &= \frac{1}{8\pi} \omega \varepsilon'' \mathcal{E}^2 \\ \varepsilon'' &= 4\pi \underbrace{\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2}_{\text{Feldfaktor}} \cdot \underbrace{n}_{\text{Dipol-}} \cdot \underbrace{\frac{\mu^2}{3kT}}_{\text{mittleres Moment}} \cdot \underbrace{\frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}}_{\text{Frequenz-}} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

in cm pro Dipol

Der relative Verlauf der verschiedenen Größen  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon'' = 2r\alpha$ ,  $\text{tg } \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ ,  $r^2$ ,  $r$  und  $\alpha$  ist in Abb. 6 dargestellt. Man erkennt, daß der Absorptionsindex und die Absorption ungefähr an der Stelle größter DK-Dispersion

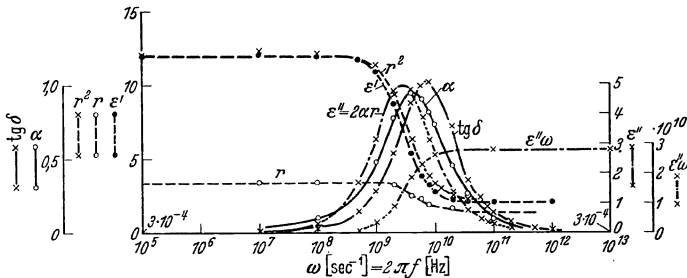


Abb. 6. Verlauf des Real- und Imaginärteils  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$ , des Brechungsindex  $n$  und seines Quadrates, des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , des Verlustwinkels  $\text{tg } \delta$  und des Verlustes  $\varepsilon''\omega$  in Abhängigkeit von der Frequenz. Kurven als Beispiel berechnet für  $\varepsilon_0 = 12$ ,  $\varepsilon_\infty = r^2 = 2$  und  $\tau = 10^{-10}$  sec.

ihren maximalen Wert annehmen. Das Maximum des Verlustwinkels ist dagegen nach etwas höheren Frequenzen verschoben. Die Verluste  $\omega \varepsilon''$  steigen im Dispersionsgebiet an und müßten theoretisch bis zu beliebig hohen Frequenzen auf dem erreichten Wert bleiben.

**11. Die Reibungskonstante.** Für die Relaxationszeit hatte sich der Wert  $\tau = \frac{\xi}{2kT}$  ergeben, in dem noch die Reibungskonstante  $\xi$  enthalten ist. Sieht man mit DEBYE (13) das einzelne Dipolmolekül als Kugel von einem Radius  $a$  an, welches sich in einem zähen Medium mit der Viskosität  $\eta$ , dargestellt durch die umgebenden Moleküle, unter dem Einfluß des äußeren Feldes dreht, so kann man versuchsweise die STOKESsche Formel für die rotatorische Reibung

$$\xi = 8\pi\eta a^3 \quad (22)$$

auf diese Kugel anwenden. Ein derartiges Vorgehen schien deshalb erfolgversprechend, weil im Falle der elektrolytischen Leitung und der Diffusion die Verwendung der analogen STOKESschen Beziehung für die

Translation:  $\varrho = 6\pi\eta a$  zu vernünftigen Ergebnissen geführt hatte. Tatsächlich bewährt sich der DEBYESche Ansatz

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (23)$$

im großen und ganzen. Es ergeben sich durch ihn wichtige Prüfungsmöglichkeiten für die Richtigkeit der Theorie. Drei meßbare Größen, die Relaxationszeit  $\tau$ , die Zähigkeit  $\eta$  und das Atomvolumen  $\frac{4\pi}{3}a^3$  sind durch Formel (23) miteinander verknüpft. Der IV. Teil dieses Berichtes wird sich im wesentlichen mit der Frage beschäftigen, inwieweit dieses einfache Bild den experimentellen Ergebnissen gerecht zu werden vermag.

Die skizzierte Ableitung der Verteilungsfunktion enthält jedoch eine Reihe Vernachlässigungen, die ich zunächst noch besprechen will.

**12. Berücksichtigung der Beschleunigung.** M. Y. ROCARD (103) führt an Stelle der Gleichung  $\mathfrak{M} = \xi \frac{d\vartheta}{dt}$ , die man auch folgendermaßen schreiben kann:

$$8\pi\eta a^3 \frac{d\vartheta}{dt} + \mu F \sin \omega t \sin \vartheta = 0$$

die Gleichung

$$I \cdot \frac{d^2\vartheta}{dt^2} + 8\pi\eta a^3 \frac{d\vartheta}{dt} + \mu F \sin \omega t \sin \vartheta = 0 \quad (24)$$

für die Bewegung eines Moleküls im äußeren Felde ein. Er berücksichtigt damit das *Trägheitsglied* ( $I = \text{Trägheitsmoment}$ ), durch das der Beschleunigungsvorgang bis zur Erreichung des Zustandes konstanter Rotation beschrieben wird. Statt (13) erhält er für das mittlere Moment

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1 + \frac{I\omega^2}{2kT}}{\left[1 + \left(\frac{I\omega}{8\pi\eta a^3}\right)^2\right] \left[1 + \left(\frac{4\pi\eta a^3\omega}{kT}\right)^2\right]}, \quad (25)$$

einen Wert, der für  $I = 0$  in die DEBYESche Formel übergeht. Außerdem zeigt sich, daß der Einfluß dieses Trägheitsgliedes, wenn er überhaupt in Flüssigkeiten wesentlich werden kann, mindestens bis zu Frequenzen von  $10^{12} \text{ sec}^{-1}$ , gegen das Viskositätsglied vernachlässigbar bleibt. Letzten Endes bedeutet die Einführung des Beschleunigungsgliedes in die Rechnung nichts weiter als die Berücksichtigung der Rotationsbanden des Moleküls. Dabei wird erstens das Molekül auch im flüssigen Zustand als genügend frei angenommen, um Rotationszustände auszubilden<sup>1</sup>, wenigstens falls  $\eta$  klein ist. Zweitens wird nach klassischen Methoden gerechnet. Es ist somit verständlich, daß die strenge, quantenmechanische Rechnung, deren Ergebnis für die Dispersion eines polaren Gases maßgebend ist, zum mindesten im Zahlenfaktor abweicht. Die

<sup>1</sup> Die ROCARDSche Rechnung umfaßt nicht die Ausbildung *zwischenmolekularer* Schwingungen, bei denen das Trägheitsmoment ebenfalls eine Rolle spielen würde (vgl. Abschn. 33).

Korrektur erster Näherung ergibt sich doppelt so groß als aus der ROCARDschen Formel, angeschrieben für  $\eta = 0$ .

**13. Berücksichtigung der Molekülgestalt.** Eine andere Erweiterung der DEBYESchen Formel, der im Gegensatz zur eben betrachteten eine größere Bedeutung zukommen mag, setzt bei der Beseitigung der Annahme eines kugelförmigen Moleküls an. PERRIN (97) hat Betrachtungen über die BROWNSche Bewegung eines *elliptischen* Teilchens durchgeführt und die Ergebnisse auf die elektrische Dispersion angewendet. Er erhält für ein Rotationsellipsoid mit den Halbachsen  $a, b, c$  und den Momentkomponenten  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  in Richtung dieser Halbachsen statt (13) die dreigliedrige Formel

$$\bar{m} = \frac{1}{3kT} \left( \frac{\mu_1^2}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\mu_2^2}{1 + i\omega\tau_2} + \frac{\mu_3^2}{1 + i\omega\tau_3} \right). \quad (26)$$

Es können also, falls das Moment schief zu den Hauptachsen des Moleküls steht, drei statt einer Relaxationszeit vorhanden sein<sup>1</sup>. Im allgemeinen

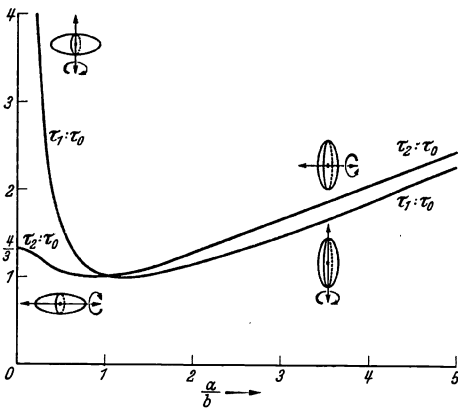


Abb. 7. Die Verhältnisse der Relaxationszeiten eines rotationselliptisch geformten Moleküls zu einem kugelförmigen gleichen Volumens, aufgetragen gegen das Verhältnis der Rotationsachse  $a$  zur Querachse  $b$ .  $\tau_1: \tau_0$  für Rotationen um eine Achse senkrecht zur Symmetrieachse des Ellipsoid,  $\tau_2: \tau_0$  gültig für Rotationen um die Symmetrieachse (97).

senkrecht zur Symmetrieachse liegende Achse ( $\tau_1: \tau_0$ ) gegen die Verlängerung ( $a/b < 1$ ) oder Abplattung ( $a/b > 1$ ) aufgetragen. Besonders

<sup>1</sup> Die  $\tau_i$  hängen mit der Viskosität  $\eta$  und den Werten  $a, b, c$  der Halbachsen in folgender, etwas komplizierter Weise zusammen

$$\tau_i = \frac{\xi_{kl}}{2kT}; \quad \frac{2}{\xi_{kl}} = \frac{1}{\xi_k} + \frac{1}{\xi_l}, \quad i, k, l = 1, 2, 3. \quad (26')$$

Die  $\xi_l$  (entsprechend der Größe  $\xi_0 = 8\pi\eta a^3$  für die Kugel) werden

$$\xi_1 = \frac{16\pi}{3} \eta \frac{b^2 + c^2}{b^2 Q + c^2 R}; \quad \xi_2 = \frac{16\pi}{3} \eta \frac{c^2 + a^2}{c^2 R + a^2 P}; \quad \xi_3 = \frac{16\pi}{3} \eta \frac{a^2 + b^2}{a^2 P + b^2 Q}, \quad (26'')$$

der Fall des verlängerten Ellipsoids mit Rotation um die Symmetrieachse und einem dazu senkrechten Moment wird im Zusammenhang mit der Hydroxylgruppen-Relaxation später interessieren.

**14. Verlauf der Verluste bei hohen Frequenzen.** Es ist interessant, die Grenze der Leistungsfähigkeit des STOKESSCHEN Bildes nach höheren Frequenzen hin zu betrachten. Die den Dipolen zuzuschreibende Verlustleistung müßte theoretisch bis zu beliebig kurzen Wellen ihren maximalen Wert beibehalten, denn sie ist als Produkt aus Reibungskraft und zurückgelegten Weg pro sec gegeben. Wird also die Amplitude, um die ein Molekül in einer Periode pendelt, mit wachsender Frequenz kleiner, so findet diese Pendelung dafür um so öfter statt<sup>1</sup>. Es gilt formelmäßig ( $\Delta\vartheta =$  Pendelungsamplitude):

$$\text{Verlustleistung } Q = 8\pi\eta a^3 \cdot \Delta\vartheta \cdot \omega \quad \text{mit} \quad \Delta\vartheta \sim 1/\omega \quad (27)^2$$

(man vergleiche Kurve  $\varepsilon''\omega$  in Abb. 6). Das hieße jedoch, alle polaren Flüssigkeiten müßten z. B. für optische Frequenzen absorbieren, also undurchsichtig sein. Dieser Widerspruch mit der Erfahrung löst sich so, daß in der Ableitung der Dispersionsformel die Gesetze der Brownschen Bewegung verwendet wurden (15). Die Gleichung für  $\frac{\Delta\vartheta^2}{\delta t}$  wird versagen für Zeiten  $\delta t$  — entsprechend Frequenzen  $f = 1/\delta t$  —, die so kurz sind, daß sie mit der Zeit zwischen zwei Molekülzusammenstößen vergleichbar werden. Wir sehen, daß für derartig hohe Frequenzen schon die Elementarvorgänge, die im statistischen Mittel die innere Reibung verursachen, Bedeutung erhalten. Ich komme auf diese Frage bei der späteren Besprechung der Dispersion des Wassers, sowie der Flüssigkeitsstrukturen zurück. Das wesentliche Ergebnis hier ist jedoch, daß für die Moleküle sehr kleine Amplituden *ohne* merkliche Reibung möglich werden.

wobei die  $P, Q, R, S$  die elliptischen Integrale

$$P = \int_0^\infty \frac{ds}{(a^2 + s)\sqrt{(a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)}}; \quad Q = \dots, R = \dots$$

$$S = \int_0^\infty \frac{ds}{\sqrt{(a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)}} \quad (26''')$$

darstellen, die wiederum durch Relationen:

$$P + Q + R = \frac{2}{abc} \quad a^2 P + b^2 Q + c^2 R = S$$

verkoppelt sind.

<sup>1</sup> Von Beschleunigungseffekten gemäß ROCARD sei hier abgesehen.

<sup>2</sup> Nach Formel (21) wird für sehr großes  $\omega$  die

$$\text{Verlustleistung } Q = \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \cdot n \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \mathcal{E}^2 \cdot \frac{1}{\tau},$$

unabhängig von  $\omega$ .

### 15. Relaxation im räumlich und zeitlich veränderlichen Felde.

Die oben gegebene Ableitung der Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion  $f$  (Abschn. 9) unterliegt einer Reihe speziellerer Annahmen. Sie ist z. B. beschränkt auf ein *zeitlich* (allerdings beliebig) veränderliches Feld konstanter Richtung im Raum. Die Tatsache einer dielektrischen Relaxation, d. h. eines Nachhinkens des Aufbaues der dielektrischen Polarisation hinter dem erzeugenden Feld muß jedoch auch bei *räumlich* veränderlichen Feldern besondere Erscheinungen bedingen. Ein solcher Fall liegt z. B. vor, wenn man ein Dielektrikum mit Relaxation einem zeitlich konstanten, aber räumlich veränderlichen Feld, etwa einem hochfrequenten Drehfeld, aussetzt. Es zeigt sich, daß dann auf das Dielektrikum gemäß der Gleichung  $\mathfrak{M} dV = [\mathfrak{P}, \mathfrak{E}] dV$  ein mechanisches Drehmoment ausgeübt wird. Aus der Formel sieht man, daß ein Nachhinken der Polarisation  $\mathfrak{P}$  hinter dem drehenden Feld  $\mathfrak{E}$  für das Zustandekommen einer Rotation notwendig ist. Entsprechende Versuche wurden von P. LERTES (66) für im Vergleich zur charakteristischen Frequenz kleine Feldwechselzahlen durchgeführt ( $\omega$  ungefähr  $10^8 \text{ sec}^{-1}$ ). Experimente für noch höhere Frequenzen müßten zeigen, daß ein Maximum des übertragenen Drehmomentes für  $\omega_0 \tau = 1$  existiert.

Man kommt zur mathematischen Behandlung dieser allgemeinen dielektrischen Relaxation, wenn man die Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion in ihrer allgemeinsten Form aufstellt und löst. Die Aufgabe lautet dann: Man suche eine Funktion  $f$  in Abhängigkeit von Raumwinkel und Zeit, die die Differentialgleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{kT}{\xi} \Delta f + \frac{1}{\xi} \operatorname{div} (f \cdot \operatorname{grad} u) \quad (28)$$

erfüllt. Das erste Glied rechts beschreibt den Einfluß der Diffusion infolge der BROWNSchen Bewegung; es hat ja auch die typische Form einer Diffusionsgleichung  $\frac{\partial}{\partial t} = \operatorname{const} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \operatorname{const} \Delta$ , die jede ungleichmäßige Verteilung auszugleichen sucht. Das zweite Glied gibt den Einfluß der auf die Dipole von außen wirkenden Kräfte mit dem Potential  $u$  wieder. Die frühere Gleichung (11) ist ein Spezialfall von (28), und man erkennt leicht, daß die beiden Glieder auch die gleiche Bedeutung haben (Teilchenänderung durch BROWNSche Bewegung bzw. Teilchenänderung im Raumwinkel durch äußere Kräfte). Sind  $X(t)$ ,  $Y(t)$  und  $Z(t)$  — die Komponenten des äußeren Feldes  $\mathfrak{F}(t)$  — beliebige Funktionen der Zeit, wird also  $u = (\mu \cdot \mathfrak{F})$ , so kann man eine Lösung der Differentialgleichung finden von der Form

$$f = \operatorname{const} \left( 1 + \frac{2}{\xi} \int_0^{\infty} [m, \mathfrak{F}(t - \delta)] e^{-\frac{2kT}{\xi} \cdot \delta} d\delta \right). \quad (29)$$

Für Felder, die sich in Zeiten  $\frac{\xi}{2kT} = \tau$  nur wenig ändern, läßt sich durch Reihenentwicklung von  $\mathfrak{F}(t - \delta)$  der obige Ausdruck umformen, und es

ergibt sich für das mittlere Moment  $\bar{m}$  der Wert

$$m = \frac{\mu^2}{3kT} \left( \bar{\mathfrak{F}} - \frac{\partial \bar{\mathfrak{F}}}{\partial t} \right). \quad (30)$$

Der Ausdruck (30) unterscheidet sich von dem stationären Fall durch den Zusatz  $-\frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{\omega_0} \cdot \frac{\partial \bar{\mathfrak{F}}}{\partial t}$ . Ist  $\mathfrak{F}$  ein zeitlich variables Feld von konstanter Richtung im Raum, so hinkt die Polarisation im Dielektrikum bei gleicher Richtung wie das angelegte Feld zeitlich nach. Ist  $\mathfrak{F}$  ein raumvariables, z. B. drehendes Feld von zeitlich konstantem Betrage, so hinkt die Polarisation im Dielektrikum, deren Betrag nun ebenfalls zeitlich konstant bleibt, räumlich nach<sup>1</sup>. Einige Einzelheiten dieser in allgemeiner Weise noch wenig erforschten Zusammenhänge finden sich bei DEBYE und SACK (14).

**16. Relaxation in rotationsbehinderten Flüssigkeiten.** Die verallgemeinerte Schreibweise gemäß Formel (28) der Differentialgleichung für  $f$  gestattet jedoch noch eine allgemeinere Anwendung: DEBYE und RAMM (18) haben, von ihr ausgehend, diejenigen Erscheinungen ausgerechnet, die man bei Anwendung des Prinzips der behinderten Rotation in Flüssigkeiten auf die dielektrische Relaxation erwarten muß.

Flüssigkeiten zeigen meist schon im quasistatischen Feld kleinere Molekularpolarisationen, als nach Dichte und dem aus Messungen an Gasen bekanntem Dipolmoment zu erwarten wäre. DEBYE (16) konnte zeigen, daß die Ursache dafür der Verkopplungszustand der Dipole durch ihre starken Kraftfelder ist. In einer Flüssigkeit kann man das einzelne Molekül nicht als völlig frei<sup>2</sup> wie in einem Gas ansehen, sondern man muß sich vorstellen, daß jeder Dipol an eine im Raum und Zeit langsam veränderliche Richtung mit einer gewissen potentiellen Energie  $u_0$  gekoppelt ist. Eine Drehung um den Winkel  $\vartheta'$  aus der augenblicklichen Raumrichtung heraus erfordert also einen Energieaufwand:  $u_0 = -E \cdot \cos \vartheta'$ . Die mathematische Durchführung ergibt, daß man den idealen, dem freien Gasmolekül entsprechenden Wert der Orientierungspolarisation  $P_{or} = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$  mit einem Reduktionsfaktor  $R \left( \frac{E}{kT} \right)$  multiplizieren muß<sup>3</sup>. Die Größe der Energie  $E$  hängt bei einer reinen polaren Flüssigkeit im wesentlichen von der Anzahl  $n$  der Dipole im ccm und von dem Moment  $\mu$  ab:  $E = \text{const} \cdot n \mu^2$ . Bei verdünnten Lösungen ist neben der Dipolverkopplung noch eine Kopplungsenergie  $E'$  an das unpolare Lösungsmittel maßgebend, die eine einfache Funktion der Lösungsmittel-DK ist (90).

<sup>1</sup> Man beachte, daß in (30)  $m$ ,  $\bar{\mathfrak{F}}$  und  $\frac{\partial \bar{\mathfrak{F}}}{\partial t}$  Vektoren sind.

<sup>2</sup> Auch nicht in dem Sinne frei, daß es etwa — wie bei den schnellen Drehungen — nur eine STOKESSCHE Reibung erfährt, so wie es in Abschnitt 8 für die Theorie der Dispersion in Flüssigkeiten vorausgesetzt werden mußte. Es ist noch viel stärker in seiner Rotationsmöglichkeit behindert (s. Text).

<sup>3</sup> Es gilt:  $R(y) = 1 - L^2(y)$ , wobei  $L$  die LANGEVIN-Funktion  $\mathfrak{C}tq y - 1/y$  ist.

Seine Berechtigung findet das DEBYESche Bild der behinderten Rotation dadurch, daß sich aus den verschiedensten Messungen für die gleiche Substanz dieselben Werte der Kopplungsenergie  $E$  ergeben. So wird also die Polarisationsverminderung der Flüssigkeit gegenüber dem Gas, die KERR-Effektsverringerng und die außerordentlich starke Änderung der dielektrischen Sättigung durch den *gleichen* Wert der Rotationskopplungsenergie beschrieben (16).

Die allgemeine Differentialgleichung (28) gestattet nun, auch das Problem der dielektrischen Relaxation unter diesem Gesichtspunkt zu behandeln. Wieder kann nur das Wesentlichste aus den von DEBYE und RAMM durchgeführten Rechnungen skizziert werden.

Für die bisherige Behandlung war die einzige auf einen Dipol wirkende Kraft das Drehmoment durch das äußere Feld. Es mußte also für  $u$  im Wechselfeld ein Ausdruck

$$u = -\mu F \cdot e^{i\omega t} \cos \vartheta \quad (31)$$

gesetzt werden ( $\vartheta$  ist der Winkel zwischen der Dipolrichtung und dem äußeren Feld). In unserem jetzigen Fall ist die Kopplung  $u_0$  an die Nachbarpole zu berücksichtigen. Es wird dann

$$u = u_0 + u_1 \cdot e^{i\omega t} = -E \cos \vartheta' - \mu F e^{i\omega t} \cos \vartheta. \quad (32)$$

Die aus der Differentialgleichung mit diesem Ansatz für  $u$  folgende Lösung erhält eine Form

$$f = f_0 + f_1 \cdot e^{i\omega t} \quad (33)$$

Dabei hat  $f_0$  den Wert

$$f_0 = C \cdot e^{-\frac{u_0}{\lambda T}}$$

und die Funktion  $f_1$  läßt sich als Lösung der Differentialgleichung

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\sin \vartheta'} \frac{\partial}{\partial \vartheta'} \sin \vartheta' \left[ \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta'} + \frac{f_1}{kT} \frac{\partial u_0}{\partial \vartheta'} \right] + \frac{1}{\sin^2 \vartheta'} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[ \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} + \frac{f_1}{kT} \frac{\partial u_0}{\partial \varphi} \right] - \frac{i\omega \xi}{kT} f_1 \\ = - \frac{1}{\sin \vartheta'} \frac{\partial}{\partial \vartheta'} \sin \vartheta' \left[ \frac{f_0}{kT} \frac{\partial u_1}{\partial \vartheta'} \right] - \frac{1}{\sin^2 \vartheta'} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[ \frac{f_0}{kT} \frac{\partial u_1}{\partial \varphi} \right] \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

finden ( $\vartheta'$  und  $\varphi$  sind die normalen sphärischen Koordinaten). Zur Lösung geht man von der Gleichung aus

$$\frac{1}{\sin \vartheta'} \frac{\partial}{\partial \vartheta'} \sin \vartheta' \left[ \frac{\partial X_n}{\partial \vartheta'} + \frac{X_n}{kT} \frac{\partial u_0}{\partial \vartheta'} \right] + \frac{1}{\sin^2 \vartheta'} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[ \frac{\partial X_n}{\partial \varphi} + \frac{X_n}{kT} \frac{\partial u_0}{\partial \varphi} \right] + \lambda_n X_n = 0, \quad (35)$$

in der die  $\lambda_n$  und  $X_n$  Eigenwerte bzw. Eigenfunktionen darstellen. Die  $X_n$  und  $\lambda_n$  schließen sich an die Kugelflächenfunktionen und deren Eigenwerte  $n(n+1)$  stetig an und gehen für  $u_0 = 0$  in diese über. Die schließlich erhaltene Lösung von  $f$  lautet:

$$f = C \cdot e^{-\frac{u_0}{kT}} + \sum \frac{c_n N_n}{\lambda_n + \frac{i\omega \xi}{kT}}. \quad (36)$$

Für  $u_0 = 0$  reduziert sich die Summe in dem Ausdruck  $f$  auf das erste Glied

$$X_1 \rightarrow P_1 = \cos \vartheta' \quad \lambda_n \rightarrow n(n+1) = 2; \quad c_1 = 2; \quad c_n = 0.$$



Mittels Formel (5) läßt sich das mittlere Moment  $\bar{m}$  eines einzelnen Moleküls als Funktion der Größe  $y = E/kT$  ermitteln, da die  $X_n$  und  $\lambda_n$  für kleine  $y$ -Werte nach  $y$  entwickelbar sind. Die nachträglich vorgenommene notwendige zweite Mittelung über alle möglichen Richtungen  $\vartheta$  für die momentane Raumachse der Dipolmoleküle in bezug auf das Feld führt schließlich zu dem *beobachtbaren* Wert  $\bar{\bar{m}}$  für das mittlere Moment.

Wichtig ist, daß nach dieser Rechnung nicht mehr eine, sondern eine ganze Reihe von Relaxationszeiten für die Dispersion maßgebend werden:

$$\frac{\xi}{\lambda_1 k T}; \quad \frac{\xi}{\lambda_2 k T}; \quad \frac{\xi}{\lambda_n k T}. \quad (37)$$

Je größer  $y$ , um so stärker sind die Glieder  $\lambda_n$  von höherer Ordnung  $n$  betont. So bedeutet also die Rotationskopplung erstens eine Aufspaltung und zweitens eine Verschiebung der Dispersion nach kürzeren Wellen hin. DEBYE und RAMM haben für kleine Werte von  $\omega\tau$  und kleine Werte von  $y$ , d. h.  $\omega \ll 1/\tau$  (nicht zu zähe Flüssigkeiten) und  $y < 1$  (verdünnte Lösungen oder schwachpolare Substanzen) für  $\bar{\bar{m}}$  die Formel

$$\bar{\bar{m}} = \frac{\mu^2}{3kT} [R(y) - i\omega\tau R'(y)] \quad (38)$$

mit den Reduktionsfaktoren

$$R(y) = 1 - \frac{1}{9}y^2 + \frac{2}{135}y^4 \dots \quad R'(y) = 1 - \frac{11}{54}y^2 + \frac{113}{3240}y^4 \dots \quad (39)$$

errechnet.

Für Rotationsbehinderungen  $y$  in der Größenordnung 1 sind die Gleichungen für die  $X_n$  und  $\lambda_n$  schwer lösbar. Nur für  $y \gg 1$  läßt sich wieder eine einfache Formel ableiten. Bei sehr hohen Rotationsbehinderungen kann man nämlich die BROWNSche Temperaturbewegung vollkommen gegen die rücktreibenden Kräfte der Rotationskopplung vernachlässigen. Man hat dann das Bild des mit Reibung unter dem Einfluß eines periodischen Wechselfeldes schwingenden Oszillators vor sich<sup>1</sup>. Die Mittelung über alle möglichen Momentanrichtungen der Dipole ergibt

$$\bar{\bar{m}} = \frac{\mu^2}{\frac{3}{2}E} \frac{1}{1 + \frac{i\omega\xi}{2 \cdot \frac{E}{2}}} \quad (40)$$

eine Formel, die aus (13) entsteht, wenn man  $kT$  gegen  $E/2$  austauscht.

Für reine Dipolflüssigkeiten gilt also nach (40) wiederum nur eine, dafür aber wesentlich kleinere Polarisationszeit  $\tau' = \tau \cdot \frac{2}{y}$ . Die dielektrischen Verluste für eine vorgegebene Frequenz  $\omega$  ( $\omega \gg 1/\tau$ ) sind im Verhältnis  $4/y^2$  gegen den Fall des ungekoppelten Zustandes herabgesetzt;

<sup>1</sup> Diese Vorstellung kommt übrigens dem DRUDESchen Bild sehr nahe. Dabei ergibt sich noch der Vorteil, daß man den Oszillator kennt, s. auch Abschn. 33.

denn, da sie wesentlich durch den Imaginärteil von (40), also durch  $\frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$  bestimmt sind, so werden sie einmal verkleinert, weil sich  $\mu^2/3kT$  mit  $2/y$  multipliziert, und zweitens verringert, weil durch das kleinere  $\tau' = \tau \cdot \frac{2}{y}$  das Dispersionsgebiet weiter von  $\omega$  fortrückt.

Wir werden bei Besprechung der experimentellen Ergebnisse später sehen, daß die nach der Theorie anzubringenden Korrekturen tatsächlich in der richtigen Richtung liegen, wenngleich auch sie noch nicht alle Abweichungen quantitativ zu erklären vermögen<sup>1</sup>.

**17. Das innere Feld.** Man kann versuchen, die Korrektur an den ursprünglichen DEBYESchen Gleichungen nicht durch Berücksichtigung

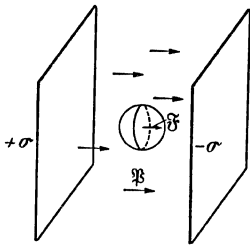


Abb. 8. Feld im Inneren einer Hohlkugel zwischen Kondensatorplatten  $\mathfrak{E} = 4\pi\sigma - 4\pi\mathfrak{P} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} + \mathfrak{E}'$ .

der Assoziation oder Flüssigkeitsstruktur, sondern durch eine Abänderung der Berechnung des inneren Feldes vorzunehmen. Ansätze dieser Art sind von MALSCH (67, 73), VON KRISHNAN (63, 99, 100) mit seiner indischen Schule und ganz neuerdings von L. ONSAGER (93) versucht worden<sup>2</sup>. Nur MALSCH nimmt auf die Dispersion Bezug, die anderen Arbeiten, ebenso wie frühere Betrachtungen von R. SÄNGER (108) und insbesondere von R. GANS (30, 31), betreffen nur den quasistatischen Fall.

Das auf einen Dipol im Innern einer Flüssigkeit wirkende Feld  $\mathfrak{F}$  ist keineswegs mit der äußeren Feldstärke  $\mathfrak{E}$  identisch. Es hängt von der Umgebung ab. Man errechnet es nach der Käfigmethode, gemäß der man für das Feld im Innern eines in dem Dielektrikum ausgesparten kugelförmigen Hohlraumes den Betrag  $\mathfrak{F} = \mathfrak{D} - 4\pi\mathfrak{P} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} + \mathfrak{E}'$  findet (Abb. 8). Nimmt man an, daß die Dipole, welche sich innerhalb dieses Hohlraumes befinden, keinen zusätzlichen Beitrag  $\mathfrak{F}'$  zu  $\mathfrak{F}$  liefern — tatsächlich mitteln sich ihre Wirkungen bei vollständig regelloser Verteilung oder bei Anordnung in einem kubischen Gitter heraus — so kommt man schließlich zum CLAUDIUS-MOSOTTISchen Gesetz:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha.$$

( $4\pi/3$  heißt innerer Feldfaktor) oder für das innere Feld zum Wert

$$\mathfrak{F} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathfrak{E}. \quad (41)$$

<sup>1</sup> Die DEBYESche Behinderung erfaßt natürlich nur Wirkungen, die auf die allgemeine Verkettung der Moleküle in Flüssigkeiten zurückzuführen sind, auf den quasikristallinen Zustand. Wirkungen, die auf Bildung stöchiometrischer Mehrfachmoleküle im Sinne der Arbeiten K.L. WOLFS (29, 88, 90) und seiner Schüler beruhen (Alkohole!), erfordern eine andere Behandlung, (s. später).

<sup>2</sup> Kritik dazu: VAN VLECK (128).

Ist der Beitrag  $\mathfrak{F}'$  zu  $\mathfrak{F}$  aber nicht zu vernachlässigen, so ergeben sich kompliziertere Beziehungen.

So hat H. A. LORENTZ (70) z. B. versucht, die Beiträge der Nachbar-dipole durch ein Glied  $\mathfrak{F}' = \frac{4\pi}{3} \nu \cdot \mathfrak{P}$  zu erfassen. Die Auswirkung dieser Annahme wurde von MALSCH (73) für verschiedene dielektrische Erscheinungen (Verminderung der Molekularpolarisation in reinen Flüssigkeiten, Sättigungseffekt und dielektrische Dispersion) näher diskutiert. Er findet, daß ein aus der Differenz der Molekularpolarisation einer reinen Flüssigkeit und des entsprechenden Gaswertes berechneter Wert von  $\nu$  ziemlich gut auch die übrigen Erscheinungen zu erklären vermag: die dielektrische Sättigung und die Verminderung der dielektrischen Verluste bzw. Verschiebung der Relaxation zu höheren Frequenzen. Nach DEBYE ist jedoch ein proportional zu  $\mathfrak{P}$ , also auch zu  $\mathfrak{C}$  gehender Beitrag zu  $\mathfrak{F}$  kein vernünftiges Maß für die Wechselwirkung der innerhalb des Hohlraumes befindlichen Dipole (13). Tatsächlich kann man nicht einmal erwarten, daß die Feldstärke  $\mathfrak{F}'$  stets parallel zum äußeren Feld — wie die anderen Glieder  $\mathfrak{P}$  und  $\mathfrak{D}$  — wirken muß. Wir erkennen hier übrigens deutlich die Äquivalenz des Problems des inneren Feldes mit dem der Rotationsbehinderung. Die DEBYESche Kopplungsenergie an eine räumliche Achse ließe sich durchaus als ein inneres Feldglied  $\mathfrak{F}'$  deuten, daß für jeden Dipol beliebig, doch im allgemeinen nicht parallel zu  $\mathfrak{C}$  gerichtet ist [vgl. auch F. H. MÜLLER (90)]. In dem von MALSCH errechneten  $\nu$ -Wert ist demnach die bei DEBYE nachträgliche Mittelung über alle möglichen Richtungen für die Momentanachsen schon enthalten. Daraus erklärt sich 1. die Ähnlichkeit im Ergebnis der Betrachtungen und 2. eine gewisse Abweichung, die sich beim dielektrischen Sättigungseffekt — das innere Feld  $\mathfrak{F}'$  und das äußere Feld  $\mathfrak{C}$  werden von der gleichen Größenordnung — bei den von MALSCH durchgeführten Betrachtungen ergibt.

KRISHNAN (63) hat im Gegensatz zu MALSCH für das an einem Molekül wirkende innere Feld verschiedene Beträge in den verschiedenen Hauptachsenrichtungen des elliptisch gedachten Moleküls angenommen, entsprechend drei verschiedenen Zusätzen  $\nu_i$  zu  $4\pi/3$ . Nur versucht er, diese Zusätze wesentlich in Abhängigkeit von der Molekülgestalt, nicht auch in Zusammenhang mit einer axialen Struktur der Flüssigkeit im kleinen zu bringen und schränkt dadurch die Gültigkeit seiner Überlegungen stark ein.

### III. Experimentelle Methodik.

**18. Allgemeine Bemerkungen.** Die einfachste Möglichkeit, einen Verlustwinkel zu erfassen, ist grundsätzlich durch eine Stromspannungsmessung an einem Kondensator gegeben, falls man gleichzeitig — etwa mit einem Dynamometer — die aufgenommene Leistung bestimmt. Da man auf diese Art die drei Größen  $I$ ,  $U$  und  $I \cdot U \cdot \cos \varphi$  kennt,

läßt sich der Leistungsfaktor<sup>1</sup>  $\cos \varphi$  berechnen. Der Verlustwinkel hängt mit  $\varphi$  durch die Beziehung  $\vartheta = \pi/2 - \varphi$  zusammen. Diese Methode hat praktisch kaum Bedeutung, und sie wäre auch nur bei niedrigen, technischen Frequenzen möglich.

Ehe ich die gebräuchlichen Methoden im einzelnen bespreche, muß ich jedoch ein paar allgemeine Bemerkungen vorausschicken. Die verschiedenen Methoden, die man zur Untersuchung der dielektrischen Verluste bzw. der anomalen Dispersion heranziehen kann, unterscheiden sich vor allem in den Frequenzbereichen, für die sie angewendet werden. Dagegen ist es verhältnismäßig unwichtig, ob man den Real- und Imaginärteil der DK:  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$ , die DK  $\epsilon'$  und die Leitfähigkeit  $\mathcal{A}$ , die DK  $\epsilon'$  und den Verlustwinkel  $\operatorname{tg} \delta$  oder schließlich den Brechungsindex  $n$  und den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  durch sie bestimmt; denn alle diese Größen lassen sich durch die früher angegebenen Beziehungen ineinander umrechnen<sup>2</sup>. Außerdem hat jede Methode ihre Besonderheiten, die sie z. B. besser für Absolutbestimmungen oder für Relativmessungen geeignet macht. Die zu einer Untersuchung benötigten Substanzmengen sind mehr oder weniger groß usw. Auch kann man die einzelnen Methoden nicht scharf voneinander trennen; sie sind teilweise miteinander kombiniert worden.

Es gibt vier wesentlich verschiedene Möglichkeiten der dielektrischen Untersuchung:

1. die Wechselstrommeßbrücke,
2. die Resonanz- und Dämpfungsmessung,
3. die thermische Methode,
4. die Messung von Absorption und Reflektion in Analogie zur Optik.

**19. Die Wechselstrommeßbrücke.** Sie kommt, ebenso wie die Resonanz und Dämpfungsmessung auf eine Substitution hinaus: Man vergleicht den

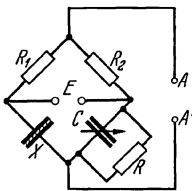


Abb. 9. Prinzip der Kapazitätsmeßbrücke.

mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Kondensator mit einer Nachbildung aus einem möglichst idealen<sup>3</sup>, verlustfreien Kondensator und einem ebensolchen Widerstand. Für die Wechselstrommeßbrücken (64), die von verhältnismäßig niedrigen Frequenzen bis zu Frequenzen von 10 MegHz etwa gut durchentwickelt sind<sup>4</sup>, gilt die Prinzipschaltung des nebenstehenden Bildes (Abb. 9).  $R_1, R_2$  sind feste Widerstände,  $X$  die Probe. Im Brückengleichgewicht müssen sowohl die Blindwiderstände  $1/\omega C$  und der Imaginärteil von  $X$  im Verhältnis  $R_1:R_2$  abgeglichen sein als auch die Wirkwider-

<sup>1</sup>  $\cos \varphi$  ist in der Starkstromtechnik das übliche Maß des Verlustes bzw. Wirkungsgrades (vgl. S. 166).

<sup>2</sup> Siehe S. 176, 177.

<sup>3</sup> Siehe Anm. S. 166.

<sup>4</sup> Ihr Anwendungsbereich ist keineswegs frequenzmäßig den oben genannten Zahlen entsprechend begrenzt.

stände:  $R$  und der Realteil von  $X$ ;  $\varepsilon$  ist aus den geometrischen Abmessungen von  $X$  und dem Wert  $C$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  als  $1/\omega RC$  zu errechnen. Bei  $A A'$  wird die Wechselfspannung, die z. B. einem Schwebungssummer usw. entnommen werden kann, jedoch oberwellenfrei sein soll, zugeführt. Der Empfänger  $E$  transponiert für Frequenzen oberhalb des Hörbereichs mittels Überlagerung die Restspannung — nach entsprechender Verstärkung — auf 800 Hz, also in den empfindlichsten Frequenzbereich des Ohres. Das Minimum wird meist mittels Telephon eingestellt.

Die in Abb. 9 angegebene Schaltung wird in dieser einfachen Form praktisch kaum angewendet. Es sind sehr viele besondere Kniffe und Feinheiten beim Bau einer Brücke zu beachten. Durch die *symmetrische Drossel* hat man z. B. ein Mittel an der Hand,  $R_1$  und  $R_2$  so zu ersetzen, daß günstigere *Erdungs-* und *Abschirmungsverhältnisse* für die Probe und den Meßkondensator herrschen. Durch geeignete *Aufteilung von R* in einen *Stern* läßt sich erreichen, daß man zur Nachbildung des Verlustes *mit Widerständen einer gut herstellbaren Größenordnung* arbeiten kann. Die Empfindlichkeit kann man fast beliebig, die Meßgenauigkeit bis in die Gegend von  $10^{-5}$  in  $\operatorname{tg} \delta$  steigern. Sie ist von  $\omega$  abhängig und wird im allgemeinen bei größeren  $\omega$ -Werten geringer. Die *Hauptfehlerquelle* steckt im *Auftreten unerwünschter Streuung auf dem Empfängerzweig*. Deshalb treten die Schwierigkeiten bei höheren Frequenzen stärker hervor. Ein besonderer Vorteil der Brücke liegt darin, daß man „*teilwertgeschirmt*“ messen kann, d. h. man kann z. B. erreichen, daß bei einem Versuchskondensator (Abb. 10) nur die gewünschte, lediglich durch die zu untersuchende Substanz bedingte Teilkapazität  $X$  zur Messung kommt. Die Kapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  liegen dann z. B. parallel zum Eingang bzw. über die Drossel an Erde und bleiben bei der Messung unbeteiligt<sup>1</sup>.

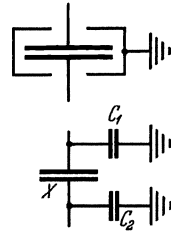


Abb. 10. Teilwertgeschirmt Kondensator und sein Ersatzschaltbild.

**20. Die WIENSche Barrettermethode.** Ein Übergang von der Brücken- zur Resonanzmethode ist die von WIEN (135) entwickelte Barretterschaltung, von der Abb. 11 eine mögliche Anordnung darstellt. Der Sender  $S$  wirkt zur Sicherstellung der Oberwellenfreiheit durch einen Zwischenkreis  $Z$  auf die eigentliche Brücke<sup>2</sup>, die aus zwei Zweigen besteht, einem unveränderlichen (1) und einem, der den Versuchskondensator  $X$  enthält (2). Dem letzteren ist ein verlustfreier Meßkondensator  $C$  parallel geschaltet, dem durch Vorwiderstände  $R$  Verluste beliebiger Höhe gegeben werden

<sup>1</sup> Man hat übrigens auch Brücken für die Messungen von  $C$  und  $\operatorname{tg} \delta$  in Abhängigkeit von der Spannung konstruiert (SCHERING-Brücken). Damit feststellbare Effekte könnten vor allem bei der Untersuchung sog. Zwitterionen interessieren [SCHMELZER, HAUSER, WYMAN (46, 68, 111, 114, 141)].

<sup>2</sup> Die Vermeidung der Oberwellen durch einen Zwischenkreis treffen wir bei fast allen Methoden wieder.

können. Als Stromindikatoren dienen Barretterlampchen  $B$  (112) für die Ströme in den beiden Zweigen 1 und 2. Die durch die Hochfrequenzströme bedingte Heizung der Fäden erzeugt Widerstandsänderungen. Sind also die Ströme für beide Zweige 1 und 2 verschieden, so wird dieses in dem Ausschlag eines Galvanometers  $G$ , das in der Gleichstromwiderstandsbrücke liegt, merkbar. Der eigentliche Vorteil des Nachweises von Strömen durch die Barretter ist der einer sehr guten elektrischen Entkopplung des Wechselstromkreises von dem als Nullinstrument dienenden Gleichstromkreise. Jeder Barretter  $B$  ist nämlich selbst eine kleine WHEATSTONESche Brücke aus vier Heizfäden. Der Wechselstrom wird an der einen Diagonale zugeführt; die Gleichspannung, mit der der

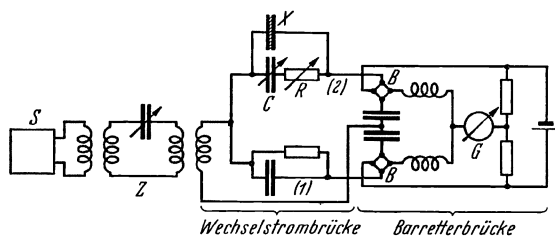


Abb. 11. Prinzip der WIENSchen Barretteranordnung (135).

Widerstand gemessen wird, liegt an der anderen Diagonale. Will man, besonders für die sehr hohen Frequenzen, die Entkopplung noch weiter treiben, so kann man Drosseln und Blockierungskondensatoren zu Hilfe nehmen.

Der Meßvorgang mit dieser Methode ist folgender: Bei gefülltem Flüssigkeitskondensator wird durch Drehen des parallel liegenden Meßkondensators die Resonanzkurve als Ausschlag am Galvanometer der Gleichstrombrücke abgetastet. Wiederholt man bei geleertem Flüssigkeitskondensator  $X$  diesen Vorgang, so stellt man fest, daß zunächst die Resonanzstelle auf der Skala des Meßkondensators  $C$  bei einem anderen Kapazitätswert liegt. Die Differenz der Kapazitätsablesungen  $\Delta C$  ist gleich der Kapazitätsänderung des Flüssigkeitskondensators beim Füllen und damit ein Maß für  $\epsilon$ . Sodann hat die Resonanzkurve bei leerem Flüssigkeitskondensator eine andere Ausschlagshöhe. Man muß durch Vorschalten von Widerständen  $R$  diese Höhe so weit vermindern, bis sie der mit gefülltem Flüssigkeitskondensator gemessenen entspricht. Der Widerstand  $R$  zusammen mit der Kapazität  $\Delta C$  ist das Maß für den Verlustwinkel:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega \cdot R \cdot \Delta C$$

bei der vom Sender gelieferten Meßfrequenz  $\omega$ .

Auch diese Methode kann man variieren. Einmal ist der konstante Zweig (1) ein Kondensator, das andere Mal ein OHMScher Widerstand. Statt einen gesonderten Flüssigkeitskondensator neben dem Meßkondensator

zu verwenden, kann man das Doppelelektrodengefäß (Abb. 12) nehmen (9). Dieses gestattet, die unbekannte Flüssigkeit in ihrer Dielektrizitätskonstante und ihrem Verlust nachzubilden. An Stelle der gemessenen Flüssigkeit wird für die zweite Resonanzkurve die Zelle  $Z_1$  mit den großen Elektroden mit einer Meßflüssigkeit bekannter Zusammensetzung gefüllt. Durch Variation der Zusammensetzung kann man die DK so lange ändern, bis sie gleich der der unbekanntenen Flüssigkeit ist. Man erkennt dies an der Frequenzlage der Resonanz. In dem zweiten Gefäß  $Z_2$ , das bei der Messung der Flüssigkeit leer bleibt, wird mit Hilfe einer Elektrolytlösung bekannter Leitfähigkeit der Verlust nachgebildet. Man erhält also wiederum DK und Ableitungswiderstand und damit den Verlustwinkel. In dieser Form ist die Methode für sehr hohe Frequenzen anwendbar (44a), wenn man die DK-Nachbildung, z. B. mit Dioxan-Wassergemischen vornimmt, die der Leitfähigkeit mit KCl-Lösung in Azeton. Man kann DK und Leitfähigkeit dieser Vergleichsubstanzen mit einer normalen Brücke bestimmen, da eine Dispersion bis zu den höchsten angewandten Meßfrequenzen nicht zu erwarten ist.

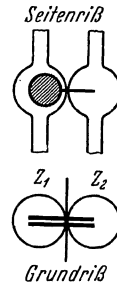


Abb. 12. Doppelelektrodengefäß (9).

In Anlehnung an eine ältere Methode von STARKE (125) zur Bestimmung der DK von Pulvern, hat HACKEL (43) die obige Methode in ein Tauchverfahren umgewandelt, mit dem Verlust und DK eines festen Körpers bei beliebiger Form und Oberflächenbeschaffenheit gemessen werden können. Es beruht darauf, daß ein solcher Körper, zwischen die Kondensatorplatten eingebracht, keine Änderungen der Resonanzkurve hervorruft, falls die Einbettungslösung ihm nicht nur in bezug auf die DK, sondern auch in bezug auf die Leitfähigkeit entspricht. Für sehr niedrige Frequenzen wurde die Barrettermethode von SCHRECK (115) angewendet.

## 21. Die Resonanzmethode.

Die reine Resonanzmethode — sie ist z. B. verwendet in dem von ROHDE (104) konstruierten Meßgerät (Abb. 13) — ist der

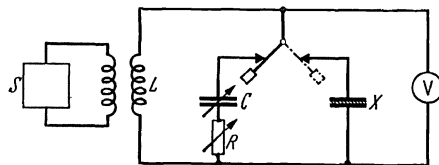


Abb. 13. Schaltbild der Resonanzmethode.

WIENSchen Schaltung insofern ähnlich, als man bei ihr ebenfalls auf die Resonanzfrequenz und die Resonanzhöhe einstellt. Nur dient als Indikator kein Vergleichszweig wie bei der Barretteranordnung, sondern ein Röhrenvoltmeter  $V$  mißt die Resonanzspannung am Kondensator. Die Methode beruht ebenfalls auf einer Substitution; denn der Flüssigkeitskondensator  $X$  — im technischen Gerät auch der Plattenkondensator mit der zwischengelegten Probe — wird durch einen verlustfreien Meßkondensator  $C$  mit regelbarem Vor- oder Parallelwiderstand  $R$  ersetzt.  $\varepsilon$  und  $\operatorname{tg} \delta$  sind dann wiederum durch  $\Delta C$  und  $\omega R \Delta C$  bzw.  $1/\omega R \Delta C$  (Parallelwiderstand) gegeben.

Die Ausführungsform ist je nach Frequenzbereich verschieden. Geeignet ist die Resonanzmethode für mittlere Frequenzen ( $10^5$  Hz) bis hinauf zu ziemlich hohen ( $10^8$  Hz). Schwierigkeiten macht oft die Beschaffung eines genügend verlustfreien Meßkondensators, sowie die Elimination der Wirkungen der Zuleitungen zum Flüssigkeitskondensator, bei sehr hohen Frequenzen schließlich die Beschaffung eines wenig dämpfenden Röhrenvoltmeters. Es können auch Schwierigkeiten dadurch entstehen, daß der Austausch des Flüssigkeits- gegen den Meßkondensator Selbstinduktionsänderungen im Meßkreis hervorruft. (Dasselbe gilt für geänderte Erdkapazitäten bei Vorwiderständen.) Eine selbstinduktionsfreie und kapazitätskonstante Zuschaltung von Serienwiderständen, die bei den hohen Frequenzen wegen der dazu notwendig kleinen Widerstände Schwierigkeiten verursacht (Schaltwiderstände!), muß ebenfalls beachtet werden (104). Die Meßgenauigkeit der Resonanzmethode liegt etwa in der Größenordnung von  $10^{-4}$  in  $\text{tg } \delta$ .

**22. Methoden mit Lechersystemen.** Die beiden DRUDESchen Methoden, die auf der Verwendung von Lechersystemen beruhen, sowie die

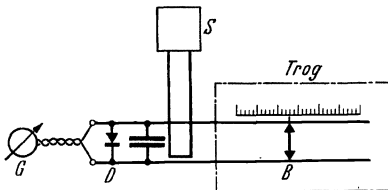


Abb. 14. Erste DRUDESche Methode.

vielen daraus abgeleiteten Verfahren sind ebenfalls nichts anderes als Resonanzmethoden.

Werden die Frequenzen sehr hoch, so ist es nämlich zweckmäßig, durch Übergang zum Paralleldrahtsystem Kapazität und Selbstinduktion im Schwingkreis stetig und meßtechnisch beherrschbar zu verteilen,

anstatt  $L$  und  $C$  in Spulen und Kondensatoren zu konzentrieren. Es kommen auf diese Art die mit steigenden Frequenzen wachsenden Fehler von Zuleitungen und dergleichen in Fortfall.

Bei der ersten DRUDESchen Methode (Abb. 14) werden durch Reflexion an einer Kurzschlußbrücke oder einem Schirm auf einem Paralleldrahtsystem stehende Wellen erzeugt (20). Die Stellung der Brücke  $B$  bedingt Maxima und Minima der mit Hilfe irgendeines Indikators ( $D$ ,  $G$ ) gemessenen Stromamplitude im Drahtsystem. Der Abstand zweier Maxima hängt praktisch nur von der Frequenz und der DK (Brechungsindex) der Umgebung des Drahtsystems ab. In Luft ist er gleich der halben Wellenlänge. Taucht man das Drahtsystem in die zu untersuchende Substanz, so gibt die Verkleinerung der Abstände der Maxima auf den Wert  $\lambda/r$  gegenüber der Luftwellenlänge  $\lambda$  sofort den Brechungsindex  $r$ . Auch die Absorption kann man bestimmen, indem man die Abnahme der Resonanzhöhe mit wachsender Zahl der Maxima beobachtet. Durch den Übertritt der Drahtwelle längs des Lechersystems von Luft in die Flüssigkeit, sowie durch die Endlichkeit der Flüssigkeitströge kommen noch Korrekturen hinzu, die sich jedoch, geeignetes Arbeiten vorausgesetzt, ziemlich gut beherrschen lassen (1, 47, 48, 106). Als Indikator



für die Resonanz kann ein Detektor  $D$  Silberspitze gegen Pyrit z. B.) dienen, der entweder galvanisch mit dem Lechersystem gekoppelt ist oder in einem besonderen Prüfkreis liegt. Neuerdings kann man auch die üblichen Hochfrequenzdioden mit besonders kleinem Anoden-Kathodenabstand und kleiner Kapazität statt des Detektors verwenden<sup>1</sup>. Eine weitere Methode ist die Messung der Rückwirkung (126) auf den Sender  $S$ , z. B. auf dessen Anodenstrom. Diese Art der Anzeige erfordert allerdings eine verhältnismäßig enge Kopplung, eine Eigenschaft, die sie in vielen Fällen, etwa für die zweite DRUDESche Methode, unbrauchbar macht. Einer der Nachteile der ersten DRUDESchen Methode ist es, daß man große Mengen von der zu untersuchenden Flüssigkeit braucht, einer ihrer Vorteile der, daß absolute Messungen möglich sind.

Die im allgemeinen noch häufiger verwendete *zweite* DRUDESche Methode ist im Schaltbild (Abb. 15) skizziert (39, 47). Der Sender  $I$  erregt wieder über den zur Beseitigung von Oberwellen notwendigen Zwischenkreis  $II$  den eigentlichen Meßkreis  $III$ , in dem fest eingebaut ein kleiner Kondensator  $X$  für die zu untersuchende Flüssigkeit sitzt. Der Detektor bzw. die Diode gestattet die Verfolgung der Resonanzkurve, die durch eine meßbare Verschiebung der Kurzschlußbrücke  $K$  überstrichen wird. Die Stellung dieser Kurzschlußbrücke steht in eindeutiger Beziehung zur  $DK \epsilon'$  der zu untersuchenden Flüssigkeit. Die Größe des Galvanometer-

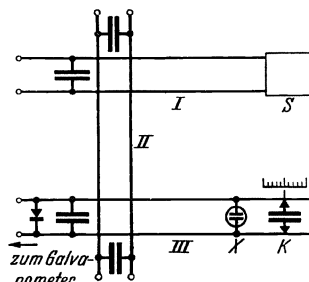


Abb. 15. Zweite DRUDESche Methode.

ausschlags im Detektorkreis ist, konstante induzierte Spannung über  $II$  auf den Meßkreis vorausgesetzt, ein Maß für die dielektrischen Verluste  $\epsilon''$ . Diese Methode, deren wichtiger Vorteil auf der Untersuchungsmöglichkeit sehr kleiner Substanzmengen beruht — sie gestattet deshalb auch leicht, Temperaturabhängigkeiten zu prüfen! — bedarf einer Eichung mit Flüssigkeiten von bekannter  $DK$  und Leitfähigkeit. Man kann dazu, ebenso wie bei der Barretermethode, Substanzen verwenden, die kaum Dispersion in dem betrachteten Frequenzbereich zeigen, deren  $DK$  und Leitfähigkeit man also bei verhältnismäßig langen Wellen nach anderen Methoden messen kann (43). Man nimmt z. B. Azeton-Wasser-Gemische, deren Leitfähigkeit durch Zusatz eines einwertigen Salzes erzeugt wird.

Andere Methoden, die Lechersysteme verwenden, beruhen auf Modifikation der beiden angegebenen (48, 71, 76 a). Die mit den DRUDESchen Methoden erreichten Genauigkeiten sind im allgemeinen nicht so groß wie die bisher genannten. Doch wird eine solche Genauigkeit auch nicht benötigt, da man sich bei derartigen Messungen meist im Dispersionsgebiet, also im Gebiete merklicher  $DK$ -Änderung und großer Absorption, befindet.

<sup>1</sup> Der kleine Anoden-Kathodenabstand der Diode ist für sehr hohe Frequenzen notwendig, damit die Laufzeit der Elektronen nicht in die Größenordnung der reziproken Frequenz kommt (69).

**23. Thermische Methoden.** Eine auf ganz andere Ursachen gegründete Meßmethode ist das thermische Verfahren (15, 45, 74, 114). Man verwendet die in einem mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Kondensator entstehende Wärme zur Bestimmung des Wirkstromes. Die pro Sekunde entwickelte Wärmemenge ist ein Maß für die bei der Meßfrequenz vorhandenen Gesamtleitfähigkeiten. Um die dem polaren Charakter der Substanz zukommende Leitfähigkeit, den Dipolanteil, von der Eigenleitfähigkeit zu trennen, bestimmt man außerdem die Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen. Es gilt dann:

Gesamtleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{ges}} = \text{Eigenleitfähigkeit } \Lambda_{\text{eigen}} + \text{Dipolleitfähigkeit } \Lambda$ .

Kennt man die Differenz zwischen dem Wert der statischen DK und dem Quadrat des Brechungsexponenten, so läßt sich aus der Größe  $\Lambda$

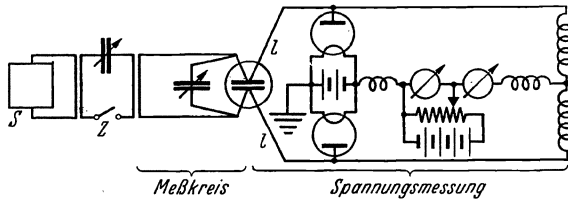


Abb. 16. Schaltbild für die thermische Methode (79).

nach den Formeln (19) und (20) auf die Relaxationszeit schließen. Dabei wird allerdings die Gültigkeit der DEBYESchen Formel mit einer *einzig* definierten Relaxationszeit vorausgesetzt (vgl. später).

Die Methode gestattet also nur die Erfassung der dielektrischen Verluste. Sie ist besonders für Frequenzbereiche berechnet, die von der kritischen Frequenz  $\omega_0 = 1/\tau$  etwas entfernt liegen. Eine Abnahme der DK gegenüber dem statischen Wert ist übrigens bei solchen Frequenzen noch kaum festzustellen. Die Schaltung wird im Prinzip durch Abb. 16 wiedergegeben. Der Zwischenkreis  $Z$  sorgt wiederum für die hier besonders wichtige Oberwellenfreiheit<sup>1</sup>. Die Erwärmung kann man entweder mit einem Thermoelement [ESAU (4, 42)] oder mit dem Kalorimeter [VOGLER (129)] bestimmen. Empfindlicher ist eine von MALSCH (73), SCHMELZER (114) und der DEBYESchen Schule verwendete (55, 79), auf HARMS (45) zurückgehende Methode, bei der das Meßgefäß als Flüssigkeitsthermometer ausgebildet wird. Auch diese Methode hat ihre Schwierigkeiten. Zum Beispiel lassen sich Effekte, wie die Verluste des Maßgefäßes selbst, schwer eliminieren. Anlauferscheinungen beim Einschalten der Spannung müssen sorgfältig diskutiert werden. Absolute Messungen sind nach diesem Verfahren nicht möglich; man muß sich auf unpolare, als vollkommen verlustfrei betrachtete Substanzen beziehen<sup>2</sup>. Eine einwandfreie Messung der am Kondensator herrschenden Spannung bereitet

<sup>1</sup> Über die Wichtigkeit der Oberwellenfreiheit vgl. SCHMELZER (114).

<sup>2</sup> Siehe auch Abschn. 27.

ebenfalls erhebliche Schwierigkeiten. Dem älteren Verfahren mittels Elektrometer (73) steht das neuere mittels Dioden arbeitende System (55, 79, 114) gegenüber. Die gemessenen Werte der Spannung sind um den Betrag des Potentialabfalls in den Zuleitungen  $l, l'$  zu den Kondensatorplatten zu korrigieren, der durch den induktiven und den durch Skinneffekt stark erhöhten OHmschen Widerstand entsteht. Vollkommene Symmetrie im Aufbau, ebenso wie gute Schirmung des Flüssigkeitskondensators gegen Streufelder sind unerlässlich; denn Unsymmetrien in der Erdung können unkontrollierbare Dämpfungen im Meßkreis hervorrufen und Streufelder zusätzliche Erwärmung herbeiführen.

Die Meßzellen hat man aus möglichst verlustfreien Gläsern (Minos- oder Pyrexglas) gebaut. Quarz als Baustoff ist dielektrisch und thermisch ideal, bereitet jedoch für die Elektrodeneinführung Schwierigkeiten. Beim Aufbau der Meßkreise erweist sich das dielektrisch sehr hochwertige Polystyrol als Konstruktionsmaterial für Halterungen als sehr nützlich. Die mit dieser Methode minimal meßbaren Dipoleitfähigkeiten liegen in der Größenordnung  $10^{-9}$ , eine Zahl, die bei Frequenzen von  $\omega = 10^8$  einem Verlustwinkel  $\text{tg } \delta = 5 \cdot 10^{-6}$  entsprechen würde (55).

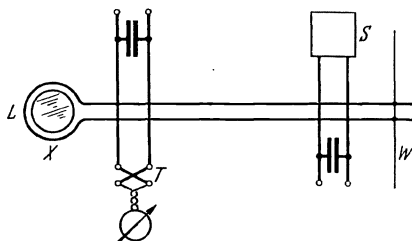


Abb. 17. Wirbelstrommethode (144).

Eine von der Messung im Kondensatorfeld etwas abweichende Art der Bestimmung der Hochfrequenzleitfähigkeit ist in Abb. 17 angedeutet. Sie wurde zuerst von ZAHN (144) angegeben. Das Gefäß  $X$  mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wird streng reproduzierbar (KELVINsche Dreipunktlagerung) in eine Schleife oder Spule  $L$  eines Schwingkreises eingesetzt. Die erzeugten Wirbelströme verursachen einen meßbaren und von der Leitfähigkeit der Flüssigkeit abhängenden Heizeffekt, der auch als Rückwirkung im Meßkreis, als Dämpfungsänderung, nachzuweisen ist (Testkreis  $T$  mit Thermokreuz). Dieses Verfahren ist ebenfalls als eine relative Methode, relativ zu dispersionsfreien Eichlösungen, anwendbar<sup>1</sup>.

**24. Optische Methoden.** Eine in neuerer Zeit immer mehr an Bedeutung gewinnende Methode ist die Messung des Brechungsindex und der Absorption oder besser des Reflektionsvermögens und der Absorption in Analogie zu optischen Verfahren (7a, 21, 24). Sie ist für die extrem hohen Frequenzen, im Bereich der cm-Wellen, die einzige mögliche. Für längere Wellen kommt ihr deshalb keine Bedeutung zu, da man die geometrischen Abmessungen der Proben und Apparaturen nicht genügend groß gegen die Wellenlänge machen kann.

Bei den optischen Methoden verwendet man zur Bündelung und Führung der Strahlen Metallspiegel und Paraffinlinsen. Die Messung der

<sup>1</sup> Die thermische Methode fand auch in den Arbeiten (19, 49) Verwendung.

Absorption  $r\alpha$  erfolgt durch die Aufnahme der Kurve des Intensitätsverlaufs in Abhängigkeit von der durchstrahlten Schichtdicke, die nach der Formel

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{4\pi r\alpha}{\lambda_0} \cdot \alpha} \quad (42)$$

verläuft.

Den Brechungsexponenten  $r$  erhält man z. B. bei Kenntnis der Absorption mittels der FRESNELSchen Formel aus dem Reflexionsvermögen.

$$R = \frac{(r-1)^2 + (r\alpha)^2}{(r+1)^2 + (r\alpha)^2} \quad (42')$$

Als Nachweis der Strahlung wird gewöhnlich ein Detektor oder ein Bolometer, das durch Kombination mit einem Gasthermometer in seiner Empfindlichkeit noch gesteigert werden kann, verwendet. Dieser Empfänger sitzt im Zentrum eines Metallhohlspiegels. Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Methode ist die Vermeidung von Täuschungen durch Beugungserscheinungen und die Verhinderung der Ausbildung von stehenden Wellen. Die rasche Entwicklung der Kurzwellentechnik hat ganz besonders im Magnetron zur Durchbildung eines wirksamen Generators für ungedämpfte cm-Wellen geführt (41, 54). Ältere Methoden, wie die Erzeugung durch Funkenstrecken, haben dadurch vollständig an Bedeutung eingebüßt. Messungen, die nach solchen älteren Methoden, d. h. mit gedämpften Wellen gewonnen worden sind, zeigen unter Umständen starke Verfälschungen der Werte von  $\alpha$  und  $r$  (76).

Wegen weiterer apparateller Einzelheiten weise ich auf die Originalarbeiten hin. Auch gibt es heute eine Reihe sehr guter Zusammenfassungen über Meßbrücken (64) und besonders auch über die Technik, Herstellung und Verwendung von Kurz- und Ultrakurzwellen (54, 101). Der Zweck dieses Abschnittes ist ja nur der, einen Einblick in die experimentellen Verfahren der DK- und Verlustwinkelbestimmung zu geben.

#### IV. Ergebnisse.

Wenn ich nunmehr in die eigentliche Diskussion des vorliegenden experimentellen Materials über die dielektrische Dispersion eintrete, so will ich einen Gesichtspunkt dabei besonders herausstellen: *Was können uns diese Messungen an neuen Erkenntnissen für den Aufbau der Materie bringen?* Ich stelle mich damit bewußt in einen gewissen Gegensatz zu den bisherigen zusammenfassenden Berichten über dieses Thema (62, 105, 145), in denen in erster Linie Wert auf die Entscheidung über das Zutreffen der einen oder anderen Verlusttheorie gelegt wurde. Nur die Fälle will ich besprechen, bei denen ein DEBYE-Mechanismus als sicher anzunehmen ist, und aus Abweichungen von den Aussagen der Theorie will ich Schlüsse ziehen auf notwendige Erweiterungen unserer Vorstellungen. In zwei Richtungen ergeben sich dabei, wie das bisher vorliegende Untersuchungsmaterial zeigt, neue Erkenntnisse: Aussagen

über das einzelne Molekül, Aussagen über Strukturen und Verkopplungszustände der Moleküle in flüssigen und möglicherweise auch in festen Körpern.

**25. Die Beziehung zwischen Dipolmoment, Atomvolumen und Zähigkeit.** a) *Für reine Flüssigkeiten.* Wir beginnen mit der Prüfung, inwieweit die aus der DEBYESchen Theorie folgenden Formeln (14) bis (18)

und (23) quantitativ die experimentellen Ergebnisse darzustellen vermögen. Qualitativ ist der Verlauf dieser Kurven ja meistens erfüllt. Als erstes Beispiel sei eine Messung für Äthylalkohol angeführt (2, 24) [Abb. 18, umgerechnet!]. Die Kurven stellen  $\epsilon'$  und  $\text{tg } \delta$  als Funktionen der Frequenz dar. Man erkennt, daß für diese Substanzen der Kurvenverlauf sehr gut dem theoretischen Gang entspricht, vorausgesetzt, daß man die Relaxationszeit  $\tau$  nicht nach Formel (23) errechnet, sondern einem der Meßwerte (z. B. in Abb. 18 dem Wert  $\lambda = 55,5$  cm) angepaßt hat. Rechnet man nämlich  $\tau$  aus dem Molekülradius  $a$ , der Zähigkeit  $\eta$  und der Temperatur  $T$  aus, so würde dem so gewonnenen Werte eine verschobene Kurve entsprechen. Ich werde auf diese Tatsache später noch ausführlicher eingehen müssen.

Darstellungen, wie die in Abb. 18 wiedergegebenen, sind bis jetzt nur für wenige Stoffe, besonders bei gewöhnlichen Temperaturen, über das ganze Dispersionsgebiet gemessen worden, z. B. (1, 34). Es ist experimentell sehr schwer, ein größeres Frequenzgebiet von mehreren Oktaven bei den in Frage kommenden hohen Meßfrequenzen möglichst kontinuierlich zu überstreichen. Messungen verschiedener Autoren zusammenzufassen, stößt ebenfalls auf Schwierigkeiten (145). Auch die Meßmethoden sind zu unterschiedlich. So dürfen beispielsweise Werte, die mit gedämpften Schwingungen erhalten wurden, nicht ohne weiteres mit solchen aus ungedämpften Wellen verglichen werden. MALSCH (76) hat die auftretenden Abweichungen diskutiert und Abb. 19 gibt dafür ein (allerdings rechnerisches) Beispiel.

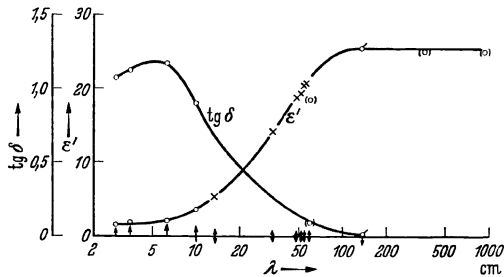


Abb. 18. Frequenzabhängigkeit von  $\epsilon'$  und  $\text{tg } \delta$  für Äthylalkohol (2, 24, 82), ausgezogen: theoretischer Verlauf.

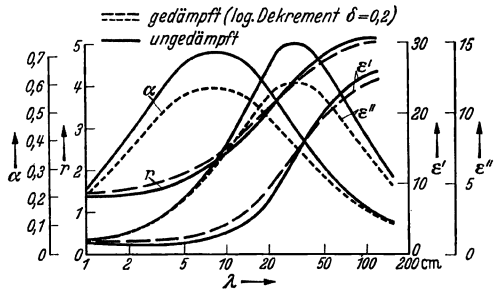


Abb. 19. Rechnerisches Beispiel für die Abweichung der Kurven bei Messung mit gedämpften und ungedämpften Wellen (76).

Außerdem existieren auch eine Reihe Messungen, die sich nachträglich als unrichtig erwiesen haben (42, 132). Die etwaigen Fehlerquellen lassen sich für hohe Frequenzen eben außerordentlich schwer feststellen; nur die direkte Methode einer Nachprüfung — möglichst mittels eines anderen Meßverfahrens — kann solche Meßungenauigkeiten aufdecken, die an irgendwelchen zufälligen, oft in der Anordnung bedingten Eigenfrequenzen liegen (42, 77). Endlich scheint es bei einigen der für solche Untersuchungen besonders geeigneten Stoffe nicht leicht, sie in einem genügend definierten Reinheitsgrad zu erhalten. Als Beispiel dafür nenne ich das Glycerin, dessen nahezu unvermeidbare Verunreinigung mit Wasser sehr leicht gewisse Diskrepanzen vortäuschen könnte (77).

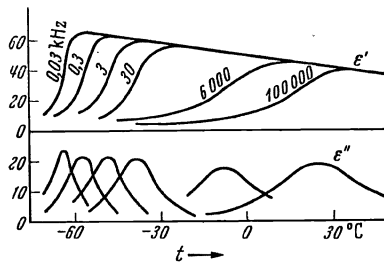


Abb. 20.  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  für Glycerin als Funktion der Temperatur, Parameter: Frequenz.

Man hat versucht, diese experimentellen Schwierigkeiten dadurch zu umgehen, daß man durch Herabsetzung der Temperatur der zu messenden Substanz die ganze Dispersion in einen versuchstechnisch leicht zugänglichen Frequenzbereich verschiebt. Inwieweit diese Möglichkeit besteht, zeigen Experimente von MORGAN (84) (Abb. 20). Das Verlustwinkelmaximum läßt sich in manchen Fällen sogar bis zu

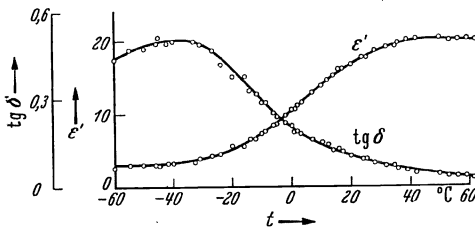


Abb. 21.  $\epsilon'$  und  $\text{tg } \delta$  von Äthylalkohol als Funktion der Temperatur ( $\lambda = 59 \text{ cm}$ ,  $\omega = 6 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$ ) (82).

technischen Frequenzen, also zum mindesten in den für Meßbrücken gut beherrschbaren Bereich, verlagern. Für eine quantitative Auswertung im Sinne der einfachen Theorie aber sind solche Untersuchungen wiederum unbrauchbar, weil man vermuten muß, daß die Anwendung des STOKESSchen

Gesetzes für die Reibung bei sehr hohen Zähigkeiten noch einer besonderen Modifikation bedarf, zumal schon bei normalen Flüssigkeiten Abweichungen bestehen.

Die Symmetrie der Formeln (17) und (18) in der Abhängigkeit der Größen  $\nu^2$ ,  $\alpha$  bzw.  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  vom Produkt: Frequenz · Relaxationszeit ( $= \omega\tau = \omega/\omega_0$ ) legt schließlich noch ein weiteres Verfahren nahe, das Dispersionsgebiet zu überstreichen (13). Da die Relaxationszeit sich sehr stark mit der Temperatur ändert, kann man nämlich bei einer konstanten, genügend hohen Meßfrequenz durch Temperaturvariation die ganze Dispersion erfassen. Man hat damit ein Verfahren, das für hohe Frequenzen experimentell viel leichter zu verwirklichen ist als eine Frequenz-

variation<sup>1</sup>. Ein Beispiel für eine auf diese Art gewonnene Kurve gibt Abb. 21. Ich habe unter den zahlreichen Messungen wieder entsprechend Abb. 18 Werte für Äthylalkohol herausgegriffen, die von MIZUSHIMA (82) festgestellt wurden. Diese Kurven sind den Frequenzkurven ähnlich, jedoch nie damit identisch; denn bei Variation der Temperatur ändern sich stets außer  $\tau$  auch  $\epsilon_\infty$  und  $\epsilon_0$ , Größen, die für die Kurven erster Art konstant bleiben. Trotz dieser Komplikation besteht bei diesen Messungen eine Kontrollmöglichkeit (145), inwieweit die DEBYESche Theorie erfüllt ist, nämlich: erstens müssen die Werte der Relaxationszeit, errechnet aus der DK  $\epsilon'$  bzw. dem zugehörigen Verlust  $\epsilon''$  gemäß Formel (18) identisch sein, und zweitens müssen die aus verschiedenen Temperaturen mit Hilfe der zugehörigen Zähigkeiten nach der Formel (23) für die Relaxationszeit errechneten Molekülvolumen bzw. Molekülradien konstante Werte ergeben. Nimmt man nun drittens noch die Messungen für verschiedene Frequenzen hinzu — so hat MIZUSHIMA (81, 82) z. B. bei Wellenlängen von 58 cm, 3 m, 9,5 m und 50 m gearbeitet — dann sollten auch die aus den bei verschiedenen Frequenzen gewonnenen  $\tau$ -Werten errechneten Radien gleich groß ausfallen. In Tabelle 1 sind für Propylalkohol als Beispiel (s. Abb. 22) diese Berechnungen zusammengestellt. Man sieht, daß zwar der gefundene Radius für das Alkoholmolekül gegenüber sonst bekannten Werten zu klein ausfällt, daß jedoch die *geforderte Konstanz* der Werte recht *gut erfüllt* ist.

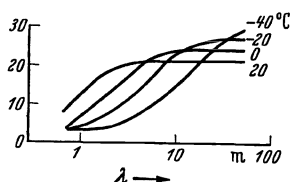


Abb. 22. Dispersion von n-Propylalkohol (82).

Tabelle 1.

Die nach Formel (23) errechneten Radien für Propylalkohol.

Temperatur °C	$\eta$	$\lambda = 50$ m $a \text{ \AA}$	$\lambda = 950$ cm $a \text{ \AA}$	$\lambda = 308$ cm $a \text{ \AA}$	$\lambda = 58$ cm $a \text{ \AA}$
60	0,0092	—	—	—	2,3
50	0,0113	—	—	—	2,3
40	0,0140	—	—	—	2,3
30	0,0178	—	—	—	2,3
20	0,0226	—	—	—	2,2
10	0,0292	—	—	—	2,2
0	0,0388	—	—	2,3	—
— 10	0,0513	—	—	2,4	—
— 20	0,0716	—	—	2,3	—
— 30	0,103	—	2,3	2,2	—
— 40	0,154	—	2,2	—	—
— 50	0,236	2,2	2,2	—	—
— 60	0,386	2,3	2,0	—	—

<sup>1</sup> Diese Untersuchungsart läßt allerdings leicht Erscheinungen übersehen, die auf dem Auftreten mehrerer Relaxationszeiten beruhen. Während sich nämlich bei den Temperaturkurven diese nur in einer Verflachung zu erkennen geben, treten in den Frequenzkurven typische Aufspaltungen ein. Siehe später.

Die Gleichungen für  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  (18) zeigen, daß sich  $\varepsilon''$  gewissermaßen linear,  $\varepsilon'$  quadratisch mit  $\omega$  ändert. Das bedeutet praktisch, daß Messungen, die auf die DK-Änderungen mit der Frequenz abzielen, in einiger Entfernung von der Stelle der anomalen Dispersion kaum mehr deren Einfluß erkennen lassen, während die Bestimmung der Absorption einen Einfluß der Dipole auf die Leitfähigkeit noch deutlich zeigt. So war es möglich, durch sehr genaue Feststellung des Dipolanteils an der Leitfähigkeit einer Substanz (s. Abschnitt III 20 und 23) auch bei Frequenzen, die weit vom Dispersionsgebiet entfernt sind, Schlüsse auf dieses zu ziehen. Man hat damit ein weiteres Mittel an der Hand, aus Untersuchungen in experimentell zugänglichen Frequenzbereichen über die Dispersion etwas zu erfahren, vorausgesetzt, daß die Dispersion genau nach (18) verläuft. Nach dieser Methode sind Messungen der WIENSCHEN Schule (9, 43, 114, 115, 136), von DEBYE (15, 55, 79) und seinen Schülern (s. nächsten Abschnitt!), allerdings im wesentlichen an verdünnten Lösungen, sowie von MALSCH (73, 75) durchgeführt worden. Sie gestatten die Ermittlung einer Größe, der WIENSCHEN (136) Sprungwellenlänge [bei MALSCH (76) mit  $\gamma$  bezeichnet], aus der man die Relaxationszeit nach Formel (20) errechnen kann. In der beistehenden Tabelle 2 sind für einige Substanzen die so gewonnenen Relaxationszeiten den unmittelbar aus dem Dispersionsgebiet bestimmten gegenübergestellt. Die Gleichheit der Zahlenwerte, gewonnen bei verschiedenen Meßfrequenzen, ist nur dann gut, wenn die DEBYESCHE Theorie streng erfüllt ist<sup>1</sup>.

Tabelle 2. Sprungwellenlängen  $\lambda_s$ , Relaxationszeiten  $\tau$  und daraus errechnete Radien  $a$  für einige Substanzen (Temperatur  $t \approx 20^\circ$ ).

Beobachter	Meßwellenlänge	Äthylalkohol $\lambda_s$ cm	Methylalkohol $\lambda_s$ cm	Wasser $\lambda_s$ cm	Glycerin $\lambda_s$ cm
ESAU und BÄZ (24)	2,8 cm	28,4	12,8	1,85	27
ELLE (21) <sup>1</sup>	4 cm	(53)	—	(1,1)	(170)
V. ARDENNE, GROOS, OTTERBEIN (2)	13,45 cm	22	10	2,5	50
	32 cm	24	12	—	53
	52 cm	24	10	—	47
MIZUSHIMA (82)	59 cm	(42,5)	(14,5)	—	—
SCHMELZER (114)	10 m	27	12,6	1,2—1,7 <sup>2</sup>	—
HACKEL (43, 44)	12—6 m	—	—	2,7	—
		$\tau = 1,7 \cdot 10^{-11}$ $a = 1,7 \text{ \AA}$	$\tau = 0,7 \cdot 10^{-11}$ $a = 1,5 \text{ \AA}$	$\tau = 0,6 \cdot 10^{-12}$ $a = 0,3 \text{ \AA}$	

<sup>1</sup> Messungen mit gedämpften Schwingungen.

<sup>2</sup> Orientierende Messung.

Glycerin und Nitrobenzol<sup>2</sup> sind z. B. Substanzen, bei denen die gefundene Sprungwellenlänge anscheinend systematisch von der Meßfrequenz abhängt (137). Man erhält aus Messungen bei niedrigen Frequenzen

<sup>1</sup> D. h.: Auftreten nur einer Relaxationszeit.

<sup>2</sup> Siehe WIEN (137).



einen größeren Wert als aus solchen bei hohen Frequenzen. Diese Feststellung, daß Glycerin die DEBYESchen Formel quantitativ nur schlecht erfüllt, wurde immer wieder bestätigt. MALSCH (78) vermutet zwar, daß die Abweichungen der einzelnen Autoren voneinander mehr dem schwankenden Wassergehalt des Glycerins zuzuschreiben sind, doch steht dem entgegen, daß auch aus einem einheitlichen Meßmaterial, wie dem MIZUSHIMAs (81, 82), sich ein mit Frequenz und Temperatur wenig konstanter — übrigens auch viel zu kleiner — Molekülradius ergibt<sup>1</sup>. Die von WIEN und seiner Schule, insbesondere von DAHMS (9) gemessenen zähen Zuckerlösungen zeigen ganz ähnliche Erscheinungen. Die Sprungwellenlänge hängt ebenfalls stark von der Meßfrequenz ab. WIEN (136) selbst möchte dies deuten als Überlagerung einer Reihe von Relaxationszeiten, eine Erklärung, die gut zu dem komplizierten Molekülaufbau des Zuckers paßt. Tatsächlich hat sich die Aufspaltung der Relaxationszeit für Glycerin bestätigt (35). Ich komme darauf später noch zurück [vgl. auch: MORGAN (85)].

b) *Für Lösungen.* Bei Betrachtung von Tabelle 2 und bei Durchsicht der Literatur fällt auf, daß die aus Dispersionsmessungen ermittelten Radien oft zu klein sind. Als naheliegende Erklärung wird man die Tatsache ansehen, daß die Formeln der Dipoltheorie bei diesen Versuchen auf reine polare Flüssigkeiten angewendet wurden. Schon die Theorie der Orientierungspolarisation ist dagegen in ihren Voraussetzungen sogar *nur für Gase streng erfüllt*. Es hat sich dann allerdings gezeigt, daß man auch aus verdünnten Lösungen die Dipolmomente mit fast gleicher Genauigkeit erschließen kann. Immerhin besteht ein gewisser Einfluß des Lösungsmittels (87). Dipolmomente aus einer reinen polaren Flüssigkeit mittels der einfachen Formel (3) auszurechnen, ist im allgemeinen unmöglich (Ausnahme Äthyläther) (53). Die Formeln für die Dispersion sind nun zwar von vornherein nur für Flüssigkeiten gedacht (Reibung!), doch steckt auch in ihnen die MOSOTTISCHE Annahme über das innere Feld. Deshalb müssen wir, ähnlich wie bei Dipolmessungen, auch bei Messungen der Absorption erwarten, daß nur Experimente an verdünnten Lösungen wirklich quantitative Übereinstimmung z. B. mit interferometrischen Molekülradien ergeben. Da man durch die Extrapolation auf die Konzentration 0 die Wechselwirkung der Dipole eliminiert, bleibt nur der Einfluß des Lösungsmittels bestehen und diesen wird man gegenüber der polaren Wechselwirkung als vernachlässigbar gering erwarten.

Tabelle 3 zeigt Ergebnisse, die man durch direkte Messungen im Dispersionsgebiet an verschiedenen Substanzen in Lösung erhalten

<sup>1</sup> SCHRECK (115) untersuchte Glycerin bei  $t = -75^\circ$ , DAHMS (9) Nitrobenzol, sowie Mischungen von diesem mit Benzylbenzoat und ferner CHLOPHEN (114). WIEN und seine Schüler SCHRECK und DAHMS prüfen die Abweichungen von der DEBYESchen Theorie dadurch, daß sie die Dipolleitfähigkeit gegen  $\omega^2$  auftragen. Ist die DEBYESche Theorie erfüllt, so muß sich ein linearer Zusammenhang ergeben. In obigen Beispielen war dies nicht der Fall.

hat. Das Dispersionsintervall ist meßtechnisch schwer zu erreichen, weil man entweder sehr zähe und unpolare Öle als Lösungsmittel finden oder bei sehr hohen Frequenzen messen muß; denn viele dünnflüssige Lösungen werden mit abnehmender Temperatur meist nicht zäher wie die Alkohole, sondern fest, kristallin. WILLIAMS und JOHNSTON (58) fanden in einem Mineralöl eine genügend zähe und unpolare Einbettungssubstanz. Ein ebenso zähes Lösungsmittel, vielleicht dasselbe, Shellöl BL 3, verwandten LUTHI und WEIGLE (133), sowie W. MÜLLER (92). Vielfach versuchte man auf Paraffinöle zurückzugreifen, doch ist die normale Erfahrung die, daß durch Zugabe von Dipolsubstanz das Paraffinöl stark an Zähflüssigkeit verliert und das Dispersionsgebiet nach zu kurzen Wellen wandert [HEIM, W. MÜLLER (47, 92)]. Messungen mittels cm-Wellen an diesen Lösungen sind noch nicht bekannt. Versuche von GOLDAMMER (40), außer den genannten Lösungsmitteln Gemische mit Vaseline zu verwenden, schlugen fehl, da derartige Lösungen vermutlich inhomogen werden. Man hat andererseits versucht, durch

Tabelle 3. Werte der Molekülradien, gewonnen aus Messungen unmittelbar im Dispersionsbereich (A) und aus Beobachtungen, die eine Extrapolation auf die Dispersionsfrequenz zulassen (B).

a) Nitrobenzol: ( $a_{\text{geom}} = 2,4 \text{ \AA}$ )<sup>1</sup>.

Beobachter	Lösungsmittel	Temp. ° C	Meßwellen- länge m	Zähigkeit Poise	Relaxations- zeit sec	Radius $a_{\text{rel}}$ Å
JOHNSTON WIL- LIAMS (58) (A)	Mineralöl		300—30	—	—	2,4
LUTHI (72) (A)	Shell BL 3	20	0,5—300	10—12	$1,64 \cdot 10^{-10}$	0,37 bis 0,35
W. MÜLLER (92) (A)	Shell BL 3	0	0,6	52	$2,28 \cdot 10^{-10}$	0,25
	Shell BL 3	10	0,6	18	$1,65 \cdot 10^{-10}$	0,31
	Shell BL 3	20	0,6	7,4	$1,17 \cdot 10^{-10}$	0,37
	Shell BL 3	30	0,6	3,2	$0,77 \cdot 10^{-10}$	0,42
DEBYE (15, 17) (B)	Hexan	24	3,7	0,00326	$1,9 \cdot 10^{-12}$	1,26
	Benzol	24	3,7	0,00654	$4,4 \cdot 10^{-12}$	1,29
	Zylohexan	24	3,7	0,00810	$2,8 \cdot 10^{-12}$	1,05
	Dekalin	24	3,7	0,0240	$5,0 \cdot 10^{-12}$	0,87
HENRION (49) (B)	Hexan	21	7,2	0,00510	$1,05 \cdot 10^{-11}$	1,88
	Benzol	19	7,2	0,00966	$1,13 \cdot 10^{-11}$	1,55

<sup>1</sup> Die verschiedenen Beobachter vergleichen den aus Dispersionsmessungen gewonnenen Molekülradius mit nach verschiedenen Methoden abgeschätzten geometrischen Radien und finden dementsprechend gute oder schlechte Übereinstimmung. Der oben angegebene Wert ist aus der Dichte  $\rho$  und dem Molekulargewicht  $M$  errechnet worden:  $a = \sqrt[3]{\frac{M}{8 \rho N}}$ . WILLIAMS (58) gibt aus Röntgenmessungen den Wert  $a_{\text{geom}} = 3-4 \text{ \AA}$  an. HENRION (49) schätzt nach einem besonderen Verfahren [mittels Wirkungsradien (H. A. STUART: Molekülstruktur, Berlin 1934)] einen Wert  $a_{\text{geom}} = 1,66 \text{ ab}$ .

## b) Verschiedene Substanzen.

Beobachter	Substanz	Lösungsmittel	Meßwellenlänge m	$a_{rel}$ Å	$a_{geom}$ Å	Bemerkungen
LUTHI (72) (A)	Butyl-alkohol	Shellöl BL 3	0,5 bis 300	0,2	2,3	1
GOLDAMMER (40) (A)	n-Butyl-alkohol	Paraffinöl	0,72	0,9	2,3	1
DEBYE, MARTIN (15) (B)	n-Propyl-alkohol	Benzol	3,7	1,1	2,3	Mit Werten von STUART!
	o-Dichlorbenzol	„	3,7	1,3	2,2 bis 2,5	Röntgen.
HOLZMÜLLER (55) (B)	Aceton	„	3,8	1,26	2,5	1
					1,9	Innere Reibung
					2,9	Verdampfungswärme
HENRION (49) (B)	o-Dichlorbenzol	2	7,2	1,94	1,91	} Wirkungsradien
	m-Dichlorbenzol	2	7,2	1,93	1,89	
	Chlorbenzol	2	7,2	1,83	1,63	

<sup>1</sup>  $a_{geom}$  aus Dichte und Molekulargewicht.

<sup>2</sup> Mittel aus Messungen in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Hexan.

Herstellung von möglichst ausgedehnten Dipolmolekülen das Dispersionsgebiet nach erreichbaren Wellen zu rücken (Versuche von GOLDAMMER mit Bromnaphthalin und Cetylalkohol), doch gleichfalls ohne Erfolg. So scheint es fast, daß nur die Alkohole, abgesehen von hochmolekularen Substanzen, auf die ich später zu sprechen komme, günstige Objekte für direkte Beobachtungen im Dispersionsintervall sind. Die für experimentelle Zwecke notwendigen Konzentrationen (Meßgenauigkeit!) sind übrigens auch kaum klein genug, um Assoziationen sicher auszuschließen. Die Messungen von R. LUTHI (72) an Nitrobenzol geben vielleicht die Möglichkeit, auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren, doch weiß man schon von Molekularpolarisationsbestimmungen her, daß sich gerade bei Nitrobenzol, auch bei geringen Konzentrationen, ein sehr starker Gang zeigt. GOLDAMMER (39, 40) schließt sogar aus seinen Untersuchungen, daß z. B. die Alkohole in Lösungen kompliziertere Assoziationseinflüsse zeigen als die reinen Alkohole, gemessen von MIZUSHIMA. Diese Vermutung ist in Anbetracht des für Alkohole besonders komplizierten Verlaufes der Molekularpolarisation mit der Konzentration begründet (29). Sie steht zudem in Übereinstimmung mit Experimenten, die GIRARD und ABADIE (36, 37, 38) — neuerdings WULFF (140) und HENRION (49) — an Alkoholen über den gesamten Konzentrationsbereich angestellt haben (vgl. später).

Diese Schwierigkeiten der nicht ausreichend geringen Konzentrationen, der Verwendung nur dickflüssiger Lösungen und der Messungen im Dispersionsintervall werden bei dem Verfahren von DEBYE und

seinen Schülern (15, 55, 79), das auf Messung der Erwärmung im Hochfrequenzfeld beruht, umgangen.

Die Frequenzen dürfen dabei um Größenordnungen niedriger als die charakteristische Frequenz liegen. Die Versuche bezweckten die Nachprüfung der Theorie in dreierlei Hinsicht. Es interessierte die Abhängigkeit der Verluste erstens vom Dipolmoment, zweitens vom Atomvolumen und drittens von der Zähigkeit des Lösungsmittels. Die gemäß Formel (23) für die untersuchten Substanzen aus der gemessenen Relaxationszeit errechneten Radien wurden in Tabelle 3 einbezogen. Man sieht, daß auch sie im Vergleich zu den tatsächlichen Radien zu klein ausfallen. Die Dipolassoziation bzw. die Abweichungen von der MOSOTTISCHEN Hypothese über das innere Feld sind also nicht allein für die Diskrepanz zwischen den erhaltenen Molekülabmessungen und den beispielsweise aus Dichte und Molekulargewicht abgeleiteten Werten verantwortlich. Das bedeutet aber, es muß das Bild der unter Reibung rotierenden Kugel für ein Molekül irgendwie zu einfach sein, um den Tatsachen gerecht zu werden. Immerhin liefert es größenordnungsmäßig richtige Werte; und schon dieses Ergebnis bleibt erstauulich genug, wenn man bedenkt, daß mit der Formel von STOKES eine für makroskopische Verhältnisse durchgeführte Rechnung auf molekulare Dimensionen angewendet worden ist.

**26. Die Abhängigkeit der Verluste vom Dipolmoment.** Zunächst wollen wir den Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Höhe der Verluste betrachten. Nach Formel (18) stehen die Verluste im Zusammenhang mit der Differenz zwischen der statischen Dielektrizitätskonstante und dem Quadrat des Brechungsexponenten, d. h. mit der Gesamtänderung der Dielektrizitätskonstante für die betreffende Dispersionsstelle. Daraus folgt, daß Stoffe mit besonders hohem Dipolanteil an der DK auch ein hohes Verlustwinkelmaximum zeigen müssen. Unpolare Stoffe sollten verlustfrei sein. *Qualitativ* ist diese Forderung erfüllt, wenngleich hinsichtlich der unpolaren Stoffe gewisse Ergebnisse einer vollkommenen Verlustfreiheit widersprechen könnten (s. Abschn. 27). Eine *quantitative* Prüfung liegt an verdünnten Lösungen durch die Messungen von MARTIN (79) vor. Er untersuchte mit der Thermometermethode die drei Dichlorbenzole in benzolischer Lösung. Die zu vergleichenden Substanzen mußten möglichst die gleiche Relaxationszeit besitzen; denn anderenfalls würde die bei der Meßfrequenz entwickelte Wärme pro Zeiteinheit schon deshalb verschieden werden, weil man in verschiedenem Abstand von der kritischen Frequenz mißt<sup>1</sup>. Die drei Dichlorbenzole unterscheiden sich nur durch die Stellung der

<sup>1</sup> Die ganze Schwierigkeit der Prüfung der Theorie, die daher kommt, daß man nicht bei den kritischen Frequenzen selbst messen kann, sieht man deutlich an diesem Beispiel. Man hat als Ergebnis die entwickelte Wärmemenge pro Sekunde gemäß Formel (21) zur Verfügung. Will man über die  $\mu$ -Abhängigkeit Schlüsse ziehen, so muß man dafür sorgen, daß

Cl-Atome und dürften gleiche Molekülvolumina, mithin im gleichen Lösungsmittel und bei derselben Temperatur gleiche Relaxationszeiten besitzen<sup>1</sup>. Es zeigte sich, daß die Lösung des unpolaren *p*-Dichlorbenzols im Benzol keine Wärmeentwicklung ergibt, daß dagegen die entwickelten Wärmen der beiden anderen Stoffe für die 3 molprozentige Lösung sich wie 1 : 2,83, die Quadrate der Momente sich wie 1 : 2,70 verhalten. Die Beziehung des Verlustes zum Quadrat des Dipolmomentes ist also nach diesen Messungen für verdünnte Lösungen erfüllt.

Für reine polare Stoffe — allerdings bei hohen Zähigkeiten, da Messungen an normalen, d. h. dünnflüssigen polaren Stoffen wegen der kleinen Relaxationszeiten noch kaum vorliegen — haben MORGAN und YAGER (85, 142) Überlegungen durchgeführt. Sind die Formeln (17) oder (18) streng erfüllt, so ist das Verlustwinkelmaximum durch die Beziehung

$$\epsilon''_{\max} = \frac{1}{2} (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \quad (43)$$

mit dem DK-Sprung  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  verknüpft. Man hat es mit einer einzigen Relaxationszeit zu tun. Liegt der gemessene Maximalwert niedriger als der der obigen Beziehung entsprechende, so muß man auf das Vorhandensein mehrerer Relaxationszeiten schließen, die

z. B. um irgendeinen Wert nach einem bestimmten Gesetz verteilt sein können. Auch der Verlauf der  $\epsilon'$ -Kurve ist dann flacher.

Substanzen, bei denen man eine einzige Relaxationszeit annehmen darf, sind die einwertigen Alkohole [MORGAN (85)]. Der 3wertige Alkohol Glycerin zeigt die früher schon erwähnten Abweichungen und Abb. 23 läßt erkennen, wie gut man durch eine Verteilung der Relaxationszeiten über ein gewisses Intervall um eine Frequenz  $\omega_0$ , charakterisiert durch die folgende Formel (44), die gemessene Kurve wiedergeben kann.

Wir wollen noch einen Blick auf die YAGERSCHEN (142) Rechnungen werfen, die vom speziellen Mechanismus — WAGNER- oder DEBYE-Effekt — unabhängig sind. Wir sind uns dabei bewußt, daß die

von Substanz zu Substanz der Faktor  $\omega^2 \tau / 1 + \omega^2 \tau^2$  konstant gehalten wird. Umgekehrt setzt die Berechnung von  $\tau$  die Kenntnis von  $\mu$  und die Annahme, die ganze Dispersion geschähe in einem Sprung, voraus. Nur Dipolfreiheit ist deshalb sicher nachzuweisen.

<sup>1</sup> Das gilt unter der Voraussetzung, daß die Molekülform nicht wesentlich eingeht.

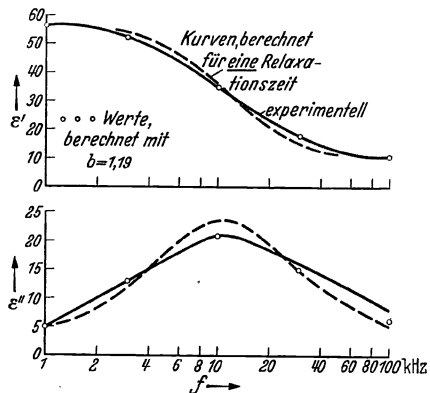


Abb. 23. Experimentelle und theoretische Frequenzvariation von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  für Glycerin bei  $-43,6^\circ\text{C}$  (85).

verwendete Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten  $f(\tau)$  nur eine Möglichkeit unter vielen ist, daß also experimentelle Kurven existieren können, die nicht exakt durch die YAGERSchen Formeln erfaßt werden, so z. B. gewisse Experimente von GIRARD (35) mit mehrwertigen

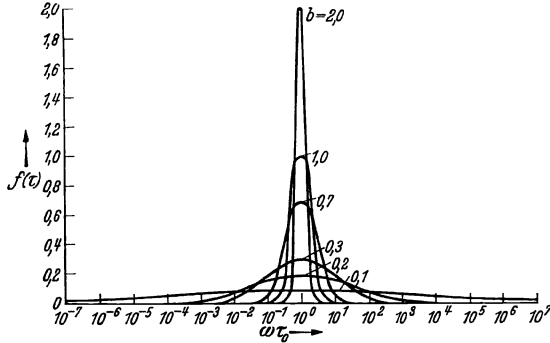


Abb. 24. Der Einfluß der Verteilungskonstante  $b$  auf die Dichte der Verteilung der Relaxationszeiten nach Formel (44) (142).

Alkoholen. Außerdem bleibt natürlich die Aufgabe bestehen, eine solche Aufspaltung der Relaxationsfrequenz molekular zu interpretieren bzw. vorauszusagen<sup>1</sup>.

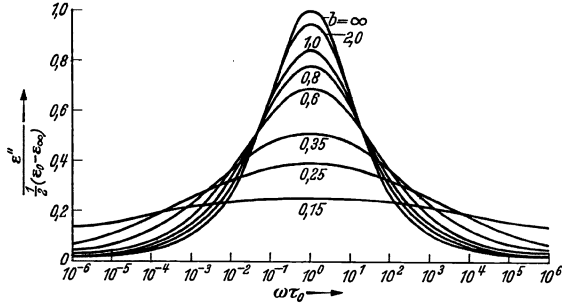


Abb. 25. Graphische Darstellung der Verflachung des Verlustwinkelverlaufes in Abhängigkeit von der Verteilungskonstante  $b$  (142).

YAGER nimmt für seine Rechnungen eine von WAGNER (131) vorgeschlagene Verteilung der Relaxationszeiten um den Wert  $\tau_0$  an. Sie lautet:

$$f(\tau) d\tau = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) b}{\varepsilon_\infty \cdot \sqrt{\pi}} e^{-b^2 z^2} dz; \quad z = \ln \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (44)$$

Von sehr großen Werten bis zu solchen  $b = 2$  hat man es beinahe noch mit einer einzelnen Relaxationszeit zu tun, für  $b < 2$  verbreitet sich die Kurve rasch (Abb. 24). Abb. 25 und 26 geben einen Begriff, in welcher

<sup>1</sup> Eine Möglichkeit dazu bieten die von DEBYE und RAMM (18) durchgeführten Rechnungen.

Weise die zugehörigen Verlustwinkel- und DK-Kurven durch die verschiedene Relaxationsfrequenzstreuung, gemessen mittels  $b$ , beeinflußt werden. Man sieht, daß eine geringe Aufspaltung nur wenig abweichende Kurven bedingt, daß dagegen eine starke Verschmierung der Relaxation einen vollkommen andersartigen Charakter des Verlaufes der  $\epsilon'$ - und  $\epsilon''$ -Kurven verursacht.

**27. Nachweismöglichkeit für die Dipolfreiheit einer Substanz.** Die quadratische Abhängigkeit der dielektrischen Verluste vom Dipolmoment läßt sich dazu verwenden, zwischen Stoffen mit sehr kleinem Moment und vollkommen unpolaren Stoffen zu unterscheiden. HENRION (49, 50) hat — ebenfalls nach der Thermometermethode — Benzol, Toluol und Dioxan untersucht. Das Moment des Benzols ist sicher null, Toluol dagegen hat wegen seines asymmetrischen

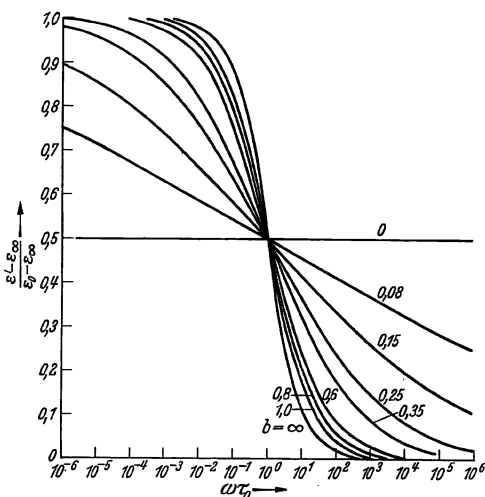


Abb. 26. Graphische Darstellung der Verflachung des DK-Verlaufes in Abhängigkeit von der Verteilungskonstante  $b$  (142).

Baues ein kleines Moment von der ungefähren Größe 0,4 D. Für Dioxan dagegen sind zwei Strukturen möglich (Abb. 27): die unpolare Treppenform und die polare Wannenform (107). Man nimmt an, daß sich zwischen beiden Möglichkeiten ein Gleichgewicht einstellt, da sie durch Umklappen der Bindungen ineinander übergeführt werden können. Das gefundene Moment ist dann ein Maß für die Verteilung auf die beiden Zustände. Leider sind bei den kleinen in Frage kommenden Werten von  $\mu$  die bisherigen Bestimmungsmethoden zu unsicher. Man kann mit ihnen nicht exakt entscheiden, ob überhaupt ein Moment vorhanden ist oder nicht, sondern nur sagen, daß es kleiner als 0,4 D sein muß. HENRION erhielt durch Messung der Hochfrequenzverluste folgende Relativzahlen für die Erwärmungen: Benzol 28; Dioxan 41; Toluol 211 (ungünstigste Werte). Dabei ist die Zahl 28 den Eigenverlusten der Meßzelle zuzuschreiben, während für Toluol die Zahl 211 — 28 den Dipolverlusten entspricht. Man errechnet, daß nach diesen Werten dem Dioxan im Mittel ein Moment kleiner als 0,1 D zukommt, d. h. im wesentlichen

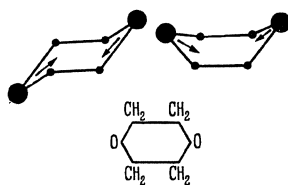


Abb. 27. Treppen- und Wannenform des Dioxans. Die Pfeile deuten die Partialmomente an.

nur die Treppenform existiert. Auch für diesen Vergleich mußte HENRION notwendigerweise annehmen, daß etwaige Relaxationszeitender drei Stoffe wegen ihrer gleichen Größe ungefähr zusammenfallen.

In einer neuerlichen Arbeit von WULFF und SCHWINDT (139) wird die Vermutung ausgesprochen, daß auch unpolare Stoffe (Benzol, Paraffinöl) dielektrische Verluste zeigen, die nicht auf der Basis der DEBYESchen Theorie erklärt werden können. Sie liegen in der Größenordnung  $\operatorname{tg} \delta = 10^{-4}$  und sind auffälligerweise frequenzunabhängig<sup>1</sup>. Eine Feststellung von ELLE (21) ergab nach einem optischen Verfahren bei einer Wellenlänge von 4 cm für Benzol und Cyclohexan ebenfalls eine gewisse Absorption. Während die ELLESchen Werte als Ausläufer ultraroter Absorptionen erklärt werden könnten, sind die Verluste nach WULFF tatsächlich unverständlich<sup>2</sup>. Aus der Arbeit von MARTIN (79) muß man folgern, daß unpolare Stoffe verlustfrei sind. MARTIN hat für die verschiedensten dipollosen Flüssigkeiten Thermometersteigwerte gemessen, die sich unter der Annahme einwandfrei deuten lassen, daß jedesmal dieselbe Wärmemenge entsteht und gemäß den verschiedenen Dichten, spezifischen Wärmen und Ausdehnungskoeffizienten für die einzelnen Flüssigkeiten verschiedene Steigwerte ergibt. Diese Wärme ist den dielektrischen Verlusten in der Glaswand des Meßgefäßes zuzuschreiben (17). Auch die Tatsache, daß der Temperaturanstieg bei unpolaren Flüssigkeiten im Gegensatz zu dem bei polaren erst einige Zeit nach Anlegen des Feldes beginnt, spricht für die Verlustfreiheit der ersteren und für die Entstehung der Wärme in der Gefäßwand. Eine Flüssigkeit mit dem Verlustwinkel  $\operatorname{tg} \delta = 10^{-4}$  gibt bei dem üblichen Aufbau der thermischen Methode eine Steighöhe, die etwa einer 4molprozentigen Lösung von o-Dichlorbenzol entspricht, also einem sehr merklichen Wert.

Eine weitere Möglichkeit, in welcher Weise gewisse dielektrische Verluste in unpolaren Substanzen zustande kommen könnten, diskutiert DEBYE (17). Auch ein unpolares Molekül erfährt im elektrischen Feld eine Orientierung, falls es eine anisotrope Polarisierbarkeit besitzt. Die darauf zurückzuführenden Verluste zeigen Frequenzabhängigkeit und wachsen mit der vierten Potenz der Feldstärke. Die zugehörige Formel lautet:

$$Q = \frac{2}{135 \pi} \omega^2 \tau n \frac{(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2}{kT} \cdot \left( \frac{\epsilon - 1}{3} \right)^4 \mathcal{E}^4. \quad (45)$$

Setzt man die Zahlen für Benzol ein<sup>3</sup>, so beträgt die entwickelte Wärme  $Q \approx 10^{-10}$  erg, was größenordnungsmäßig einem Verlustwinkel von  $\operatorname{tg} \delta = 10^{-15}$  entspricht.

**28. Relaxationszeit und Zähigkeit.** Die Formel  $\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$  wurde bisher anhand von experimentellem Material in der Weise geprüft,

<sup>1</sup> Im Bereich von 200—1600 m Meßwellenlänge.

<sup>2</sup> Falls die Ergebnisse sicher sind, könnten schließlich Effekte, erzeugt durch elektrolytische Leitfähigkeiten, herangezogen werden. Man vgl. (5).

<sup>3</sup>  $n$  = Zahl der Moleküle in ccm,  $\alpha_{11} - \alpha_{22}$  = Anisotropie der Polarisierbarkeit,  $\omega \approx 10^8 \text{ sec}^{-1}$ .



daß in sie die auf übliche Art gemessene Viskosität  $\eta$  eingesetzt und der Molekülradius berechnet wurde. Es ergaben sich — sowohl für reine Flüssigkeiten, als auch für verdünnte Lösungen — im allgemeinen zu kleine Werte für  $a$ . Nur in manchen Fällen war die Annäherung an die aus anderen Experimenten (Dichte oder Röntgeninterferenzmessungen) erhaltenen Werte gut. Man kann auch umgekehrt vorgehen, nämlich annehmen, daß z. B. die interferometrischen Molekülabmessungen richtig sind und die Zähigkeit bei Anwendung auf molekulare Drehungen eine Änderung erfährt. Das soll im Abschnitt 29 behandelt werden.

Zunächst ist noch festzustellen, inwieweit die Formel für  $\tau$  hinsichtlich einer Variation von  $\eta$  gültig bleibt. Dabei kann  $\eta$  durch Temperaturänderungen, durch Druckänderungen und schließlich durch einen Wechsel des Lösungsmittels, in welches das betreffende Dipolmolekül eingebettet ist, verändert werden.

a) *Änderung der Temperatur.* Es liegen viele Erfahrungen vor, die zeigen, daß die Temperaturvariation von  $\eta$  und die Änderung von  $\tau$  entsprechend Formel (23) verlaufen. Ziehen wir zunächst wieder Messungen von MIZUSHIMA (81, 82) heran, z. B. die Werte für Propylalkohol, so ergeben sich für die Relaxationszeiten bei  $+35^\circ\text{C}$ ,  $-15^\circ\text{C}$ ,  $-45^\circ\text{C}$  die Zahlen

$$\tau_{35} : \tau_{-15} : \tau_{-45} = 1 : 5,45 : 16,5.$$

Das gleiche Verhältnis muß sich einstellen, wenn man die zugehörigen Zahlen  $\eta/T$  miteinander vergleicht. Aus MIZUSHIMAs Werten folgt

$$\left(\frac{\eta}{T}\right)_{35} : \left(\frac{\eta}{T}\right)_{-15} : \left(\frac{\eta}{T}\right)_{-45} = 1 : 5,9 : 17,7.$$

Auch andere von MIZUSHIMA untersuchte Alkohole — sogar das Glycerin — zeigen, daß der Temperaturgang von  $\eta$  dem von  $\tau$  parallel läuft. Für verdünnte Lösungen greife ich ein Ergebnis von HENRION (49) heraus, das an einer 8molprozentigen Lösung von o-Dichlorbenzol in Benzol gefunden wurde. Das Verhältnis der Relaxationszeit bei 16 und  $24^\circ\text{C}$  ergibt die Zahl 1,15, das entsprechende Verhältnis  $(\eta/T)_{16} : (\eta/T)_{24}$  die Zahl 1,17. Besonders wertvoll hinsichtlich der Erkenntnis über die Temperaturvariation der Zähigkeit sind von JACKSON (57) ausgeführte

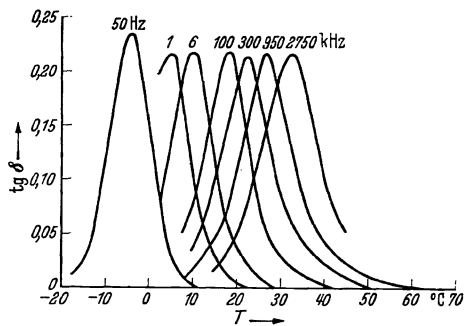


Abb. 28. Verlustwinkel von Permittol in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Frequenzen (57).

Versuche an Permittol oder Clophen. Dieser Stoff, eine zähflüssige Masse, ist zwar keine einheitliche Substanz — es handelt sich dabei um unregelmäßig chlorierte Diphenyle (4 Cl-Atome im Mittel), deren Konsistenz bei

gegebener Temperatur mit steigenden mittlerem Chlorgehalt wächst —, doch erfüllt er ziemlich gut die DEBYESchen Formeln. JACKSON hat die Verschiebung des Verlustwinkelmaximums in Abhängigkeit von Meßfrequenz und Temperatur untersucht (Abb. 28). Errechnet man

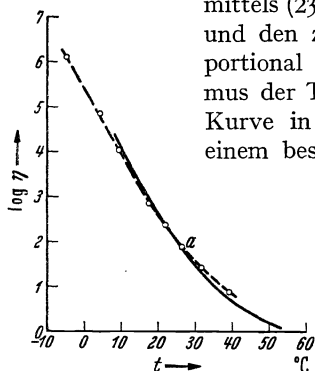


Abb. 29. Variation der dielektrisch und mechanisch gemessenen Zähigkeit als Funktion der Temperatur (57).

mittels (23) aus den jeweiligen Temperaturen der Maxima und den zugehörigen Frequenzen eine Zahl, die  $\eta$  proportional sein sollte und trägt sie gegen den Logarithmus der Temperatur auf, so ergibt sich die gestrichelte Kurve in Abb. 29. Eine an denselben Massen nach einem besonderen Verfahren gemessene Kurve (33, 57), die die Zähigkeit als Funktion der Temperatur darstellt, ergibt den ausgezogenen Verlauf, falls man beide Kurven an irgendeinem Punkt (*a*) gleichsetzt. Man erkennt aus der Übereinstimmung der beiden Kurven, daß der Temperaturgang der Relaxationszeit, selbst bei Änderungen von  $\eta$  über das Zehntausendfache, durch Formel (23) dargestellt wird<sup>1, 2</sup>.

b) *Wechsel des Lösungsmittels.* Eine zweite Möglichkeit, die makroskopische Zähigkeit zu variieren, besteht — wenigstens für Lösungen — in einem Wechsel des Lösungsmittels. Greifen wir wiederum auf Versuche von MARTIN zurück, der o-Dichlorbenzol in den vier unpolaren Lösungsmitteln Hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Dekalin untersucht hat!

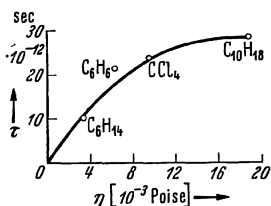


Abb. 30. Änderung der Relaxationszeit mit der Zähigkeit des Lösungsmittels (79).

Die auf die Konzentration Null extrapolierten Relaxationszeiten sind in Abb. 30 gegen die Zähigkeiten der Lösungsmittel aufgetragen. Die Kurve zeigt, daß eine lineare Beziehung zwischen der makroskopisch bestimmten Viskosität der Umgebung des Dipolmoleküls und der Relaxationszeit nur für kleine Werte von  $\eta$  erfüllt ist. Je größer die Zähigkeit, um so weniger wirkt sie sich als rotationshemmend für das gelöste Molekül auf<sup>3</sup>. Diese Erfahrung wird, soweit es geringe Zähigkeiten betrifft, durch Messungen von HENRION (49),

<sup>1</sup> Das Einsetzen irgendeines makroskopisch gemessenen Viskositätswertes in (23) ergibt einen Radius  $a_{\text{rel}} = 1,84 \text{ \AA}$ , ein Wert, der wiederum kleiner als der zu erwartende ist ( $a_{\text{geom}} = 3 \text{ \AA}$ ).

<sup>2</sup> Einen sonderbaren, noch nicht gedeuteten Gang der Relaxationszeit mit der Temperatur, bei reinen Alkoholen, extrapoliert aus Messungen mit einigen Metern Wellenlänge, findet HACKEL (44).

<sup>3</sup> MARTIN (79) errechnet, daß, wenn man statt gegen  $\eta$  die Relaxationszeit gegen den durch das Molvolumen  $V_m$  dividierten Zähigkeitswert:  $\eta/V_m$  aufträgt, die Beziehung *linear* wird. Eine Erklärung für diese experimentelle Regel gibt es noch nicht.

ebenfalls nach der thermischen Methode, an o-Dichlorbenzol, Chlorbenzol und Nitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Hexan bestätigt. Für die Abweichungen bei sehr zähem Lösungsmittel liegen viele Erfahrungen vor: Messungen von WILLIAMS und ONCLEY (138), sowie von LUTHI (72) an Nitrobenzol in Mineralöl, ferner von W. MÜLLER (92) und ganz neuerdings von PLÖTZE (98). Man vergleiche hierzu auch die Versuche von GOLDAMMER (40) mit Paraffinölen und Vaseline.

Im Gegensatz zu der guten Übereinstimmung, die also bei einer Temperaturvariation über viele Größenordnungen von  $\eta$  besteht, erweist sich hier, daß ein zäheres Lösungsmittel die Rotationsmöglichkeit eines gelösten Dipolmoleküls weit weniger herabsetzt, als man nach Experimenten mit weniger zähen Flüssigkeiten erwarten muß. Es liegt damit ein ähnliches Gesetz zugrunde, wie man es bei Untersuchungen von Diffusionsgeschwindigkeiten gelöster Moleküle in verschiedenen zähen Lösungsmitteln kennt. Die Verminderung des Diffusionskoeffizienten geht ebenfalls keineswegs linear mit  $1/\eta$ , wie man es nach der EINSTEIN'schen Formel, abgeleitet mit Hilfe der translatorischen STOKES'schen Reibung erwarten müßte, sondern für höhere Zähigkeiten bleiben die Diffusionskonstanten zu groß (49) (Tabelle 4). Ein interessanter Versuch, eine Beziehung zwischen rotatorischer und translatorischer Reibung aufzustellen, stammt von SNOEK (123).

Tabelle 4.

Gelöstes	Lösungsmittel	$\eta$	$\alpha_{\text{Diffusion}}$	$\alpha_{\text{sterisch}}$
Äthylacetat	Methylalkohol	0,0064	1,66	1,75
	Nitrobenzol	0,0211	1,35	—
	Trichlorbenzol	0,0234	1,18	—
	Äthylbenzoat	0,0251	1,06	—
Aceton	Methylalkohol	0,0063	1,31	1,40
	Nitrobenzol	0,0214	1,15	—
	Äthylbenzoat	0,0243	0,90	—

WILLIAMS und ONCLEY (138) diskutieren in einer Arbeit, welche Korrekturen man für die translatorische Reibung bei verschieden großen Teilchen anbringen muß, um Übereinstimmung mit dem Experiment zu bekommen. Sie deuten an, daß ähnliche Überlegungen vielleicht auch für die Dipolrotation in zähen Medien notwendig wären, wenn man nicht überhaupt für die molekulardisperse Lösung den Begriff einer *inneren* Reibungskonstante im Gegensatz zur *äußeren*, durch  $\eta$  gegebenen, einführen will. W. MÜLLER (92) legt dagegen Wert auf die Beibehaltung des makroskopischen Bildes der rotierenden Kugel für das Molekül und berechnet, eigentlich dem oben Gesagten entsprechend, einen Mitführungskoeffizienten, der ein Maß dafür sein soll, welche Gleitung am Molekül herrscht. Für Lösungen in Shellöl BL III ( $\eta = 23$  Poise) wird dieser Koeffizient von der Größenordnung  $10^{-2}$ .

Aus diesen Versuchen muß man also schließen, daß die Rotationsmöglichkeit eines Moleküls im umgebenden Medium nicht ohne weiteres mit der makroskopisch gemessenen Reibungskonstante verknüpft sein muß, zumal diese durch Verfahren bestimmt wird, die auf Scherungsbeanspruchung beruhen. Vielmehr kann man umgekehrt aus den Experimenten über die dielektrische Relaxation Aufklärung über die gegenseitige Reibung der Moleküle in Flüssigkeiten erhalten [vgl. dazu außer obigen Arbeiten die Veröffentlichung von GIRARD (36, 37, 38), ferner LENARD (65)].

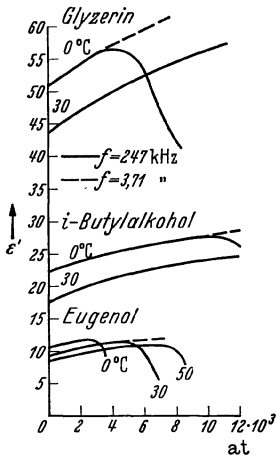


Abb. 31. Dispersion der DK mit dem Druck (10).

c) *Variation von  $\eta$  durch Druck.* Aus Experimenten von BRIDGEMAN (6) ist bekannt, daß die Zähigkeit von Flüssigkeiten stark mit dem Druck ansteigt. Messungen der DK an reinen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Druck, die DANFORTH (10) ausgeführt hat, lassen für einige Substanzen, für welche die Zähigkeitszunahme besonders groß ist, eine anomale Dispersion erkennen. Es handelt sich dabei um Versuche an Glycerin, i-Butylalkohol und Eugenol, d. h. um Versuche an Alkoholen. Substanzen, wie Äther und Chlorbenzol, ließen bei den angewendeten Drucken und Meßfrequenzen noch keine Dispersion erkennen. Die in Abb. 31 dargestellten Kurven zeigen die erhaltenen Werte für 30° und 0° C. Gestrichelt angedeutet sind

Messungen, die bei 3700 Hz vorgenommen wurden, für die also die Dispersion zu höheren Drucken rückt.

Nach DANFORTH'S Angaben ist es nicht möglich, über die qualitative Bestimmung hinaus auch einen quantitativen Zusammenhang mit Hilfe der BRIDGEMAN'Schen Viskositätswerte abzuleiten. Die Errechnung der Radian ergeben nicht nur — wie zu erwarten — beträchtlich zu kleine Werte, sondern vor allem Werte, die rasch mit wachsender Zähigkeit abnehmen. Das bedeutet, die makroskopische Zähigkeit nimmt mit dem Druck stärker zu, als die Hemmung der Rotation der einzelnen Dipolmolekeln es erwarten läßt. Da es sich aber um reine Flüssigkeiten handelt, kann die zwischenmolekulare Kopplung hierbei eine wesentliche Rolle spielen (16, 27, 90).

**29. Molekülvolumen und Relaxationszeit.** Zu einer vollständigen Diskussion der Formel (23) für die Relaxationszeit gehört schließlich noch die Prüfung hinsichtlich des Faktors  $a^3$ . Wir haben zwar gesehen, daß das Molekülvolumen  $\frac{4\pi}{3}a^3$  nie ganz dem wahren Volumen entspricht, daß es meistens zu klein ausfällt. Die uns jetzt interessierende Frage aber ist die, ob z. B. bei einer Verdoppelung des Molekülvolumens auch eine doppelte Relaxationszeit gemessen wird. Dabei ist vorausgesetzt, daß

die übrigen Bedingungen: Meßfrequenz, Temperatur, Dipolmoment und gegebenenfalls das umgebende Lösungsmittel konstant gehalten werden.

Versuche in dieser Richtung liegen nach der thermischen Methode an verdünnten Lösungen vor [MARTIN (79) und HOLZMÜLLER (55)]. Ersterer untersuchte die normalen Alkohole  $C_n H_{2n+1} OH$  mit der Kohlenstoffzahl  $n = 3, 6, 8$  und  $16$ . Es zeigte sich, daß bis auf den Hexylalkohol die Relaxationszeiten ziemlich genau proportional der Anzahl der C-Atome ansteigen (Abb. 32). Die Zahl der C-Atome kann etwa als Maß für das Volumen des einzelnen Alkoholmoleküls gelten. Die in gleicher Weise aufgetragenen Messungen von HOLZMÜLLER (55) (Abb. 33) an Ketonen ergeben ebenfalls eine verhältnismäßig lineare Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome. Aus diesen Versuchen muß man schließen, daß für verdünnte Lösungen die Proportionalität zwischen der gemessenen Relaxationszeit und dem wahren Volumen ziemlich gut erfüllt ist, sofern man ähnlich gebaute Stoffe miteinander vergleicht (homologe Reihen) und eben die übrigen Bedingungen konstant hält. Abb. 33 läßt aber darüber hinaus auch gewisse Einflüsse der speziellen Molekülstruktur erkennen. So ist es auffällig, daß die zyklischen Ketone auf einer anderen Kurve liegen als die Ketone mit symmetrischen, unverzweigten, aliphatischen Ketten. Auch zeigen Ketone, bei denen die CO-Gruppe unsymmetrisch eingebaut ist, einen geänderten  $\tau$ -Wert. Sogar die Verzweigung der Seitenketten — man beachte die beiden Propylketone, den *n*- und den *iso*-Propylketon — macht sich in der Relaxationszeit bemerkbar<sup>1</sup>. Es ist kaum möglich, aus

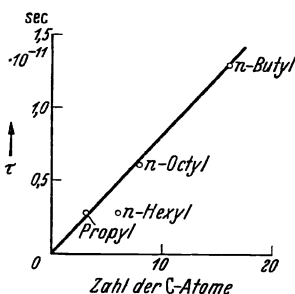


Abb. 32. Relaxationszeiten der normalen Alkohole als Funktion der Zahl der C-Atome (79).

Abb. 33. Relaxationszeiten der Ketone als Funktion der Zahl der C-Atome (55).

Graph showing the relaxation time  $\tau$  (in  $10^{-11}$  sec) versus the number of carbon atoms (Zahl der C-Atome) for ketones. The y-axis ranges from 0 to 2.0, and the x-axis ranges from 0 to 18. Two lines are shown: a solid line for aliphatic ketones and a dashed line for cyclic ketones. Data points are labeled with chemical structures:  $CH_3-CO-CH_3$ ,  $C_2H_5-CO-C_2H_5$ ,  $CH_3-CO-C(CH_3)_2$ ,  $CH_3-CO-C(CH_3)_3$ ,  $CH_3-CO-(CH_2)_2-CH_3$ ,  $n-C_3H_7-CO-C_3H_7$ ,  $iso-C_3H_7-CO-C_3H_7$ ,  $CH_3-CO-(CH_2)_8-CH_3$ ,  $n-C_9H_{19}-CO-C_9H_{19}$ , and a cyclic ketone (cyclohexanone).

Abb. 33. Relaxationszeiten der Ketone als Funktion der Zahl der C-Atome (55).

1 HOLZMÜLLER trägt seine Ergebnisse etwas anders auf: Er vergleicht den aus  $\tau$  berechneten Radiuswert  $a_{rel}$  mit den Größen  $a_{geom}$ , die man aus Dichte und Molekularvolumen erschließen würde. Er stellt dabei fest, daß eine völlige Konstanz dieses Verhältnisses bei wachsendem Molekül nicht vorhanden ist. Die größeren Moleküle ergeben für  $a_{geom}$ -Werte, die den geometrischen Radien näherkommen (für Azeton mit 3 C ergibt sich

<sup>1</sup> HOLZMÜLLER trägt seine Ergebnisse etwas anders auf: Er vergleicht den aus  $\tau$  berechneten Radiuswert  $a_{rel}$  mit den Größen  $a_{geom}$ , die man aus Dichte und Molekularvolumen erschließen würde. Er stellt dabei fest, daß eine völlige Konstanz dieses Verhältnisses bei wachsendem Molekül nicht vorhanden ist. Die größeren Moleküle ergeben für  $a_{geom}$ -Werte, die den geometrischen Radien näherkommen (für Azeton mit 3 C ergibt sich

dieser noch verhältnismäßig kleinen Anzahl von *relativ zueinander sehr genau* bestimmten Relaxationszeiten allgemeine Schlüsse zu ziehen. Wesentlich ist nur, daß die dielektrische Dispersion außer auf die Gesamtgröße auch verhältnismäßig empfindlich auf die spezielle Struktur anzusprechen scheint.

Verwendet man zur Diskussion in analoger Weise Werte, die MIZUSHIMA (82) an reinen Alkoholen gemessen hat, so ergibt sich Abb. 34<sup>1</sup>. Die Proportionalität zwischen der Zahl der C-Atome und  $a_{rel}^3$

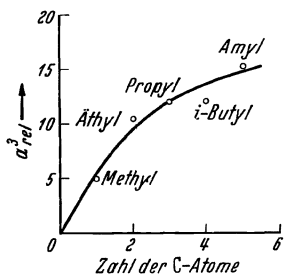


Abb. 34. Aus  $\tau$  berechnete Radien der Alkohole, gewonnen durch Messungen an reinen Flüssigkeiten, in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome (82).

gilt allenfalls für die ersten Glieder der homologen Reihe. Je höher molekular der Alkohol ist, um so weniger tragen hinzukommende  $\text{CH}_2$ -Gruppen zur Verschiebung von  $\tau$  nach größeren Werten bei. Kettenverzweigungen — und sicher auch die Stellung der OH-Gruppe längs der Kette (sekundäre Alkohole usw.), für die allerdings MIZUSHIMA keine Beispiele gibt — machen sich wiederum bemerkbar. Neuere Messungen von ABADIE und GIRARD (34, 36) weisen in die gleiche Richtung.

Noch interessanter wird es, wenn man Versuche hinzunimmt, die die zuletzt genannten Autoren an mehrwertigen Alkoholen vorgenommen haben (36). Während nämlich der aus  $\tau$  errechnete Radius für Methylalkohol noch fast den aus sonstigen Daten (z. B. den aus kritischen Größen) bekannten entspricht (1,9 : 1,75 Å), zeigt sich, daß dieses Verhältnis mit steigender Zahl der OH-Gruppen rasch ungünstiger

Tabelle 5.

Stoff	Zahl der OH-Dipole pro Molekül	$a_{rel}$ Å
Methylalkohol.	1	1,75
Äthylglykol . .	2	0,70
Glyzerin . . .	3	0,50
Xylit . . . . .	5	0,35

wird. Aus Tabelle 5 ersieht man, wie stark der scheinbare Radius mit der steigenden Wertigkeit der Alkohole abnimmt. Auch diese Feststellung stimmt mit den Versuchen von MIZUSHIMA (81, 82) und anderen überein.

So erhebt sich schließlich noch einmal ganz allgemein die Frage, welcher physikalische Sinn hinter der Größe  $a_{rel}$  eigentlich verborgen ist. Wie das besprochene Material zeigt, ist die DEBYESCHE Formel (23) in der Richtung gut erfüllt, daß man aus  $\tau$  und der makroskopisch gemessenen Viskosität  $\eta$  für jedes Molekül eine Zahl  $a_{rel}^3$  errechnen kann,

$a_{rel} = 0,45 a_{geom}$  und für das *n*-Capron mit 11 C  $a_{rel} = 0,51 a_{geom}$ ). Diese Feststellung entspricht der in Abb. 34 merkbaren Krümmung. Aus diesem Ergebnis schließt er, daß das Bild der reibenden Kugel für große Moleküle besser erfüllt ist als für kleine.

<sup>1</sup> Bei Verwertung der Daten aus MIZUSHIMAs erster Arbeit (81) sind die Radien um den Zahlenfaktor  $\sqrt{2}$  zu ändern (vgl. P. DEBYE, Polare Molekeln, S. 110). Ein Faktor  $\sqrt{2}$  fehlt auch bei (2).

die unabhängig von der Versuchstemperatur ist. Es ist unwahrscheinlich, daß diese so gewonnene Größe  $a_{\text{rel}}^3$  entsprechend dem STOKESSCHEN Bild das *wahre* Volumen des Moleküls darstellt. Dagegen wird vielmehr das *Verhältnis dieser Zahl zum wahren Molekülvolumen* in Zusammenhang mit drei Dingen stehen: 1. *mit der Gesamtgestalt des Moleküls*, räumlich-geometrisch aufgefaßt, 2. *mit der Art und der Zahl der im Molekül eingebauten polaren Gruppen* und 3. *mit der Koppelung des Moleküls an seine Umgebung*, sei es an das Lösungsmittel oder an die benachbarten Moleküle gleicher Art. Um diese Vermutungen näher zu belegen und um eine gewisse Deutung der bisher bekannten Ergebnisse zu erhalten, ist es zweckmäßig, daß wir uns zuvor noch an einen aus dem Molekülbau wohlbekannten und vor allem durch Untersuchungen über Dipolmomente präzisierten Begriff, an die *freie Drehbarkeit*, erinnern.

**30. Frei drehbare Atomgruppen.** Dipolmomentuntersuchungen haben gezeigt, daß in vielen Fällen um eine einfache Bindung zwischen zwei Atomen die Möglichkeit einer Rotation angenommen werden muß (29). So liegt z. B. die Hydroxyl- oder die Methylgruppe im Phenol, bzw. Toluol keineswegs fest (Abb. 35). Auch im Dichloräthan können sich die beiden Teile gegeneinander drehen. Solche Rotationsfreiheitsgrade müssen jedoch keineswegs angeregt sein. Oft sind, durch ein gegenseitiges Potential darstellbar, das der Dipolwechselwirkung, den Dispersionskräften usw. entspricht, bestimmte gegenseitige Lagen bevorzugt (29, 80). Bei tiefen Temperaturen schwingen dann die Molekülteile um diese Stellungen gegeneinander. Mit steigender Temperatur aber werden die thermischen Schwankungen genügend groß, um die drehbaren Gruppen aus einer in eine andere mögliche Lage über einen Potentialberg hinweg springen zu lassen, und bei noch höheren Temperaturen ist die Rotation überhaupt frei, voll angeregt. Messungen über spezifische Wärmen haben derartige Aussagen bestätigt.

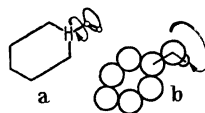


Abb. 35. Die drehbare Hydroxylgruppe im Phenol.

Befindet sich eine solche drehbare Gruppe in einem Molekül, z. B. eine OH-Gruppe, so ist es unter Umständen gar nicht wahrscheinlich, daß sich *das gesamte Molekül einstellt*. Meist wird die OH-Gruppe allein dem Felde Folge leisten, natürlich unter einer gewissen Mitnahme der ihr nächstgelegenen Molekülteile (61). Man versteht so das Mißlingen der Versuche von GOLDAMMER (40), mit Hilfe des „großen“ Cetylalkoholmoleküls das Dispersionsgebiet in seinen Meßbereich zu verlagern.

GIRARD (35) fand, daß für höherwertige Alkohole im flüssigen Zustand und in einem Frequenzbereich, bei dem noch keine anomale Dispersion besteht, die Dielektrizitätskonstanten bzw. die Volumenssuszeptibilitäten  $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$  kaum davon abhängen, ob man 2, 3, 7 CH—OH-Gruppen chemisch zusammenbindet (Tabelle 6). Das elektrische Moment eines Kubikzentimeters Substanz im Feld von 1 e. s. E. ist also

anscheinend unabhängig davon, ob Glycerin oder Mannit vorliegt. Es kommt nur auf die Anzahl der OH-Dipole in der Volumeneinheit an. Man kann ein solches Verhalten verstehen, wenn man die einzelnen OH-Dipole im Molekül in bezug auf ihre Drehbarkeit als voneinander

Tabelle 6.

Alkohol	Temperatur ° C	$\epsilon$	$\epsilon$ für Glycerin bei gleicher Temperatur
Glykol . . . .	20	39,5	40
Erythrit . . . .	120	28,2	26,6
Xylit . . . .	20	40	40
Sorbit . . . .	80	33,5	32,5
Mannit . . . .	170	24,6	22
Glukoheptit . .	120	27,4	26,6
Glukoheptulit	120	27,1	26,6

unabhängig betrachtet, wenigstens bis auf die elektrostatischen Wechselwirkungen, d. h. die DEBYESche Rotationsbehinderung.

Untersucht man die Polarität von Verbindungen des Typus  $\text{CH}_2\text{Cl}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{Cl}$  für große Kettengliederzahlen  $n$  (102), so lassen sich die gemessenen Dipolmomente nur unter

der Annahme deuten, daß jede  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Endgruppe des Moleküls sich verhältnismäßig unabhängig von der anderen im Feld ausrichtet. Die zwischenliegende aliphatische Kette gewährt also eine fast vollkommene Entkopplung, sie ist sehr flexibel. Die Erkenntnis der freien Drehbarkeit spielt überhaupt bei allen Betrachtungen über molekulare Eigenschaften, ganz besonders aber über Eigenschaften hochmolekularer Verbindungen, heute eine maßgebende Rolle<sup>1</sup>.

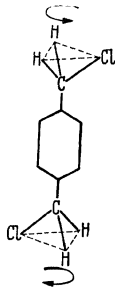


Abb. 36.  
p-Xylylendichlorid.

Auf dem Gebiete der dielektrischen Dispersion gibt es nun gleichfalls eine große Anzahl Beispiele, bei denen die freie Drehbarkeit berücksichtigt werden muß. So lassen sich die Messungen von JACKSON (56) an langkettigen festen Paraffinwachsen: an Butylstearat, Palmitaten, Cetylalkohol usw., nur so deuten, daß die polaren Gruppen allein im Feld rotieren; denn die gemessenen Relaxationszeiten sind ziemlich klein.

D'OR und HENRION (94) haben mit der thermischen Methode in verdünnter Lösung Untersuchungen an der Substanz p-Xylylendichlorid vorgenommen. Bei diesem Stoff muß man aus Dipolmessungen schließen, daß die paraständigen  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen durch den dazwischenliegenden Benzolring so entkoppelt sind, daß sie frei rotieren können (87) (Abb. 36). Der Vergleich der in einer benzolischen p-Xylylendichloridlösung entwickelten Wärme mit der in der entsprechenden o-Dichlorbenzollösung entwickelten, zeigt, daß die Relaxationszeiten sich mindestens wie 1:2 verhalten. Die niedrige Relaxationszeit des p-Xylylendichlorids kann also ebenfalls nur die Folge der freien Drehbarkeit der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Reste sein.

<sup>1</sup> Die Theorie der Hochelastizität beruht z. B. wesentlich darauf: Man vgl. KUHN, W.: Naturwiss. 24, 346 (1936).



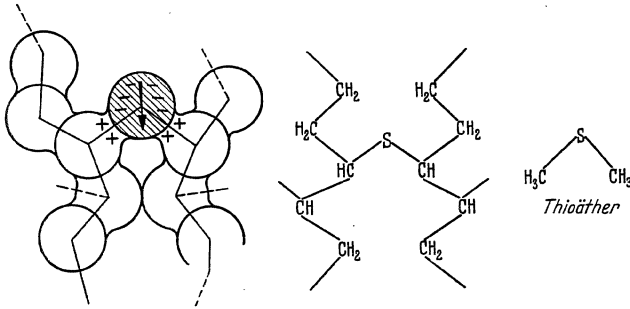


Abb. 37. Die Schwefelbrücke im vulkanisierten Kautschuk (89).

Die Tatsache der freien Drehbarkeit um einfache Bindungen führt sogar noch zu viel weitgehenderen Folgerungen: Im vulkanisierten

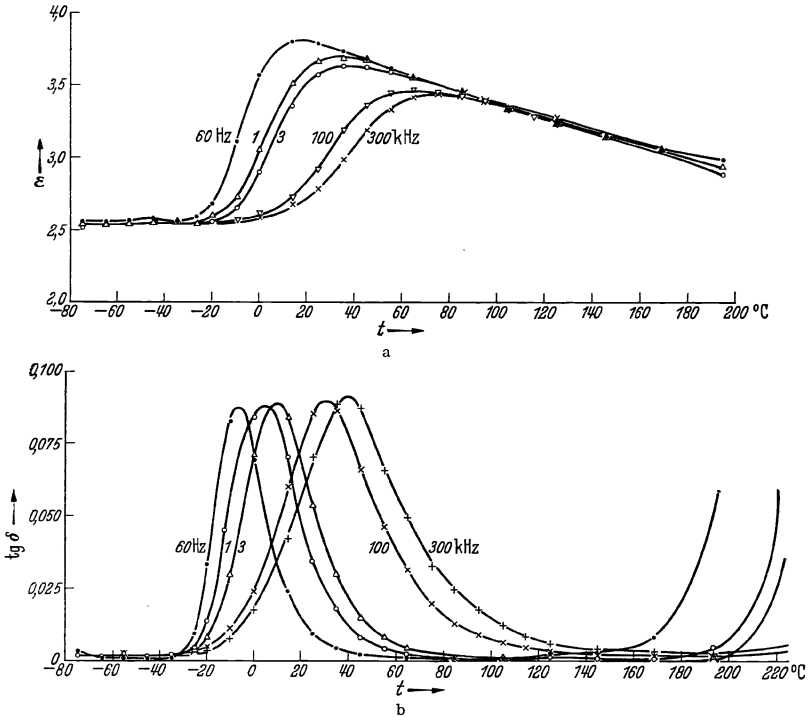


Abb. 38a und b. DK und Verlust von Kautschukvulkanisat mit 10% Schwefel in Abhängigkeit von der Temperatur, Parameter: Frequenz (89). (Oberhalb 200 °C macht sich die Leitfähigkeit bemerkbar.)

Kautschuk bilden die Schwefelatome Brücken zwischen den aus reinen Kohlenwasserstoffketten bestehenden fadenförmigen und wirt durch-einanderliegenden Grundmolekülen, den Polyisoprenketten (Abb. 37).

Diese Brücken haben polaren Charakter und den Betrag ihres Dipolmomentes ( $\mu = 1,58$  D) kann man aus Messungen an einfachen Stoffen, an niedermolekularen Thioäthern abschätzen. Eine schwach vulkanisierte Probe (Weichgummi) läßt sich also in dielektrischer Hinsicht als eine Lösung von Schwefelbrückendipolen in einem unpolaren Kohlenwasserstoff auffassen. Man hat sozusagen ein Lösungsmittel mit hochmolekularen Eigenschaften vor sich. Tatsächlich entspricht der Verlauf der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur für ausreichend geringe Frequenzen diesem Bild, und er läßt auch den wahren Wert des Dipolmomentes der S-Brücke ermitteln (89).

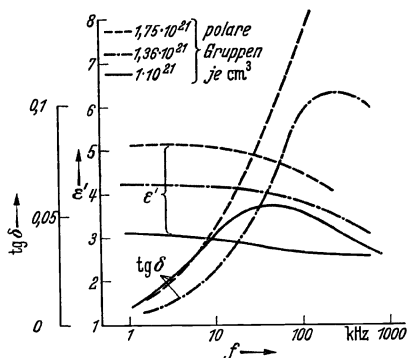


Abb. 39. DK und Verlust für verschiedene Polyvinyläther (91).

Die Beweglichkeit der Dipole ist also trotz ihrer chemischen Bindung an das Makromolekül ausreichend, um eine Ausrichtung im Feld zu gestatten. Darüber hinaus aber treten bei tieferen Temperaturen bzw. höheren Frequenzen Dispersionserscheinungen auf, die ihrem Verhalten nach vollständig dem einer sehr zähen Flüssigkeit gemäß der DEBYESchen Theorie entsprechen (Abb. 38). Die Abhängigkeiten von Schwefelgehalt, Temperatur und Frequenz, wie sie aus Messungen

von CURTIS (8) usw. hervorgehen, werden durch die DEBYESchen Formeln in Anbetracht der starken Extrapolation sehr gut wiedergegeben.

Ähnliche Erscheinungen zeigen auch andere hochmolekulare Körper. Abb. 39 stellt Messungen an Polyvinyläthern dar (91), Substanzen, die bei Raumtemperaturen außerordentlich zähe Körper sind. Ihr Gehalt an Ätherbrücken (Sauerstoffdipolen) ist ein Maß für die Vergrößerung der DK bei niedrigen Frequenzen gegenüber dem optischen Wert und für die Höhe der Verlustmaxima. Ihre Konsistenz bedingt die Lage des Maximums im Frequenzspektrum. Wenn man für diese Substanzen nach einer Erklärung der Verluste sucht, so zeigt sich, daß eigentlich kaum die Möglichkeit einer anderen Deutung als durch die Dipoltheorie besteht; denn die Substanzen sind homogen und haben keine merkliche Eigenleitfähigkeit. Vgl. ferner (91).

Es ist bis heute allerdings noch nicht möglich, diese Verluste quantitativ mit der Formel (23) in Zusammenhang zu bringen, da man nicht weiß, in welcher Art man die Reibung definieren muß. Gewisse Ansätze, auch für feste, insbesondere amorphe Körper, einen analogen Begriff aufzustellen, bestehen immerhin (32, 33)<sup>1</sup>. Doch sollten die gegebenen Beispiele hauptsächlich zeigen, wie weit der Wirkungsbereich der anomalen

<sup>1</sup> Man vgl. auch den Abschn. 31.

*Dipoldispersion gefaßt werden kann und wie weitgehende Aussagen daraus über Kopplungszustände in hochelastischen bzw. festen Körpern zu gewinnen sind.*

Keihen wir nochmals zu dem Zusammenhang der Relaxationszeit mit der Molekülstruktur, d. h. zu einer Diskussion der Werte  $a_{\text{rel}}/a_{\text{geom}}$  zurück. Wir sehen jetzt, daß im allgemeinen die Moleküle in sich viel zu beweglich sind, um die Kräfte, die vom Feld auf die eingebauten polaren Gruppen ausgeübt werden, dem ganzen Molekül starr mitzuteilen<sup>1</sup>. Die Mitnahme des Gesamtmoleküls ist um so besser, je steifer dieses ist und je starrer das Dipolmoment an den Rumpf gekoppelt ist. Damit wird

verständlich, daß die zyklischen Ketone größere Relaxationszeiten ergeben als die aliphatischen von der gleichen C-Atomzahl; denn während bei ersteren das gesamte Molekül gedreht wird, mag im zweiten Falle die polare Mittelgruppe des Moleküls besonders unter dem Einfluß des äußeren Feldes stehen. Der Wert von iso-Propylketon im Verhältnis zu den normalen Propylketonen ließe sich ähnlich deuten. Die kleinen Werte, die man bei Glycerin

findet, könnte man gegebenenfalls auf eine selbständige Rotation der kleinen OH-Gruppe zurückführen. Von GIRARD (35) gemessene Kurven an Glycerin im Dispersionsintervall, die sehr auffallende Abweichungen von dem normalen Verlauf der Dispersion zeigen, lassen auf mehrere Relaxationszeiten schließen (Abb. 40). Man kann vermuten, daß die endständigen OH-Gruppen sich von der mittleren OH-Gruppe des Glycerins in bezug auf Rotationsfähigkeit unterscheiden und somit die Aufspaltung der Dispersion bedingen. Eine derartige Erklärung läßt, gleichwertig mit der von GIRARD (35) vorgeschlagenen Möglichkeit einer Deutung durch Assoziation, verstehen, daß Kurven, die bei konstanter Frequenz in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen wurden [MIZUSHIMA (81, 82)], die in Abb. 40 vorhandene Anomalie nicht zeigen<sup>2</sup>. Wir verstehen nun auch, wieso Lösungsmittel mit — viskosimetrisch gemessen — sehr hohen Zähigkeiten dielektrisch durchaus nicht wirksam

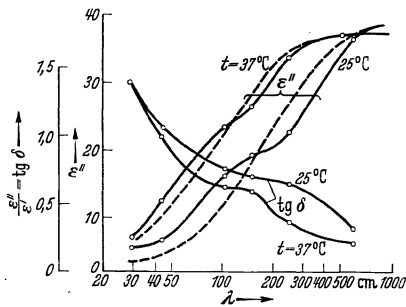


Abb. 40. Frequenzverlauf von DK und Verlustwinkel für Glycerin als Funktion der Wellenlänge (35). Gestrichelt = theoretische Kurve für  $\epsilon'$ .

<sup>1</sup> Man wird so die Schwierigkeiten verstehen, die für die Prüfung der PERRINSchen (97) Formeln (S. 180) auftreten, weil diese ein typisch elliptisches Molekül mit einem schräg und starr eingebauten Dipol voraussetzt. Man vgl. auch ABADIE und GIRARD (36, 37, 38).

<sup>2</sup> Abb. 40 ist die unmittelbare Bestätigung der auch von anderen Autoren ausgesprochenen Anomalie des Glycerins, die z. B. aus dem von der Meßfrequenz abhängenden  $\tau$ -Wert geschlossen wurde. Vgl. S. 200.

zu sein brauchen. Die makroskopische Zähigkeit dieser Lösungsmittel ist eben durch große und stark verzweigte Molekülstrukturen bedingt. Ein darin eingebrachtes Dipolmolekül aber wird wohl in seiner Translation, viel weniger aber in seiner Rotation durch eine derartige Umgebung behindert. In der Literatur finden wir viele Fälle, in denen man Deutungen der obenbesprochenen Art vorgeschlagen hat. Da das ganze Gebiet jedoch noch in der Entwicklung steckt, muß man abwarten, inwieweit sich auf diesem Gebiet quantitative Schlüsse über das Verhalten des einzelnen Moleküls, seine inneren Beweglichkeiten und seine Kopplung an das Lösungsmittel bzw. die benachbarten Moleküle ziehen lassen werden.

**31. Relaxationszeit und chemische Kinetik.** Ein Versuch, der schon in dieser Richtung geht, ist die von FRANK (28) vorgeschlagene Deutung der Relaxation im Zusammenhang mit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. FRANK geht davon aus, daß jedes Molekül in der Flüssigkeit oder im festen Körper an bestimmte energetisch bevorzugte Richtungen gekoppelt ist. Es schwingt um diese Ruhestellung, bis es schließlich durch einen thermischen Stoß über die Potentialschwelle in eine neue Richtung gestoßen wird. Der Vorgang hat also einerseits Ähnlichkeit mit einer chemischen Reaktion, z. B. mit einer cis-trans-Umwandlung, andererseits wirkt er sich ebenso wie die in der DEBYESchen (13) Ableitung enthaltene Diffusion der Richtungen durch die BROWNSche Bewegung aus. Man kann also durch Beobachtung der dielektrischen Relaxation zwischen diesen beiden molekularen Deutungen keine Entscheidung treffen. Faßt man aber den molekularen Vorgang im Sinne von FRANK als chemische Reaktion auf, so kann man die Relaxationszeit in Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit bringen. Die Relaxationszeit wird also um so kürzer, je niedriger die Potentialschwellen zwischen den möglichen Richtungen sind und je häufiger die Möglichkeit besteht, in eine andere Richtung hinüber zu wechseln. Anders ausgedrückt: die Relaxationszeit wird um so kürzer, je mehr Freiheitsgrade existieren und je kleiner die Anregungsenergien für die Reaktion sind. Formelmäßig setzt FRANK den Wert  $1/\tau$  gleich der Reaktionsgeschwindigkeit  $k$ , die durch die ARRHENIUSSche Gleichung

$$k = C \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \quad (R = \text{Gaskonstante})$$

ausgedrückt wird. Aus dielektrischen Messungen kann er die Konstanten  $C$  und  $A$  für eine Reihe von Fällen auswerten, wobei er im allgemeinen annehmbare Werte bekommt.

Diese Deutung hat den Vorteil, daß sie auch auf feste Körper, und sogar besonders auf diese, angewendet werden kann. Sie ähnelt dem von DEBYE (13) für die Messungen an Eis vorgeschlagenen Umklappmechanismus. Außerdem birgt sie die Möglichkeit in sich, die Reibungskonstante in Fällen wie beim vulkanisierten Kautschuk quantitativ zu

fassen. Weiter ergibt sich aus ihr sofort die Parallelität zwischen der Relaxationszeit und dem Verlauf der Zähigkeit  $\eta$  mit der Temperatur. Diese Parallele ist bei der FRANKSchen Deutung ohne weiteres zwangsläufig erfüllt, da ja die modernen Theorien der Viskosität von Flüssigkeiten (25, 26) auch auf Betrachtungen über Platzwechsel, d. h. auf Betrachtungen über bimolekulare Reaktionen, beruhen.

**32. Relaxation und Rotationsbehinderung.** Wir kommen nun zu Experimenten, die zwar noch nicht als sichere Bestätigungen der von DEBYE und RAMM (18) durchgeführten Berechnungen über die Wirkung der Rotationsbehinderung auf die dielektrische Relaxation aufgefaßt werden können, doch immerhin zeigen, daß qualitativ die Voraussagen zutreffen. Es handelt sich dabei erstens um Versuche, die zeigen, daß reine polare Flüssigkeiten wie Nitrobenzol, Wasser usw. (137) ihr Dispersionsgebiet bei weit höheren Frequenzen besitzen, als man nach der Größe ihrer Moleküle aus Formel (23) errechnet. Zweitens gibt es eine Reihe Messungen von GIRARD und ABADIE (36, 37, 38) an Lösungen von Alkoholen, organischen Säuren und Aldehyden, aus denen man die Relaxationszeit über einen ganzen Konzentrationsbereich entnehmen kann (Abb. 41).

GIRARD und ABADIE fanden, daß die Relaxationszeit, vom reinen Dipolstoff ausgehend, zunächst mit der Verdünnung durch Lösungsmittel *größer* wird, durch ein Maximum geht und schließlich bei den Alkoholen wieder in die Nähe des Ausgangswertes zurückkommt. GIRARD (38) versucht diese Erscheinung mit Hilfe der Rotationsbehinderung entsprechend den DEBYESchen Rechnungen zu erklären. Die steigende Verdünnung mit Lösungsmitteln vermindert die Rotationskopplung und läßt damit die Relaxationszeit zu größeren Werten steigen. Für sehr geringe Konzentrationen allerdings muß man auf einen zweiten entgegengesetzten Einfluß schließen, der die Relaxationszeit wieder herabsetzt<sup>1</sup>. Die *glockenförmige Kurve* für die Abhängigkeit der Relaxationszeit ist anscheinend *eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit*<sup>2</sup>. Sie wurde von anderen Experimentatoren bestätigt (49, 140), und sie gilt nicht nur für die Alkohole. Zum Beispiel läßt sich durch sie die Relaxation des Wassers in Dioxan-Wassergemischen in den Bereich der 20-cm-Wellen rücken (37).

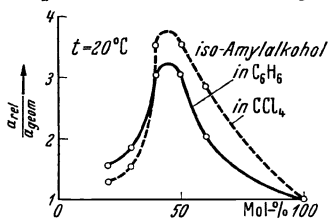


Abb. 41. Verhältnis des aus der Relaxationszeit errechneten Radius  $a_{rel}$  zum geometrischen Radius  $a_{geom}$  des iso-Amylalkohols aus Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (36, 37, 38).

<sup>1</sup> Die Tatsache, daß derartige Untersuchungen hauptsächlich an Alkoholen vorgenommen wurden, die bekanntlich schon mit ihrer Molekularpolarisation sehr komplizierte Erscheinungen zeigen, bedingt naturgemäß besondere Schwierigkeiten in der Deutung.

<sup>2</sup> Man vgl. auch die Untersuchungen an Glyzerin von SCHMACKS (113) und KEUTNER (60), zusammengefaßt besprochen bei MALSCH (78).

Eine sehr wichtige Feststellung bei diesen Versuchen von GIRARD (38) war, daß bei größeren Verdünnungen die Kurven ähnliche Unregelmäßigkeiten aufwiesen wie z. B. die Glycerinkurve. Man muß also mit

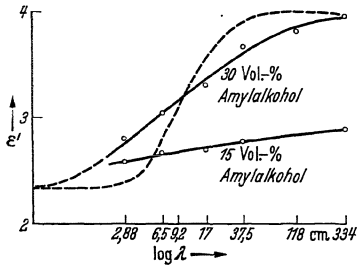


Abb. 42. DK-Verlauf von Amylalkohollösungen in Shellöl. Gestrichelte Kurve = theoretischer Verlauf (133).

einer Aufspaltung der Relaxationszeiten rechnen, genau wie sie DEBYE und RAMM für geringe Rotationskopplungen vorhersagen. Auch diese Versuche werden von anderen Autoren, z. B. von LUTHI und WEIGLE (133), bestätigt. Desgleichen deutet die Verflachung der in Abb. 42 für Amylalkohol in Shellöl gezeichneten Kurven auf eine Aufspaltung der Relaxationszeiten hin.

So kann die weitere Untersuchung der dielektrischen Relaxation ein experimentelles Mittel werden, das außerordentlich empfindlich auf

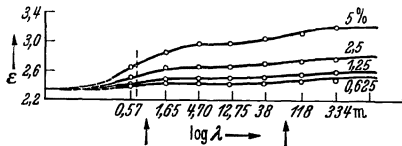


Abb. 43. Verlauf der DK von Nitrobenzollösungen in Shellöl als Funktion der Wellenlänge (↑ = Relaxationsfrequenzen) (133).

Verkopplungen der Moleküle anspricht. Allerdings kann man die Möglichkeiten nur dann voll ausschöpfen, wenn man im Dispersionsgebiet, d. h. bei sehr kurzen Wellen, frequenzabhängig mißt.

Von WEIGLE (133) mitgeteilte, von W. MÜLLER (92) und neuerdings von PLÖTZE (98) bestätigte

Dispersionserscheinungen bei sehr langen Wellen (Abb. 43) lassen noch auf weitere Einzelheiten über Strukturen schließen, falls man sich nicht

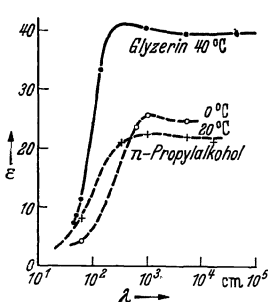


Abb. 44. Dispersionskurven, die vor dem Abfall der DK ein Maximum zeigen (90, 145).

den LUTHISCHEN Deutungen, die gewissermaßen auf einer Art Entmischung basieren, anschließt. Ebenso lassen sich Folgerungen aus den in der Darstellung von ZIEGLER (145) besonders deutlich hervortretenden Maxima im DK-Verlauf gewisser Stoffe ziehen (Abb. 44) (90).

**33. Wasser.** In der Arbeit von ZIEGLER (145) wird eine Zusammenstellung der für Wasser im Bereich der Dezimeterwellen gemessenen Werte des Brechungsexponenten gegeben, in der noch die von WEICHMANN (132)<sup>1</sup> gefundenen „Dispersionsstreifen“ eine Rolle spielen. Inzwischen haben wohl weitere Ex-

perimente gezeigt, daß solche Dispersionsstreifen kaum existieren<sup>2</sup>. Die Messungen, die das eigentliche Dispersionsgebiet des Wassers betreffen,

<sup>1</sup> Neuerdings wieder gefunden von SLÖTIS (120).

<sup>2</sup> Weitere Literatur bei OTTERBEIN (2).

sind in übersichtlicher und kritischer Weise von HETTNER (51) zusammengefaßt worden. In Abb. 45 ist der Gesamtverlauf des Brechungsexponenten und des Verlustes dargestellt. Man sieht, daß der Abfall vom statischen zum optischen Wert etwa bei der Wellenlänge von 5 cm beginnt und sich bis weit ins Ultrarot erstreckt. Die beiden ausgeprägten Maxima jenseits der Frequenzen  $\omega = 10^{14} \text{ sec}^{-1}$  entsprechen allerdings schon den zwei stärksten Ultraroteigenschwingungen des Wassermoleküls, sind also innermolekular. Der wellenförmige Verlauf des Brechungsexponenten in diesem Bereich zeigt ja auch das in der Optik bekannte typische Verhalten. Die theoretisch berechnete Verlustkurve wird für die höchsten Frequenzen ( $\omega = 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ ) von der gemessenen weit unterschritten. Die Diskrepanz mit der theoretischen Kurve kommt daher, daß die DEBYESchen Formeln die Trägheit nicht enthalten und man hier die von ROCARD (103) angegebenen Korrekturen anwenden sollte. Der Verlauf zwischen  $\omega = 6 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$  und  $2 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$  aber, experimentell von CARTWRIGHT (7, 22, 23) gemessen und von ihm als *Translationsschwingung* des einzelnen Wassermoleküls gegen die übrigen gedeutet, bleibt noch zu erklären. HETTNER nimmt statt der Translationsschwingungen *Drehschwingungen* der Wassermoleküle *im quasikristallinen Gitter* an, denen diese Absorptionen zwischen  $6 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$  und  $2 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$  zukommen sollen. Er glaubt, diese Annahme durch die hohen Verlustwerte zu rechtfertigen.

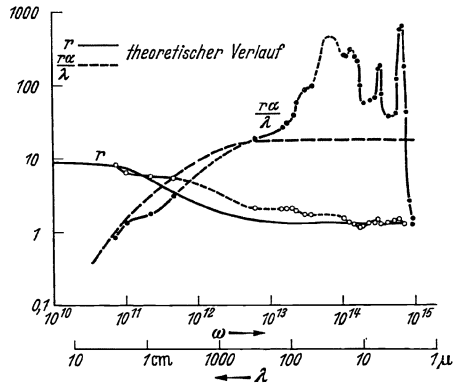


Abb. 45. Verlauf des Brechungsexponenten und Verlustes für Wasser (51).

Mittels der Kopplungsenergie nach DEBYE und dem Trägheitsmoment kann er die Frequenz abschätzen und kommt tatsächlich in die richtige Größenordnung. Er deutet schließlich den Gesamtverlauf der Kurve, indem er annimmt, daß die *Reibungskonstante* dieser Drehschwingungen für die verschiedenen Moleküle über *einen gewissen Bereich streut*, daß sich also der Verlauf des Brechungsexponenten durch Überlagerungen erklären läßt. Die Berechtigung zur Annahme verschiedener großer Energieverluste bei der Moleküldrehung begründet er mit dem Hinweis, daß in festen Kristallen unter Umständen Rotationen überhaupt ohne Reibung (51) möglich sind. Da aber im Wasser in den einzelnen Gebieten die quasikristalline Struktur verschieden gut ausgebildet sein mag, können Reibungswerte verschiedenster Größenordnung vorkommen. Man darf mit HETTNER annehmen, daß nunmehr die anomale Dispersion des Wassers im wesentlichen geklärt ist.

**34. Rotation in festen Körpern.** Abgesehen von den in Abschnitt 30 schon erwähnten amorphen elastischen Stoffen hat man noch weitere Beispiele für anomale Dispersion an festen Körpern (121) gefunden. Der bekannteste Fall, der schon von DEBYE (13) behandelt wurde, ist das Eis (122). Insgesamt ist dieses Gebiet der Rotation in festen Körpern noch reichlich ungeklärt und erst in der Entwicklung begriffen.

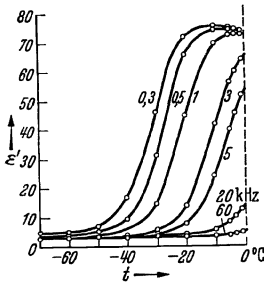


Abb. 46. Dispersion von Eis (122).

Die für Eis experimentell festgestellten Kurven (Abb. 46) sind den normalen Dispersionskurven vollkommen ähnlich, und die Deutung erfolgt im wesentlichen durch Umklappprozesse, welche die Gitterstruktur für das  $H_2O$ -Molekül im Eis zuläßt [Literaturangabe im einzelnen bei SMYTH (122)]. Dagegen zeigen Messungen von YAGER (143), MORGAN und WHITE (134) — insbesondere an Kampfer und Cyclohexanol — eine für die Dispersion an festen Körpern typische Erscheinung (Abb. 47). Bei einer bestimmten Temperatur erfolgt ein plötzlicher DK-Abfall auf den niedrigen Wert. Gleichzeitig findet man oft, daß Messungen bei absteigender und aufsteigender Temperatur diesen Sprungpunkt an verschiedenen Stellen aufweisen (Auftreten von Temperaturhystereseschleifen). Die Erklärung dafür versucht man in der Weise zu geben, daß das Festlegen eines Moleküls zu einem leichteren Einfrieren der benachbarten führt und umgekehrt, daß ein Beweglichwerden eines Dipols die Rotation der umgebenden Dipole erleichtert. Man hat es also mit Vorgängen zu tun, die dem Erstarren und Schmelzen ähneln. In die Reihe dieser Experimente gehören auch Ergebnisse, die an HCl und HBr gemessen wurden (121, 52). Eine erfolgreiche Diskussion dieser teilweise recht komplizierten Kurven (Abb. 48) kann nur im Zusammenhang mit den Messungen der spezifischen Wärme gegeben werden. Sie würde hier zu weit führen. Außerdem sind diese Erscheinungen noch zu wenig geklärt.

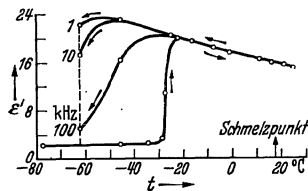


Abb. 47. Dispersion von Cyclohexanol (134, 143, 122).

(Auftreten von Temperaturhystereseschleifen). Die Erklärung dafür versucht man in der Weise zu geben, daß das Festlegen eines Moleküls zu einem leichteren Einfrieren der benachbarten führt und umgekehrt, daß ein Beweglichwerden eines Dipols die Rotation der umgebenden Dipole erleichtert. Man hat es also mit Vorgängen zu tun, die dem Erstarren und Schmelzen ähneln. In die Reihe dieser Experimente gehören auch Ergebnisse, die an HCl und HBr gemessen wurden (121, 52). Eine erfolgreiche Diskussion dieser teilweise recht komplizierten Kurven (Abb. 48) kann nur im Zusammenhang mit den Messungen der spezifischen Wärme gegeben werden. Sie würde hier zu weit führen. Außerdem sind diese Erscheinungen noch zu wenig geklärt.

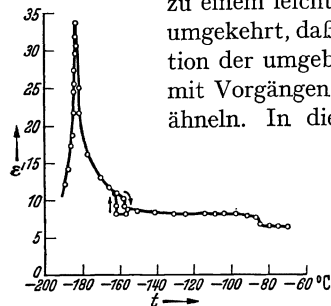


Abb. 48. DK-Verlauf für Bromwasserstoff bei 60 kHz (122).

**35. Schlußbemerkungen.** Ich muß erwähnen, daß auch das Seignettesalz (86, 124) mit seinem komplizierten, den Ferromagnetica entsprechenden Verhalten, gewisse anomale Dispersionserscheinungen zeigt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Man vgl. auch das Verhalten flüssiger Kristalle: KAST (59).



Diese Beobachtungsergebnisse, ebenso wie die noch wenig geklärten anomalen Dispersionen an Zwitterionen (46, 68, 141), müssen einer besonderen Behandlung vorbehalten bleiben, da sie aus dem Rahmen dieser Arbeit zu sehr herausfallen würden. Gerade das Gebiet der Zwitterionen steht im engen Zusammenhang zu interessanten Effekten, die SCHMELZER (114) an benzolischen Tetra-n-butyl-ammoniumbromid-Lösungen festgestellt hat. Es handelt sich dabei um eine Art Spannungsdissoziation, eine Änderung der dielektrischen Verluste mit der Feldstärke. Auch greifen die Experimente hinüber auf die Relaxationserscheinungen der elektrischen Leitfähigkeit, die gewissermaßen als Gegenstück zu dem hier behandelten Thema angesehen werden kann, ich meine, als Gegenstück insofern, als die Dipoldispersion von dem kapazitiven Strom (DK) ausgeht und die Verluste das Hinzukommen einer OHMSchen Komponente bedeuten, während die Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit vom OHMSchen Strom und dessen Frequenzabhängigkeit ausgeht, zu der eine kapazitive Stromkomponente hinzukommt.

Entsprechend dem Thema habe ich es als meine wesentliche Aufgabe betrachtet, die neuen Möglichkeiten, die sich durch Untersuchungen über die anomale Dispersion für die Molekülbauforschung ergeben, herauszustellen und mit Beispielen zu belegen. Es wurde also weder angestrebt, noch war es möglich, in diesem Bericht alles Material zu erfassen, das an Messungen über dielektrische Dispersion und Absorption vorliegt. Hinzu kommt die für dieses Gebiet noch immer herrschende sehr große Schwierigkeit, die einzelnen Ergebnisse in ihrer Genauigkeit gegeneinander eindeutig und richtig abzuwägen.

#### Literaturverzeichnis<sup>1</sup>.

1. ABADIE, P.: *L'Onde* **16**, 89, 247 (1937).
2. ARDENNE, M. v., O. GROOS u. G. OTTERBEIN: *Physik. Z.* **37**, 533 (1936).
3. ARKEL, A. E. VAN u. J. L. SNOEK: *Physik. Z.* **33**, 662 (1932); **35**, 187 (1934).
4. BECK, H.: *Physik. Z.* **34**, 722 (1933).
5. \*BÖNING, P.: *Elektrische Isolierstoffe*. Braunschweig 1938.
6. BRIDGMAN, P. W.: *Handbuch der Experimentalphysik*, Bd. 8/II. — *The Physics of high Pressures*. London 1931.
7. CARTWRIGHT, C. H.: *J. Chem. Physics* **5**, 776 (1937).
- 7a. CLEETON, C. E. and N. H. WILLIAMS: *Physic. Rev.* **45**, 234 (1934).
8. CURTIS, H. L. and A. T. MACPHERSON: *Bureau of Standards* **1925**, Techn. Pap. Nr 299.
9. DAHMS, W.: *Ann. Physik* **26**, 177 (1936). — *Physik. Z.* **37**, 158 (1936).
10. DANFORTH jr., W. E.: *Physic. Rev.* **38**, 1224 (1931).
11. DEBYE, P.: *Physik. Z.* **13**, 97 (1912).
12. — *Ber. dtsch. physik. Ges.* **15**, 777 (1913).

<sup>1</sup> Unbedingte Vollständigkeit wurde nicht angestrebt. Das neueste Schrifttum (1935 bis Juni 1938) ist besonders berücksichtigt worden. Arbeiten mit ausführlichen Literaturzusammenstellungen sind durch einen \* gekennzeichnet.

13. \*DEBYE, P.: Polare Molekeln. Leipzig 1929.
14. \*— u. H. SACK: Handbuch der Radiologie, Bd. 6/2. Leipzig 1934.
15. — Physik. Z. **35**, 101 (1934).
16. — Physik. Z. **36**, 100, 193 (1935).
17. — Trans. Faraday Soc. **30**, 679 (1934).
18. — u. W. RAMM: Ann. Physik **28**, 28 (1937).
19. DIVILKOWSKY: Physik. Z. Sowjet-Un. **8**, 311 (1935).
20. DRUDE, P.: Wiedemanns Ann. **60**, 1 (1897); **61**, 466 (1897). — Z. physik. Chem. **23**, 267 (1897).
21. ELLE, D.: Ann. Physik **30**, 354 (1937).
22. ERRERA, J.: Physik. Z. **32**, 9 (1931).
23. — and C. H. CARTWRIGHT: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **154**, 138 (1936). — Acta physicochim. URSS. **3**, 649 (1935).
24. ESAU, A. u. G. BÄZ: Physik. Z. **38**, 774 (1937).
25. \*EWELL, R. H.: Appl. Physics **9**, 252 (1938).
26. EYRING, H.: J. Chem. Physics **4**, 283 (1936).
27. FOWLER, R. H.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **149**, 1 (1935).
28. FRANK, F. C.: Trans. Faraday Soc. **32**, 1634 (1936).
29. \*FUCHS, O. u. K. L. WOLF: Dielektrische Polarisation. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6/I. 1935.
30. GANS, R.: Ann. Physik **64**, 481 (1921).
31. — u. H. ISNARDI: Physik. Z. **22**, 230 (1921).
32. GEMANT, A.: Trans. Faraday Soc. **31**, 1582 (1935).
33. — and W. JACKSON: Philos. Mag. **23**, 960 (1937)
34. GIRARD, P. et P. ABADIE: C. r. Acad. Sci. Paris **195**, 119, 217 (1932).
35. — Trans. Faraday Soc. **30**, 763 (1934).
36. — et P. ABADIE: J. Physique **6**, 295 (1935).
37. — — J. Physique **7**, 211 (1936).
38. — — J. Physique **8**, 439 (1937).
39. GOLDAMMER, R. u. H. SACK: Physik. Z. **31**, 224 (1930).
40. — Physik. Z. **33**, 361 (1932).
41. \*GROOS, O.: Einführung in die Theorie und Technik der Dezimeterwellen. Leipzig 1937.
42. HAASE, H.: Physik. Z. **35**, 68 (1934).
43. HACKEL, W.: Physik. Z. **37**, 160 (1936). — Ann. Physik **29**, 63 (1937).
44. — Physik. Z. **38**, 195 (1937).
- 44a. — u. M. WIEN: Physik. Z. **38**, 767 (1937).
45. HARMS, E.: Ann. Physik **5** 564 (1901).
46. HAUSER, I.: Ber. Heidelberg. Akad. **1935**, 6. Abh. — Naturwiss. **23**, 640 (1935).
47. HEIM, W.: Jb. drahtl. Telegr. **30**, 160, 176 (1927).
48. HELLMANN, H. u. H. ZAHN: Ann. Physik **80**, 191; **81**, 711 (1928).
49. HENRION, J.: Rev. univ. Mines **8/VIII** (Nov. 1937). — Bull. roy. Soc. Sci. Liège **1938**, 229.
50. — et W. VAN DER GRINTEN: Bull. roy. Soc. Sci. Liège **1935**, 181.
51. HETTNER, G.: Physik. Z. **38**, 771 (1937).
52. HETTNER, G. u. E. u. R. POHLMAN: Z. Physik **36**, 45 (1937).
53. HIGASI, K.: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **24**, 57 (1934). — Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **13**, 1167 (1934).
54. HOLLMANN, H. E.: Hochfrequenztechn. **44**, 37 (1936).
55. HOLZMÜLLER, W.: Physik. Z. **38**, 574 (1937).
56. JACKSON, W.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **150**, 197 (1935).
57. — Proc. roy. Soc. Lond. (A) **153**, 158 (1935).
58. JOHNSTON, J. H. L. and J. W. WILLIAMS: Physic. Rev. (2) **34**, 1483 (1929).

59. KAST, W. u. P. J. BOUMA: *Z. Physik* **87**, 753 (1934).
60. KEUTNER, E.: *Ann. Physik* **27**, 29 (1936).
61. — u. G. POTAPENKO: *Physik. Z.* **38**, 635 (1937).
62. KIRCH, E.: *Elektrotechn. Z.* **53**, 931, 1007, 1021 (1932).
63. KRISHNAN, R. S.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **126**, 175 (1929).
64. \*KRÖNERT, J.: *Meßbrücken und Kompensatoren*. München u. Berlin 1935.
65. LENARD, P.: *Ann. Physik* **61**, 665 (1920).
66. LERTES, P.: *Z. Physik* **6**, 56 (1921).
67. \*LICHTENECKER, K.: *Physik. Z.* **27**, 115 (1926).
68. LINHART, H.: *Z. physik. Chem. (B)* **38**, 23 (1937).
69. LLEVELLYN, F. B.: *Bell. Syst. techn. J.* **14**, 632 (1935).
70. LORENTZ, H. A.: *Theory of Electrons*. Leipzig 1909.
71. LOTZE, H.: *Hochfrequenztechn.* **47**, 37 (1936).
72. LUTHI, R.: *Helvet. physica Acta* **6**, 139 (1933).
73. MALSCH, J.: *Physik. Z.* **33**, 383 (1932). — *Ann. Physik* **29**, 48 (1937).
74. — *Physik. Z.* **33**, 19 (1932).
75. — *Ann. Physik* **12**, 865 (1932).
76. — *Ann. Physik* **19**, 707 (1934).
- 76a. — *Ann. Physik* **20**, 33 (1934).
77. — u. E. KEUTNER: *Physik. Z.* **36**, 288 (1935).
78. — *Z. techn. Physik* **17**, 423 (1936). — *Physik. Z.* **37**, 849 (1936).
79. MARTIN, G.: *Physik. Z.* **37**, 665 (1936).
80. MEYER, L.: *Z. physik. Chem. (B)* **8**, 27 (1930).
81. MIZUSHIMA, S.: *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **5**, 201 (1927).
82. — *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **9**, 209 (1928).
83. — u. H. SACK: *Physik. Z.* **31**, 811 (1930).
84. MORGAN, S. O.: *Trans. electrochem. Soc.* **65**, 109 (1934).
85. — *Ind. Chem.* **30**, 273 (1938); oder *Bell. Teleph. Syst. Publ. B* 1066.
86. MÜLLER, H.: *Physic. Rev.* **47**, 175 (1935).
87. MÜLLER, F. H.: *Physik. Z.* **34**, 689 (1933); **35**, 346 (1934); **38**, 283 (1937).
88. — u. P. MORTIER: *Physik. Z.* **36**, 371 (1935).
89. — *Kolloid-Z.* **77**, 260 (1936).
90. — *Z. Elektrochem.* **43**, 863 (1937). — *Physik. Z.* **38**, 498 (1937).
91. — *Öl und Kohle* **13**, 601 (1937). — *Elektrotechn. Z.* Erscheint demnächst.
92. MÜLLER, W.: *Ann. Physik* **24**, 99 (1935).
93. ONSAGER, L.: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
94. D'OR u. J. HENRION: *Physik. Z.* **38**, 426 (1937).
95. OSSWALD, K.: *Hochfrequenztechn.* **49**, 40 (1937).
96. PELLAT, H.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **128**, 1312 (1899).
97. PERRIN, F.: *J. Physique* **5**, 497 (1934).
98. PLÖTZE, E.: *Verh. dtsh. physik. Ges. (3)* **14**, 37 (1933). — *Naturwiss.* **26**, 460 (1938).
99. RAMAN, C. V. and K. S. KRISHNAN: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **117**, 589 (1927).
100. RAU, GOVINDA: *Mem. Ind. Inst. of Sci.* **1**, 498 (1935).
101. RICHTER, H.: *Diss. Jena* 1938. — *Hochfrequenztechn.* **51**, 10 (1938).
102. RIEDINGER, A.: *Physik. Z.* **39**, 380 (1938).
103. ROCARD, M. Y.: *J. Physique* **4**, 247 (1933).
104. ROHDE, L.: *Z. techn. Physik* **12**, 637 (1935).
105. \*ROMANOFF, W. J.: *Handbuch der Physik*, Bd. 15, S. 491. 1927.
106. — *Physik. Z. USSR.* **9**, 362 (1936).
107. \*SACK, H.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **8**, 307 (1929).
108. SÄNGER, R.: *Physik. Z.* **27**, 165 (1926).

109. SCHAEFER: Z. exper. Med. **92**, 341 (1933)
110. \*SCHERING, H.: Die Isolierstoffe der Elektrotechnik. Berlin 1924.
111. SCHIELE, J.: Ann. Physik **13**, 821 (1932).
112. — Physik. Z. **35**, 632 (1934).
113. SCHMAKS, W.: Ann. Physik **27**, 285 (1936).
114. SCHMELZER, CHR.: Physik. Z. **37**, 162 (1936). — Ann. Physik **28**, 35 (1937).
115. SCHRECK, C.: Physik. Z. **37**, 156 (1936). — Ann. Physik **27**, 261 (1936).
116. SCHUMANN, W. O.: Ann. Physik **15**, 843 (1932) und früher.
117. \*SCHUPP, P.: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **17**, 1 (1938).
118. SCHWEIDLER, E. v.: Wiener Sitzgsber. **116**, 1055 (1877). — Ann. Physik **4**, 307; **5**, 483 (1901); **24**, 711 (1907).
119. SILLARS, R. W.: J. Inst. electr. Engrs. **80**, 378 (1937).
120. SLÄTIS, H.: Acta Acad. Aboensis IX, **4**, Nr 15 (1936).
121. \*SMYTH, C. P.: Chem. Rev. **19**, 329 (1936).
122. — and C. S. HITCHCOCK: J. amer. chem. Soc. **54**, 4631 (1932); **55**, 1830 (1933).
123. SNOEK, J. L.: Physik. Z. **35**, 911 (1934).
124. \*STAUB, H.: Naturwiss. **23**, 728 (1935).
125. STARKE, H.: Wiedemanns Ann. **60**, 629; **61**, 804 (1897).
126. STRAIMER, G. u. O. ZINKE: Arch. techn. Messen Z 94c—2 (1936).
127. TUMMERS, J. H.: Diss. Utrecht 1914.
128. VLECK, J. H. VAN: J. Chem. Physics **5**, 320 (1937).
129. VOGLER, H.: Elektr. Nachr.-Techn. **8**, 197 (1931).
130. WAGNER, K. W.: Arch. Elektrotechn. **2**, 371 (1914).
131. — Ann. Physik **40**, 817 (1913).
132. WEICHMANN, R.: Physik. Z. **22**, 535 (1921).
133. WEIGLE, J. et R. LUTHI: C. r. Soc. Physique Genève **49**, 130, 162 (1932).
134. WHITE, A. H. and S. O. MORGAN: J. amer. chem. Soc. **57**, 2078 (1935).
135. WIEN, M.: Physik. Z. **31**, 793 (1930).
136. — Physik. Z. **37**, 155 (1936).
137. — Physik. Z. **37**, 869 (1937).
138. WILLIAMS, J. W. and J. L. ONCLEY: J. Rheologie **2**, 271 (1932).
139. WULFF, P. u. H. SCHWINDT: Z. physik. Chem. (B) **39**, 290 (1938).
140. — u. S. TAKASHIMA: Z. physik. Chem. (B) **39**, 322 (1938).
141. \*WYMAN jr., J.: Chem. Rev. **19**, 213 (1936).
142. YAGER, W. A.: Physics **7**, 434 (1936).
143. — and S. O. MORGAN: J. amer. chem. Soc. **57**, 2071 (1935).
144. ZAHN, H.: Z. Physik **51**, 350 (1928).
145. \*ZIEGLER, W.: Physik. Z. **35**, 476 (1934).

# Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre.

Von L. VEGARD.

Mit 10 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Plan und Ziel des Berichtes . . . . .	229
2. Bemerkungen zu der allgemeinen Nordlichttheorie . . . . .	230
3. Die im Nordlichtspektrum gemessenen Linien und Banden und ihre Deutung . . . . .	232
4. Änderungen in der spektralen Zusammensetzung des Nordlichts .	243
5. Höheneffekte im Nordlichtspektrum . . . . .	245
6. Typeneffekte . . . . .	248
7. Spektrale Intensitätsänderungen in einer sonnenbelichteten Atmosphäre . . . . .	249
8. Die rotgefärbten Nordlichter und der Zusammenhang zwischen Änderungen im Nordlichtspektrum und die Sonnenfleckenhäufigkeit	251
9. Die Anregung des Nordlichts und die Deutung der Variationseffekte	253
10. Was das Nordlicht über Zusammensetzung und Zustände der höchsten Atmosphärenschichten lehrt . . . . .	259
11. Die Temperatur in der Nordlichtregion . . . . .	266
12. Bestätigung der Theorie durch Radioechoversuche. Erklärung der Ionenschichten $E$ , $F_1$ , $F_2$ usw. . . . .	269
13. Die Zerstörung der normalen Ionenschichtbildung während Nordlicht und magnetischer Perturbationen . . . . .	272
14. Die langsame Dichteabnahme mit steigender Höhe durch Radioechoeobachtungen bestätigt . . . . .	274
15. Bemerkungen zur Lumineszenz des Nachthimmels . . . . .	275
Literaturverzeichnis . . . . .	279

### 1. Plan und Ziel des Berichtes.

Die Untersuchungen und Probleme der Nordlichterscheinungen zerfallen ihrer Natur nach in zwei Hauptgruppen.

In der einen Gruppe beschäftigt man sich mit den äußeren Formen, der geographischen Verteilung und den zeitlichen Änderungen der Nordlichthäufigkeit. Weiter umfaßt diese Gruppe die möglichen Beziehungen zwischen Nordlicht und anderen kosmischen Erscheinungen wie magnetischen Störungen, Erdströmen und verschiedenen Änderungen der Sonnenaktivität. Diese Erscheinungen versucht man möglichst unter einem einheitlichen theoretischen Gesichtspunkt zu überblicken.

Die zweite Gruppe umfaßt diejenigen Fragen, welche mit den physikalischen Vorgängen in den höchsten Atmosphärenschichten zusammenhängen. Das Nordlicht ist in dieser Hinsicht nicht nur das

Ziel der Forschung, sondern vielmehr ein wichtiges Hilfsmittel für das Studium der oberen Atmosphärenschichten.

Von Anfang der Nordlichtforschung bis vor etwa 25 Jahren stand die erste Problemgruppe im Vordergrund. Durch die grundlegenden Arbeiten von BIRKELAND (1, 2) und STÖRMER (3, 4) wurde eine Theorie geschaffen, welche ermöglichte, die in der ersten Gruppe erwähnten Erscheinungen in ihren Hauptzügen zu erklären oder wenigstens verständlich zu machen. In der letzten Zeit ist in dieser Hinsicht nichts wesentlich Neues hinzugekommen. Für diesen Teil der Nordlichtforschung kann ich mich jetzt wesentlich darauf beschränken, auf schon vorliegende, zum Teil recht vollständige zusammenfassende Berichte hinzuweisen (5, 6, 7, 8, 9, 109).

In der zweiten Gruppe der physikalischen Nordlichtforschung dagegen sind in den letzten Jahren recht bedeutende Fortschritte erzielt worden, welche unsere Kenntnisse von der Zusammensetzung, dem Zustand und den Vorgängen der höchsten Atmosphärenschichten sehr erweitert haben; dieser Bericht beabsichtigt einen Überblick über die wichtigsten, neuen Fortschritte in der physikalischen Nordlichtforschung zu geben.

Auf diesem Gebiete spielt das Nordlichtspektrum und seine Variationen eine Hauptrolle, es wird der Spektralanalyse ein breiter Platz zukommen.

Zur Prüfung der Richtigkeit der Ergebnisse, welche die Nordlichtforschung über die höchsten Atmosphärenschichten geliefert hat, ist es auch wichtig, die Ergebnisse aus benachbarten Forschungsgebieten heranzuziehen. Deshalb werden wir auch z. B. gewisse Ergebnisse der Erforschung des Nachthimmellichtes als auch die aus den Radioechoversuchen gefundenen Ergebnisse über die elektrischen Zustände der höchsten Atmosphärenschichten in diesem Berichte kurz erwähnen müssen.

## 2. Bemerkungen zu der allgemeinen Nordlichttheorie.

Bevor wir aber zu unserer Hauptaufgabe übergehen, ist es von Wichtigkeit, einige Punkte der Nordlichttheorie klarzustellen. Die BIRKELANDSche Nordlichttheorie (1, 2) setzt voraus, daß das Nordlicht durch elektrische Strahlen, welche direkt von der Sonne kommen und in die Erdatmosphäre hineindringen, gebildet wird. Der dänische Forscher A. PAULSEN (11) hatte schon vorher die Ansicht vertreten, daß das Nordlicht durch Photoelektronen, welche durch das ultraviolette Sonnenlicht entstehen, gebildet wird.

Diese „Terrestrische Strahlungstheorie“ ist auch von VILLARD (12) und in jüngster Zeit unter anderen von MARIS und HULBERT (13) aufgenommen worden. Obwohl in früheren Arbeiten von mehreren Forschern (6, 7, 14) gezeigt wurde, daß die Hypothese des ultravioletten Sonnenlichtes wesentliche Züge der Nordlichterscheinungen nicht erklären kann,

hat HULBURT in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit (15) diese Nordlichthypothese verteidigt. Die vielen Einwände gegen die Hypothese sind jedoch bei der Arbeit von HULBURT nicht aufgehoben, und wir können auf die früheren Widerlegungen hinweisen. Die Hypothese von PAULSEN, VILLARD MARIS und HULBURT kann z. B. die Formen des Nordlichtes, den lokalen Charakter der polaren magnetischen Störungen, das ausgeprägte nächtliche Maximum der beiden Erscheinungen und ihre Verteilung um den magnetischen Achsenpunkt nicht erklären.

Gegen die Korpuskularstrahltheorie von BIRKELAND und STÖRMER wiederholt HULBURT den bekannten Einwand von SCHUSTER (16), daß eine Strahlung aus Partikelchen gleicher Ladung nicht imstande ist, die Sonne zu verlassen und die Form eines Strahlenbündels beizubehalten. Dieser Einwand ist schon 1916 von VEGARD (17) widerlegt worden. Er findet, daß die Emission von negativen elektrischen Partikelchen von der Sonne durch gleichzeitige Aussendung von Partikelchen mit äquivalenter Menge positiver Elektrizität begleitet ist. Diese Widerlegung des SCHUSTERSchen Einwandes hat sich auch CHAPMAN (18) angeschlossen.

Unter der Annahme, daß die positiven und die negativen Teilchen dieselbe Geschwindigkeit besitzen, haben CHAPMAN und FERRARO (19) versucht, eine Theorie der magnetischen Störungen aufzubauen. Die von CHAPMAN und FERRARO angenommene neutrale korpuskulare Strahlung aber wird nicht durch das magnetische Erdfeld abgelenkt. Sie kann deshalb das Auftreten des Nordlichtes und der polaren magnetischen Störungen in den Nordlichtzonen, insbesondere auf der Nachtseite, nicht erklären.

Im Gegensatz hierzu nimmt VEGARD an (8, 17, 20, 21, 22), daß Strahlenbündel von der Sonne ausgehen, welche zwar durch Ionen entgegengesetzter Ladung elektrostatisch neutralisiert sind, aber ihre magnetische Ablenkbarkeit beibehalten.

Ein Strahlenbündel von beispielsweise Elektronen wird nach VEGARD (8, 21) die folgende Konstitution besitzen: *Die schnell bewegten Elektronen, welche die Ablenkung des Bündels im Magnetfelde bedingen, werden durch langsam bewegte positive Ionen elektrostatisch neutralisiert.* Die Stromdichte ist durch den Ausdruck:

$$i = e_n v_n v_n - e_p v_p v_p$$

gegeben.  $e$  ist Ladung,  $v$  Partikelzahl pro Volumeneinheit,  $v$  Geschwindigkeit. Ist das Bündel elektrostatisch neutral, hat man:

$$e_n \dot{v}_n = e_p \dot{v}_p = \sigma$$

oder:

$$i = \sigma (v_n - v_p). \quad (1)$$

Ist  $v_n$  viel größer als  $v_p$ , so hat das Bündel eine Stromdichte und das ganze Bündel besitzt eine magnetische Ablenkbarkeit. Dieser Neutralisationsprozeß durch Einfangen von positiven Ionen besteht auch bei den engen

Kathodenstrahlenbündel, welche man in Entladungsröhren beobachtet. Mit Hilfe derartiger engen Kathodenstrahlenbündel hat BRÜCHE (23) eine Reihe der STÖRMERSchen Bahnrechnungen experimentell nachprüfen und bestätigen können.

Die Annahme von schweren positiven Ionen im Strahlenbündel wird die durchschnittliche spezifische Ladung und dadurch die magnetische Ablenkbarkeit herabsetzen. In dieser Weise erklärt VEGARD, daß Elektronenstrahlen von recht geringer Energie den beobachteten großen angulären Radius der Nordlichtzone geben können.

Die magnetische Ablenkbarkeit der ganzen Bande beruht nach dieser Auffassung auf einem gewissen mittleren Wert der spezifischen Ladung (21, 22). Die Lage des Niederschlages ändert sich mit der magnetischen Ablenkbarkeit, und falls diese innerhalb des Bündels kontinuierliche Änderungen unterworfen ist, können wir je nach den Umständen Niederschläge in Form von Banden, Draperien oder mehr oder weniger diffusen Bogen bekommen.

Die von VEGARD vorgeschlagene Konstitution der Strahlenbündel kann in dieser Weise die geographische sowohl als auch die zeitliche Lage des Nordlichtes erklären; sie wird auch neue Möglichkeiten für die Deutung der eigentümlichen Nordlichtformen geben können.

Für die physikalische Nordlichtforschung, über die wir hier berichten werden, ist es indessen von untergeordneter Bedeutung, welche von den beiden erwähnten Theorien die richtige ist, oder ob unter Umständen die beiden Bildungsmöglichkeiten in Frage kommen können.

Für das Studium des Nordlichtspektrums ist es nur wichtig, festzustellen, daß das Nordlicht durch von außen kommende elektrische Strahlen primär gebildet wird. Ob die Strahlen direkt von der Sonne oder ob sie von anderen Orten der Erde kommen, ist von untergeordneter Bedeutung.

Durch das Studium der Struktur und der Lage der Nordlichtstrahlen (6, 7, 27) läßt sich zeigen, daß die von außen kommenden elektrischen Strahlen, hauptsächlich Elektronenstrahlen sein müssen.

Genauere Höhenmessungen nach dem STÖRMERSchen Verfahren (9, 10, 24) haben gezeigt, daß die untere Grenze der meisten Nordlichter in Höhen von 80—110 km zu suchen ist. Berechnungen über die Absorption von elektrischen Strahlen in der Atmosphäre (4, 6, 7, 25, 26, 27) zeigen, daß Elektronen, welche so tief in die Atmosphäre hineindringen sollen, mindestens Energien von einigen tausend Elektronenvolt besitzen müssen.

Dies Ergebnis bildet einen wichtigen Ausgangspunkt bei der Deutung des Nordlichtspektrums und der damit zusammenhängenden Vorgänge in der Nordlichtregion.

### 3. Die im Nordlichtspektrum gemessenen Linien und Banden und ihre Deutung.

Bei der Spektralanalyse des Nordlichts hat man vor allem mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß das Leuchten — obwohl es in der dunklen



Nacht recht hell erscheint — in Wirklichkeit für spektralanalytische Zwecke sehr schwach ist. Im Spektroskop sieht man gewöhnlich nur die starke, grüne Linie.

Bei äußerst starken Nordlichtern kann man noch einige Banden sehen und bei gewissen Formen von rotgefärbtem Nordlicht ist eine rote Linie beobachtbar. Ein sehr helles Aufleuchten dauert gewöhnlich nur kurz und die Einstellung der Linie auf einer spektroskopischen Meßskala ist äußerst schwer.

Die zuerst vorliegenden spektroskopischen Beobachtungen und Messungen, welche im KAYSERS Handbuch der Spektroskopie (B. V.) zusammengestellt sind, waren deshalb äußerst unsicher. In gewissen Fällen betrug der Fehler mehr als 50 Å, und selbst für die grüne Linie mußte man mit Fehlern von mehreren Ångström rechnen.

Um möglichst genaue Wellenlängenbestimmungen zu bekommen, muß man photographisch arbeiten. Seit 1912 haben VEGARD und seine Mitarbeiter daran gearbeitet, auf spektrographischem Wege möglichst genaue Wellenlängenbestimmungen für sämtlich im Nordlichtspektrum nachweisbare Linien zu bekommen. Diese Arbeit ist teils in Oslo, teils im nördlichen Norwegen (BOSEKOP 1912—13, Geophysikalisches Institut Tromsö 1922—26, Nordlichtobservatorium Tromsö seit 1929) vorgenommen.

In demselben Zeitraum haben auch andere Forscher sich mit dem Nordlichtspektrum beschäftigt. Spektrographische Aufnahmen sind von Lord RAYLEIGH (28) und in der letzten Zeit von STÖRMER (29, 30, 31), HARANG (32), CURRIE und EDWARDS (33), KOSIREV und EROPKIN (34) und von DUFAY und GAUZIT (35) gemacht worden. In sämtlichen Arbeiten wurden im wesentlichen nur die stärksten Linien und Banden, und zwar mit Spektrographen von geringer Dispersion aufgenommen. Die Spektrogramme haben deshalb zu den Wellenlängenmessungen nichts beigetragen, sondern sie dienen anderen Zwecken.

In Verbindung mit der Wellenlängebestimmung der grünen Linie müssen im Anschluß an die Messungen von VEGARD und seinen Mitarbeitern noch die von SLIPHER (36) vorgenommenen Messungen der grünen Linie im Nachthimmellicht erwähnt werden. Auf Grundlage des von VEGARD und SLIPHER gefundenen, annähernden Wellenlängenwertes für die grüne Linie, hat BABCOCK (37) eine interferometrische Präzisionsmessung von der grünen Linie im Nachthimmellicht durchgeführt.

Im Jahre 1925 hat McLENNAN und SHRUM (38) eine neue Linie im Sauerstoff entdeckt, deren Wellenlänge innerhalb des Meßfehlers mit derjenigen, welche BABCOCK für die grüne Linie des Nachthimmellichtes gefunden hatte (5577, 35); übereinstimmt; sie nehmen an, daß diese Deutung auch für die grüne Linie des Nordlichts gilt.

Die grüne Sauerstofflinie entspricht dem verbotenen Übergang  $O I(^1S_0 - ^1D_2)$  des neutralen Sauerstoffatoms. Wäre diese Deutung richtig, müßte man erwarten, daß sowohl im Nordlicht als auch im

Nachthimmellicht auch ein rotes Triplet, welches dem verbotenen Übergang  $OI(^1D_2 - ^3P_{012})$  entspricht, auftritt.

Um die Richtigkeit dieser Deutung festzustellen, wäre es von Wichtigkeit, für das Nordlicht Interferometermessungen durchzuführen, und zwar wäre es wichtig für das Nordlicht erstens die Wellenlänge der grünen Linie, zweitens diejenige einer früher beobachteten roten Nordlichtlinie genau zu messen. Ausgedehnte Messungen in dieser Richtung sind in

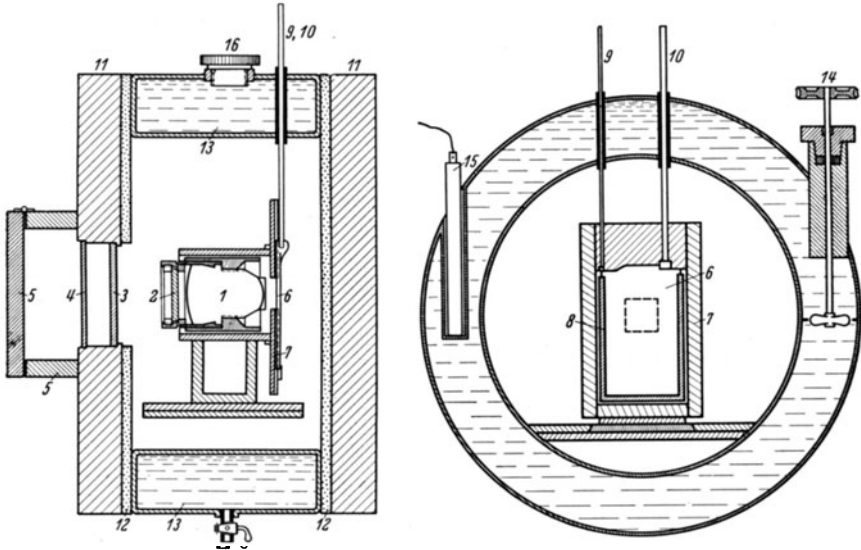


Abb. 1. Eine in Oslo für das Nordlicht verwendete Interferometeranordnung.

den letzten Jahren von VEGARD und HARANG für die beiden erwähnten Linien durchgeführt (39, 40).

Eine der von VEGARD und HARANG benutzten Interferometeranordnungen ist in Abb. 1 veranschaulicht.

Vor der lichtstarken Kameralinse (1) steht eine Fabry-Perot-Platte aus Quarz. Auf dem Wege zur Kasette (6, 7) passiert das Licht noch das Filter (4) und (5). Interferometerplatte und Kamera befinden sich in einem gut isolierten Kasten, welcher mit Eiswasser gefüllt werden kann. Der Rührer (14) sorgt für die Zirkulation. In großer Kälte kann die Heizvorrichtung (15) verwendet werden. Die Kasette wird mit den Stangen (9) und (10) vom Außen betätigt. Einige Interferometeraufnahmen der grünen Linie sind in Abb. 10 gezeigt.

Für die grüne Linie im Nordlicht ergaben diese Messungen die Wellenlänge (39):

$$\lambda = 5577,3445 \text{ \AA (I. E.)}$$

Dieser Wert stimmt mit der BABCOCKSchen Wellenlänge für die grüne Linie des Nachthimmellichtes und mit der Wellenlänge der grünen

Sauerstofflinie. Es wurde weiter gezeigt, daß die Nordlichtlinie auch in der Strahlrichtung keinen Dopplereffekt zeigt.

*Die translatorischen Bewegungen der emittierenden Sauerstoffatome sind also sehr gering (39).*

Um eine interferometrische Messung der roten Linie durchzuführen, ist eine angenäherte Kenntnis der Wellenlänge erforderlich (40). Im Laufe der Jahre 1930—1936 wurde von VEGARD und HARANG im langwelligen Gebiete eine Reihe von Spektrogrammen unter Verwendung von recht großen Glasspektrographen und von einem Gitterspektrographen aufgenommen (40, 51). Die Ausmessung dieser Spektrogramme ergab für die rote Linie den Wert  $6301,3 \pm 1,5$ .

Tabelle 1.

1,5 mm Etalon		2,5 mm Etalon	
Oslo 16. 17. 10. 1936		Tromsø 20. 12. 1935	
$n = 7399 +$	$\lambda = 6300 +$	$\lambda = 6300 +$	$n = 12301 +$
- 3	+ 2,847	+ 1,824	- 3
- 2	+ 1,995	+ 1,312	- 2
- 1	+ 1,143	+ 0,802	- 1
0	+ 0,291	+ 0,290	0
+ 1	- 0,561	- 0,221	+ 1
+ 2	- 1,411	- 0,736	+ 2
+ 3	- 2,262	- 1,246	+ 3

In Tabelle 1 sind die möglichen Wellenlängen für zwei Aufnahmen gegeben, welche Plattendicken von 2,5 mm und 1,5 mm entsprechen (40). Die beiden Aufnahmen haben nur eine — die wahre — Wellenlänge gemeinsam.

Aus den Oslo-Aufnahmen ergab sich für die rote Linie der Mittelwert (40 III. Teil)

$$\lambda = 6300,286 (\pm 0,006) \text{ \AA I. E.}$$

Die Tromsøaufnahmen ergaben (40 II. Teil):

$$\lambda = 6300,309 (\pm 0,003)$$

$$\text{Mittel } \lambda = 6300,298.$$

Die Wellenlänge der stärksten Komponente des roten  $OI$ -Tripletts ( ${}^1D_2 - {}^3P_2$ ) ist nicht mit großer Genauigkeit gemessen. Durch spektrographische Aufnahmen mittlerer Dispersion findet HOPFIELD (41)  $\lambda = 6300,23$ . Aus der Lage des ( ${}^1D_2$ )-Niveaus findet man  $\lambda = 6300,328$  oder im Mittel  $\lambda = 6300,279$ . Innerhalb des Meßfehlers stimmt die Wellenlänge der roten Nordlichtlinie mit derjenigen der roten  $OI$ -Linie überein. Der aus dem Nordlichtspektrum gefundene Wert ist als der genaueste anzusehen.

Die übrigen Linien und Banden im Nordlicht — in einer Anzahl von mehr als Hundert — sind von VEGARD und seinen Mitarbeitern spektrographisch nachgewiesen und ausgemessen. Je nach dem Spektralgebiet

und der Stärke der Linien oder Banden sind verschiedene Spektrographen verwendet.

Von Blau bis die Grenze im Ultraviolett sind zwei große Quarzspektrographen (*I*) (*II*), in dem langwelligen sichtbaren Teil zwei große lichtstarke Glasspektrographen, einer mit Rutherfordprisma (*I*) und einer mit zwei  $60^\circ$  Prismen (*II*) und noch ein lichtstarker Gitterspektrograph verwendet worden.

Für die sehr schwachen Linien und Banden im langwelligen Teil war man bis jetzt auf sehr lichtstarke Spektrographen mit recht geringer Dispersion angewiesen; für Infrarot ist jedoch eine Aufnahme mit dem Gitterspektrographen gelungen. Für eine genauere Beschreibung der Instrumente und der Einzelheiten der nach und nach erreichten Ergebnisse müssen wir auf die veröffentlichten Arbeiten hinweisen (6, 7, 20, 43 bis 52).

Abgesehen von den erwähnten Sauerstofflinien besteht das Nordlichtspektrum wesentlich aus Stickstoffbanden. Eine Anzahl von Stickstoffbanden der negativen Gruppe (n. G.) treten mit dominierender Stärke auf. In dem kurzwelligen Teil ist das Nordlichtspektrum durch die zweite positive Gruppe, im langwelligen Teil von grün bis infrarot durch die erste positive Gruppe beherrscht.

Im Jahr 1932 hat VEGARD (49) nachgewiesen, daß auch Banden des von ihnen 1924 entdeckten  $\epsilon$ -Systems im Nordlicht auftreten.

Eine kleine Auswahl von den von VEGARD und seinen Mitarbeitern erhaltenen Nordlichtspektrogrammen ist in Abb. 2 zusammengestellt.

*Spektrogramm (A)* umfaßt den kurzwelligen Teil und ist mit dem für das neue Nordlichtobservatorium gebauten großen Quarzspektrographen aufgenommen. Die Banden der negativen Gruppe und diejenigen der zweiten positiven Gruppe treten stark hervor. *Die Spektrogramme (B), (C), (D)* sind auf panchromatische Platten mit dem für das Tromsøobservatorium gebauten neuen ziemlich großen Glasspektrographen aufgenommen. Sie zeigen unter anderem die beiden stärksten Komponenten des roten *OI*-Tripletts ( $^1D_2 - ^3P_{012}$ ) und eine Reihe von Banden, welche der ersten positiven Gruppe des Stickstoffbandenspektrums gehören. Es ist bemerkenswert, daß keine Spur von den Wasserstofflinien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  usw. zu sehen ist. Die n. G. und zweite p. G. treten auch stark auf.

*Die Spektrogramme (E) und (H)* sind mit einem großen lichtstarken Glasspektrographen (*I*), welcher 1921 gebaut wurde, aufgenommen. Diese beiden Spektrogramme, welche hauptsächlich für Temperaturmessungen mit Hilfe der negativen Stickstoffbanden aufgenommen sind, zeigen auch zwei schwache Linien (4415,4368), welche dem ionisierten Sauerstoffatom zugehören (53).

*Die Spektrogramme (F) und (G)* sind mit einem der kleinen lichtstarken Glasspektrographen aufgenommen. Das Spektrogramm (*F*) ist auf panchromatischer Platte exponiert und zeigt die negative, die erste und zweite positive Gruppe von Stickstoff, die *OI*-Linien und eine Reihe

sehr schwacher Linien, z. B. auch die sog. zweite grüne Linie (*a'*), welche wahrscheinlich auf die erste positive Stickstoffgruppe zurückzuführen ist.

*Spektrogramm (G)* ist auf einer infrarotempfindlichen Platte (Agfa 700—900  $\mu\mu$ ) aufgenommen und zeigt einige Banden in Infrarot (I. R.).

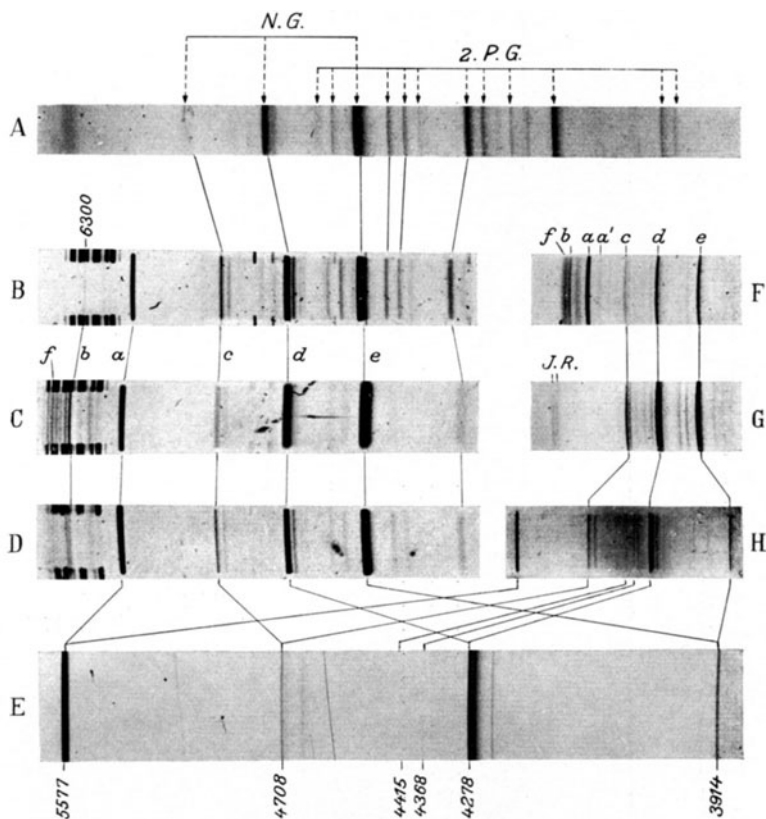


Abb. 2. Nordlichtspektrogramme in Tromsø aufgenommen. *A* Großer Quarzspektrograph. Exp. 29. November bis 11. Dezember 1937, Orthochrom. pl. *B* Großer Glasspektrograph (II). Exp. September 1931 bis Februar 1932, Panchrom. pl. *C* Großer Glasspektrograph. Exp. September 1935 bis Januar 1936, Panchrom. pl. *D* Großer Glasspektrograph (II). Exp. Frühling 1936, Panchrom pl. *E* Großer Glasspektrograph (I). Exp. 18. Februar bis 9. März 1938, Orthochrom. pl. *F* Kleiner Glasspektrograph. Exp. 18. bis 19. März 1933, Panchrom. pl. *G* Kleiner Glasspektrograph. Exp. 21. bis 22. März 1933, Infrarot pl. *H* Großer Glasspektrograph (I), Exp. Oktober 1935 bis März 1936, Orthochrom pl.

Mit der viel größeren Dispersion des Gitterspektrographen kann man 8—9 Banden in Infrarot beobachten und messen (40). Die gezogenen Linien in Abb. 2 verbinden entsprechende Linien und Banden der verschiedenen Spektrogramme.

Die bis jetzt von VEGARD und seinen Mitarbeitern auf spektrographischem Wege gemessenen Linien und Banden und ihre Deutung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$\lambda$	$I$	Deutung
8132 } 8035 } 7906 } 7867 }	47	1. p. G. $\left. \begin{array}{l} 5-4 \\ 6-5 \end{array} \right\}$
7734 } 7594 } 7479 } 7368 } 7264 } 7068 } 6861 }		1. p. G. 7-6
6784 } 6768 } 6753 }		1. p. G. 8-7, (2-0)
6696 } 6682 } 6669 }		1. p. G. 9-8, (3-1)
6619 } 6605 } 6592 }		1. p. G. (10-9), 4-2
6543 } 6526 } 6512 }		1. p. G. (11-10), 5-3
6469 } 6454 } 6441 }		1. p. G. 6-4
6398 } 6363 } 6300,30 }		1. p. G. 8-6
6185 } 6129 } 6108 }		1. p. G. 10-8 3-0
6068 } 6058 } 6011,1 }		1. p. G. 11-9 (4-1)
6001 } 5990,8 }		1. p. G. 5-2
5966,4 } 5891 } 5867 }		12-10
5833 } 5751 }		1. p. G. 6-3
5577, 3445 } 5238 } 5139 } 5002 }		40
4858 } 4780 }	Nebel. <i>NII</i> ( $^1D_2 - ^3P_2$ )	
4708,7 } 4652,2 }	1. p. G. 7-4	
4596,1 }	14-12	
	8-5	
	1. p. G. (15-13)	
	1. p. G. 15-13	
	1. p. G. (9-6) <i>OI</i> ( $^1D_2 - ^3P_1$ )	
	1. p. G. (10-7) <i>OI</i> ( $^1D_2 - ^3P_2$ )	
	1. p. G. 12-9	
	1. p. G. 5-1	
	1. p. G. 13-10	
	1. p. G. 6-2 $\epsilon$ (3-18)	
	1. p. G. 6-2	
	1. p. G. 7-3	
	1. p. G. 15-12	
	1. p. G. 15-12	
	1. p. G. 8-4	
	1. p. G. 9-5	
	1. p. G. 17-14	
	1. p. G. 10-6	
	Nebel. <i>NII</i> ( $^1S_0 - ^1D_2$ ) $\epsilon$ (1-16)	
	<i>OI</i> ( $^1S_0 - ^1S_2$ )	
	1. p. G. 16-11 <i>N<sub>2</sub>B</i> , $\epsilon$ (5-18)	
	1. p. G. (19-14) <i>O</i>	
	<i>N</i> (5002,7) Nebulium <i>OIII</i> ( $^1D_2 - ^3P_2$ )	
	<i>OII</i> (4857, 4861) <i>NII</i> (4860)	
	<i>NII</i> (4780), <i>OII</i> (4779), $\epsilon$ (5-17)	
	<i>N. G.</i> 0-2	
	<i>N. G.</i> 1-3 $\epsilon$ (4-16)	
	<i>N. G.</i> 2-4	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$	$I$	Deutung
4566,0		<i>NII</i> (4565) $2s^2 2p^2$ ( $3d^3F_2 - 3p^1D_2$ )
4550,8	2,0	N. G. 3—5
4535	1,6	$\epsilon$ (3—15)
4507	1,2	<i>OII</i> (4506,5)
4484	1,6	N. G. 5—7 ( <i>CB</i> )
		<i>NI</i> $2s^2 2p^2$ ( $^3P$ ) $4d^4P_3 - 2s 2p^4P_3$
4437	1,6	<i>OII</i>
4424	3,0	$\epsilon$ (2—14)
4415,1	2,5	<i>OII</i> (4414,9—4417,0) Nebel. 2. p. G. (3—8) (4416)
4375,6	1,6	<i>OII</i> (4376,2) $\epsilon$ (5—16)
4368,2	2,4	<i>OII</i> (4369,3—4366,9)
4362,0	1,2	<i>OII</i> (4359,4) <i>NI</i> (4358,3)
		Nebel. <i>OIII</i> ( $^1S_0 - ^1D_2$ ) (4363)
4345,6	3,0	2. p. G. (0—4)
4319,5	1,6	$b' \epsilon$ (1—13)
4277,6 <i>P</i> ]		
4267,6 <i>R</i> ]	24,4	N. G. (0—1)
4236	5,9	N. G. 1—2
4226,3	4,0	<i>NII</i> (4227,8) <i>NI</i> (4224,7)
4218	3,0	$\epsilon$ (0—12) <i>CB</i>
4200,0	2,0	N. G. (2—3)
4176,2	1,4	$\epsilon$ (3—14)
4142,6	1,4	2. p. G. (3—7) $\epsilon$ (6—16)
4119,7	1,6	<i>OII</i> (4119,2)
4092,0	1,6	2. p. G. (4—8), <i>OII</i> (4092,9), <i>NII</i> (4092,7)
4076,0		$\epsilon$ (2—13), <i>OII</i> (4076) Nebel.
4058	3,4	2. p. G. 0—3
4048,5		<i>OII</i> (4048,2) $\epsilon$ (5—15)
3997,7	3,7	2. p. G. 1—4
3981	1,0	$b' \epsilon$ (1—12)
3942,8	2,2	2. p. G. 2—5 $\epsilon$ (4—14)
3914,4 <i>P</i>		
3903,5 <i>R</i>	47,4	N. G. 0—0
3884,5	2,2	N. G. 1—1
3872,0	1,0	<i>OII</i> (3872,5) Nebel.
3805,4 <i>P</i>	4,9	2. p. G. 0—2
3801,0 <i>R</i>		
3769	1,0	$\epsilon$ (2—12)
3755,2	4,2	2. p. G. 1—3
3728,6	1,0	<i>OII</i> $2s^2 2p^3$ ( $^2D_{2,3} - ^4S_2$ ) Nebel (3728,9)
3711,1	2,4	2. p. G. 2—4
3708,0		<i>OII</i> (3712,8)
3685,3	1,6	$b' \epsilon$ (1—11)
3671,8		2. p. G. (3—5)
3603,0	1,0	$\epsilon$ (0—10)
3583	1,6	N. G. 1—0
3577,6 <i>P</i>	9,8	2. p. G. 0—1
3570,0 <i>R</i>		2. p. G. 0—1
3563,5	1,6	N. G. 2—1
3536,8 <i>P</i>	4,9	2. p. G. 1—2
3531,5 <i>R</i>		2. p. G. 1—2

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$	$I$	Deutung
3503,2	2,2	2. p. G. 2—3
3484	1,0	7—8.
3468,7	3,0	3—4
3429,0	2,0	$b' \varepsilon$ (1—10)
3371,3	9,0	2. p. G. 0—0.
3339,3	1,2	2. p. G. 1—1
3285,3	1,8	2. p. G. 3—3
3202,7	2,2	$b' \varepsilon$ (1—9)
3192,4		$\varepsilon$ (4—11) <i>OIII</i> (3194,9)
3168,7		2. p. G. (9—7)
3159,3 <i>P</i>	5,8	2. p. G. 1—0
3135,2 <i>R</i>		2. p. G. 1—0
3125,7	3,6	2. p. G. 2—1 $\varepsilon$ (6—12)
3114,0		2. p. G. 3—2

Die erste Kolonne enthält die Wellenlängen. In der zweiten Kolonne sind einige spektralphotometrisch gemessene relative Intensitäten angegeben. Wegen der großen Änderungen, welchen die Intensitätsverteilung im Nordlichtspektrum unterworfen ist, können die angegebenen Zahlen höchstens nur eine Art durchschnittlicher oder typischer Intensitätsverteilung geben.

Im kurzwelligen Teil, in welchem die Schwankung relativ klein ist, kann man den Zahlen eine gewisse Genauigkeit zuschreiben, indem Nordlichtspektren, welche während einiger Wochen exponiert wurden, in diesem Bereiche eine recht invariante und typische Intensitätsverteilung geben.

Aus den Spektrogrammen (*B*), (*C*) und (*D*) sieht man, daß die relativen Intensitäten der roten *OI*-Linien und die Banden der ersten positiven Gruppe sehr großen Änderungen unterworfen sind, obwohl jedes der drei Spektrogramme während mehrerer Wochen exponiert ist. Die Intensitätszahlen für den langwelligen Teil haben deshalb geringen Sinn. Abb. 3 zeigt die typische Intensitätsverteilung im Nordlichtspektrum für die stärkeren Linien und Banden (52).

Die in der letzten Kolonne angegebene Deutung ist jetzt für sämtliche stärkere Linien und Banden und für das  $\varepsilon$ -System als sichergestellt anzusehen. Da die Banden einer Gruppe auf denselben Elektronenübergang zurückzuführen sind, sind sämtliche stärkeren Linien und Banden auf eine recht geringe Zahl von Elektronenübergängen zurückzuführen. *CB* bezeichnet Banden die im festen Stickstoff beobachtet sind.

Ein Niveauschema für das Stickstoffmolekül und für das *OI*-Atom ist in Abb. 4 angegeben. Die im Nordlichtspektrum vertretenen Elektronenübergänge sind durch stark gezogene Linien angegeben.

Man bemerkt das  $\varepsilon$ -System, welches die Lage der Niveaus *A-B-C* und *D* festlegt. Das Niveau (*A*) ist metastabil und der Übergang (*A-X*)



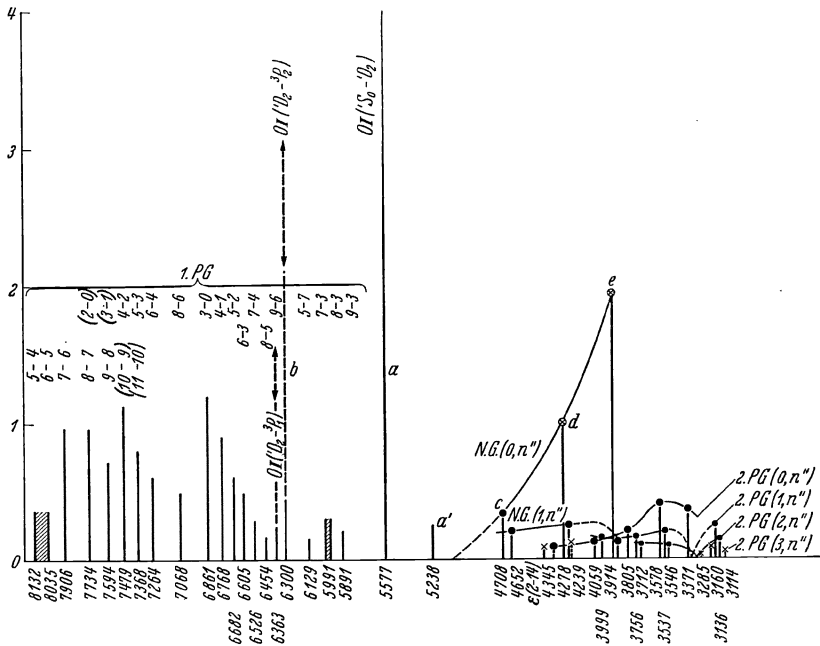


Abb. 3. Typische Intensitätsverteilung im Nordlichtspektrum für Extinktion korrigiert.

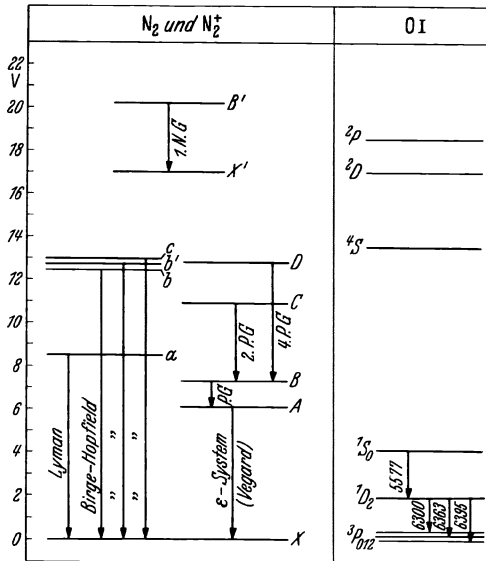


Abb. 4. Die im Nordlicht vorkommenden Elektronenübergänge in  $N_2$ ,  $N_2^+$  und  $OI$ .

des  $\varepsilon$ -Systems dementsprechend verboten. Das Auftreten des  $\varepsilon$ -Systems und der verbotenen  $OI$ -,  $OII$ -,  $OIII$ - und  $NII$ -Linien im Nordlichtspektrum beruht auf dem in der Nordlichtregion herrschenden äußerst niedrigen Drucke. Dementsprechend treten auch einige Nebellinien im N. L. auf.

Die im Nordlichtspektrum beobachteten Banden welche den vier Stickstoffgruppen angehören, sind in Abb. 5 veranschaulicht.

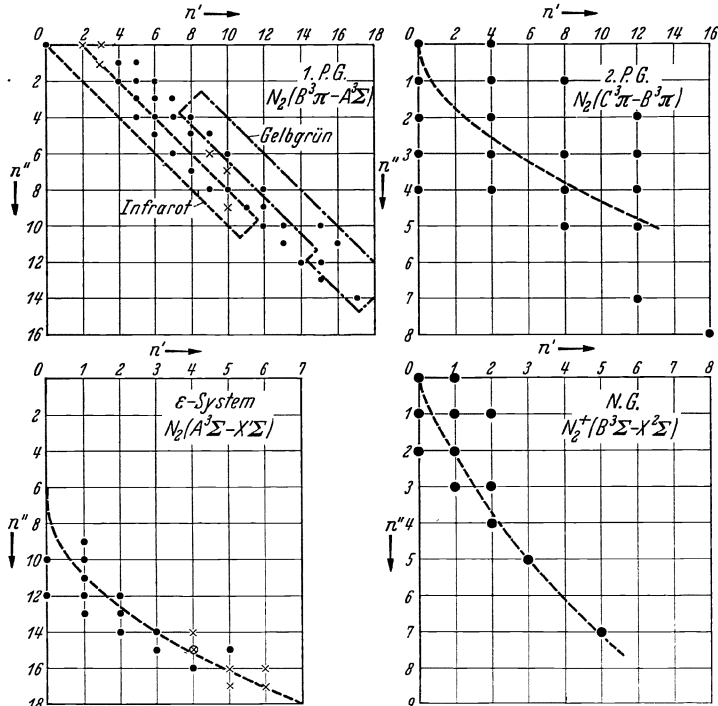


Abb. 5. Die im Nordlicht beobachteten Oszillationsbanden ( $n''$ ) der vier vorkommenden Stickstoffgruppen.

Für die negative und die zweite positive Gruppe und für das  $\varepsilon$ -System ist die theoretische Kurve für die größte Intensität angegeben. Man sieht, daß die beobachteten Banden sich in diese Kurven gruppieren.

Außer diesen Stickstoffbanden und den erwähnten  $OI$ -Linien sind noch etwa zwanzig schwache Linien oder Banden gemessen worden. Die meisten fallen annähernd mit Linien des ionisierten Sauerstoffatoms zusammen, und einige lassen sich als Linien vom atomären Stickstoff interpretieren (49). Da diese Linien zuerst nur auf Spektrogrammen von den kleinen Spektrographen beobachtet wurden, war die Genauigkeit der Wellenlängenmessung recht gering und deshalb war auch die Deutung unsicher. Neulich ist es VEGARD und TÖNSBERG (53) gelungen, auf den Spektrogrammen des großen alten Glasspektrographen einige von diesen schwachen Linien zu bekommen und mit einer so großen Genauigkeit zu

messen, daß der Fehler nur einen Bruchteil eines Å beträgt. (Vgl. die Spektren *E* und *H* der Abb. 2.) Die beiden Linien 4415 und 4368 fallen mit recht starken Linien des *OII*-Spektrums zusammen.

Dieser wichtige Befund macht es sehr wahrscheinlich, daß auch eine Anzahl der übrigen schwachen Linien dem *OII*-Spektrum gehören. Ein Termschema für die im Nordlichtspektrum wahrscheinlich vorhandenen *OII*-Linien ist in Abb. 6 angegeben (54).

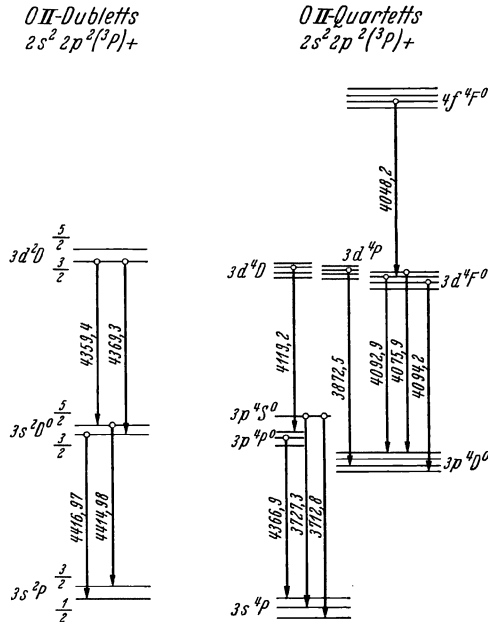


Abb. 6. Termdarstellung einiger der im Nordlicht wahrscheinlich auftretenden *OII*-Linien. Die Linie 3728,6 ist wahrscheinlich mit der Nebellinie 3728,9 identisch und entspricht dem tiefliegenden nicht gezeichneten Übergang *OII*  $2s^2 2p^2(^2D_{3,3} - ^4S_2)$  zum Grundzustand.

Es ist bemerkenswert, daß sämtliche dieser Linien sich auf derselben Grundkonfiguration  $2 \cdot s^2 2p^2(^3P)$  aufbauen. Es ist auch sehr bemerkenswert, daß die beiden erwähnten *OII*-Linien besonders stark in Jahren maximaler Sonnenfleckhäufigkeit auftreten. Aus Jahren minimaler Sonnenaktivität haben wir mit demselben Spektrographen noch bedeutend stärker exponierte Spektrogramme, wo die beiden Linien nicht beobachtbar sind, aufgenommen.

Dies deutet darauf, daß die Konzentration von ionisierten *O*-Atomen in der Nordlichtregion mit der Sonnenaktivität parallel verläuft.

#### 4. Änderungen in der spektralen Zusammensetzung des Nordlichts.

Das eigentümliche Farbenspiel des Nordlichts zeigt uns unmittelbar, daß die spektrale Zusammensetzung des Nordlichts erheblichen Änderungen unterworfen ist. Diesen Änderungen entsprechen Variationen

der Erregungsbedingungen sowie der Zusammensetzung und des Zustandes der höchsten Atmosphärenschichten. Das Studium der verschiedenen Veränderungen der Intensitätsverteilung des Nordlichtspektrums gibt uns deshalb ein wichtiges Mittel für die Erweiterung unserer Kenntnisse der Physik der Nordlichtregion und der Prozesse, welche sich dort abspielen können.

Wie wir gesehen haben, kennt man jetzt recht vollständig die wichtigsten im Nordlicht auftretenden Linien und Banden sowie ihre Deutung. Dies verschafft uns einen klaren Überblick über die Variationsmöglichkeiten und ermöglicht einen vernünftigen und systematischen Plan für die weitere Forschung aufzustellen.

Die Deutung des Nordlichtspektrums wie sie z. B. durch die Abb. 3, 4, 5, 6 veranschaulicht ist, führt zur Aufstellung der folgenden Hauptklassen von spektralen Intensitätsproblemen:

1. Untersuchung über die Intensitätsverteilung einer Rotationsbande und ihre möglichen Änderungen. Wie wir sehen werden, führen derartige Messungen zur Bestimmung der Temperatur in der Nordlichtregion.

2. Untersuchung über die Intensitätsverteilung der verschiedenen Oszillationsbanden einer Bandengruppe.

3. Untersuchungen über die Änderungen der relativen Intensität der vorkommenden Bandengruppen, d. h. Änderungen in der relativen Häufigkeit der Elektronenübergänge welche den Bandengruppen zugrunde liegen (vgl. Abb. 4).

4. Untersuchungen über Änderungen der Intensität der starken grünen Linie den Bandengruppen und den übrigen Linien gegenüber.

5. Untersuchungen über die Änderungen der relativen Stärke des roten  $OI$ -Triplets ( $^1D_2 - ^3P_{012}$ ).

6. Untersuchungen über Änderungen der relativen Stärke der schwachen, Linien wovon einige von den ionisierten Sauerstoffatomen und möglicherweise einige von den neutralen und ionisierten Stickstoffatomen herrühren. Für einige dieser Linien ist die Deutung noch nicht festgelegt, und diese Klasse von Variationen ist deshalb etwas unklar und komplex.

Je nach den Umständen, unter welchen eine der erwähnten Variationsarten verursacht wird, können wir für die spektralen Intensitätsvariationen die folgenden Hauptgruppen unterscheiden:

I. Variationen mit der Höhe, welche auf Höhenänderungen der Zusammensetzung und des Zustands der Atmosphäre beruhen oder auf Änderungen in der Art der Träger oder in der Geschwindigkeit der elektrischen Strahlen zurückzuführen sind.

II. Variation mit dem Nordlichttypus (Typeneffekt).

III. Änderungen, welche mit der Bestrahlung der Atmosphäre mit Sonne und Mondlicht zusammenhängen.

Aus dieser Übersicht wird hervorgehen, daß die Zahl der möglichen Variationseffekte ungeheuer groß ist. Im Laufe der letzten 16 Jahre

haben VEGARD und seine Mitarbeiter die Änderungen im Nordlichtspektrum systematisch untersucht, und sie haben eine Reihe von Variationseffekten entdeckt und studiert (20, 22, 44, 46, 48, 49, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58). Beobachtungen in dieser Richtung sind unter anderem auch von STÖRMER (29, 30, 31), HARANG (32, 59), CURRIE und EDWARDS (33), KOSIREV und EROPKIN (34) gemacht worden.

### 5. Höheneffekte im Nordlichtspektrum.

Für die Deutung des Nordlichtspektrums und für unsere Kenntnis der höchsten Atmosphärenschichten ist es sehr wertvoll, etwaige Änderungen der spektralen Intensitätsverteilung mit der Höhe zu entdecken und zu messen.

Untersuchungen in dieser Richtung wurden 1923 von VEGARD angefangen. Das Verfahren ist recht einfach und besteht darin, daß man möglichst rasch nacheinander auf derselben Platte zwei Spektralaufnahmen macht. Bei der einen visiert man den unteren Rand, bei der anderen die obere Begrenzung von — am besten — strahlenförmigem Nordlicht an. Man benutzt einen sehr lichtstarken Spektrograph mit geringer Dispersion; das Nordlicht wird mittels einer Linse auf den Spalt abgebildet. Aus den Ergebnissen der Höhenmessungen wird man dann den durchschnittlichen Höhenunterschied abschätzen können.

Das Hauptziel der ersten Untersuchungen — die in Tromsö gemacht wurden — bestand darin, eine etwaige Änderung in der Intensität der grünen Linie relativ zu den negativen Stickstoffbanden nachzuweisen.

Die Beobachtungen zeigten einen damals recht unerwarteten Effekt, der darin besteht, *daß die negativen Stickstoffbanden im Vergleich mit den grünen Linien (5577) mit steigender Höhe verstärkt wird.* Es wurden mehrere Paare von Aufnahmen gemacht und alle zeigten den erwähnten Effekt.

Um einen quantitativen Ausdruck für die Größe der Intensitätsverschiebung zu bekommen, berechnet man für die beiden zu vergleichenden Linien ( $a$ ) und ( $n$ ) und die beiden Spektrogramme ( $I$  und  $II$ ):

$$D(a, n) = \left(\frac{a}{n}\right)_I : \left(\frac{a}{n}\right)_{II}. \quad (2)$$

( $a$ ) und ( $n$ ) rechts bedeuten relative Intensitäten der betreffenden Linien.  $D = 1$  bedeutet keine Intensitätsänderung. Für denselben Effekt kann man entweder  $D = D_1 > 1$  oder  $D = D_2 < 1$  haben, wo  $D_1 = 1/D_2$ .

Die Größe:

$$\Delta = D_1 - 1 = \frac{1 - D_2}{D_2} \quad (3)$$

gibt ein Maß für die Größe der relativen spektralen Intensitätsverschiebung der betrachteten Linien.

Die Ergebnisse, welche die Ausmessung der von VEGARD 1923 erhaltenen Aufnahmen erbrachte, sind in der Tabelle 3 gegeben (7,20).

Die drei stärksten negativen Stickstoffbanden sind mit  $c, d, e$  bezeichnet (vgl. Abb. 2).

Die beiden Beobachtungsreihen stimmen gut überein. Dies bedeutet, daß der durchschnittliche Höhenunterschied ungefähr derselbe ist. Der Höhenunterschied wurde auf etwa 50–60 km geschätzt. Die Größe des Effektes  $\Delta$  ist gleich 0,43 oder 43 %.

Dieser Höhenverschiebungseffekt — oder relative Abschwächung der grünen Linie mit steigender Höhe — ist also recht groß und kann für hohe Strahlen von mehreren hundert km sehr groß und auffallend werden. Der Effekt ist während der letzten Jahre mehrmals von VEGARD und seinen Mitarbeitern gemessen worden.

Tabelle 3.  
 $D(a\ n) = (a/n)_{\text{obere}} : (a/n)_{\text{untere}}$ .

Datum	11. März 1923	12. März 1923
$D(ac)$	0,69	0,71
$D(ad)$	0,72	0,72
$D(ae)$	0,71	0,67
Mittel	0,707	0,700

Die Existenz dieses Effektes ist auch durch die Aufnahmen STÖRMERS von hohen, meistens sonnenbelichteten Nordlichtstrahlen bestätigt worden (29). Einige von HARANG mit passendem Filter aufgenommene Nordlichtbilder bestätigen auch die VEGARDschen Ergebnisse (59).

Die von KOSIREV und EROPKIN (34) beobachtete Intensitätsverschiebung beruht wahrscheinlich auch auf diesem Höheneffekte.

Ein Vergleich der Zahlen in Tabelle 3 für die drei stärksten negativen Banden zeigt, daß die Intensitätsverteilung der Banden innerhalb der Gruppe keine merkbare Höhenänderung zeigt.

Außer dem in Tabelle 3 angegebenen Höheneffekte zeigen dieselben Aufnahmen, daß einige schwache Linien oder Banden mit steigender Höhe relativ stärker werden (20). Die Deutung dieser Linien ist noch unsicher. Es ist möglich, daß einige dieser Linien dem *OII*-Spektrum gehören. Es wird eine wichtige Aufgabe sein, eine möglicherweise vorhandene Verstärkung mit der Höhe für die beiden *OII*-Linien 4415 und 4368 nachzuweisen und zu messen.

Für ein Nordlicht, welches am 16. Oktober 1936 erschien, machte VEGARD (57) in Oslo die Beobachtung, daß die rote Sauerstofflinie *OII* ( $^1D_2 - ^3P_2$ ) relativ zu der grünen *OII* ( $^1S_0 - ^1D_2$ ) viel stärker an dem oberen als an dem unteren Teil der Nordlichtstrahlen auftritt.

Diese Beobachtung wurde durch spätere spektrographische Intensitätsmessungen bestätigt (54, 55, 58). Besonders interessant sind die Ergebnisse von spektrographischen Aufnahmen, die während der zwei Nächte vom 11.—13. Oktober 1937 in Oslo gemacht wurden. Es wurden vier Paare von Aufnahmen mit einem sehr lichtstarken Spektrographen aufgenommen. Die Aufnahmen jedes Paares wurden so schnell wie möglich nacheinander auf derselben Platte, eine durch Anvisierung der oberen, eine durch Anvisierung der unteren Grenze des Nordlichts aufgenommen.

Für die Ausmessung der wahren relativen Intensitäten wurden auf jeder Platte Spektren von einer Lichtquelle bekannter spektraler Intensitätsverteilung mit Expositionszeiten im Verhältnis 1:2:4 aufgenommen. Die Spektralphotogramme der vier Paare von Spektren sind in Abb. 7 gezeigt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

(*R*) und (*G*) bezeichnen die Intensität der roten Linie (6300) bzw. der grünen (5577). Die Indizes *o* und *u* bezeichnen die obere bzw. die untere Grenze.

Erstens zeigt die Tabelle 4, daß in drei Fällen (*R*) größer als (*G*) ist. Am 11.—12. Oktober war das Nordlicht oft rotgefärbt, und in diesem Falle ist für die obere Grenze die rote Linie *nahezu dreimal so stark wie die grüne*.

Weiter zeigt die Tabelle 4, daß das Verhältnis  $D = \frac{(R/G)_o}{(R/G)_u}$  immer größer als 1 ist. Der Durchschnittswert beträgt 2,25. Die Verschiebung beträgt demnach  $\Delta = 1,25$ . *Die Intensität der roten Linie relativ zu derjenigen der grünen wächst recht schnell mit steigender Höhe.*

Das Nordlicht bestand meistens aus Draperien und Bogen. Die durchschnittliche Intensitätsverschiebung von etwa 125% entspricht einem Höhenunterschied von etwa 50—70 km.

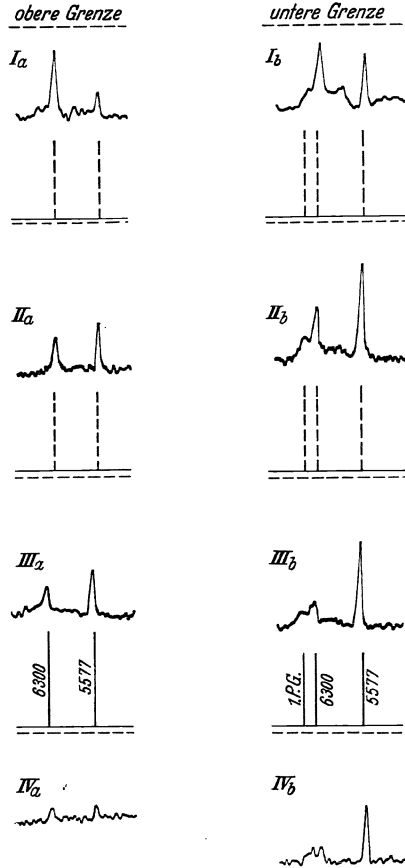


Abb. 7. Photogramme von Nordlichtspektren, welche den Höheneffekt der roten OI-Linie und denjenigen der I. P. G. zeigen.

Tabelle 4.

Paar	Zeitraum	( <i>R/G</i> ) <sub>o</sub>	( <i>R/G</i> ) <sub>u</sub>	$D = \frac{(R/G)_o}{(R/G)_u}$
I	11—12/10 20 <sup>45</sup> —2 <sup>00</sup>	2,74	1,15	2,38
II	12—13/10 21 <sup>00</sup> —23 <sup>00</sup>	0,82	0,60	1,37
III	12—13/10 23 <sup>00</sup> —23 <sup>30</sup>	0,75	0,36	2,08
IV	12—13/10 23 <sup>30</sup> —1 <sup>00</sup>	1,07	0,34	3,15
Mittel				2,25

Auf den vier Spektralphotogrammen für die untere Grenze treten die Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe deutlich hervor. Das ist auf den Photometerkurven Abb. 7 ersichtlich.

Auf den entsprechenden vier Spektrogrammen und Photometerkurven Abb. 7 für die obere Grenze ist keine Spur von den Banden dieser Gruppe zu sehen. Dies zeigt, daß die relative Intensität der ersten positiven Gruppe mit steigender Höhe beträchtlich abnimmt.

Da diese Banden auf den Spektralaufnahmen des oberen Teils nicht beobachtbar sind, ist keine quantitative Bestimmung dieses Höheneffektes aus diesem Beobachtungsmaterial möglich gewesen.

### 6. Typeneffekte.

Daß die verschiedenen Nordlichtformen Spektren geben, welche beträchtliche Unterschiede zeigen, wurde schon aus dem von VEGARD während der Jahre 1921—26 gemachten Aufnahmen geschlossen (20).

Einige Beispiele von Typeneffekten sind später in einer Arbeit von VEGARD (49) und in einer von VEGARD und HARANG (51) beschrieben worden.

Während der letzten Jahre haben VEGARD und TÖNSBERG (52) mehr systematische Untersuchungen über die möglichen Typeneffekte unternommen und einige Ergebnisse sollen hier kurz erwähnt werden.

Tabelle 5 gibt die Intensität einer der negativen Stickstoffbanden (4278) (*d*) im Verhältnis zu derjenigen der grünen Linie (5577) (*a*) und in der letzten Kolonne ist das Verhältnis der zwei stärksten negativen Banden (*d* und *e*) angegeben. ( $k_1$ ) und ( $k_2$ ) sind Größen, welche für sämtliche Aufnahmen annähernd denselben Wert haben.

Tabelle 5.  $k_1 = 1/4$ ,  $k_2 = 2,0$ .

Type	<i>n</i>	$\frac{I_d}{I_a} \frac{1}{k_1}$	$\frac{I_e}{I_d} \frac{1}{k_2}$
<i>D</i>	7	1,00	1,00
<i>B</i>	4	1,05	1,00
<i>RA</i>	2	1,16	0,94
<i>A</i>	17	1,23	0,94
<i>DS</i>	13	1,54	1,06
<i>PS</i>	3	2,36	0,96
<i>GS</i>	2	3,84	0,94

Der angenäherte Wert ist oben in der Tabelle angegeben. Die Nordlichtform ist in der ersten Kolonne eingetragen. (*n*) ist die Zahl der für jede Form gemessenen Aufnahmen.

Die Buchstaben, welche als Formbezeichnung benutzt sind, haben die folgende Bedeutung: *D* = Draperien, *B* = Banden, *A* = Bogen, *DS* = diffuse Flächen, *PS* pulsierende Flächen, *GS* = gräuliche Flächen.

Die Tabelle zeigt, daß das Intensitätsverhältnis der beiden negativen Banden (3914) (*e*) und (4278) (*d*) innerhalb des Meßfehlers im Durchschnitt für sämtliche Formen denselben Wert hat. Das deutet darauf, daß die Intensitätsverteilung der Oszillationsbanden innerhalb der negativen Gruppe in der Nordlichtregion recht invariant ist, denn wie wir schon erwähnt haben, ist auch keine nachweisbare Höhenänderung vorhanden.

Dagegen zeigt die Tabelle eine sehr erhebliche Änderung in dem Verhältnisse  $I_d/I_a$ , und zwar in der Weise, daß die Stärke der negativen Banden im Verhältnis zu der Nordlichtlinie beim Übergang von inten-



siven und scharfen Formen zu mehr schwachen und diffusen bedeutend vergrößert wird.

Eine Reihe von Aufnahmen auf rotempfindlichen Platten zeigte, daß auch die Intensität der ersten positiven Gruppe und diejenige der roten *OI*-Linie im Vergleich zu der grünen Linie für sehr diffuse Formen zunimmt.

Wenn die Aufnahmen von scharfen Formen mit ( $\alpha$ ), diejenigen von gräulichen Flächen mit ( $\gamma$ ) bezeichnet werden, haben VEGARD und TÖNSBERG die folgenden Durchschnittswerte gegeben (52)

$$\begin{aligned} \left(\frac{I_d}{I_a}\right)_\gamma : \left(\frac{I_d}{I_a}\right)_\alpha &= 1,31, \\ \left(\frac{I_f}{I_a}\right)_\gamma : \left(\frac{I_f}{I_a}\right)_\alpha &= 1,54, \\ \left(\frac{I_b}{I_a}\right)_\gamma : \left(\frac{I_b}{I_a}\right)_\alpha &= 1,48. \end{aligned}$$

Die Bedeutung der Buchstaben *a*, *d* und *f* ist aus der Abb. 2 Spektrum *F* ersichtlich.

Es ergibt sich, daß für diese sehr diffusen Formen die Verstärkung der ersten positiven Gruppe und der roten Linie noch größer ist als die Verstärkung, welche unter denselben Umständen die negative Gruppe im Vergleich zu der grünen Linie erleidet.

In allen Fällen kann man sagen, daß die relative Intensität *der grünen Nordlichtlinie für die intensiven scharfen Formen größer ist als für die schwachen und diffusen*. Die Gesamtfarbe geht dementsprechend von Grünlichgelb bis Gräulich oder Bläulichweiß über.

Diffuses N.L. gibt Spektren, wo eine bedeutende Zahl von gewöhnlich nicht beobachtbaren oder schwachen Linien verstärkt auftreten [(49) Tafel I, Fig. 2].

### 7. Spektrale Intensitätsänderungen in einer sonnenbelichteten Atmosphäre.

Spektrogramme auf orthochromatischen Platten, welche STÖRMER von sonnenbelichteten, sehr hochliegenden Nordlichtstrahlen aufgenommen hatte, deuteten darauf, daß unter derartigen Umständen die Banden im Vergleich mit der grünen Linie mit ungewöhnlich großer Intensität auftreten. Dies wurde von STÖRMER als eine Wirkung des Sonnenlichtes gedeutet (29). VEGARD (60) machte darauf aufmerksam, daß die von STÖRMER beobachtete Abschwächung der grünen Linie durch den Höheneffekt erklärt werden konnte. Die STÖRMERSche Aufnahme gab insofern nur ein weiteres Beispiel für den schon von VEGARD entdeckten Höheneffekt, und zeigte nichts hinsichtlich einer möglicherweise vorhandenen Wirkung des Sonnenlichtes.

Vor etwa drei Jahren haben VEGARD und TÖNSBERG Spektralaufnahmen auf panchromatischen Platten von sonnenbelichteten Bogen und Banden des Nordlichts gemacht. Höhenmessungen von HARANG (32) haben wohl gezeigt, daß der im Sonnenlicht liegende Teil eines Bogens

höher liegt als der im Schatten, aber der Höhenunterschied ist nicht groß, so daß Spektren von sonnenbelichteten Bogen nur in geringem Maße durch Höheneffekte beeinflußt werden.

Die Aufnahmen von VEGARD und TÖNSBERG (56) zeigten, daß die grüne Linie von sonnenbestrahltem Nordlicht im Vergleich mit den negativen Banden ein wenig abgeschwächt war. Der Effekt war nicht größer als er möglicherweise als Höheneffekt erklärt werden könnte. Dagegen zeigten die Aufnahmen einen anderen, sehr markierten „Sonnenlichteffekt“, der darin bestand, daß die rote *OI*-Linie (und gewöhnlich auch die erste positive Gruppe) im Vergleich mit der grünen Linie und den negativen Banden in sonnenbestrahlter Atmosphäre sehr viel verstärkt auftreten konnte.

Kürzlich hat STÖRMER (30) Aufnahmen von hohen sonnenbelichteten Nordlichtstrahlen veröffentlicht, welche auch eine relative Verstärkung der roten Linie (6300) zeigen. Die von ihm beobachtete Verstärkung ist indessen ein gemischter Effekt, der teilweise der Sonnenbestrahlung, teilweise den großen Höhen zuzuschreiben ist.

In derselben Mitteilung (30) hat STÖRMER auf eine Abhandlung von CURRIE und EDWARDS (33) und eine von KOSIREV und EROPKIN (34) in einer Weise hingewiesen, aus welchen man den Eindruck gewinnt, daß der von VEGARD und TÖNSBERG zuerst nachgewiesene Sonnenlichteffekt schon früher von den erwähnten Forschern entdeckt sei. Das ist aber nicht der Fall. Erstens erschienen die beiden Arbeiten (33, 34), nachdem wir den Effekt publiziert hatten, und zweitens *geben die erwähnten Abhandlungen (33, 34) keine Data, von denen man auf die Existenz von dem von uns entdeckten Sonnenlichteffekt schließen kann (54)*. CURRIE und EDWARDS erwähnen nur, daß gewisse rote Banden eine Neigung dazu haben, im Mondlicht und in der Dämmerung stärker aufzutreten. Sie sind sich aber klar darüber, daß diese Intensitätsverschiebungen eine Reihe von Deutungen zulassen.

Sie erwähnen die Möglichkeit, daß die Spektrogramme Mischungen von Nordlicht und Nachthimmellicht entsprechen, was gerade derartige Verstärkungen von roten Banden bewirken würde (18). Die Beobachtungen von CURRIE und EDWARDS könnten weiter auf Typen- oder Höhenänderungen beruhen, denn in der Dämmerungszeit sind die Nordlichter manchmal sehr diffus, oder sie bestehen aus Strahlen sehr großer Höhe, was, wie erwähnt, eine Verstärkung von roten Banden oder Linien geben würde (52). Endlich erwähnen CURRIE und EDWARDS, daß auch der von VEGARD und TÖNSBERG beschriebene Sonnenlichteffekt für die Erklärung einiger seiner Beobachtungen in Betracht kommen könnte.

KOSIREV und EROPKIN haben überhaupt keine Verstärkung von roten Banden oder Linien beobachtet, welche auf eine Wirkung der Sonnenbestrahlung zurückgeführt werden kann. Sie bemerken, daß sie ein Spektrogramm eines sonnenbestrahlten Nordlichts bekommen haben, wo *die grüne Linie (5577) im Verhältnis zu den negativen Banden*

mit ungewöhnlich geringer Stärke auftritt. Das ist aber eine schon längst bekannte Erscheinung und hat nichts mit dem von VEGARD und TÖNSBERG beobachteten Sonnenlichteffekt zu tun. Die von KOSIREV und EROPKIN beobachtete Abschwächung der grünen Linie ist hauptsächlich entweder ein Typeneffekt, oder mehr wahrscheinlich eine Wirkung des erwähnten Höheneffektes, welcher in der relativen Abschwächung der grünen Linie mit steigender Höhe besteht (52).

Die Ergebnisse von ausgedehnten und mehr systematischen Untersuchungen über die Intensitätsverschiebungen in einer sonnenbestrahlten Atmosphäre sind neulich von VEGARD und TÖNSBERG (52) veröffentlicht.

Tabelle 6.

Eine Anzahl von Aufnahmen von sonnenbestrahltem Nordlicht ist mit Spektren von Nordlicht im Erdschatten (Nachtbedingungen) verglichen. Einige Ergebnisse sind in der Tabelle 6 angegeben.

Linie	Intensität	Nachtbedingungen
	Sonnenbestrahlt $\alpha$	$\beta$
<i>f</i> 6590 1. p. G.	12,3 $k_1$	6 $k_1$
<i>b</i> 6300 <i>OI</i>	29,3 $k_2$	9,5 $k_2$
<i>a</i> 5577 <i>OI</i>	100	100
<i>d</i> 4278 N. G.	59,2 $k_3$	47,8 $k_3$

Die Zahlen  $k_1, k_2, k_3$  sind Konstanten, welche von Apparat und Plattensorte abhängen. Da sämtliche Aufnahmen vergleichbar sind, hat  $k$  denselben Wert für dieselbe Wellenlänge. Aus der Tabelle findet man:

$$D(ba) = \left(\frac{I_b}{I_a}\right)_\alpha : \left(\frac{I_b}{I_a}\right)_\beta = 3,10,$$

$$D(fa) = \left(\frac{I_f}{I_a}\right)_\alpha : \left(\frac{I_f}{I_a}\right)_\beta = 2,05,$$

$$D(da) = \left(\frac{I_a}{I_a}\right)_\alpha : \left(\frac{I_d}{I_a}\right)_\beta = 1,24.$$

Man sieht, daß die Verstärkung der negativen Banden in sonnenbestrahlter Atmosphäre verhältnismäßig sehr gering ist. Die Verstärkung der roten *OI*-Linie und auch die der ersten positiven Gruppe dagegen beträgt mehrere hundert Prozent.

Es ist bemerkenswert, daß die Verstärkung der roten *OI*-Linie in sonnenbestrahlter Atmosphäre in verschiedenen Himmelsbezirken recht verschieden sein kann. Das deutet darauf, daß die Verstärkung durch gewisse Änderungen in dem Zustand der Atmosphäre entsteht.

### 8. Die rotgefärbten Nordlichter und der Zusammenhang zwischen Änderungen im Nordlichtspektrum und die Sonnenfleckhäufigkeit.

Man hat zwei wohldefinierte Typen vom roten Nordlicht (*A* und *B*). Der *A*-Typus ist dadurch gekennzeichnet, daß die Rotfärbung sich gewöhnlich über den ganzen Strahl ausdehnt, oder sie ist vorzugsweise an den oberen Strahlenenden begrenzt.

Für die zweite Art (*B*-Typus) ist die Rotfärbung an dem unteren Rand geknüpft, während die oberen Parteien die gewöhnliche grünlichgelbe Farbe besitzen.

1926 zeigte VEGARD (48), daß der *A*-Typus durch die Verstärkung der roten Linie (6300), also durch Verstärkung des *OI*-Triplets ( $^1D_2 - ^3P_{012}$ ) verursacht wird.

Aus den während der Jahre 1922—1926 gemachten Spektralaufnahmen hat VEGARD den Schluß gezogen, daß die relative Stärke des roten *OI*-Triplets ein ausgeprägtes Maximum in Jahren von maximaler Sonnenfleckhäufigkeit zeigt (20). Das bedeutet, daß *die Häufigkeit von rotem Nordlicht des A-Typus ähnlich wie die Sonnenaktivität verläuft*. Dieser Befund ist durch die während der letzten Jahre gemachten Nordlichtbeobachtungen durchaus bestätigt (55, 57, 58, 30, 31).

Wie erwähnt, hat VEGARD während dem letzten Sonnenfleckmaximum spektrographische Aufnahmen von rotgefärbtem Nordlicht gemacht, für welche die rote Linie beinahe dreimal stärker als die grüne war.

Wegen der nachgewiesenen Verstärkung des roten Triplets mit steigender Höhe hat das rote Nordlicht des *A*-Typus *eine Neigung, die intensivste Rotfärbung an den oberen Strahlenspitzen zu zeigen*. Fälle kommen auch vor, wo nur die oberen Spitzen rot sind (57).

Die Entstehung des roten Nordlichts von Typus *B* ist von VEGARD (1917) diskutiert worden (5, 27). Auf Grund der bekannten Veränderungen des Stickstoffbandenspektrums mit Druck und Spannung nimmt er an, daß die Rotfärbung des unteren Randes auf einer Verstärkung der ersten positiven Stickstoffgruppe zurückzuführen ist. Diese Verstärkung ist durch die Abnahme der Strahlgeschwindigkeit und die Zunahme des Druckes am unteren Nordlichttrande bedingt. Aus dieser Erklärung zieht er weiter den Schluß, daß die ausgeprägten roten Nordlichter vom *B*-Typus ungewöhnlich niedrige Höhen erreichten. Es ist nämlich auffallend, daß dieser Typus nur für Bogen oder draperieförmige Bogen, aber nicht für ausgeprägte strahlenförmige Nordlichter beobachtet ist. Dies sollte darauf beruhen, daß die untere Grenze von Strahlen bekanntlich höher liegt (24).

Die VEGARDSche Erklärung und die erwähnte Folgerung ist durch spätere Untersuchungen bestätigt worden. Spektralaufnahmen von Bogen mit rötlichem unteren Rande von VEGARD und TÖNSBERG (52) haben gezeigt, daß unter diesen Umständen eine Verstärkung der ersten positiven Gruppe vorliegt.

Es ist besonders wichtig, daß die erste positive Gruppe in diesen Fällen eine große Verstärkung dem roten *OI*-Triplet gegenüber zeigt. Als Durchschnittswert für eine Anzahl Aufnahmen entnimmt man der Arbeit von VEGARD und TÖNSBERG die folgende Verstärkung der Bande (6590 1. p. G.) (*f*) im Verhältnis zu der roten *OI*-Linie (*b*):

$$D(\gamma, \alpha) = \left(\frac{I_f}{I_b}\right)_\gamma : \left(\frac{I_f}{I_b}\right)_\alpha = 2,64.$$

( $\gamma$ ) bezieht sich auf rotgefärbtes,  $\alpha$  auf gewöhnliches Nordlicht. Die Richtigkeit dieser Deutung ist auch durch den erwähnten Höheneffekt bestätigt, der darin besteht, daß die relative Intensität der ersten positiven Stickstoffgruppe mit abnehmender Höhe rasch zunimmt.

Die von VEGARD gezogene Folgerung der Erklärung ist durch HARANG und BAUER bestätigt (108). Für einen Bogen des *B*-Typus mit breitem, rotem unteren Rand finden sie die besonders niedrige Höhe der unteren Grenze von 65—70 km.

VEGARD (49) macht darauf aufmerksam, daß sämtliche Fälle von sehr ausgeprägtem Nordlicht des *B*-Typus in Jahren minimaler Sonnenfleckhäufigkeit auftreten. Dies bedeutet, daß die maximale erreichbare Durchdringlichkeit (Geschwindigkeit) der elektrischen Sonnenstrahlen in Minimumjahren vorkommt.

Nach der von VEGARD entwickelten Theorie (20, 21) für die Sonnenkorona und den Zustand der höchsten Atmosphärenschichten ist dieser Befund mit der Tatsache eng verknüpft, daß die Koronastrahlen ihre größte Länge in Minimumjahren erreichen, denn lange Strahlen bedeuten große Geschwindigkeit der Elektronen, welche der Koronastrahlung zugrunde liegen.

Wir haben früher erwähnt, daß der rote Teil des Nordlichtspektrums aus dem roten *OI*-Triplet und den Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe besteht. Hieraus ist zu schließen, daß nur die beiden erwähnten Haupttypen vom roten Nordlicht existieren, wenn man nicht eine Mischung der beiden Hauptklassen als einen dritten Typus ansehen wird. Eine von HARANG veröffentlichte Spektralaufnahme (32) entspricht einem solchen Mischtypus, indem in diesem Falle sowohl die erste positive Gruppe als auch das rote *OI*-Triplet verstärkt auftreten.

## 9. Die Anregung des Nordlichts und die Deutung der Variationseffekte.

Untersuchungen über die Lichtverteilung und Höhe der unteren Grenze des Nordlichts haben ergeben (27), daß unter den bekannten, elektrischen Strahlen hauptsächlich Elektronenstrahlen (oder Positronstrahlen) für die Bildung und primäre Anregung der Nordlichtlumineszenz in Frage kommen können. Von Positronstrahlen können wir wohl aus physikalischen Gründen absehen.

Damit Elektronstrahlen bis Höhen von 100—70 km herunterdringen können, müssen sie beim Eintritt in die Atmosphäre Energien von der Größenordnung von etwa 10000—100000 e-Volt besitzen (4, 17, 26, 27).

Dieser Befund ist durch Vergleich des typischen Nordlichtspektrums mit den Spektren, welches durch Anregung von Stickstoff mit verschiedenen Arten von elektrischen Strahlen entsteht, bestätigt worden (49).

Anregung von Stickstoff oder Sauerstoff mit positiven Strahlen gibt eine Reihe von starken Atomlinien, welche im Nordlichtspektrum entweder nicht oder wenigstens mit sehr geringer Stärke auftreten.

Dagegen gibt die Anregung von Stickstoff mit schnellen Kathodenstrahlen ein Stickstoffspektrum, welches die typischen Züge des im Nordlicht vorkommenden Bandenspektrums wiedergibt.

Für das Nordlichtspektrum findet VEGARD (49, 54), daß die Intensität der zweiten positiven, relativ zu derjenigen der negativen Gruppe einer Energie der Elektronenstrahlen von einigen hundert e-Volt oder mehr entspricht. VEGARD und HARANG (40) finden, daß auch die Intensitätsverhältnisse der ersten positiven Gruppe mit einem derartigen Anregungsprozeß gut übereinstimmt.

*Dies Ergebnis, daß das Nordlicht primär durch recht schnelle vom Außenraum kommende Elektronenstrahlen angeregt wird, bildet die Grundlage und den Ausgangspunkt für die weitere Aufklärung der im Nordlicht vorkommenden Anregungsvorgänge.*

Kürzlich hat R. BERNARD Versuche über die Anregungsfunktion von Stickstoffbanden mit Kathodenstrahlen ausgeführt (61). Durch Vergleich mit der gefundenen typischen Intensitätsverteilung des Nordlichtspektrums (7, 20, 52) meint er eine bestimmte Anregungsspannung von etwa 27 Volt für das Nordlichtspektrum feststellen zu können (62).

Seine Ergebnisse stimmen mit denjenigen von VEGARD nicht überein, und können auch nicht der Wirklichkeit entsprechen (54). Bedenkt man nämlich wie das Nordlicht entsteht, hat es überhaupt keinen Sinn von einer bestimmten Anregungsspannung für die Nordlichtlumineszenz zu sprechen.

Auf dem Wege bis zur unteren Grenze des Nordlichts nimmt die Strahlenenergie von mehreren tausend e-Volt allmählich ab, und die Anregung findet bei sehr verschiedenen Strahlgeschwindigkeiten statt. Was man sagen kann, ist, daß die relative Bandenintensität in der Nordlichtlumineszenz im Durchschnitt diejenige ist, welche man beobachtet, wenn Stickstoff unter geringem Drucke mit Kathodenstrahlen von einigen hundert e-Volt oder noch mehr angeregt wird.

Es ist anzunehmen (49), daß in der Nordlichtlumineszenz die negativen Stickstoffbanden direkt durch einen einzigen Stoß zwischen einem neutralen Stickstoffmolekül und einem Elektron — also direkt durch den Primärprozeß — angeregt werden.

Um die Anregung der ganzen Nordlichtlumineszenz zu erklären, muß man verschiedene Sekundärprozesse und besondere Zustände für die Materie in den höchsten Atmosphärenschichten in Betracht ziehen.

Im Vordergrund des Interesses steht die Erklärung der Tatsache, daß die grüne  $OI$ -Linie ( ${}^1S_0 - {}^1D_2$ ) und zuweilen auch das rote Triplett mit dominierender Stärke auftreten, obwohl keine Sauerstoffbanden und auch keine andere  $OI$ -Linien im Nordlichtspektrum nachgewiesen sind.

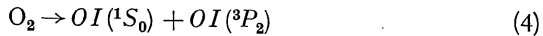
Diese Verhältnisse sind vom VEGARD eingehend diskutiert worden (49, 55). Er findet, daß eine primäre Anregung von Sauerstoffmolekülen

mit Kathodenstrahlen von recht großer Energie kein solches Sauerstoffspektrum geben kann.

Das primär angeregte Sauerstoffspektrum ist zu schwach, um in der Nordlichtlumineszenz merkbar zum Vorschein zu kommen. Anregung von neutralen Sauerstoffatomen durch die einfallenden Elektronenstrahlen kann die große Stärke der grünen Linie und ihre Variationen nicht erklären (55), denn erstens ist sicher die relative Konzentration von *O*-Atomen sehr gering, zweitens muß die relative prozentuelle Menge von *O*-Atomen mit steigender Höhe zunehmen, und das läßt sich kaum mit dem gefundenen relativen Höheneffekt vereinigen, indem die relative Stärke der grünen Linie mit steigender Höhe rasch abnimmt.

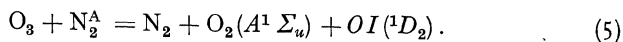
Um die Sonderstellung der grünen *OI*-Linie und ihre Variationen zu erklären, hat VEGARD 1933 (49) angenommen, daß der ( $^1S_0$ )-Zustand durch Stöße zweiter Art zwischen Sauerstoffmolekülen und Stickstoff in einem angeregten oder aktiven Zustand angeregt wird.

Nach Messungen von OKUBO und HAMADA (63) ist die verfügbare Anregungsenergie des aktiven Stickstoffs 9,55 Volt und nach VEGARD ist diese Energie gerade etwas größer als diejenige (9,3 Volt), welche für den Anregungsprozeß:



erforderlich ist, und die Wahrscheinlichkeit, diesen Vorgang durch aktiven Stickstoff zu bewirken, wird durch eine Art Resonanzwirkung vergrößert (49). Der vorgeschlagene Anregungsvorgang ist physikalisch zulässig, denn durch Einwirkung von aktivem Stickstoff auf Sauerstoffmoleküle hat KAPLAN (64) die grüne *OI*-Linie ( $^1S_0 - ^1D_2$ ) im Laboratorium erzeugt.

Um die große Veränderlichkeit der Intensität des roten Triplets und die zuweilen vorkommende große Stärke zu erklären, nimmt VEGARD (49) an, daß ein Anregungsprozeß im Nordlicht tätig ist, welche das Sauerstoffatom direkt in den  $^1D_2$ -Zustand überführt. Aus verschiedenen Gründen nimmt er an, daß dieser Prozeß durch Stöße zweiter Art zwischen Ozonmolekülen und Stickstoff in einem angeregten, metastabilen Zustande zustande kommt. Als wahrscheinlicher, metastabiler Zustand kommt in erster Linie der  $A^3\Sigma$ -Zustand in Frage. Der Prozeß läßt sich folgendermaßen ausdrücken:



In späteren Arbeiten hat VEGARD versucht, das Vorhandensein dieses Anregungsvorganges näher zu begründen (54, 55). Nach der Emission der grünen Linie befindet sich das *OI*-Atom in dem metastabilen  $^1D_2$ -Zustand, und durch den weiteren Übergang zum dreifachen Grundzustand wird das *OI*-Triplet ( $^1D_2 - ^3P_{012}$ ) emittiert.

Wäre dieser Weg um den  $^1S_0$ -Zustand der einzige für die Anregung des  $^1D_2$ -Zustandes, kann man nach VEGARD (55) den folgenden einfachen

Ausdruck für die relative Stärke der roten Linie 6300 finden:

$$\frac{I_b}{I_a} = \varepsilon_d \kappa. \quad (6a)$$

( $\varepsilon_d$ ) ist der Bruchteil der in den  ${}^1D_2$ -Zustand gebrachten Atome, welche den Übergang nach dem  ${}^3P_{012}$ -Zustand vollziehen, und

$$\kappa = \frac{\lambda_a}{\lambda_b (1 + \alpha + \beta)}. \quad (6b)$$

$\lambda_a$  und  $\lambda_b$  sind die Wellenlängen der grünen und der roten *OI*-Linie, ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) sind die Intensitäten der Komponente ( ${}^1D_2 - {}^3P_1$ ) und ( ${}^1D_2 - {}^3P_0$ ) relativ zu denjenigen der stärksten Komponente ( ${}^1D_2 - {}^3P_2$ ) ( $\lambda_b = 6300$ ).

Nach Messungen von VEGARD und HARANG (40, 51) ist:

$\alpha = \frac{I_{6364}}{I_{6300}} = 0,60$ . Die Größe ( $\beta$ ) ist nicht gemessen, aber wir wissen, daß sie viel kleiner als ( $\alpha$ ) ist. Setzt man schätzungsweise  $\beta = 0,2$ , erhält man:  $\kappa = 0,49$ , oder rund  $\frac{1}{2}$ .

*Würde im Nordlicht der  ${}^1D_2$ -Zustand nur durch den Übergang ( ${}^1S_0 - {}^1D_2$ ) erreicht, könnte die rote *OI*-Linie (6300) höchstens etwa die halbe Stärke der grünen Linie (5577) erreichen.*

Wie erwähnt, findet man für rotes Nordlicht des *A*-Typus oder für sonnenbestrahltes Nordlicht, daß das Verhältnis  $I_{6300}/I_{5577}$  bedeutend größer als 1 sein kann.

*Das bedeutet, daß die Verstärkung der roten Linie wesentlich auf einem Erregungsvorgang beruht, welcher das *O*-Atom direkt in den  ${}^1D_2$ -Zustand bringt.*

Für die Gesamtzahl der *O*-Atome, welche in der Zeiteinheit in den ( ${}^1D_2$ )-Zustand übergeführt werden, hat man (55):

$$n_d = n_s \varepsilon_s + \Delta_d. \quad (7)$$

( $n_s$ ) ist die Anzahl der *O*-Atome, welche pro Sekunde in den ( ${}^1S_0$ )-Zustand gebracht werden, ( $\varepsilon_s$ ) ist der Bruchteil davon, welcher den Übergang ( ${}^1S_0 - {}^1D_2$ ) durchführt. ( $\Delta_d$ ) ist die Anzahl der *O*-Atome, welche pro Sekunde direkt in den ( ${}^1D_2$ )-Zustand gebracht werden. Für das Verhältnis der Intensität der roten Linie (*b*) zu derjenigen der grünen (*a*) hat man:

$$\frac{I_b}{I_a} = \kappa \varepsilon_d \left( 1 + \frac{\Delta_d}{\varepsilon_s n_s} \right). \quad (8)$$

Diese Gleichung gründet sich auf Tatsachen, und ist nicht von mehr oder weniger unsicheren Annahmen abhängig. *Sie bildet deshalb die Grundgleichung für die Deutung der Intensitätsverhältnisse, welche die beiden *OI*-Linien im Nordlicht aufweisen.*

Die Größen ( $\varepsilon_d$ ) und ( $\varepsilon_s$ ) sind echte Brüche. Die durchschnittliche Lebensdauer der metastabilen ( ${}^1S_0$ )- und ( ${}^1D_2$ )-Zustände beträgt nach theoretischen Berechnungen (65) etwa 0,5 bzw. 100 Sek. Ist die Lebensdauer klein gegenüber der durchschnittlichen Zeit zwischen zwei Stößen eines *OI*-Atoms, ist ( $\varepsilon$ ) annähernd gleich 1; ist dagegen die Lebensdauer groß gegenüber der Stoßzeit, hat ( $\varepsilon$ ) annähernd den Wert 0.



Betrachten wir  $(\varepsilon_s)$  und  $(\varepsilon_a)$  als Funktionen der Höhe über den Erdboden, so finden wir, daß sie unterhalb bestimmter Höhen  $(H_s)$  und  $(H_a)$  den Wert 0 haben. Von diesen Höhen an wachsen die Größen  $(\varepsilon_s)$  und  $(\varepsilon_a)$  von 0 bis 1.

Da die Lebensdauer von ( ${}^1D_2$ ) ungefähr 200mal größer ist als diejenige von ( ${}^1S_0$ ), so ist die niedere Grenzhöhe  $(H_s)$  für das Auftreten der grünen Linie bedeutend geringer als  $(H_a)$  für die rote Linie.

Ist z. B. die Minimalhöhe  $(H_s)$  für die grüne Linie etwa 70 km, würde die untere Grenze  $(H_a)$  für das Auftreten der roten Linie in einer Höhe von etwa 100—105 km liegen. *Im Höhenintervall zwischen  $(H_s)$  und  $(H_a)$  beobachtet man die grüne Linie, aber nicht das rote Triplet.*

Da Nordlicht in diesem Höhenintervall recht selten ist, läßt sich diese Folgerung recht schwer nachprüfen. Beobachtungen in dieser Richtung werden von VEGARD und seinen Mitarbeitern fortgeführt.

Die gefundenen Verstärkungseffekte der roten Linie sind ohne weiteres aus Gleichung (8) zu erklären. Wegen des Faktors  $(\varepsilon_a)$  ist  $I_b = 0$  in der Grenzhöhe  $(H_a)$  und wird von dieser Höhe aufwärts mit wachsendem  $(\varepsilon_a)$  zunehmen. Oberhalb  $(H_a)$  wird sicher die grüne Linie emittiert und  $(\varepsilon_s n_s)$  ist endlich. Hierdurch entsteht eine Verstärkung des roten Triplets mit der Höhe. Die große Verstärkung des roten Triplets z. B. für rotes Nordlicht des *A*-Typus oder sonnenbestrahtes Nordlicht beruht auf einer Vergrößerung des Gliedes  $\frac{\Delta d}{\varepsilon_s n_s}$ .

Unter Verwendung ähnlicher Betrachtungen wie denjenigen, welche der EINSTEINSCHEN Theorie der schwarzen Strahlung zugrunde liegen, hat VEGARD gezeigt (55), daß die Sonnenstrahlung keinen merkbaren direkten Einfluß auf die Intensitätsverteilung im Nordlichtspektrum ausüben kann. *Die Verstärkung des roten OI-Triplets muß auf Veränderungen in der Zusammensetzung oder im Zustand der Atmosphäre oder auf Veränderungen in den primären elektrischen Strahlen beruhen.*

Da wohl nur Elektronenstrahlen in Frage kommen und da das rote Nordlicht des *A*-Typus keine besondere Verhältnisse in bezug auf Höhe zeigt, können Änderungen in der Strahlenart als Ursache der Verstärkung der roten Linie nicht in Frage kommen.

Eine Reihe verschiedener Änderungen des Zustands der Atmosphäre, welche für die Verstärkung des roten OI-Triplets in Frage kommen können, ist von VEGARD (55) diskutiert worden. Er findet, daß eine direkte Anregung des ( ${}^1D_2$ )-Zustandes nach Gleichung (5) die beobachteten Variationseffekte am besten und in befriedigender Weise erklärt.

Die für diesen Prozeß verfügbare Energie ist 6,2 e-Volt. Die Abtrennung eines *O*-Atoms von dem  $O_3$ -Molekül erfordert 1,03 Volt. Die Überführung des *O*-Atoms in den ( ${}^1D_2$ )-Zustand braucht 1,96 Volt. Es bleibt also etwa 3,2 Volt übrig und diese Energie würde genügen, um das OI-Atom bis auf das  ${}^1S_0$ -Niveau zu heben. Um dies zu vermeiden, nimmt VEGARD an, daß gleichzeitig das  $O_2$ -Molekül auf das ( $A^1\Sigma_u$ )-Niveau

mit der Anregungsenergie 1,6 Volt aufgehoben wird, wie es schon in Gleichung 5 angegeben ist.

Nach dieser Deutung beruht die Verstärkung auf einer Zunahme des Ozongehaltes in der Nordlichtregion.

*Die relative Ozonkonzentration im Nordlichtbereiche sollte also in sonnenbestrahlter Atmosphäre größer als im Erdschatten sein, und sie sollte mit der Sonnenaktivität (Sonnenfleckhäufigkeit) im Durchschnitt zunehmen.*

Das Auftreten der *OII*-Linien im Nordlicht deutet darauf hin, daß im Nordlichtbereich atomarer Sauerstoff (teilweise als Atomionen) in merklicher Menge vorkommt. Die Tatsache, daß gewisse *OII*-Linien besonders stark in Maximumjahren auftreten, deutet darauf, daß die relative Konzentration der *O*-Atome ähnlich wie die Sonnenaktivität verläuft. Es ist nun anzunehmen, daß die Konzentration von *O*-Atomen und von Ozonmolekülen parallel verläuft.

Wenn die relative Stärke des roten Triplets verhältnismäßig groß ist, wird die Größe  $\left(\frac{\Delta_d}{\varepsilon_s n_s}\right)$  auch für die Höhenvariation eine große Rolle spielen. Die Variationsmöglichkeiten für die Größe  $\left(\frac{\Delta_d}{\varepsilon_s n_s}\right)$  ist recht groß und bis jetzt schwer zu überblicken, selbst wenn man annimmt, daß die Größe  $(\Delta_d)$  nur durch den Prozeß der Gleichung (5) entsteht, läßt sich die durch das Glied  $\left(\frac{\Delta_d}{\varepsilon_s n_s}\right)$  bedingte Höhenvariation nicht ohne weiteres berechnen.

Unter der Voraussetzung, daß die grüne Linie durch Anregung von  $O_2$ -Molekülen mit aktivem Stickstoff entsteht und daß der  ${}^1D_2$ -Zustand direkt durch den Prozeß Gl. (5) erreicht wird, ergibt sich (55) für die Intensitäten der grünen und der roten Linie:

$$I_a = k \varepsilon_s N^2 O_2 \quad (9a)$$

$$I_b = \varkappa \varepsilon_d (k \varepsilon_s N^2 O_2 + k' N_2^A O_3) \quad (9b)$$

und

$$\frac{I_a}{I} = \varkappa \varepsilon_d \left( 1 + \frac{k' N_2^A O_3}{k \varepsilon_s N^2 O_2} \right). \quad (10a)$$

Es ist demnach:

$$\frac{\Delta_d}{\varepsilon_s n_s} = \frac{k N_2^A O_3}{k \varepsilon_s N^2 O_2}. \quad (10b)$$

In der Gl. (10) bedeuten die chemischen Symbole  $N_2^A, O_3$  die relativen Konzentrationen der betreffenden Stoffe. Aktiver Stickstoff wird als atomärer Stickstoff behandelt. Da die relative Konzentration, besonders von  $N_2^A, N$  und  $O_3$ , und ihre Höhenvariationen große Änderungen untergehen können, versteht man daß die Höhenvariation von  $I_b/I_a$  Änderungen unterworfen sind. Das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial deutet darauf, daß  $I_b/I_a$  immer mit steigender Höhe zunimmt.

Für die Intensität einer der durch die Elektronenstrahlen direkt angeregten Stickstoffbande hat man:

$$I_B = q(v) N_2 \quad (11)$$

Die Größe  $q(v)$  ist eine für jede Bande charakteristische Anregungsfunktion.

Für das Verhältnis der Stärke der grünen Nordlichtlinie ( $a$ ) und einer der negativen Banden ( $c$ ) bekommt man durch die Gln (9a) und (11):

$$\frac{I_a}{I_c} = \frac{k \cdot \epsilon_s N^2 O_2}{q(v) \cdot N_2}, \quad (12)$$

Das Verhältnis  $O_2/N_2$  ist annähernd unabhängig von der Höhe. Die Abnahme von  $(I_a/I_c)$  mit steigender Höhe sollte demnach auf der Abnahme der Größe  $\frac{\epsilon_s N^2}{q(v)}$  beruhen.

In bezug auf die Typeneffekte ist ihre Deutung noch unklar. Die relative Verstärkung der negativen Banden und des roten  $OI$ -Tripletts beim Übergang von starken und scharfen bis schwachen und diffusen Formen und die große Zahl schwacher Linien in den Spektren von diffusem Nordlicht wäre verständlich, falls die letzten durchschnittlich in größeren Höhen aufträten. Eine solche Deutung läßt sich nicht aufrecht erhalten, denn Höhenmessungen haben gezeigt, daß auch diffuse Formen bis Höhen von etwa 100 km hinunterdringen können; und weiter finden wir (52), daß auch die erste positive Gruppe bei den schwachen diffusen Formen verstärkt auftritt, während ihre relative Intensität bei steigender Höhe rasch abnimmt.

Es ist möglich, daß die Typeneffekte recht komplex sind und daß auch Höheneffekte mitwirken können, aber sie werden nicht im ganzen die Typeneffekte erklären können.

Eine befriedigende Erklärung der Typeneffekte ist noch nicht gegeben.

## 10. Was das Nordlicht über Zusammensetzung und Zustände der höchsten Atmosphärenschichten lehrt.

Schon im Jahr 1923 war die Spektralanalyse des Nordlichts so weit geführt, daß man sagen konnte (44, 45, 46), daß die Spektren von  $H_2$  und He nicht mit merkbarer Intensität im Nordlicht auftreten. Wenn man den Anregungsvorgang in Betracht zieht, war damit gezeigt, daß die früher allgemein angenommene obere Grenzschicht von leichten Gasen nicht vorhanden war.

Gleichzeitig ergab die Spektralanalyse — besonders die nachgewiesene Verstärkung der negativen  $N_2$ -Banden mit steigender Höhe — zusammen mit Höhenmessungen, daß Stickstoff *in molekularem Zustand* einen dominierenden Bestandteil der Atmosphäre bis an die höchsten Spitzen der äußerst hohen Nordlichtstrahlen ausmachte. Die Höhenmessungen nach der STÖRMERSchen Methode haben für die Strahlen Höhen von 600 km oder noch mehr ergeben.

Das ideale Gleichgewicht und die Unbeweglichkeit der Luftmassen oberhalb etwa 10 km — welche den früheren Berechnungen zugrunde gelegt war — existiert nicht, sondern selbst bis an die äußerste Atmosphärengrenze werden die Luftmassen durch mehr oder weniger turbulente Bewegungen vermischt.

Wenn man die Höhenänderung von Druck ( $p$ ) und Dichte ( $\rho$ ) finden will, rechnet man so, als ob die Luft ein einheitliches Gas (mit Mo.Gewicht 28,96) wäre. Die barometrische Höhenformel läßt sich dann in der folgenden einfachen Form schreiben:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\rho}{\rho_0} = e^{-\frac{h'}{H}}, \quad (13 a)$$

$$h' = \int_0^h \frac{T_0}{T} dh. \quad (13 b)$$

( $h'$ ) ist eine zugeordnete Höhe, welche von der Temperaturverteilung abhängt. Diese Form ist bequem, indem man ( $p$ ) und ( $\rho$ ) einmal für alle für eine bestimmte Temperatur  $T_0 = 273$  als Funktion von ( $h$ ) ausrechnen kann, und die Verbindung von ( $h'$ ) und die wirkliche Höhe ( $h$ ) ist für jede gegebene Temperaturverteilung einfach zu finden. Für  $T_0 = 273$  erhält man für die reduzierte Höhe  $H = 7,983$  km.

Wie wir sehen werden, gilt die Gl. (13) nicht für die Nordlichtregion. Es ist jedoch von Interesse, zu sehen, welche Drucke und Dichten unter verschiedenen Aufnahmen über die Temperaturverteilung in der Nordlichtregion existieren würden, falls die Gl. (13) bis an die höchsten Atmosphärenschichten verwendbar war. Die Ergebnisse einer solchen Berechnung sind in Tabelle 7 gegeben (54).

Tabelle 7.

h km	$T = T_0 = 273^\circ \text{K}$		0 — 10 km, $T = 273 (1 - 0,018315 h)$	
	$\log \frac{p}{p_0} = \log \frac{\rho}{\rho_0}$	p mm	$h > 10$ km, $T = T'_0 = 223^\circ \text{K}$	
			$\log \frac{p}{p_0} = \log \frac{\rho}{\rho_0}$	p mm Hg
10	—0,5437	217,36	—0,6008	190,53
20	1,0874	62,15	1,2664	41,16
30	1,6311	17,77	1,9320	8,88
40	2,1748	5,08	2,5976	1,92
50	2,7185	1,45	3,2632	$4,15 \cdot 10^{-1}$
60	3,2622	$4,16 \cdot 10^{-1}$	3,9288	$0,90 \cdot 10^{-1}$
70	3,8059	$1,19 \cdot 10^{-1}$	4,5944	$1,93 \cdot 10^{-2}$
80	4,3496	$3,40 \cdot 10^{-2}$	5,2600	$4,18 \cdot 10^{-3}$
90	4,8933	$0,97 \cdot 10^{-2}$	5,9256	$0,90 \cdot 10^{-3}$
100	5,437	$2,78 \cdot 10^{-3}$	6,5912	$1,95 \cdot 10^{-4}$
200	10,874	$1,02 \cdot 10^{-8}$	13,2473	$4,30 \cdot 10^{-11}$
300	16,311	$3,71 \cdot 10^{-14}$	19,9033	$0,95 \cdot 10^{-17}$
400	21,748	$1,36 \cdot 10^{-19}$	26,5594	$2,10 \cdot 10^{-24}$
500	27,185	$4,96 \cdot 10^{-25}$	33,2154	$4,63 \cdot 10^{-31}$

Die Berechnung ist zuerst nach Gl. (13a) für  $T_0 = 272^\circ \text{K}$  durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der linken Hälfte der Tabelle 7 angegeben. Die Zahlen der beiden letzten Kolonnen sind unter den folgenden Voraussetzungen berechnet: Zwischen Erdboden und einer Höhe von 10 km nimmt die Temperatur nach der Gleichung:  $T = 273 (1 - 0,018315h)$

von  $T_0 = 273^\circ\text{K}$  bis  $T'_0 = 223^\circ\text{K}$  linear ab. Für Höhen größer als 10 km ist  $T = \text{konstant} = T'_0$  gesetzt.

Ein Vergleich der rechten und linken Hälfte der Tabelle 7 zeigt, daß die Temperatur in dem unteren Teil der Atmosphäre einen großen Einfluß auf Dichte und Druck in den höchsten Schichten ausübt. Verschiedenheiten in der Temperaturverteilung über der Erde, z. B. zwischen Tropen und arktischen Gegenden oder zwischen Tages- und Nachtzeiten, sollten erhebliche horizontale Strömungen in den höchsten Atmosphärenschichten veranlassen.

Die Lichtintensität eines Nordlichtstrahls ist von der unteren bis an die obere Grenze von derselben Größenordnung (27). Unter Berücksichtigung der verschiedenen Möglichkeiten für Intensitätsvariationen (27) längs der Strahlen, und der Tatsache, daß  $\text{N}_2$ -Moleküle bis an die oberen Strahlengrenze einen dominierenden Bestandteil der Atmosphäre ausmachen, hat VEGARD den Schluß gezogen (44, 45, 46), daß unter Umständen die Materiedichte äußerst langsam mit der Höhe abnimmt.

In den Arbeiten von 1923 (44, 45, 46) macht VEGARD darauf aufmerksam, daß man wenigstens rein formell eine beliebig langsame Dichteabnahme bei passender rascher Temperatursteigerung aus der barometrischen Höhenformel ableiten kann. Um eine genügend langsame Dichteänderung zu bekommen, müßte man annehmen, daß die Temperaturen schon in Höhen von 250 km bis auf mehrere Tausend Grad gestiegen waren. Die Wirkung einer Temperatursteigerung ist durch Tabelle 8 illustriert. Die Zahlen für  $\log \frac{p}{p_0} = \log \frac{\rho}{\rho_0}$  sind unter der Voraussetzung berechnet, daß im Intervall 100—250 km die Temperatur von  $T'_0 = 223^\circ\text{K}$  bis  $T = 1200^\circ\text{K}$  steigt.

Selbst unter der Voraussetzung einer solchen raschen Temperatursteigerung würde in einer Höhe von 500 km, wo noch die Nordlichtstrahlen häufig mit großer Intensität auftreten, die Dichte etwa 100000mal kleiner als in einer Höhe von 100 km sein, und auch diese Dichteabnahme ist zu rasch, um die langen Strahlen zu erklären.

Schon aus den hier angegebenen Gründen hat VEGARD die Annahme solcher hohen Temperaturen verworfen, und er macht darauf aufmerksam, daß die geringe Ausbreitung der negativen Rotationsbanden — mit Aufnahmen von Stickstoffspektren von Quellen bekannter Temperaturen verglichen — direkt beweist, daß die Temperatur in der Nordlichtregion recht niedrig ist. Es mußte eine andere Erklärung für die langsame Dichteabnahme gefunden werden. 1923 wurde von VEGARD eine Theorie der höchsten Atmosphärenschichten entwickelt, welche auf der lichtelektrischen Wirkung sehr kurzweiliger Sonnenstrahlung beruhte und welche keine hohe Temperatur erforderte.

Tabelle 8.

$h$	$-\log \frac{\rho}{\rho_0}$
100	6,59
150	8,27
200	9,13
250	9,72
300	10,17
400	10,83
500	11,32

*Es wurde angenommen, daß die Sonne neben der kurzwelligen Temperaturstrahlung auch Strahlung von sehr kurzen Wellen — von der Art der weichen Röntgenstrahlen — aussendete.*

Daß solche Strahlen von der Sonne emittiert werden, folgt ohne weiteres aus den Nordlichterscheinungen. Damit die Elektronenstrahlen von der Sonne bis 90—70 km vom Erdboden herunterdringen können, müssen sie Energien von mehreren Tausend Elektronenvolt besitzen. Solche Strahlen werden in der Sonnenatmosphäre Röntgenstrahlen anregen. Sowohl die kurzwellige Temperaturstrahlung (ultraviolettes Licht) als auch die weichen Röntgenstrahlen werden eine Ionisation der oberen Atmosphärenschichten hervorrufen.

Eine Strahlenart mit bestimmten Absorptionskoeffizienten wird eine maximale Ionenproduktion pro  $\text{cm}^3$  in einer Höhe hervorrufen, die man mit Kenntnis der Massenverteilung und des Absorptionskoeffizienten leicht berechnen kann (17).

Die Intensität desjenigen Teils der Temperaturstrahlung, für welche die Photonen ( $h\nu$ ) eine für die Ionisation genügende Energie besitzen, ist sehr gering, und durch den Ionisationsprozeß werden nur Elektronen von recht geringer Energie (von einigen Volt) frei gemacht. Die losgeschossenen langsamen Elektronen werden sich nicht weit von den zurückgebliebenen positiven Teilchen entfernen.

*Andere Verhältnisse aber treten ein, wenn Photonen von großer Energie in die Atmosphäre hineindringen (44).*

Die kinetische Energie ( $E$ ) der Photoelektronen ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$E = c^2 m_0 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - 1 \right) = h\nu - ev_i \quad (14)$$

$ev_i$  ist die Ionisierungsenergie, die aber für große  $h\nu$ -Werte keine größere Bedeutung hat.

Die sekundären Elektronenstrahlen, die nach unten gerichtet sind, bewegen sich nach Orten größerer Dichte und werden bald absorbiert. Die nach oben gerichteten dagegen werden eine viel längere Wegstrecke durchlaufen, bevor sie absorbiert werden. Je höher der Ionisationsprozeß stattfindet, je weniger werden die aufwärts oder seitwärts gehenden Elektronenstrahlen durch Absorption beeinflusst.

*Die Photoelektronen, welche in sehr großen Höhen (an der „Grenze“ der Atmosphäre) entstehen, würden die Erde verlassen, falls dies nicht durch elektrische Felder verhindert würde, und das elektrische Feld, welches das Wegfliehen der Elektronenstrahlen verhindert, bildet sich automatisch durch den Strahlungsprozeß selbst, denn wenn die Elektronen hinauf-fliegen, entsteht ein Überschuß von positiven Ionen tiefer in der Atmosphäre, wodurch ein Kraftfeld entsteht. Dieses Feld bewirkt nicht nur, daß die Elektronen nicht wegfliehen, sondern auch, daß die unterliegende*

*positive geladene Atmosphäre einen Auftrieb erleidet, welcher der Wirkung der Schwere entgegenwirkt.*

Die Elektronen großer Geschwindigkeit tragen gewissermaßen die positiv geladene Materie mit sich, erstens die positiven Ionen, aber wegen der Stoßvorgänge werden auch neutrale Partikeln mitgeführt.

Es bildet sich gewissermaßen eine elektrische Doppelschicht, deren nach oben gerichtete negative Seite durch die ausgeschleuderten Elektronen gebildet wird. Es bildet sich also hoch oben eine Elektronenwolke (mit Atomen oder Molekülen vermischt), welche eine recht hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen kann.

Die Höhe der Elektronenwolke und also die Höhe, zu welcher die Materie getrieben wird, wächst mit der Strahlenergie. Jede homogene Strahlengattung soll eine bestimmte Elektronenwolke veranlassen.

Die Photonenstrahlen gehen geradlinig von der Sonne bis zur Erde, und nur die Tagessseite wird dadurch primär angeregt. *Die Aussendung von sekundären Elektronenstrahlen hat zur Folge, daß die Materie der obersten Atmosphärenschichten emporsteigt, und die eigentliche Atmosphäre wird von einer Korona umgeben, welche besonders an der Tagessseite stark ausgebildet ist.*

Wegen der Wirkung des Magnetfeldes und der Verteilung der Intensität der Sonnenstrahlen muß die Höhe der Erdkorona an dem magnetischen Äquator ein ausgeprägtes Maximum besitzen, und hierdurch erklärte sich das Zodiakallicht.

Die Bezeichnung „Erdkorona“ hat einen tieferen physikalischen Sinn, denn nach der vom Verfasser entwickelten Koronatheorie sollte die Korona der Sonne und diejenige der Erde wesentlich auf denselben Vorgängen beruhen (vgl. Abh. 21, 22). ROSSELAND hat später diese Theorie einer mathematischen Behandlung unterworfen.

Die Erdkorona hat wohl auf der Tagessseite und in der Dämmerungsschicht ihre vollständigste Ausbildung, muß sich aber auch im Erdschatten auf der Nachtseite, besonders in sehr großen Höhen, ausbreiten.

Findet der Ionisationsvorgang in einer großen Höhe und in der Nähe der Dämmerungsschicht statt, so werden sich die Elektronenstrahlen in horizontaler Richtung eine lange Strecke vor Absorptionseintritt bewegen können. Auch auf der Nachtseite muß eine Art von elektrischer Doppelschicht mit der negativen Seite nach oben sich ausbilden. Dieses Feld wird den Elektronen eine nach der Erde gerichtete Beschleunigung geben. Die Elektronen, welche in annähernd horizontaler Richtung gegen die Nachtseite hin sich bewegen, werden durch das Feld um die Erde gebogen. Die Elektronenstrahlen werden natürlich auch der Wirkung des magnetischen Feldes ausgesetzt, wodurch die Bahnen sehr verwickelt werden. *Wäre aber an der Nachtseite keine Doppelschicht mit nach oben gerichteter elektrischer Kraft vorhanden, so würden die von den höchsten Schichten auf der Tagessseite kommenden Photoelektronen auf der*

Nachtseite die Erde verlassen. Dies hat sofort die Ausbildung eines elektrischen Feldes (Doppelschicht) zur Folge.

*Die Elektronenwolke in der höchsten Atmosphärenschicht und ein zugehöriges elektrisches Feld, welches Materie in die Höhe treibt, verbreitert sich also um die ganze Erde herum; sie bildet sich also auch auf der Nachtseite.*

Da die Nachtseite nicht direkt von Photonenstrahlen und ultraviolettem Sonnenlicht getroffen wird, ist die Materienmenge, welche nach großen

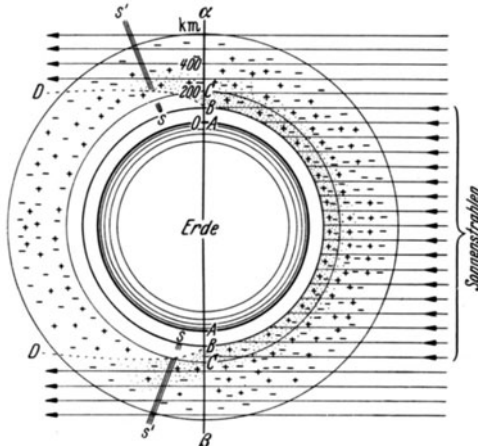


Abb. 8. Schematische Darstellung der höchsten Atmosphärenschichten.

Höhen getrieben wird, viel geringer als an der Tagesseite. Dies ist in den niedrigsten Partien der Nordlichtregion (etwa im Bereich von 80 bis 150 km) besonders ausgeprägt. In den viel größeren Höhen wird, wie gesagt, die Elektronenwolke mit zugehöriger Materie an der Nachtseite durch den Vorgang der Koronabildung an der Tagesseite gespeist und aufrecht gehalten.

Die Verhältnisse sind in der Abb. 8 schematisch angedeutet. (A) ist die Erdoberfläche, (B) die untere

Grenze der Nordlichtregion, die in einer Höhe von etwa 80 km liegt, und welche sich bis Höhen von mehreren Hundert Kilometer erstrecken kann. Die obere Begrenzung ist schematisch durch die Kugelfläche (C) angedeutet. Die Partien der Nordlichtregion, welche direkt durch Sonnenstrahlen getroffen werden (rechts vom Schnitt  $\alpha$ — $\beta$ ), haben besonders im unteren Bereich von 90—200 km eine größere Materiedichte als im Schatten.

Der Übergang zwischen Partien von größerer bis viel geringerer Dichte an der Nachtseite ist in der Abbildung durch die Linien (B—D) angedeutet.

Die durch den photoelektrischen Effekt der Sonnenstrahlung hervorbrachte Materieverteilung macht den Eindruck, als ob die Atmosphäre in der Nordlichtregion eine Kontraktion erlitten hätte, und das hat gewissermaßen auch stattgefunden, denn wenn der direkte photoelektrische Hebungsprozeß aufhört und die Temperatur der Unteratmosphäre sinkt, bewegt sich die Materie durch die Schwere schnell nach unten. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Grenze (BD) zwischen größerer und kleinerer Dichte recht scharf ist.

Aus der hier skizzierten Theorie der höchsten Atmosphärenschichten hat der Verfasser schon 1923 (44, 46) den Schluß gezogen, daß man



in der Dämmerungszeit, wenn die höchsten Atmosphärenschichten noch in der Sonne liegen, besonders lange Nordlichtstrahlen erwarten kann. Diese Voraussage ist später durch STÖRMERS (29) Messungen von den sonnenbelichteten Nordlichtstrahlen und HARANGS Messungen des sonnenbelichteten Nordlichtbogens in schöner Weise bestätigt worden.

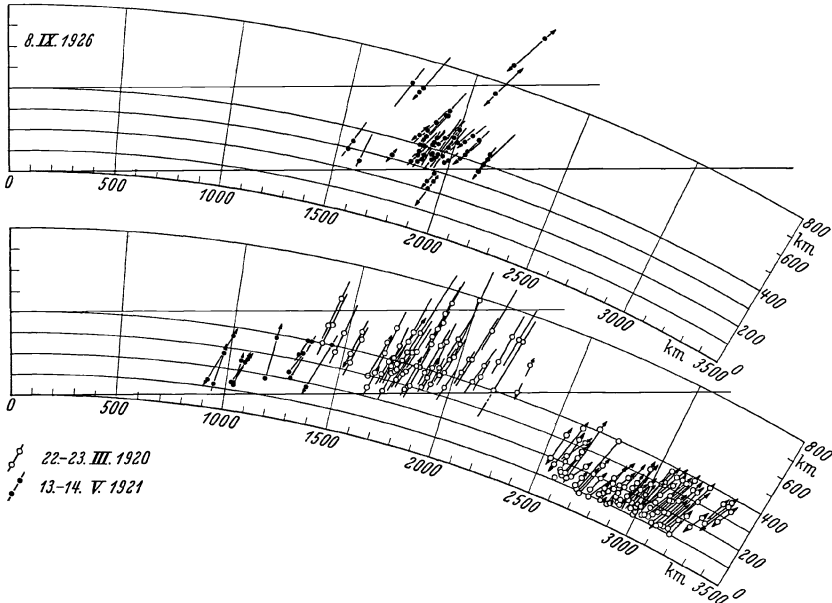


Abb. 9. Nordlichtstrahlen in sonnenbelichteter Atmosphäre und im Erdschatten. (Nach STÖRMERS.)

Ein Nordlichtstrahl wie (S—S') in der Abbildung geht erst durch eine obere dichtere Schicht, weiter über die Grenzlinie (BD) in eine Schicht von kleinerer Dichte hinein, wonach die Dichte exponentiell [etwa nach Gl. (13)] zunimmt.

Falls der Strahl nicht sehr tief geht, wird die Intensität nur bis zu der Grenzlinie (BC) eine merkliche Größe haben, und der Strahl endet anscheinend an dieser Grenzlinie. Die Erscheinung ist in schlagender Weise durch Abb. 9 illustriert, welche die untere Grenze von sonnenbelichteten Nordlichtstrahlen nach STÖRMERS Messungen wiedergibt. Die sonnenbelichteten Strahlen enden an der Schattengrenze.

Haben die Strahlen größeres Durchdringungsvermögen, so werden sie tiefer unten wegen der Zunahme der Dichte wieder sichtbar. Auch diese Erscheinung ist mehrmals bei den photographischen Messungen STÖRMERS vorgekommen (9, 29). Diese Erscheinung, welche eine Folge meiner Theorie der höchsten Atmosphärenschichten ist, läßt sich nicht durch irgendwelche Annahmen über die Temperatur erklären. Denn

*bei den Formeln (13) für die Dichtenvariation mit der Höhe läßt sich keine Temperaturvariation angeben, welche ein Dichtemaximum geben würde. Diese Gleichungen gelten also nicht für die Nordlichtregion.*

Für die Nordlichtregion darf man überhaupt nicht von einer Gleichgewichtsverteilung, sondern wohl von einem annähernd stationären Zustand sprechen. Der stationäre Zustand, welcher sich in einem gewissen Augenblick annähernd eingestellt hat, ändert sich aber und oft rasch von Zeit zu Zeit, teils wegen der Rotation der Erde, aber wesentlich dadurch, daß die Intensität und Qualität der effektiven Sonnenstrahlung erheblichen Schwankungen unterworfen sind.

In dieser Verbindung darf man auch darauf aufmerksam machen, daß die starke Ionisation und Dissoziation in der Nordlichtregion eine Herabsetzung des durchschnittlichen Molekulargewichtes und eine Vergrößerung von  $H$  [Gl. (13)] verursacht. Besonders die recht erhebliche Konzentration der freien Elektronen in den größten Höhen wird eine erhebliche Verminderung des Molekulargewichtes hervorrufen. Dies wird auch eine Verlangsamung der Dichteabnahme mit der Höhe bewirken, welche besonders auf der Dichtenverteilung auf der Nachtseite eine Rolle spielen kann. Aber selbst wenn man diese Abnahme des effektiven Molekulargewichtes berücksichtigt, wird eine Verteilung nach der Gasgleichung kein Dichtenmaximum geben können.

### 11. Die Temperatur in der Nordlichtregion.

Die im Nordlichtspektrum vorkommenden Banden geben uns ein zuverlässiges Mittel für die Feststellung einer oberen Grenze für die Temperatur im Bereiche der Nordlichtlumineszens. Nordlichtspektrogramme für Temperaturmessungen wurden von VEGARD in den Jahren 1922—26 aufgenommen. Die quantitativen Ausmessungen (20, 66) ergeben Temperaturen zwischen  $-24^{\circ}$  und  $-43^{\circ}$  C. Später sind die Messungen von VEGARD und TÖNSBERG fortgesetzt (53, 67).

Die Methode beruht auf der Bestimmung der Intensitätsverteilung innerhalb einer Rotationsbande, und für diesen Zweck eignet sich besonders der  $R$ -Zweig einer Bande der negativen Gruppe. In bezug auf Einzelheiten des Verfahrens ist auf die veröffentlichten Arbeiten hinzuweisen.

Die Zuverlässigkeit dieser Methode ist durch ausgedehnte Laboratoriumsversuche festgelegt. Wir erwähnen z. B. die Untersuchungen von ORNSTEIN und seiner Schule (72, 73) als auch die von VEGARD und seinen Mitarbeitern besonders mit Rücksicht auf das Nordlichtproblem ausgeführten Laboratorienmessungen (68, 69, 70, 71).

Ein Versuch von ROSSELAND und STEENSHOLT (74), die Temperatur in der Nordlichtregion durch die Intensitätsverteilung der Oszillationsbanden zu bestimmen, führt nicht zum Ziel. Einfache Überlegungen zeigen, daß die Intensitätsverteilung der Banden im Nordlichtspektrum

wesentlich durch das FRANCK-CONDONSche Prinzip geregelt ist, und daß eine niedrige Temperatur keinen wesentlichen Einfluß ausübt. Für Banden, welche tatsächlich bei der Temperatur der flüssigen Luft emittiert sind, würden die Berechnungen von ROSSELAND und STEENS-HOLT mehrere Tausend Grad geben.

Wegen der geringen Energiestufen sind dagegen die Rotationsbanden sehr temperaturempfindlich und sind für Temperaturmessungen sehr geeignet.

Die bisher ausgeführten quantitativen Temperaturmessungen sind auf Grundlage von Spektrogrammen, welche mit einem recht großen und lichtstarken Glasspektrographen aufgenommen sind, durchgeführt. Zwei von diesen Spektrogrammen sind in Tafel I (*E, H*) gezeigt. Die Bande 4278 hat für diesen Spektrographen die besten Schwärzungsbedingungen und ist für die Temperaturmessungen verwendet. Man bemerkt, daß der *R*-Zweig von dem *P*-Zweig gut getrennt ist, und daß der *R*-Zweig recht schnell abklingt, was ohne weiteres zeigt, daß die Temperatur recht niedrig sein muß.

Eine Zusammenstellung der bis jetzt gewonnenen Ergebnisse ist in Tabelle 9 gegeben.

Tabelle 9.

Zeitraum der Exposition	$T$ °K	$t$ °C	
9/10 — 31/12 — 1923	241	—32	} VEGARD
7/1 — 15/1 — 1924	249	—24	
16/1 — 12/4 — 1924	230	—43	
15/2 — 20/2 — 1933	231	—42	} VEGARD und TÖNSBERG
21/2 — 26/2 — 1933	228	—45	
17/3 — 7/4 — 1933	218	—55	
3/3 — 23/3 — 1934	219	—54	
15/10/35 — 28/3 — 1936	241	—32	
3/12/36 — 10/4 — 1937	234	—39	
29/11 — 11/12 — 1937	216	—57	
8/1 — 9/3 — 1938	210	—63	
Mittel	228,8	—44,2	

Es ist die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß sich die Temperatur mit der Zeit und mit der Höhe ändern kann. In dem Falle sind die gefundenen Temperaturen als Durchschnittswerte in bezug auf die Expositionsauer und das Höhenintervall, in welchem das Leuchten während der Exposition aufgetreten ist, anzusehen.

Die Messungen zeigen, daß im Höhenintervall zwischen 90—140 km, aus welchem das meiste Leuchten stammt, die Temperatur im Durchschnitt etwa  $-44,2^{\circ}\text{C}$  beträgt; sie besitzt also dort ungefähr denselben Wert wie in dem niedrigeren Teil der Stratosphäre.

Obwohl es sichergestellt ist, daß die Temperatur im Bereiche 90 bis 140 km den geringeren Wert von etwa  $-44^{\circ}\text{C}$  hat, so dürfte man doch

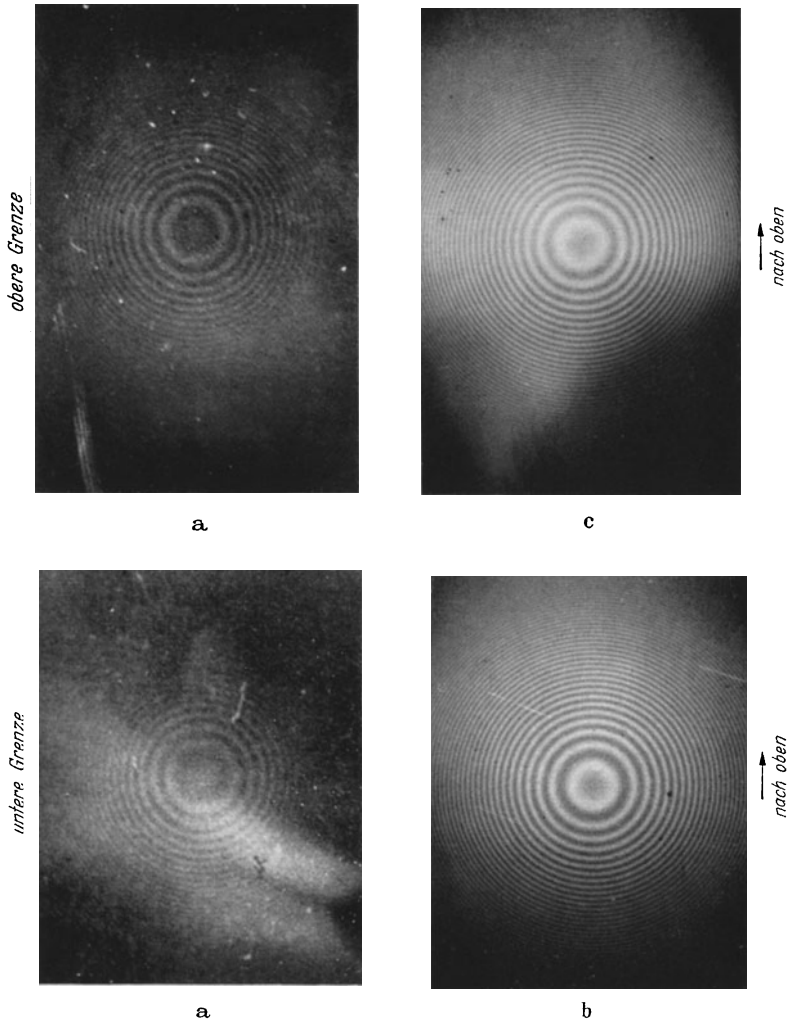


Abb. 10. Interferometeraufnahmen der grünen Nordlichtlinie. a und a' Aufnahmen von Oslo, Mai 4.—5. 1937. Die Interferometerplatte hatte die Dicke 1,5 mm. a entspricht der unteren, a' der oberen Grenze des Nordlichts. b und c Aufnahmen von Tromsø, 26. Januar 1938. Expositionszeit etwa eine Stunde. Dicke der Interferometerplatte 2,5 mm. Vergrößerung von a und a' ist etwa die doppelte derjenigen von b und c.

die Möglichkeit untersuchen, ob vielleicht die Temperatur von diesem Intervall ab rasch mit der Höhe steigt. Damit einer solchen Zunahme eine Bedeutung für die Erklärung der langsamen Dichteabnahme zukommt, müßte die Temperatur schon in Höhen von 250—300 km bis

mehr als  $1000^{\circ}\text{C}$  gestiegen sein. Ob eine solche rasche Temperatursteigerung vorhanden ist, läßt sich in mehreren Weisen prüfen.

Mit Hilfe von lichtstarken Spektrographen kann man Spektren von den oberen Enden von sehr langen Nordlichtstrahlen aufnehmen und mit solchen von der unteren Grenze vergleichen. Selbst wenn man mit recht geringer Dispersion arbeitet, wird man jedoch für die Bande 3914 eine solche Breite des  $R$ -Zweiges bekommen, daß man Temperaturänderungen von viel weniger als  $1000^{\circ}$  gut erkennen und annähernd messen kann. Derartige Untersuchungen sind von VEGARD und TÖNSBERG angefangen.

Eine andere Methode, die von VEGARD beschrieben und verwendet ist (75), gründet sich auf die Messung der thermischen Verbreiterung der atomaren  $OI$ -Linie (5577) oder (6300) mit Hilfe eines Interferometers. Der Bau des Interferometers ist früher beschrieben.

Die Untersuchungen für die mögliche Temperatursteigerung mit der Höhe lassen sich in zweierlei Weisen durchführen.

1. Das Interferometer wird auf weit entferntes, am besten strahlenförmiges Nordlicht gerichtet, wodurch die Achse des Instruments annähernd senkrecht auf der Strahlenrichtung steht. Das Licht am oberen Teil der photographischen Platte entspricht der unteren Partie des Nordlichts, während der untere Teil der Platte Licht von den oberen Strahlenbereichen empfängt. Unter günstigsten Umständen kann man erreichen, daß dem oberen und unteren Teil des Ringsystems Höhenunterschiede von etwa 150—200 km entsprechen.

2. Man kann auch so verfahren, daß man — am besten auf derselben Platte — zwei Interferometerbilder aufnimmt. Bei der Aufnahme wird für das eine Bild die untere, für das andere die obere Grenze des Nordlichts anvisiert.

Die beiden Verfahren sind schon geprüft. Einige Ergebnisse auf Grundlage von Aufnahmen der roten Linie in Oslo sind schon veröffentlicht (75). *Die Interferometerringe der  $OI$ -Linien zeigen keine Andeutung von zunehmender Breite mit steigender Höhe. Die Temperatur kann also jedenfalls nicht viel mit der Höhe zunehmen.*

Dies Ergebnis ist durch Aufnahmen, welche kürzlich mit verbesserter Apparatur in Tromsö gemacht sind, bestätigt worden. Einige Interferometeraufnahmen, welche die Linienschärfe in verschiedenen Höhen zeigen, sind in Abb. 10 dargestellt.

## **12. Bestätigung der Theorie durch Radioechoversuche. Erklärung der Ionenschichten $E$ , $F_1$ , $F_2$ usw.**

Um die Fortpflanzung der elektrischen Wellen um die Erde zu erklären, hatten HEAVISIDE und KENNELLY im Jahr 1902 die Existenz einer leitenden Schicht hoch in der Atmosphäre angenommen.

Über die Höhe und Ausdehnung dieser Schicht — die zuerst rein hypothetischer Natur war — wußte man zuerst nichts. Eine tiefere

Einsicht in die Bildungsweise, Lage und Ausdehnung der leitenden Schicht wurde zum erstenmal 1923 durch die erwähnten Nordlichtuntersuchungen erbracht.

Es zeigte sich erstens, daß die HEAVISIDE-KENNELLY-Schicht durch die äußerste Begrenzung der Atmosphäre gebildet war, und daß sie eine Ausdehnung von mehreren hundert km hatte.

Weiter führten die Nordlichtuntersuchungen zu einem Zustand der höchsten Atmosphärenschichten, nach welchem mindestens drei Schichten maximaler elektrischer Leitungsfähigkeit (Ionendichte) existieren sollten. Denn die äußerst kurzwellige Strahlung (Röntgenstrahlentypus) liefert zwei Maxima: ein tieferes, dadurch bestimmt, daß die pro Längeneinheit absorbierte Strahlenenergie ein Maximum ist, und ein höher liegendes, welches in der erwähnten Weise durch die nach oben und seitwärts gehenden sekundären Elektronenstrahlen gebildet ist.

Außerdem muß der kurzwellige Teil der Temperaturstrahlung mindestens ein Maximum geben. Wegen der geringen Energie dieser Photonen wird diese Strahlung wahrscheinlich keine hochliegende Elektronenwolke veranlassen, sondern man bekommt nur ein Maximum, wo die totale Absorption pro Längeneinheit des ultravioletten Lichtes den größten Wert hat (17, 20, 82).

Nachdem die Reflektion der Radiowellen von der oberen Atmosphäre von APPLETON und BARNETT (76) und von BREIT und TUVE (77) erkannt war, zeigte es sich, daß die Reflektionen in Höhen zwischen etwa 80 km bis mehrere hundert km stattfinden könnten.

Schon die Messungen von BREIT und TUVE ergaben Reflektion in Höhen bis mehr als 200 km, und die weiteren Messungen nach der Impulsmethode von BREIT und TUVE, die besonders von APPLETON und seinen Mitarbeitern ausgeführt wurden, zeigten, daß mehrere Schichten maximaler Ionisation und Leitfähigkeit vorhanden sind.

Wie zu erwarten ist, sind die Verhältnisse recht kompliziert. Es liegt aber außerhalb des Rahmens dieses Berichtes, eine Übersicht über die Erforschung der Nordlichtregion (Ionosphäre) mit Radiowellen zu geben. Wir können in diesem Zusammenhang auf einige schon vorliegende, zusammenfassende Berichte über dieses Forschungsgebiet hinweisen (78, 79, 80, 81). Wir werden uns darauf beschränken, einige der Hauptergebnisse der Radioforschung zu erwähnen, und sehen, wie sie im Lichte der aus der Nordlichtforschung hervorgegangenen Auffassung der höchsten Atmosphärenschichten gedeutet werden können.

Am Tage hat man gewöhnlich mindestens drei wohldefinierte Schichten, eine  $E$ -Schicht in einer Höhe von etwa 100 km, eine  $F_1$ -Schicht in einer Höhe von etwa 200 km und eine  $F_2$ -Schicht, für welche die Höhe der maximalen Leitfähigkeit von etwa 200–500 variieren kann.

Die typische  $E$ -Schicht und die  $F_1$ -Schicht gehören der Tagessseite, während die  $F_2$ -Schicht sowohl auf der Tagessseite wie auf der Nachtseite auftritt. Die  $F_1$ -Schicht läßt sich nur bei Sonnenhöhen über eine

gewisse Größe getrennt beobachten, während die  $E$ -Schicht auch bei sehr niedrigen Sonnenhöhen auftritt. Diese Verhältnisse sind so, wie wir sie gerade auf Grundlage der früher angegebenen Theorie der oberen Atmosphärenschichten erwarten sollten.

Die  $F_2$ -Schicht entspricht der hochliegenden Elektronenwolke, welche durch die schnellen Photoelektronen der kurzwelligen Strahlen vom Röntgenstrahltypus gebildet wird. Diese Elektronenwolke mit Zubehör (mitgeführter Materie) sollte ja aus den schon angegebenen Gründen die ganze Erde umhüllen. Wie erwähnt, muß aber diese Strahlengattung vom Röntgenstrahltypus durch die direkte Ionenproduktion auf der Tagesseite eine tiefer liegende Schicht maximaler Leitfähigkeit hervorrufen. Hierdurch entsteht nach VEGARD (20, 54) die  $E$ -Schicht, während die  $F_1$ -Schicht durch den ultravioletten Teil der Temperaturstrahlung gebildet wird.

Diese Deutung hat VEGARD durch Berechnungen über die Lage der Ionisationsmaxima auf Grundlage von wahrscheinlichen Absorptionskoeffizienten unterstützen können. So findet er, daß weiche Röntgenstrahlen mit Massenabsorptionskoeffizient  $\mu/\rho = 4000 \text{ cm/g}$  (1000 El.Volt) ein Ionisationsmaximum in einer Höhe von etwa 100 km geben würden. Im Grenzgebiet zwischen Licht und Röntgenstrahlen hat man zwischen etwa 100 und 800 Å ein Gebiet von extrem großer Absorbierbarkeit. Die Strahlen in diesem weiten Gebiet werden ihre Ionisationsmaxima in ungefähr gleicher Höhe haben, und das so entstandene Ionisationsmaximum sollte nach VEGARD die  $F_1$ -Schicht bilden.

Unter der Voraussetzung, daß jedes Photon innerhalb des Wirkungsquerschnittes eines Moleküls von der Größenordnung  $10^{-8} \text{ cm}$  absorbiert wird, findet man (54):

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\pi d^2 N}{M}.$$

( $N$ ) ist AVOGADROS Zahl, ( $M$ ) Molekulargewicht. Setzt man den wirklichen Molekülradius  $d = 4 \text{ Å}$ , ergibt sich  $\mu/\rho = 10^{-8} \text{ cm/g}$ . Mit wahrscheinlicher Annahme über die Dichteverteilung erhält man für die Höhe des Ionisationsmaximums etwa 200 km. Die  $F_1$ -Schicht kann nach VEGARD (54) gerade deshalb zum Vorschein kommen, weil die Lage des Ionisationsmaximums innerhalb eines recht breiten Bereiches von der Wellenlänge unabhängig ist.

Die hier gegebene Deutung der  $E$ -,  $F_1$ - und  $F_2$ -Schichten auf Grundlage der auf den Nordlichterscheinungen aufgebauten Theorie der oberen Atmosphärenschichten erklärt auch ohne weiteres das Verhalten dieser Schichten während der Sonnenfinsternisse. Die maximale Ionendichte der  $E$ - und  $F_1$ -Schicht nimmt ab, sobald die Sonnenfläche verdunkelt wird. Die Schattenwirkung ist momentan, und dies entspricht der hier gegebenen Deutung, daß die beiden Schichten direkt durch die ionisierende Wirkung von Photonstrahlen entstehen (80, 93). Da die  $F_2$ -Schicht nach der gegebenen Theorie um die ganze Erde herumgebildet

ist, muß man erwarten, daß die Sonnenfinsternis nur einen geringen Einfluß auf diese Schicht ausübt (92).

### 13. Die Zerstörung der normalen Ionenschichtbildung während Nordlicht und magnetischer Perturbationen.

Die normale Schichtbildung mit den Schichten  $E$ ,  $F_1$  an der Tagesseite und einer  $F_2$ -Schicht, welche die ganze Erde umhüllt, ändert sich wesentlich während des Nordlichts und während magnetischer Störungen.

Die Veränderungen in der Ionosphäre, welche die magnetischen Störungen begleiten, sind besonders in Tromsö studiert worden. Während des Polarjahres haben eine englische Expedition unter Leitung von E. V. APPLETON (83, 84) und eine deutsche unter Leitung von K. W. WAGNER (85) ausgedehnte Echoregistrierungen in Tromsö unternommen, und während der letzten Jahre sind ähnliche Echoregistrierungen nach der Impulsmethode von BREIT und TUVE an dem Tromsö-Observatorium von L. HARANG durchgeführt (81).

Die typischen Änderungen der Ionosphäre unter magnetischen Störungen lassen sich kurz folgendermaßen angeben:

In dem Höhenbereich, in welchem die  $E$ -Schicht auftritt, erscheint eine reflektierende Schicht, die gewöhnlich, aber unrichtig als  $E$ -Schicht bezeichnet wird. Wir werden sie mit  $E'$  bezeichnen. Diese  $E'$ -Schicht zeigt oft eine abnorm große Elektronen-(Ionen)-Dichte. Gleichzeitig hebt sich die  $F_2$ -Schicht, und ihre maximale Ionendichte nimmt ab. Sämtliche Reflektionen werden schwächer, bis die Echos gewöhnlich ganz ausbleiben.

Das Aufhören der Echos deutet APPLETON durch die Annahme, daß die Wellen schon in den tieferen Schichten absorbiert werden.

Wenn man den beschriebenen Zustand der höchsten Atmosphärenschichten und die BIRKELANDSche Theorie von Nordlicht und den magnetischen Störungen in Betracht nimmt, so läßt sich nach VEGARD (54) das typische Verhalten der Ionosphäre folgendermaßen erklären:

Der Einbruch von großen Elektronenmengen in die Atmosphäre wird das früher erwähnte stationäre Gleichgewicht der  $F_2$ -Schicht zerstören. Das elektrische Feld, welches das Wegfliehen der Elektronen verhindert, wird lokal aufgehoben, und im Bereiche des Elektronenstrahlenniederschlages kehrt sich die Feldrichtung um. Die elektrische Kraft im Nordlicht wird nach unten gerichtet. *Die Elektronen in der  $F_2$ -Schicht werden jetzt nach außen getrieben und führen teilweise Materie mit nach oben.* Das heißt, die  $F_2$ -Schicht hebt sich, wird verwischt, und die maximale Dichte kann so klein werden, daß keine bestimmte Reflektion der elektrischen Wellen entsteht. Auf den Echodiagrammen wird man daher entweder nicht mehr die  $F_2$ -Echos beobachten, oder sie sind sehr verwischt.

Nun ist allerdings die Möglichkeit vorhanden, daß die primären Elektronenstrahlen Sekundärstrahlen bilden. Einige von diesen haben



eine aufwärts gerichtete Geschwindigkeitskomponente, und sie werden die Neubildung einer  $F_2$ -ähnlichen Schicht, die wir als  $F_2'$ -Schicht bezeichnen wollen, veranlassen können.

Durch die Einbrüche von Elektronenstrahlen und Emission von Sekundärelektronen kann auch Materie in die Höhe getrieben werden, und in dieser Weise können wir die Tatsache erklären, daß Nordlichtstrahlen von mehreren hundert km Länge auch in der Nacht auftreten können (88).

Die normale  $E$ -Schicht, die an der Tagesseite durch die Photonenstrahlen entsteht, ist ein recht stabiles Gebilde. Die an der Nachtseite entstehende  $E'$ -Schicht wird durch die geladenen Elektronenstrahlen gebildet, und solange der Niederschlag dauert, wird der Schicht immer negative Ladung hinzugeführt. Elektrische Felder, welche die Schicht zerstören, werden gebildet. Die hoch ionisierte Atmosphärenschicht bewegt sich in allen Richtungen, nicht nur nach oben, sondern auch nach unten. Dies bewirkt einerseits eine Verwischung und Herabsetzung der maximalen Ionendichte und des Reflektionsvermögens der  $E'$ -Schicht. Andererseits bewirkt die elektrostatische Zerstörung, daß die Ionen tiefer in die Atmosphäre hineindringen können, wo sie wegen der größeren Dichte und Stoßzahl eine größere Absorption hervorrufen.

Die Intensität der reflektierten Wellen wird durch Absorption in tieferliegende Schichten herabgesetzt, wie APPLETON angenommen hat. Dieses Eindringen der Ionen in die tieferen Schichten ist ein Bewegungsvorgang. *Sie veranlaßt keine Lichterregung und macht sich also nicht etwa als Nordlicht bemerkbar.*

In naher Verwandtschaft mit der Bildung der nächtlichen  $E'$ -Schicht steht eine zuerst von APPLETON (90) entdeckte Erscheinung, die darin besteht, daß auch am Tage und öfters im Sommer die maximale Ionendichte (die Größe der kritischen Frequenz) abnorm hohe Werte annimmt.

Dies erklärt sich dadurch, daß auch am Tage Niederschläge von Korpuskularstrahlen oder eine plötzliche Intensitätszunahme der weichen Röntgenstrahlen stattfinden können. In solchen Fällen ist möglicherweise die  $E$ -Schicht als Überlagerung mehrerer  $E$ -Schichten, die verschiedenen Strahlungsgattungen entsprechen, aufzufassen. Sie kann z. B. in der Überlagerung einer normalen  $E$ -Schicht mit einer  $E'$ -Schicht bestehen. In gewissen Fällen, wo die Ionenmaxima scharf sind, kann man mehrere getrennte  $E$ -Schichten beobachten.

In naher Verbindung mit dieser abnormen Verstärkung der  $E$ -Schicht steht das neulich entdeckte Phänomen „die Erlöschung“ der Echos (Fade out) (86). Diese Erlöschung tritt an der Tagesseite auf und ist durch einen eigenartigen Typus von magnetischer Störung begleitet. Nach der hier gegebenen Theorie der Ionenschichten erklärt man diese Erlöschungen einfach in folgender Weise:

Unter Berücksichtigung der veränderlichen Sonnentätigkeit ist es möglich, daß gelegentlich auch Röntgenstrahlen, welche größere Energie-

quanten ( $h\nu$ ) und größere Durchdringlichkeit als diejenige der  $E$ - und  $F_2$ -Schichten besitzen, emittiert werden. Es bildet sich ein Ionenmaximum so tief, daß die elektrischen Wellen durch die vergrößerte Stoßzahl absorbiert werden.

Der Typus der magnetischen Störung, welche die Erlöschung begleitet, ist von A. G. McNISH (87) genauer studiert worden. In Übereinstimmung mit der hier gegebenen Erklärung findet er, daß das perturbierende Feld mit demjenigen der täglichen Variation übereinstimmt.

Es ist von Interesse, zu bemerken, daß diese Art von magnetischen Störungen von BIRKELAND (2) eingehend studiert sind. Er nennt diesen Typus „Cyclo-median storms“. Sie treten auf der Tagesseite auf, und er zeigt, daß sie durch elektrische Ströme irgendwo in den höchsten Atmosphärenschichten verursacht werden. Nach dieser Deutung der „Fade Outs“ und ihre Zusammenhänge mit den „Cyclo Median Storms“ muß man annehmen, daß die tägliche Variation des Erdmagnetismus wesentlich durch induzierte Ströme in der  $E$ -Schicht entsteht.

#### 14. Die langsame Dichteabnahme mit steigender Höhe durch Radiochobeobachtungen bestätigt.

Nach APPLETON (91) kann man aus den Beobachtungen über Radioecho die Stoßzahl zwischen den Elektronen und den Molekülen (oder Atomen) bestimmen. Derartige Messungen sind unter anderem von APPLETON und NAISMITH (92) und von FARMER und RATCLIFFE (93) für die  $F_2$ -Schicht ausgeführt worden.

In Übereinstimmung mit der aus den Nordlichtbeobachtungen gefundenen Materieverteilung finden sie abnorm hohe Werte für die Dichte in der  $F_2$ -Schicht. Diese langsame Dichteabnahme wollen APPLETON und seine Mitarbeiter durch eine passende Zunahme der Temperatur mit steigender Höhe erklären. Die Frage ist neulich von MARTYN und PULLEY (94) eingehend diskutiert worden. Unter der Annahme, daß die Temperatur linear zunimmt, finden sie, daß zwischen 100—250 km eine Temperaturzunahme von 300° K bis 1200° K erforderlich ist, um die langsame Dichtenzunahme zu erklären. Die theoretischen Überlegungen von APPLETON und NAISMITH würden eine Temperatur von etwa 3000° K für die  $F_2$ -Schicht geben. Diese Frage ist in Arbeiten von VEGARD diskutiert worden (54, 75).

Die  $F_2$ -Schicht hat auf der Nachtseite eine Dichte von derselben Größenordnung wie auf der Tagesseite. Wahrscheinlich ändert sich die Dichte noch langsamer mit steigender Höhe an der Nachtseite, indem die Dichte in den tieferen Schichten des Nordlichtbereiches die größte Senkung (Kontraktion) erlitten hat. Die Erklärung der Dichtenverteilung an der Nachtseite fordert also eine ebenso rasche Temperatursteigerung, als es für die Tagesseite erforderlich wäre.

Für die Nachtseite aber zeigen die mit Hilfe des Nordlichtspektrums gemachten Temperaturmessungen, daß im Bereiche von 90—140 km

die durchschnittliche Temperatur nur etwa  $230^{\circ}$  K ist, und die Interferometermessungen haben keine Andeutung einer Temperatursteigerung mit der Höhe ergeben. Da im Beobachtungsintervall Steigerungen von mehr als  $1000^{\circ}$  erforderlich wären, so ist hieraus zu schließen, daß die große Dichte in der  $F_2$ -Schicht nicht durch Temperaturzunahme unter Verwendung der Gasgleichungen (13 a) und (13 b) zu erklären ist.

Überhaupt hat APPLETON und mit ihm eine Reihe von anderen Forschern unter anderem HARANG (81) eine Anzahl Erscheinungen, welche bei den Echobeobachtungen auftreten, auf Grundlage der gewöhnlichen Gasgleichungen durch Temperaturänderungen erklären wollen. Das gilt z. B. für die Änderungen (Kontraktionseffekte) an der Nachtseite, die Hebung oder Senkung der Ionenschichten und das Auftreten einer  $F_1$ -Schicht, welche APPLETON als eine durch Temperatursteigerung hervorgebrachte Aufspaltung der  $F_2$ -Schicht ansieht.

Wir haben aber gesehen, daß die Gasgleichung im Nordlichtbereich nicht mehr Geltung hat, und daß die Entwicklung der Ionenschichten und ihr verschiedenes Verhalten an der Tage- und Nachtseite auf photoelektrischen Vorgängen beruhen, welche elektrische Kräfte auslösen, und zwar geschieht dies in einer solchen Weise, daß die typische Struktur der Ionosphäre und ihre Änderungen unabhängig von irgendwelcher Annahme über die Temperatur erklärt wurden.

Die  $F_1$ -Schicht als eine durch Temperatursteigerung bewirkte Spaltung der  $F_2$ -Schicht aufzufassen, läßt sich nicht aufrechterhalten, denn die  $F_1$ - und die  $F_2$ -Schicht liegen oft ungefähr in demselben Höhenbereich, und es läßt sich nicht verstehen, wie eine Temperatursteigerung eine solche Trennung hervorrufen kann. Auch die Tatsache, daß die beiden  $F$ -Schichten ganz verschiedenen Gesetzmäßigkeiten folgen, zeigt, daß sie nicht als eine Spaltung der  $F_2$ -Schicht anzusehen sind, sondern daß sie einen recht verschiedenen physikalischen Ursprung haben müssen.

Die Ionendichte in der  $F_1$ -Schicht ändert sich nach den Gesetzen, welche man unter der Voraussetzung herleitet, daß die  $F_1$ -Schicht direkt durch die ionisierende Wirkung einer von der Sonne geradlinig ausgehenden Strahlung (Photonstrahlung) entsteht, während diese Gesetzmäßigkeiten bekanntlich nicht für die  $F_2$ -Schicht gelten.

### 15. Bemerkungen zur Lumineszenz des Nachthimmels.

Selbst in der dunklen Nacht und selbst wenn kein Nordlicht vorhanden ist, leuchtet der Himmelgrund. Beobachtungen über das Spektrum, welche von SLIPHER (95) und RAYLEIGH (96) gemacht wurden, zeigten, daß das Himmelslicht zum Teil aus einer Lumineszenz der Erdatmosphäre besteht. Das Spektrum zeigte immer eine grüne Linie und noch einige andere Linien und Banden. Wie schon erwähnt, wurde die Wellenlänge der grünen Linie spektrographisch von SLIPHER (36) und mit Interferometer von BABCOCK (37) gemessen, und durch interferometrische

Messungen von VEGARD und HARANG (39, 40) wurde ihre Identität mit der grünen Nordlichtlinie festgestellt.

Über das Spektrum der Nachthimmellumineszenz sind in der letzten Zeit eine bedeutende Anzahl Untersuchungen gemacht. Wir erwähnen die Untersuchungen von SLIPHER (95), RAYLEIGH (96), DUFAY und Mitarbeiter (97, 98), SOMMER (99), RAMANATHAN und KARANDIKAR (101), VEGARD und TÖNSBERG (109), CURRIE und EDWARDS (33), CABANNES und Mitarbeiter (100, 103, 104) und BERNARD (105).

Das Leuchten des Nachthimmels ist recht bedeutenden Änderungen unterworfen, die sich sowohl auf die Intensität als auch auf die spektrale Zusammensetzung beziehen. Diese Schwankungen sind besonders von RAYLEIGH, DUFAY u. a. untersucht.

Die Spektralanalyse des Nachthimmellichts ist durch die geringe Intensität und den diffusen Charakter der auftretenden Banden sehr erschwert. Man muß äußerst lichtstarke Spektrographen verwenden, die dann entsprechend sehr geringe Dispersion besonders im langwelligen Teil besitzen. Ein zusammenfassender Bericht über das Nachthimmellicht, seine Intensität und sein Spektrum ist neulich von DÉJARDIN gegeben, und in bezug auf Einzelheiten können wir auf diese Übersicht hinweisen (105). Wir werden hier nur kurz einige Ergebnisse erwähnen, welche in Verbindung mit dem Nordlichtspektrum und der Physik der höchsten Atmosphärenschichten von besonderer Bedeutung sind.

Im Jahre 1929 hat SLIPHER den langwelligen Teil untersucht und fand außer der grünen Linie noch die folgenden Linien und Banden 5892, 6315, 6530, 6870, 7270. SOMMER (99) hat im selben Bereich auf Grundlage einer Aufnahme sehr kleiner Dispersion mehr als 20 Banden oder Linien angegeben. Da kein Spektrogramm publiziert ist, ist die Realität vieler von diesen Linien noch als unsicher anzusehen. Später hat auch CABANNES eine große Anzahl Linien angegeben, aber VEGARD und TÖNSBERG (102b) machten darauf aufmerksam, daß die meisten der Linien oder Banden nur durch Zacken in den Photometerkurven erkannt sind, und wenn man eine Linie nicht mit Lupe auf der Platte sieht, ist es nicht erlaubt, einen Zacken der Photometerkurve als Linie zu deuten.

In dem kurzwelligen Teil hat RAYLEIGH zwei Banden 4450 und 4200 nachgewiesen. Im Laufe der Jahre 1933—35 haben CABANNES und DUFAY eine bedeutende Zahl von Aufnahmen in dem Gebiete 5000—3900 aufgenommen. Sie geben eine große Zahl von Banden an. Eine Anzahl von diesen ist sicher reell und läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit als Banden des  $\epsilon$ -Systems ( $A^3\Sigma - X^1\Sigma$ ) des Stickstoffs identifizieren.

In gewissen Fällen zeigen die Nachthimmelspektren Banden der negativen Stickstoffgruppe. VEGARD und TÖNSBERG machten darauf aufmerksam, daß in vielen Fällen sehr stark exponierte Platten keine Spur von diesen Banden zeigen und meinen, daß das Auftreten dieser Banden auf einer Vermischung mit Nordlicht beruht, und daß sie nicht

dem eigentlichen Nachthimmellicht gehören. GAUZIT (107) gibt an, daß er in dem ultravioletten Teil auch Banden der zweiten positiven Gruppe beobachtet hat.

Eine recht bedeutende Anzahl von vergleichbaren Spektren von Nachthimmellicht und Nordlicht ist 1933 und in den folgenden Jahren von VEGARD und TÖNSBERG in Oslo und Tromsø aufgenommen, um die spektrale Zusammensetzung und den Erregungsprozeß der beiden Lichterscheinungen zu vergleichen. Die Ergebnisse können kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Die grüne Linie  $OI$  ( ${}^1S_0 - {}^1D_2$ ) und das rote Triplet  $OI$  ( ${}^1D_2 - {}^3P_{012}$ ) und die erste positive Gruppe des Stickstoffs treten für beide Lumineszenzarten auf. Die Intensität der Banden der ersten positiven Gruppe und gewöhnlich auch diejenige des roten  $OI$ -Triplets im Verhältnis zu den grünen  $OI$ -Linien ist im Nachthimmellicht viel größer als im Nordlicht. Das Intensitätsverhältnis  $I_b/I_a$  ist auch für Nachthimmellicht großen Schwankungen unterworfen. Die negativen Stickstoffbanden sind im Nachthimmellicht äußerst schwach oder abwesend.

Im Nachthimmellicht ist die Anzahl von Oszillationsbanden der 1. p.G. geringer als im Nordlicht und zeigt eine Intensitätsverteilung, welche ungefähr dem Nachleuchten von aktivem Stickstoff entspricht, während für Nordlicht die Intensitätsverteilung derjenigen einer Kathodenstrahlenerregung ähnlich ist (40). Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit dem früher beschriebenen aus der Nordlichtforschung hergeleiteten Zustand der höchsten Atmosphärenschichten und der daraus folgende Erklärung des Nachthimmellichtes. Durch die Wirkung der kurzwelligen Strahlen an der Tagessseite werden die atmosphärischen Moleküle gespalten und ionisiert.

Das Nachthimmellicht entsteht nach VEGARD teilweise durch die während der Nacht stattfindenden Regenerations- oder Wiedervereinigungsprozesse, teilweise durch Anregung der von der Tagessseite in die obersten Schichten ( $F_2$ -Schicht) zuströmenden Elektronenstrahlen. Eine wesentliche Quelle zur Anregung sollte demnach in dem gebildeten aktiven Stickstoff bestehen, und das stimmt mit der Intensitätsverteilung der 1. p.G. im Nachthimmellicht. Der aktive Stickstoff bewirkt nicht nur die Emission der 1. p.G., sondern auch die Anregung des  $OI$ - ${}^1S_0$ -Zustandes und die Emission der grünen Linie nach der Gl. (4).

Nach der Emission der 1. p.G. befindet sich das  $N_2$ -Molekül in dem metastabilen  $A^3\Sigma$ -Zustand. Die Stöße zweiter Art zwischen ( $N_2^A$ ) und ( $O_3$ ) nach Gl. (5) bewirken die Anregung des  ${}^1D_2$ -Zustandes und die großen Änderungen der Intensität des roten  $OI$ -Triplets im Nachthimmellicht.

Das Auftreten von den  $OI$ -Linien der verbotenen Übergänge ( ${}^1S_0 - {}^1D_2$ ) und ( ${}^1D_2 - {}^3P_{012}$ ) zeigt, daß die Nachthimmellumineszenz von der Nordlichtregion stammt. Da das  $\epsilon$ -System im Nordlicht vorkommt und da auch im Nachthimmellicht  $N_2$ -Moleküle in dem  $A^3\Sigma$ -Zustand vorkommen,

müssen auch im Nachthimmellicht die  $\epsilon$ -Banden auftreten. Das ist nach den Beobachtungen von CABANNES auch der Fall.

Im Nachthimmellicht kann das Wiedervereinigungsleuchten mit Strahlenstoßleuchten vermischt sein (55). Strahlenstoßleuchten kann durch Photoelektronen von der Tageseite entstehen, und in dem Falle muß man den Ursprung des Leuchtens wesentlich in der  $F_2$ -Region suchen. Die Strahlenstoßlumineszenz sollte nordlichtähnlich sein.

Ein besonderes Interesse ist an einer im Nachthimmellicht auftretenden Linie oder Bande in Gelb geknüpft, welche in gewissen Fällen ungefähr dieselbe Stärke wie die grüne Linie besitzt. Sie ist zuerst von SLIPHER (1929) beobachtet und gemessen worden (95). Er findet die Wellenlänge 5892. Später ist sie von DUFAY (97), SOMMER (99), CABANNES (100), VEGARD und TÖNSBERG (102 a, 102 b) gemessen worden. Aus der Arbeit von VEGARD und TÖNSBERG (102 b, S. 428) entnimmt man die folgende Beschreibung dieser Bande oder Linie, welche hier mit (b) bezeichnet ist:

„Die große Schärfe von (b) könnte darauf deuten, daß man es hier mit einer Atomlinie zu tun hätte. Das ist jedoch wahrscheinlich nicht der Fall, denn erstens ergibt eine Ausmessung, daß (b) mit etwa 50% größerer Breite als die grüne Linie (a) auftritt, zweitens ist die große Schärfe damit in gutem Einklang, daß die Bande vom Stickstoffnachleuchten stammt, denn wir wissen ja, daß bei diesem Nachleuchten ausgewählte Banden emittiert werden, welche bei der verwendeten Dispersion das Aussehen von Linien haben können. Wegen der großen Schärfe läßt sich die Wellenlänge der Bande recht genau bestimmen. Die Ausmessung ergab:

$$\lambda = 5892,6 \text{ \AA}.$$

Der in der Tabelle 1 angegebene, etwas kleinere Wert beruht darauf, daß in einigen Fällen die Bande gegen kleinere Wellenlängen etwas verbreitert ist. Betrachten wir nur die Aufnahmen Nr. 14, 17, 21, 29, wo die (b)-Bande recht scharf auftritt, so findet man für diese die durchschnittliche Wellenlänge:

$$\lambda = 5894 \text{ \AA}.$$

Die Bande (b) hat in ihrer schärfsten Form eine Wellenlänge von 5893. *Diese entspricht der Wellenlänge des Multipletts der ersten positiven Stickstoffgruppe, welches durch den Übergang  $n_1 = 9$  bis  $n = 5$  entsteht.* Die stärksten Bandenköpfe haben die Wellenlängen 5905, 5898 und 5882. Mit einer so geringen Dispersion, daß die Komponenten nicht getrennt auftreten, findet LECOQ die Wellenlänge  $\lambda = 5891$ . Innerhalb der Fehlergrenze stimmt dieser Wert mit unserem Wert für die (b)-Bande überein<sup>1</sup>.

*Die (b)-Bande in schärfster Form besteht also hauptsächlich aus dem Multiplett (9—5) der ersten positiven Stickstoffgruppe.“*

<sup>1</sup> Aus Nordlichtspektrogrammen, die mit viel größerer Dispersion aufgenommen sind, haben wir (4) die Wellenlänge 5891 Å gefunden.

Die Tatsache, daß bei vergrößerter Spaltbreite die Linie diffus und verbreitert wird, zeigt, daß in diesem Bereiche unzweifelhaft eine Bande auftritt. Es ist jedoch möglich, daß eine Linie und die erwähnte Bande der 1. p. G. annähernd zusammenfallen.

Neulich haben BERNARD (105) und gleichzeitig CABANNES und seine Mitarbeiter (103, 104) Untersuchungen über diese Linie veröffentlicht, und sie vertreten die Auffassung, daß die Linie mit dem Natriumdublett ( $D_1, D_2$ ) identisch ist. Eine solche Deutung scheint wohl recht unerwartet, und es ist schwer zu verstehen, warum die Natriumlinie nicht ebenso stark oder stärker im Nordlicht auftreten. Im Nordlicht ist wohl eine Linie (oder Bande) mit Wellenlänge 5891 gemessen (51), aber sie ist hier sehr schwach. Wir müssen jedoch die weiteren Prüfungen der von BERNARD, CABANNES und Mitarbeitern vorgeschlagenen Deutung mit Interesse entgegensehen.

#### Literaturverzeichnis.

1. BIRKELAND, KR.: Arch. Sci. phys. et nat. Genf 4, 497 (1896).
2. — The Norwegian Aurora Polaris Expedition 1902—1903. Bd. 1 1908, Bd. 2 1913. Oslo.
3. STØRMER, C.: Vid. Selsk. Skr. Oslo 1, Nr 3 (1904).
4. — Arch. Sci. phys. et nat. Genf 1911.
5. VEGARD, L.: Jb. Radio u. Elektronik 14 (1917).
6. — Handbuch der Radiologie, Bd. 6, S. 505. 1924.
7. — Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 25, Teil 1, S. 385. 1928.
8. — Sci. Progress 28, 593 (1934).
9. STØRMER, C.: Ergebnisse der Kosmischen Physik, Bd. 1. Leipzig 1931.
10. — Terrestr. Magn. 35, 193 (1930).
11. PAULSEN, A.: Sur la Nature et l'Origine de l'Aurore boréale. Copenhage 1893.
12. VILLARD, M.: C. r. Acad. Sci. Paris 1906.
13. MARIS, H. B. and E. O. HULBURT: Proc. Inst. Radio Engrs. 17, 494 (1929).
14. CHAPMAN, S.: Monthly Not. R.A.S. 89, Nr 5, 456 (1929).
15. HULBURT, E. O.: Rev. Modern Physics 9, 44 (1937).
16. SCHUSTER, A.: Proc. roy. Soc. Lond. A 85, 44 (1911).
17. VEGARD, L.: Ann. Phys., 4, 50, 853 (1916).
18. CHAPMAN, S.: Proc. roy. Soc., Lond. A 95 (1918). The Observatory 1919, Nr 539.
19. — and FERRARO: Terr. Magn. 36, 77, 171 (1931); 37, 147 (1932); 38, 79 (1933).
20. VEGARD, L.: Geofys. Publ. 9, No 11 (1932).
21. — Norske Vid. Akad. 1, Nr 2 (1928).
22. — Gerlands Beitr. Geophys. 32, 288 (1931).
23. BRÜCHE, E.: Phys. Z. 31, 1011 (1930). — Terr. Magn. 36, 41 (1931).
24. VEGARD, L. and O. KROGNESS: Geofys. Publ. 1, Nr 1 (1920).
25. — Phil. Mag. 1912.
26. LENARD, P.: Sitzsber. Heidelberg. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. 1910/1911.
27. VEGARD, L.: Phil. Mag. 42, 47 (1921).
28. LORD RAYLEIGH: Proc. roy. Soc., Lond. A 101, 114, 312 (1922).
29. STØRMER, C.: Z. Geophys. 5, 177 (1929). — Nature (Lond.) 124, 263 (1929).

30. STØRMER, C.: *Nature (Lond.)* **139**, 594 (1937).
31. — *Nature (Lond.)* **140**, 1095 (1937).
32. HARANG, L.: *Gerlands Beitr. Geophys.* **48**, 1 (1936).
33. CURRIE, B. W. and H. W. EDWARDS: *Terr. Magn.* **41**, 265 (1936).
34. KOSIREV, N. A. and D. J. EROPKIN: *Pulkovo Observatory 1936*, Circular Nr 19.
35. DUFAY, J. et J. GAUZIT: *C. r. Acad. Sci. Paris* **206**, 619 (1938).
36. SLIPHER, V. M.: *Astrophys. J.* **49**, 266 (1919).
37. BABCOCK, H. D.: *Contrib. from the Mount Wilson Observatory 1923*, Nr 259.
38. McLENNAN and G. M. SHRUM: *Proc. roy. Soc., Lond. A* **108**, 501 (1925).
- 39a. VEGARD, L.: *Nature (Lond.) Jan.* **1932**.
- 39b. — and L. HARANG: *Geofys. Publ.* **11**, Nr 1 (1934).
40. — *Geofys. Publ.* **11**, Nr 15 (1936).
41. HOPFIELD, J. J.: *Phys. Rev.* **37**, 160 (1931).
42. VEGARD, L.: *Phys. Z.* **14**, 677 (1913).
43. — *Geofys. Publ.* **2**, Nr 5 (1921).
44. — *Phil. Mag.* **46**, 193 (1923). — *C. r. Acad. Sci. Paris* **176**, 947 (1923).
45. — *Phil. Mag.* **46**, 577 (1923). — *C. r. Acad. Sci. Paris* **176**, 1488 (1923).
46. — *Z. Phys.* **16**, 367 (1923).
47. — *Norske Vid. Akad. Avh.* **1**, Nr 2 (1927). — *Nature (Lond.)* **1927**.
48. — The Origin of the red colour of the aurorae. *Norske Vid. Akad. Oslo* **1**, Nr 2 (1926). — *Nature (Lond.)* **117**, 356 (1926).
49. — *Geofys. Publ.* **10**, Nr 4 (1933).
50. — *Z. Phys.* **78**, 567 (1932); **81**, 556 (1933).
51. — and L. HARANG: *Geofys. Publ.* **10**, Nr 5 (1933).
52. — and E. TÖNSBERG: *Geofys. Publ.* **11**, Nr 16 (1937).
- 52b. — *Trans. Amer. Geofys. Union* **1935**.
53. — and E. TÖNSBERG: *Geofys. Publ.* **12**, Nr 3 (1938).
54. — *Geofys. Publ.* **12**, Nr 5 (1938).
55. — *Z. Phys.* **106**, 108 (1937).
56. — and E. TÖNSBERG: *Nature (Lond.)* **137**, 778 (1936).
57. — *Nature (Lond.)* **138**, 930 (1936).
58. — *Nature (Lond.)* **141**, 200 (1938).
59. HARANG, L.: *Z. Geophys.* **7**, 324 (1931).
60. VEGARD, L.: *Z. Geophys.* **6**, 42 (1929); **7**, 196 (1930). — *Nature (Lond.)* **1929**.
61. BERNARD, R.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **204**, 488 (1937).
62. — *C. r. Acad. Sci. Paris* **204**, 993 (1937).
63. OKUBO, J. and H. HAMADA: *Phil. Mag.* **5**, 372 (1929).
64. KAPLAN, J.: *Phys. Rev.* **33**, 154 (1929).
65. BOWEN, I. S.: *Rev. Modern Physics* **8**, 55 (1936).
66. VEGARD, L.: *Terr. Magn.* **37**, 389 (1932).
67. — and E. TÖNSBERG: *Geofys. Publ.* **11**, Nr 2 (1935).
68. AARS, J.: *Ann. Phys.* **5**, **1**, 216 (1929).
69. VEGARD, L.: *Norske Vid. Akad. Avh.* **1**, Nr 12 (1935).
70. — u. K. G. DÖRUM: *Norske Vid. Akad. Avh.* **1**, Nr 1 (1936).
71. — TH. RINGDAHL u. A. BENEDICKS: *Norske Vid. Akad. Avh.* **1**, Nr 13 (1935).
72. ORNSTEIN, L. S. u. W. R. v. WIJK: *Z. Phys.* **49**, 315 (1928).
73. WIJK, W. R. v.: *Z. Phys.* **59**, 313 (1930).
74. ROSSELAND, S. u. G. STEENSHOLT: *Norske Vid. Akad. Avh.* **1**, Nr 5 (1933).
75. VEGARD, L.: *Phil. Mag.* **7**, 24, 588 (1937).
76. APPLETON, E. V. and M. A. F. BARNETT: *Proc. roy. Soc., Lond. A* **113**, 450 (1926).



77. BREIT, G. and M. A. TUVE: *Phys. Rev.* **28**, 554 (1926).
78. MITRA, S. K.: The Present State of our Knowledge of the Ionosphere. *Proc. nat. Inst. Sci. India* **1935**.
79. MIMNO, H. R.: The Physics of the Ionosphere. *Rev. Modern Physics* **9**, 1 (1937).
80. BERKNER, L. V.: The Electrical State of the Earth's outer Atmosphere. *Sci. Month.* **45**, 126 (1937).
81. HARANG, L.: *Geofys. Publ.* **11**, Nr 17 (1937).
82. CHAPMAN, S.: *Proc. roy. Soc., Lond.* **43**, 26 (1930); **43**, 483 (1931).
83. APPLETON, E. V. and G. B. BUILDER: *Proc. phys. Soc., Lond.* **45**, 208 (1933).
84. — R. NAISMITH and L. J. INGRAM: *Trans. roy. Soc. A, B* **236**, 191 (1937).
85. WAGNER, K. W.: *Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-mat. Kl.* **1933**.
86. BERKNER, L. V. and H. W. WELLS: *Terr. Magn.* **39**, 215 (1937).
87. MCNISH, A. G.: *Phys. Rev.* **52**, 155 (1937).
88. VEGARD, L.: *Nature, Lond.* **138**, 974 (1936).
89. APPLETON, E. V. and S. CHAPMAN: *Proc. Inst. Radio Engrs.* **23**, 658 (1935).
90. — *Proc. roy. Soc., Lond.* **126**, 567 (1930).
91. — *Nature, Lond.* **135**, 618 (1935).
92. — and R. NAISMITH: *Proc. roy. Soc., Lond. A* **150**, 685 (1935).
93. FARMER, F. T. and J. A. RATTCLIFFE: *Proc. roy. Soc., Lond. A* **151**, 370 (1935).
94. MARTYN, D. F. and O. O. PULLEY: *Proc. roy. Soc., Lond. A* **154**, 455 (1936).
95. SLIPHER, V. M.: *Astrophys. J.* **49**, 266 (1919). — *Lowel Obs. Circular* 1931. — *Trans. amer. Geophys. Union* **1933**, 125.
96. Lord RAYLEIGH: *Proc. roy. Soc., Lond. A* **100**, 367 (1922); **A 101**, 312 (1922); **A 103**, 45 (1923); **A 106**, 117 (1924); **A 109**, 429 (1925); **A 119**, 11 (1928); **A 124**, 395 (1928); **A 129**, 458 (1930); **A 131**, 376 (1931).
97. DUFAY, J.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **176**, 1290 (1920); **185**, 142 (1927); **193**, 1106 (1931); **194**, 1898 (1932); **198**, 107 (1934). — *J. Phys. Radium* **4**, 221 (1933); **5**, 523 (1934). — *Bull. Obs. Lyon* **2**, 46 (1929).
98. CABANNES, J. et J. DUFAY: *C. r. Acad. Sci. Paris* **198**, 306 (1934); **200**, 878, 1504 (1935); **201**, 696 (1935).
99. SOMMER, L. A.: *Z. Phys.* **77**, 374 (1932).
100. CABANNES, J.: *J. Phys. Radium* **5**, 601 (1934).
101. RAMANATHAN, K. E. and J. V. KARANDIKAR: *Nature, Lond.* **132** 749 (1933).
102. VEGARD, L. u. E. TÖNSBERG: *Z. Phys. a* **88**, 709 (1934); **b** **94**, 413 (1935).
103. CABANNES, J. et J. DUFAY: *C. r. Acad. Sci. Paris* **206**, 221 (1938).
104. — J. DUFAY et J. GAUZIT: *C. r. Acad. Sci. Paris* **206**, 870 (1938).
105. BERNARD, RENÉ: *C. r. Acad. Sci. Paris* **206**, 928 (1938); **206**, 1137. (1938). — *Nature (Lond.)* **141**, 788 (1938).
106. DÉJARDIN, G.: *Rev. Modern Physics* **8**, 1 (1936).
107. GAUZIT, J.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **199**, 29 (1934). — *J. Phys. Radium* **5**, 527 (1934).
108. HARANG, L. u. W. BAUER: *Gerlands Beitr. Geophys.* **37**, 109 (1932).
109. HEWSON, E. W.: *Rev. Modern Physics* **9**, 403 (1937).

# Die Ionosphäre und ihr Einfluß auf die Ausbreitung elektrischer Wellen.

Von **WALTER DIEMINGER**, Rechlin (Meckl.).

Mit 31 Abbildungen.

<b>Inhaltsverzeichnis.</b>		Seite
Einleitung: Nachweis reflektierender Schichten in der oberen Atmosphäre		283
a) Frequenzänderungsmethode		283
b) Echomethode		284
I. Theorie der Ionosphäre		285
1. Die Entstehung einer ionisierten Schicht		286
2. Die Ausbreitung der Wellen in der ionisierten Schicht		288
a) Ohne Magnetfeld		288
b) Einfluß des magnetischen Erdfeldes		290
c) Polarisation		294
d) Dämpfung		294
II. Beobachtungen an der Ionosphäre		296
3. Beobachtungen bei senkrechtem Einfall auf die Ionosphäre		296
a) Normaler Verlauf		299
<i>E</i> -Schicht		299
<i>F</i> -Schicht		299
Einfluß der 11jährigen Periode der Sonnentätigkeit		302
Doppelbrechung		303
Mehrfach- und <i>M</i> -Reflexionen		305
Weitere Schichten		306
Ionisierungsursache bei normalem Verlauf		308
b) Abnormale Erscheinungen		309
Abnormale <i>E</i> -Schicht		309
Störungen		310
Meteore		310
Magnetische Störungen und Polarlichter		310
Dämpfungsschwund (fade out)		312
Kurzzeitige Echos		313
4. Fernübertragung elektrischer Wellen (schräger Einfall auf die Ionosphäre)		313
a) Kurze Wellen		313
Obere Grenzwelle		314
Tote Zone		315
Untere Grenzwelle		316
Weg der Fernübertragung		317
Schwunderscheinungen		317
Echos großer Laufzeit		318
b) Mittlere und lange Wellen		319
Reichweitenzunahme bei Nacht		319

	Seite
Peilstrahlwanderungen . . . . .	319
Reflexion langer Wellen bei Tag . . . . .	319
Zusammenhang mit magnetischen Störungen . . . . .	320
Gegenseitige Modulationsbeeinflussung in der Ionosphäre . . . . .	
(LUXEMBURG-Effekt) . . . . .	320
5. Schlußbemerkungen . . . . .	320
Literaturverzeichnis . . . . .	321

### **Einleitung: Nachweis reflektierender Schichten in der oberen Atmosphäre.**

Mit der zunehmenden Benützung mittlerer und kurzer elektrischer Wellen für die drahtlose Nachrichtenübermittlung wurden eine Reihe von Erscheinungen beobachtet, die auf das Vorhandensein reflektierender Schichten in der hohen Atmosphäre hinwiesen. Gleichzeitig gab die fortschreitende Technik dieser Wellen auch die Mittel an die Hand, direkte Messungen der Höhe und des elektrischen Zustandes dieser Schichten anzustellen. Vorher hatte man wohl schon auf Grund theoretischer Überlegungen erhöhte elektrische Leitfähigkeit in bestimmten großen Höhen vermutet, aber nur durch Meteore und Polarlichter einige unvollständige Nachrichten aus diesen Höhen erhalten.

Heute wissen wir auf Grund ausgedehnter Versuche mit elektrischen Wellen, daß zwischen 90 und einigen 100 km Gebiete sind, deren auffallendste und für die Reflexion der elektrischen Wellen ausschlaggebende Eigenschaft die starke Ionisierung ist. Man faßt sie unter dem Namen *Ionosphäre* zusammen.

Den Nachweis reflektierender Schichten in der hohen Atmosphäre erbrachten E. V. APPLETON und M. A. F. BARNETT (1, 2) durch die folgenden Versuche:

1. Sie änderten die Frequenz eines Senders kontinuierlich um einen kleinen Betrag. Sie beobachteten dann in einem Empfänger in einiger Entfernung regelmäßige Maxima und Minima, die sie durch die Interferenz zwischen den Wellen, die sich längs des Erdbodens ausbreiten (Bodenwellen), und denen, die an der Ionosphäre reflektiert werden (Ionosphärenwellen), erklärten.

2. Sie wiesen nach, daß der eine Teil der Wellen, nämlich eben diese Ionosphärenwellen, schräg von oben am Empfangsort einfiel. Als reflektierende Höhe erhielten sie etwa 90 km für eine Wellenlänge von 300 bis 400 m.

Im weiteren Verlauf haben sich hauptsächlich zwei Methoden für die Erforschung der Ionosphäre herausgebildet: die schon erwähnte Methode der Frequenzänderung von APPLETON und BARNETT und die Echomethode von BREIT und TUVE (3).

**a) Methode der Frequenzänderung.** Die Frequenz eines Senders  $S$  (Abb. 1) werde kontinuierlich um einen bestimmten Betrag  $\Delta f$  geändert (z. B. vergrößert). Während der Zeit ohne Frequenzänderung kommen

am Empfänger  $E$  zwei Wellen gleicher Frequenz an, die Bodenwelle  $B$  und die Ionosphärenwelle  $J$ , die sich zu einem resultierenden Feld

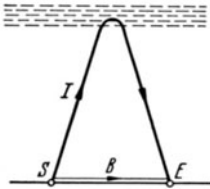


Abb. 1. Strahlengang.  
S Sender. E Empfänger.  
B Bodenwelle.  
I Ionosphärenwelle.

konstanter Stärke zusammensetzen. (Es ist vorausgesetzt, daß sich innerhalb der Beobachtungszeit der Reflexionszustand der Ionosphäre nicht ändert.) Während der Zeit der Frequenzänderung tritt dagesogen folgendes ein: die Ionosphärenwelle, die den Sender bei der Frequenz  $f$  verläßt, trifft am Empfänger mit einer Bodenwelle zusammen, die den Sender wegen des kürzeren Weges später verlassen hat, und zwar bei einer Frequenz  $f + \frac{df}{dt} \cdot \tau$ , wenn  $\tau$  die Laufzeitdifferenz ist. Beide Wellen interferieren

und ergeben am Empfänger eine Schwebungsfrequenz  $\left(f + \frac{df}{dt} \cdot \tau\right) - f = \frac{df}{dt} \cdot \tau$ . Während der gesamten Zeit  $z$  der Frequenzänderung erhält man demnach  $n = z \cdot \frac{df}{dt} \cdot \tau$  Schwebungen. Nun ist andererseits

$$z = \frac{\Delta f}{\frac{df}{dt}},$$

wobei  $\Delta f$  die gesamte Frequenzvariation ist. Damit

$$n = \frac{\Delta f}{\frac{df}{dt}} \cdot \frac{df}{dt} \cdot \tau = \Delta f \cdot \tau$$

und

$$\tau = \frac{n}{\Delta f}.$$

Zählt man also die Zahl  $n$  der Schwebungen ab und dividiert sie durch den Betrag der Frequenzänderung  $\Delta f$ , so erhält man den

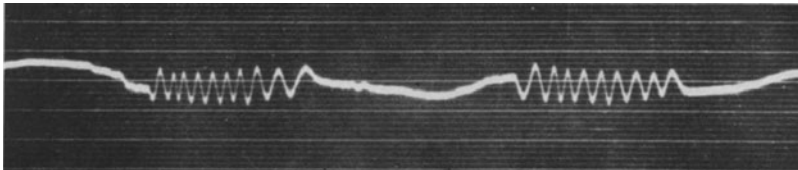


Abb. 2. Interferenzen bei der Frequenzänderungsmethode.

Laufzeitunterschied  $\tau$  zwischen Boden und Ionosphärenwelle. Praktisch wird die Messung so durchgeführt, daß der Strom am Empfängerausgang durch ein schreibendes Instrument aufgezeichnet und hinterher die Maxima bzw. Minima ausgezählt werden (Abb. 2).

b) **Echomethode.** Bei der Echomethode werden von einem Sender kurze Wellengruppen — sog. Impulse — ausgestrahlt. Am Empfänger kommen dann außer dem direkten Zeichen, das sich als

Bodenwelle längs der Erdoberfläche fortpflanzt, ein oder mehrere Signale (Echos) an, die durch die Wellengruppen hervorgerufen werden, die von der Ionosphäre zum Erdboden zurückgeworfen werden (Abb. 3). Die Verzögerung der Echos gegenüber dem direkten Zeichen kann nach bekannter Methode — z. B. mit einem Oszillographen — bestimmt werden.

Daß bei beiden Methoden — Frequenzänderung und Echo — wirklich das gleiche gemessen wird, nämlich der Laufzeitunterschied zwischen Boden- und Ionosphärenwelle, wurde allgemein von APPLETON (4) und SCHELLENG (5) bewiesen und von NAISMITH (6) und BUILDER (7) experimentell bestätigt.

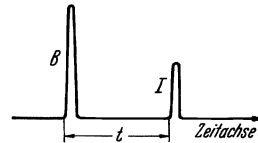
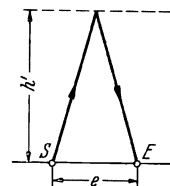


Abb. 3. Echobild. B Bodenwellenimpuls. I Ionosphärenwellenimpuls (Echo). t Laufzeitdifferenz.

*Scheinbare Höhe und wahre Höhe.* Aus der Laufzeitdifferenz kann die Höhe der Reflexionsschicht über dem Erdboden berechnet werden, wenn man annimmt, daß sich die Wellen längs des ganzen Weges mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen und wie an einem Spiegel an der Ionosphäre reflektiert werden. Ist  $e$  die Entfernung zwischen Sender S und Empfänger E (Abb. 4),  $\tau$  die Laufzeitdifferenz und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit, so ist die Höhe



$$h' = \frac{1}{2} \sqrt{(\tau c)^2 + e^2}. \quad (1)$$

Rücken Sender und Empfänger sehr nahe zusammen, wie das bei vielen Versuchsanordnungen der Fall ist, so wird

Abb. 4. Bestimmung der scheinbaren Höhe. S Sender, E Empfänger,  $h'$  scheinbare Höhe,  $e$  Entfernung S-E.

$$h' = \frac{1}{2} \tau c. \quad (1a)$$

Man ist sich darüber klar, daß das Einsetzen der Lichtgeschwindigkeit in Gl. (1) nicht richtig ist; die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Gruppengeschwindigkeit) elektromagnetischer Wellen in ionisierten Gasen — und damit hat man es in der Ionosphäre zu tun — stimmt mit der Lichtgeschwindigkeit nicht überein. Man nennt daher die durch Gl. (1) bestimmte Höhe scheinbare (wirksame, äquivalente, effektive) Höhe im Gegensatz zur wahren Höhe (wirkliche Höhe). Diese ergibt sich allgemein zu

$$h = \frac{1}{2} \sqrt{(\tau \cdot u_h)^2 + e^2}, \quad (2)$$

wobei  $u$  die Gruppengeschwindigkeit ist, die ihrerseits wieder von der Höhe abhängt. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist noch nicht gelungen; in der Praxis beschränkt man sich daher auf die scheinbare Höhe und meint immer diese, wenn man allgemein von der Höhe der Schicht spricht.

### I. Theorie der Ionosphäre.

Bevor wir auf die einzelnen Ergebnisse der Ionosphärenforschung eingehen, sei dargelegt,

1. wie überhaupt ionisierte Schichten in der hohen Atmosphäre entstehen können und
2. wie sich elektrische Wellen in diesen Schichten fortpflanzen.

### 1. Die Entstehung einer ionisierten Schicht.

FÖRSTERLING und LASSEN (8, 9, 10) und CHAPMANN (11) machen für die Berechnung des Ionisierungszustandes in der Ionosphäre zunächst nur zwei möglichst allgemeine Annahmen:

a) Der Druck in der Atmosphäre nimmt auch in großen Höhen nach einem Exponentialgesetz ab.

b) Für die Ionisierungsursache gilt das Massenabsorptionsgesetz (LENARD), d. h. die Absorption der ionisierenden Strahlung ist proportional ihrer Intensität und proportional der Dichte des ionisierten Mediums.

Die Dichte der Luft ist

$$\varrho = \varrho_0 \cdot e^{-\frac{h}{H}} \quad (3)$$

(barometrische Höhenformel), wobei  $H = \frac{R \cdot T}{M \cdot g}$  die Höhe der homogenen Atmosphäre und  $\varrho_0$  die Dichte am Erdboden ist.

Die Absorption  $dS$  eines Strahlenbündels von  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt und der Intensität  $S$  beim Durchdringen einer Schichtdicke  $dh$  unter dem Winkel  $\chi$  ist

$$\left. \begin{aligned} dS &= A \cdot S \cdot \varrho \cdot \frac{1}{\cos \chi} \cdot dh \\ &= A \cdot S \cdot \varrho_0 \cdot e^{-\frac{h}{H}} \cdot \frac{1}{\cos \chi} \cdot dh \end{aligned} \right\} A = \text{Absorptionskoeffizient.} \quad (4)$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet:

$$S = S_0 \cdot e^{-A \varrho_0 H e^{-\frac{h}{H}} \cdot \frac{1}{\cos \chi}}, \quad (5)$$

wobei  $S_0$  die Intensität der Strahlung außerhalb der Atmosphäre ist.

Die Zahl der pro  $\text{cm}^3$  und sec erzeugten Ladungsträger ist

$$I = \beta \cdot A \cdot \varrho \cdot S, \quad (6)$$

wobei  $\beta$  die Zahl der Ladungsträger ist, die bei Absorption der Strahlung 1 in  $1 \text{ cm}^3$  erzeugt werden.

Somit

$$\left. \begin{aligned} I &= \beta \cdot A \cdot \varrho_0 \cdot e^{-\frac{h}{H}} \cdot S_0 \cdot e^{-A \varrho_0 \frac{H}{\cos \chi} \cdot e^{-\frac{h}{H}}} \\ &= \beta \cdot A \cdot \varrho_0 \cdot S_0 e^{-\frac{h}{H} - A \varrho_0 \frac{H}{\cos \chi} \cdot e^{-\frac{h}{H}}} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Differenziert man Gl. (7) nach  $h$  und setzt gleiche 0, so erhält man als Bedingungs-gleichung für den Extremwert (Maximum)

$$e^{-\frac{h_0}{H}} = A \cdot \varrho_0 \cdot \frac{H}{\cos \chi}, \quad (8)$$

wobei  $h_0$  die Höhe ist, in der die meisten Ladungsträger erzeugt werden.

Der Wert an dieser Stelle ergibt sich zu

$$I_0 = \beta \cdot S_0 \cdot \frac{\cos \chi}{H \cdot e} \tag{9}$$

und die Verteilung in Abhängigkeit von  $h$  zu

$$I = I_0 e^{1 + \frac{h_0 - h}{H}} - \frac{1}{\cos \chi} e^{\frac{1_0 - h}{H}} \tag{10}$$

Da zunächst nicht die Absolutwerte interessieren, sondern nur die Verteilung, drücken wir die Höhe in Vielfachen von  $H$  aus, wobei wir willkürlich die Höhe maximaler Trägerproduktion  $h_0$  bei  $\chi = 0^\circ$  als Nullniveau annehmen. Wir setzen  $\frac{h - h_0}{H} = z$  und erhalten

$$I = I_0 e^{\frac{1 - z - e^{-z}}{\cos \chi}}. \tag{10a}$$

In Abb. 5 ist die Trägerproduktion  $I/I_0$  in Abhängigkeit von  $z$  für verschiedene Winkel  $\chi$  aufgetragen.

Nimmt man an, daß die ionisierende Strahlung von der Sonne herkommt, so ist  $\chi$  der Einfallswinkel der Sonnenstrahlen und damit die Zenitdistanz der Sonne. Abb. 5 gibt also die Trägerproduktion für verschiedene Breiten, ebenso auch für verschiedene Jahres- und Tageszeiten. Allen Kurven ist gemeinsam ein Maximum in einer bestimmten Höhe und ein Abfall, der nach unten steiler ist als nach oben. Die Kurven haben an keiner Stelle eine Unstetigkeitsstelle — nach oben und unten gehen sie kontinuierlich auf den Wert  $I/I_0 = 0$  über.

Diese Kurven der Trägerproduktion sind nicht zu verwechseln mit der Zahl der tatsächlich pro  $\text{cm}^3$  vorhandenen Ladungsträgerpaare. Der Trägerproduktion entgegen wirkt die Wiedervereinigung der positiven und negativen Ladungen und die Anlagerung an neutrale Moleküle. Welche der beiden Vorgänge vorherrschend ist, kann nicht ohne weiteres entschieden werden.

Bei Wiedervereinigung gilt

$$\frac{dN}{dt} = I - \alpha N^2, \tag{11}$$

wobei  $N$  die Zahl der Trägerpaare pro  $\text{cm}^3$ ,  $I$  die pro  $\text{cm}^3$  und sec neu gebildeten Träger und  $\alpha$  der Wiedervereinigungskoeffizient ist.

Für den Gleichgewichtszustand zwischen Trägerproduktion und Wiedervereinigung ( $dN/dt = 0$ ) ergibt sich

$$N = \sqrt{\frac{I}{\alpha}}. \tag{12}$$

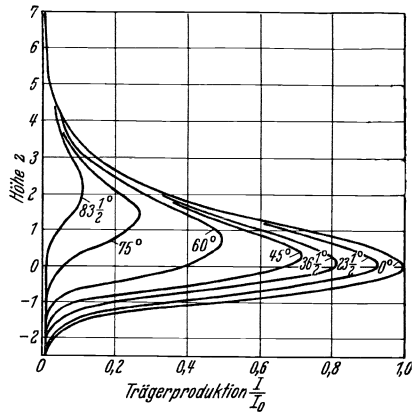


Abb. 5. Abhängigkeit der Trägerproduktion von der Höhe bei verschiedenen Einstrahlwinkeln.

Ist  $\alpha$  in dem betrachteten Bereich unabhängig vom Druck und damit von der Höhe, so folgt für die Verteilung der Trägerdichte

$$\frac{N}{N_0} = \sqrt{\frac{I}{I_0}},$$

d. h. der Verlauf der Trägerdichte mit der Höhe ist dem Verlauf der Trägerproduktion ähnlich, das Maximum liegt in der gleichen Höhe.

Nimmt  $\alpha$  mit dem Druck ab, so rückt das Maximum höher, der Verlauf ändert sich jedoch nicht grundsätzlich.

Ähnlich läßt sich für die Anlagerung zeigen, daß der Verlauf der Schichtung prinzipiell der gleiche wie bei Wiedervereinigung sein muß.

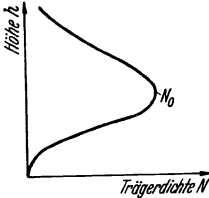


Abb. 6. Verteilung der Trägerdichte mit der Höhe.

Der Verlauf der Trägerkonzentration mit der Höhe wird also dem in Abb. 6 dargestellten Verlauf entsprechen. Über die absoluten Werte kann die Theorie nichts Sicheres aussagen, da einige wichtige

Größen, z. B. Intensität und Art der Strahlung, Wiedervereinigungs- und Anlagerungskoeffizient aus terrestrischen Versuchen nicht oder nicht genügend genau bestimmt werden können.

Für die weitere Rechnung interessieren auch die Absolutwerte gar nicht. Es ergibt sich vielmehr das allgemeine Problem der Ausbreitung elektrischer Wellen in einem ionisierten Medium, dessen Trägerdichte sich nach Abb. 6 ändert.

## 2. Ausbreitung der Wellen in der ionisierten Schicht.

a) **Ohne Magnetfeld.** Nach der Theorie von ECCLES (12) bedingen freie Ladungen in einem Medium eine Vergrößerung der Phasengeschwindigkeit der durchgehenden Wellen, d. h. der Brechungsindex wird kleiner als 1.

Er erhält für den Brechungsindex  $n$

$$n^2 = 1 - \frac{4 \pi N e^2}{m \omega^2}, \quad (14)$$

wobei  $N$  die Zahl der pro  $\text{cm}^3$  vorhandenen Ladungsträger (Ladung  $e$ , Masse  $m$ ) und  $\omega = 2 \pi f$  die Kreisfrequenz der Welle bedeutet. Den gleichen Ausdruck erhält LARMOR (13). Unter Berücksichtigung der Polarisation finden LORENTZ (14) und HARTREE (15)

$$n^2 = 1 - \frac{4 \pi N e^2}{m \omega^2 + \frac{1}{3} (4 \pi N e^2)}. \quad (14a)$$

Unter Berücksichtigung der Stoßzahl  $S$  zwischen Ionen und neutralen Gasmolekülen erhält LASSEN (16)

$$n^2 = 1 - \frac{4 \pi N e^2}{m \omega^2 \left(1 - i \frac{S}{\omega}\right)}. \quad (14b)$$



Für  $S \ll \omega$ , was für hohe Frequenzen zutrifft, geht Gl. (14b) in Gl. (14) über. In allen Fällen erhält man eine Verminderung des Brechungsindex unter 1 (17). In folgendem wird unter Vernachlässigung von  $S$  allgemein geschrieben

$$n^2 = 1 - \frac{4 \pi N e^2}{\omega^2 m + a (4 \pi N e^2)},$$

dabei ist der Faktor  $a = \frac{1}{3}$  bzw.  $= 0$  zu setzen, je nachdem man einen Einfluß der Polarisation annimmt oder nicht.

Bei der Ausbreitung der Wellen in der Ionosphäre handelt es sich also um die Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen in einem inhomogenen Medium, dessen Brechungsindex sich in einer Richtung kontinuierlich ändert. Es sind die MAXWELLSchen Gleichungen zu lösen, wobei der Brechungsindex als Funktion einer Koordinate einzuführen ist.

Die Rechnung (15, 16, 17, 18, 19) ist kompliziert; unter der Voraussetzung, daß sich der Brechungsindex auf dem Wege einer Wellenlänge nur wenig ändert, ergibt sich

1. die Wellennormale befolgt das Brechungsgesetz,

2. eine Reflexion findet infolge der stetigen Änderung des Brechungsindexes längs des Weges der Wellen im allgemeinen nicht statt, bis zu einer bestimmten Stelle, an der Totalreflexion eintritt. Das ist die Stelle, an der nach dem Brechungsgesetz die Wellennormale streifend zur Schichtung verläuft. Bei senkrechtem Einfall auf die Schicht findet Reflexion an der Stelle  $n=0$  statt.

Unter diesen Umständen können auf die Ausbreitung der elektrischen Wellen die Methoden der geometrischen Optik angewendet werden, jedoch nur solange die Voraussetzung — Änderung von  $n$  klein pro Wellenlänge Weg — erfüllt ist. Das gilt sicher nicht mehr für sehr lange Wellen, über die tatsächliche Grenze der Gültigkeit läßt sich auf Grund theoretischer Überlegung kaum etwas aussagen.

Aus dem Ergebnis, daß die Reflexion bei senkrechter Inzidenz an der Stelle  $n=0$  erfolgt, folgt ein für die Erforschung der Ionosphäre wichtiger Zusammenhang:

Für senkrechte Inzidenz wird

$$n^2 = 1 - \frac{4 \pi N e^2}{m \omega^2 + a (4 \pi N e^2)} = 0,$$

$$N = \frac{\pi m}{e^2} \cdot f^2 \quad \text{für } a = 0,$$

$$N = \frac{3}{2} \frac{\pi m}{e^2} \cdot f^2 \quad \text{für } a = \frac{1}{3},$$

d. h. wenn bei senkrechtem Einfall eine Frequenz  $f$  in einer bestimmten Höhe reflektiert wird, herrscht dort die Trägerdichte  $N$ . Bestimmt man die Reflexionshöhe mit verschiedenen Frequenzen, so bekommt man ein Bild, wie die Trägerdichte von der Höhe abhängt. Die maximale Konzentration erhält man für die sog. kritische Frequenz  $f_h$ , d. h. die Frequenz, die gerade noch reflektiert wird. Noch höhere Frequenzen finden keine

ausreichende Konzentration mehr und durchdringen die Schicht. Die dabei gemessenen Höhen sind scheinbare Höhen; die zugehörigen wahren Höhen sind kleiner, denn die Welle läuft nur bis zu der Höhe mit Lichtgeschwindigkeit, in der der Brechungsindex beginnt  $< 1$  zu werden. Von da ab ist die Gruppengeschwindigkeit kleiner als die Lichtgeschwindigkeit, die Laufzeit wird vergrößert und eine größere Höhe vorgetäuscht. Wenn man bestimmte Annahmen über die Verteilung der Ionenkonzentration macht, läßt sich die wahre Höhe aus der scheinbaren Höhe berechnen (20, 21, 22). Dabei ergibt sich, daß die Laufzeitverzögerung und damit die scheinbare Höhe immer größer wird, je mehr man sich der kritischen Frequenz nähert. Sie kann dann das 2 bis 3fache der wahren Höhe werden. Theoretisch wird sie für die kritische Frequenz unendlich, doch kann das nicht beobachtet werden, da gleichzeitig die Dämpfung sehr groß wird.

Für den Zahlenwert der Konzentration ist ausschlaggebend, ob die Ladungsträger in der Schicht Ionen oder Elektronen sind. In der Gleichung für die Konzentration steht die Masse  $m$  der Träger als Faktor. Die Masse der in Frage kommenden Ionen (Sauerstoff, Stickstoff) ist aber mehrere Zehnerpotenzen größer als die von Elektronen. Entsprechend ist auch der Zahlenwert von  $N$  für Ionen um denselben Faktor größer als für Elektronen.

Für Elektronen ergibt sich

$$N = 1,24 \cdot 10^{-8} \cdot f_k^2 \quad \text{für } a = 0$$

$$N = 1,86 \cdot 10^{-8} \cdot f_k^2 \quad \text{für } a = \frac{1}{3}.$$

Da sich über das Verhältnis Ionen/Elektronen von vornherein nichts aussagen läßt, rechnet man vielfach mit der wirksamen Ionenkonzentration  $N/m$  oder überhaupt nur mit der kritischen Frequenz  $f_k \sim \sqrt{N/m}$ . Im letzten Falle braucht man auch keine Entscheidungen über den Einfluß der Polarisierung zu fällen. Für die Praxis der Ausbreitungserscheinungen, bei denen der Zahlenwert von  $N$  erst in zweiter Linie interessiert, ist dieses Verfahren durchaus zweckmäßig.

**b) Einfluß des magnetischen Erdfeldes.** Bei den bisherigen Überlegungen ist der Einfluß des magnetischen Erdfeldes nicht berücksichtigt. Die Ausbreitung elektrischer Wellen in einem *homogenen* ionisierten Medium, das unter dem Einfluß eines Magnetfeldes steht, wurde von LORENTZ untersucht, und zwar für die beiden Fälle, daß die Ausbreitungsrichtung parallel und senkrecht zur Richtung der magnetischen Kraftlinien steht. BREIT (23), APPLETON (24) und HARTREE (25) dehnten die Betrachtung auf beliebige Winkel zwischen Ausbreitungsrichtung und Magnetfeld im homogenen Medium aus. Die Lösung der Aufgabe für ein *inhomogenes* Medium ist außerordentlich kompliziert. FÖRSTERLING und LASSEN (26) versuchen der Lösung des Problems näher zu kommen, indem sie die ionisierte Schicht in eine große Anzahl von homogenen Schichten zerlegen. Es ergibt sich folgendes:

An Stelle des Brechungsindex  $n$  für die Ausbreitung ohne Magnetfeld treten zwei Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$ , die gegeben sind durch

$$n_{1(2)}^2 = 1 + \frac{2}{\frac{2\alpha - \gamma_T^2}{(1+\alpha)} (+) \sqrt{\frac{\gamma_T^4}{(1+\alpha) + 4\gamma_L^2}}} \quad (15)$$

Für  $n_1$  gilt das negative Vorzeichen vor der Wurzel, für  $n_2$  das positive. Dabei ist

$$\alpha = -\frac{m\omega^2}{4\pi N e^2} - a$$

$$\gamma_L = \frac{m\omega \left(\frac{H_L \cdot e}{m c}\right)}{4\pi N e^2}$$

$$\gamma_T = \frac{m\omega \left(\frac{H_T \cdot e}{m c}\right)}{4\pi N e^2}.$$

$H_T$  bzw.  $H_L$  sind die Komponenten des erdmagnetischen Feldes in Richtung bzw. senkrecht zur Ausbreitung der Wellen. Diesen beiden

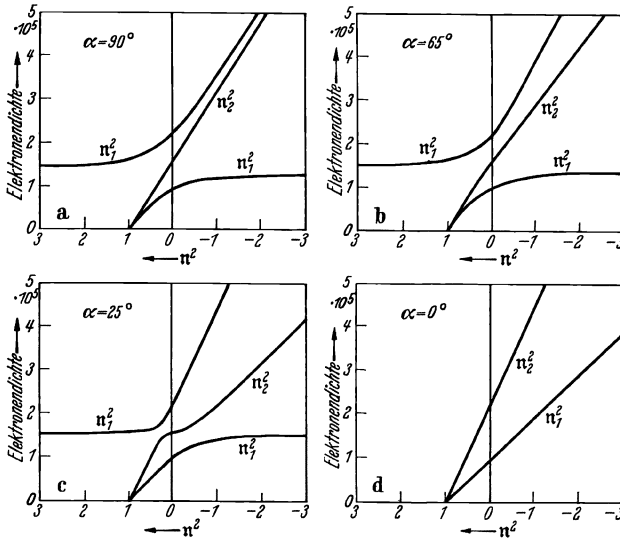


Abb. 7a—d. Abhängigkeit des Brechungsindex von der Trägerdichte für verschiedene Winkel zwischen Ausbreitungsrichtung und Magnetfeld.

Brechungsindizes entsprechen zwei Wellen, in die sich die ausgestrahlte Welle unter dem Einfluß des Erdmagnetfeldes aufspaltet (Doppelbrechung). Jede dieser Wellen breitet sich in der Schicht unabhängig von der anderen aus und gehorcht den Gesetzen wie sie ohne Magnetfeld gelten. Bei senkrechter Inzidenz wird also die Welle (1) an der Stelle  $n_1=0$  und die Welle (2) an der Stelle  $n_2=0$  reflektiert. Es interessiert also der Verlauf von  $n_1$  und  $n_2$  in Abhängigkeit von der Höhe. Aus Gl. (15) läßt sich für verschiedene Frequenzen und verschiedene Winkel  $\alpha$   $n$  als Funktion der Trägerkonzentration  $N$  berechnen (27). Für eine

Frequenz von 3,57 MHz und für die Winkel  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\alpha = 65^\circ$  und  $\alpha = 25^\circ$  ist diese Abhängigkeit in Abb. 7a, b, c aufgetragen.  $n_1^2$  geht vom Wert 1 bei  $N=0$  durch 0 zu negativen Werten, wird  $-\infty$ , springt auf  $+\infty$  und geht nochmals durch 0 endgültig zu negativen Werten.  $n_2^2$  geht vom Wert 1 durch Null zu negativen Werten.  $n_1^2$  hat also zwei Nullstellen,  $n_2^2$  eine Nullstelle. Für  $\alpha=0$  (Abb. 7d) fällt die Unendlichkeitsstelle von  $n_1^2$  weg.  $n_1^2$  und  $n_2^2$  gehen vom Wert 1 durch Null zu negativen Werten.

Dieser Verlauf gilt, solange die Sendefrequenz  $\omega$  größer ist als die Resonanzfrequenz des Erdfeldes  $\omega_0$ , die gegeben ist durch  $\omega_0 = e \cdot H/m \cdot c$ . Ist  $\omega < \omega_0$ , so gilt für  $n_2^2$  der gleiche Verlauf wie bei  $\omega > \omega_0$ , dagegen wächst  $n_1^2$  zunächst mit zunehmender Konzentration an, erreicht ein Maximum und geht dann durch Null zu negativen Werten.

Die Nullstellen von  $n_1^2$  und  $n_2^2$  sind gegeben durch

$$\begin{aligned} 1 + \alpha &= \pm \sqrt{\gamma_L^2 + \gamma_T^2} = \pm \gamma & [n_1^2 = 0], \\ 1 + \alpha &= 0 & [n_2^2 = 0], \end{aligned}$$

daraus

$$N = \frac{1}{1-a} \frac{m}{4\pi e^2} \omega (\omega \pm \omega_0) \quad \text{a. o. Strahl}^1,$$

$$N = \frac{1}{1-a} \frac{m}{4\pi e^2} \cdot \omega^2 \quad \text{o. Strahl.}$$

Diese Werte von  $N$  werden nur dann merklich verschieden, wenn  $\omega_0$  in der gleichen Größenordnung wie  $\omega$  ist. Für Elektronen ergibt sich

$$\omega_0 = 1,32 \text{ MHz},$$

für Sauerstoffionen

$$\omega_0 \approx 80 \text{ Hz}.$$

Wenn also beide Wellen an merklich verschiedenen Stellen reflektiert werden, so sind die *wirksamen* Ladungsträger Elektronen. Damit ist aber nicht gesagt, daß keine Ionen vorhanden sind. Denn selbst, wenn ebensoviel Ionen wie Elektronen vorhanden wären, würden sie erst 1/30000 zur wirksamen Ladungsdichte beitragen. Auf die Modifikationen, die durch das Vorhandensein von Ionen in den Dispersionskurven auftreten (28), kann hier nicht eingegangen werden, ebenso nicht auf den Einfluß der Stoßzahl (29, 30, 31), um so mehr, als diese Überlegungen den tatsächlichen Beobachtungen doch nicht in allen Fällen gerecht werden.

Unter der Annahme von Elektronen und für einen plausiblen Verlauf der Elektronendichte mit der Höhe ist in Abb. 8a—c, der Verlauf von  $n_1^2$  und  $n_2^2$  in Abhängigkeit von der Höhe für eine Frequenz von 3,57 MHz und  $\alpha = 25^\circ$  bei verschiedenen Werten der Maximalkonzentration  $N_m$  dargestellt.

<sup>1</sup> Für  $\omega < \omega_0$  hat nur das Minuszeichen in der Klammer Sinn. Die eine Nullstelle fällt weg.

Von unten nach oben folgen aufeinander drei Nullstellen, die gegeben sind durch

$$\begin{aligned}
 1. \quad N &= \frac{1}{1-a} \frac{m}{4\pi e^2} \cdot \omega(\omega - \omega_0) & n_1^2 &= 0 \\
 2. \quad N &= \frac{1}{1-a} \frac{m}{4\pi e^2} \cdot \omega^2 & n_2^2 &= 0 \\
 3. \quad N &= \frac{1}{1-a} \frac{m}{4\pi e^2} \cdot \omega(\omega + \omega_0) & n_1^2 &= 0.
 \end{aligned}$$

Die Welle (1) (außerordentlicher Strahl) wird an der untersten Nullstelle total reflektiert, die Welle (2) (ordentlicher Strahl) an der zweiten Nullstelle. Die dritte Nullstelle ist bedeutungslos, da die zugehörige

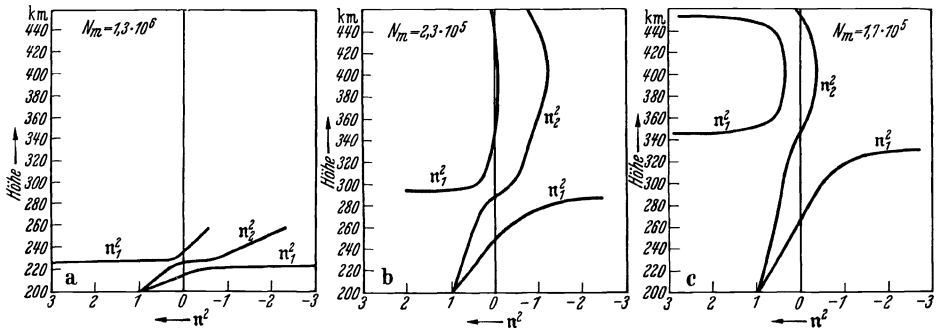


Abb. 8a—c. Verlauf des Brechungsindex für  $f = 3,57$  MHz und  $\alpha = 25^\circ$  bei verschiedenen Werten von  $N_m$ .

Welle (1) bereits weiter unten total reflektiert wurde. Ebenso interessieren nicht die Nullstellen, die sich in umgekehrter Reihenfolge über dem Maximum der Elektronendichte ergeben. Bei hoher Elektronendichte (Abb. 8a) liegen die Reflexionsstellen sehr nahe beieinander, mit abnehmender Trägerdichte (Abb. 8b) rücken sie immer weiter auseinander; schließlich löst sich die eine Kurve von der Nulllinie ab (Abb. 8c). Bei weiterer Abnahme der Dichte schneidet auch die Kurve für  $n_2^2$  nicht mehr die Nulllinie; die Welle (2) wird dann überhaupt nicht mehr reflektiert, sondern nur noch Welle (1). Nimmt die Dichte noch mehr ab, so tritt schließlich überhaupt keine Nullstelle mehr auf. Beide Wellen durchdringen die Schicht. Ein ähnliches Bild erhält man, wenn man bei konstanter Konzentration von niedrigeren Frequenzen zu höheren übergeht. Zunächst werden beide Wellen in fast der gleichen Höhe reflektiert, dann rücken die Reflexionsstellen auseinander, schließlich wird von einer bestimmten Frequenz an nur noch der außerordentliche Strahl und von einer noch höheren Frequenz an überhaupt kein Strahl mehr reflektiert. Man erhält also an Stelle einer kritischen Frequenz deren zwei, eine niedrigere für den o. Strahl und eine höhere für den a. o. Strahl. Diese beiden Frequenzen sind gegeben durch

$$\begin{aligned}
 f_1(f_1 - f_0) &= \frac{N e^2}{\pi m} (1 - a) & (\text{a. o. Strahl}) \\
 f_2^2 &= \frac{N e^2}{\pi m} (1 - a) & (\text{o. Strahl}).
 \end{aligned}$$

Für Frequenzen unterhalb der Resonanzfrequenzen  $f_0$  fällt die untere Nullstelle von  $n_1^2$  weg. Es wird hier zunächst die Stelle  $n_2^2=0$  und dann erst  $n_1^2=0$  erreicht, d. h. für  $f < f_0$  müßte der ordentliche Strahl in geringerer Höhe als der außerordentliche Strahl reflektiert werden.

**c) Polarisation.** Es interessiert noch die Schwingungsform der am Erdboden ankommenden Wellen. Die Theorie ergibt (24, 25, 26, 27, 32, 33), daß die beiden Wellen im allgemeinen elliptisch polarisiert sind. Die Schwingungsellipsen liegen gekreuzt, sie haben das gleiche Achsenverhältnis, aber entgegengesetzten Umlaufsinn. Das Achsenverhältnis ist bestimmt durch den Winkel der Ausbreitungsrichtung gegen das Magnetfeld und durch die Frequenz.

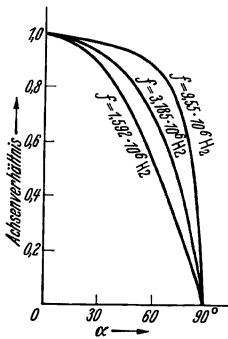


Abb. 9. Achsenverhältnis der Schwingungsellipsen in Abhängigkeit von  $\alpha$  für  $f = 9,55 \cdot 10^6$ ,  $3,185 \cdot 10^6$ ,  $1,592 \cdot 10^6$  Hz.

In Abb. 9 ist das Achsenverhältnis in Abhängigkeit von dem Winkel  $\alpha$  der Wellennormalen gegen das Erdfeld für drei Frequenzen aufgetragen. Man sieht, daß für Ausbreitung parallel zum Magnetfeld die Ellipse zu einem Kreis und für Ausbreitung senkrecht zu dem Magnetfeld zu einer Geraden wird. Am magnetischen Pol erhält man also eine rechts- und eine linkszirkular polarisierte Welle, am Äquator zwei senkrecht aufeinanderstehende linear polarisierte Wellen. Im übrigen Bereich überwiegt die zirkulare Polarisation, bis zu  $\alpha = 30^\circ$  weicht für alle Frequenzen die Schwingungsform kaum vom Kreis ab und für hohe Frequenzen ( $f > 5 \cdot 10^6$ ) kann man bis  $\alpha = 60^\circ$  mit Zirkularpolarisation rechnen. Der Umlaufsinn ist für die Welle (1)

(a. o. Strahl) im Sinne des Uhrzeigers, wenn man in der Richtung der Kraftlinien blickt, die von Süden nach Norden gehen, der Umlaufsinn der Welle (2) ist umgekehrt. Damit ist für jeden Punkt auf der Erdoberfläche der Umlaufsinn der aus der Ionosphäre zurückkommenden Welle gegeben. Auf der nördlichen Halbkugel ist der a. o. Strahl rechtszirkular polarisiert (Uhrzeigersinn), der o. Strahl linkszirkular (Gegenuhrzeiger). Auf der südlichen Halbkugel ist wegen der umgekehrten Richtung des Magnetfeldes das Gegenteil der Fall.

**d) Dämpfung** (9, 10, 17, 137). Die Ausbreitung einer ebenen Welle in der  $x$ -Richtung kann beschrieben werden durch

$$\mathcal{E} = E e^{i\omega\left(t - \frac{nx}{c}\right)} \quad n \text{ Brechungsindex.} \quad (16)$$

In einem ionisierten Gas ist  $n$  komplex

$$n = n - ik. \quad (17)$$

Gl. (16) geht über in

$$\mathcal{E} = E \cdot \underbrace{e^{i\omega\left(t - \frac{nx}{c}\right)}}_{\text{Phase}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{\omega k}{c} \cdot x}}_{\text{Dämpfung}}. \quad (16a)$$

Die Amplitude der Feldstärke einer Welle nimmt somit beim Durchlaufen der Strecke  $x$  ab auf

$$\left. \begin{aligned} E_x &= E_0 \cdot e^{-\frac{\omega k}{c} x} \\ &= E_0 \cdot e^{-K \cdot x} \end{aligned} \right\} K = \frac{\omega k}{c} \text{ Dämpfungsfaktor.} \quad (18)$$

Es interessiert nun der Zusammenhang des Dämpfungsfaktors mit den charakteristischen Größen der Ionosphäre (Trägerdichte  $N$  und Stoßzahl  $S$ ).

Nach Gl. (14b) ist (unter Vernachlässigung des Erdfeldes) (14b)

$$n^2 = 1 - \frac{4 \pi N e^2}{m \omega^2 \left(1 - i \frac{S}{\omega}\right)}. \quad (14b)$$

Andererseits ist

$$n^2 = \varepsilon_0 - i \frac{4 \pi \sigma}{\omega} \quad \varepsilon_0 \text{ Dielektrizitätskonstante, } \sigma \text{ Leitfähigkeit.} \quad (19)$$

Aus Gl. (17) und (19) folgt

$$\left. \begin{aligned} k &= \sqrt{\sqrt{\frac{\varepsilon_0^2}{4} + \frac{4 \pi^2 \sigma^2}{\omega^2}} - \frac{\varepsilon_0}{2}} \\ K &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\sqrt{\frac{\varepsilon_0^2}{4} + \frac{4 \pi^2 \sigma^2}{\omega^2}} - \frac{\varepsilon_0}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

wobei nach Gl. (14b)

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= 1 - \frac{4 \pi N e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + S^2} \\ \sigma &= \frac{N e^2}{c m} \cdot \frac{S}{\omega^2 + S^2} \quad (\text{el.-magn. Einh.}) \end{aligned}$$

Damit ist der Zusammenhang zwischen  $K$ ,  $N$  und  $S$  gegeben. Praktisch interessieren besonders zwei Fälle:

1. Dämpfung beim Durchgang durch eine Schicht, deren Trägerdichte nicht zur Reflexion ausreicht.

Dort ist  $\varepsilon_0 > 0$ , im allgemeinen weicht  $\varepsilon_0$  nicht viel von 1 ab; ferner gilt für kurze Wellen  $S \ll \omega$ .

Dann wird

$$K = \frac{2 \pi \sigma}{c \sqrt{\varepsilon_0}} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}} \cdot \frac{N e^2}{c m} \cdot \frac{S}{\omega^2}.$$

Die Dämpfung ist durch die Stöße der Ladungsträger auf die Moleküle bedingt. Sie ist um so größer, je niedriger die Frequenz ist ( $\sim 1/\omega^2$ ).

2. Dämpfung in der Nähe der Reflexionsstelle für senkrechten Einfall. Hier ist  $\sqrt{\varepsilon_0} = 0$  und man erhält

$$K = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\omega S}{2}}.$$

In diesem Falle nimmt die Dämpfung mit steigender Frequenz zu ( $\sim \sqrt{\omega}$ ).

Für Berechnung der tatsächlich auftretenden Dämpfungswerte ist zu berücksichtigen, daß die Ionosphäre ein inhomogenes Medium ist. Es ist also Gl. (18) zu ersetzen durch

$$E_x = E_0 e^{-\int K dx}.$$

Noch komplizierter wird die Aufgabe bei Berücksichtigung des Erdmagnetfeldes (147). Wichtig ist hier vor allem das Ergebnis, daß die a. o. Komponente stärker gedämpft wird, als die o. Komponente. Für Frequenz unterhalb der Resonanzfrequenz wird dieser Effekt besonders deutlich (22).

Statt der Dämpfung der Welle wird gelegentlich der Reflexionskoeffizient der Schicht benützt (148, 151, 150, 152, 153). Er wird definiert als das Verhältnis Feldstärke der ausgesandten Welle zu Feldstärke der empfangenen Welle. Der Ausdruck ist insofern etwas mißverständlich, als die Dämpfung nicht ausschließlich an der Reflexionsstelle erfolgt, sondern an ganz anderen Stellen ihren Sitz haben kann. Der Reflexionskoeffizient kann also von der tatsächlichen Reflexionsfähigkeit der Schicht erheblich abweichen.

Auf weitere Einzelheiten der Theorie sei bei der Besprechung der experimentellen Ergebnisse eingegangen.

## II. Beobachtungen an der Ionosphäre.

### 3. Beobachtung bei senkrechtem Einfall auf die Ionosphäre.

Von den Methoden zur Erforschung der Ionosphäre wird heute fast ausschließlich die Impuls- oder Echomethode verwendet. Sie hat gegenüber der Methode der Frequenzänderung eine Reihe entscheidender Vorteile in der Handhabung und gestattet vor allem automatische Aufzeichnung der Ergebnisse.

Schon frühzeitig erkannte man, daß bei der großen Veränderlichkeit des Ionosphärenzustandes nur fortlaufende, langdauernde Beobachtungsreihen das Material liefern können, aus dem der normale Gang der Erscheinungen und Abweichung von der Norm erkannt werden können.

Es kann hier nicht im einzelnen auf die Anordnungen eingegangen werden, die an verschiedenen Stellen für diese Aufgabe geschaffen worden sind. Es handelt sich dabei hauptsächlich um zwei Untersuchungsmethoden:

1. Die fortlaufende Beobachtung einer Welle.
2. Die Beobachtung eines ganzen Wellenbereiches, der innerhalb eines bestimmten Zeitabschnittes durchlaufen wird. Hier erhält man für jede Welle pro Zeitabschnitt einen Meßpunkt.

In beiden Fällen strahlt ein Sender Impulse aus von einer Zeitdauer von etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  sec, und zwar in regelmäßigen Abständen, z. B. 50



pro sec. Am Empfängerausgang ist ein Oszillograph angeschlossen (BRAUNSches Rohr, Schleifenoszillograph), dessen Zeitablenkung mit der Impulsfrequenz des Senders synchronisiert ist. Dadurch wird erreicht, daß das Bodenwellensignal jedesmal genau auf die gleiche Stelle der Zeitachse fällt; es entsteht ein stehendes Bild (Abb. 10) (34, 35, 36, 37, 38, 39). Bei bekannter Schreibgeschwindigkeit des Oszillographen läßt sich dann aus dem Abstand Bodensignal—Echo die Laufzeitdifferenz bestimmen bzw. man kann den Oszillographen direkt in km Reflexionshöhe eichen. Verwendet man lineare Zeitablenkung, blendet das Bild auf dem Oszillographen passend aus und photographiert es fortlaufend auf kontinuierlich bewegtem Papier, so erhält man automatische Aufzeichnungen der auftretenden Echos und ihrer Höhe (40, 41, 42, 43, 44). Eine derartige Registrierung mit fester Frequenz, die außerdem automatisch mit Höhenmarken (der Abstand zweier weißer Streifen entspricht 100 km Schichthöhe) und Zeitmarken versehen ist, ist in Abb. 11 wiedergegeben. Man erhält so die Änderung der Höhe mit der Zeit in sehr übersichtlicher Form. Eine Registrierung, bei der die Frequenz kontinuierlich (45, 46) geändert wird, ist in Abb. 12 wiedergegeben. Hier wird innerhalb von 12 Minuten der Bereich von 16 MHz—1,6 MHz durchlaufen. Man erhält die Abhängigkeit der Höhe von der Frequenz, sowie die kritische Frequenz, also die maximale Trägerdichte in der

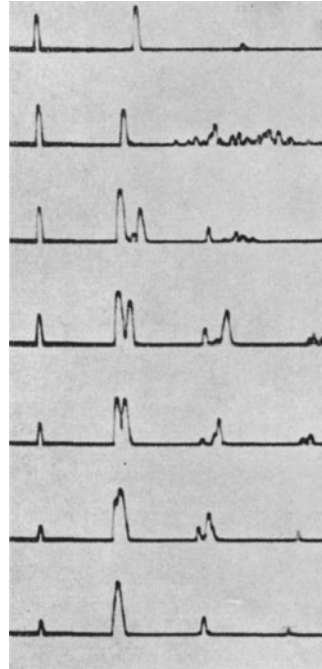


Abb. 10. Bilder auf der BRAUNSchen Röhre.

Schicht und gleichzeitig die Abhängigkeit dieser Werte von der Zeit; allerdings nicht kontinuierlich, sondern pro Durchlauf — in dem angeführten Beispiel alle 12 Minuten — einen Meßwert. Die Überlegenheit dieser „Durchdrehmethode“ ist augenscheinlich. Trotzdem wird man nicht auf Dauerbeobachtung bestimmter Frequenzen verzichten, da bei der Durchdrehmethode eine Reihe interessanter Einzelheiten verlorengehen.

Es sei hier noch kurz auf das Auflösungsvermögen der Impulsmethode eingegangen. Die zeitliche Auflösung ist einfach durch die Schnelligkeit des Papiertransportes gegeben und kann praktisch beliebig hoch getrieben werden. Die Auflösung in der Höhe ist gegeben durch die Dauer der Impulse. Für eine Impulsdauer von 0,1 msec können noch zwei Zeichen, die einer Höhendifferenz von mindestens 15 km entsprechen,

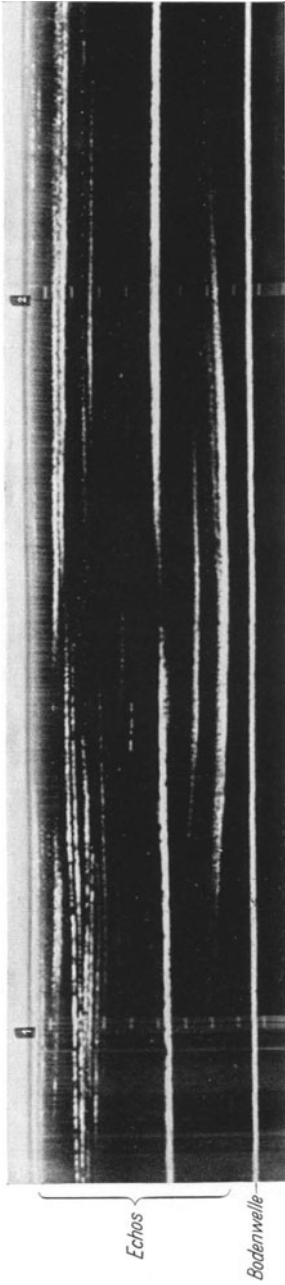


Abb. 11. Registrierung mit fester Frequenz.

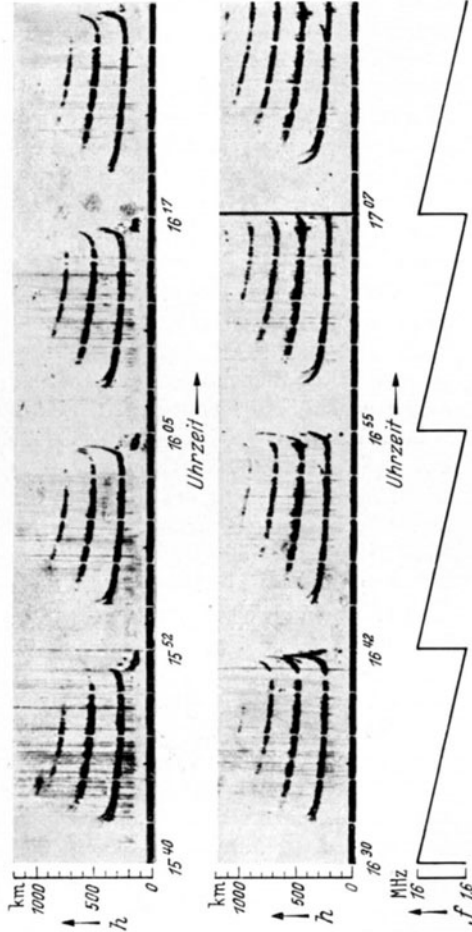


Abb. 12. Registrierung mit kontinuierlich veränderter Frequenz.

getrennt werden. Dieses Auflösungsvermögen kann nicht durch Verkürzung der Impulse beliebig vergrößert werden, denn je kürzer der Impuls, desto breiter ist der ausgestrahlte Frequenzbereich und desto breiter müssen die Resonanzkreise von Sender und Empfänger sein. Wesentlich über 10 km läßt sich daher das Auflösungsvermögen bei den verwendeten Frequenzen nicht steigern. Das reicht jedoch für die praktischen Bedürfnisse in den meisten Fällen aus.

Mit derartigen Apparaturen, die teilweise zu hoher technischer Vollkommenheit entwickelt wurden, sind in den letzten Jahren an vielen Stellen eingehende Beobachtungen angestellt worden. Dabei hat sich folgendes Bild ergeben:

a) **Normaler Verlauf.** Im einfachsten Fall erhält man einen Verlauf der wirksamen Trägerkonzentration mit der Höhe, wie er in Abb. 13 dargestellt ist, nämlich ein schwächeres Maximum in etwa 100 km und ein stärkeres in etwa 300 km, also zwei Maxima. Man spricht daher von zwei Schichten, der unteren oder *E-Schicht* und der oberen oder *F-Schicht*.

*E-Schicht.* Der Ionisationszustand in der *E-Schicht* ändert sich weitgehend parallel mit dem Stand der Sonne, er erreicht seinen höchsten Wert am örtlichen Mittag und ist im Sommer höher als im Winter (Abb. 14) (46, 47). Der zeitliche Ablauf läßt sich gut beschreiben durch

die Gleichung  $N = N_0 \sqrt{\cos \chi}$ , wobei  $N_0$  die Trägerzahl für den höchsten Stand der Sonne und  $\chi$  der Zenitwinkel der Sonne ist. Das spricht dafür, daß die Ladungen durch Wiedervereinigung und nicht durch Anlagerung an neutrale Moleküle verschwinden (47); denn dann müßte gelten

$$N = N_0 \cos \chi. \tag{17}$$

Aus Gl. (16) folgt, daß die kritische Frequenz, die prop.  $\sqrt{N_0}$  ist, sich mit  $\sqrt{\cos \chi}$  ändern muß, was mit der Beobachtung gut übereinstimmt. Ist nachts die Sonneneinstrahlung nicht mehr vorhanden, so ist nur noch die Wiedervereinigung wirksam, die Konzentration sinkt ab und hat kurz vor Sonnenaufgang ihr Minimum. Die maximale Trägerdichte ergibt sich für die *E-Schicht* zu etwa  $3 \cdot 10^5$  Elektronen/cm<sup>3</sup>.

*F-Schicht.* Wesentlich komplizierter sind die Verhältnisse in der *F-Schicht*. Eine einheitliche *F-Schicht* ist nur während der Nacht in etwa 300 km Höhe vorhanden. Bei Sonnenaufgang spaltet sie sich in zwei Teile, die untere  $F_1$ -Schicht und die obere  $F_2$ -Schicht (Abb. 15a). Gegen Sonnenuntergang vereinigen sich die beiden Schichten wieder.

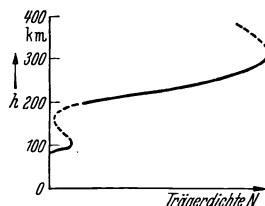


Abb. 13. Abhängigkeit der Trägerdichte von der Höhe.

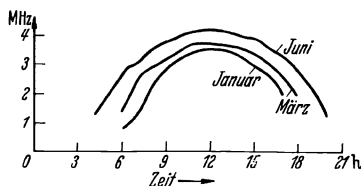


Abb. 14. Täglicher Gang der kritischen Frequenz für die *E-Schicht* (Monatsmittel für Januar, März, Juni).

Die Änderung der kritischen Frequenz in der  $F_1$ -Schicht läuft parallel zum Sonnenstand (Abb. 15 a), doch gilt das  $\sqrt[4]{\cos \chi}$  Gesetz nicht mehr. Vielmehr sind die Werte für kleine Zenitwinkel der Sonne, also für Mittag, zu klein. HULBURT (47) erklärt das durch eine geringe Expansion der Schicht infolge der Erwärmung bei hohem Sonnenstand. Da der Betrag der Expansion nicht abzuschätzen ist, kann für die  $F_1$ -Schicht nicht festgestellt werden, ob das  $\sqrt{\cos \chi}$  oder das  $\sqrt[4]{\cos \chi}$  Gesetz gilt, ob also Wiedervereinigung oder Anlagerung ausschlaggebend ist. Die minimale

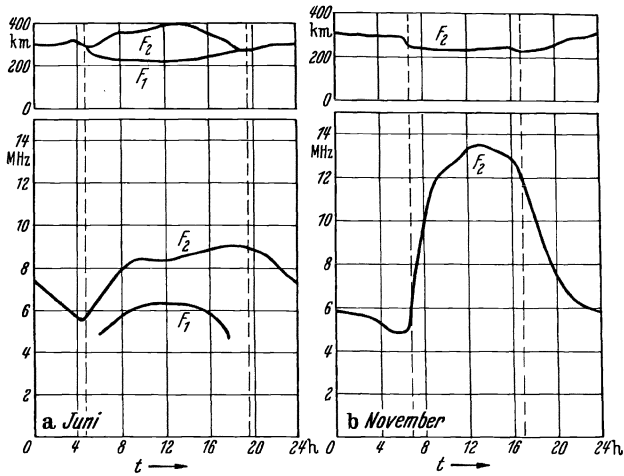


Abb. 15 a und b. Täglicher Gang der kritischen Frequenz und der minimalen Höhe für die  $F_1$ - und  $F_2$ -Schicht (Monatsmittel).

Höhe<sup>1</sup> der  $F_1$ -Schicht (Abb. 15 a oben) nimmt nach Sonnenaufgang allmählich ab, erreicht gegen Mittag ihren geringsten Wert und steigt bis Sonnenuntergang wieder an. Dieser Verlauf entspricht dem immer tieferen Eindringen der ionisierenden Strahlung mit zunehmender Sonnenhöhe. Im Winter tritt die Abspaltung der  $F_1$ -Schicht nicht mehr auf. Die nächtliche  $F$ -Schicht geht dann bei Tage in die  $F_2$ -Schicht über (Abb. 15 b). In der  $F_2$ -Schicht folgt im Gegensatz zur  $E$ - und  $F_1$ -Schicht die Trägerdichte nicht mehr in allen Fällen der Sonneneinstrahlung. Man sollte nach der Theorie erwarten, daß das Maximum der Konzentration 1 bis 2 Stunden nach Mittag auftritt und im Sommer höher liegt als im Winter. Tatsächlich beobachtet man folgendes: Im Winter tritt die maximale Trägerdichte (Abb. 15 b) gegen 13 h auf. Im Sommer dagegen beobachtet man ein ausgesprochenes Maximum um die Zeit des Sonnenunterganges und ein weniger deutliches im Laufe des Vormittags (Abb. 15 a). Dabei liegen die Maximalwerte im Sommer wesentlich

<sup>1</sup> Unter minimaler Höhe versteht man die geringste Höhe, aus der man Reflexionen von einer bestimmten Schicht erhält. Sie entspricht etwa der unteren Schichtgrenze.

unter denen im Winter. Im Winter ist die maximale Trägerdichte in  $F_2$  etwa  $3,0 \cdot 10^6$  Elektronen/cm<sup>3</sup>, also rund 10mal so hoch wie in  $E$ . Das Abendmaximum („Abendkonzentration“) wurde schon 1932 von PLENDL (unveröffentlicht) und 1933 von PAUL (48) beobachtet, ohne zunächst eine Erklärung zu finden. APPLETON (49), HULBERT (47) und HARANG (50) sind der Ansicht, daß das Verhalten der  $F_2$ -Schicht durch das Zusammenwirken der Ionisierung und der Erwärmung durch die Sonnenstrahlen bedingt ist. Im Winter, wenn die Sonneneinstrahlung gering ist, tritt in der Höhe der  $F_2$ -Schicht nur eine geringe Erwärmung ein, die Expansion der Luft ist nicht merklich und die Trägerdichte folgt der Sonneneinstrahlung. Die  $F_2$ -Schicht fällt praktisch mit der  $F_1$ -Schicht zusammen. Auch im Sommer steigt zunächst die Trägerdichte proportional dem Sonnenstand. Allmählich wird aber der Zuwachs kompensiert durch die Expansion infolge der Erwärmung der Luft. Schließlich überwiegt der Effekt der Erwärmung und die wirksame Konzentration fällt wieder etwas gegen Mittag. Nachmittags sinkt zunächst infolge der Abnahme der Sonnenhöhe die Ionisation. Später wird jedoch diese Abnahme durch die Kontraktion der Luft ausgeglichen bzw. überwogen. Die wirksame Konzentration steigt dann an. Selbst wenn die Trägerproduktion gegen  $SU$  gleich Null geworden ist, kann durch Kontraktion die wirksame Konzentration noch ansteigen. Die hohen Temperaturen (1000 bis 1200° abs.), die zur Erklärung der Expansion in dieser Höhe angenommen werden müssen, sind mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen durchaus in Einklang zu bringen (50).

Nach dieser Auffassung müßten die Erscheinungen auf der Südhalbkugel mit einer Phase verlaufen, die ein halbes Jahr gegen die Nordhalbkugel verschoben ist. Tatsächlich aber finden BERKNER und WELLS auf Grund der Messungen in Washington und Watheroo (Australien) (51, 52), daß das durchaus nicht der Fall ist. Man beobachtet vielmehr auf der südlichen Halbkugel ebenfalls ein Minimum im Juli und außerdem ein zweites weniger ausgeprägtes im Januar. Die Amplitude der jahreszeitlichen Schwankungen der kritischen Frequenz ist dort wesentlich geringer als auf der Nordhalbkugel. BERKNER und WELLS erklären dies durch die Annahme, daß außer dem jahreszeitlichen Gang ein nichtjahreszeitlicher Effekt vorhanden ist, der auf der ganzen Erde gleichmäßig wirkt. Die Phase dieses Effektes stimmt mit der Phase des jahreszeitlichen Effektes auf der Nordhalbkugel überein. Das Maximum liegt ebenfalls im Winter, das Minimum im Sommer. Auf der Nordhalbkugel ergibt sich also eine Vergrößerung der Amplitude durch Überlagerung der beiden Effekte. Auf der südlichen Halbkugel sind sie gegenphasig, die Amplitude wird verkleinert und es entstehen sekundäre Maxima und Minima. Über die Ursache des nichtjahreszeitlichen Effektes läßt sich noch nichts aussagen. Die Änderung der Sonneneinstrahlung durch die Elliptizität der Erdbahn ist nicht so groß, als daß der gesamte nichtjahreszeitliche Effekt dadurch erklärt werden könnte. Immerhin ist es auffallend, daß das

Minimum mit dem Aphel und das Maximum mit dem Perihel zusammenfällt. Aus der Beobachtung, daß die Periode ein Jahr ist, kann jedenfalls geschlossen werden, daß der Effekt solaren Ursprungs ist.

Eine andere Erklärung für das abweichende Verhalten der  $F_2$ -Schicht ist folgende (53):

Die höchste von der  $F_2$ -Schicht reflektierte Welle ist gar nicht durch die maximale Trägerdichte bedingt. Die Trägerdichte nimmt vielmehr nach oben weiter zu, der Gradient wird dabei aber so klein, daß die Wellen längere Zeit in dem Gebiet laufen, in dem  $n^2$  annähernd  $= 0$  ist. Dort tritt außer der Erniedrigung der Gruppengeschwindigkeit, die eine größere Laufzeit ergibt, ein erhebliches Anwachsen der Dämpfung auf. Frequenzen, für die erst im Gebiet dieses niedrigen Gradienten

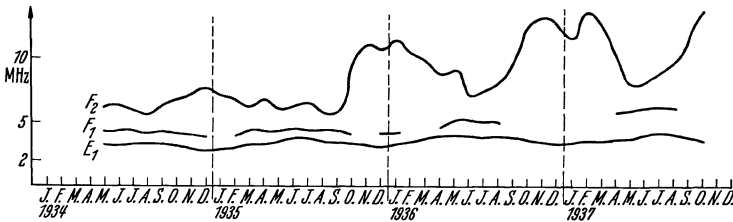


Abb. 16. Gang der kritischen Frequenzen für  $E_1$ ,  $F_1$  und  $F_2$  über mehrere Jahre.

$n^2 = 0$  wird, werden absorbiert. Die kritische Frequenz von  $F_2$  bestimmt demnach die Grenze, oberhalb welcher der Gradient der Trägerdichte unter einen gewissen Betrag sinkt. Ist während des Winters wegen des schrägen Einfalls ein verhältnismäßig hoher Gradient vorhanden, im Sommer dagegen eine mehr diffuse Schicht, die beim Aufhören der Sonnenstrahlung durch die Wiedervereinigung eine schärfere Grenze erhält, so würde sich damit das Verhalten von  $F_2$  ebenso erklären lassen, wie durch die Expansionstheorie.

*Einfluß der 11jährigen Periode der Sonnentätigkeit.* Außer diesen normalen tages- und jahreszeitlichen Schwankungen tritt noch eine langperiodige Änderung auf, die parallel mit der mittleren Häufigkeit der Sonnenflecken geht. Darunter ist nicht ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Ionisation und den einzelnen Sonnenflecken zu verstehen; man muß vielmehr annehmen, daß proportional der mittleren Häufigkeit der Flecken sich die Intensität der ionisierenden Strahlung und damit die maximal erreichte Trägerkonzentration ändert. Daß auf der Erde diese Änderung der Strahlung nicht beobachtet werden kann, liegt augenscheinlich daran, daß die gesamte Strahlung in der Ionosphäre absorbiert wird. Dieser Zusammenhang wurde auf Grund von Ausbreitungserscheinungen und Beobachtungen auf Überseeleitungen (54) schon 1931 von PLENDL (55) vorausgesagt und später durch direkte Messungen bestätigt (56, 57). Der Gang der kritischen Frequenz über mehrere Jahre (Abb. 16) zeigt unverkennbar den Anstieg der Werte mit zunehmender Sonnentätigkeit.

Eine dreidimensionale Darstellung, die die Abhängigkeit der Monatsmittel der kritischen Frequenz von der Tageszeit und der Jahreszeit für die Jahre 1935, 1936, 1937 nach Messungen des Büro of Standards zeigt, ist in Abb. 17 wiedergegeben. Der tägliche, jahreszeitliche und jährliche Gang ist gut zu erkennen.

*Doppelbrechung.* Über die Natur der wirksamen Ladungsträger in den einzelnen Schichten gibt das Auftreten der Doppelbrechung

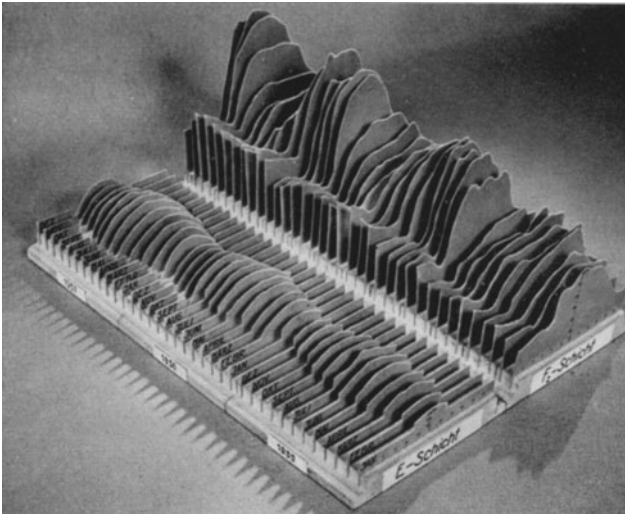


Abb. 17. Kritische Frequenzen von  $E$  und  $F$  in Abhängigkeit von der Tages- und Jahreszeit.

Aufschluß. Wie bereits besprochen, kann eine merkliche Doppelbrechung nur entstehen, wenn die wirksamen Ladungsträger Elektronen sind. Ganz eindeutig tritt nun dieser Effekt in der  $F$ -Schicht auf. Immer dann, wenn eine Frequenz in die Nähe der kritischen kommt, beobachtet man deutlich zwei Komponenten. In Abb. 18 ist eine Registrierung der Frequenz 3,75 MHz während der Nacht wiedergegeben. Man erkennt die beiden Komponenten, die mit abnehmender Ionisation immer weiter auseinanderlaufen, bis schließlich die obere und dann die untere die Schicht durchdringt. Das umgekehrte ist bei zunehmender Konzentration der Fall (Abb. 19). Dabei ist auf der nördlichen Halbkugel in Übereinstimmung mit der Theorie die untere Komponente rechts und die obere links drehend polarisiert (58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65). Am Äquator sind beide (66) Komponenten linear polarisiert, und zwar liegt der elektrische Vektor der unteren Komponente (a. o. Strahl) ost-westlich, der der oberen Komponente (o. Strahl) nord-südlich. Für die  $E$ -Schicht ist eine Aufspaltung nicht ohne weiteres nachzuweisen. Doch ist damit nicht gesagt, daß in der  $E$ -Schicht die wirksamen Ladungsträger

Ionen sein müssen. Denn in der *E*-Schicht ist der Gradient der Konzentration sehr groß, d. h. Stellen merklich verschiedener Ionen-

konzentration unterscheiden sich so wenig in der Höhe, daß das Auflösungsvermögen der Impulsmethode im allgemeinen nicht mehr ausreicht, beide Komponenten zu trennen. Daß trotzdem ein erheblicher Einfluß des Erdmagnetfeldes vorhanden ist, geht aus

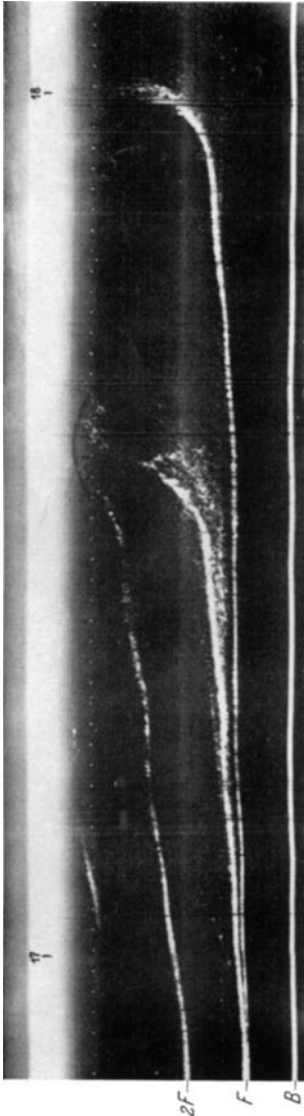


Abb. 18. Aufspaltung bei abnehmender Trägerdichte.

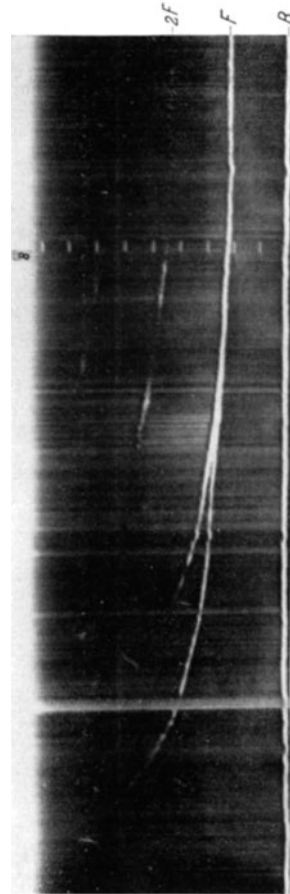


Abb. 19. Aufspaltung bei zunehmender Trägerdichte.

Polarisationsmessungen hervor. Ändert man die Frequenz kontinuierlich und beobachtet dabei die Polarisation des Echos, so ergibt sich bei Nacht (wenn  $F_1$  und  $F_2$  sich zur *F*-Schicht vereinigt haben) ein Verlauf ähnlich



dem, wie in Abb. 20 wiedergegeben. Von niedrigen Frequenzen kommend, wird zunächst die ordentliche Komponente von der *E*-Schicht reflektiert. Etwa wenn die ordentliche Komponente die *E*-Schicht durchdringt und

an der oberen Schicht reflektiert wird, treten Reflexionen der a. o. Komponente an der *E*-Schicht auf. Später geht auch die a. o. Komponente auf die *F*-Schicht über und wird dabei scheinbar oberhalb der o. Komponente reflektiert. Tatsächlich ist diese größere Höhe dadurch vorgetäuscht,

daß die a. o. Komponente, solange sie in der Nähe der kritischen Frequenz der *E*-Schicht ist, dort erheblich verzögert wird. Bei noch höheren Frequenzen sind die beiden Komponenten nicht mehr zu trennen, bis dann die normale Aufspaltung zu beobachten ist. Der erhebliche Unterschied in der kritischen Frequenz der beiden Komponenten in der *E*-Schicht legt nahe, daß auch dort die wirksamen Ladungsträger Elektronen

sind. Auch die Beobachtung, daß über lange Zeiten die a. o. Komponente von der *E*-Schicht und die o. Komponente von der *F*-Schicht reflektiert werden (64), deutet darauf hin, daß sich die kritischen Frequenzen nicht nur um wenige Hertz unterscheiden können, wie es bei Ionen der Fall sein würde. Aus Abb. 20 geht auch hervor, daß für niedere Frequenzen, also besonders für  $f < f_0$  nur die o. Komponente reflektiert wird, während die a. o. Komponente anscheinend in dem unteren Teil der *E*-Schicht, in der die Zahl der Stöße zwischen Elektronen und Molekülen beträchtlich ist, absorbiert wird. Man kann also die von der Theorie geforderte Umkehrung der Reflexionsstellen (s. Theorie der Ionosphäre, Abschnitt 2. b) nicht beobachten. Man erhält für längere Wellen ( $\lambda > 214$  m) vielmehr auf der Nordhalbkugel vorwiegend eine linkszirkular polarisierte (65) — auf der Südhalbkugel eine vorwiegend rechtszirkular polarisierte (67) Komponente.

*Mehrfach- und M-Reflexionen.* Mehrfachreflexionen entstehen dadurch (Abb. 21 a, b, c), daß die Wellen mehrmals zwischen Schicht und Erdboden hin und hergeworfen werden. Da sich bei der Reflexion am Erdboden der Polarisationszustand nicht ändert, erfolgt bei Aufspaltung die Reflexion jeder Komponente immer in der gleichen Höhe; die Höhendifferenz zwischen beiden Komponenten wird bei Doppelreflexion verdoppelt, bei Dreifachreflexion verdreifacht usw. *M*-Reflexionen (Abb. 21 d) treten besonders beim Übergang von einer Schicht zur anderen auf. Bei ihnen ist der Weg der Wellen folgendermaßen: Erdboden—*F*-Schicht—Oberseite

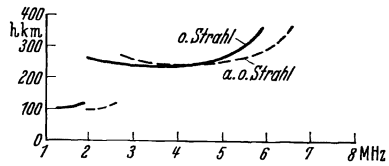


Abb. 20. Reflexionshöhen in Abhängigkeit von der Frequenz.

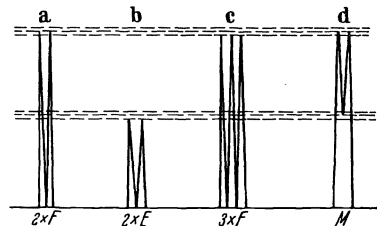


Abb. 21. Mehrfach- und *M*-Reflexionen.

der  $E$ -Schicht— $F$ -Schicht—Erdboden. Der zeitliche Ablauf beim Übergang ist dabei so, daß zunächst nur  $F$  ( $2F$ ,  $3F$ ) vorhanden ist, dann tritt  $M$  auf, wenig später wechselt  $F$  auf  $E$  hinüber, gleichzeitig verschwindet  $M$ . Beim Übergang  $E$  auf  $F$  ist der Ablauf umgekehrt. Bei der  $M$ -Reflexion ist wahrscheinlich nicht mehr genau senkrechte Inzidenz vorhanden, der erste Weg nach oben durchdringt die  $E$ -Schicht an einer Stelle geringer Konzentration, der erste Weg nach unten trifft dagegen die

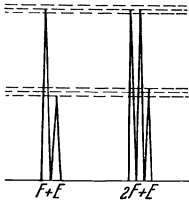


Abb. 22. Kombinierte Reflexionen.

Oberseite der  $E$ -Schicht an einer Stelle höherer Konzentration. Mit der Theorie nicht in Einklang zu bringen ist der gar nicht so seltene Fall, daß eine Komponente gleichzeitig an der  $E$ - und der  $F$ -Schicht reflektiert wird. Diese Reflexion kann man nur so erklären, daß man entweder unter Durchbrechung der Theorie eine partielle Reflexion zuläßt oder daß man eine löcherige Struktur der Ionosphäre annimmt. Auch die kombinierten Reflexionen (Abb. 22) müssen so gedeutet werden;

eine Registrierung mit einer ganzen Reihe von zusammengesetzten Reflexionen ist in Abb. 23 wiedergegeben. Eine andere Erscheinung, bei der die Theorie der magnetischen Doppelbrechung versagt, ist die Mehrfachaufspaltung. Man beobachtet gelegentlich, daß nach dem Durchgang der oberen Komponente eine nochmalige Aufspaltung auftritt (Abb. 24). Man hat das auf Ionisationsstufen zurückgeführt (68, 69, 70), auch erwogen, ob nicht durch Störungen (71) starke Gradienten der Konzentration mit der Höhe und damit partielle Reflexionen in verschiedenen Höhen auftreten können. In einer anderen Theorie (72, 73) wird als Reflexionsbedingung nicht  $n^2 = 0$  gesetzt, sondern angenommen, daß im Reflexionspunkt die Gruppengeschwindigkeit 0 wird. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich an Stelle von zwei insgesamt vier Komponenten.

*Weitere Schichten.* Außer  $E$ - und  $F$ -Schicht (bzw.  $F_1$  und  $F_2$ ), die als sicher angenommen werden können, gibt es noch Schichten, die nur gelegentlich beobachtet werden oder die mehr oder weniger hypothetischer Natur sind.

Es kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, wie der Verlauf der Konzentration zwischen  $E$ - und  $F$ -Schicht ist, da dieser Bereich der direkten Messung nicht zugänglich ist. Daß die Konzentration oberhalb  $E$  noch einmal abfällt, darauf weist das Zustandekommen der  $M$ -Reflexionen hin, bei denen eine Reflexion an der Oberseite der  $E$ -Schicht angenommen werden muß. Andererseits beobachtet man gelegentlich zwischen  $E$ - und  $F$ - die sog. Zwischenschicht (auch  $E_2$ -Schicht) (83), die normalerweise von der  $E$ -Schicht verdeckt ist, manchmal aber eine höhere Konzentration aufweist als diese.

Auch für die Annahme einer weiteren Schicht unterhalb der  $E$ -Schicht — der sog.  $D$ -Schicht (84) — sprechen eine Reihe von

Gründen. Es bereitet nämlich erhebliche Schwierigkeiten, die charakteristischen Größen der  $E$ -Schicht (Konzentration und Stoßzahl) so zu wählen, daß bei Tag kürzere Wellen reflektiert und längere Wellen

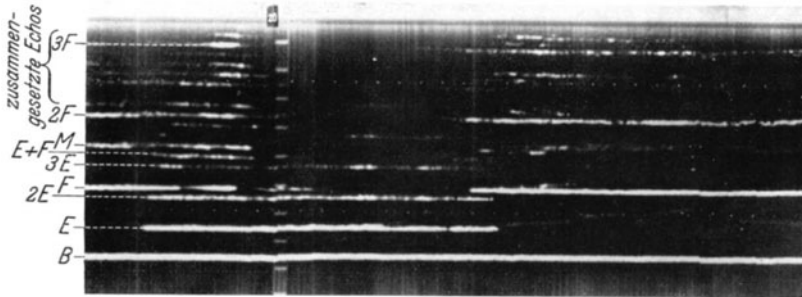


Abb. 23. Zusammengesetzte Reflexionen.

absorbiert werden, während nachts auch die längeren Wellen reflektiert werden. TAYLOR (29) nimmt deshalb eine ziemlich scharfe untere Grenze der  $E$ -Schicht an, an der die längeren Wellen nachts gespiegelt werden.

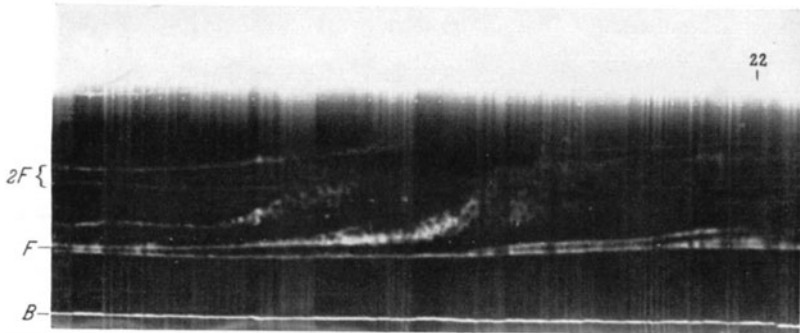


Abb. 24. Mehrfachaufspaltung.

Diese Annahme läßt sich wieder schlecht mit der Theorie der Entstehung der Schicht in Einklang bringen. Die  $D$ -Schicht, die im Bereich so hohen Luftdrucks liegt, daß keine Reflexion, sondern nur Absorption eintritt, ermöglicht eine recht gute Erklärung der beobachteten Erscheinungen. Unter der Annahme, daß die Ionisation dort einen ähnlichen Gang aufweist, wie in der  $E$ -Schicht, würden Wellen über etwa 150 m bei Tage in der  $D$ -Schicht absorbiert, bei Nacht dagegen durchdringen und an der  $E$ -Schicht reflektiert werden. In welcher Höhe man die  $D$ -Schicht annehmen muß und wie ihre Form ist, darüber läßt sich noch nichts aussagen. Da sie anscheinend nicht reflektierend wirkt, wird man aus den üblichen Echobeobachtungen auch keine direkten Ergebnisse erwarten dürfen. Gelegentliche Beobachtungen von Echos aus 50—60 km

Höhe sind zu selten, als daß man daraus Schlüsse ziehen könnte. Wohl sind in den Jahren 1935 und 1936 bei Echomessungen mit sehr kurzer Impulsdauer (20 msec) bei Frequenzen von 6—12 MHz Reflexionen (85, 86, 87, 88) festgestellt worden, die Höhen von 8,5—13,5, von 40—50 und von 60 km entsprechen. Der tageszeitliche und jahreszeitliche Gang war jedoch gering, so daß sie mit der *D*-Schicht wahrscheinlich nicht identisch sind. Merkwürdig ist, daß bei Registrieraufstiegen kein Anzeichen von den untersten dieser Schichten entdeckt wurde. Man wird also mit der Auswertung dieser Messungen schon in Anbetracht der Schwierigkeit der Impulstechnik bei so kurzen Impulsen vorsichtig sein müssen.

*Ionisierungsursachen bei normalem Verlauf.* Über die Natur der ionisierenden Strahlung, soweit sie für den normalen Gang der Ionisation verantwortlich ist, läßt sich mit großer Sicherheit aussagen, daß sie solarer Herkunft sein muß. Der tägliche Gang der Elektronenkonzentration, der nächtliche Abfall und das Minimum kurz vor Sonnenaufgang lassen sich durch eine Strahlung, die sich geradlinig von der Sonne ausbreitet, zwanglos erklären. Dabei kommen zwei Arten der Strahlung in Betracht, nämlich das ultraviolette Licht der Sonne und neutrale Korpuskeln. CHAPMAN (11) vertritt die Ansicht, daß die obere Schicht durch das ultraviolette Licht, die untere durch Korpuskeln hervorgerufen ist. Im Gegensatz dazu nahmen FÖRSTERLING und LASSEN (9) an, daß in der oberen Schicht Wasserstoff durch den kurzwelligen Teil des U.V.-Spektrums, in der unteren Schicht Stickstoff und Sauerstoff durch den langwelligen Teil des Spektrums, das die obere Schicht durchdringt, ionisiert wird. Da es jedoch fraglich ist, ob Wasserstoff in genügender Menge vorhanden ist, nehmen HULBURT u. a. (74, 75, 76, 77, 78) an, daß molekularer und atomarer Sauerstoff bzw. Stickstoff durch verschiedene Spektralbereiche des U.V. ionisiert wird. Auf die theoretischen Schwierigkeiten, die sich hierbei ergeben, kann nicht eingegangen werden.

Die Schwierigkeit bei der Annahme, daß die untere Schicht durch neutrale Korpuskularstrahlung entstehen soll, liegt in der geringen Reichweite der in Frage kommenden Korpuskeln, wenn man aus terrestrischen Versuchen extrapoliert. Immerhin beobachtet man, daß geladene Korpuskeln, die als Ursache des Nordlichtes angesehen werden, in der Höhe der unteren Schicht eine Erhöhung der Konzentration hervorrufen können (79). Es besteht also kein Grund anzunehmen, daß neutrale Korpuskeln weniger tief eindringen. Die Beobachtungen, die man bei Sonnenfinsternissen angestellt hat, sprechen dagegen mehr für U.V. als alleinige Ursache der Ionisation. Wegen der verschiedenen Laufzeit von Licht und Korpuskeln tritt nämlich die „optische“ Finsternis zu anderer Zeit und an anderem Ort als die „korpuskulare“ auf (80). Der erste Versuch von HENDERSON am 31. 10. 1932 (81) ergab eine deutliche Verminderung der Konzentration während der optischen Finsternis

in der  $E$ - und  $F$ -Schicht. Ein Einfluß der korpuskularen Finsternis auf die  $E$ -Schicht konnte nicht festgestellt werden, bei der  $F$ -Schicht war das Ergebnis nicht eindeutig. Spätere Versuche (z. B. 82) bestätigten die Abnahme der Konzentration während der optischen Finsternis in  $E$ - und  $F_1$ , bei  $F_2$  wird in vielen Fällen kein Effekt gefunden. BERKNER und WELLS nehmen an (52), daß in  $F_2$  nur im Winter, wenn  $F_1$  und  $F_2$  sich nicht viel in der Höhe unterscheiden, von  $F_1$  her eine Beeinflussung auftritt.

**b) Abnormale Erscheinungen.** Dem normalen Gang der Ionisation in den verschiedenen Schichten, wie er im letzten Abschnitt besprochen wurde, sind nun Abweichungen überlagert, die gelegentlich so groß werden, daß der normale Gang überhaupt nicht mehr zu erkennen ist.

*Abnormale E-Schicht.* Eine sehr häufige Erscheinung ist die abnormale  $E$ -Schicht. Sie äußert sich darin, daß für einige Zeit das ganze Frequenzspektrum — oder ein sehr großer Teil — an der unteren Schicht, und zwar praktisch in der gleichen Höhe reflektiert wird (89, 90). Sie tritt ganz unregelmäßig zu jeder Tageszeit, also auch nachts auf. Daraus ist zu schließen, daß das ultraviolette Sonnenlicht als Ursache nicht in Betracht kommt. Statistiken haben ergeben, daß eine Bevorzugung irgendwelcher Tageszeiten nicht auftritt (91). C. T. R. WILSON vermutet einen Zusammenhang mit Gewitterwolken (92). Danach soll das Feld zwischen positiven Gewitterwolken und der Ionosphäre so hoch werden, daß die Überschlagsspannung in dem Bereich unmittelbar unterhalb der  $E$ -Schicht überschritten wird und starke Ionisation eintritt. BHAR und SYAM (93) nehmen außerdem an, daß vagabundierende Elektronen (runaway-elektrons), die bei Entladungen frei werden, bis zur Höhe der unteren Schicht dringen können. Sie erhalten bei Versuchen einen Korrelationsfaktor von 0,5 zwischen Gewitter und abnormaler  $E$ -Schicht. Dagegen berichten BERKNER und WELLS (94), daß in Watheroo (Australien) 70mal so häufig abnormale  $E$ -Schicht auftritt, als in Huankayo (Peru), obwohl in Huankayo Gewitter viel häufiger sind. Sie finden ein ausgeprägtes Maximum im Dezember (Südsommer). Ein Zusammenhang mit den erdumfassenden magnetischen Störungen wird nicht gefunden; daß es sich überhaupt nur um örtlich begrenzte Erscheinungen handelt, geht aus Versuchen mit gleichzeitigen Echoregistrierungen an zwei mehrere hundert Kilometer voneinander entfernten Punkten hervor (95). Dabei wurde gute Übereinstimmung für die übrigen Erscheinungen, dagegen keine Gleichzeitigkeit der abnormalen  $E$ -Schicht beobachtet. Es scheint sich nach allem um eine rein örtliche Erscheinung zu handeln, die vorwiegend in höheren Breiten vorkommt. Als Ursachen kämen demnach geladene Korpuskeln in Frage, die in Polnähe in die Atmosphäre eindringen und nach dem Äquator zu wandern. Andererseits ist die abnormale  $E$ -Schicht durchaus verschieden von den Erscheinungen, die man beim Auftreten von

Polarlicht beobachtet (s. später!). Daraus ist zu schließen, daß auch die Ionisierungsursache eine andere ist, also keine solaren Korpuskeln wie beim Polarlicht, sondern eine Strahlung, die auf der Erde nicht beobachtet werden kann oder noch nicht beobachtet wurde. Eine Klärung dieser Fragen ist nur von einer eingehenden Untersuchung der örtlichen und zeitlichen Verteilung der abnormalen *E*-Schicht zu erwarten.

*Störungen.* Eine andere Art der abnormalen Erscheinungen faßt man unter dem Begriff „Störungen“ zusammen (71). Man versteht darunter Vorgänge, bei denen sich die scheinbare Höhe in verhältnismäßig kurzer Zeit, z. B. in 10 sec so stark ändert, daß der Höhenänderung eine merkliche prozentuale Änderung der Trägerdichte in der Schicht entsprechen muß. Insbesondere fällt darunter das „Streuen“ der Schichthöhen (Abb. 25 und 26). Die Störungen machen sich meist nur in einer Schicht bzw. in einer Höhe bemerkbar. Anscheinend bestehen sie teils in einer mechanischen Durchmischung der Teile schwächerer und stärkerer Trägerdichte, teils in einer plötzlichen Ab- und Zunahme der Konzentration. In manchen Fällen konnten horizontale Bewegungen (etwa 1 km/sec) der örtlichen Störungsgebiete nachgewiesen werden (Durchmesser 1 km und darunter). Für einen Teil der Störungen scheint ein Zusammenhang mit kosmischen Staubmassen, die die Leuchtstreifen am Nachthimmel hervorrufen, vorzuliegen (96, 97). Ein Zusammenhang mit Sonnenflecken und magnetischen Störungen konnte nicht gefunden werden.

Das starke Streuen von Frequenzen in der Nähe der kritischen Frequenz kann auch in selektivem Eindringen der einzelnen Frequenzen des Impulsspektrums seine Ursache haben (60).

*Meteore.* Die Frage, ob Meteore einen Einfluß auf den Ionisierungszustand der Ionosphäre haben, wird nicht eindeutig beantwortet. NAGAOKA (98, 99) nimmt eine Verminderung der Trägerdichte durch die Staubmassen der Meteore an, während SKELETT (100, 101) der Ansicht ist, daß durch die mit großer Geschwindigkeit fliegenden Meteore eine Art Stoßionisation, also eine Vermehrung der Trägerdichte hervorgerufen wird. Die Versuche, die bei Meteorenschwärmen gemacht wurden, ergaben kein eindeutiges Bild. Eine Reihe von Beobachtern (102, 103, 104, 105) berichten, daß eine erhebliche Zunahme der Trägerdichte in der *E*-Schicht, jedoch kein Effekt in der  $F_1$ - und der  $F_2$ -Schicht auftritt. Sie erklären das damit, daß die Meteore in  $F_1$  und  $F_2$  wegen der geringen Luftdichte keine Stoßionisation hervorrufen. Merkwürdig ist, daß bei den letzten Beobachtungen (105) das Maximum des Effektes nicht mit dem optisch beobachteten Maximum des Meteorenschauers zusammenfällt (106). Andere Beobachter erhalten keinen eindeutigen Effekt (71).

*Magnetische Störungen und Polarlichter.* Die Polarlichter und die damit verknüpften magnetischen Stürme machen sich vor allem in höheren Breiten in der Ionosphäre bemerkbar. Man beobachtet dort

bei schwächeren Störungen eine Zunahme der Ionisierung in allen Schichten (77, 107, 108). Bei stärkeren Störungen sind die Echos ziemlich

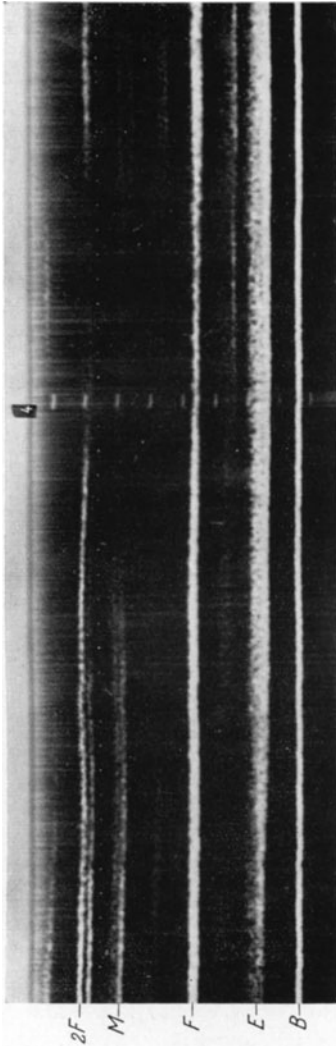


Abb. 25. Störungen in der E-Schicht.

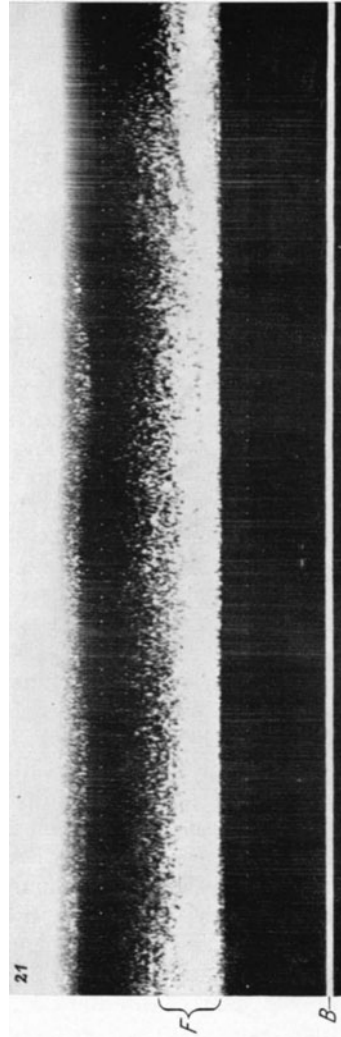


Abb. 26. Störungen in der F-Schicht.

gleichmäßig über alle Höhen größer als 100 km verteilt. Bei sehr starken Störungen treffen dagegen überhaupt keine Echos mehr auf dem Erdboden ein. Man erklärt das so, daß bei diesen starken Störungen die Korpuskeln, die das Nordlicht hervorrufen, bis unter die E-Schicht vordringen und dort eine so starke Ionisierung hervorrufen, daß sämtliche Wellen dort absorbiert werden. In niederen Breiten, in denen



Abb. 27. Dauer des Schwundes für verschiedene Frequenzen (nach Versuchen vom 31. 7. 37).

man im allgemeinen kein Nordlicht mehr, sondern nur noch magnetische Störungen nachweisen kann, machen sich nur sehr starke Störungen (magnetische Stürme) in der  $F_1$ - und  $F_2$ -Schicht bemerkbar (51, 52). Die untere Grenze der Schicht liegt dann merklich höher, Trägerdichte und Reflexionskoeffizient haben geringere Werte als

normal. Beobachtungen bei Polarlichtern in mittleren Breiten liegen nur wenige vor (79, 109, 110). Man muß hier anscheinend zwei Fälle unterscheiden: 1. Das Polarlicht hat seinen Sitz nicht unmittelbar über dem Beobachtungspunkt, sondern weiter polwärts. Man beobachtet dann eine dritte Schicht (111), die oberhalb der  $F_2$ -Schicht oder in ihrer Höhe zu liegen scheint. Wahrscheinlich ist diese Schicht vorgetäuscht durch schräge Reflexionen an einer weiter polwärts liegenden Elektronenbank. Liegt die Leuchterscheinung unmittelbar über dem Beobachtungspunkt, so treten bei gleichzeitiger Abnahme der Trägerdichte in den normalen Schichten flüchtige Echos in allen Höhen größer als 100 km auf in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in höheren Breiten.

**Dämpfungsschwund.** Eine merkwürdige Erscheinung, die schon frühzeitig von MÖGEL beobachtet wurde (54) und in letzter Zeit Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen war (112, 113, 114, 116, 117, 118, 119, 120, 121), ist der Dämpfungsschwund („fade out“). Er besteht darin, daß für einige Zeit (wenige Minuten bis eine Stunde) die Echos von allen Frequenzen ausbleiben. Er tritt gleichzeitig an allen Punkten der belichteten Erdhalbkugel auf, und zwar am stärksten an dem Punkt, an dem die Sonnenstrahlen senkrecht einfallen. Meist ist er begleitet von einem Ausbruch von  $H_\alpha$ -Strahlen in der Chromosphäre der Sonne, sowie einer kurzen Störung des magnetischen Erdfeldes und der Erdströme, ohne daß der Zusammenhang immer bestünde. Eine Periodizität von 54 Tagen gleich der doppelten Umdrehungszeit der Sonne konnte in einzelnen Fällen nachgewiesen werden. Sie ist jedoch nicht immer vorhanden. Das Aussetzen der Echos erfolgt von der Seite der niedersten Frequenzen her sehr schnell, die Rückkehr zu normaler Bedingung langsamer, wobei die niedersten Frequenzen am längsten ausbleiben (Abb. 27). Die Dauer des Effektes ist also um so länger, je niedriger die Frequenz ist. Der Ionisierungszustand der  $E$ - und  $F$ -Schicht wird praktisch nicht geändert, abgesehen von einer geringen Zunahme der Höhe und kritischen Frequenz der  $E$ -Schicht. Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende: Gleichzeitig mit den  $H_\alpha$ -Ausbrüchen geht von der Sonne eine Strahlung aus, die sich mit Lichtgeschwindigkeit geradlinig fortpflanzt und auf der ganzen belichteten Erdhalbkugel eine Zunahme der Trägerdichte an



der unteren Grenze der *E*-Schicht oder unterhalb der *E*-Schicht hervorruft, so daß alle Frequenzen dort absorbiert werden. Die darüberliegenden Schichten scheint die Strahlung ohne merklichen Effekt zu durchdringen. Warum der Zusammenhang zwischen Chromosphärenausbruch, Verschwinden des Echos und erdmagnetischen Störungen nicht immer besteht, und warum keine strenge Periodizität vorhanden ist, ist noch nicht restlos geklärt.

*Kurzzeitige Echos.* Eine Erscheinung, die gleichfalls schon lange bekannt ist, bisher aber noch wenig beachtet wurde, ist folgende (122): Treibt man die Energie des Impulssenders oder die Empfindlichkeit des Empfängers genügend hoch, so erhält man dauernd kurze nur wenige Sekunden anhaltende Echos aus 100—300 km scheinbarer Höhe, auch von Frequenzen, die über der kritischen liegen. Ein täglicher oder jahreszeitlicher Gang scheint nicht vorzuliegen, ebenso keine Abhängigkeit von der geographischen Breite. Der Einfallswinkel der Echos schwankt zwischen 90 und 45°. Es scheint sich um Reflexionen an kurzlebigen Elektronenwolken zu handeln, über deren Entstehung nichts ausgesagt werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß die kurzen Empfangsspitzen, die man bei sehr hohen Frequenzen (Ultrakurzwellen) häufig beobachtet, damit zusammenhängen.

#### 4. Fernübertragung der elektrischen Wellen.

Es kann hier nicht auf die große Zahl von Arbeiten eingegangen werden, die aus den Ausbreitungserscheinungen auf den Zustand der Ionosphäre schließen. Unbeschadet ihres großen Wertes für die praktische Nachrichtenübermittlung und ihrer Bedeutung als Wegbereiter der Ionosphärenforschung, haben sie einen Mangel; sie verzeichnen nur die *Tatsache*, ob eine Welle brauchbar ist oder nicht, ohne in den meisten Fällen die *Ursache* exakt angeben zu können. Es ist durchaus denkbar, daß außer dem Zustand der Ionosphäre noch andere Faktoren für die Ausbreitung der elektrischen Wellen maßgebend sind. Man wird nur dann vor Trugschlüssen bewahrt bleiben, wenn man die Ausbreitungserscheinungen mit dem jeweiligen Zustand der Ionosphäre vergleicht, wie er sich aus direkten Messungen ergibt.

a) **Kurze Wellen.** Daß ein sehr enger Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen besteht, wurde für kleinere (123) und mittlere (95, 124) Entfernungen experimentell bestätigt. Es ergab sich, daß man auf die bisher untersuchten Entfernungen (maximal 650 km) die Ionosphäre als gleichförmig annehmen darf, ausgenommen die abnormale *E*-Schicht, die örtlich und zeitlich verschieden ist. Über größere Entfernungen stehen noch exakte Messungen aus. Doch deuten die Betriebserfahrungen mit kurzen Wellen darauf hin, daß auch hier in den meisten Fällen mit gleichmäßigen Verhältnissen gerechnet werden darf.

Bei senkrechter Inzidenz wird von der Ionosphäre ein Frequenzband reflektiert, dessen obere Grenze durch die maximale Trägerdichte und

dessen untere Grenze durch die Absorption gegeben ist (124). Entsprechend den Änderungen dieser Größen mit der Jahres- und Tageszeit verschieben sich die Grenzen des reflektierten Bandes. Innerhalb des Bandes werden nicht alle Frequenzen gleich gut reflektiert. Ein direktes Maß für die Reflexionsfähigkeit ist die Zahl der auftretenden Mehrfachreflexionen. Für die Fernübertragung interessiert nun, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn die Wellen nicht mehr senkrecht, sondern unter einem bestimmten Winkel auf die Ionosphäre einfallen.

*Obere Grenzwellenlänge.* Zur Berechnung der oberen Grenze kann man die Gesetze der geometrischen Optik anwenden. Es gilt

$$n_1 \cdot \sin \varphi_1 = n_2 \cdot \sin \varphi_2,$$

dabei ist  $n_1$  der Brechungsindex unterhalb der Schicht,  
 $n_2$  der Brechungsindex an der Reflexionsstelle,  
 $\varphi_1$  der Einfallswinkel auf die Schicht,  
 $\varphi_2$  der Winkel an der Reflexionsstelle.

Nun ist

$n_1 = 1$  (keine Ionisation unterhalb der Schicht),  
 $\sin \varphi_2 = 1$  (streifende Inzidenz an der Reflexionsstelle),

damit

$$n_2 \cdot \sin \varphi_1.$$

Es gilt also

$$n_2^2 = 1 - \frac{4 \pi N e^2}{4 \pi^2 m f + a \cdot 4 \pi N e^2} = \sin^2 \varphi_1.$$

Daraus

$$f = \sqrt{\frac{N e^2}{\pi m}} \cdot \frac{1}{\cos \varphi_1} \quad \text{für } a = 0,$$

$$f = \sqrt{\frac{N e^2}{\pi m}} \cdot \sqrt{\frac{2 + \sin^2 \varphi_1}{3}} \cdot \frac{1}{\cos \varphi_1} \quad \text{für } a = \frac{1}{3}.$$

Bei einer bestimmten Trägerdichte  $N$  werden also um so höhere Frequenzen reflektiert, je flacher der Einfallswinkel auf die Schicht wird. Für  $a = 0$  ist die kritische Frequenz bei senkrechter Inzidenz mit dem Faktor  $1/\cos \varphi_1$  zu multiplizieren, für  $a = \frac{1}{3}$  kommt noch das

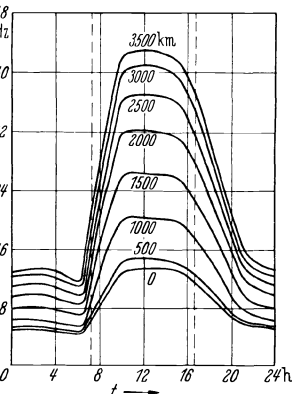


Abb. 28. Kritische Frequenzen der  $F_2$ -Schicht für verschiedene Entfernungen.

Korrektionsglied  $\sqrt{\frac{2 + \sin^2 \varphi_1}{3}}$  hinzu, das jedoch von geringem Einfluß ist, da sich sein Wert nur von 0,81 für  $\varphi_1 = 0$  bis 1 für  $\varphi_1 = 90^\circ$  ändert. Der Einfallswinkel auf die Schicht läßt sich für jede Entfernung Sender-Empfänger bei gegebener Schichthöhe berechnen. Damit ist der Zusammenhang zwischen Entfernung Sender-Empfänger und oberer Grenze des brauchbaren Frequenzbandes festgelegt. In Abb. 28 ist eine der monatlichen Zusammenstellungen des Büro of Standards wiedergegeben, in der die höchste in der  $F_2$ -Schicht reflektierte Frequenz für verschiedene

Entfernungen in Abhängigkeit von der Tageszeit angegeben ist. Die höchste Frequenz, die überhaupt noch zur Fernübertragung geeignet ist, ist diejenige, welche bei tangentialer Abstrahlung von der Erde eben noch reflektiert wird.

Die Reichweite dieses Strahles hängt davon ab, in welcher Höhe er reflektiert wird. Für 100, 200 und 300 km Reflexionshöhe ergeben sich als Maximalreichweiten 2300, 3200 und 3900 km. Daß tatsächlich viel größere Reichweiten erzielt werden, läßt sich auf zweierlei Art erklären (9, 17):

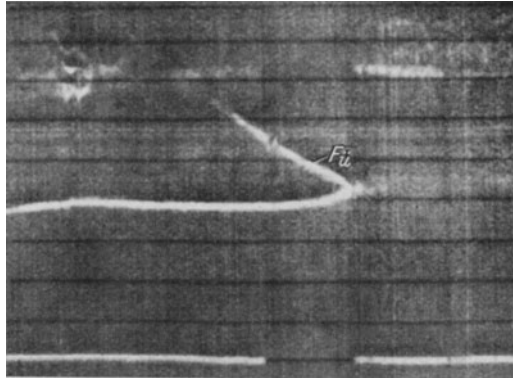


Abb. 29. „Sporn“ bei Fernübertragung.

1. der Strahl läuft sehr lange in einem

Gebiet der Ionosphäre, in dem sich der Brechungsindex nur wenig mit der Höhe ändert. 2. Der Strahl wird mehrfach zwischen Erde und Ionosphäre hin und her reflektiert. Energiebetrachtungen zeigen, daß

in erster Linie mehrfachreflektierte Zeichen für die Übertragungen auf sehr große Entfernungen wirksam sind. Daß auch Strahlen nach 1 möglich sind, dafür sprechen Beobachtungen bei Impulsfernübertragung (95). Dabei tritt kurz vor dem Durchgehen einer Welle in vielen Fällen ein merkwürdiger Sporn (*Fü*) auf (Abb. 29). Das deutet darauf

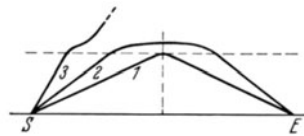


Abb. 30. Strahlengang vor dem Verschwinden der Reflexion bei der Fernübertragung.

hin, daß bei Frequenzen nahe der Grenzfrequenz außer dem normalen Ausbreitungsweg (Abb. 30, Strahl 1), ein zweiter mit größerer Laufzeit auftreten kann, nämlich nach Art des Strahles 2. Für die Grenzfrequenz fallen beide Wege zusammen.

*Tote Zone.* Aus der Tatsache, daß bei gegebener Trägerdichte um so höhere Frequenzen reflektiert werden, je flacher der Einfall auf die Schicht ist, erklärt sich das Auftreten der toten Zone bei Kurzwellen. Frequenzen, die bei kleinen Einfallswinkeln nicht mehr reflektiert werden, finden bei schrägem Einfall noch zur Reflexion ausreichende Trägerdichte. Um den Sender herum entsteht also (abgesehen von der rasch abklingenden Bodenwelle) ein Bereich, in dem keine reflektierten Wellen ankommen. Erst in größerer Entfernung trifft wieder reflektierte Strahlung am Erdboden ein. Die Ausdehnung der toten Zone ist abhängig von der Frequenz, sie verschwindet für Frequenzen, die niedriger sind, als die kritische Frequenz für senkrechten Einfall und wird unendlich

für Frequenzen, die bei tangentialer Abstrahlung nicht mehr reflektiert werden. Sie ändert sich mit der Tages- und Jahreszeit, sowie mit der 11jährigen Periode der Sonnentätigkeit (59, 125). Am größten ist sie kurz vor Sonnenaufgang. Im Winter ist sie wesentlich kleiner als im Sommer (wegen des hohen  $f_{F_2}$  im Winter). Ihre geringste Ausdehnung fällt mit dem Sonnenfleckenmaximum zusammen. Frequenzen, die auch bei flachstem Einfall nicht mehr reflektiert werden, gehorchen den Ausbreitungsgesetzen der Ultrakurzwellen, deren Reichweite durch optische Sicht und atmosphärische Refraktion bedingt ist. Auf die Möglichkeit, daß auch UKW. an der Ionosphäre kurzzeitig reflektiert werden, wurde bereits hingewiesen. Daß Wellen bis zu 7 m herunter im Winter 1936/37 ziemlich regelmäßig auf große Entfernungen empfangen wurden (126), ist bei der hohen Trägerdichte in diesen Monaten nicht verwunderlich.

*Untere Grenzwellen.* Nicht so leicht zu übersehen wie an der oberen Grenze sind die Verhältnisse an der unteren Grenze des brauchbaren Frequenzbandes. Die Beobachtung, daß die Dämpfung hier mit abnehmender Frequenz, also für längere Wellen zunimmt, weist darauf hin (s. Theorie Abschn. Dämpfung), daß die Dämpfung in der Hauptsache nicht an der Reflexionsstelle erfolgt, sondern beim Durchgang durch Bereiche, in denen die Trägerdichte noch nicht zur Reflexion ausreicht, also wahrscheinlich in der *D*-Schicht. Von der *D*-Schicht weiß man aber eigentlich nur, daß sie unter der *E*-Schicht liegt. Entsprechend unsicher sind die Annahmen über Stoßzahl und Weg der Wellen in diesem Bereich. Allgemein läßt sich nur sagen, daß der Weg um so länger sein wird, je flacher die Strahlen einfallen, daß also die Dämpfung für eine bestimmte Frequenz mit zunehmender Entfernung größer wird. Die untere Grenze verschiebt sich demnach ähnlich wie die obere zu um so höherer Frequenz, je größer die Entfernung Sender-Empfänger wird.

Die experimentelle Bestimmung der unteren Grenze ist insofern nicht einfach, als hier die Energie des Senders und die Empfindlichkeit des Empfängers von erheblichem Einfluß ist. Außerdem liegt sie nachts bei Frequenzen, die stark mit Nachrichtendiensten belegt sind (Rundfunkbereich), in einem Bereich also, in dem Messungen kaum mehr möglich sind.

Zeitlich geht die Absorption parallel der Sonneneinstrahlung, sie ist am Tage höher als bei Nacht und im Sommer größer als im Winter. Zusammen mit den Änderungen der oberen Grenze ergeben sich demnach folgende Verhältnisse: Im Winter ist das brauchbare Frequenzband wesentlich breiter als im Sommer (die untere Grenze liegt niedriger, die obere höher). Im Laufe eines Wintertages verschieben sich die obere und die untere Grenze ungefähr parallel. Im Laufe eines Sommertages ist das Frequenzband am breitesten zur Zeit der Abendkonzentration (123).

*Weg der Fernübertragung.* An welcher Schicht die Wellen bei Fernübertragung reflektiert werden, läßt sich nur von Fall zu Fall angeben. Aus Abb. 31 geht hervor, daß bei einer gegebenen Entfernung der Einfall auf die  $E$ -Schicht merklich flacher ist als auf die  $F$ -Schicht ( $\varphi_E > \varphi_F$ ). Ist nun die kritische Frequenz von  $E$  ( $f_E$ ) relativ hoch und die von  $F_2$  ( $f_{F_2}$ ) relativ niedrig, so kann  $f_E \cdot \frac{1}{\cos \varphi_E} > f_{F_2} \cdot \frac{1}{\cos \varphi_{F_2}}$  werden, d. h. die höchste brauchbare Frequenz für eine bestimmte Entfernung ist durch

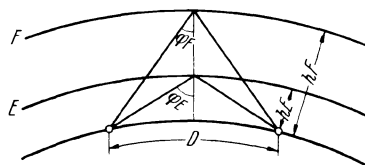


Abb. 31. Einfallswinkel auf die  $E$ - und  $F$ -Schicht für eine gegebene Entfernung  $D$ .

die Konzentration der  $E$ -Schicht bestimmt, der gesamte Frequenzbereich wird über die  $E$ -Schicht übertragen. Das ist z. B. oft der Fall während des Sommertages. Damit erklärt sich auch die größere Dämpfung während dieser Zeit. Ähnliche Verhältnisse treten bei magnetischen Stürmen auf. Hier ist  $f_{F_2}$  besonders niedrig, gleichzeitig die Höhe von  $F_2$  besonders groß, damit  $f_{F_2} \cdot \frac{1}{\cos \varphi_{F_2}}$  relativ klein und die Wahrscheinlichkeit der  $E$ -Übertragung besonders groß.  $E$ -Übertragung tritt auch bei abnormaler  $E$ -Schicht auf, weil dann  $f_E$  sogar größer ist als  $f_{F_2}$  und damit erst recht  $f_E \cdot \frac{1}{\cos \varphi_E} > f_{F_2} \cdot \frac{1}{\cos \varphi_{F_2}}$  wird.

Da mit der abnormalen  $E$ -Schicht keine Dämpfungszunahme verknüpft ist, zeichnen sich derartige Übertragungen durch besondere Lautstärke aus. Die Reichweiten sind jedoch dadurch begrenzt, daß im allgemeinen nur eine Einfachreflexion erfolgt, denn es ist unwahrscheinlich, daß an der Stelle der 2., 3. usw. Reflexion gerade auch abnormale  $E$ -Schicht vorhanden ist; es sei denn, daß z. B. bei Ost-West-Übertragung an dieser Stelle vermöge des Zeitunterschiedes ohnehin eine ausreichende normale Trägerdichte vorhanden ist.

Im Winter erfolgt die Übertragung meist durch die  $F$ -Schicht, denn dann ist  $f_{F_2}$  hoch und  $f_E$  niedrig, außerdem die Höhe von  $F_2$  gering.

Die  $F_1$ -Schicht spielt für die Übertragung im allgemeinen keine Rolle, weil  $f_{F_1}$  nicht genügend über  $f_E$  liegt, daß  $f_{F_1} \cdot \frac{1}{\cos \varphi_{F_1}} > f_E \cdot \frac{1}{\cos \varphi_E}$  wird. Auf die Modifikationen, die durch Längen- und Breitenunterschiede zwischen Sender und Empfänger entstehen, kann hier nicht eingegangen werden.

*Schwunderscheinungen.* Schwunderscheinungen bei Kurzwellen lassen sich nicht wie bei längeren Wellen durch Interferenz zwischen Boden- und Ionosphärenwelle erklären, denn die Reichweite der Bodenwelle ist vernachlässigbar klein. Die Schwunderscheinungen müssen vielmehr zurückgeführt werden:

1. Auf Interferenz zwischen Wellen, die verschiedene Wege zurückgelegt haben (95, 123),

2. auf Änderung des Polarisationszustandes der ankommenden Wellen (55).

3. auf Schwankungen der Reflexionsfähigkeit bzw. der Absorption in der Ionosphäre.

Auf einer sehr starken Zunahme der Absorption beruht auch die Schwächung bzw. das Aussetzen des Empfanges während des Dämpfungsschwundes. Entsprechend dem Verschwinden und Wiederauftreten der Echos geht auf sämtlichen Kurzwellenverbindungen, bei denen der Reflexionspunkt auf der belichteten Erdhälfte liegt, die Lautstärke rasch zurück und erreicht nach einiger Zeit langsam wieder ihren Normalwert.

*Echos großer Laufzeit.* Außer den Reflexionen, die den einzelnen Schichten zugeordnet werden können, beobachtet man bei der Kurzwellenübertragung noch Echos sehr großer Laufzeit (127, 54). Man kann dabei nach der Laufzeit drei Gruppen unterscheiden:

1. Echos mit einer Laufzeit von etwa 10 msec entsprechend einer Reflexionsentfernung von 3000 km. ECKERSLEY (128, 58) findet auf Grund von Peilversuchen, daß es sich um eine zerstreute Strahlung handelt, die bei der Reflexion von Wellen entsteht, die sehr flach auf die Ionosphäre einfallen. Man beobachtet diese Echos auch innerhalb der toten Zone.

2. Echos mit einer Laufzeit von etwa 0,14 sec: Diese Echos entstehen durch Wellen, die um die Erde herumgelaufen sind. Es ergibt sich dabei eine etwas größere Laufzeit als dem Erdumfang entspricht. Wahrscheinlich kommt das daher, daß die Wellen im Zickzack zwischen Ionosphäre und Erdboden hin und herlaufen, also tatsächlich einen etwas größeren Weg zurücklegen. Entsprechend diesen Erdumlaufszeichen, die in der Nähe des Senders beobachtet werden, erhält man in großer Entfernung vom Sender gelegentlich zwei Zeichen, von denen eines auf dem kürzesten und eines auf dem längeren Großkreisweg gelaufen ist.

3. Langzeitechos mit einer Laufzeit von 1—55 sec, nach dem Entdecker auch Halsechos genannt. STÖRMER (129) erklärt diese langen Laufzeiten durch Reflexion der Wellen an der Grenze des elektronenfreien Torusraumes, der nach der Theorie des Polarlichtes die Erde umschließt. VAN DER POL (130) und APPLETON (131) sind dagegen der Ansicht, daß das Halsecho ionosphärischen Ursprunges ist und daß die große Laufzeit nur durch starke Herabsetzung der Gruppengeschwindigkeit in dem Gebiet erheblich verringerten Brechungsindex bedingt ist (132, 133, 134, 135). Eine Schwierigkeit dieser Erklärung liegt darin, daß bei den Stoßzahlen, die man normalerweise annimmt, die Dämpfung so groß würde, daß man bestimmt kein Echo so langer Laufzeit mehr beobachten könnte. FUCHS (136) nimmt daher an, daß gelegentlich das Maximum der Trägerdichte in der *F*-Schicht in wesentlich größeren Höhen als normal liegt und daß damit Stoßzahl und Dämpfung so klein werden, daß Echos langer Laufzeit auftreten können.

**b) Mittlere und lange Wellen.** *Reichweitenzunahme bei Nacht.* Am Tage beobachtet man bei den Wellen über 150 m keine Reflexionen an der Ionosphäre. Man nimmt an, daß diese Wellen während dieser Zeit im unteren Teil der *E*-Schicht oder in der *D*-Schicht absorbiert werden. Nimmt gegen Abend die Ionisation ab, so geht entsprechend die Stoßzahl zurück und die Wellen dringen bis zu den Stellen vor, an denen die Trägerdichte für Reflexion ausreicht. Meist genügt schon die Trägerdichte der *E*-Schicht zur Reflexion, gelegentlich beobachtet man jedoch, daß sogar Wellen um 1000 m an der *F*-Schicht reflektiert werden. Bei Tag ist demnach die Reichweite der mittleren und langen Wellen durch die Bodenwelle gegeben; bei Nacht wird sie durch die Ionosphärenwelle erheblich vergrößert. In der Nähe des Senders überwiegt auch bei Nacht die Bodenwelle; von einer bestimmten Entfernung an, die um so kleiner ist, je kürzere Wellen man verwendet, kommt die Feldstärke der Ionosphärenwelle in die gleiche Größenordnung wie die Bodenwelle. In diesem Bereich treten besonders heftige Schwunderscheinungen durch Interferenz zwischen beiden Wellen auf. Für den Schwund in großen Entfernungen (über 500 km) müssen dagegen die gleichen Ursachen wie bei Kurzwellen angenommen werden, da in diesen Entfernungen auch bei mittleren Wellen die Bodenwelle abgeklungen ist.

*Peilstrahlwanderung.* Mit dem Auftreten von reflektierter Strahlung während der Nacht ergeben sich bei Peilanordnungen, die auf Polarisierung empfindlich sind (z. B. Rahmenpeiler), Mißweisungen, die unter dem Namen „Nacht“- oder „Dämmerungseffekt“ bekannt sind. Sie rühren daher, daß der Polarisationszustand der Wellen bei der Reflexion in der Ionosphäre nicht erhalten bleibt, daß vielmehr häufig eine Querkomponente auftritt, welche die Peilung fälscht [vgl. z. B. (137)]. Da das aus Boden- und Ionosphärenwelle zusammengesetzte Feld dauernd schwankt, ist dieser Fehler nicht konstant, sondern ändert seinen Wert: die Peilung wandert. Bei Kurzwellen, bei denen man praktisch ausschließlich mit der Ionosphärenwelle arbeitet, ist deshalb der Rahmenpeiler überhaupt unbrauchbar. Daß man auch bei Anordnungen, bei denen der Polarisationszustand der Wellen keine Rolle spielt, gelegentlich erhebliche Abweichungen erhält, rührt daher, daß sich die Wellen nicht in allen Fällen in der Großkreisebene zwischen Sender und Empfänger ausbreiten, sondern bei der Reflexion in der Ionosphäre aus dieser Ebene abgelenkt werden. Voraussetzung dafür ist, daß nicht nur ein vertikaler, sondern auch ein horizontaler Gradient der Trägerdichte an der Reflexionsstelle vorhanden ist.

*Ausbreitung sehr langer Wellen.* Der Effekt der Feldstärkenzunahme während der Nacht bei mittleren und langen Wellen ist um so weniger ausgeprägt, je länger die Welle ist. Bei sehr langen Wellen muß man annehmen, daß auch bei Tag ein Einfluß der Ionosphäre auf die Ausbreitung vorhanden ist. Die Feldstärken, die man auf große Entfernungen bei Tag erhält, liegen wesentlich über den Werten, die sich aus der

Rechnung unter Berücksichtigung der Ausbreitungsdämpfung durch den Untergrund ergeben. Man nimmt daher an, daß bei diesen Wellen eine Art metallischer Reflexion flacher Strahlen stattfindet (17, 138) und daß durch diese Strahlen auf dem Wege der Zickzackreflexion zwischen Erde und Ionosphäre die Fernübertragung erfolgt. Eine andere Erklärung ist (122, 55), daß eine Führung der langen Wellen zwischen Ionosphäre und Erdboden wie zwischen zwei leitenden Schichten stattfindet.

*Zusammenhang mit magnetischen Störungen.* Die Beobachtungen des Zusammenhanges zwischen Langwellen-Fernübertragung und Sonnenfleckentätigkeit bzw. magnetischer Unruhe sind nicht ganz eindeutig. Über längere Zeiträume beobachtet man im allgemeinen ein Anwachsen der Mittelwerte der Tagesfeldstärke mit zunehmender Fleckenzahl bzw. magnetischer Charakterzahl (55, 139, 140, 141). Für den Einzelfall stellt man bei magnetischen Stürmen ein Abnehmen der Nachtfeldstärke und ein Zunehmen der Tagesfeldstärke mit steigender magnetischer Unruhe fest. Dabei fällt das Lautstärkenminimum bzw. -maximum einige Tage später als der magnetische Störungspunkt. Auf Einzelheiten und die verschiedenen Theorien kann hier nicht eingegangen werden, um so mehr, als hier exakte Vergleichsmessungen des Ionosphärenzustandes noch fehlen.

*Gegenseitige Modulationsbeeinflussung in der Ionosphäre.* Eine Erscheinung, die offenbar auf die Ionosphäre zurückzuführen ist, ist die gegenseitige Modulationsbeeinflussung elektrischer Wellen bei Fernübertragung während der Nacht (sog. LUXEMBURG-Effekt). Und zwar beobachtet man auf der unmodulierten Trägerwelle eines Senders die Modulation eines zweiten Senders von wesentlich anderer Wellenlänge. Daß der Effekt nur nachts, also beim Vorhandensein von Ionosphärenwellen auftritt, legt nahe, daß die Beeinflussung in der Ionosphäre erfolgt. Man nimmt an (142, 143), daß durch das Feld der einfallenden Welle die mittlere Elektronengeschwindigkeit und damit die Stoßzahl in der Ionosphäre geändert wird. Von der Stoßzahl hängt aber die Absorption ab, diese wird also im Takt der Amplitudenschwankungen der Welle gesteuert. Allen anderen Wellen, die an der gleichen Stelle einfallen, wird dadurch die Modulation des Störsenders aufgeprägt. Die theoretischen Schlüsse aus dieser Vorstellung wurden durch Versuche gut bestätigt (144, 145). Die Frage, ob bei Frequenzen, die in der Nähe der Resonanzfrequenz des Erdfeldes liegen, eine besonders starke gegenseitige Modulationsbeeinflussung eintritt (145, 146), scheint noch nicht geklärt zu sein.

## 5. Schlußbemerkungen.

Das Bild, das man auf Grund zahlreicher Beobachtungen und theoretischen Überlegungen von der Ionosphäre erhält, liegt heute in seinen Grundzügen fest. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist in einer Reihe von Punkten sehr gut. Ein Zusammenhang



mit anderen Naturerscheinungen ist in vielen Fällen nachgewiesen. Die Ionosphärenforschung ist so zu einem wichtigen Bestandteil der Geophysik geworden.

Der Klärung bedürfen vor allem noch die Vorgänge in der  $F_2$ -Schicht, sowie die abnormalen Erscheinungen. Hier ist eine erhebliche Erweiterung unserer Kenntnisse bestimmter solarer und kosmischer Vorgänge zu erwarten. In der Theorie stehen noch eine Reihe von Fragen offen, in denen bisher noch keine befriedigende Übereinstimmung mit den Beobachtungsergebnissen erzielt wurde. Für die praktische Nachrichtenübermittlung interessiert vor allem die weitere Erforschung der exakten Zusammenhänge zwischen Ionosphäre und Wellenausbreitung. Das Endziel ist hier volle Sicherheit in der Wahl der Wellen für verschiedene Zeiten und Entfernungen.

Herrn Dr. PLENDL bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und Überlassung von zahlreichen Unterlagen zu besonderem Danke verpflichtet.

#### Literaturverzeichnis.

1. APPLETON, E. V. and M. A. F. BARNETT: Nature (Lond.) **115**, 333 (1925).
2. — — Proc. roy. Soc. Lond. A **110**, 580 (1926).
3. BREIT, G. and M. A. TUVE: Physic. Rev. **28**, 571 (1926).
4. APPLETON, E. V.: Proc. physic. Soc. Lond. **41**, 43 (1928).
5. SCHELLENG, I. C.: Proc. Inst. Radio-Engrs (N. Y.) **16**, 1471 (1928).
6. NAISMITH, R.: Proc. physic. Soc. Lond. **45**, 235 (1933).
7. BUILDER, G.: J. Inst. electr. Engrs **73**, 442 (1933).
8. LASSEN, H.: Jb. drahtl. Telegr. **28**, 109, 139 (1926).
9. FÖRSTERLING, K. u. H. LASSEN: Z. techn. Physik **12**, 453, 502 (1931).
10. — — Hochfrequenztechn. **42**, 158 (1933).
11. CHAPMAN, S.: Proc. physic. Soc. Lond. **43**, 26, 483 (1931).
12. ECCLES, W. E.: Proc. roy. Soc. Lond. A **87**, 79 (1912).
13. LARMOR, I.: Philosophic. Mag. **48**, 1025 (1924).
14. LORENTZ, H. A.: Theorie der Elektronen, S. 305. 1909.
15. HARTREE, D. R.: Proc. Cambridge philos. Mag. **25**, 97 (1929).
16. PEDERSEN, P. O.: The Propagation of Radio Waves. Copenhagen 1927.
17. GANS, R.: Ann. Phys. **47**, 709 (1915).
18. FÖRSTERLING, K.: Ann. Physik **11**, 1 (1931).
19. — u. H. LASSEN: Z. techn. Physik **10**, 453 (1931).
20. — — Hochfrequenztechn. **42**, 158 (1933).
21. GOUBAU, G.: Hochfrequenztechn. **44**, 17 (1934).
22. — Hochfrequenztechn. **44**, 138 (1934).
23. BREIT, G.: Proc. Inst. Radio-Engrs **15**, 709 (1927).
24. APPLETON, E. V.: Proc. URSI Washington 1927.
25. HARTREE, D. R.: Proc. Cambridge philos. Soc. **27**, 143 (1931).
26. FÖRSTERLING, K. u. H. LASSEN: Ann. Physik **18**, 26 (1933).
27. TAYLOR, M.: Proc. physic. Soc. Lond. **45**, 245 (1933).
28. GOUBAU, G.: Hochfrequenztechn. **46**, 37 (1935).
29. TAYLOR, M.: Proc. physic. Soc. Lond. **46**, 408 (1934).
30. BOOKER, H. G.: Proc. roy. Soc. Lond. A **147**, 352 (1934).
31. — Proc. roy. Soc. Lond. A **150**, 267 (1935).
32. BAKER, W. G. and A. L. GREEN: Counc. Sci. Indian Res. (Austral.) Bull. **60** (1932).

33. MARTYN, D. F.: *Philosophic. Mag.* **19**, 376 (1935).
34. GOUBAU, G.: *Physik. Z.* **31**, 333 (1930).
35. — *Ann. Physik* **10**, 329 (1931).
36. APPLETON, E. V. and G. BUILDER: *Proc. physic. Soc. Lond.* **44**, 76 (1932).
37. GOUBAU, G. u. J. ZENNECK: *Hochfrequenztechn.* **40**, 77 (1932).
38. SCHAFER, J. P. and W. M. GOODALL: *Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.)* **20**, 1131 (1932).
39. WHITE, E. L. C.: *Proc. Cambridge philos. Soc.* **27**, 445 (1931).
40. GILLILAND, T. R. and G. W. KENRICK: *Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.)* **20**, 540 (1932).
41. RUKOP, H. u. P. WOLF: *Z. techn. Physik* **13**, 132 (1932).
42. WHITE, E. L. C.: *Nature* **129**, 579 (1932).
43. GOUBAU, G. u. J. ZENNECK: *Hochfrequenztechn.* **41**, 77 (1933).
44. STOFFREGEN, W.: *Elektr. Nachr.-Techn.* **11**, 341 (1934).
45. RATCLIFFE, I. H. and E. L. C. WHITE: *Proc. physic. Soc. Lond.* **46**, 107 (1934).
46. BERKNER, L. V., H. W. WELLS and S. L. SEATON: *Trans. Assoc. Terr. Magn. a. Electr. Bull.* **10**, 340 (1937).
47. HULBURT, E. O.: *Terr. Magn. Atm. Electr.* **40**, 193 (1935).
48. PAUL, E. H.: *Hochfrequenztechn.* **41**, 81 (1933).
49. APPLETON, E. V.: *Nature (Lond.)* **136**, 52 (1935).
50. HARANG, L.: *Terr. Magn. Atm. Electr.* **42**, 55 (1937).
51. BERKNER, L. V. and H. W. WELLS: *Terr. Magn. Atm. Electr.* **43**, 15 (1938).
52. — *Trans. Assoc. Terr. Magn. a. Electr. Bull.* **10**, 362 (1937).
53. KIRBY, S. S., L. V. BERKNER and D. M. STUART: *Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.)* **22**, 481 (1934).
54. MÖGEL, H.: *Telefunkenztg* **56**, 14 (1930).
55. PLENDL, H.: *Z. Hochfrequenztechn.* **38**, 89 (1931).
56. GILLILAND, T. R., S. S. KIRBY, N. SMITH and S. E. REYMER: *Proc. Inst. Radio-Engrs.* **41**, 379 (1936).
57. HARANG, L.: *Terr. Magn. Atm. Electr.* **43**, 41 (1938).
58. ECKERSLEY, T. L.: *J. Inst. electr. Engrs* **71**, 405 (1932).
59. APPLETON, E. V. and R. A. WATTSON WATT: *Wireless World* **17**, (8. Juli 1932).
60. HANDEL, P. v. u. H. PLENDL: *Elektr. Nachr.-Techn.* **10**, 76 (1913).
61. APPLETON, E. V. and G. BUILDER: *Proc. physic. Soc. Lond.* **40**, 208 (1933).
62. RATCLIFFE, J. H. and E. L. C. WHITE: *Philosophic. Mag.* **16**, 125 (1935).
63. MARTYN, D. F. and A. L. GREEN: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **148**, 104 (1935).
64. — I. H. PIDDINGTON and G. H. MUNRO: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **108**, 536 (1937).
65. APPLETON, E. V. and G. BUILDER: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **117**, 576 (1928).
66. WELLS, H. W. and L. V. BERKNER: *Terr. Magn. Atm. Electr.* **41**, 75 (1936).
67. GREEN, A. L.: *Counc. Sci. Indian Res. (Austral.) Bull.* **59** (1932).
68. SCHAFER, I. P. and W. M. GOODALL: *Nature (Lond.)* **131**, 872 (1933).
69. APPLETON, E. V.: *Proc. physic. Soc. Lond.* **45**, 637 (1933).
70. ELIAS, G. J., C. G. A. v. LINDERN u. G. DE VRIES: *Elektr. Nachr.-Techn.* **10**, 400 (1933).
71. DIEMINGER, W., G. GOUBAU u. J. ZENNECK: *Hochfrequenztechn.* **44**, 2 (1934).

72. BAJPAI, R. R. and K. B. MATHUR: Indian J. Physics a. Proc. Indian Assoc. Sci. **20**, 165 (1937).
73. RAI, R. N.: Proc. nat. Inst. Sci. India **3**, 307 (1937).
74. HULBURT, E. O.: Physic. Rev. **31**, 1018 (1928).
75. — Physic. Rev. **34**, 1167 (1929).
76. — Physic. Rev. **35**, 240 (1930).
77. HARANG, L.: Terr. Magn. Atm. Elektr. **42**, 55 (1937).
78. SAHA, M. N.: Proc. nat. Inst. Sci. India **1**, 217 (1935).
79. DIEMINGER, W. u. H. PLENDL: Hochfrequenztechn. **51**, 117 (1938).
80. APPLETON, E. V. and S. CHAPMAN: Nature (Lond.) **129**, 747 (1932).
81. HENDERSON, J. T.: Hochfrequenztechn. **42**, 79 (1933).
82. SCHAFFER, J. P. and W. M. GOODALL: Proc. Inst. Radio. Engrs (N. Y.) **23**, 1356 (1935).
83. APPLETON, E. V.: Nature (Lond.) **131**, 872 (1933).
84. BANERJEE, S. S. u. B. N. SINGH: Z. Physik **105**, 309 (1937).
85. MITRA, S. K. and D. SYAM: Nature (Lond.) **135**, 953 (1935).
86. — and J. N. BHAR: Sci. a. Cult. **1**, 782 (1936).
87. COLWELL, R. C. and A. W. FRIEND: Nature (Lond.) **137**, 782 (1936).
88. WATSON WATT, R. A., L. H. BAINBRIDGE BELL, A. F. WILKINS and E. G. BOWEN: Nature (Lond.) **137**, 866 (1936).
89. APPLETON, E. V. and R. NAISMITH: Proc. roy. Soc. Lond. A **137**, 36 (1932).
90. — Proc. roy. Soc. Lond. A **141**, 697 (1933).
91. SCHULTHEISS, F.: Hochfrequenztechn. **48**, 7 (1936).
92. WILSON, C. T. R.: Proc. roy. Soc. Lond. A **141**, 697 (1933).
93. BHAR, J. N. and P. SYAM: Philosophic. Mag. **23**, 513 (1937).
94. BERKNER, L. V. and H. W. WELLS: Terr. Magn. a. Atm. Electr. **42**, 73 (1937).
95. CRONE, W., M. KRÜGER, G. GOUBAU u. J. ZENNECK: Hochfrequenztechn. **48**, 1 (1936).
96. HOFFMEISTER, C.: Naturwiss. **22**, 458 (1934).
97. — Sitzgsber. bayr. Akad. Wiss. **1934**.
98. NAGAOKA, H.: Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) Sci. Pap. **297** (1931).
99. — Rep. Radio Res. a. Works Japan **2**, 49 (1930).
100. SKELLETT, A. M.: Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **20**, 1933 (1932).
101. — Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **20**, 40 (1933).
102. SCHAFFER, J. P. and W. M. GOODALL: Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **20**, 1941 (1932).
103. SKELLETT, A. M.: Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **23**, 132 (1935).
104. MITRA, S. K., D. SYAM and B. N. GHOZE: Nature (Lond.) **133**, 533 (1933).
105. BHAR, J. N.: Nature (Lond.) **139**, 670 (1937).
106. MÜLLER, R.: Sterne **17**, 181 (1937).
107. APPLETON, E. V., R. NAISMITH and L. I. INGRAMM: Philos. Trans. roy. Soc. Lond. A **236**, 191 (1937).
108. WAGNER, K. W. u. K. FRÄNZ: Elektr. Nachr.-Techn. **12**, 201 (1935).
109. VILBIG, F., B. BECKMANN u. W. MENZEL: Telegr.- u. Fernspr.-Techn. **3**, 71 (1938).
110. EYFRIG, R., G. GOUBAU, TH. NETZER u. J. ZENNECK: Hochfrequenztechn. **51**, 149 (1938).
111. LEITHÄUSER, G. u. B. BECKMANN: Z. techn. Physik **18**, 290 (1937).
112. DELLINGER, J. H.: Terr. Magn. Atm. Electr. **42**, 49 (1937).
113. RICHARDSON, R. S.: Publ. astron. Soc. Pacific **49**, 82 (1937).
114. WALDMEIER, W.: Sterne **17**, 73 (1937).
115. McNISH, A. G.: Terr. Magn. Atm. Electr. **49**, 109 (1937).
116. BERKNER, L. V. and H. W. WELLS: Terr. Magn. Atm. Electr. **42**, 183 (1937).

117. RICHARDSON, R. S.: J. roy. astron. Soc. Canada **31**, 193 (1937).
118. BERKNER, L. V. and H. W. WELLS: Terr. Magn. Atm. Electr. **42**, 301 (1937).
119. DELLINGER, J. H.: Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **25**, 1253 (1937).
120. WALDMEIER, M.: Z. Astrophysik **14**, 229 (1937).
121. MARTYN, D. F., G. H. MUNRO, A. J. HIGGS and S. E. WILLIAMS: Nature (Lond.) **140**, 603 (1937).
122. ECKERSLEY, T. L.: Nature (Lond.) **140**, 846 (1937).
123. DIEMINGER, W.: Hochfrequenztechn. **46**, 109 (1935).
124. GILLILAND, T. R., S. S. KIRBY, N. SMITH and S. F. REYMER: Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **25**, 823 (1937).
125. HULBURT, E. A.: Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **23**, 1492 (1935).
126. PETERSON, H. O. and D. K. GODDARD: Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **25**, 1291 (1937).
127. QUÄCK, E. u. H. MÖGEL: Elektr. Nachr.-Techn. **6**, 45 (1928).
128. ECKERSLEY, T. L.: J. Inst. Radio Engrs **67**, 992 (1929).
129. STÖRMER, C.: Naturwiss. **12**, 643 (1929).
130. VAN DER POL, B.: Tijdschr. Nederl. Radiogenotschap **4**, 13 (1928).
131. APPLETON, E. V.: Nature (Lond.) **122**, 879 (1928).
132. PEDERSON, P. O.: Math.-fys. Medd. kgl. Danske Vidensk. Selsk. **5**, 1 (1929).
133. JOOS, G.: Hochfrequenztechn. **37**, 136 (1931).
134. FUCHS, J.: Hochfrequenztechn. **44**, 163 (1934).
135. — Hochfrequenztechn. **45**, 111 (1935).
136. — Gerlands Beitr. Geophysik **47**, 1 (1936).
137. PLENDL, H.: Z. techn. Physik **14**, 518 (1935).
138. NAMBA, S. W.: Rep. Radio Res. a. Works Japan **3**, 303 (1932).
139. AUSTIN, L. W.: Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **29**, 1766 (1931).
140. BAILEY, A. and H. M. THOMSON: Bell Syst. J. **14**, 680 (1935).
141. VAN DER POL, B. and VAN DER MARK: Rep. URSI, Sept. 1934.
142. BAILEY, V. A. and D. F. MARTYN: Nature (Lond.) **132**, 218 (1934).
143. FÖRSTERLING, K.: Hochfrequenztechn. **45**, 145 (1935).
144. BÄUMLER, M. u. W. PFITZER: Hochfrequenztechn. **46**, 181 (1935).
145. GROSSKOPF, J.: Hochfrequenztechn. **51**, 18 (1938).
146. BAILEY, V. A.: Philosophic. Mag. **23**, 929 (1937).
147. APPLETON, E. V. and G. BUILDER: Proc. physic. Soc. Lond. **45**, 208 (1933).
148. — and J. H. RATCLIFFE: Proc. roy. Soc. Lond. A **128**, 133 (1930).
149. WHITE, F. W. G.: Proc. physic. Soc. Lond. **46**, 91, 805 (1934).
150. APPLETON, E. V.: J. Inst. electr. Engrs **71**, 645 (1932).
151. ECKERSLEY, T. L.: Nature (Lond.) **135**, 435 (1935).
152. FARMER and J. H. RATCLIFFE: Proc. roy. Soc. Lond. A **151**, 370 (1935).
153. WHITE, F. W. G. and L. W. BROWN: Proc. roy. Soc. Lond. A **153**, 639 (1936).

# Die Ausbreitung der ultrakurzen Wellen.

Von **G. ECKART**, Mirow (Meckl.) und **H. PLENDL**, Rechlin (Meckl.).

Mit 44 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung . . . . .	325
II. Die Ausbreitung der ultrakurzen Wellen . . . . .	326
A. Der Einfluß der Beugung . . . . .	326
a) Der Anteil der Beugung an der Überwindung der Erdkrümmung . . . . .	326
b) Diskussion der Beugung an Hand einer Arbeit von VAN DER POL und BREMMER . . . . .	331
B. Der Einfluß der Brechung . . . . .	334
a) Die Brechungseigenschaften der Atmosphäre . . . . .	335
b) Die Berechnung der Feldstärken auf Grund der Brechung in der Atmosphäre . . . . .	338
c) Experimentelle Bestätigung der Theorie . . . . .	349
C. Richtantennen . . . . .	357
III. Schlußbemerkung . . . . .	364
Literaturverzeichnis . . . . .	365

## I. Einleitung.

Die folgende zusammenfassende Darstellung befaßt sich mit den sog. „ultrakurzen Wellen“ (UKW), d. h. elektromagnetischen Wellen der Länge unterhalb 10 m, entsprechend Frequenzen oberhalb  $3 \cdot 10^7$  Hz. Die technische Anwendung dieses Wellenbereiches begann vor etwa einem Jahrzehnt und hat heute überragende Bedeutung gewonnen. Dabei spielt natürlich die Kenntnis der Reichweiten oder allgemeiner der Ausbreitungsvorgänge eine wesentliche Rolle.

Am Anfang der UKW-Entwicklung gelangte man zunächst zu der Ansicht, daß die Grenze der Reichweite die vom Sender an die Erdkugel geradlinig gezogene Tangente sei, d. h. man rechnete mit der sog. „optischen Sicht“. Es wurden aber im Laufe der Zeit erheblich größere Reichweiten beobachtet und man stand vor der Frage, wie diese zu erklären seien.

Hierfür gibt es nun prinzipiell zwei Möglichkeiten:

Die Überwindung der Erdkrümmung bei diesen Wellenlängen kann herrühren

1. von der Beugung an der Erdkugel,
2. von der Brechung in der Atmosphäre, genauer in deren unterstem Teil, der Troposphäre.

Man hat also diese beiden Einflüsse zu untersuchen. Wenn man sich auf den Entfernungsbereich 100—1000 km beschränkt, der in der Flugfunktechnik besonders wichtig ist, kommen Ionosphärenreflexionen selten, bei den kürzeren Wellen des Bereiches überhaupt nicht vor. Bei der Troposphärenwelle nimmt die Feldstärke stetig mit der Entfernung ab, wie es tatsächlich in der Regel zu beobachten ist, während bei der Ionosphärenwelle jenseits einer ausgedehnten toten Zone der Empfang sprunghaft einsetzt.

Auf die Ausbreitung der Ionosphärenwelle wird in dem vorliegenden Bericht nur kurz eingegangen. Da die ultrakurzen Wellen das klassische Anwendungsgebiet der Richtantennen sind, wurde ein Abschnitt über die am häufigsten verwendeten Typen solcher Strahler angefügt.

## II. Die Ausbreitung der ultrakurzen Wellen.

### A. Der Einfluß der Beugung.

*Wie einer der Verfasser (ECKART) (24, 25, 28) gezeigt hat, hat die Beugung keinen meßbaren Anteil an der Überwindung der Erdkrümmung.*

#### a) Der Anteil der Beugung an der Überwindung der Erdkrümmung.

Die Beugungstheorie hat die Aufgabe, die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im homogenen Medium zu beschreiben, in dem sich leitende Körper befinden. Die Lösung dieser Aufgabe geschieht durch Integration der MAXWELLSchen Gleichungen unter Berücksichtigung der bekannten Grenzbedingungen: an Trennschichten müssen die Tangentialkomponenten von  $H$  und  $E$  stetig sein. In unserem Falle spielt die kugelförmige Erde die Rolle des im homogenen Medium befindlichen Leiters. Wir formulieren unser Problem also folgendermaßen:

In einer bestimmten Höhe über der Erde befindet sich ein HERTZscher Vertikaldipol, der mit der Wellenlänge  $\lambda$  strahlt. Es besteht die Aufgabe, das elektromagnetische Strahlungsfeld zu beschreiben.

Es muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß im ungestörten homogenen Dielektrikum rein geradlinige Ausbreitung auftritt. Diese wird von der MAXWELLSchen Theorie axiomatisch gefordert. Es genügt der Hinweis auf die Darstellung der Kugelwelle

$$\Pi = \frac{e^{ikR}}{R},$$

ferner auf die Möglichkeit der Darstellung des Feldes durch die bekannten retardierten Potentiale. Eine Krümmung der Strahlen, deren Richtung durch das Feld der POYNTINGSchen Vektoren bestimmt ist, erfolgt dadurch, daß sich an Leitern zusätzliche Felder bilden, die sich dem ursprünglich ungestörten Feld überlagern und so die geradlinigen Strahlen verzerren. Man spricht gewöhnlich von reflektierten Feldern, wobei das Wort „reflektiert“ einen sehr allgemeinen Sinn hat. Den besten Überblick für unseren Fall, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Wellenlänge klein gegenüber den Dimensionen des Leiters ist, gewinnen wir zunächst

durch die Betrachtung der Ausbreitung der Wellen über ebener Erde. Wir untersuchen also das Beugungsproblem über ebener Erde. Dieser Ausdruck wurde gewählt, um nochmals klar herauszustellen, daß „Beugungsproblem“ nur ein landläufiger Ausdruck für „Ausbreitungsproblem an Leiterflächen“ ist; ob diese eben oder gekrümmt sind, ist eine sekundäre Frage.

Als wichtigstes Ergebnis müssen wir zunächst das von WEYL angeben, das folgendermaßen lautet: In großer Entfernung vom Sender bildet sich das Feld durch Reflexion am Boden. Man hat also für einen Punkt, der weit genug vom Sender entfernt ist, den vom Sender ausgehenden direkten und den am Erdboden reflektierten Strahl zu superponieren. Bei genügender Entfernung kann man die beiden Strahlen als parallel ansehen. (Zum Verständnis des Folgenden sei an die bekannten Verhältnisse bei Gitterspektren erinnert.) Man hat den Sender an der Erde zu spiegeln. Wesentlich ist der Gangunterschied des direkten und des reflektierten Strahles. Um diesen zu erhalten, zeichnet man mit dem

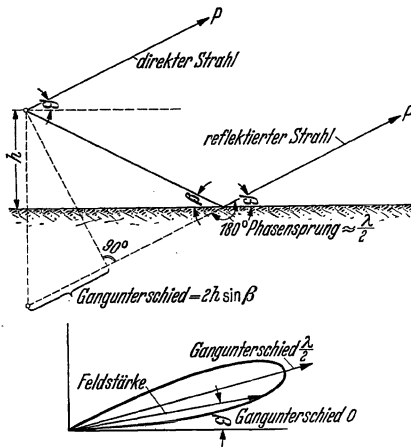


Abb. 1. Reflexion an ebener Erde.

weit entfernten Empfangspunkt als Zentrum einen Kreis, der durch den Sender geht. Der Kreis geht praktisch über in das Lot auf dem Strahl, der die Richtung vom Sender zum Empfänger hat. Dann erhält man den in Abb. 1 gezeichneten Gangunterschied. Dazu kommt noch ein weiterer: Für flache Einstrahlungswinkel — und auf solche sollen sich die Betrachtungen beschränken — hat der Reflexionsfaktor den Wert  $-1$ , d. h. die Amplitude der reflektierten Welle ist gleich der der einfallenden, die Phase der reflektierten Welle ist gegenüber der der einfallenden um  $180^\circ$  gedreht; dieser Phasensprung von  $180^\circ$  entspricht einem Gangunterschied von  $\lambda/2$ . Man wird also längs der Erde, wo der eigentliche geometrische Gangunterschied Null ist, den Feldstärkenwert Null erhalten, weil sich infolge des Reflexionsphasensprungs der direkte und reflektierte Strahl aufheben. Wenn der Erhebungswinkel zunimmt, nimmt der Gangunterschied zu und damit auch die Feldstärke. Diese wird ein Maximum, wenn der eigentliche Gangunterschied  $\lambda/2$  beträgt. Zusammen mit dem Reflexionsphasensprung von  $180^\circ$  ergibt sich für die beiden Strahlen ein Gangunterschied von  $360^\circ$ , d. h. die beiden Strahlen unterstützen sich vollkommen. Nimmt der Gangunterschied dann weiter zu, dann ergibt sich wieder eine Nullstelle, wenn der geometrische Gangunterschied den Wert  $\lambda$  erreicht hat. Mit zunehm-

dem Gangunterschied erhält man weitere Maxima und Nullstellen. Hier soll nur der unterste Lappen betrachtet werden.

Diese Verhältnisse sind in Abb. 2 nochmals gesondert dargestellt, und zwar für zwei verschiedene Senderhöhen. Es wurde in zwei Fällen ein fester Gangunterschied genommen und für beide Senderhöhen der Winkel konstruiert, für den der Gangunterschied diese Strecke beträgt, die als  $\lambda/2$  für eine bestimmte Welle gedacht wurde. Man erkennt folgendes: Der Erhebungswinkel, unter dem dieser Gangunterschied auftritt,

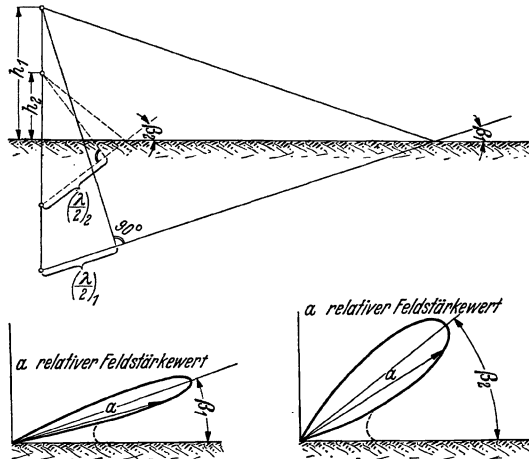


Abb. 2. Vertikaldiagramm bei verschiedenen Höhen des Senders über ebener Erde.

ist um so niedriger, je höher die Antenne steht. Daraus ergibt sich, daß das unterste Strahlungsmaximum, zu dem ja ein fester Gangunterschied gehört, um so höher liegt, je niedriger die Antenne steht. Umgekehrt, will man ein Maximum unter möglichst flachen Winkeln erreichen, so muß man die Antenne sehr hoch setzen. Die beiden Polardiagramme in Abb. 2 zeigen den Feldstärkevektor als Funktion des Erhebungswinkels für zwei verschiedene Senderhöhen: je höher die Antenne über dem Boden, um so steiler der Anstieg der Feldstärke mit zunehmender Höhe des Beobachtungspunktes.

Diese eben dargestellten Verhältnisse gelten in der Größenordnung  $1/R$ , sie stellen das erste Glied einer asymptotischen Entwicklung nach Potenzen von  $1/R$  dar. In geringerer Entfernung vom Sender bleibt noch ein Glied erhalten von der Größenordnung  $1/R^2$  und die bekannte Oberflächenwelle der Größenordnung  $\frac{1}{\sqrt{r}} e^{-\delta r}$ . Um diese anzudeuten, wurde in den Diagrammen von Abb. 2 dieser Anteil gestrichelt eingezeichnet.

Es ergibt sich somit, daß das Vertikaldiagramm in verschiedenen Entfernungen vom Sender ein verschiedenes Bild zeigt. Für eine in



unmittelbarer Erdnähe befindliche Antenne ist das Verhalten des Vertikal-diagramms für verschiedene Entfernungen vom Sender dargestellt (Abb. 3). In unmittelbarer Nähe des Senders ergibt sich das bekannte Halbkreisdiagramm der ABRAHAM'Schen Lösung. Wenn man sich weiter vom Sender entfernt, tritt unten eine Einschnürung auf. Was an der Erde haften bleibt, ist die Oberflächenwelle und das quadratische Glied. Diese nehmen relativ erheblich stärker ab als der reflektierte Anteil.

In weiten Entfernungen vom Sender bleibt der reflektierte Anteil allein übrig und das Vertikal-diagramm zieht am Boden auf Null ein. Umgekehrt ist ein Vertikal-diagramm, das am Boden auf Null einzieht, das entscheidende Kriterium dafür, daß die Reflexion allein die Ausbreitung bestimmt. Es muß noch klargestellt werden, innerhalb welcher Entfernung dies eintritt: bei den langen Wellen reicht die Bodenwelle sehr weit. Sie wurde in den Anfangszeiten der drahtlosen Telegraphie allein ausgenützt. Bei den sog. Kurzwellen erhalten wir die Erscheinung der toten Zone: die Bodenwelle ist in einer bestimmten Entfernung vom Sender so schwach geworden, daß sie nicht mehr nachweisbar ist. Erst in größerer Entfernung kommt eine Strahlung zurück, die von der Ionosphäre reflektiert ist. Zwischen diesen beiden Entfernungen ist dann kein Empfang möglich, sie kennzeichnen die tote Zone. Bei den Ultrakurzwellen reicht die Bodenwelle praktisch nur einige Kilometer weit. Das Vertikal-diagramm, das am Boden auf Null einzieht, wird schon in geringer Entfernung vom Sender, je nach den Bodenkonstanten, praktisch schon von einigen Kilometern an gemessen. Dieses Diagramm, das durch reine Reflexion gebildet wird, breitet sich aber rein geradlinig aus. Es erleidet keine Krümmung, außer durch Refraktion, d. h. aber: steht bei Ultrakurzwellen der Sender so hoch, daß die optische Sicht einige Kilometer weit reicht (praktisch treten optische Sichtweiten bis zu 100 km auf), so trägt die Beugung nichts mehr bei zur Überwindung der Erdkrümmung, weil ja die der Erdkrümmung folgenden Bodenwellenanteile unmeßbar klein geworden sind.

Um nun die Verhältnisse für kugelförmige Erde besonders darzustellen, wurde in Abb. 4 die Entstehung des Vertikal-diagramms für kugelförmige Erde gezeichnet. Man sieht in der Abbildung die Erdoberfläche und die vom Sender daran konstruierte Tangente, die die Grenze der optischen Sicht darstellt. In ihr zieht das Diagramm auf Null ein. Es zeigt sich aber noch eine besondere Eigenschaft: Es wurde vorhin gesagt, daß die Feldstärke um so steiler ansteigt mit zunehmender Höhe über dem Boden, je höher der Sender über der Erde steht. Für ebene Erde steigt das Diagramm nach einem Sinusgesetz, d. h. für kleine Winkel linear

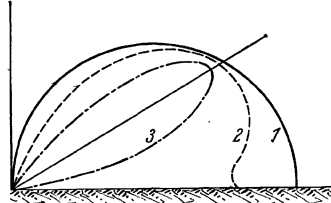


Abb. 3. Vertikal-diagramm in verschiedenen Entfernungen vom Sender. 1 In mittelbarer Umgebung des Senders (aber außerhalb des Nahfeldbereiches Entf.  $> 2\lambda$ ). 2 In mittlerer Entfernung vom Sender. 3 In sehr weiter Entfernung vom Sender.

an. Ein solches Diagramm ist links unten gezeichnet. In der Ordinate ist der Diagrammwert, in der Abszisse linear der Winkel aufgetragen. Für gekrümmte Erde erkennt man folgendes: Für einen Empfangspunkt an der Grenze der optischen Sicht erscheint der Sender unmittelbar in der Reflexionsebene, mit zunehmender Erhöhung des Empfangspunktes erhebt er sich daraus, d. h. aber, daß die Steilheit des Diagramms für sehr niedrige Höhen des Empfangspunktes sehr gering ist und sich erst

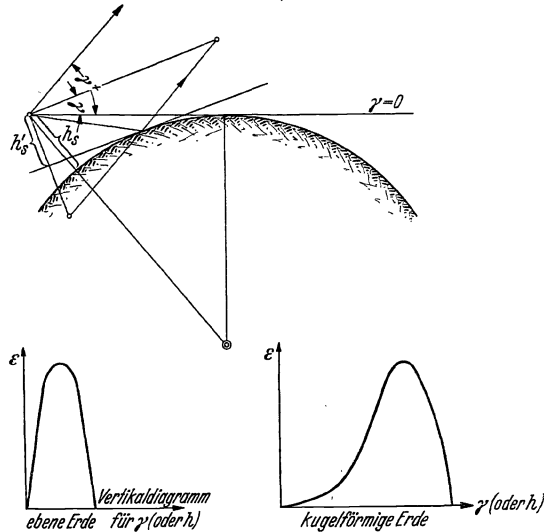


Abb. 4. Vertikaldiagramm über gekrümmter Erde.

mit zunehmenden Höhen des Empfangspunktes vergrößert. Das Diagramm zeigt folglich, wie unten rechts in Abb. 4 zu sehen, in dem Anfangsverlauf eine Krümmung. Wenn diese Krümmung neben dem Einziehen auf Null beobachtet wird, so stellt sie ein weiteres Kriterium dafür dar, daß das Diagramm durch reine Reflexion an gekrümmter Erde gebildet wird. Wir haben also erkannt, was durch die später zu bringenden Messungen auch bestätigt wird, daß das Vertikaldiagramm bei Ultrakurzwellen in den praktisch vorkommenden Fällen sich nur durch Reflexion, also durch geradlinige Abstrahlung ausbildet und die Erdkrümmung nicht überwinden könnte, wenn die Atmosphäre homogen wäre. Somit bleibt für die theoretische Erklärung der über die optische Sicht hinausgehenden Reichweiten nur die Brechung in der Atmosphäre übrig, und zwar für die Entfernungen in der Größenordnung von einigen 100 km die Brechung der Troposphäre. Wir werden sehen, daß die auf Grund der Brechung gerechneten Werte genügend genau mit den Messungen übereinstimmen, so daß man hier eine zweite experimentelle Bestätigung der dargelegten Beugungstheorie erhält.

b) **Diskussion der Beugung an Hand einer Arbeit von VANDER POL und BREMMER.** Es soll nun der Einfluß der bei der obigen Betrachtung gemachten Vernachlässigungen gezeigt werden. Die genaue Durchrechnung, die diesen Einfluß erkennen läßt, wurde von VAN DER POL und BREMMER (12) durchgeführt. Die von ihnen gerechneten Kurven sollen nun im Zusammenhang mit der obigen Betrachtung diskutiert werden.

Zunächst ist zu bemerken, daß auch VAN DER POL und BREMMER als erste Näherung die Superposition von direkter und reflektierter Welle

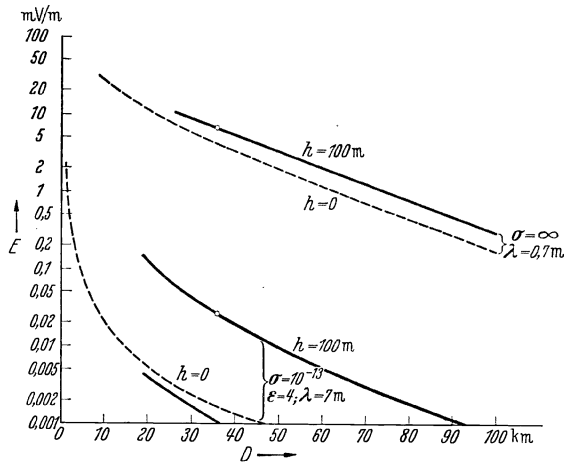


Abb. 5<sup>1</sup>. Feldstärke am Boden als Funktion der Entfernung bei verschiedenen Senderhöhen.

angeben. Für den Fall, daß der Radius der beugenden Kugel groß genug gegenüber der Wellenlänge ist (Erdkugel — UKW), kann der ebene Reflexionskoeffizient eingesetzt werden. [Bemerkung (12) S. 846 oben].

Im folgenden sind die VAN DER POL-BREMMERSCHEN Kurven in den Abb. 5, 6, 7, 8 gezeichnet. Um über Reichweiten eine Aussage machen zu können, muß man noch die möglichen Senderleistungen und Empfängerempfindlichkeiten betrachten:

Als Grenze der Empfängerempfindlichkeiten bei UKW kann man Feldstärken von  $10\ \mu\text{V/m}$  angeben. Da das Wärmege­räusch ungefähr einer Spannung von  $5\ \mu\text{V}$  entspricht, so kann die Empfängerempfindlichkeit über den genannten Betrag prinzipiell nicht mehr erhöht werden.

<sup>1</sup> Abb. 5 (Wiedergabe der Fig. 8, S. 166 bei VAN DER POL) zeigt Feldstärke am Boden als Funktion der Entfernung bei verschiedenen Senderhöhen. Entsprechend einer korrigierenden Fußnote am Schluß der Arbeit von VAN DER POL ist zu beachten: die unterste durchgezogene Kurve gilt für Senderhöhe  $h = 0$ ,  $\lambda = 7\text{ m}$ ,  $\epsilon = 4,5$ ,  $\sigma = 10^{-13}$ ; an Stelle der untersten gestrichelten Kurve, die für ebene Erde gilt und mit der untersten gestrichelten Kurve im folgenden Bild (Abb. 6) (Fig. 11, S. 175 bei VAN DER POL) identisch ist. Die Kurven für  $\sigma = \infty$  stellen eine Extrapolation dar, praktisch kommt nur endliche Leitfähigkeit in Frage.

Die heute technisch beherrschten Senderleistungen haben die Größenordnung von 1 kW bei diesen Wellenlängen. Eine Erhöhung auf das 100fache würde die Feldstärke auf das 10fache bringen. Wie die Kurven zeigen, werden dadurch die Bodenreichweiten nicht wesentlich erhöht. Es soll daher hier wie bei VAN DER POL eine Senderleistung von 1 kW zugrunde gelegt werden.

Nimmt man die genannte Senderleistung und Empfängerempfindlichkeit an, so ist für  $\varepsilon = 4$ ,  $\sigma = 10^{-13}$  am Boden die Reichweite 15 km,

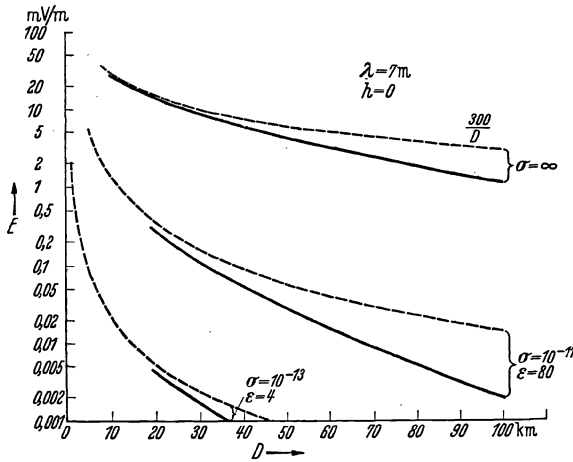


Abb. 6<sup>1</sup>. Feldstärke am Boden bei Senderhöhe  $h_s = 0$ .

für Meerwasser  $\varepsilon = 80$ ,  $\sigma = 10^{-11}$  ist sie 70 km. Die Feldstärke im untersten Lappenmaximum = 2mal primäre Feldstärke wäre in 15 km Entfernung 60 mV/m, in 70 km Entfernung 12,7 mV/m, so daß das Vertikaldiagramm der Sendeantenne bereits die charakteristische Form des Reflexionsgesetzes zeigt (vgl. Abb. 5 und 6). Da nun die am Boden übrigbleibenden Feldstärken exponentiell abnehmen, das Diagrammmaximum aber mit  $1/R$ , so ist klar, daß in Entfernungen von 200—400 km und mehr nur der am Boden reflektierte Anteil vorhanden ist neben dem primären Feld, d. h. daß für jede technische Berechnung ausschließlich das Reflexionsdiagramm maßgebend ist. Aus Abb. 7 und 8 erkennt man: Es ist gezeichnet  $II/II_{\text{primär}}$  als Funktion der Entfernung vom Sender; im Lappenmaximum hat diese Größe den Wert 2 (Abb. 8); dort, wo sie den Wert  $2/100$  hat, ist der Betrag im Minimum gerade 1% des Maximums, d. h. das Diagramm zieht praktisch bereits auf Null ein. Das ist nach Abb. 7 für  $\lambda = 7$  m in 20 km Entfernung der Fall, weit innerhalb der optischen Sicht.

<sup>1</sup> Abb. 6 (Wiedergabe der Fig. 11, S. 175 bei VAN DER POL) zeigt die Feldstärke am Boden als Funktion der Entfernung bei Senderhöhe  $h = 0$ ,  $\lambda = 7$  m; die gestrichelten Kurven gelten für ebene, die durchgezogenen Kurven für gekrümmte Erde.

In Bild 8 ist dieser Wert für dieselbe Wellenlänge in 100 m Höhe in 80 km Entfernung vorhanden, etwas außerhalb der optischen Sicht. In größeren Entfernungen kann man also mit dem Reflexionsdiagramm

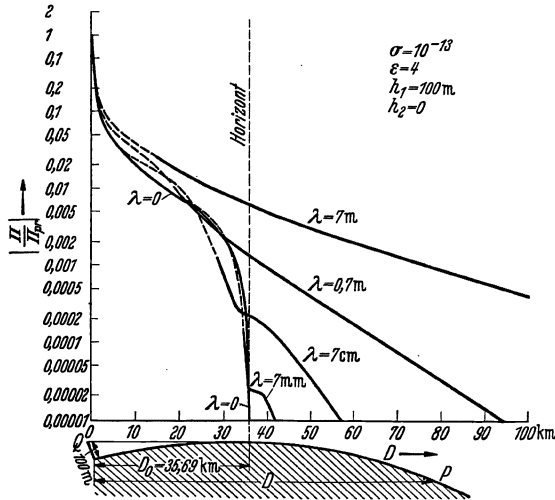


Abb. 7<sup>1</sup>.  $\Pi/\Pi_{\text{primär}}$  am Boden.

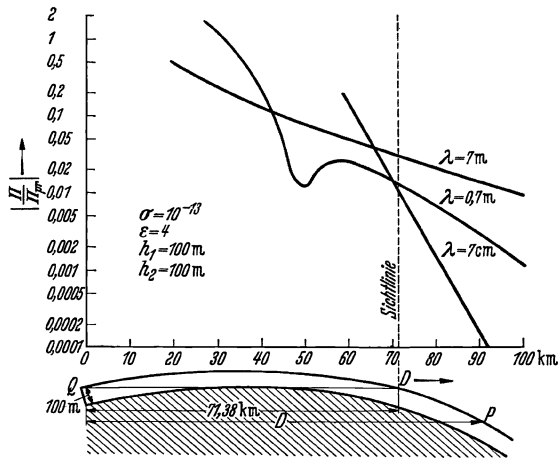


Abb. 8<sup>2</sup>.  $\Pi/\Pi_{\text{primär}}$  in endlicher Höhe.

<sup>1</sup> Abb. 7 (Wiedergabe von Fig. 19, S. 855 bei VAN DER POL) zeigt  $\Pi/\Pi_{\text{primär}}$  am Boden als Funktion der Entfernung vom Sender.

<sup>2</sup> Abb. 8 (Wiedergabe von Fig. 20, S. 856 bei VAN DER POL) zeigt  $\Pi/\Pi_{\text{primär}}$  als Funktion der Entfernung für feste Höhe des Senders und Empfängers. Wo nahezu der Wert 2 auftritt (30 km Entfernung), befindet sich der Empfänger im untersten Maximum.

rechnen. Die VAN DER POLsche Arbeit zeigt also den Einfluß der Bodenwelle. Nun ist aber gegen die VAN DER POLsche Rechnung noch ein Bedenken am Platze; er setzt zum Beispiel für alle Wellenlängen  $\varepsilon = 4$ ,  $\sigma = 10^{-13}$  oder  $\varepsilon = 80$ ,  $\sigma = 10^{-11}$ . Diese für lange Wellen geltenden Werte sind für Ultrakurzwellen nur bedingt brauchbar. Für Wasser<sup>1</sup> nimmt der Absorptionsindex im UKW-Bereich stark mit der Frequenz zu, wie es auch nach der DEBYESchen Theorie der Fall sein muß. Man kann also verschiedene Wellenlängen durch Abnahme eines konstanten  $\varepsilon$  und  $\sigma$  nicht vergleichen für dasselbe Erdreich, da man für die kurzen Wellen im Vergleich zu den langen falsche Werte bekommt.

Die genannte Arbeit von VAN DER POL und BREMMER zeigt aber auf Fälle, daß für die im Flugfunkverkehr auftretenden Reichweiten  $> 200$  km die oben dargelegte Auffassung von der Beugung zu Recht besteht. Die VAN DER POLschen Kurven nehmen exponentiell ab, d. h. der am Boden vorhandene Anteil versinkt bei den praktisch vorkommenden Verhältnissen nahe an der Kimme unter dem Störspiegel. Die „Schattenbildung“ ist niemals an einer Kurve zu zeigen, die die Feldstärke als Funktion der Entfernung vom Sender längs der Erdoberfläche darstellt; eine solche Kurve wird immer stetig mit stetiger Tangente verlaufen. Die „Schattenbildung“ geht vielmehr so vor sich, daß in der Richtung des untersten Lappenmaximums die Feldstärke mit  $1/R$  abnimmt, längs der Erde aber mit einem exponentiellen Gesetz. Der „Schatten“ entsteht an der Erdkugel als die unterste Nullstelle des Vertikaldiagramms in der Größenordnung  $1/R$ . Es erscheint an der VAN DER POL-BREMMERschen Arbeit von diesem Standpunkt aus besonders wertvoll, daß man den bei der obigen Betrachtung gemachten Fehler erkennt und sieht, daß die von der Beugung herrührenden Anteile praktisch bei den im Flugfunkverkehr auftretenden Entfernungen unter dem Störspiegel liegen.

Für technische Reichweitenbestimmungen kommt also nur das durch Brechung verformte vertikale Reflexionsdiagramm in Frage.

### B. Der Einfluß der Brechung (24, 27).

*Wie einer der Verfasser (PLENDL) 1929 auf Grund einiger damals nicht veröffentlichter Rechnungen erkannt hat, genügt allein die Brechung um die Überwindung der Erdkrümmung zu erklären. Auf Grund der in folgendem behandelten Brechungseigenschaften der Troposphäre werden die Feldstärken berechnet und die Ergebnisse experimentell bestätigt.*

Wie sich aus dem vorstehenden Teil ergibt, hat in dem in Frage stehenden Wellenbereich die Beugung keinen meßbaren Einfluß auf die Überwindung der Erdkrümmung. Somit bleibt für deren theoretische Erklärung nur die Brechung in der Atmosphäre übrig, und zwar für den Reichweitenbereich der Flugfunktechnik von 100 bis 1000 km die Brechung in der Troposphäre.

<sup>1</sup> Vgl. BRÜNE: Z. Hochfrequenztechn. 50, 77, 78 (1937).

Die Brechung selbst ist ein altbekannter Effekt, der zum Beispiel in der Astronomie dauernd beobachtet wird, und zwar bei jedem Sonnenuntergang. Wenn bei Sonnenuntergang der untere Rand der Sonnenscheibe gerade noch zu sehen ist, dann ist für geradlinigen Strahlenverlauf der obere Rand bereits unter den Horizont getaucht. Die Sonnenscheibe hat dabei einen elliptischen Umriß, weil die von dem unteren Rand herrührenden Strahlen die Atmosphäre unter flacherem Winkel treffen und somit stärker gebrochen werden, als die von dem oberen Rand herrührenden. Weiterhin werden auf der Erde auch gelegentlich Sichtweiten beobachtet, die größer sind als die für geradlinigen Strahlenverlauf maßgebenden. Diese Erscheinung tritt deswegen selten auf, weil sie in der Regel durch die Trübung der unteren Atmosphärenschichten verdeckt wird. Auf die hier für uns in Betracht kommenden Wellenlängen hat diese Trübung keinen Einfluß. Wir können also die Brechung bei Hochfrequenz in der Atmosphäre als regelmäßigen Vorgang betrachten und untersuchen.

a) **Die Brechungseigenschaften der Atmosphäre.** Bekanntlich gilt für den optischen Brechungsindex eines Dielektrikums mit der Dielektrizitätskonstanten (DK.)  $\varepsilon$  die Beziehung

$$n = \sqrt{\varepsilon}. \quad (1)$$

Es ergibt sich also zunächst die Aufgabe die DK.  $\varepsilon$  für die atmosphärische Luft zu berechnen. Atmosphärische Luft ist aber ein Gemisch aus verschiedenen Gasen mit einem gewissen Anteil an Wasserdampf, der eine wesentliche Rolle spielt.

Für die Dielektrizitätskonstante von Gasgemischen gilt die Beziehung:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + \dots). \quad (2)$$

Es bedeutet:

- $n_1$  = Zahl der Molekeln je  $\text{cm}^3$  des Gases 1,
- $n_2$  = Zahl der Molekeln je  $\text{cm}^3$  des Gases 2,
- $\alpha_1$  = Polarisierbarkeit einer Molekel des Gases 1,
- $\alpha_2$  = Polarisierbarkeit einer Molekel des Gases 2.

Dabei hat  $\alpha$  zwei Bestandteile:

$$\alpha = \alpha_{\text{def}} + \mu^2/3 k T,$$

$\mu$  = permanentes Moment,

$k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ ,

$k$  = absolute Temperatur,

$\alpha_{\text{def}}$  = konst. im Hochfrequenzfeld.

Die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit  $\text{cm}^3$  bestimmt man mit Hilfe des Satzes von AVOGADRO (1 Mol. mit  $6,06 \cdot 10^{23}$  Molekeln bei  $0^\circ$  und 760 mm Hg Druck hat  $22,4 \text{ dm}^3$  Volumen). Da in dem vorliegenden Fall  $\varepsilon$  sehr nahe an 1 liegt ( $\varepsilon - 1 < 10^{-3}$ ) kann man schreiben:

$$\frac{\varepsilon - 1}{3} = \frac{4\pi}{3} (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + \dots).$$

$\varepsilon - 1$  setzt sich also additiv aus den Anteilen der verschiedenen Gase zusammen.

Man kann feuchte Luft betrachten als eine Mischung von trockener Luft mit Wasserdampf. Für trockene Luft ist bei der normalen Dichte von  $1,293 \text{ g/dm}^3$  (1 At,  $0^\circ$ )  $\varepsilon - 1 = 5,9 \cdot 10^{-4}$ . Für andere Luftdichten kann man dann ( $\varepsilon - 1 \sim$  der Dichte)  $\varepsilon - 1$  leicht berechnen und den Wasserdampfanteil für gewisse Annahmen zusetzen.

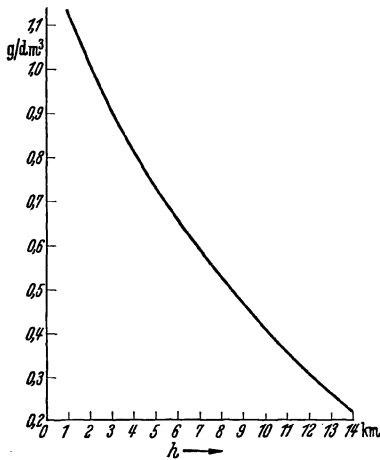


Abb. 9. Mittlere Luftdichte über Mitteleuropa als Funktion der Höhe.

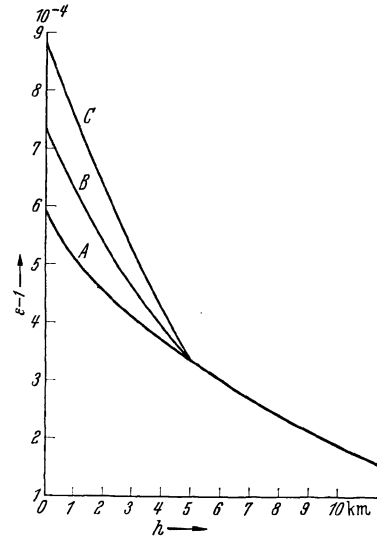


Abb. 10.  $\varepsilon - 1$  als Funktion der Höhe über dem Erdboden. A für trockene Luft, B für mittleren Wasserdampfgehalt, C für stärkeren Wasserdampfgehalt.

Abb. 9 zeigt die mittlere Luftdichte über Mitteleuropa als Funktion der Höhe. (Aus HANN SÜRING: Leitfaden der Meteorologie.) Für diese Werte wurde  $\varepsilon - 1$  bestimmt für trockene Luft. Dann wurde für den Boden ein mittlerer Wasserdampfgehalt angenommen, der einen zusätzlichen Anteil zu  $\varepsilon - 1$  ergab. Von diesem Anteil wurde angenommen, daß er bis 5000 m Höhe auf Null, d. h. auf gegenüber dem Luftwert vernachlässigbare Werte abnimmt, wobei die Abnahme linear mit der Höhe angesetzt wurde. Diese Annahmen sind durch Beobachtungen bei Wetteraufstiegen bestätigt.

In Abb. 10 sind die so gewonnenen Kurven für  $\varepsilon - 1$  gezeichnet. A für trockene Luft, B für die angegebene mittlere Luftfeuchtigkeit, C für starken Wasserdampfgehalt.

Die Gestalt dieser Kurven legt es nahe, sie durch Parabeln zu approximieren. Man schreibt

$$\varepsilon - 1 = a + bh + ch^2.$$

Wie später gezeigt werden wird, kommt es für den vorliegenden Fall nicht auf  $\varepsilon$ , sondern  $d\varepsilon/dh$  an. Es soll nun  $b$  und  $c$  so bestimmt werden,



daß in einem Höhenintervall  $0 \leq h \leq H$  das Integral über das Fehlerquadrat ein Minimum wird als Funktion von  $b$  und  $c$ .

$$\text{I. } \int_0^H [f'(h) - (b + 2ch)]^2 dh = \text{Min.} = J'. \quad (6)$$

Danach soll  $a$  so bestimmt werden, daß

$$\text{II. } \int_0^H [f(h) - (a + bh + ch^2)]^2 dh = J \quad (7)$$

ein Minimum wird als Funktion von  $a$ .

Um die Bedingung I. zu erfüllen, ist zu setzen:

$$\frac{\partial J'}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial J'}{\partial c} = 0; \quad \int_0^H [f'(h) - (b + 2ch)] dh = 0, \quad (8)$$

$$\int_0^H [f'(h) - (b + 2ch)] h dh = 0. \quad (9)$$

(Differentiation unter den Integralzeichen ist zulässig.)

Durch Einführung der Bezeichnungen:

$$f(H) - f(0) = -L \quad (10)$$

und

$$H f(H) - \int_0^H f(h) dh = - \int_0^H [f(h) - f(H)] dh = -K \quad (11)$$

erhält man die beiden Gleichungen:

$$bH + cH^2 = -L, \quad (12)$$

$$\frac{1}{2} bH^2 + \frac{2}{3} cH^3 = -K, \quad (13)$$

daraus ergibt sich:

$$b = \frac{2}{H^2} (3K - 2HL), \quad (14)$$

$$c = \frac{3}{H^3} (LH - 2K). \quad (15)$$

Jetzt muß noch  $a$  bestimmt werden:

$$J = \int_0^H [f(h) - (a + bh + ch^2)]^2 dh = \text{Min.} \text{ abh. von } a,$$

wenn  $b$  und  $c$  durch die obigen Gleichungen gegeben ist:  $\partial J / \partial a = 0$ .  
(Differentiation unter den Integralzeichen ist zulässig.)

$$-2 \int_0^H [f(h) - (a + bh + ch^2)] dh = 0, \quad (16)$$

daraus

$$a = \frac{1}{H} \int_0^H f(h) dh - \frac{1}{H} (K - LH) = f(0). \quad (17)$$

Für trockene Luft wurde das Intervall von 0—10 km Höhe gewählt; für mittelfeuchte und stark feuchte Luft wurde ein erstes

Intervall von 0—5 km Höhe gewählt, ferner ein zweites Intervall von 5—10 km, wobei dieselben Annäherungsformeln unter Verwendung einer Koordinatenparallelverschiebung ( $z = h - 5$ ) benutzt wurden. Die  $(\epsilon - 1)$ -Kurven wurden durch eine geringfügige Verschiebung ( $< 1\%$ ) so deformiert, daß die Schnittpunkte der  $(\epsilon - 1)$ -Parabeln bei  $h = 5$  km liegen.

In Abb. 11 sind die Approximationskurven gezeichnet. Wie man ohne weiteres durch Vergleich mit Abb. 2 erkennt, schmiegen sie sich den eigentlichen Kurven genügend an.

Ergänzend soll noch bemerkt werden:

Man kann sich darauf beschränken, die  $(\epsilon - 1)$ -Kurven durch eine Gerade anzunähern:

$$(\epsilon - 1) = b' h + a; \quad (18)$$

$b'$  soll so ermittelt werden, daß das Integral über das Fehlerquadrat ein Minimum wird.

$$\int_0^H [f'(h) - b']^2 dh = \text{Min.} \quad (19)$$

Durch hier zulässige Differentiation unter dem Integralzeichen erhält man:

$$b' = \frac{1}{H} \int_0^H f'(h) dh = \frac{1}{H} [f(H) - f(0)]. \quad (20)$$

Auf diese Gleichung wird später nochmals zurückgegriffen werden.

Die  $\epsilon - 1$ -Kurven für trockene, mittelfeuchte und sehr feuchte Luft

führen also auf folgende Ausdrücke, wenn die quadratische Annäherung angewendet wird:

$\alpha$ ) Trockene Luft:

$$\epsilon - 1 = 5,09 \cdot 10^{-4} - 0,639 \cdot 10^{-4} h + 2,41 \cdot 10^{-6} h^2 \quad 0 \leq h \leq 10 \text{ km.} \quad (21)$$

$\beta$ ) Für mittelfeuchte Luft:

$$\epsilon - 1 = 7,425 \cdot 10^{-4} - 1,155 \cdot 10^{-4} h + 6,87 \cdot 10^{-6} h^2 \quad 0 \leq h \leq 5 \text{ km,} \quad (22)$$

$$\epsilon - 1 = 5,35 \cdot 10^{-4} - 0,444 \cdot 10^{-4} h + 0,96 \cdot 10^{-6} h^2 \quad 5 \leq h \leq 10 \text{ km.} \quad (23)$$

$\gamma$ ) Für starke Feuchtigkeit:

$$\epsilon - 1 = 8,91 \cdot 10^{-4} - 1,36 \cdot 10^{-4} h + 5,04 \cdot 10^{-6} h^2 \quad 0 \leq h \leq 5 \text{ km,} \quad (24)$$

$$\epsilon - 1 = 5,35 \cdot 10^{-4} - 0,444 \cdot 10^{-4} h + 0,96 \cdot 10^{-6} h^2 \quad 5 \leq h \leq 10 \text{ km.} \quad (25)$$

**b) Die Berechnung der Feldstärken auf Grund der Brechung in der Atmosphäre.** Es ergibt sich jetzt die Aufgabe für die angegebenen Brechungsverhältnisse die geometrischen Strahlenbahnen zu errechnen. Diese erhält man mit Hilfe des FERMATSchen Prinzips. Dieses sagt aus,

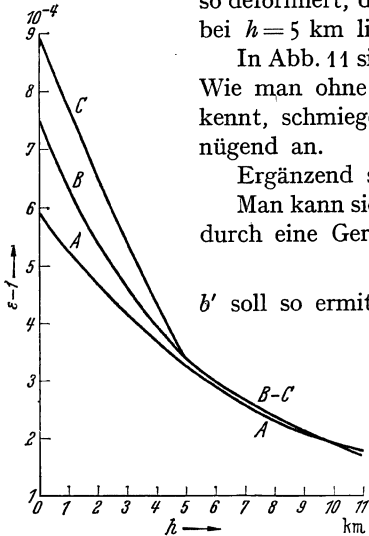


Abb. 11. Approximationskurven für  $\epsilon - 1 = f(h)$ .  
 A  $\epsilon - 1$  für trockene Luft approx. für  $0 \leq h \leq 10$ .  
 B  $\epsilon - 1$  für schwächeren Feuchtigkeitsgradienten approx.  $0 \leq h \leq 5$ ;  $5 \leq h \leq 10$  trockene Luft.  
 C  $\epsilon - 1$  für stärkeren Feuchtigkeitsgradienten approx.  $0 \leq h \leq 5$ ;  $5 \leq h \leq 10$  wie B für trockene Luft.

daß die Bahn eines Strahles durch die Bedingung gegeben ist, daß sich die Strahlung auf Kurven kürzester Laufzeit ausbreitet.

Man führt in dem vorliegenden Fall zweckmäßig Polarkoordinaten ein mit dem Erdmittelpunkt als Zentrum (Abb. 12). Der Brechungsindex sei eine Funktion von  $r$  allein, wenn  $r$  den variablen Radius bedeutet. Es ist

$$r = R + h,$$

wobei  $R =$  Erdradius und  $h =$  Höhe des Aufpunktes über der Erde ist. Das FERMATSche Prinzip lautet in diesem Falle:

$$\int_{\varphi_0}^{\varphi_1} \frac{\sqrt{r^2 + \left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2}}{n(r)} d\varphi = \text{Min.} \quad (26)$$

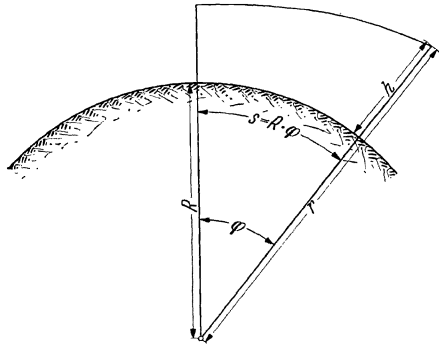


Abb. 12. Koordinaten für die Berechnung der Strahlenbahn.

Dieser Bedingung genügt man durch Aufstellen der EULERSchen Differentialgleichung<sup>1</sup>. Man bezeichnet mit:

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{r^2 + \left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2}}{n(r)} &= F(r, r'); & r' &= \frac{dr}{d\varphi}; & F_{r'r'} &= \frac{\partial^2 F}{\partial r'^2}; \\ F_{r'\varphi} &= \frac{\partial^2 F}{\partial r' \partial \varphi}; & r'' &= \frac{\partial^2 r}{\partial \varphi^2}; & F_{r'r} &= \frac{\partial^2 F}{\partial r' \partial r}; & F_r &= \frac{\partial F}{\partial r} \end{aligned} \quad (27)$$

und hat nun zu bilden:

$$r'' \cdot F_{r'r'} + r' \cdot F_{r'r} + F_{r'\varphi} - F_r = 0. \quad (28)$$

Es ist, wie man leicht zeigt:

$$F_{r'r'} = \frac{r^2}{n(r)(r^2 + r'^2)^{3/2}}; \quad (29) \quad F_{r'r} = - \frac{r' \left[ r \cdot n(r) + (r^2 + r'^2) \frac{dn}{dr} \right]}{n^2(r)(r^2 + r'^2)^{3/2}}, \quad (30)$$

$$F_{r'\varphi} = 0, \quad (31) \quad F_r = \frac{1}{n(r)} \frac{r'}{(r^2 + r'^2)^{1/2}}, \quad (32)$$

$$\boxed{r'' - r'^2 \left[ \frac{2}{r} + \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dr} \right] - r^2 \left[ \frac{1}{r} + \frac{1}{n} \frac{dn}{dr} \right]} = 0. \quad (33)$$

Durch die Substitution:  $R + h = r$ ,  $R\varphi = s$  ergibt sich:

$$R^2 \frac{d^2 h}{ds^2} - R^2 \left( \frac{dh}{ds} \right)^2 \left( \frac{2}{R+h} + \frac{1}{n} \frac{dn}{dh} \right) - (R+h)^2 \left[ \frac{1}{R+h} + \frac{1}{n} \frac{dn}{dh} \right] = 0. \quad (34)$$

Da  $n$  sehr nahe an 1 liegt und der Gradient von  $n$  sehr gering ist, kann eine merkliche Abweichung von der geradlinigen Bahn nur bei Strahlen

<sup>1</sup> Vgl. R. COURANT u. D. HILBERT: Methoden der mathematischen Physik, 2. Aufl., Bd. 1, S. 158f.

auftreten, die sehr flach zur Schichtung einfallen, d. h.

$$\left[\frac{dh}{ds}\right]^2 = \operatorname{tg}^2 \alpha \ll 1 \quad (35) \quad h \ll R \quad (36)$$

somit kann man den zweiten Term in dieser Gleichung gegenüber dem dritten vernachlässigen und erhält:

$$\frac{d^2 h}{ds^2} = \left[ \frac{1}{R} + \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dh} \right]. \quad (37)$$

Da sich nun  $n$  nur wenig von 1 unterscheidet, kann man  $1/n = 1$  setzen und erhält:

$$\frac{d^2 h}{ds^2} = \frac{1}{R} + \frac{dn}{dh}. \quad (38)$$

Mit Hilfe der bekannten Beziehung:

$$\frac{d^2 h}{ds^2} = \frac{d\left(\frac{dh}{ds}\right)}{ds} = \frac{d\left(\frac{dh}{ds}\right)}{dh} \cdot \frac{dh}{ds} \quad (39)$$

wird

$$\frac{dh}{ds} \frac{d\left(\frac{dh}{ds}\right)}{dh} = \frac{1}{R} + \frac{dn}{dh}. \quad (40)$$

Es ist außerdem:

$$n = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{1 + (\varepsilon - 1)} = 1 + \frac{\varepsilon - 1}{2}, \quad (41)$$

$$\frac{dn}{dh} = \frac{1}{2} \frac{d(\varepsilon - 1)}{dh}. \quad (42)$$

Somit wird:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\left(\frac{dh}{ds}\right)^2}{2} &= \int \left( \frac{1}{R} + \frac{dn}{dh} \right) dh + \frac{C_1}{2} \\ &= \left( 1,57 \cdot 10^{-4} + \frac{b}{2} \right) h + \frac{c h^2}{2} + \frac{C_1}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Es sei gegeben für  $h = h_1$   $dh/ds = \operatorname{tg} \alpha_1$ , daraus  $C_1$ , dann wird

$$s = \int_{h_1}^{h_2} \frac{dh}{\sqrt{(3,14 \cdot 10^{-4} + \frac{b}{2})h + c h^2 + C_1}} \quad (44)$$

$$\left( 3,14 \cdot 10^{-4} = \frac{2}{R} \right).$$

Bevor dieses Integral ausgewertet wird, soll eine kurze Zwischenüberlegung eingeschoben werden:

Ein Blick auf Abb. 13 zeigt folgendes:

Die Schar der Strahlen scheint zweifach unendlich zu sein, d. h. man kann durch jeden Punkt Strahlen jeder Richtung legen. Der Punkt und die Richtung bestimmen die beiden Konstanten, die den Strahl festlegen. In unseren Gleichungen gibt  $C_1$  die Richtung und  $h_1$  — der Anfang des Integrationsintervalls — den Punkt, durch den der Strahl mit der vor-

geschriebenen Richtung geht. Diese Strahlen können aber durch eine einfache Verschiebung ineinander übergeführt werden; eine Verdrehung um den geozentrischen Winkel oder in dem benutzten  $h, s$ -Koordinatensystem durch eine Parallelverschiebung längs der  $s$ -Achse (Abb. 14), dieses letztere zeigt einen Strahl, der um verschiedene Beträge längs der Erdoberfläche verschoben ist. Es gehen durch diese Verschiebung immer die Strahlen ineinander über, die in einer bestimmten Höhe  $h$  gleiche

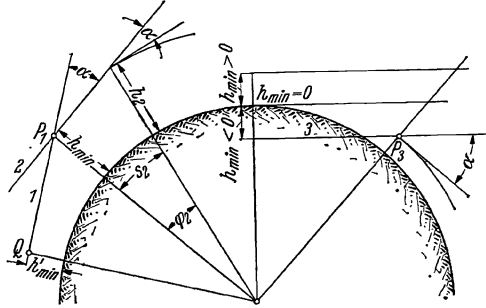


Abb. 13. Verschiebung von Strahlen.  $h_2 = h$  für Strahl 2, ebenso für  $\varphi_2$  und  $S_2$ .

Richtung gegenüber dem Erdradius haben. Ein Strahl, der etwa in  $P_1$  (Abb. 13) die Richtung  $\alpha$  hat, erreicht einen Punkt  $Q$ , in dem seine Richtung senkrecht zum Erdradius, also horizontal ist; dieser Punkt ist durch den Fußpunkt des Lotes vom Erdmittelpunkt auf den Strahl gegeben, also mit anderen Worten durch den Punkt, wo der Strahl einen zur Erdoberfläche konzentrischen Kreis berührt. Dies kann außer- oder innerhalb der Erdoberfläche der Fall sein. Durch den Abstand von der Erdoberfläche in diesem Punkt soll jeder Strahl gekennzeichnet werden. Dieser Abstand soll die Minimalhöhe ( $h_{\min}$ ) des Strahles genannt werden. Für einen Strahl, der die Erde nicht berührt, sondern ganz außerhalb verläuft (Strahl 1 und 2 in Abb. 13) ist  $h_{\min}$  positiv.  $h_{\min} = 0$  bedeutet, daß der Strahl die Erde berührt. Ein Strahl, der von der Erdoberfläche mit endlicher Steilheit ausgeht, würde einen konzentrischen Kreis innerhalb berühren (Strahl 3 in Abb. 13). Seine minimale Höhe soll ein negatives Vorzeichen bekommen. Sein Verlauf innerhalb der Erde ist fiktiv. Umgekehrt nimmt ein Strahl, der von seiner Quelle horizontal ausgeht, in zunehmender Entfernung steilere Richtungen

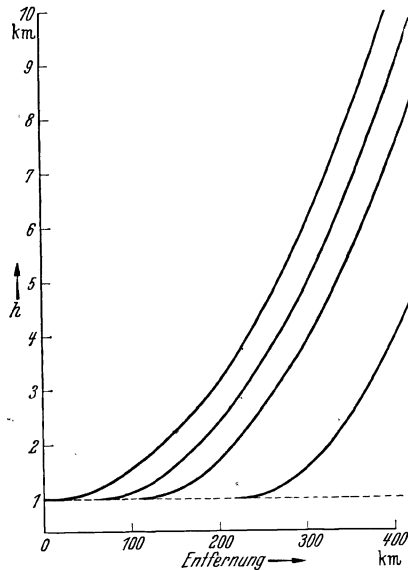


Abb. 14. Strahlen mit gleichem  $h_{\min}$  und verschiedenem Ausgangspunkt.

gegenüber der Erdoberfläche an, und zwar dadurch, daß sich die Erde unter ihm wegkrümmt. Wie die nachher zu besprechenden Strahlenkurven zeigen, ist die durch die Brechung hervorgerufene Strahlenkrümmung nicht so stark wie die Erdkrümmung, so daß dieses Verhalten ebenso für gebrochene wie für ungebrochene Strahlen gilt. In der Darstellung mittels der Größen  $h$  und  $s$  erhalten die Strahlen dadurch die Form von nach oben gekrümmten Kurven, Kettenlinien bei Brechung, Parabeln ohne Brechung, wie ja durch die Gleichung für die optische Sichtweite bei geradlinigem Strahlenverlauf  $s = 113 \sqrt{h}$  die Erde durch ein Rotationsparaboloid ersetzt wird, was für die in Betracht kommenden Entfernungen  $< 1000$  km ohne weiteres zulässig ist.

Die Minimalhöhe  $h_{\min}$  ist also gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{dh}{ds} = 0 \quad h = h_{\min}. \quad (45)$$

Wenn man also die Strahlen mit  $h_{\min}$  als Parameter aufzeichnet, zugleich eine Kurvenschar zeichnet, die für diese Kurven  $\operatorname{tg} \alpha = dh/ds$  als Funktion von  $h$  darstellt, kann man das durch jeden Punkt gehende Strahlenbündel zeichnen: sucht man z. B. den Strahl, der in der Höhe  $h$  die Richtung  $\alpha$  hat, so kann man diesen mit Hilfe der eben genannten  $\operatorname{tg} \alpha$ -Kurven feststellen (d. h. sein  $h_{\min}$ ) und diesen Strahl dann von  $h_s$  aus auftragen, wenn dieser Punkt den Ort des Senders kennzeichnet.

Für die Berechnung der Strahlenbahnen kann man unter Zurückgreifen auf die Gleichung (44) schreiben:

$$s = \int_{h_{\min}}^h \frac{dh}{\sqrt{(3,14 \cdot 10^{-4} + b)h + ch^2 + C_1}}, \quad (46)$$

man setzt:

$$3,14 \cdot 10^{-4} + b = B \quad \left( \frac{2}{R} = 3,14 \cdot 10^{-4} \right)$$

und erhält:

$$s = \left[ \frac{1}{\sqrt{c}} \operatorname{Ar} \operatorname{Co} \left[ \frac{h + \frac{B}{2c}}{\sqrt{\frac{B^2}{4c^2} - \frac{C_1}{c}}} \right] \right]_{h_{\min}}^h. \quad (47)$$

$h_{\min}$  ist aber nach der obigen Darstellung gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{dh}{ds} = 0 &= \sqrt{Bh_{\min} + ch_{\min}^2 + C_1} \\ h_{\min}^2 + \frac{B}{c} h_{\min} + \frac{C_1}{c} &= 0 \\ h_{\min} &= -\frac{B}{2c} + \sqrt{\frac{B^2}{4c^2} - \frac{C_1}{c}}. \end{aligned} \quad (48)$$

Es ergibt sich also:

$$s = \frac{1}{\sqrt{C}} \left[ \mathfrak{A}r \mathfrak{C}o] \frac{h + \frac{B}{2c}}{\sqrt{\frac{B^2}{4c^2} - \frac{C_1}{c}}} - \mathfrak{A}r \mathfrak{C}o] \frac{h_{\min} + \frac{B}{2c}}{\sqrt{\frac{B^2}{4c^2} - \frac{C_1}{c}}} \right]; \quad (49)$$

setzt man in den zweiten Term den obigen Ausdruck für  $h_{\min}$  ein, so wird:

$$\frac{h_{\min} + \frac{B}{2c}}{\sqrt{\frac{B^2}{4c^2} - \frac{C_1}{c}}} = 1, \quad \mathfrak{A}r \mathfrak{C}o] 1 = 0 \quad (50)$$

also

$$s = \frac{1}{\sqrt{c}} \mathfrak{A}r \mathfrak{C}o] \frac{h + \frac{B}{2c}}{\sqrt{\frac{B^2}{4c^2} - \frac{C_1}{c}}} \quad (51)$$

und

$$h = -\frac{B}{2c} + \sqrt{\frac{B^2}{4c^2} - \frac{C_1}{c}} \mathfrak{C}o] (\sqrt{c} \cdot s) \quad (52)$$

und

$$\frac{dh}{ds} = \sqrt{Bh + ch^2 + C_1}. \quad (53)$$

Die beiden letzteren Beziehungen legen noch folgende Gedanken nahe: es geht in die Gleichungen nicht  $b$ , sondern  $B = b + \frac{2}{R}$  ein. Wird  $c = 0$ , d. h. beschränkt man sich wie in Gleichung (18), (19), (20) auf eine lineare Approximation von  $-1$ , so erhält man dieselben Gleichungen, wie wenn man keine Brechung, dafür aber einen anderen Erdradius hätte,  $R'$ .

Da  $b' < 0$ , so ist  $\frac{2}{R'} = \frac{2}{R} + b' < \frac{2}{R}$ , also

$$R' = \frac{2R}{2 + b'R} > R \quad (b' < 0). \quad (54)$$

Somit ist eine Gleichung gewonnen für den von ENGLUND, MUMFORD-CRAWFORD (19, 20, 17) zur Erfassung der Brechung vorgeschlagenen vergrößerten fiktiven Erdradius. Für Luftschichten mit  $h < 5$  km kann dann gesetzt werden:

1. Trockene Luft:

$$b' = -0,506 \cdot 10^{-4} \quad \text{entsprechend } R' = 7600 \text{ km.}$$

2. Mittelfeuchte Luft:

$$b' = -0,81 \cdot 10^{-4} \quad \text{entsprechend } R' = 8600 \text{ km.}$$

3. Stark feuchte Luft:

$$b' = -1,11 \cdot 10^{-4} \quad \text{entsprechend } R' = 9850 \text{ km.}$$

In Abb. 15 sind die angegebenen Strahlen gezeichnet. In Abb. 16 sind die Richtungsfaktoren dieser Strahlen gegeben, und zwar ist  $dh/ds$

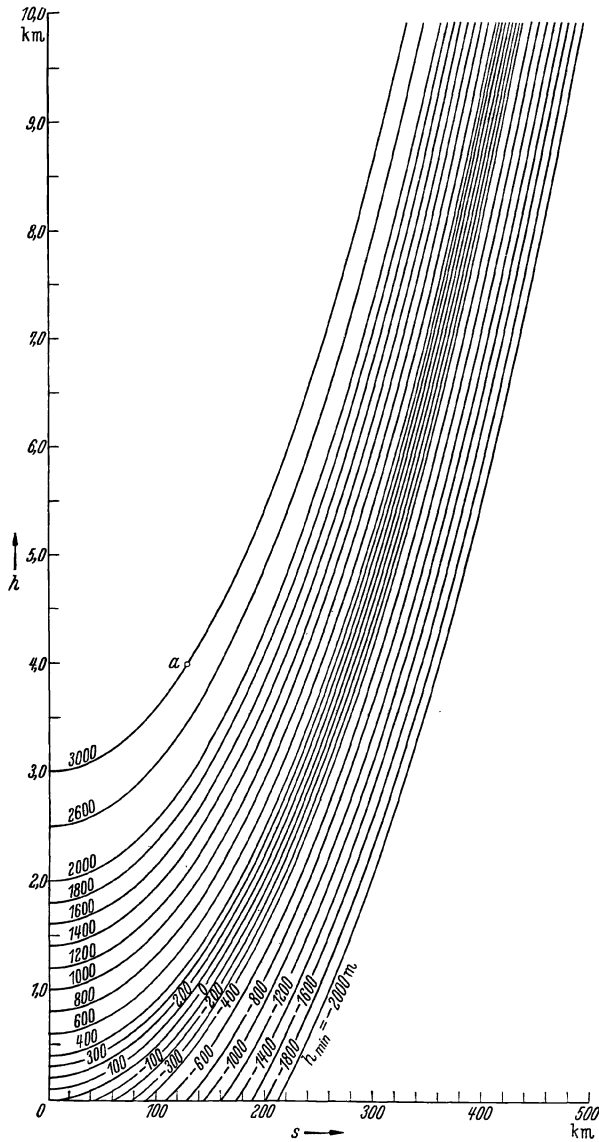


Abb. 15. Strahlenbahn als Funktion der Höhe für verschiedenes  $h_{\min}$ .

gezeichnet als Funktion von  $h$  mit  $h_{\min}$  als Parameter; die Ordinatenkala zeigt dabei nicht  $dh/ds$ , sondern den Winkel  $\arctg \frac{dh}{ds}$  in Graden.



Mit Hilfe dieser beiden Kurvenscharen kann das durch einen beliebigen Punkt gehende Strahlenbündel gezeichnet werden. Will man z. B.

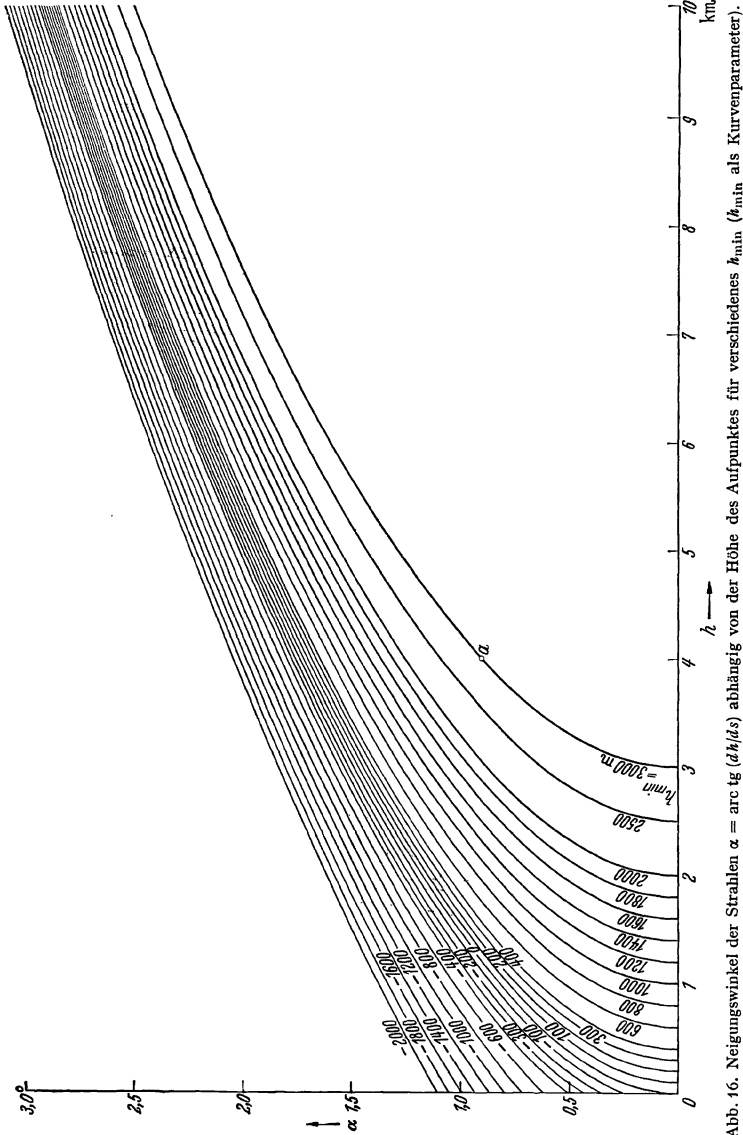


Abb. 16. Neigungswinkel der Strahlen  $\alpha = \arctan(dh/ds)$  abhängig von der Höhe des Aufpunktes für verschiedenes  $h_{\min}$  ( $h_{\min}$  als Kurvenparameter).

den Strahl zeichnen, der in 4000 m Höhe eine Neigung von  $0,9^\circ$  hat, so entnimmt man Abb. 16, daß dies der Strahl mit  $h_{\min} = 3000 \text{ m}$  ist (Punkt *a*). Aus Abb. 15 kann man dann den Verlauf dieses Strahles

entnehmen. In dem vorliegenden Fall würde man den Verlauf von  $h = 4000$  m an aufzeichnen.

Es läßt sich das durch einen Punkt gehende Strahlenbündel aufzeichnen. Bevor die so ermittelten Strahlengänge experimentell kontrolliert werden, soll

noch eine kurze Betrachtung über Antennendiagramme eingeschoben werden.

Die Entstehung des Diagramms in homogener Atmosphäre wurde in dem Abschnitt über den Einfluß der Beugung dargestellt, wobei besonders auf die durch die Erdkrümmung hervorgerufene Krümmung des untersten Teiles der Diagrammkurve hingewiesen wurde.

Um das Diagramm entwerfen zu können, benötigt man zu jedem Abstrahlungswinkel den zugehörigen Gangunterschied des reflektierten Strahles. Als Abstrahlungswinkel  $\alpha$  wählt man zweckmäßig den Winkel gegenüber dem Lot zum zugehörigen Erdradius ( $\gamma$  in Abb. 4, nach oben positiv gerechnet). Dem Strahl, der die Erde berührt, ist dadurch ein negativer Winkel zugeordnet.

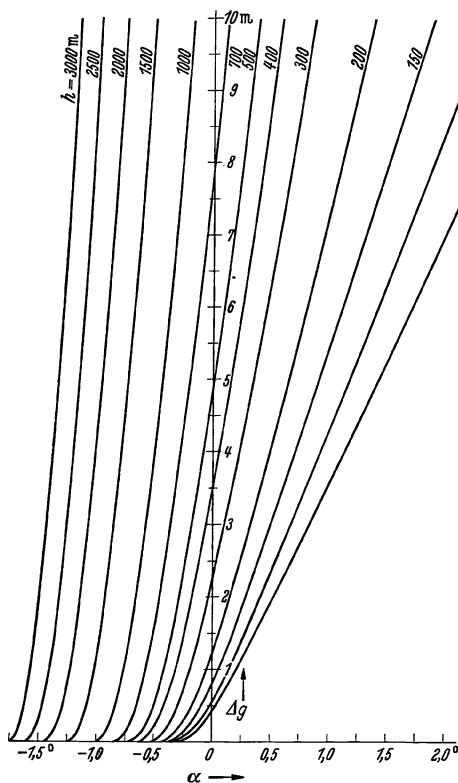


Abb. 17. Gangunterschiede für unendliche Entfernung des Aufpunktes abhängig vom Abstrahlungswinkel.

In Abb. 17 findet man für geradlinigen Strahlenverlauf, abhängig vom Abstrahlungswinkel  $\alpha$  bei verschiedenen Senderhöhen (Senderhöhe als Parameter), die Gangunterschiede aufgezeichnet, und zwar für unendliche Entfernung (direkter und reflektierter Strahl parallel). Bei größeren Senderhöhen sind die Kurven für endliche Meßentfernung von diesen etwas verschieden.

Die so gegebene Beziehung zwischen dem Gangunterschied und dem Abstrahlungswinkel wird natürlich durch die Brechung beeinflusst. Es läßt sich darüber auf ziemlich einfache Weise ein Überblick gewinnen, wenn man folgendes überlegt: Zunächst ist für homogene Atmosphäre jedem Strahl mit einem bestimmten Abstrahlungswinkel  $\alpha$  ein bestimmter Gangunterschied zugeordnet, wie dies in Abb. 17 dargestellt ist. Bei

einem Abstrahlungswinkel von  $1,5^\circ$  und steiler wird — wie man aus den Strahlungskurven entnehmen kann — die Strahlenbahn durch die Brechung nicht mehr stark beeinflußt. Am stärksten sind die Abweichungen bei den ganz flachen Winkeln (Abb. 18). Bei geradliniger Strahlung wurde in diesem Bild z. B. der Strahl  $SP_1$  mit der Abstrahlungsrichtung  $-\alpha_0$  die Erde in  $P_1$  berühren. In diesem Strahl wäre Gangunterschied zwischen direktem und reflektiertem Strahl Null. In Wirklichkeit berührt der Strahl  $SP_2$  mit der Abstrahlungsrichtung  $-\alpha_1$  die Erde in  $P_2$ : Die Nullstelle des Vertikaldiagramms rückt durch den Einfluß der Brechung von  $-\alpha_0$  nach  $-\alpha_1$ . Es wurde weiter oben schon gezeigt, daß für  $\alpha > 1,5^\circ$  der Einfluß der Brechung praktisch ausscheidet: für  $\alpha = 1,5^\circ$  bleibt der ursprüngliche Gangunterschied erhalten. In Abb. 18 ist erstens die für geradlinige Abstrahlung gegebene Kurve  $\Delta g = f(\alpha)$  gezeichnet. Zu den  $\alpha$ -Werten dieser Kurve sind Korrekturwerte  $\Delta\alpha$  zu addieren, von denen

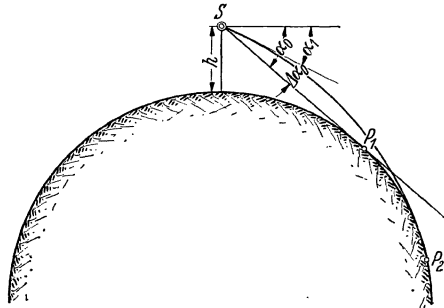


Abb. 18. Verschiebung des dem Gangunterschied Null zugehörigen Strahles durch die Brechung.

bekannt ist, daß für  $\alpha = \alpha_0$  der Wert  $\Delta\alpha_0 = \alpha_1 - \alpha_0$  zu wählen ist, wobei  $\alpha_1$  aus Abb. 15 Kurve  $h_{\min} = 0$  zu entnehmen ist, da ja  $\alpha_1$  der Richtungswinkel eines

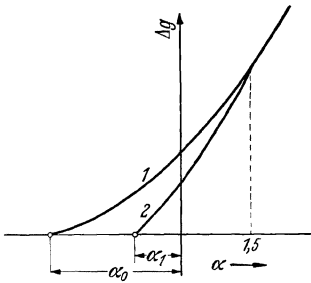


Abb. 19. Korrektur des Gangunterschieds.

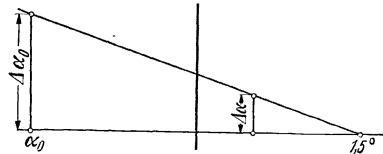


Abb. 20. Ermittlung der Korrektur des Gangunterschieds.

Strahles in der Höhe  $h$  des Senders ist, der die Erde berührt ( $h_{\min} = 0$ ). ( $\alpha$  zu entnehmen aus Abb. 16.) Von diesem  $\Delta\alpha_0$  addiert man nun zu jedem  $\alpha$  einen Bruchteil, der proportional  $(1,5^\circ - \alpha)$  ist und für  $\alpha = \alpha_0$  ( $< 0!$ ) den Wert  $\Delta\alpha_0$  annimmt:

$$\Delta\alpha = \Delta\alpha_0 \frac{1,5^\circ - \alpha}{1,5^\circ - \alpha_0}.$$

(Abb. 19 und 20).

Aus dem früher Behandelten kann man  $\alpha_0$  und  $\Delta\alpha_0$  und also  $\Delta\alpha$  leicht auf folgende Weise erhalten:

$\alpha_0$  ist gegeben durch die Gleichung (vgl. Abb. 21!):

$$\varphi = \alpha_0, \quad \cos \alpha_0 = \frac{R}{R+h}, \quad 1 - \frac{\alpha_0^2}{2} = 1 - \frac{h_s}{R},$$

$$\alpha_0 = -\sqrt{\frac{2 h_s}{R}}, \quad \boxed{\alpha_0^0 = -\frac{180}{\pi} \sqrt{\frac{2 h_s}{R}}}$$

(Abb. 18 und 21) ist festgelegt durch die Richtung der Erdtangente ( $h_{\min}=0$ ) im Punkte  $h=h_s$  (Abb. 18 und 21).

$$\frac{dh}{ds} = \sqrt{Bh + ch^2} = \operatorname{tg} \alpha_1 = \alpha_1,$$

$$\alpha_1^0 = \frac{180}{\pi} \sqrt{Bh + ch^2}$$

( $C_1 = 0$  für Erdtangente).

Abb. 22 zeigt die Ermittlung von  $\Delta\alpha_0$  für mittelfeuchte Luft.

Aus Abb. 22 entnimmt man:  $\Delta\alpha_0 = \alpha_1 - \alpha_0$ .

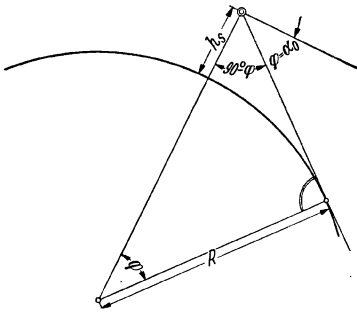


Abb. 21. Bestimmung der Diagrammgrenze ( $\alpha_0$ ).

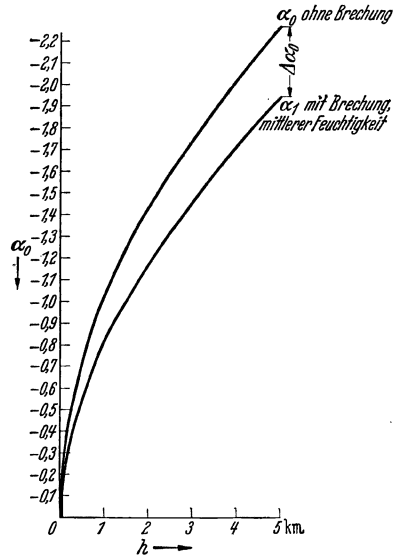


Abb. 22. Korrektur des Gangunterschiedes. Differenz der Abstrahlungswinkel der gebrochenen und ungebrochenen Erdtangente.

Mit Hilfe der Darstellungen von Abb. 20 und 23 (oder rechnerisch) erhält man die Korrekturen, die an  $\alpha$  anzubringen sind (Abb. 23).

In dem linken Quadranten ist die Kurve  $\Delta\alpha = f(\alpha_0)$  aufgetragen und dazu zu jedem  $\alpha_0$  der zugehörige Wert von  $h_s$  verzeichnet: 2 Skalen! Der aus Abb. 22 gefundene Wert von  $\Delta\alpha$  ist zu dem  $\alpha$ , dem ein bestimmter Gangunterschied ohne Brechung zugeordnet ist, zu addieren; damit erhält man den Strahl, der zu einem gegebenen Gangunterschied gehört.

Man ist nun imstande, Feldstärken zu berechnen. Im Maximum erhält man bei einem Sendedipol infolge der Reflexion das Doppelte der HERTZSchen Lösung.

$$\max = 2 \cdot 180\pi \cdot \frac{h_w}{\lambda} \frac{J_{\text{Amp.}}}{R_{\text{km}}} \cdot 10^3 \left[ \frac{\mu\text{V}}{\text{m}} \right]$$

$$h_w = \frac{2\lambda}{2\pi} \quad (\text{Dipol}).$$

Für einen  $\lambda/2$ -Dipol mit 1 Amp. im Strombauch  $\sim 73,3$  Watt ist  $E_{\max}$  als Funktion der Entfernung in Abb. 24 dargestellt. Unter einem Winkel  $\alpha$ , dem der Gangunterschied  $d$  zugeordnet ist, wird die Feldstärke

$$E = E_{\max} \cdot f(d) \quad (\text{Abb. 24}),$$

wobei, wie eine einfache Überlegung zeigt,  $f(d) = \sin\left(\frac{\pi}{\lambda} d\right)$ .

c) **Experimentelle Bestätigung der Theorie.** Um das vorliegende Rechenverfahren zu prüfen, wurde dessen Ergebnis mit den Messungen

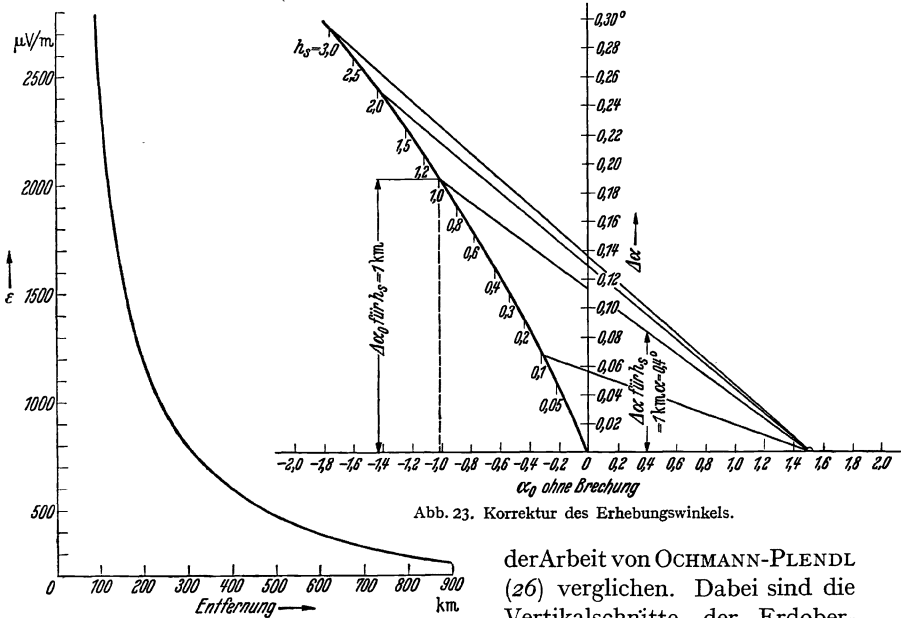


Abb. 24. Feldstärke im untersten Maximum bei 1 Amp. in  $\lambda/2$ -Dipol, abhängig von der Entfernung.

Abb. 23. Korrektur des Erhebungswinkels.

der Arbeit von OCHMANN-PLENDL (26) verglichen. Dabei sind die Vertikalschnitte der Erdoberfläche so gezeichnet, daß als Nullfläche das Reflexionsgelände

angenommen ist, während in der genannten Arbeit die NV-Linie als Nullinie gilt.

Die in den Diagrammen verwendete geometrische Darstellung der Erdoberfläche und der unteren Atmosphärenschichten ist, wie folgt, zu verstehen: Horizontal wird geradlinig die Tangente vom Sender an die Erdoberfläche angetragen. Senkrecht dazu werden die Höhen gezeichnet, und zwar in einem stark überhöhten Maßstab. Für flache Abstrahlungswinkel gehen in dem hier betrachteten Entfernungsbereich geradlinige Strahlen mit genügender Näherung in Gerade über (Abb. 25).

Wir sehen in Abb. 26 ein solches Strahlenbündel veranschaulicht. Die untere Grenze dieses Strahlenbündels, das ohne Berücksichtigung der Brechung gezeichnet ist, ist natürlich die eben gezeichnete Tangente an die Erde. Die Zahlen, die bei den einzelnen Strahlen stehen, bedeuten

die Abstrahlungswinkel in Graden. Der Abstrahlungswinkel 0 ist dem Strahl zugeordnet, der am Sender physikalisch horizontal verläuft,

d. h. senkrecht zum Lot, das zum Erdmittelpunkt gerichtet ist. Somit ist der Erdtangente ein negativer Winkel zugeordnet. Die hier gezeigten Abbildungen entsprechen einer Höhe des Senders von 1000 m über dem Erdboden. Rechts sehen wir das gebrochene Strahlenbündel. Der unterste Strahl reicht beträchtlich in das Gebiet des geometrisch optischen Schattens hinein. Wir erkennen, daß der Einfluß der Brechung und damit die Krümmung der Strahlen um so geringer wird, je steiler die Strahlen verlaufen. Wie die Rechnung zeigt, kann für einen Winkel von  $1,5^\circ$  der Einfluß der Brechung bereits

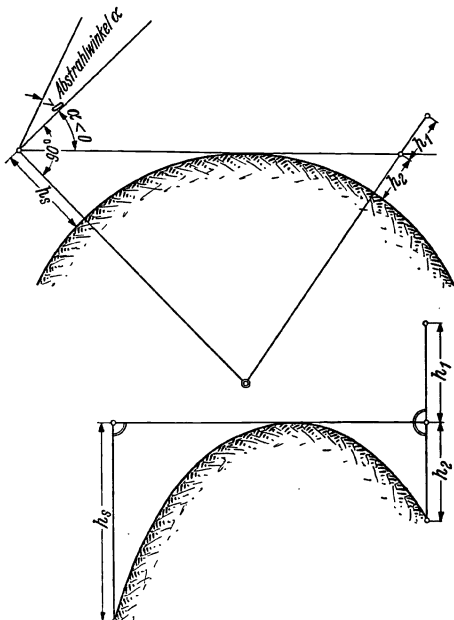


Abb. 25. Darstellung der Erdoberfläche mit Überhöhung.

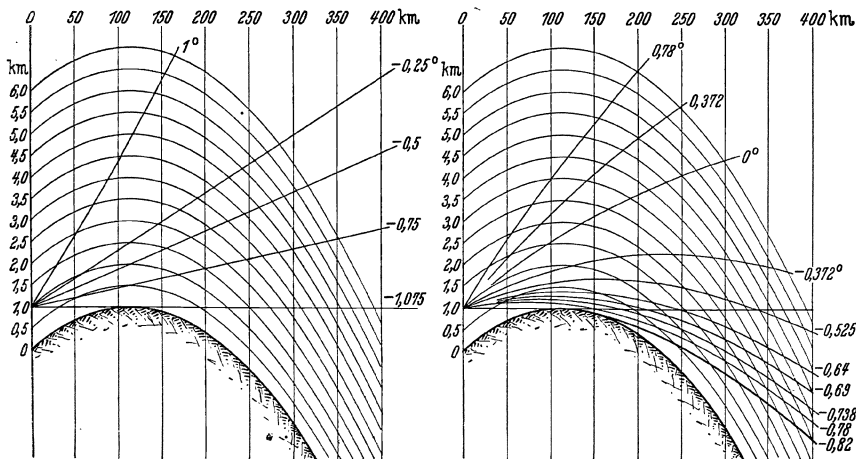


Abb. 26a. Ungebrochenes Strahlenbündel. Sender 1000 m über Reflexionsgelände.

Abb. 26b. Gebrochenes Strahlenbündel. Sender 1000 m über Reflexionsgelände.

vernachlässigt werden. Es ist zu bemerken, daß die Wellenlänge auf den Strahlengang keinen Einfluß hat, ihr Einfluß zeigt sich nur in der Ausbildung des Vertikaldiagramms, was nachher zur Sprache kommen wird.

Der Einfluß des Wasserdampfes wurde in Abb. 27 dargestellt. Man erkennt in der benutzten Darstellung wieder die Erdoberfläche und die Linien konstanter Höhe. Von einem Punkt der Erdoberfläche aus wurde der Verlauf eines horizontalen Strahles gezeichnet, also einer Erdtangente, *a* ohne Brechung, *b* für trockene Luft, *c* für den den meisten Rechnungen zugrunde gelegten kleineren Wasserdampfgehalt, *d* für den ebenfalls angegebenen stärkeren Wasserdampfgehalt. Wir erkennen Schwankungen in der Höhe des Strahles in der Größe von 550 m in 300 km Entfernung

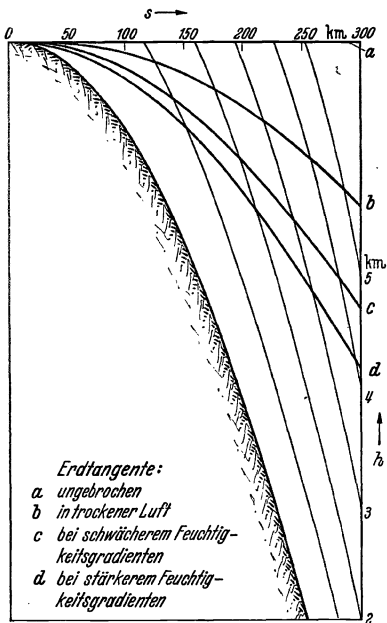


Abb. 27. Erdtangente. *a* ungebogen; *b* in trockener Luft; *c* bei schwächerem Feuchtigkeitsgradienten; *d*) bei stärkerem Feuchtigkeitsgradienten.

zwischen den Kurven *c* und *d*, d. h. für verschiedenen Wasserdampfgehalt, die aber noch nicht die größte erreichbare Differenz darstellen.

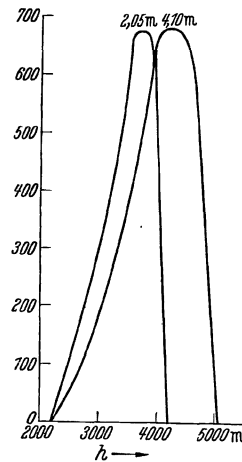


Abb. 28. Vertikaldiagramm in 350 km Entfernung für  $\lambda = 4,1$  m und  $\lambda = 2,05$  m. Sender 1000 m über Reflexionsgelände, 1 Amp. in  $\lambda/2$ -Dipol.

Auf Grund der in Abb. 26 angegebenen Strahlengänge wurde das Vertikaldiagramm für einen Sender, der sich in 1000 m über dem Reflexionsgelände befindet, berechnet, und zwar stellen wir als Funktion der Höhe über dem Erdboden die Feldstärke dar in 350 km Entfernung vom Sender zunächst für die Wellenlänge von 4,1 und 2,05 m (Abb. 28). Bis 2250 m Höhe ist die Feldstärke Null. In dieser Höhe verläuft bei der angegebenen Entfernung gerade der unterste Strahl; mit zunehmender Höhe nimmt der Gangunterschied zwischen dem direkten und dem reflektierten Strahl zu. Dort, wo er den Wert  $\lambda/2$  erreicht hat, ergibt sich ein Maximum, wo er den Wert  $\lambda$  erreicht hat, ergibt sich wieder der Wert Null. Der Erhebungswinkel, der zu dem Gangunterschied gehört, ist natürlich um so kleiner, je kleiner die Wellenlänge ist. Wir gehen aus von dem Diagramm für 4,1 m Wellenlänge. Dort, wo das

Maximum für diese Wellenlänge liegt, ist der Gangunterschied  $\lambda/2 = 2,05$  m. Für die kürzere Wellenlänge von 2,05 m ist der Gangunterschied an der gleichen Stelle bereits  $\lambda$ . Das Maximum für die kürzere Welle liegt dann an der Stelle, wo der Gangunterschied für die doppelt so lange Welle  $\lambda/4$  ist. Der Einfluß der Wellenlänge zeigt sich also darin, daß mit kürzer werdender Welle die Diagramme mehr und mehr zusammengedrängt und steiler werden.

Abb. 29 zeigt wieder Vertikaldiagramme, d. h. die Feldstärke als Funktion der Höhe bei verschiedenen Entfernungen. Die Diagramme

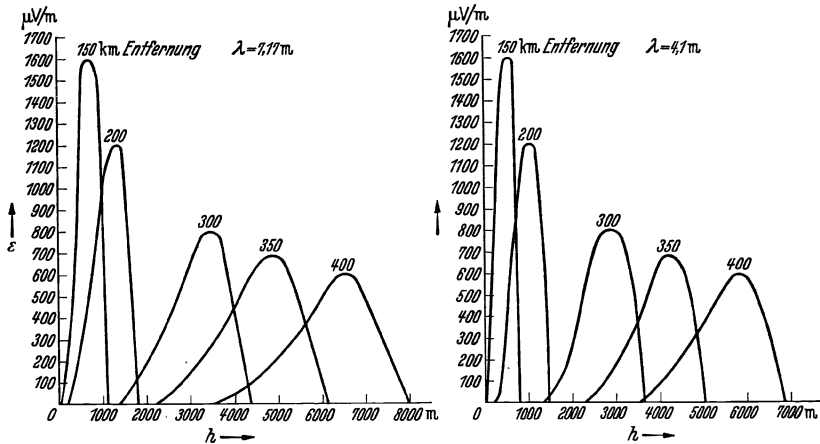


Abb. 29. Feldstärke als Funktion der Höhe bei fester Entfernung vom Sender. Sender  $\lambda/2$ -Dipol, 1 Amp.  $\sim 73$  Watt, 1000 m über Reflexionsgelände nach Rechnung.

der linken Seite sind  $\lambda = 7,17$  m, die der rechten Seite  $\lambda = 4,1$  m gerechnet. Als Sender wurden angenommen, ein  $\lambda/2$ -Dipol mit einem Amp. Strom im Strombauch, entsprechend einer Leistung von 73 Watt. Wir erkennen, wie es sein muß, daß die Diagramme für 4 m steiler sind als für 7 m. Die Krümmung links unten in den Diagrammen rührt, wie bereits bemerkt, von der Erdkrümmung her.

Um die Richtigkeit dieser Betrachtungen zu kontrollieren, sollen (Abb. 30) zwei gemessene Vertikaldiagramme und die Ergebnisse der dazugehörigen Rechnung gezeigt werden. Die Messung erfolgte nur in Relativwerten der Feldstärke. Die Maxima der gerechneten Diagramme wurden denen der gerechneten gleichgesetzt und die übrigen Werte relativ eingesetzt. Wir sehen eine befriedigende Übereinstimmung. Da die Messungen sich über einen längeren Zeitraum erstreckten, in dem Schwankungen auftraten, so kann die vorliegende Rechnung, die für idealisierte Witterungsverhältnisse gilt, nur eine erste Näherung darstellen. Von diesen Diagrammen soll vor allem die Lage der Nullstellen und Maxima mit den gemessenen Werten verglichen werden. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung erkennen wir aus Abb. 31.



Wir sehen links die Strahlen und ein Vertikaldiagramm  $\lambda = 7,17$  m für homogene, d. h. nicht brechende Atmosphäre, ferner die Orte des untersten Maximums und der nächsten Nullstelle eingezeichnet. Rechts

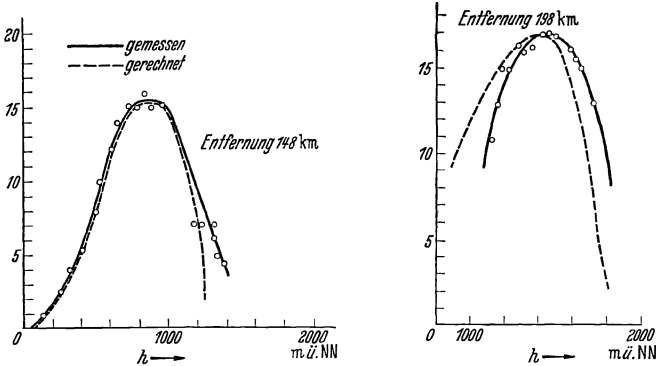


Abb. 30. Vertikaldiagramm nach Messung und Rechnung.  $\lambda = 7,17$  m. Sender 1000 m über Reflexionsgelände.

ist dasselbe für brechende Atmosphäre aufgetragen. Wir sehen, daß die Orte des Maximums und der Nullstelle eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung zeigen, d. h. die Punkte bzw.

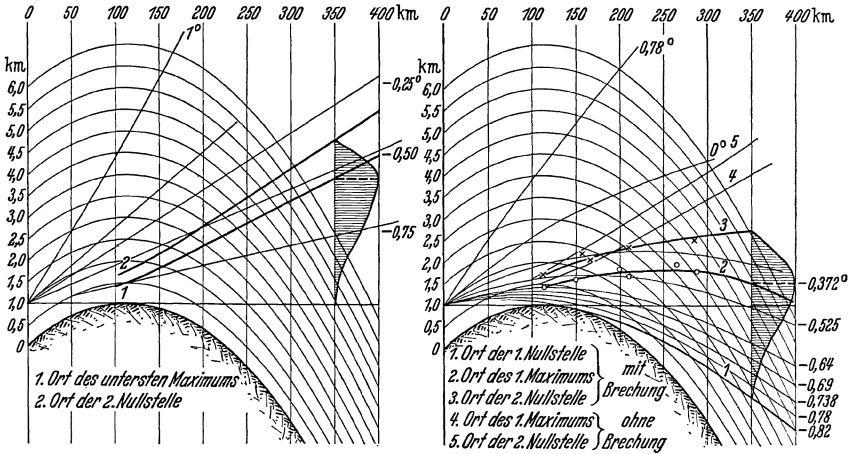


Abb. 31. Vertikaldiagramm.  
 Ungebrochenes Strahlenbündel  $\lambda = 7,17$  m. Sender 1000 m über Reflexionsgelände.  
 Gebrochenes Strahlenbündel  $\lambda = 7,17$  m. Sender 1000 m über Reflexionsgelände.

Kreuze decken sich mit den ausgezogenen gerechneten Kurven. Ebenso in Abb. 32, die für 4,1 m Wellenlänge gilt. Auch hier wieder ist der Einfluß der Wellenlänge dadurch gegeben, daß das Diagramm für kürzere Wellenlängen sich mehr zusammendrängt. Wie bereits erwähnt, erstrecken sich die Messungen über den Zeitraum eines Jahres, wodurch die Abweichungen und Schwankungen zu erklären sind.

In Abb. 33 sind Ortskurven konstanter Feldstärke aufgezeichnet. Die Feldstärke Null liegt auf dem Strahl, der die Erde berührt. Der

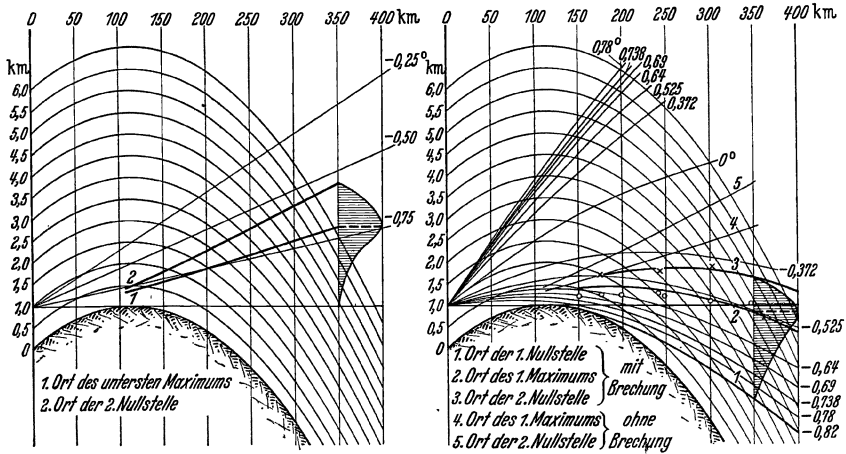


Abb. 32. Vertikaldiagramm.  
 Ungebrochenes Strahlenbündel  $\lambda = 4,1$  m. Sender 1000 m über Reflexionsgelände.  
 Gebrochenes Strahlenbündel  $\lambda = 4,1$  m. Sender 1000 m über Reflexionsgelände.

Ort der Maxima ist derselbe wie auf den anderen Abbildungen, ebenso der Ort der zweiten Nullstelle. Es sind auch hier eine Reihe von Messungen

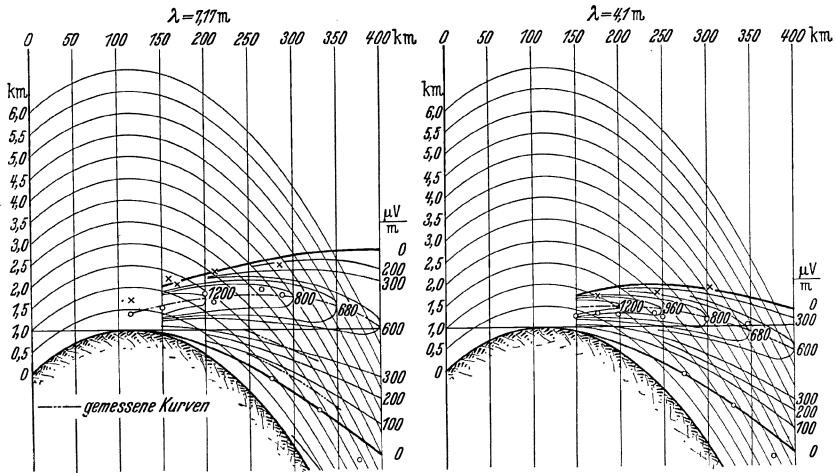


Abb. 33. Kurven konstanter Feldstärke. Senderhöhe 1000 m, 1 Amp. in  $\lambda/2$ -Dipol.

(Punkte und Kreuze) eingetragen, der Ort der Maxima und der Ort der Nullstelle ist derselbe wie vorher; außerdem sind einige Kurven eingezeichnet, die als Kurve konstanter Feldstärke geflogen wurden und nicht aus Vertikaldiagrammen entnommen sind. Die Punkte in der

Umgebung der unteren Nullstelle bedeuten das Aufhören des Empfanges. Einige Punkte liegen gut auf der gerechneten Kurve; eine andere Kurve liegt bedeutend tiefer als die gerechnete, was bei stärkeren Gradienten des Brechungsexponenten ohne weiteres möglich ist. Aus diesen Kurven erkennen wir den Einfluß der Senderleistung auf die Reichweite. Um z. B. einen Empfänger genügend auszusteuern, sei eine Feldstärke von  $200 \mu\text{V/m}$  nötig. Bei  $7,17 \text{ m}$  Wellenlänge,  $1 \text{ Amp.}$ ,  $\lambda/2$ -Dipol, Sender  $1000 \text{ m}$  über Erdboden, tritt diese Feldstärke in  $300 \text{ km}$  Entfernung in  $2000 \text{ m}$  Höhe auf. Wird in  $2000 \text{ m}$  Höhe weitergeflogen, so wird die Feldstärke

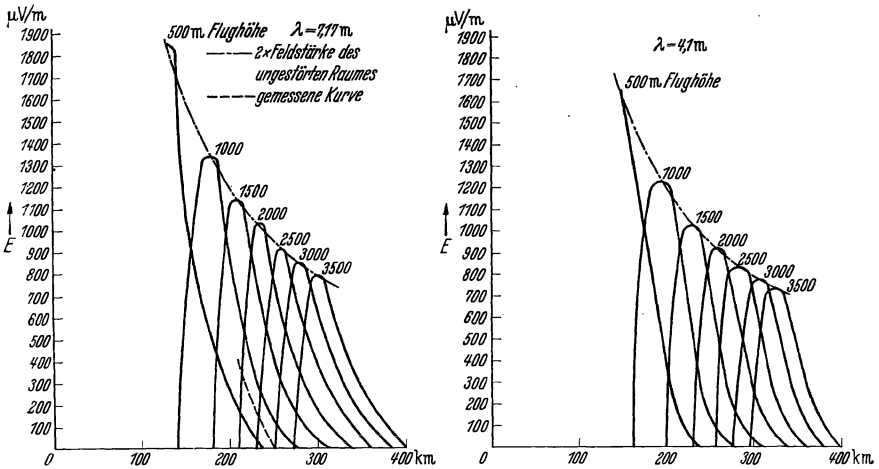


Abb. 34. Feldstärke als Funktion der Entfernung bei fester Flughöhe.  $1 \text{ Amp.}$  in  $\lambda/2$ -Dipol,  $1000 \text{ m}$  über Reflexionsgelände, unterster Diagrammlappen.

mit zunehmender Entfernung geringer als dieser angenommene Schwellwert. Vervierfachen wir nun die Leistung, so verdoppeln sich nun die Feldstärken, d. h. dann tritt dort eine Feldstärke von  $200 \mu\text{V/m}$  auf, wo wir jetzt eine Feldstärke von  $100 \mu\text{V/m}$  haben, also in  $315 \text{ km}$  Entfernung in  $2000 \text{ m}$  Höhe. Wenn wir die Leistung noch weiter steigern, so werden wir trotzdem in  $2000 \text{ m}$  Höhe nie weiter als bis zur untersten Nullstelle gelangen, was in ungefähr  $337 \text{ km}$  Entfernung der Fall ist. Größere Reichweiten sind nur bei günstigeren Witterungsverhältnissen möglich, die infolge größerer Gradienten des Brechungsexponenten die ganzen Diagramme stärker nach unten drücken. Die Abbildung rechts zeigt dieselben Verhältnisse für  $4,1 \text{ m}$  Wellenlänge.

Die Feldstärke als Funktion der Entfernung bei verschiedenen Flughöhen erkennen wir in Abb. 34, und zwar links für  $7,17 \text{ m}$  und rechts für  $4,1 \text{ m}$  Wellenlänge. Das Flugzeug gelangt beim Abflug vom Sender bei konstanter Flughöhe von z. B.  $2000 \text{ m}$  einmal in die zweite Nullstelle. Beim Weiterflug in konstanter Höhe durchquert das Flugzeug dann die Zone des untersten Maximums und später die erste Nullstelle. Je höher

das Flugzeug fliegt, in um so größerer Entfernung werden diese drei genannten Zonen erreicht, um so niedriger ist natürlich der Wert im Maximum und um so größer die Reichweite, da die Nullzone in um so größerer Entfernung durchheilt wird. Die Werte im Maximum betragen gerade das Doppelte der HERTZschen Lösung für den ungestörten Raum, da mit dem Reflexionsfaktor vom Betrage 1 zu rechnen ist. Für  $\lambda = 7,17$  m sehen wir eine Kurve, die in Relativwerten aufgenommen wurde, gestrichelt eingetragen, und zwar für 0,8 km Höhe. Sie stimmt gut mit dem gerechneten Verlauf überein.

Die dargestellte Theorie bezieht sich auf gewisse Atmosphärenbedingungen, die so gewählt sind, daß sie im allgemeinen das Minimum

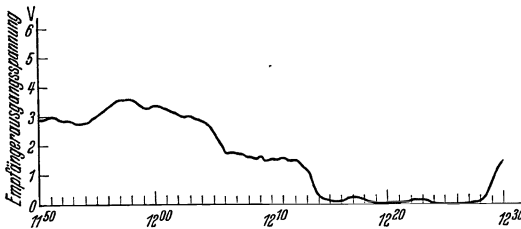


Abb. 35. Registrierter Bodenempfang.  $\lambda = 7,17$  m; Entfernung 200 km. 11. 11. 35 (Sender B).

des Brechungseffektes ergeben, der gewöhnlich auftritt. Da aber die Atmosphäre beträchtlichen Schwankungen unterliegt, so sind solche auch in den Empfangsfeldstärken zu erwarten. Sie sind auch beobachtet worden (26).

Überschlägig kann man sagen, daß im Winter die Brechung schwächer zu sein scheint als im Sommer, wohl infolge des geringeren Wasserdampfgehaltes.

Es wurden ferner auch innerhalb einzelner Tage Feldstärkenschwankungen beobachtet. Aus dem vorliegenden Material (26, 29) sei ein Beispiel vorgelegt: Von einem 1000 m über dem Reflexionsgelände gelegenen Berggipfel wurde mit  $\lambda = 7,17$  m gesendet. In 200 km Entfernung wurde am Boden<sup>1</sup> empfangen. Das Ergebnis einer solchen Registrierung zeigt Abb. 35: zeitweise starkes Schwanken, manchmal vollständiges Aufhören des Empfanges.

(Nach der dargelegten Rechnung für die gewählten Atmosphärenverhältnisse wäre dort kein Empfang vorhanden.)

Weitere Ergebnisse über Schwankungen des Empfanges hat BURROWS (29) erhalten. Dieser Autor hat besonders über längere Zeit hinweg die Intensität der kurzzeitigen Schwankungen und deren Abhängigkeit von der Tageszeit untersucht und festgestellt, daß sie am geringsten in den Mittagsstunden ist. Da eine genaue Betrachtung seiner Ergebnisse zu weit führen würde, muß auf die Arbeit (29) verwiesen werden.

Die bisher dargestellten Ergebnisse beschränken sich auf das Verhalten der Troposphäre. In dem Bereich zwischen  $\lambda = 4$  m bis  $\lambda = 10$  m treten jedoch bisweilen — besonders in Zeiten stärkerer Sonnentätigkeit — auch Ionosphärenreflexionen auf, über die zwei Arbeiten von FENDLER

<sup>1</sup> 600 m unter der optischen Tangente an die Erde.

(35, 36) berichten. Die genannten Arbeiten bringen systematische Darstellungen über die Zeiten, in denen Wellenlängen bis zu 4 m noch reflektiert wurden. Bekanntlich wurde ja auch der Deutsche UKW.-Sender Witzleben ( $\lambda = 7$  m) hier und da in England und Amerika empfangen.

### C. Richtantennen.

*Da die ultrakurzen Wellen das klassische Anwendungsgebiet für Richtsysteme darstellen, so soll noch ein kurzer Abschnitt über dieses Gebiet beigelegt werden.*

Strahlen eine Anzahl von Antennen mit zeitlich konstanter Intensität und relativer Phase mit derselben Wellenlänge, so gewinnt man in großer Entfernung das resultierende Feld durch Superposition der von den einzelnen Strahlen herrührenden Intensitäten unter Berücksichtigung der Gangunterschiede. In verschiedenen Richtungen des Raumes treten dadurch verschiedene Intensitäten auf, d. h. durch geeignete Anordnungen gelingt es, die Strahlung in gewissen Richtungen zu stärken, in anderen zu schwächen bzw. ganz zu unterdrücken.

Im folgenden soll die Betrachtung auf eine ebene Anordnung von unter sich parallelen Strahlern mit der gegenseitigen Phasenverschiebung 0 oder  $180^\circ$  beschränkt werden. Wir untersuchen zunächst

#### 1. die räumliche Richtcharakteristik eines HERTZschen Dipols.

Man wählt wie üblich das Koordinatensystem  $R, \vartheta, \varphi$ , wobei  $R$  die Entfernung vom Sender,  $\vartheta$  die Poldistanz und  $\varphi$  die geographische Länge darstellt. Dann gilt für große  $R$ , wenn man von dem Faktor  $1/R$  absieht, für die Komponente  $E_\vartheta$  (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung)

$$E_\vartheta = \sin \vartheta$$

(unabhängig von  $\varphi$  inf. der Rotationssymmetrie).

#### 2. Die räumliche Charakteristik eines $\lambda/2$ -Dipols.

Für einen  $\lambda/2$ -Dipol, d. h. einen Strahler von der Länge  $\lambda/2$  und kosinusförmiger Stromverteilung, gilt demgemäß folgendes:

Ein Element im Abstand  $x$  vom Strombauch führt den Strom

$$I_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (I_0 \text{ Strom im Bauch}).$$

Für einen Winkel  $\vartheta$  beträgt der Gangunterschied gegenüber dem Schwerpunkt

im Längenmaß  $x \cos \vartheta$  oder in Phasenwinkel umgerechnet:

$$\pm \frac{2\pi}{\lambda} x \cos \vartheta$$

Also beträgt der Beitrag der beiden Elemente im Abstand  $x$  vom Schwerpunkt:

$$I_0 \cdot \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \left[ e^{i x \cos \vartheta \cdot \frac{2\pi}{\lambda}} + e^{-i x \cos \vartheta \cdot \frac{2\pi}{\lambda}} \right] \sin \vartheta.$$

Der Faktor  $\sin \vartheta$  rührt daher, daß jedes Element als HERTZscher Dipol in der Richtung  $\vartheta$  mit der Intensität  $\sin \vartheta$  strahlt (s. oben!).

Man kann den obigen Ausdruck auch schreiben:

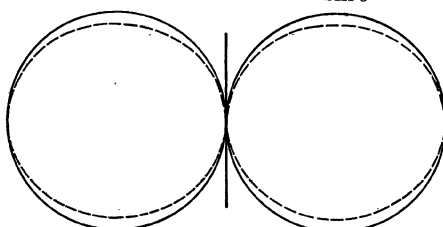
$$2 I_0 \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \cos \left( \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \vartheta \right) \sin \vartheta,$$

Die Summation über alle  $x$  von 0 bis  $\lambda/4$  ergibt:

$$\int_0^{\lambda/4} \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \left( \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \vartheta \right) \sin \vartheta dx.$$

Die Ausrechnung führt nach Weglassung eines konstanten Faktors, der für die relative Verteilung der Strahlung unerheblich ist, auf die Form der Charakteristik

$$F(\vartheta) = \frac{\cos \left( \frac{\pi}{2} \cos \vartheta \right)}{\sin \vartheta}.$$



— Diagramm des HERTZschen Dipols  
 - - - Diagramm des  $\frac{\lambda}{2}$ -Dipols

Abb. 36.

I  $A_1$

II  $A_2$

III  $A_3$

IV  $A_4$

Abb. 37. Mehrere gleichartige Strahlergruppen.

Diese beiden Charakteristiken sollen noch kurz diskutiert werden:

Die Charakteristik des HERTZschen Dipols stellt als Diagramm gezeichnet einen Rotationskörper dar, dessen Meridiankurve ein Kreis ist mit dem Mittelpunkt im Abstand seines Radius von der Achse, entsprechend der durchgezeichneten Abb. 36.

Die Charakteristik des  $\lambda/2$ -Dipols ist durch die gestrichelte Figur gegeben und stellt einen etwas flacheren Ringwulst dar.

### 3. Gruppencharakteristik.

Im folgenden seien Strahlerkombinationen betrachtet, die sich aus mehreren gleichwertigen Gruppen zusammensetzen:

Die mit  $A_1, A_2 \dots$  bezeichneten Quadrate in obenstehender Figur (Abb. 37) sollen gleiche Gruppen bedeuten, deren Schwerpunkte gegenüber einem Bezugspunkt bzw. die Gangunterschiede  $G_1(\vartheta, \varphi), G_2(\vartheta, \varphi) \dots G_n(\vartheta, \varphi)$  haben sollen. Die einzelnen Gruppen sollen als Charakteristik die Funktionen  $\psi_1(\vartheta, \varphi) \dots \psi_n(\vartheta, \varphi) \nu = 1 \dots n$  haben. Dann ergibt sich als resultierende Charakteristik:

$$F(\vartheta, \varphi) = \psi_1(\vartheta, \varphi) e^{i G_1(\vartheta, \varphi) \frac{2\pi}{\lambda}} + \psi_2(\vartheta, \varphi) e^{i G_2(\vartheta, \varphi) \frac{2\pi}{\lambda}} + \dots + \psi_n(\vartheta, \varphi) e^{i G_n(\vartheta, \varphi) \frac{2\pi}{\lambda}}.$$

Wenn nun  $\psi_1 = \psi_2 \dots \psi_n = \psi(\vartheta, \varphi)$  gewählt wird, so erhält man:

$$F(\vartheta, \varphi) = \psi(\vartheta, \varphi) \sum_1^n e^{i \frac{2\pi}{\lambda} G_{\nu}(\vartheta, \varphi)},$$

d. h. die Gruppencharakteristik  $\psi$  geht als Faktor vor und man erhält die resultierende Charakteristik durch Multiplikation der Gruppencharakteristik mit

$$\sum_1^n e^{i \frac{2\pi}{\lambda} G_{\nu}(\vartheta, \varphi)},$$

der Charakteristik einer Anordnung von Strahlern, die in den Schwerpunkten der einzelnen Gruppen gelegen sind.

4. Ebene Anordnungen mit  $\lambda/2$ -Dipolen im Abstand  $\lambda/2$ .

Es soll nun der am häufigsten vorkommende Typ betrachtet werden:

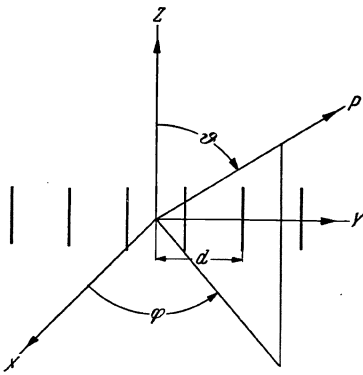


Abb. 38. Polarkoordinaten für Berechnung der Richtcharakteristik.

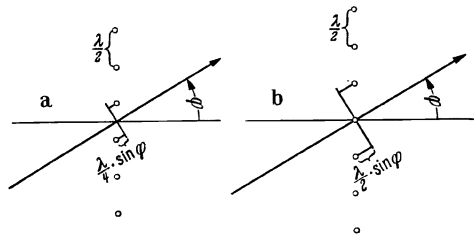


Abb. 39. a geradzahlige Anordnung; b ungeradzahlige Anordnung.

in einer Reihe eben angeordnete Dipole mit je  $\lambda/2$  Abstand und einer gegenseitigen Phase von 0 oder  $180^\circ$ .

Die Antennen seien — wie in der Abb. 38 ersichtlich — längs der  $y$ -Achse aufgebaut symmetrisch zum Nullpunkt und der Achse. Einem Strahler im Abstand  $d$  vom Mittelpunkt auf der  $y$ -Achse entspricht in der Richtung  $\vartheta, \varphi$  ein Gangunterschied gegenüber dem Nullpunkt

$$\Delta g = d \cdot \sin \varphi \cdot \sin \vartheta.$$

Wir beschränken uns auf die Betrachtung der sog. Horizontalcharakteristik ( $\vartheta = 90^\circ$ ), also

$$\Delta g = d \sin \varphi.$$

Zunächst sei gleichphasige Speisung aller Dipole angenommen.

Abb. 39a zeigt eine Anordnung mit einer geraden Anzahl von Antennen, Abb. 39b mit einer ungeraden Anzahl; der Abstand von zwei Dipolen sei  $\lambda/2$ . Im Fall a ergibt sich ( $n/2$  Antennen auf jeder Hälfte):

$$F = I \sum_1^{\frac{n}{2}} \left( e^{i \frac{2\pi}{\lambda} (2\nu - 1) \frac{\lambda}{4} \sin \varphi} + e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} (2\nu - 1) \frac{\lambda}{4} \sin \varphi} \right),$$

( $I$  = Strom je Dipol)

$$F = 2I \sum_{\nu=1}^{\frac{n}{2}} \cos \left[ (2\nu-1) \frac{\pi}{2} \sin \alpha \right].$$

Im Falle b (ungerade Anordnung) erhält man

$$F = I \left( 1 + \sum_1^{\frac{n-1}{2}} \left( e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\lambda}{2} \nu \cdot \sin \varphi} + e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\lambda}{2} \nu \cdot \sin \varphi} \right) \right),$$

$$F = I \left[ 1 + 2 \sum_{\nu=1}^{\frac{n-1}{2}} \cos (\nu \pi \sin \varphi) \right].$$

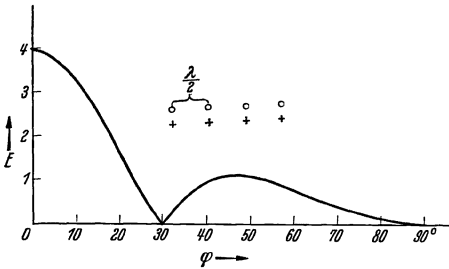


Abb. 40.  
Horizontaldiagramm für vier gleichphasige vertikale Dipole.

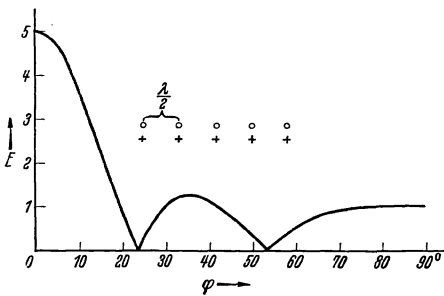


Abb. 41.  
Horizontaldiagramm für fünf gleichphasige vertikale Dipole.

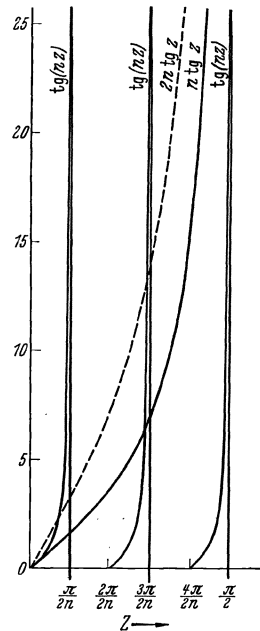


Abb. 42. Ermittlung der Nebenmaxima für  $n = 5$ .

In beiden Fällen läßt sich die Summe in folgender Form schreiben<sup>1</sup>:

$$F = I \cdot \frac{\sin \left( \frac{n\pi}{2} \sin \varphi \right)}{\sin \left( \frac{\pi}{2} \sin \varphi \right)}.$$

Die geometrische Form dieser Charakteristik soll nun diskutiert werden und zwar für  $I = 1$  (vgl. Abb. 40, 41, 42).

<sup>1</sup> Vgl. K. KNOPP: Theorie und Anwendung der unendlichen Reihen, 3. Aufl., S. 368. Berlin 1931.



Im Winkel  $\varphi = 0$  hat sie den Wert  $n$ , da sich  $n$  Antennen in dieser Richtung ohne Gangunterschied superponieren. Dieser Wert stellt das sog. Hauptmaximum dar. Dann folgt eine Nullstelle, dann wieder ein Maximum (sog. erstes Nebenmaximum) und weitere Nullstellen und Maxima. Die Lage dieser Nullstellen und Maxima und die Werte in den Maxima sollen nun behandelt werden.

Die Nullstellen liegen in denen von  $\sin\left(\frac{n\pi}{2}\sin\varphi\right)$  außer in  $\varphi = 0$ . Also

$$\frac{n\pi}{2}\sin\varphi = \nu\pi, \quad \nu = 1, 2, \dots, \frac{n-1}{2}\left(\frac{n}{2}\right),$$

je nachdem  $n$  gerade oder ungerade. Also

$$\sin\varphi = \frac{2\nu}{n}, \quad \varphi = \arcsin\left(\frac{2\nu}{n}\right), \quad \left(\frac{4}{n}\right) \cdots \left(\frac{n-1}{n}\right)\left(\frac{n}{n}\right).$$

Nun sollen die Maxima ermittelt werden:

$$\frac{dF}{d\varphi} = 0, \\ \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2}\sin\varphi\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\sin\varphi\right)n - \sin\left(\frac{n\pi}{2}\sin\varphi\right)\cos\left(\frac{\pi}{2}\sin\varphi\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{2}\sin\varphi\right)} \cdot \frac{\pi}{2}\cos\varphi = 0.$$

Man erkennt zunächst zwei Nullstellen von  $dF/d\varphi$

$$\varphi = 0, \quad \varphi = \pi/2.$$

$\varphi = 0$  ist das Hauptmaximum,  $\varphi = \pi/2$  kann, wie man sieht, auch Nullstelle von  $F(\varphi)$  sein. Dann ist  $\varphi = \pi/2$  Nullstelle von  $F$  und von  $dF/d\varphi$ , d. h. Nullstelle zweiter Ordnung. Ist  $\varphi = \pi/2$  nicht Nullstelle von  $F(\varphi)$ , dann ist es ein Nebenmaximum vom Betrag 1.

Die übrigen Nullstellen von  $dF/d\varphi$  erhält man — wie man leicht sieht — aus der Gleichung:

$$n \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2}\sin\varphi\right) = \operatorname{tg}\left(\frac{n\pi}{2}\sin\varphi\right).$$

Man löst diese Gleichung am besten graphisch auf folgende Weise: Man setzt  $\frac{\pi}{2}\sin\varphi = z$ , dann erhält man die Gleichung  $n \operatorname{tg} z = \operatorname{tg} nz$ . In der folgenden Abb. 42 ist die Kurve  $n \operatorname{tg} z$  gezeichnet. Sie ist die in  $n$ -fachem Maßstab überhöhte Kurve  $\operatorname{tg} z$ .

Ferner ist gezeichnet die Kurve  $\operatorname{tg}(nz)$ . Diese tangiert bei  $z = 0$  die Kurve  $n \operatorname{tg} z$ ; sie hat Unendlichkeitsstellen bei  $z = \pi/2n, 3\pi/2n$  usw. Wie man leicht sieht, schneiden sich die beiden Kurven in der Nähe der genannten Stellen, und zwar um so näher, je größer  $n$  ist. Wir können also mit guter Näherung sagen: Die Maxima liegen dort, wo

$$\sin\varphi = \frac{3}{n}, \frac{5}{n}, \frac{7}{n} \cdots \left(\frac{n-1}{n}\right) \quad \text{oder} \quad 1, \\ \varphi = \arcsin \frac{2\nu+1}{n}, \quad \nu = 1 \cdots \frac{n-1}{2} \quad \text{oder} \quad \frac{n-2}{2}.$$

Bei  $\varphi = \pi/2$  hat man entweder eine Nullstelle zweiter Ordnung, wenn  $n$  gerade, oder ein Maximum vom Wert 1, wenn  $n$  ungerade ist.

Es soll nun das Verhältnis des Betrages des Diagrammwertes im Hauptmaximum zu dem im ersten Nebenmaximum bestimmt werden, das von besonderem Interesse ist.

Für genügend großes  $n$  liegt — wie oben gezeigt — das erste Nebenmaximum unter einem Winkel  $\varphi$ , der gegeben ist durch:

$$\varphi = \arcsin \frac{3}{n}.$$

Somit hat das Diagramm im ersten Nebenmaximum den Wert:

$$\frac{\sin\left(\frac{n\pi}{2} \cdot \frac{3}{n}\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{3}{n}\right)} = \frac{-1}{\frac{3\pi}{2n}} = -\frac{2n}{3\pi},$$

das Hauptmaximum hat den Wert  $n$ , also wird

$$\frac{\text{Wert im ersten Nebenmaximum}}{\text{Wert im Hauptmaximum}} = -\frac{2}{3\pi}.$$

Die erste Nullstelle liegt zwischen Haupt- und erstem Nebenmaximum bei

$$\varphi = \arcsin \frac{2}{n},$$

d. h. der Wert des Diagramms fällt von  $n$  auf Null in einem Winkelintervall von  $\arcsin \frac{2}{n}$  und steigt bis  $\arcsin \frac{3}{n}$  auf  $\frac{2n}{3\pi}$  an. D. h. das Hauptmaximum wird immer schärfer, doch sinkt das erste Nebenmaximum nicht unter das Verhältnis  $2/3\pi$  gegenüber dem Hauptmaximum herunter. Dabei ist Amplituden- und Phasengleichheit aller Dipole vorausgesetzt. Der Wert des Diagramms im  $i$ ten Nebenmaximum ( $i \leq \frac{n-1}{2}$  oder  $i \leq \frac{n-2}{2}$ ) ist nach dem Obigen:

$$\frac{\sin\left(\frac{n\pi}{2} \cdot \frac{2i+1}{n}\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{2i+1}{n}\right)}.$$

Vergleicht man ihn mit  $n$ , dem Wert im Hauptmaximum, so erhält man:

$$\frac{1}{n} \cdot \frac{\sin\left(\frac{2i+1}{2}\pi\right)}{\sin\left(\frac{2i+1}{n} \cdot \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\pm 1}{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{2i+1}{n}\right)}.$$

Die Amplitudenabnahme mit zunehmendem  $i$  erfolgt also nach einem Gesetz der Form

$$\frac{1}{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{2i+1}{n}\right)}.$$

Man erkennt also für die Anordnungen von  $\lambda/2$ -Dipolen mit gleichphasiger Speisung und  $\lambda/2$ -Abstand je Dipol:

1. Für festes  $n$  nehmen die Beträge in der genannten Form mit wachsendem  $i$  ab; mit zunehmendem  $n$  sinken diese Beträge für festes  $i$  nicht unter alle Grenzen ab. Als Beispiel sind die Diagramme für  $n=4$ , 5 Antennen in Abb. 40, 41 gezeichnet.

Wir wenden uns nun

zu den Anordnungen aus zwei gleichen, gegenphasig gespeisten Hälften. Wir nehmen an, wir hätten je Hälfte  $n$  unter sich gleichphasige Antennen (Abb. 43, 44).

Die Charakteristik kann auf verschiedene Weise berechnet werden. Zunächst kann man schreiben:

$$F = I \left( e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\lambda}{4} \sin \varphi} - e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\lambda}{4} \sin \varphi} + e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \frac{3\lambda}{4} \sin \varphi} - e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} \frac{3\lambda}{4} \sin \varphi} + \dots \right)$$

oder bis auf einen Faktor, der hier nicht interessiert:

$$F = 2I \sum_{\nu=1}^n \sin \left[ (2\nu-1) \frac{\pi}{2} \sin \varphi \right],$$

$$F = \frac{2I \sin^2 \left( \frac{n\pi}{2} \sin \varphi \right)}{\sin \left( \frac{\pi}{2} \sin \varphi \right)}.$$

Unter Anwendung des oben behandelten Satzes von der Gruppencharakteristik hätte man das Ergebnis in folgender Weise gewonnen:

Man hat zweimal das Diagramm von  $n$  Antennen, wobei die Schwerpunkte der Gruppen  $n\lambda/4$  vom gemeinsamen Systemmittelpunkt entfernt sind.

Das Diagramm von zwei gegenphasigen Antennen im Abstand  $2 \cdot \frac{n\lambda}{4}$  lautet

$$e^{i \frac{n\lambda}{4} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \varphi} - e^{-i \frac{n\lambda}{4} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \varphi} = 2 \cdot \sin \left( \frac{\pi n}{2} \sin \varphi \right).$$

Mit diesem Faktor ist das Diagramm der gleichphasigen Hälfte zu multiplizieren: also

$$F = 2I \frac{\sin^2 \left( \frac{n\pi}{2} \sin \varphi \right)}{\sin \left( \frac{\pi}{2} \sin \varphi \right)}.$$

Es soll diese Form von Diagrammen noch näher untersucht werden. Im Winkel  $\varphi=0$  erhält man nun eine Nullstelle erster Ordnung, was ja auch selbstverständlich ist, da sich in dieser Richtung die Strahlungen der beiden Hälften aufheben.

Über die übrigen Nullstellen und die Maxima läßt sich folgendes aussagen:

Die Nullstellen liegen bei denselben Winkeln wie beim Diagramm der gleichphasigen Hälfte; sie sind aber nun Nullstellen zweiter Ordnung geworden. Für die Maxima findet man durch Differentiation die Bedingung:

1.  $\cos \varphi = 0$ ,  $\varphi = 90^\circ$  entweder Maximum oder Nullstelle zweiter Ordnung.
2.  $2 n \operatorname{tg} z = \operatorname{tg} n z$ ,  $z = \left( \frac{\pi}{2} \sin \varphi \right)$ .

Man hat nun (Abb. 40) die Kurve  $2 n \operatorname{tg} z$  mit der Kurve  $\operatorname{tg} n z$  zu schneiden. Die erste Kurve ist in der Abbildung gestrichelt. Man erhält

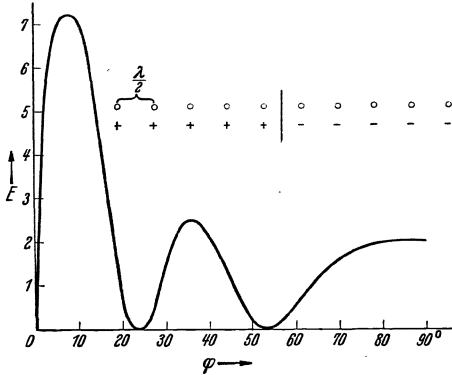


Abb. 43. Horizontaldiagramm für zwei gegenphasige Gruppen von je fünf unter sich gleichphasigen Dipolen.

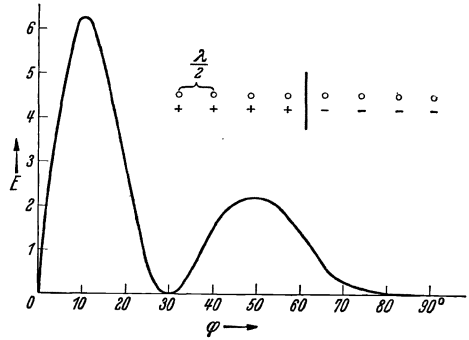


Abb. 44. Horizontaldiagramm für zwei gegenphasige Gruppen von je vier unter sich gleichphasigen Dipolen

in dem ersten  $n^{\text{tel}}$  Intervall einen Schnitt; ferner liegen — wie man sieht — die übrigen Schnitte nahe bei denen des Diagramms der gleichphasigen Hälfte. Es zeigt sich also, daß die Nebenmaxima sich kaum verschieben. In Abb. 43 und 44 sind Charakteristiken für 4 und 5 Antennen je Hälfte gezeichnet. Diese haben eine Breite von 10,5 bzw. 13,5 m bei 3 m Wellenlänge, bei kürzerer Wellenlänge entsprechend geringer. Man sieht also, daß man bei UKW mit technisch möglichen Abmessungen brauchbare Bündelungen erzielen kann.

### III. Schlußbemerkung.

Die Erkenntnisse über die Ausbreitung ultrakurzer Wellen lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Beugung hat an der Überwindung der Erdkrümmung durch Ultrakurzwellen bei den in der Flugfunktechnik praktisch vorkommenden Fällen keinen meßbaren Anteil.

2. Die Brechung allein verursacht die Überwindung der Erdkrümmung, wie eine eingehende theoretische und experimentelle Untersuchung des Strahlungsfeldes ergibt.

## Literaturverzeichnis.

1. PEDERSEN, P. O.: The propagation of radio-waves. Kopenhagen 1927.
2. RIEMANN-WEBER (FRANK-MISES): Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, Bd. 2. Braunschweig 1927.
3. DEBYE, P.: Polare Molekeln. Leipzig 1929.
4. SÜHRING, R.: Leitfaden der Meteorologie. Leipzig 1927.
5. SOMMERFELD, A.: Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie. Ann. Physik, IV. F. **28**, 665 (1929).
6. WEYL, H.: Ausbreitung elektromagnetischer Wellen über einem ebenen Leiter. Ann. Physik, IV. F. **60**, 481 (1919).
7. STRUTT, M. J. O.: Strahlung von Antennen unter dem Einfluß der Erdbodeneigenschaften. Ann. Physik, V. F. **1**, 721, 722 (1929).
8. — Strahlung von Antennen unter dem Einfluß der Erdbodeneigenschaften, Rechnung in zweiter Näherung. Ann. Physik, V. F. **4**, H. 1, 1 (1930).
9. — Messungen über die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen auf der Erde. Naturwiss. **17**, H. 47, 919.
10. POINCARÉ, H.: Über die Beugung HERTZscher Wellen. Jb. drahtl. Telegr. u. Teleph. **3**, H. 5, 445 (1910).
11. WATSON, G. N.: The Diffraction of electric waves by the earth. Proc. roy. Soc. Lond. **95**, 83—99 (1918).
12. VAN DER POL, B. and H. BREMMER: The diffraction of electromagnetic waves from an electrical point source round a finitely conducting sphere with applications to radio-telegraphy and the theorie of the rainbow. Philosophic. Mag. **24 I**, 141—176 (1937); **24 II**, 825—864 (1937). — Z. Hochfrequenztechn. **51**, 181 (1938).
13. SMITHE-ROSE, R. L. and I. S. McPETRIE: The attenuation of ultrashort radio-waves due to the resistance of the earth. Proc. phys. Soc. Lond. **43**, 592 (1931).
14. TREVOR, B. and P. S. CARTER: Notes on propagation of waves below ten mtr. in length. Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **21**, Nr 3.
15. — R. W. GEORGE: Notes of propagation of waves-length of seventy-three cm. Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **23**, 461 (1935).
16. BURROWS, C. R.: Radio propagation over spherical earth. Bell. Syst. techn. J. **14**, Nr 3, 477 (1935).
17. — A. DECINO and L. E. HUNT: Ultrashort wave propagation over land. Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **23**, 705 (1935).
18. JONES, L. F.: A study of the propagation of wave lengths between three and eight mtr. Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **21**, 427 (1933).
19. ENGLUND, C. R., A. B. CRAWFORD and W. M. MUMFORD: Some results of a study of ultrashort waves transmission phenomena. Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **21**, 464 (1933).
20. — — — Further results of a study of ultrashort waves transmission phenomena. Bell. Syst. techn. J. **14**, 369 (1935).
21. SCHELLENG, J. C., C. R. BURROWS and E. B. FERRELL: Ultrashort wave propagation. Proc. Inst. Radio Engrs (N. Y.) **21**, 427 (1933).
22. HANDEL, P. v. u. W. PFISTER: Die Ausbreitung der ultrakurzen Wellen (cm-, dm-, m-Wellen) längs der gekrümmten Erdoberfläche. Z. Hochfrequenztechn. **47**, 182 (1936).
23. — — Untersuchungen über das Strahlungsfeld von Ultrakurzwellen-Antennen. Z. Hochfrequenztechn. **46**, 8—15 (1935).
24. PLENDL, H. u. G. ECKART: Die Ausbreitung der ultrakurzen Wellen. Z. techn. Physik **18**, H. 11, 441 (1937).

25. ECKART, G.: Die Beugungstheorie der Ausbreitung ultrakurzer Wellen. Luftfahrtforsch. **14**, 577—582 (1937).
26. OCHMANN, W. u. H. PLENDL: Experimentelle Untersuchungen über die Ausbreitung der Ultrakurzwellen. Z. Hochfrequenztechn. **52**, 37 (1938).
27. ECKART, G. u. H. PLENDL: Die Überwindung der Erdkrümmung bei Ultrakurzwellen durch die Strahlenbrechung in der Atmosphäre. Z. Hochfrequenztechn. **52**, 44 (1938).
28. — Die Beugungstheorie der Ausbreitung ultrakurzer Wellen. Z. Hochfrequenztechn. **52**, 58 (1938).
29. BURROWS, C. R., A. DECINO and L. E. HUNT: Stability of two-mtr.-waves. Proc. Inst. Radio Engrs **26**, 516 (1938).
30. DALLENBACH, W. u. W. KLEINSTEUBER: Reflexion und Absorption von Dezimeterwellen an ebenen dielektrischen Schichten. Z. Hochfrequenztechn. **51**, 152.
31. PFISTER, W. u. O. H. ROTH: Reflexion an geschichteten Medien. Z. Hochfrequenztechn. **51**, 156.
32. SIEGEL, E.: An beliebigen Stellen erregte Sendeantennen. Z. Hochfrequenztechn. **51**, 161 (1938).
33. — u. E. LABUS: Scheinwiderstand von Antennen. Z. Hochfrequenztechn. **43**, 166 (1934).
34. — Scheinwiderstand von beschwerten Antennen. Z. Hochfrequenztechn. **43**, 192 (1934).
35. FENDLER, E.: Die Raumausbreitung im Grenzbereich zwischen Kurzwellen und quasioptischen Wellen. Z. Hochfrequenztechn. **51**, 30 (1938).
36. — Die Änderungen in den Übertragungsbedingungen einer Grenzwellen (10 m) in den Jahren 1935—1937. Z. Hochfrequenztechn. **52**, 18 (1938).
37. BECHMANN, R.: Berechnung der Strahlungscharakteristiken und Strahlungswiderstände von Antennensystemen. Jb. drahtl. Telegr. **36**, 182, 201 (1930). Berichtigung dazu: **41**, 219 (1933).
38. OCHMANN, W. u. M. REIN: Theorie und Anwendung der gerichteten Strahlung. Z. Hochfrequenztechn. **42**, 27, 68 (1933). Ausführliches Schrifttumsverzeichnis für Richtstrahlung.
39. KRÜGER, K. u. H. PLENDL: Horizontale Strahlungskennlinie einer Kurzwellen-Richtantenne mit gespeistem Reflektor. Z. Hochfrequenztechn. **37**, 142 (1931).
40. — — Strahlungsmessungen an einer modernen Telefunken-Richtantennenanlage der Gr.-Funkstelle Nauen. Z. Hochfrequenztechn. **38**, 142 (1931).
41. STENZEL, H.: Über die Richtcharakteristik von in einer Ebene angeordneten Strahlern. Elektr. Nachr.-Techn. **6**, H. 5, 165 (1929).
42. FISCHER, F. A.: Über die künstliche Charakteristik der Kugelgruppe. Elektr. Nachr.-Techn. **7**, H. 9, 369 (1930).

# Kinetik der Polymerisationsprozesse<sup>1</sup>.

Von **G. V. SCHULZ**, Freiburg i. Br.

Mit 18 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung . . . . .	367
II. Chemische Grundlagen und Kettenlängenbestimmung. . . . .	370
1. Chemische Untersuchungen . . . . .	370
2. Bestimmung des mittleren Molekulargewichts . . . . .	374
3. Polymolekularität . . . . .	379
III. Reaktionskinetische Messungen . . . . .	385
4. Fragestellung und Methoden . . . . .	385
5. Polymerisation in reiner flüssiger Phase . . . . .	388
6. Polymerisation in Lösung bei variierter Konzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Teilprozesse . . . . .	394
7. Katalysatoren und Inhibitoren . . . . .	402
8. Anregung der Polymerisation durch freie Radikale und Atome	411
Literaturverzeichnis . . . . .	412

## I. Einleitung.

Eine Reihe ungesättigter organischer Verbindungen, zu denen besonders die Vinylverbindungen gehören, haben die Fähigkeit, zu sehr hochmolekularen Produkten zu polymerisieren. Einige Beispiele hierfür sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Der Polymerisationsgrad der hierbei entstehenden Makromoleküle hängt sehr stark von den Reaktionsbedingungen ab. Der bisher höchstmolekulare durch Polymerisation hergestellte Stoff ist ein bei Zimmertemperatur im Verlauf von 2 Jahren entstandenes Polystyrol mit dem Polymerisationsgrad 8500. Im allgemeinen findet man alle Übergänge vom Dimeren, Trimeren usw. über die hemikolloiden bis zu den höchstmolekularen (eukolloiden) Gliedern der Reihen.

Da die durch Polymerisation entstehenden Stoffe wegen ihrer hervorragenden physikalischen Eigenschaften in zunehmendem Maße von der Technik benutzt werden (Kunststoffe), gibt es bereits eine beträchtliche Zahl von Arbeiten, die sich mit dem Verlauf dieser Prozesse beschäftigen. Vom Standpunkt der Reaktionskinetik ist die Untersuchung der Polymerisationsvorgänge sehr reizvoll, da es sich hier um Kettenreaktionen handelt, die in verschiedener Hinsicht von den sonst bekannten abweichen

<sup>1</sup> Gleichzeitig 199. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. 198. Mitteilung: G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. B 40 (1938), im Druck.

Tabelle 1. Beispiele für Polymerisationen.

Monomeres	Polymeres
Vinylchlorid: $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} \text{Cl} & & \text{Cl} & & \text{Cl} & & \\   & &   & &   & & \\ -\text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \end{array}$
Styrol: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \\   & &   & &   & & \\ -\text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \end{array}$
Acrylsäure: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$\begin{array}{cccccccc} \text{COOH} & & \text{COOH} & & \text{COOH} & & \text{COOH} & \\   & &   & &   & &   & \\ -\text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \end{array}$
Methacrylsäureester: $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{cccccccc} \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 & & \text{COOCH}_3 & \\   & &   & &   & &   & \\ -\text{CH}_2- & \text{C}- & \text{CH}_2- & \text{C}- & \text{CH}_2- & \text{C}- & \text{CH}_2- & \text{C}- & \\ &   & &   & &   & &   & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{array}$
Butadien: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Äthylenoxyd: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

und zu ihrer experimentellen Erforschung die Ausbildung besonderer Methoden erfordern.

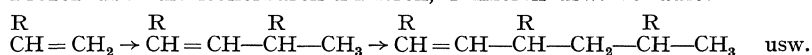
Von großem Interesse ist ferner die Aufklärung der Polymerisationsprozesse für die organische Chemie. Bei der Konstitutionsermittlung der hochmolekularen Stoffe mußte bisher von der sonst in der Chemie üblichen Forderung abgewichen werden, daß der vollständige Konstitutionsbeweis einer Verbindung durch eine übersichtliche Synthese zu führen ist, denn diese Methode versagt bei Verbindungen mit Molekulargewichten von einigen 100000. EMIL FISCHER und seine Schüler konnten bekanntlich durch schrittweise Synthese eines Polypeptids bis zum Polymerisationsgrad 19 kommen; doch wird es im allgemeinen nicht durchführbar sein, diesen Wert um Größenordnungen zu überschreiten [H. STAUDINGER (40)]. Die Polymerisationsprozesse, von denen im folgenden gesprochen wird, führen nun gewissermaßen schlagartig zu Produkten, deren Molekulargewichte 2 Größenordnungen über den höchsten durch schrittweise Synthese bisher dargestellten Stoffen liegen. Sie befinden sich damit in der Größenordnung der hochmolekularen Naturstoffe (Proteine, Cellulose, Stärke usw.). Derartige „Pauschalsynthesen“, wie man solche Vorgänge nennen kann, lassen sich natürlich nur dann als Konstitutionsbeweise verwenden, wenn sie in ihrem Verlauf völlig durchsichtig gemacht sind.

Die historische Entwicklung des Gebietes sei nur kurz angedeutet. Da die Polymerisation besonders bei flüssigem Ausgangsmaterial eine sehr auffallende Erscheinung ist — die Flüssigkeit wird zunächst viskoser, dann gallertartig und geht schließlich in einen sehr harten oder kautschuk-



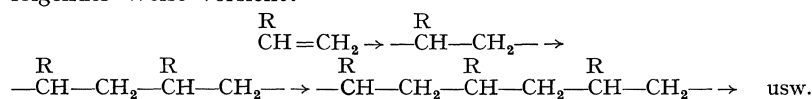
artigen Körper über<sup>1</sup> —, sind bereits im vorigen Jahrhundert Beobachtungen über sie gemacht worden. STOBBE und POSNJAK (52) wiesen im Jahre 1909 nach, daß dieser Erscheinung ein Polymerisationsvorgang zugrunde liegt, und daß ferner der Umsatz in der Weise vor sich geht, daß nicht die ganze Substanz kontinuierlich von einem Anfangs- zu einem Endzustand übergeht, sondern daß im Verlauf der Reaktion zunehmende Mengen eines definierten Produktes (damals Metastyrol genannt) entstehen, das am Anfang ungefähr die gleiche Zusammensetzung hat wie am Ende des Prozesses. Die genaue Konstitutionsaufklärung der Polymerisate im Sinne der in Tabelle 1 gegebenen Strukturformeln verdanken wir hauptsächlich den ausgedehnten Untersuchungen H. STAUDINGERS und seiner Mitarbeiter (39, 40). Eine besondere Rolle hat bei der Untersuchung der Polymerisationsvorgänge das Styrol gespielt, da es angenehm zu bearbeiten und heute leicht zugänglich ist. Es existieren aber bereits genügend Untersuchungen an anderen polymerisierbaren Stoffen, um erkennen zu lassen, daß die am Styrol gefundenen Gesetzmäßigkeiten im wesentlichen auch für die Polymerisation anderer Ausgangsstoffe gültig sind.

Will man die Kinetik der Polymerisationsprozesse aufklären, so hat man zunächst die Frage zu entscheiden, über welche Zwischenstufen der Vorgang vom monomeren Ausgangsprodukt zum hochpolymeren Endprodukt führt. Besonders naheliegend wäre die Annahme, daß der Prozeß über die isolierbaren Dimeren, Trimeren usw. verläuft:



Diese Annahme wurde noch vor kurzem von WHITBY vertreten (60). Dagegen zeigte STAUDINGER, daß die Reaktionsfähigkeit dieser niederen Polymeren mit wachsendem Polymerisationsgrad sehr rasch abnimmt, so daß man auf diesem Wege keinesfalls zu Polymerisationsgraden der Größenordnung  $10^3$  gelangen kann (39, 40, 43).

STAUDINGER stellte daher ein Kettenschema auf, das Produkte mit freien Valenzen (wahrscheinlich Diradikale) als Zwischenstufen etwa in folgender Weise vorsieht:



Wir haben demnach folgende Teilvorgänge der Polymerisationsreaktion zu unterscheiden:

1. Einen *Primärakt*<sup>2</sup>, in dem unter Energieaufnahme ein aktives Primärprodukt entsteht. Im Schema ist das durch „Aufklappen“ der Doppelbindung angedeutet; es lassen sich jedoch, wie unten gezeigt wird, eine ganze Reihe verschiedener monomolekularer und bimolekularer Prozesse hierfür in Vorschlag bringen.

2. Einen *Wachstumsprozeß*, der in sukzessiver Anlagerung weiterer Monomere besteht, wobei der Radikalzustand aufrechterhalten bleibt.

<sup>1</sup> In anderen Fällen ist das Polymere im Monomeren nicht löslich, so daß bei der Polymerisation aus der Flüssigkeit eine feste Masse abgeschieden wird (z. B. bei der Acrylsäure).

<sup>2</sup> K. ZIEGLER (62) bezeichnet diesen Vorgang als Startreaktion.

3. Einen *Abbruchprozeß*, bei dem der Radikalzustand beseitigt wird. Wie weiter unten noch besprochen wird, glaubten einige Autoren, ohne eine eigentliche Abbruchreaktion den Polymerisationsprozeß erklären zu können. Jedoch stehen diese Mechanismen mit den Versuchsergebnissen nicht in Einklang.

Das STAUDINGERSCHE Kettenschema hat sich bisher allgemein als tragfähige Grundlage für kinetische Arbeiten auf dem Gebiet der Polymerisation erwiesen.

Es ist einleuchtend, daß Untersuchungen des Aufbaues und der Größe der Makromoleküle bei der Aufklärung der Kinetik der Polymerisation von großer Bedeutung sind. Es waren deshalb ausgedehnte Vorarbeiten auf chemischem Gebiet und in der Methodik der Molekulargewichtsbestimmung nötig, bis man sich mit Erfolg der Aufklärung der Kinetik zuwenden konnte. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Abschnitt II mitgeteilt. Besonders die Bestimmung des Polymerisationsgrades ist für die kinetischen Untersuchungen wichtig, da man durch sie einen Zugang zu der Größe der Reaktionsketten gewinnt. Im eigentlichen kinetischen Teil (Abschnitt III) werden hauptsächlich die Versuche beschrieben, die sich mit der Polymerisation im flüssigen Zustand befassen. Polymerisationsversuche im Gaszustand sind, um den Umfang dieser Zusammenfassung nicht zu sehr anschwellen zu lassen, nur soweit berücksichtigt, als sie zur Abrundung der Ergebnisse notwendig waren. Auch die technisch sehr wichtige Emulsionspolymerisation wird im folgenden nicht behandelt, da die Kinetik dieses Vorganges noch unbekannt ist.

Das Gebiet ist gegenwärtig noch im Fluß, wenn auch die grundlegenden Zusammenhänge als geklärt angesehen werden können. Daher soll der Hauptnachdruck dieser Zusammenfassung in einer Herausarbeitung der Fragestellungen und einer Darstellung der Untersuchungsmethoden liegen. Eine vollständige Literaturübersicht ist nicht beabsichtigt. Von den experimentellen Arbeiten wurden nur die berücksichtigt, die dem Verfasser als einwandfrei und genügend genau erscheinen, um kinetische Schlußfolgerungen aus ihnen ziehen zu können, und die sich ferner mit den Vorgängen beschäftigen, die zur Bildung von *Makromolekülen* führen. Von den theoretischen Arbeiten werden nur diejenigen gebracht, die sich bisher in Beziehung zu experimentellen Ergebnissen bringen ließen. Einige bisher unveröffentlichte Ergebnisse aus dem Freiburger Laboratorium werden im folgenden erstmalig mitgeteilt.

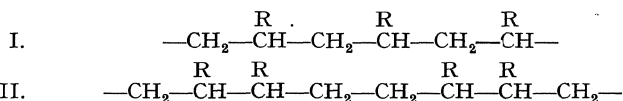
## II. Chemische Grundlagen und Kettenlängenbestimmung.

### 1. Chemische Untersuchungen.

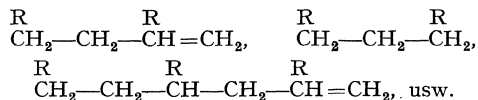
In diesem Abschnitt sollen die Arbeiten kurz besprochen werden, die sich mit der genauen Anordnung der Grundmoleküle im Makromolekül, der Natur der Endgruppen und dem hemmenden und erleich-

ternden Einfluß, den der Bau der Moleküle auf die Polymerisation ausübt, beschäftigen. Ferner werden einige Angaben über die Reaktionswärme Polymerisation gemacht.

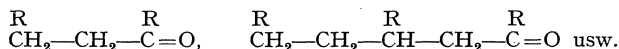
STAUDINGER und STEINHOFER (50) untersuchten die Frage, ob das Polystyrol nach Formel I oder II gebaut ist



(R = Phenylrest), indem sie Wärmepolymerisate thermisch und oxydativ abbauten, und dann die Lage der Phenylgruppen in den Spaltstücken bestimmten. Sie fanden beim thermischen Abbau nur Produkte der Konstitution



Beim oxydativen Abbau erhielten sie



Daraus, daß sie keine Bruchstücke fanden, die Phenylreste in Nachbarstellung enthielten, schlossen sie, daß der Bau des Polystyrols durch Formel I wiederzugeben ist. Schon früher fanden STAUDINGER, FREY und STARK (42), daß Polyvinylalkohole (die aus Polyvinylacetaten durch Verseifen gewonnen wurden) beim oxydativen Abbau Oxalsäure gaben, und schlossen hieraus, daß sie nach Formel I gebaut sind. Neuerdings untersuchten MARVEL und LEVESQUE (16) die Anordnung der Substituenten im Polyvinylmethylketon und kamen auch hier zu dem Ergebnis, daß Formel I (mit R =  $\text{---CO---CH}_3$ ) den Bau des Moleküls wiedergibt.

MIDGLEY, HENNE und LEICESTER (19) polymerisierten Styrol bei gleichzeitiger Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Na + Alkohol). Dadurch wurde die Polymerisation im Anfangsstadium abgebrochen und es entstand

neben Äthylbenzol ein Dimeres der Form  $\overset{\text{R}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{R}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{R}}{\text{CH}_2}\text{---}\overset{\text{R}}{\text{CH}_2}$ . Die Autoren schließen daraus, daß das Polystyrol nach Formel II gebaut ist im Gegensatz zu STAUDINGER und STEINHOFER. Dieser Schluß ist jedoch gegenüber den Versuchen der letztgenannten Autoren wenig tragfähig, da einerseits bei der Polymerisation ganz extreme Bedingungen angewandt wurden, und es andererseits auch dann, wenn die beiden ersten Styrolmoleküle sich in symmetrischer Weise zusammensetzen, noch gar nicht bewiesen ist, daß die weitere Anlagerung im Sinne von Formel II erfolgt.

Vom kinetischen Standpunkt aus ist ein regelmäßiger Bau gut zu verstehen. Es ist anzunehmen, daß die Anlagerung entweder am Kohlen-

stoffatom 1 oder 2 ( $\overset{1}{\text{R---CH}}=\overset{2}{\text{CH}_2}$ ) energetisch bzw. sterisch bevorzugt ist, so daß die Mehrzahl der einzelnen Wachstumsschritte nach *einem*



fand nur sehr langsam statt und wurde schließlich durch Substitution überlagert, so daß die Versuche nicht auswertbar waren. Schon früher versuchten SIGNER und WEILER (37) mit Hilfe des RAMAN-Effektes Doppelbindungen nachzuweisen. Sie benutzten als Material ein Polystyrol vom Molekulargewicht 100000. Es gelang ihnen jedoch nicht, die der Doppelbindung entsprechenden Linien zu finden. Neuerdings wandten MIZUSHIMA, MORINO und INONE (20) den RAMAN-Effekt auf Polystyrole an und fanden die Linien der Äthylenbindung an den niederen Polymeren.

RISI und GAUVIN (24) fanden, daß bei Polystyrolen, die unter besonderen Umständen hergestellt waren, die Doppelbindung am Ende der Kette unter Bildung eines Hydrindenringes umklappt. In diesem Falle entsteht eine Endgruppe, die Brom nicht mehr addieren kann. Diese Reaktion kommt als Abbruchreaktion kaum in Frage, sie könnte aber ein nachträgliches Verschwinden der Doppelbindung erklären.

Vielfach wurde angenommen, daß der Kettenabbruch durch Fremdstoffe verursacht würde. Um einen derartigen Effekt zu finden, polymerisierten STAUDINGER und STEINHOFFER (50) Styrol bei 100° unter Zusatz von Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloroform, Piperidin, Methanol und Methanol + 5% HCl. Es zeigte sich jedoch, daß all diese Stoffe die Polymerisation nicht mehr beeinflussen als einem normalen Lösungsmittelinfluß entspricht. Auch fanden sich in den so polymerisierten Produkten keine Endgruppen, die darauf hindeuteten, daß die Zusatzstoffe durch Eintritt in die Kette das Wachstum unterbrochen hätten. Auf Grund dieser und der weiter unten mitgeteilten Befunde kann die Annahme, daß der Kettenabbruch durch Fremdstoffe erfolgt, als unter normalen Verhältnissen unzutreffend angesehen werden.

Es existiert naturgemäß ein großes experimentelles Material über den Einfluß der Konstitution auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. über die Leichtigkeit, mit der die Doppelbindung bei Anwesenheit

Tabelle 2. Polymerisationstendenz von Vinyl- und Carbonylverbindungen.

Vinyl-Verbindungen	Polymerisiert	Carbonyl-Verbindungen	Polymerisiert
1. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	mittelschwer schwer leicht	1. $\text{CH}_2 = \text{O}$	sehr leicht leicht nicht: nur Kondensation
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$		2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{O}$	
3. $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} = \text{CH}_2$		3. $(\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{O}$	
4. $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$	leicht	4. $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{O}$	sehr leicht nicht: nur Kondensation
5. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$	sehr leicht	5. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{O}$	
6. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$	sehr leicht	6. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{O}$	sehr leicht leicht
7. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$	sehr leicht	7. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{O}$	
8. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH} = \text{CH}_2$	leicht	8. $\text{CH}_3\text{OCH} = \text{O}$	nicht
9. $\text{Cl}_2 \cdot \text{C} = \text{CH}_2$	leicht	9. $\text{Cl}_2 \cdot \text{C} = \text{O}$	nicht
10. $\text{O} = \text{C} = \text{CH}_2$	leicht	10. $\text{O} = \text{C} = \text{O}$	nicht

verschiedener Substituenten reagiert. Eine Übersicht hierüber gibt die Tabelle 2, die einer Arbeit von STAUDINGER (40a) entnommen ist. Man sieht, daß sich Carbonylverbindungen in mancher Hinsicht ähnlich verhalten wie Vinylverbindungen.

Aus der Differenz der Verbrennungswärmen von monomerer und polymerer Substanz läßt sich die bei der Polymerisation freiwerdende Wärmemenge messen. In der Tabelle 3 sind derartige von STAUDINGER und SCHLÄPFER (48) ausgeführte Messungen angegeben. Da sich das Monomere im flüssigen, dagegen das Polymere im festen Zustand befand,

Tabelle 3. Polymerisationswärmen aus der Differenz der Verbrennungswärmen nach STAUDINGER und SCHLÄPFER (48).

Substanz	Verbrennungswärme in Kcal/g		Reaktionswärme in Kcal	
	Monomeres	Polymeres	pro g	pro Mol
Styrol . . .	10,041	9,831	0,210	21,9
Isopren . . .	11,018	10,700 <sup>1</sup>	0,318	21,6
Äthylenoxyd .	6,870	6,355	0,515	22,6
Anethol . . .	8,932	8,839	0,093	13,8
Acrylsäure . .	4,520	4,311	0,209	15,0
Vinylacetat .	5,786	5,458	0,328	28,0

geht in die Bestimmungen ein nicht ganz sicher abzuschätzender Faktor von der Größenordnung der Schmelzwärmen ein (etwa 10% des Differenzwertes). Beim Styrol, Isopren und Äthylenoxyd beträgt die Polymerisationswärme etwa 22 Kcal. Die stark polaren sauerstoffhaltigen

Produkte zeigen nach der positiven und der negativen Seite hin beträchtliche Abweichungen von diesem Wert. FLORY (10) berechnete auf Grund der Messungen von ROSSINI und KISTIAKOWSKI die Polymerisationswärme einiger vinylhaltiger Kohlenwasserstoffe und fand hierbei Werte, die etwa zwischen 20 und 23 Kcal pro Mol liegen.

## 2. Bestimmung des mittleren Molekulargewichts.

a) **Methoden.** Zur Bestimmung der Molekulargewichte kommen im wesentlichen drei Methoden in Frage, die sich auf Messungen des osmotischen Druckes, des Sedimentationsgleichgewichtes in der Ultrazentrifuge und der Viskosität aufbauen. Für größere Versuchsreihen eignet sich besonders die viskosimetrische Methode, wobei die STAUDINGERsche  $K_m$ -Konstante für jede Reihe zweckmäßigerweise durch osmotische Messungen bestimmt wird.

Um den *osmotischen Druck* für ausgedehnte Reihenmessungen auswertbar zu machen, war es notwendig, eine einfach zu handhabende und exakt arbeitende osmotische Methode zu entwickeln. Die Versuchsanordnung von G. V. SCHULZ (25), die mit Osmometern aus Metall (Messing verchromt oder V4A-Stahl) und Membranen der Göttinger Membranfiltergesellschaft arbeitet, erfüllt diese Voraussetzung, und konnte deshalb in den letzten Jahren in großem Umfang angewandt werden. Der Bereich der auf diese Weise bestimmbaren Molekulargewichte reicht etwa von 10000—1000000.

<sup>1</sup> Verbrennungswärme von Kautschuk.

Eine Schwierigkeit, die bei der Auswertung osmotischer Messungen auftritt, besteht darin, daß die Lösungen hochmolekularer Stoffe meist nicht dem VAN T'HOFFSchen Gesetz

$$M = \frac{RTc}{p} \quad (1)$$

gehörchen ( $M$  = Molekulargewicht,  $c$  = Konzentration in g/l,  $p$  = osmotischer Druck in Atm.). Nach VAN T'HOFF muß der reduzierte osmotische Druck  $p/c$  unabhängig von der Konzentration sein, was, wie z. B. Abb. 1 am Beispiel der Polystyrole zeigt, nicht der Fall ist. Man wertete deshalb vielfach die Messungen nach einem Vorschlag von Wo. OSTWALD (20a) so aus, daß man den osmotischen Druck einer Reihe von Konzentrationen bestimmte, dann  $p/c$  gegen  $c$  auftrug (wie in Abb. 1) und den Grenzwert von  $p/c$  für die Konzentration 0, der als Ordinatenabschnitt auftritt, in Gl. (1) einsetzte. Dies Verfahren ist mit dem von BECKMANN für kryoskopische Messungen empfohlenen identisch. Diese graphische Auswertung ist jedoch ziemlich willkürlich, da die  $p/c(c)$ -Kurven mehr oder weniger stark gekrümmt sind. Besonders bei Stoffen mit Molekulargewichten über 150000 ist daher die Genauigkeit des Verfahrens für exaktere Fragestellungen meist nicht geeignet.

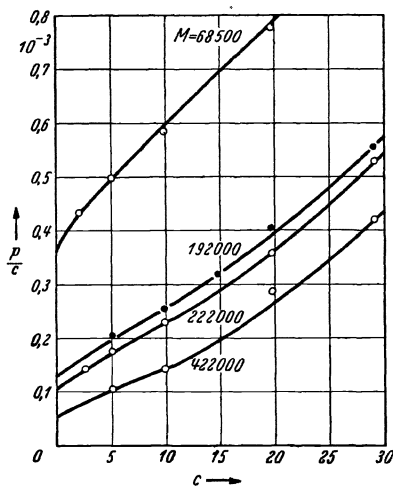


Abb. 1. Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von der Konzentration bei Polystyrolen in Toluol. [G. V. SCHULZ (25).]

Es wurde daher, um die Willkürlichkeit dieser graphischen Extrapolation zu vermeiden, von G. V. SCHULZ (25) auf Grund ausgedehnter Messungen in einigen polymerhomologen Reihen eine korrigierte Gleichung abgeleitet, die es erlaubt, aus jedem bei einer beliebigen Konzentration gemessenen osmotischen Druck das Molekulargewicht zu berechnen. In dieser Gleichung

$$M = \frac{RTc}{p(1 - c(k/p)^{1/\nu})} \quad (2)$$

kommen zwei vom Molekulargewicht unabhängige Konstanten  $k$  und  $\nu$  vor, die man an den niederen Polymeren der Reihen ermitteln kann. Für Polystyrole ist z. B.  $k = 8,22 \cdot 10^{-6}$  und  $\nu = 2,72$ . In der Tabelle 4 ist an einigen Polystyrolen gezeigt, daß Gl. (2) konzentrationsunabhängige Werte liefert, während die nach Gl. (1) berechneten Molekulargewichte einen starken Gang mit der Konzentration haben. Sind also in einer polymerhomologen Reihe die Konstanten  $k$  und  $\nu$  bekannt, so kann man auch bei starken Abweichungen vom VAN T'HOFFSchen Gesetz durch

Tabelle 4. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen nach G. V. SCHULZ (25).

Polystyrol	$c$	$p \cdot 10^5$	$M$ nach (1)	$M$ nach (2)	
I	2,0	0,87	56 700	66 800	} 68 500
	5,0	2,46	49 800	67 500	
	9,9	5,65	43 200	70 100	
	19,6	15,1	32 000	70 000	
II	2,5	0,35	171 000	229 000	} 222 000
	5,0	0,90	134 000	210 000	
	9,9	2,28	107 000	223 000	
	19,6	7,0	69 500	231 000	
III	29,0	15,2	47 000	218 000	} 422 000
	5,0	0,52	235 000	410 000	
	9,9	1,4	173 000	445 000	
	19,6	5,6	86 000	(340 000)	
IV	29,0	12,0	59 000	410 000	} 638 000
	5,0	0,375	328 000	630 000	
	9,9	1,14	219 000	645 000	
V	5,0	0,325	378 000	820 000	} 850 000
	9,9	1,00	246 000	880 000	

ein bis zwei osmotische Messungen das Molekulargewicht eines ihrer Vertreter bestimmen.

Die *Ultrazentrifuge* ist bisher für kinetische Messungen nicht verwendet worden, da sie sehr kostspielig ist und ihre Genauigkeit die der osmotischen Methode nicht übertrifft. In der Tabelle 5 sind die Molekulargewichte zweier Polystyrole angegeben, die mit der Ultrazentrifuge und nach der osmotischen Methode bestimmt wurden (25, 36, 47). Es zeigt sich, daß beide Methoden vollständig übereinstimmende Werte liefern.

Die *viskosimetrische Methode* zur Bestimmung der Molekulargewichte beruht darauf, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe die Viskositätserhöhung, die ein gelöster Stoff in einem Lösungsmittel hervorruft, seinem Molekulargewicht proportional ist. Nach STAUDINGER (40) ist

$$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = K_m \cdot M. \quad (3)$$

Die Konzentration  $c_{gm}$  wird in Grundmolen pro Liter gemessen. Die spezifische Viskosität ist durch die Gleichung definiert

$$\eta_{sp} = \frac{\eta(\text{Lösung}) - \eta(\text{Lösungsmittel})}{\eta(\text{Lösungsmittel})},$$



worin jeweils  $\eta$  eine Viskosität bedeutet. Die  $K_m$ -Konstante ist für jede polymerhomologe Reihe experimentell zu bestimmen. Sie ist ferner (in geringerem Maße) auch vom Lösungsmittel abhängig.

Das lineare Ansteigen der spezifischen Viskosität mit dem Molekulargewicht veranschaulicht Abb. 2, in der einige Meßreihen von STAUDINGER und Mitarbeitern dargestellt sind. Die Molekulargewichte wurden bei diesen Versuchen osmotisch in der oben beschriebenen Weise bestimmt. Um fehlerfreie viskosimetrische Meßergebnisse zu erhalten, ist es nach STAUDINGER (40) notwendig, bei sehr kleinen Konzentrationen zu arbeiten und ferner bestimmte Dimensionen für das Viskosimeter einzuhalten [SCHULZ (26)].

Eine bei der Auswertung viskosimetrischer Messungen häufig sich bemerkbar machende Fehlerquelle ist die im nächsten Abschnitt genauer zu besprechende Polymolekularität. Diese wirkt sich auf die Durchschnittswerte der mit verschiedenen Methoden bestimmten Molekulargewichte verschieden aus und kann nur berücksichtigt werden, wenn man die Verteilungsfunktion der Molekulargewichte in einem Stoff kennt. In welcher Weise hierdurch entstehende Fehler vermieden werden können, ist bei SCHULZ und HUSEMANN (29) sowie G. V. SCHULZ (26) angegeben.

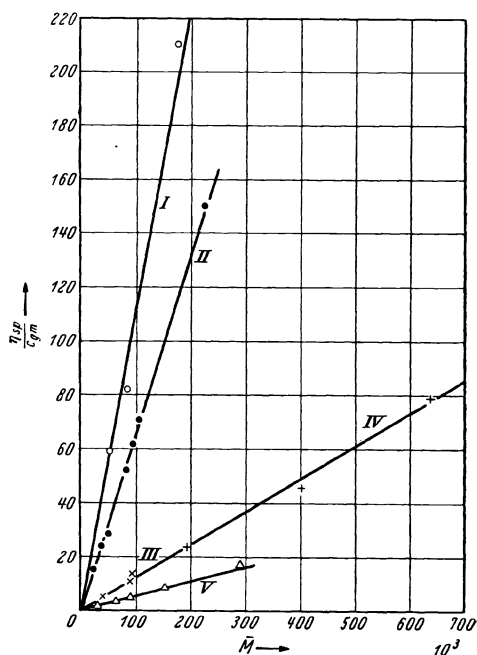


Abb. 2. Abhängigkeit der spezifischen Viskosität vom mittleren Molekulargewicht ( $\bar{M}$ ) nach Gl. (3). I Nitrocellulosen in Aceton nach STAUDINGER und SCHULZ (47). II Acetylcellulosen in m-Kresol nach STAUDINGER und DAUMILLER (44). III Polyäthylenoxyde in Wasser nach STAUDINGER und SCHULZ (47). IV Polystyrole bei Zimmertemperatur polymerisiert und dann fraktioniert, in Toluol nach STAUDINGER und SCHULZ (47). V. Stärken in Formamid nach STAUDINGER und HUSEMANN (45).

b) **Resultate.** STAUDINGER, BRUNNER, FREY, GARBSCH, SIGNER und WEHRLI (41) stellten durch Viskositätsmessungen fest, daß die Ketten des Polystyrols um so kürzer werden, je höher die Polymerisationstemperatur ist. Später fanden STAUDINGER und SCHWALBACH (49) am Vinylacetat, STAUDINGER und TROMMSDORF (51) am Acrylsäureester, STARKWEATHER, FLORY und CAROTHERS (10) am Methacrylsäureäthylester ganz gleichartige Verhältnisse. Diese Bestimmungen wurden ohne osmotische Kontrollen ausgeführt, so daß die von den Autoren angegebenen Absolutwerte noch korrigiert werden müssen.

Von SCHULZ und HUSEMANN (29) wurden durch osmotische und viskosimetrische Bestimmungen die mittleren Molekulargewichte thermischer Polymerisate von Styrol bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 3 dargestellt. Man sieht, daß sich in einem Temperaturbereich von 20

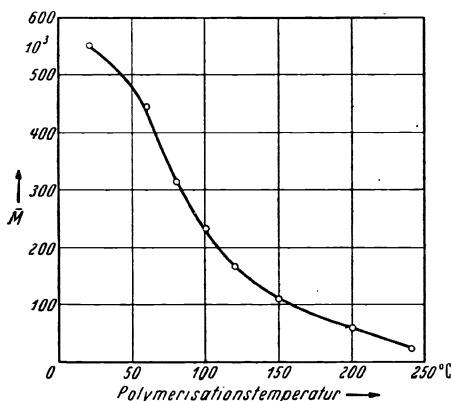


Abb. 3. Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichtes ( $\bar{M}$ ) von der Polymerisationstemperatur bei Polystyrolen. [SCHULZ und HUSEMANN (29).]

bis 240° C das mittlere Molekulargewicht etwa im Verhältnis 1 : 20 verändert.

Die Kettenlänge hängt ferner stark ab von der Konzentration der Lösung, in der polymerisiert wird, und bei katalytisch beschleunigten Polymerisationen von der Art und der Konzentration des Katalysators (40, 29). Diese beiden Einflüsse werden noch im Abschnitt 6 und 7 genau besprochen.

Durch einen Vergleich osmotischer und viskosimetrischer Messungen an Wärmepolymerisaten des Styrols stießen STAUDINGER und SCHULZ (47) auf ein weiteres Phänomen, das sie durch die Annahme einer Ketten- bzw. Molekülverzweigung erklärten. Es wurden Polymerisate, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt waren, in Fraktionen zerlegt und

weiteres Phänomen, das sie durch die Annahme einer Ketten- bzw. Molekülverzweigung erklärten. Es wurden Polymerisate, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt waren, in Fraktionen zerlegt und

Tabelle 6. Vergleich des Molekulargewichtes und der spezifischen Viskosität bei Polystyrolen (Wärmepolymerisate). [Nach STAUDINGER und SCHULZ (47); SCHULZ und HUSEMANN (30).]

	Polymerisations- temperatur	Fraktion	M (osmotisch)	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$K_m \cdot 10^4$
1	20°	I	638 000	79	1,25
		II	402 000	46	1,15
		III	193 000	24	1,25
2	60°	I	600 000	50	0,83
		II	336 000	25	0,75
3	80°	I	516 000	33,2	0,64
		II	420 000	27,2	0,65
		III	364 000	20,3	0,56
		IV	232 000	13,5	0,58
4	100,5°	II	360 000	21,0	0,58
		III	275 000	16,2	0,59
		IV	170 000	9,2	0,54
5	132°	II	335 000	17,0	0,51
		III	195 000	10,0	0,51
		IV	175 000	8,7	0,50
		V	110 000	5,6	0,51

von jeder Fraktion das osmotische Molekulargewicht und die Viskosität bestimmt. In der Tabelle 6 sind die Resultate (vermehrt um einige spätere Messungen) zusammengestellt. Es zeigte sich, daß Fraktionen, die aus dem gleichen Polymerisat stammten, unter sich der STAUDINGERSchen Gl. (3) gehorchen — sie haben die gleiche  $K_m$ -Konstante —, daß dagegen Fraktionen aus Polymerisaten, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt waren, abweichende  $K_m$ -Konstanten besitzen.

Zur Erklärung dieser Unterschiede können nicht Abweichungen im Lösungszustand herangezogen werden, da die Viskosität der Polystyrole völlig unempfindlich gegen Umfällen, Wechsel des Lösungsmittels, starkes Erwärmen und Abkühlen ist (39, 40, 41). Es muß sich also um Unterschiede im Bau der Moleküle handeln, die in deren Gestalt stark zum Ausdruck kommen. Wäre letzteres nicht der Fall, so kämen nicht so starke Unterschiede im mechanischen Verhalten heraus. Es wurde daher angenommen, daß die Moleküle verzweigt sind und daß die Verzweigung mit der Polymerisationstemperatur kontinuierlich zunimmt<sup>1</sup>. Eine eingehende Diskussion der in der Tabelle 6 zusammengestellten Zahlen zwingt ferner zu der Annahme, daß die verzweigten Moleküle etwa derart gebaut sind, daß an einer längeren „Hauptachse“ kürzere Seitenketten sitzen; sonst würde auch zwischen den Fraktionen eines Polymerisates nicht die STAUDINGERSche Gleichung gelten können<sup>2</sup>.

### 3. Polymolekularität.

Bei Polymerisationsprozessen entstehen keine völlig einheitlichen Stoffe, sondern nach STAUDINGER Gemische Polymerhomologer (39, 40). Nach einem Vorschlag des Verfassers (27a) bezeichnet man einen derartigen Stoff, der aus Molekülen einheitlicher Struktur, jedoch verschiedenen Polymerisationsgrades besteht, als polymolekular. Die Polymolekularität erschwert das Arbeiten mit hochmolekularen Stoffen in verschiedener Hinsicht; ihre genaue Untersuchung kann jedoch, wie nachfolgend gezeigt wird, wichtige Aufschlüsse über die Kinetik der Polymerisationsprozesse geben<sup>3</sup>.

Man bekommt einen Überblick über den Streubereich der Molekulargewichte in einem Polymerisat, wenn man es durch sukzessive Zugabe

<sup>1</sup> Durch Messung der Strömungsdoppelbrechung verschieden verzweigter Styrole konnte SIGNER (35) die von STAUDINGER und SCHULZ entwickelten Vorstellungen bestätigen. Ein chemischer Mechanismus hierfür ist bei STAUDINGER und SCHULZ (47) angegeben.

<sup>2</sup> Daß die Seitenketten verhältnismäßig kurz sind, könnte dadurch zustande kommen, daß sie paarweise entstehen und sich dann gegenseitig innermolekular abbrechen.

<sup>3</sup> Die Polymolekularität ist von der Polydispersität zu unterscheiden, da sie eine vom Dispersitätszustand eines Stoffes völlig unabhängige Stoffeigenschaft ist. Auch dann, wenn sich ein Stoff nicht in dispersem Zustand befindet, besitzt er eine definierte Polymolekularität.

eines Fällungsmittels zu seiner Lösung in Fraktionen zerlegt und dann deren Menge und Molekulargewicht bestimmt. In der Tabelle 7 sind derartig gewonnene Fraktionen eines Polyisobutylens zusammengestellt (27). Man sieht, daß der Streubereich außerordentlich groß ist.

Tabelle 7.  
Fraktionierung eines Polyisobutylens vom mittleren Polymerisationsgrad 550. [Nach G. V. SCHULZ (27)].

Fraktion	Anteil in %	Polymerisationsgrad
I	6,4	3500
II	9,0	2770
III	15,4	2210
IV	19,4	1500
V	13,0	950
VI	22,0	600
VII	11,3	295
VIII	3,5	25

Zur quantitativen Erfassung der Polymolekularität dienen zwei Funktionen, die als Häufigkeits-Verteilungsfunktion und als Massen-Verteilungsfunktion bezeichnet werden können [SCHULZ (27)]. Die erstere gibt an, wieviel Mole  $n_P$  polymerer Substanz vom Polymerisationsgrad  $P$  in einem Grundmol eines Stoffes vorhanden sind. Sie sei durch

$$n_P = h(P) \quad (4a)$$

definiert. Die Massen-Verteilungsfunktion gibt an, wieviel Gramm  $m_P$  vom Polymerisationsgrad  $P$  in einem Gramm des Stoffes enthalten sind. Man erhält sie aus (4) durch Multiplikation mit  $P$ :

$$m_P = Ph(P). \quad (5a)$$

Für viele Operationen ist es günstig, den Polymerisationsgrad als kontinuierlich variable Größe aufzufassen. Die Häufigkeits-Verteilungsfunktion gibt dann an, wieviel Mole  $dn$  mit einem Polymerisationsgrad zwischen  $P$  und  $P + dP$  in einem Grundmol vorhanden sind. Sie ist dann definiert durch

$$dn = h(P) dP. \quad (4b)$$

Entsprechend ist dann

$$dm = Ph(P) dP. \quad (5b)$$

Setzen wir  $dP = 1$ , so geht  $dn$  in  $n_P$  bzw.  $dm$  in  $m_P$  über, und aus den Gl. (4b) und (5b) entstehen die Gl. (4a) und (5a). Das ist korrekt, solange  $1 \ll P$  ist, was bei den hier interessierenden Problemen fast immer mit hoher Annäherung der Fall ist.

Das *mittlere Molekulargewicht* eines polymolekularen Stoffes definiert man zweckmäßigerweise als die Größe, durch die man eine gegebene Menge (in Gramm) dividieren muß, um die darin enthaltene Anzahl Mole zu erhalten (27)<sup>1</sup>. Sie hängt eng mit der Funktion (4) zusammen. Die gesamte Anzahl Mole polymerer Substanz in einem Grundmol ist nach (4b)

$$n = \int_{P=0}^{P=\infty} h(P) dP. \quad (6)$$

Dann ist nach obiger Definition das mittlere Molekulargewicht

$$\bar{M} = \frac{M'}{\int_0^{\infty} h(P) dP}, \quad (7)$$

worin  $M'$  das Molekulargewicht des Grundmoleküls ist. Der mittlere Polymerisationsgrad ist entsprechend

$$\bar{P} = \frac{1}{\int_0^{\infty} h(P) dP}. \quad (8)$$

<sup>1</sup> Sie ist identisch mit der als „number average“ von LANSING und KRAEMER (14) bezeichneten Größe.

Der so definierte Polymerisationsgrad stimmt überein mit dem durch osmotische Messungen sowie durch die Endgruppenmethode ermittelten Durchschnittswert. Der viskosimetrische Durchschnittswert liegt bei polymerisierbaren Stoffen höher als der mittlere Polymerisationsgrad, und zwar wächst der Unterschied mit der Uneinheitlichkeit an [STAUDINGER (40), KERN (13)]. Kennt man die Funktion  $\bar{h}$ , so kann man diese Unterschiede in den Durchschnittswerten quantitativ berücksichtigen [SCHULZ (27)]. Bei den neueren kinetischen Arbeiten sind diese Korrekturen meist vorgenommen worden (29, 30).

Bei Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge tritt eine teilweise Fraktionierung der Substanz ein, indem sich ein Gang des Polymerisationsgrades über die verschiedenen Abstände vom Rotationszentrum einstellt. Die Mittelwertbildung wird dann nach Gleichungen von RINDE (23) vorgenommen. Überlagert sich diesem Gang noch die Erscheinung, die uns bei der Besprechung des osmotischen Druckes als Abweichung vom VAN T'HOFFschen Gesetz bereits beschäftigte, so ist die Ausrechnung des mittleren Molekulargewichtes aus Messungen mit der Ultrazentrifuge sehr erschwert, wie aus den Untersuchungen von SIGNER und GROSS (36) hervorgeht.

Die Verteilungsfunktion hängt eng mit dem Reaktionsmechanismus der Polymerisation zusammen. Wird die Kettenlänge durch das Zusammenwirken einer Wachstums- und einer Abbruchreaktion bestimmt, so kann man nach G. V. SCHULZ (27) in folgender Weise die Verteilung berechnen.

Ist die Geschwindigkeit des Wachstums  $v_B$ , die des Abbruchs  $v_C$ , so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein gerade im Wachstum befindliches Molekül beim nächsten Reaktionsschritt weiterwächst, im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit des Abbruchs

$$\frac{W_B}{W_C} = \frac{v_B}{v_C}.$$

Andererseits ist die Summe der Wahrscheinlichkeiten

$$W_B + W_C = 1,$$

da es wegen des angeregten Zustandes weiterreagieren muß. Daraus folgt

$$W_B = 1 - \frac{v_C}{v_B}.$$

Ein Molekül vom Polymerisationsgrad  $P$  entsteht, wenn  $P$ -mal ohne Unterbrechung die Wachstumsreaktion stattfindet. Seine Wahrscheinlichkeit ist daher

$$W_P \sim \left(1 - \frac{v_C}{v_B}\right)^P.$$

Da sehr viele Moleküle im Gemisch vorhanden sind, ist die Häufigkeit des Polymerisationsgrades  $P$  proportional seiner statistischen Wahrscheinlichkeit

$$n_P \sim \left(1 - \frac{v_C}{v_B}\right)^P,$$

bzw. wenn wir

$$\alpha = 1 - \frac{v_C}{v_B} \tag{9}$$

setzen, ist

$$n_P \sim \alpha^P.$$

Betrachten wir  $P$  als stetig veränderliche Größe, so ist

$$dn \sim \alpha^P dP$$

und

$$dm \sim P \alpha^P dP.$$

Durch Summierung über das ganze Gemisch erhält man die Proportionalitätskonstante [vgl. (27)], und es ergeben sich die Verteilungsfunktionen

$$dn = \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P dP \quad (10)$$

und

$$dm = \ln^2 \alpha \cdot P \alpha^P dP. \quad (11)$$

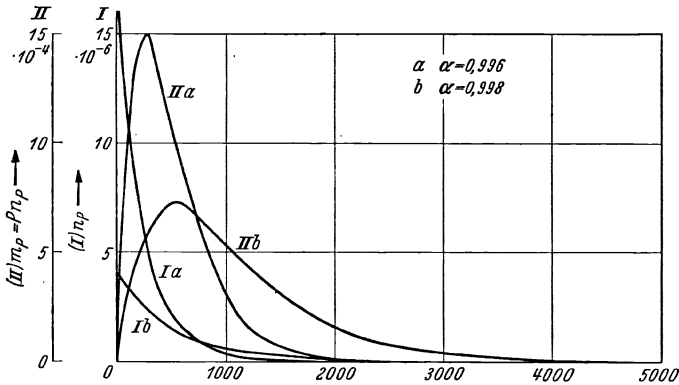


Abb. 4. Verteilungsfunktionen für 2 Werte von  $\alpha$ . I Häufigkeits-Verteilungsfunktion nach Gl. (10a) II Massen-Verteilungsfunktion nach Gl. (11a). [G. V. SCHULZ (27).]

Entsprechend den in den Gleichungen (4a) und (5a) gegebenen Definitionen von  $h(P)$ ,  $n_p$  und  $m_p$  ist dann

$$h(P) = \ln^2 \alpha \alpha^P \quad (12)$$

$$n_p = \ln^2 \alpha \alpha^P \quad (10a)$$

$$m_p = P \ln^2 \alpha \alpha^P. \quad (11a)$$

Eine Anschauung dieser Verteilung gibt die Abb. 4, in der die Häufigkeitsverteilungen und die Massenverteilungen für zwei Werte von  $\alpha$  (0,996 und 0,998) aufgetragen sind. Die entsprechenden Werte für das Geschwindigkeitsverhältnis von Abbruch zu Wachstum sind dann nach Gl. (9) 0,004 bzw. 0,002.

Setzen wir Gl. (12) in (8) ein und führen die Integration aus, so erhalten wir

$$\bar{P} = -\frac{1}{\ln \alpha}. \quad (13)$$

Für den Fall, daß  $\frac{v_C}{v_B} \ll 1$  ist, was in allen hier interessierenden Fällen weitgehend zutrifft, ist auf Grund von Gl. (9)  $\ln \alpha = -\frac{v_C}{v_B}$ , und wir erhalten für den mittleren Polymerisationsgrad

$$\bar{P} = \frac{v_B}{v_C}. \quad (14)$$

Diese Gleichung ist deshalb wichtig, weil sie es gestattet, auf Grund einer Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades Rückschlüsse auf die kinetischen Größen  $v_B$  und  $v_C$  zu ziehen.

Wie von SCHULZ (27) gezeigt wurde, kann man aus der Fraktionen-tabelle nach einem graphischen Verfahren eine Darstellung der Verteilungsfunktion gewinnen. In Abb. 5 ist die so erhaltene Verteilungsfunktion für das Polyisobutylene aus Tabelle 7 dargestellt. Ein Vergleich der Abb. 4 und 5 zeigt, daß der Typus dieser Verteilung den berechneten Kurven gut angenähert ist. Daraus folgt, daß die Kettenlänge in der beschriebenen Weise durch das Gegeneinanderwirken einer Wachstums- und einer Abbruchreaktion bestimmt wird.

VON DOSTAL und MARK (9) sowie BAWN (2) wurden andere Mechanismen für die Begrenzung der Kettenlänge vorgeschlagen. Die erstgenannten Autoren nahmen an, daß die Ketten einfach bis zum Verbrauch aller monomeren Substanz weiterwachsen. Dies wurde einerseits durch kinetische Messungen von STAUDINGER und FROST (43) widerlegt, auf die weiter unten noch eingegangen wird. Andererseits weicht die von DOSTAL und MARK berechnete Verteilung von der in Abb. 5 gezeigten,

experimentell bestimmten vollständig ab. — BAWN nahm an, daß die Kettenlänge dadurch begrenzt wird, daß die Reaktionsfähigkeit der Ketten mit wachsendem Polymerisationsgrad abnimmt, so daß die Reaktion bei einer endlichen Kettenlänge schließlich zum Stillstand kommt [vgl. auch STAUDINGER (39, 40)]. Doch auch nach diesem Reaktionsmechanismus ist eine andere Verteilung zu erwarten als die experimentell bestimmte.

Bestimmt man nach dem gleichen Verfahren Verteilungsfunktionen für Polystyrole, so bekommt man Kurven, die zwar mit denen der Abb. 4 und 5 grundsätzlich übereinstimmen, aber etwas einheitlicher zu sein scheinen [vgl. SCHULZ und HUSEMANN (29)]. Es ist vorläufig schwer abzuschätzen, inwieweit derartige Effekte reell sind. Grundsätzliche Fehler scheint die Fraktioniermethode nicht zu haben, da man recht genau zu übereinstimmenden Verteilungskurven kommt, wenn man von der gleichen Substanz parallele Fraktionierungen vornimmt, und dabei die Zahl der Fraktionen und ihre gegenseitigen Mengenverhältnisse variiert.

Es sei noch kurz eine Gruppe von Abweichungen von der durch die Gl. (10) und (11) formulierten Verteilungsfunktion besprochen, die unter

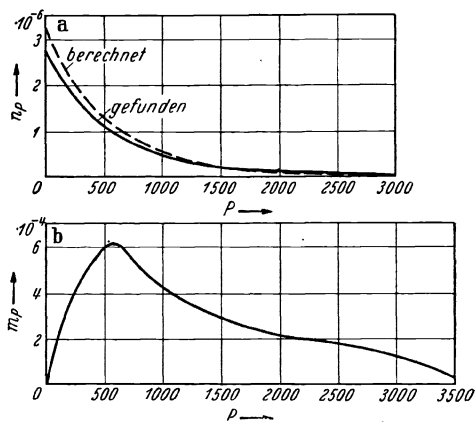


Abb. 5. Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade in einem Polymerisat von Polyisobutylene.

[SCHULZ und HUSEMANN (30).]

a) Häufigkeits-Verteilungsfunktion.

b) Massen-Verteilungsfunktion.

der Bezeichnung „Kettenkoppelung“ zusammengefaßt werden können. Man nimmt vielfach an, daß das Wachstum der Kette nach zwei Richtungen erfolgt (vgl. das Schema auf S. 369). SCHULZ und HUSEMANN diskutierten bei Peroxydkatalysatoren die Möglichkeit, daß das Molekül von seinem Ausgangspunkt aus nach drei Seiten weiterwächst. Im ersten Fall kann man sich jedes Molekül als aus zwei, im zweiten Fall als aus drei Ketten zusammengesetzt denken (einheitliche Koppelung).

Ein anderer Koppelungsmechanismus tritt ein, wenn eine Molekülkette nach ihrem Abbruch noch einmal (oder mehrmals) neu aktiviert werden kann. Auch in diesem Fall sind die Moleküle aus mehreren Ketten zusammengesetzt, jedoch in unregelmäßiger Weise (statistische Koppelung). In die

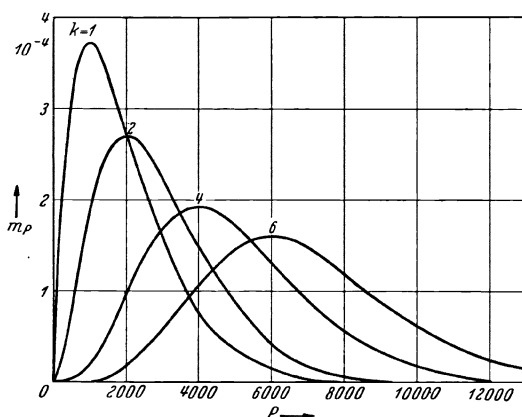


Abb. 6. Massenverteilungsfunktionen bei einheitlicher Koppelung nach Gl. (15) bei verschiedenen Koppelungsgraden ( $\alpha=0,999$ ).

letzte Gruppe gehört auch der Fall, daß eine wachsende Kette an eine andere anwachsen kann, ein Vorgang, der von FLORY zur Erklärung der Molekülverzweigung diskutiert wurde (10).

Es läßt sich zeigen (28), daß bei einheitlicher Koppelung eine Vereinheitlichung der Verteilungsfunktion auftreten muß. Die Massenverteilung gehorcht dann der Gleichung

$$m_p = \frac{(-\ln \alpha)^{k-1}}{k!} P^k \alpha^P, \quad (15)$$

wobei  $k$  der Koppelungsgrad ist, d. h. die Zahl der in einem Molekül vereinigten Ketten. Im Fall der statistischen Koppelung erhalten wir

$$m_p = \frac{-\ln \alpha}{k} \alpha^P \left( -\frac{P k \ln \alpha}{e^{\frac{P k \ln \alpha}{k+1}} - 1} \right). \quad (16)$$

In den Abb. 6 und 7 sind diese beiden Verteilungstypen graphisch dargestellt. Man sieht, wie bei einheitlicher Koppelung die niederen Polymerisationsgrade relativ rascher verschwinden als sich die Verteilung nach rechts verschiebt, wodurch im ganzen eine relative Vereinheitlichung herauskommt. Bei statistischer Koppelung entstehen gewissermaßen verschmierte Kurven, deren Maximum bei höheren Koppelungsgraden immer weniger ausgeprägt wird.



Die bisher am Polyisobutylen und Polystyrol ausgeführten Fraktionierungen zeigen, daß die dort vorliegenden Verteilungen nicht dem bei statistischer Koppelung resultierenden Kurventyp angehören. Es findet also keine Verwachsung der Ketten untereinander in merklichem Ausmaß statt. Dagegen wäre es auf Grund der Fraktionierungsversuche möglich, daß bei den Polystyrolen einheitliche Koppelung (etwa mit dem Koppelungsgrad 2) vorliegt. Das wäre dadurch zu erklären, daß entweder die Ketten nach 2 Seiten wachsen, oder aber das Wachstum

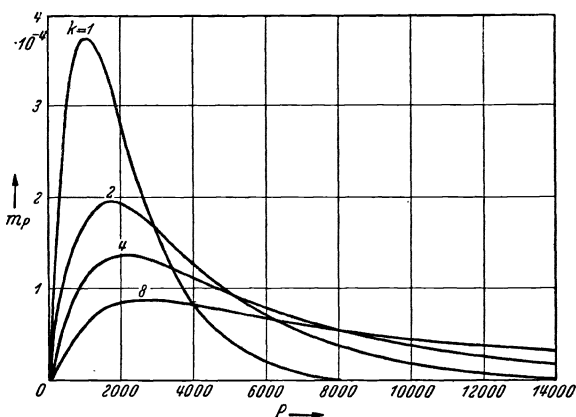


Abb. 7. Massenverteilungsfunktionen bei statistischer Koppelung nach Gl. (16) bei verschiedenen Koppelungsgraden ( $\alpha = 0,999$ ).

zwar einseitig verlief, jedoch der Kettenabbruch eine „Rekombination“ zweier Radikale ist. — Man sieht aus den vorangegangenen Ausführungen, daß die Bestimmung der Polymolekularität der Reaktionsprodukte wesentliche Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus geben kann.

### III. Reaktionskinetische Messungen.

#### 4. Fragestellung und Methoden.

Auf Grund der bisher mitgeteilten Versuche können wir über die Kinetik der Polymerisation von Vinylverbindungen bereits folgendes aussagen:

1. Die Polymerisation verläuft nach einem Kettenmechanismus.
2. Mit steigender Temperatur werden die Ketten kürzer.
3. Die Ketten sind wahrscheinlich verzweigt (Styrol), und der Verzweigungsgrad nimmt mit der Temperatur zu.
4. Die Kettenlänge wird durch das Gegeneinanderwirken einer Wachstums- und einer Abbruchreaktion bestimmt.

Während so bereits ohne direkte Messung des Reaktionsverlaufes ein allgemeines Schema der Polymerisationsvorgänge aufgestellt werden

kann, sind natürlich die absoluten Geschwindigkeitsgrößen und besonders die genaue Kinetik der Teilprozesse nur durch direkte Messung der Reaktionsgeschwindigkeit erfaßbar. Solche Messungen sind bereits in größerer Zahl ausgeführt worden; sehr oft im Hinblick darauf, daß man für technische Probleme die Dauer der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen erfahren wollte.

Diese Messungen reichen allerdings meist nicht dazu aus, eine genauere Einsicht in Einzelheiten des Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Um dieses zu erreichen muß versucht werden, die Kinetik der *Teilreaktionen* experimentell zu erfassen. Man geht hierbei so vor, daß man sich zunächst Aufschluß über die Reaktionsordnungen und Aktivierungswärmen der Teilreaktionen unter möglichst weit variierten Bedingungen verschafft. Auf Grund dieses Materials können dann genauere Modellvorstellungen über die Elementarprozesse entwickelt werden, die durch direkte chemische (oder z. B. auch optische) Methoden sicherzustellen sind. In praktischer Hinsicht besteht das Ziel der Forschung darin, die Kenntnis der Polymerisationsvorgänge soweit zu vertiefen, daß auch in den einzelnen Fällen angegeben werden kann, wie aus dem Zusammenspiel der Teilprozesse Makromoleküle von bestimmtem Bau und bestimmter Größe entstehen. Wenn dieses Ziel auch noch nicht in jeder Hinsicht erreicht ist, sind doch bereits genügend Ergebnisse vorhanden, um einen Überblick, wie er im folgenden gegeben werden soll, als erwünscht erscheinen zu lassen.

Die am unmittelbarsten experimentell zu bestimmenden Größen sind die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (Geschwindigkeit des Verbrauches an monomerer Substanz) und das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad. Da auf jedes gebildete Makromolekül ein Elementarakt des Primärvorganges kommt, erhalten wir die Geschwindigkeit des Primärvorganges ( $v_A$ ) durch Division der Bruttogeschwindigkeit ( $v_{Br}$ ) durch den mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{P}$

$$v_A = \frac{v_{Br}}{\bar{P}} \quad (17)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden zweckmäßig in Mol pro Liter pro Sekunde angegeben.

Wird im Primärakt ein Produkt gebildet, das verhältnismäßig leicht wieder desaktiviert wird, so liefert Gl. (17) nicht die Geschwindigkeit des eigentlichen Primäraktes, sondern die Differenz von Aktivierungsgeschwindigkeit und Desaktivierungsgeschwindigkeit. Nur dann wird  $v_A$  gleich der eigentlichen Aktivierungsgeschwindigkeit, wenn die Geschwindigkeit des Weiterreagierens wesentlich größer ist als die Geschwindigkeit der Desaktivierung.

Andererseits ist es denkbar, daß beim Kettenabbruch gleichzeitig das Wachstum einer neuen Kette angeregt wird (10, 27). Nach Gl. (17) würde man dann die Summe der Geschwindigkeiten des eigentlichen Primäraktes und dieser Übertragungsreaktion („chain transfer“ bei FLORY) erhalten. Aber auch in diesen Fällen wäre Gl. (17) ein geeigneter Ausgangspunkt für

die Untersuchung. Bei Variation der Konzentration muß es sich herausstellen, ob ein einfacher oder ein zusammengesetzter Primärakt vorliegt.

Außerdem wäre aber auch ein direkter Vergleich der Länge der Reaktionsketten und der Molekülketten erwünscht. Vielleicht können Versuche mit optischer Anregung hier weiterführen. Bei Identität der reaktionskinetischen und der molekularen Kettenlänge müßte die Quantenausbeute gleich dem Polymerisationsgrad des Reaktionsproduktes sein. Bestimmungen der Quantenausbeute sind von TAYLOR und VERNON (56) an Vinylacetat gemacht worden. Es ergab sich dabei, daß ein Lichtquant bis zu 935 Elementarakte anregt. Es wurden jedoch keine Vergleiche mit dem Polymerisationsgrad angestellt. Man sieht nur, daß die Größenordnung etwa den Erwartungen entspricht.

Die Wachstums- und die Abbruchreaktion ließen sich bisher nicht einzeln erfassen, da sie sehr rasch verlaufen. Es ist jedoch möglich, auf Grund der oben abgeleiteten Beziehung

$$\bar{P} = \frac{v_B}{v_C} \quad (14)$$

ihr Geschwindigkeitsverhältnis zu bestimmen. Von SÜSS, PILCH und RUDORFER (53) wird statt dessen die Gleichung

$$\bar{P} = \frac{v_{Br}}{v_C} \quad (14a)$$

benutzt, die aus Gl. (14) hervorgeht, wenn man den dem Primärakt entsprechenden Umsatz neben dem durch das Wachstum bedingten vernachlässigen kann. Das ist nach (17) immer dann der Fall, wenn der Polymerisationsgrad genügend groß ist.

Nach den obigen Ausführungen sind die wichtigsten Messungen zur Ermittlung der Reaktionskinetik der Polymerisationsprozesse die Bestimmung des Bruttoumsatzes und des Polymerisationsgrades als Funktion der Zeit. Aus einer Messung der Bruttogeschwindigkeit allein lassen sich keine Schlüsse auf den Mechanismus der Reaktion ziehen. Über die Bestimmung des Polymerisationsgrades ist im vorigen Abschnitt das Wesentliche mitgeteilt worden. Die Methoden zur Messung der Umsetzungsgeschwindigkeit seien im folgenden kurz zusammengestellt.

**a) Chemische Methoden.** Bei diesen wird die Reaktion nach bestimmten Zeiten unterbrochen und das Polymere vom Monomeren abgetrennt. Hierbei kann man die verschiedene Löslichkeit des Ausgangs- und des Endproduktes benutzen. So kann man z. B. durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Methanol das Polystyrol quantitativ vom Styrol abtrennen und dann die Menge des Polystyrols gravimetrisch bestimmen [SCHULZ und HUSEMANN (29); STAUDINGER u. FROST (43)].

STAUDINGER und LAUTENSCHLÄGER (46) sowie MARK und RAFF (15) trennten das Monomere durch Vakuumdestillation vom Polymeren ab. Hierbei muß man allerdings verhindern, daß während der Destillation die Reaktion weitergeht. Dies geschieht durch Zugabe von Hydrochinon. Diese Methode besaß am Anfang große Fehlerquellen, wodurch falsche

Resultate vorgetäuscht wurden (29). Durch BREITENBACH und RUDORFER (5) wurde dann die Methode verbessert, so daß ihre Resultate in den späteren Veröffentlichungen [z. B. (53)] mit den durch die Fällungsmethode erhaltenen (30) übereinstimmen.

Eine andere Bestimmungsmethode gründet sich auf der Bromaddition an die Äthylendoppelbindung. Sie wurde erstmalig von STAUDINGER und FROST angewandt (43). In einer neueren Arbeit von GWYNN WILLIAMS (61) wurde sie weiter durchgearbeitet und erfolgreich auf die katalytische Polymerisation des Styrols mit  $\text{SnCl}_4$  angewandt.

**b) Physikalische Methoden.** Im Prinzip ist jede physikalische Eigenschaft, die bei den Monomeren anders ist als bei den Polymeren, zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes verwendbar. TAMMANN und PAPE (55) benutzten beim Styrol und STARKWEATHER und TAYLOR (38) beim Vinylacetat den Dichtunterschied zwischen den Polymeren und Monomeren, der ungefähr 10% beträgt. MARK und RAFF (15) benutzten den Unterschied im Brechungsindex.

**c) Einfluß der Gefäßwand.** Diese spielt zwar bei Reaktionen im kondensierten System im allgemeinen nicht die Rolle wie bei Gasreaktionen, ist aber, da es sich hier um Kettenreaktionen handelt, doch in jedem Falle nachzuprüfen. Bei der Polymerisation des Styrols ist, wie BREITENBACH und RAFF zeigten (6), die Größe der Wand nicht von Einfluß auf die Reaktion. Nach SCHULZ und HUSEMANN (29) kann jedoch ein indirekter Wandeinfluß die Resultate fälschen. Reinigt man z. B. die Reaktionsgefäße mit Bichromat-Schwefelsäure, so bleibt, auch wenn man lange mit Wasser nachspült, etwas Oxydationsmittel in der Wand zurück, das dann während der Reaktion herausdiffundiert und diese in den späteren Stadien beschleunigt. Bei anderen Vinylpolymerisationen hat die Wand einen sehr bedeutenden Einfluß, wie z. B. beim Acrylsäureester und Vinylacetat. BREITENBACH und RAFF (6) bekamen bei diesen Verbindungen in Glasgefäßen völlig unreproduzierbare Resultate; dagegen war in Nickelgefäßen die Wand ohne Einfluß. BREITENBACH (3) nimmt an, daß geringe Mengen von Silikaten in Lösung gehen und katalytisch wirken. Das wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß der Wandeinfluß verschwindet oder zumindest sehr stark zurückgeht, wenn Substanz und Gefäß vor der Reaktion mit äußerster Sorgfalt getrocknet werden.

### 5. Polymerisation in reiner flüssiger Phase.

Zur vollständigen Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist es notwendig, die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades, zu ermitteln. In flüssiger Phase stößt man jedoch hierbei auf einige Schwierigkeiten, die im nächsten Abschnitt besprochen werden. Daher sollen in diesem Abschnitt die kinetischen Messungen behandelt werden, die von der reinen monomeren Substanz ausgehen, da bereits an diesen einige grundlegende Gesetzmäßigkeiten der Polymerisationsvorgänge erkannt werden können.

Der Bruttoverlauf der Polymerisation des Styrols wurde erstmalig von TAMMANN und PAPE (55) mit einer dilatometrischen Methode verfolgt. Es ergab sich hierbei ein Verlauf nach der ersten Ordnung. Die Autoren folgern daraus, daß der Primärakt nach der 1. Ordnung verläuft. Dieser Schluß ist jedoch nur unter der Voraussetzung zutreffend, daß die Kettenlänge während des ganzen Prozesses konstant bleibt, was

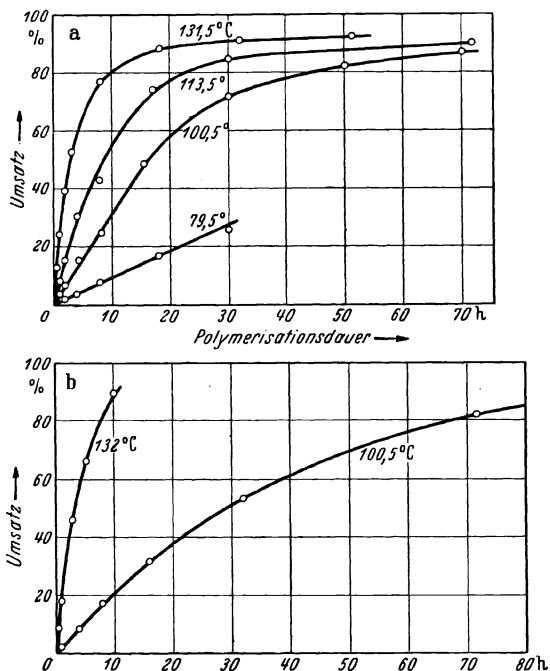


Abb. 8. Bruttoverlauf der Polymerisation von unverdünntem Styrol bei verschiedenen Temperaturen. a Unter Luft. b Unter reinem Stickstoff polymerisiert. [Nach G. V. SCHULZ u. E. HUSEMANN (29, 30).]

erst durch Messung des Polymerisationsgrades nachgeprüft werden muß. Bestimmungen des Polymerisationsgrades während des Reaktionsverlaufes wurden erstmalig von STAUDINGER und FROST (43) ausgeführt, mit dem wichtigen Ergebnis, daß die Kettenlänge während des ganzen Prozesses konstant bleibt. Dieses Resultat war der erste völlig sichere Beweis dafür, daß die thermische Polymerisation nach einem Kettenmechanismus verläuft<sup>1</sup>. Die Bruttogeschwindigkeit wurde jedoch bei diesen Versuchen nicht genau genug ermittelt, um Einzelheiten des Reaktionsmechanismus daraus entnehmen zu können.

Genauere Messungen des Reaktionsverlaufes (nach der gravimetrischen Methode) bei gleichzeitiger Verfolgung des Polymerisationsgrades

<sup>1</sup> Bezüglich der optisch angeregten Polymerisation vgl. die im vorigen Abschnitt erwähnte Untersuchung von TAYLOR und VERNON (56).

(osmotisch und viskosimetrisch) wurden am Styrol von SCHULZ und HUSEMANN (29, 30) ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 8a und b dargestellt. Es zeigte sich, daß man mit guter Annäherung den Verlauf nach der 1. Ordnung darstellen kann. Luftsauerstoff beeinflusst die Reaktion ziemlich stark. Wie ein Vergleich der Abb. 8a und b erkennen läßt, wirkt er auf den Anfangsverlauf beschleunigend, jedoch am Ende der Reaktion hemmend. Ähnliche Sauerstoffwirkungen hatten schon vorher STAUDINGER und LAUTENSCHLÄGER am Vinylacetat beobachtet (46).

Tabelle 8. Polymerisationsverlauf von Styrol unter  $N_2$  bei zwei Temperaturen. [SCHULZ und HUSEMANN (30).]

Temperatur	Zeit in Stunden	Umsatz in %	Polymerisationsgrad	$k_A \cdot 10^6$ (sec <sup>-1</sup> ) nach Gl. (19)
100,5°	1	2,0	1900	2,97
	2	4,1	1930	3,05
	4	8,3	1900	3,19
	8	17,1	(1800)	3,44
	16	31,2	1920	3,41
	32	52,6	1900	3,40
	72	81,0	1890	3,40
	136	90,0	1820	(2,19)
				Mittelwert: 3,26
132°	0,5	8,9	1420	37,0
	1	18,0	1370	39,4
	3	45,6	1370	41,0
	5,17	65,8	1370	41,6
	10,17	88,6	1380	43,4
	24,25	93,9	1370	(24,7)

In Tabelle 8 sind die in Abb. 8b dargestellten Versuche, die unter reinem Stickstoff ausgeführt wurden, mit den gleichzeitig gemessenen Polymerisationsgraden angegeben. Es zeigt sich eine auffallende Konstanz der letzteren. Da die Bruttogeschwindigkeit nach der 1. Ordnung geht und der Polymerisationsgrad zeitlich konstant ist, ergibt sich nach Gl. (17) auch für den Primärakt ein Verlauf nach der 1. Ordnung. Für die Bruttogeschwindigkeit gilt also

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

( $a$  = Anfangsmenge,  $x$  = zur Zeit  $t$  umgesetzte Menge). Für den Primärakt gilt dann unter Berücksichtigung von (17)

$$\frac{1}{P} \frac{dx}{dt} = k_A (a - x). \quad (18)$$

Durch Integration finden wir für die Konstante

$$k_A = - \frac{\ln \left( 1 - \frac{x}{a} \right)}{Pt}. \quad (19)$$

Die nach (19) berechneten Konstanten sind in der letzten Spalte von Tabelle 8 angegeben. Wie man sieht, ist die 1. Ordnung für den Primärakt ziemlich genau erfüllt.

Für das Vinylacetat fand BREITENBACH (3) bei 98° den in Tabelle 9 wiedergegebenen Reaktionsverlauf. In diesem Fall ist die 1. Ordnung mit wesentlich schlechterer Annäherung erfüllt, wie aus den in der 4. Spalte ausgerechneten Konstanten für die Bruttoreaktion hervorgeht. Der Polymerisationsgrad bleibt ebenso wie beim Polystyrol während der Reaktion konstant. Da aber die STAUDINGERSCHEN  $K_m$ -Konstanten für das Vinylacetat noch nicht durch Vergleich osmotischer und viskosimetrischer Messungen bestimmt worden sind, lassen sich aus den BREITENBACHSCHEN Daten noch keine Polymerisationsgrade ausrechnen. Größenordnungsmäßig entspricht der Viskosität ein Polymerisationsgrad von etwa 1000.

Früher hatten schon STARKWEATHER und TAYLOR (38) die Polymerisation des Vinylacetates dilatometrisch verfolgt und hierbei bei einem Verlauf nach der 1. Ordnung eine 100mal höhere Geschwindigkeits-

konstante als BREITENBACH gefunden. Da das Vinylacetat nach BREITENBACH (3) sehr empfindlich gegen Alkali aus der Glaswand ist, muß man annehmen, daß sich in den Versuchen der amerikanischen Autoren ein katalytischer Einfluß geltend gemacht hat.

MARK und RAFF (15) fanden bei ihren ersten Versuchen beim Polystyrol einen Reaktionsverlauf mit Induktionsperiode, der den theoretischen Ansätzen von DOSTAL und MARK (9) zugrunde gelegt wurde. Dieser Verlauf wurde jedoch durch systematische Fehler der Destillationsmethode vortäuscht<sup>1</sup>. Nach Verbesserung der Methode konnten im Wiener Laboratorium die Reaktionsverläufe von SCHULZ und HUSEMANN, die keine Induktionsperiode aufweisen, bestätigt werden.

Die Temperaturabhängigkeit von  $k_A$  gehorcht, wie aus Messungen im Bereich von 80—132° hervorgeht, sehr genau der ARRHENIUSschen Gleichung

$$\ln k_A = A_A - \frac{q_A}{RT}. \quad (20)$$

Aus Abb. 9, in der  $\log k_A$  gegen  $1/T$  aufgetragen ist, erkennt man, daß Gl. (20) erfüllt ist. Für die Aktivierungswärme des Primäraktes ergibt sich  $q_A = 23,5$  Kcal. Der Primärakt ist, wie man aus der niedrigen Geschwindigkeitskonstante (vgl. Tabelle 8) erkennt, eine außerordentlich langsame Reaktion. Das liegt nicht an einer besonders hohen Aktivierungswärme, sondern an der sehr niedrigen Aktionskonstante, für

<sup>1</sup> Vgl. den vorangegangenen Abschnitt.

Tabelle 9. Polymerisation von Vinylacetat unter Stickstoff bei 98°. [BREITENBACH (3).]

Zeit in Stunden	Umsatz in %	$\eta_{sp}$ in 0,5% Lösung	$K \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$
1,5	0,39	—	5,1
3,0	1,16	—	6,4
6	1,90	—	5,1
10	2,98	0,420	5,0
15	6,18	—	7,2
20	6,53	—	5,6
24	7,44	0,420	5,4
41	11,00	0,430	4,8
64,5	15,00	0,415	4,2
87,7	17,00	0,415	3,5

die sich  $10^{5,35} \text{ sec}^{-1}$  ergibt. Nimmt man an, daß diese Energie durch einen Stoß eines benachbarten Moleküls übertragen wird, so errechnet sich für derartige Stöße ein „sterischer Faktor“ von etwa  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$ .

Von FLORY (10) wurden nach unveröffentlichten Messungen aus dem Laboratorium von CAROTHERS Aktivierungswärmen für Vinylacetate und

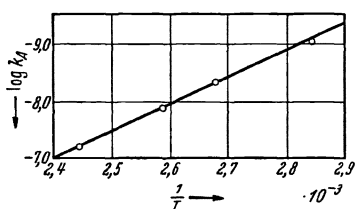


Abb. 9. Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes  $k_A$  in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur (Styrol).

[G. V. SCHULZ u. E. HUSEMANN (29).]

Methacrylsäureester ausgerechnet, die in Tabelle 10 mit den Werten von SCHULZ und HUSEMANN für Styrol zusammengestellt sind. Die FLORYSchen Werte sind allerdings nicht so genau, da sie ohne Berücksichtigung der Veränderung des Polymerisationsgrades mit der Temperatur ausgerechnet sind. Das verursacht einen Fehler von etwa 10%. Es zeigt sich, daß das Vinylacetat etwa die gleiche Aktivierungswärme hat wie das Styrol,

daß diese jedoch beim Methacrylsäureester auf etwa die Hälfte sinkt. Das stimmt gut mit der Erfahrung überein, daß die Acrylsäure, Methacrylsäure und ihre Derivate besonders leicht polymerisieren, was sich

Tabelle 10. Aktivierungswärme des Primäraktes.

Substanz	Temperaturbereich in °	Aktivierungswärme Kcal
Styrol . . . . .	79,5—131,5	23,5
Vinylacetat rein . . . . .	81,8—110,9	23,1
Vinylacetat in Toluol . . . . .	81,8—111,2	22,3
Methacrylsäureester . . . . .	100 —210	10,3

unter Umständen bis zu einem explosiven Reaktionsverlauf steigern kann [vgl. STAUDINGER und FROST (43)].

Aus dem mittleren Polymerisationsgrad kann man nach Gl. (14) das Geschwindigkeitsverhältnis von Wachstum und Abbruch berechnen. Besonders wichtig ist die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Temperatur. Polymerisiert man bei variierter Temperatur unter sonst ganz konstanten Bedingungen, so ist zu erwarten, daß nicht nur für die Reaktionskonstanten, sondern auch für die Geschwindigkeiten selbst die ARRHENIUSSche Gleichung gilt:

$$\ln v_B = A' - \frac{Q'}{RT}$$

$$\ln v_C = A'' - \frac{Q''}{RT},$$

so daß unter Berücksichtigung von (14) für die Temperaturabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades

$$\ln \bar{P} = A - \frac{Q}{RT} \quad (21)$$



herauskommt, mit  $A = A' - A''$  und  $Q = Q'' - Q'$ . Bei der Auswertung von Gl. (21) ist allerdings zu bedenken, daß die  $A$ - und  $Q$ -Werte in ziemlich komplizierter Weise aus den entsprechenden Werten der Teilreaktionen zusammengesetzt sind, wie in den nächsten Abschnitten noch näher ausgeführt werden soll.

Trägt man den Logarithmus des Polymerisationsgrades gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so muß zufolge von Gl. (21) ebenso wie bei einer Reaktionskonstanten eine Gerade resultieren. In Abb. 10 ist dieses für Polystyrole nach Messungen von SCHULZ und HUSEMANN geschehen. Hier bedeutet  $\varkappa$  das Geschwindigkeitsverhältnis  $v_c/v_B$ , das nach

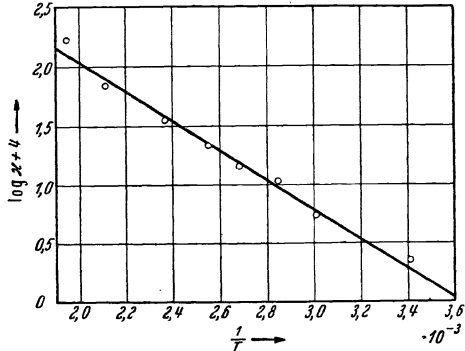


Abb. 10. Geschwindigkeitsverhältnis ( $\varkappa = \frac{v_c}{v_B}$ ) der Abbruch- und Wachstumsreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur bei Styrol  $\left[ \frac{v_c}{v_B} \right.$  aus dem Polymerisationsgrad nach Gl. (14) berechnet].

[G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN (29).]

Gl. (14) unter Berücksichtigung der Verzweigung berechnet wurde. In Abb. 11 ist eine analoge Auftragung von FLORY (10) wiedergegeben, in der außer Styrol noch Vinylacetate und Methacrylsäureester enthalten sind. Gl. (21) scheint demnach ziemlich allgemeingültig zu sein.

In der Tabelle 11 sind die nach Gl. (21) berechneten  $Q$ -Werte, soweit sie bisher bekannt sind, zusammengestellt. Die Werte für Vinylacetat sind von FLORY (10) nach Messungen von STAUDINGER und SCHWALBACH (49), für Acrylsäureester nach solchen von STAUDINGER und TROMMSDORF (51) berechnet. Da bei den Substanzen 2. bis 4. ältere Messungen verwendet wurden, die ohne osmotische Kontrollen ausgeführt worden sind, ist die Genauigkeit der zugehörigen Werte nicht sehr groß, aber sie sind für eine Orientierung durchaus geeignet. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Temperaturabhängigkeit des Polymerisations-

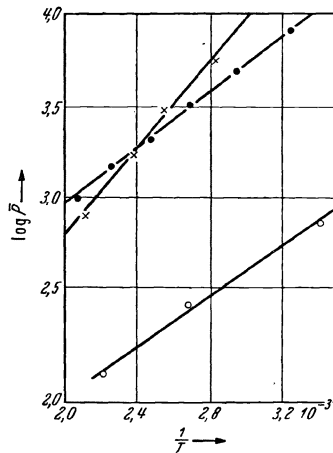


Abb. 11. Polymerisationsgrad ( $\bar{P}$ ) gegen reziproke Temperatur, bei Vinylacetat O, Styrol x und Methacrylsäureester ●. [FLORY (10).]

grades bei diesen verschiedenartigen Ausgangsprodukten zu recht nahe beieinanderliegenden  $Q$ -Werten führt. Wir dürfen hierin einen Hinweis

darauf erblicken, daß die Polymerisation dieser Stoffe im wesentlichen nach dem gleichen Mechanismus verläuft.

Tabelle 11.  $Q$ -Werte nach Gl. (21).

Substanz	$Q$ in Kcal	Zitat
1. Styrol . . . . .	5,7	(29)
2. Vinylacetat . . . . .	3,2	(10, 49)
3. Methacrylsäure-Methylester . . . . .	3,5	(10)
4. Acrylsäure-Äthylester . . . . .	4,5	(10, 51)

### 6. Polymerisation in Lösung bei variiertter Konzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Teilprozesse.

Versucht man, die Reaktionsordnung der Polymerisationsprozesse dadurch zu ermitteln, daß man die Reaktion in Lösung unter Variation der Ausgangskonzentration vornimmt, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß die Lösungsmittel im allgemeinen nicht nur als Verdünnungsmittel wirken, sondern mehr oder weniger aktiv in die Reaktion eingreifen. Durch Vergleich verschiedenartiger Lösungsmittel kann man diese Einflüsse zum Teil voneinander trennen. Jedenfalls sind ziemlich breit angelegte Versuchsserien nötig, wenn man ein klares Bild gewinnen will. Man vermeidet einen Teil der Schwierigkeiten, wenn man in einer reinen Gasphase polymerisiert, da man hierbei die Konzentration ohne Zugabe eines zweiten Stoffes variieren kann. Andererseits sind Schlüsse von Reaktionen im Gaszustand aus auf solche im kondensierten Zustand nur dann möglich, wenn auch in letzterem bereits ein genügendes Versuchsmaterial vorliegt. Leider sind bisher im Gaszustand noch keine thermischen Polymerisationen genau genug untersucht worden.

Im folgenden werden zuerst die Versuche beschrieben, die die Aufklärung des Primäraktes zum Ziele haben; es schließen sich dann die Untersuchungen des Wachstums und des Abbruchs an.

a) **Der Primärakt.** Es wird vielfach angenommen, daß ein rein thermisch angeregter Primärakt nicht existiert. Diese Annahme stützt sich hauptsächlich darauf, daß die früher ausgeführten Messungen sehr schlecht reproduzierbar waren, und daß Sauerstoff die Polymerisation beschleunigt (11, 30, 49). Die Wirkung des Sauerstoffs beruht wahrscheinlich darauf, daß dieser mit zahlreichen organischen Verbindungen Peroxyde bildet, die, wie im nächsten Abschnitt näher ausgeführt wird, starke Katalysatoren für die Polymerisation sind. Die im folgenden mitgeteilten Versuche, die unter strengem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt sind, zeigen jedoch, daß der Polymerisationsprozeß (mindestens beim Styrol) auch auf rein thermischem Wege hervorgerufen werden kann.

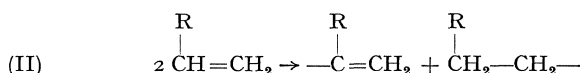
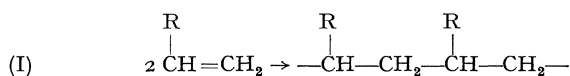
Die Möglichkeiten, die hierbei in Frage kommen, lassen sich nach ihrer Reaktionsordnung in monomolekulare und bimolekulare einteilen:

$\alpha$ ) *Monomolekulare Prozesse.* Von diesen ist zunächst die Möglichkeit zu erwähnen, daß auf Grund einer Interferenz der innermolekularen Schwingungen in der Doppelbindung ein Energiebetrag entsteht, der diese zur Weiterreaktion mit einem Monomeren befähigt. Hat dieser speziell den Wert von etwa 55 Kcal (Differenz der Bindungsenergie der einfachen und der Doppelbindung), so kann man von einem „Aufklappen“ der Doppelbindung sprechen.

Andererseits wäre es möglich, daß das Molekül in 2 Teile gesprengt wird, die Radikalcharakter haben und daher in besonderem Maße zur Weiterreaktion befähigt sind. Die Absprengung eines H-Atoms würde z. B. 95 Kcal erfordern. Da die Aktivierungswärme des Primäraktes jedoch nur etwa 23 Kcal beträgt, kommt dieser Mechanismus nicht in Frage.

$\beta$ ) *Bimolekulare Prozesse.* Hier wäre daran zu denken, daß durch einen wirksamen Stoß eines anderen Moleküls auf die Doppelbindung ein Energiebetrag übertragen wird, der zu einem aktivierten Zustand führt.

Von mehr „chemischen“ Mechanismen kämen folgende in Betracht:



Der erste hiervon erfordert, wie FLORY (10) ausführt, wenn man  $\text{R}=\text{H}$  setzt, 29 Kcal, wenn man ein aromatisches Radikal einführt, einige Kcal weniger. Mechanismus (II) erfordert etwa 50 Kcal, kommt also nicht in Betracht.

Genauere kinetische Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln bei variiertem Konzentration sind von H. SÜSS und Mitarbeitern (53, 54) am Styrol gemacht worden, ferner von G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN (32). Besonders die letzteren zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit, so daß eine Beeinflussung der Reaktion durch unkontrollierte Verunreinigungen (z. B. Peroxyde) als ausgeschlossen gelten kann. Rechnet man die Geschwindigkeit des Primäraktes nach Gl. (17) aus, so zeigt sich, daß diese weder nach der 1. noch nach der 2. Ordnung geht. Das geht aus Tabelle 12 hervor, in der einmal (5. Spalte)  $v_A/c_{St}$  ausgerechnet ist, was bei 1. Ordnung der Reaktion konstant sein sollte, andererseits  $v_A/c_{St}^2$ , was bei Zutreffen der 2. Ordnung konstant sein sollte (6. Spalte). Wie man sieht, ist beides nicht der Fall. Die Reaktionsordnung liegt zwischen den beiden Möglichkeiten, und zwar für jedes Lösungsmittel in anderer Weise.

Nach SÜSS, PILCH und RUDORFER (53) ist die einfachste Erklärung für diesen Sachverhalt die, daß der Primärakt entweder durch einen Stoß zweier Styrolmoleküle untereinander oder durch den Stoß eines

Tabelle 12. Geschwindigkeit des Primäraktes von Styrol in drei Lösungsmitteln bei 100°. [SCHULZ, DINGLINGER und HUSEMANN (32).]

$c_{St}$	$v_{Br} \cdot 10^8$	$\bar{P}$	$v_A \cdot 10^8$	$v_A/c_{St} \cdot 10^8$	$v_A/c_{St}^2 \cdot 10^8$
a) Reines Styrol					
8,65	48,8	1915	25,4	2,94	0,339
b) Benzol					
0,6	0,185	900	0,205	0,35	0,58
1,0	0,58	1195	0,485	0,485	0,485
2,5	3,78	1630	2,33	0,925	0,377
6,0	25,1	1905	13,2	2,20	0,365
c) Äthylbenzol					
0,6	0,267	407	0,655	1,09	1,82
1,0	0,782	620	1,27	1,27	1,27
3,0	6,22	1160	5,36	1,79	0,60
6,0	26,6	1720	15,5	2,6	0,44
d) Diäthylbenzol					
0,7	0,298	277	1,07	1,53	2,19
1,5	1,72	540	3,00	2,00	1,33
3,0	5,38	930	5,78	1,93	0,64
6,0	24,9	1620	15,1	2,52	0,42

Styrolmoleküls mit einem Lösungsmittelmolekül angeregt wird, wobei die Stoßausbeuten verschieden sind. Die Autoren bringen dies durch die Gleichung

$$v_A = k_1 c_{St}^2 + k_2 (N - c_{St}) c_{St} \quad (22)$$

zum Ausdruck. Die Gesamtzahl der im Liter vorhandenen Mole  $N$  rechnen sie als unabhängig vom Mischungsverhältnis. Letzteres ist nicht ganz korrekt, so daß man besser schreibt

$$v_A = k_1 c_{St}^2 + k_2 c_{St} c_L, \quad (23)$$

wobei  $c_L$  die Konzentration des Lösungsmittels ist (die Konzentrationen werden in Mol/l gerechnet). Die Nachprüfung von Gl. (23) erfolgt zweckmäßigerweise graphisch, nachdem man sie noch durch  $c_{St}^2$  dividiert. Man erhält dann

$$\frac{v_A}{c_{St}^2} = k_1 + k_2 \frac{c_L}{c_{St}}. \quad (24)$$

Ist dieser Ansatz richtig, so muß eine Gerade resultieren, wenn man  $v_A/c_{St}^2$  gegen das Molverhältnis von Lösungsmittel und Styrol aufträgt. Der Ordinatenabschnitt ist dann gleich der Reaktionskonstante zweier Styrolmoleküle, die Neigung gleich der Konstante für die Reaktion zwischen Styrol und Lösungsmittel. Für ein völlig indifferentes Lösungsmittel wäre  $k_2 = 0$ , und wir bekämen eine horizontale Gerade, entsprechend einer Reaktion 2. Ordnung.

Diese Auftragung ist in Abb. 12 für die Polymerisation des Styrols in einigen Kohlenwasserstoffen bei 100° C vorgenommen. Aus der Linearität der Kurven geht hervor, daß die Gl. (23) bzw. (24) gut erfüllt ist. [Die

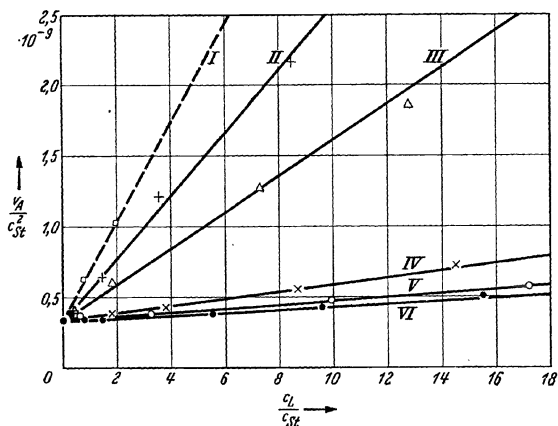


Abb. 12. Geschwindigkeit des Primäraktes in verschiedenen Lösungsmitteln nach Gl. (24). I Styrol und Polystyrol. II Diäthylbenzol. III Äthylbenzol. IV Toluol. V Benzol. VI Zyklohexan. [SCHULZ, DINGLINGER UND HUSEMANN (32).]

gestrichelte Linie gilt für ein Lösungsmittel, das die gleiche Wirksamkeit wie das Styrol hat. Merkwürdigerweise liegt auf dieser Linie das Polystyrol, wenn man dessen Konzentration in Grundmolen pro Liter rechnet.

Tabelle 13. Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf den Primärakt bei 100°. [SCHULZ, DINGLINGER UND HUSEMANN (32).]

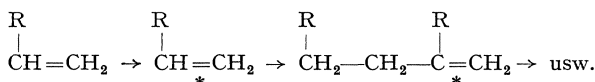
Lösungsmittel	$k_2 \cdot 10^9$	$\frac{k_2(\text{Lösungsmittel})}{k_2(\text{Styrol})}$	$q_A$ Kcal
Styrol . . . . .	3,34	1,00	23,3
Zyklohexan . . . . .	0,10	0,030	22,5
Benzol . . . . .	0,14	0,042	23,0
Toluol . . . . .	0,31	0,093	22,4
Äthylbenzol. . . . .	1,23	0,37	21,3
Diäthylbenzol . . . . .	2,17	0,65	22,1
Polystyrol . . . . .	3,4	1,02	24,8

In der Tabelle 13 sind die so ermittelten Reaktionskonstanten für 100° zusammengestellt. Aus der Messung bei zwei Temperaturen ergeben sich die Aktivierungswärmen für die Reaktion zwischen Styrol- und Lösungsmittelmolekülen, die in der 4. Spalte angegeben sind. Man sieht, daß diese nur um Beträge schwanken, die kaum außerhalb der Fehlergrenze liegen. Dabei unterscheiden sich die verschiedenen Lösungsmittel chemisch ziemlich stark voneinander (man vgl. Zyklohexan, Benzol, Diäthylbenzol).

Hieraus muß der Schluß gezogen werden, daß der Primärakt kein chemischer Prozeß im eigentlichen Sinne ist, sondern nur in einer Stoßanregung der Doppelbindung besteht. Dabei ist die übertragene Stoßenergie vom Lösungsmittel fast unabhängig, dagegen hat jedes Lösungsmittel eine charakteristisch verschiedene Stoßausbeute.

Nach den Messungen von SÜSS, PILCH und RÜDORFER (53) fällt Chlorbenzol seiner Wirksamkeit nach in die Reihe der hier angegebenen Kohlenwasserstoffe. Jedoch aktivieren Dichloräthan, Hexachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff außerordentlich viel stärker. Von diesen sind die beiden ersten für genauere Versuche jedoch ungeeignet, da sie bei den Polymerisationstemperaturen HCl unter Bildung ungesättigter Produkte abspalten.  $\text{CCl}_4$  scheint indessen eine deutlich katalytische Wirksamkeit zu entfalten. Es zeigt sich hier vielleicht eine Verwandtschaft zu dem allerdings um einige Größenordnungen stärker wirksamen Zinntetrachlorid.

b) **Wachstum und Abbruch.** Das Wachstum ließe sich prinzipiell als eine Energiekette oder eine Radikalkette auffassen. Im ersten Fall (4, 18) könnte man annehmen, daß die Reaktion in ähnlicher Weise erfolgt wie bei einer „schrittweisen“ Polymerisation, daß jedoch die immer wieder am Ende auftretende Doppelbindung einen Energiebetrag behält (durch \* angedeutet), der sie zu rascher Weiterreaktion befähigt:



Dagegen nehmen andere Forscher (40, 29) den auf S. 369 angedeuteten Radikalkettenmechanismus an. Da bei der Polymerisation Kettenlängen bis etwa 10000 auftreten, Energieketten jedoch im allgemeinen weniger Glieder enthalten, und da ferner das Wachstum außerordentlich rasch verläuft, kommt dem Radikalmechanismus wohl von vornherein mehr Wahrscheinlichkeit zu.

Legen wir dem Wachstum eine *Energiekette* zugrunde, so ist die einfachste Annahme für den Abbruch die, daß durch einen geeigneten Stoß eines Styrol- oder Lösungsmittelmoleküls die Anregungsenergie der Doppelbindung aufgehoben wird. Nach einem Vorschlag von Süss und Mitarbeitern (53) wäre dann für die Abbruchgeschwindigkeit in Analogie zu der für den Primärakt geltenden Gl. (22)

$$v_C = k_3 c^* c_{\text{St}} + k_4 c^* (N - c_{\text{St}}) \quad (25)$$

zu setzen. Hierin ist  $c^*$  die Konzentration der wachsenden Ketten. Ferner nimmt Süss an, daß für die verschiedenen Reaktionskonstanten die Beziehung

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} \quad (26)$$

gilt. Setzen wir weiter für die Geschwindigkeit des Wachstums

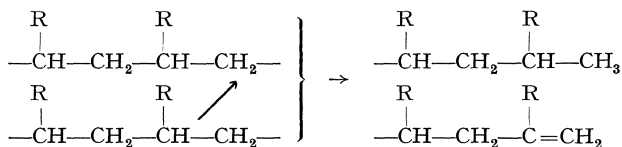
$$v_B = k_B c^* c_{\text{St}}, \quad (27)$$

so erhalten wir für den Polymerisationsgrad

$$\bar{P} = \frac{c_{St} k_B}{(k_3 - k_4) c_{St} + N k_4} \quad (28)$$

Gl. (28) gibt die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Konzentration, wie aus einer Gegenüberstellung mit Versuchsdaten hervorgeht, näherungsweise wieder, zeigt aber systematische Abweichungen im Bereich höherer Konzentrationen.

Legt man dem Wachstum eine *Radikalkette* zugrunde, so ist die nächstliegende Annahme für den Abbruch eine Reaktion zweier Radikale untereinander. Diese kann einerseits in einer Rekombination bestehen. Jedoch würde dieser Vorgang als Abbruch nur dann in Frage kommen, wenn die Ketten nur in *einer* Richtung wachsen; sonst würden am Ende des neuen Moleküls noch freie Valenzen bestehen bleiben, so daß das Wachstum weitergehen könnte. Andererseits kann entsprechend:



durch Übergang eines H-Atoms eine Absättigung unter Bildung einer Doppelbindung erfolgen (21, 29, 50)<sup>1</sup>.

Beide Mechanismen können, wenn das Wachstum nach zwei Seiten geht, auch innermolekular erfolgen, wobei im ersten Fall ein Ring entstehen würde<sup>2</sup>.

Es wäre schließlich noch denkbar, daß der Abbruch durch Reaktion einer wachsenden Kette mit einem Monomeren erfolgt (27, 17)<sup>3</sup>. Hierbei würde allerdings gleichzeitig eine neue Kette angeregt werden, so daß außerdem noch einer der beiden zuerst erwähnten Abbrüche eintreten müßte (sonst würde die Reaktion explosiv werden).

Diese verschiedenen Abbrüche hätten jeweils eine andere Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Konzentration zur Folge, wie aus der einer Arbeit von BREITENBACH (4) entnommenen Tabelle 14 hervorgeht.

<sup>1</sup> Es wäre noch möglich, daß Rekombination und eigentliche Abbruchreaktion nebeneinander stattfinden. Würde das in stärkerem Maße der Fall sein, so müßte sich das in einer stark „verschmierten“ Polymolekularität auswirken, was nach den bisherigen Fraktionierungen am Polyisobutylen und Polystyrol nicht der Fall ist (vgl. Abschn. 3).

<sup>2</sup> Das ist allerdings nach STAUDINGER (40) unwahrscheinlich.

<sup>3</sup> MELVILLE (17) fand einen derartigen Abbruchmechanismus bei der Polymerisation von Acetylen, die durch optisch angeregte Hg-Atome induziert wurde. Es zeigte sich hierbei, daß die Länge der Reaktionsketten unabhängig vom Druck des Acetylen war (im Bereich von 0,1—760 mm Hg). Das ist nur dadurch zu erklären, daß Wachstum und Abbruch zwei verschiedene Reaktionen der wachsenden Ketten mit den Monomeren sind.

Tabelle 14. Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Konzentration.

Primärakt	Abbruch I $v_C \sim c^*$	Abbruch II $v_C \sim c^{*2}$	Abbruch III $v_C \sim c^* c_{St}$
$v_A \sim c_{St}$	$\sim c_{St}$	$\sim c_{St}^2$	$\sim c_{St}^0$
$v_A \sim c_{St}^2$	$\sim c_{St}$	$\sim c_{St}$	$\sim c_{St}$

In der Abb. 13a ist für eine Reihe von Lösungsmitteln der Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Styrolkonzentration dargestellt [nach Messungen von SCHULZ, DINGLINGER und HUSEMANN (32)]<sup>1</sup>. Es zeigt sich, daß Abbruch I und III mit den Messungen nicht in Einklang

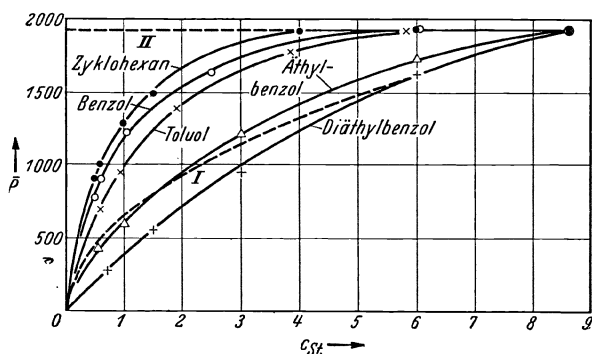


Abb. 13a. Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Styrolkonzentration in verschiedenen Lösungsmitteln bei 100°. I Berechnet für monomolekularen Primärakt. II Berechnet für bimolekularen Primärakt.

stehen, da dann unabhängig von der Reaktionsordnung des Primäraktes der Polymerisationsgrad proportional  $c_{St}$  bzw. unabhängig von  $c_{St}$  sein müßte, was offensichtlich nicht der Fall ist. Es kommt also nach den Messungen nur der bimolekulare Abbruch II in Frage. Vollständig reicht allerdings auch dieser Mechanismus zur Erklärung der Befunde nicht aus; sonst müßten in Abb. 13a sämtliche gemessenen Kurven zwischen den beiden gestrichelten Kurven liegen, die für monomolekularen bzw. bimolekularen Primärakt kombiniert mit Abbruch II berechnet sind. Bei kleinen Konzentrationen werden jedoch die Polymerisationsgrade zu niedrig.

Diese Abweichungen könnten durch einen Eingriff des Lösungsmittels hervorgerufen sein, oder auch nur eine Folge der niedrigen Konzentration der wachsenden Ketten sein, durch die z. B. ein innermolekularer Abbruch begünstigt würde. In letzterem Falle würde das Lösungsmittel nur auf dem Umweg über eine Beschleunigung des Primäraktes auf den Abbruch

<sup>1</sup> Ähnliche Kurven werden von Süss und Mitarbeitern (53, 54) angegeben. Wir geben hier die Messungen von SCHULZ, DINGLINGER und HUSEMANN wieder, weil sie mit größeren Vorsichtsmaßregeln ausgeführt und daher genauer sind.



und damit den Polymerisationsgrad Einfluß nehmen. Das läßt sich auf folgendem Weg nachprüfen.

Wir setzen für die Abbruchgeschwindigkeit nach Tabelle 14 II

$$v_C = k_C c^{*2}. \quad (29)$$

Für den Polymerisationsgrad ergibt sich dann nach Einsetzen von (27) und (29) in Gl. (14)

$$\bar{P} = \frac{k_B}{k_C} \cdot \frac{c_{St}}{c^*}. \quad (30)$$

Andererseits ist bei stationärer Reaktion<sup>1</sup>

$$v_A = v_C = k_C c^{*2} \quad (31)$$

und damit

$$c^* = \sqrt{\frac{v_A}{k_C}}. \quad (32)$$

Aus (30) und (32) folgt dann

$$\bar{P} = \frac{k_B}{\sqrt{k_C}} \cdot \frac{c_{St}}{\sqrt{v_A}}. \quad (33)$$

Bei einer bestimmten Temperatur müßte also

$$\bar{P} \sqrt{v_A} \sim c_{St} \quad (34)$$

sein. Voraussetzung dieser Rechnung war, daß 1. das Lösungsmittel den Abbruch nicht unmittelbar beeinflußt, und 2. der Abbruch nur nach Gl. (29) verläuft.

In der Abb. 13 b ist  $\bar{P} \sqrt{v_A}$  gegen  $c_{St}$  aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei höheren Konzentrationen Gl. (34) zutrifft. Hier scheint also der Abbruch ohne „Störung“ durch die verschiedenen Lösungsmittel nur eine Reaktion zweier wachsender Ketten untereinander zu sein. Bei geringeren Konzentrationen wird der Polymerisationsgrad zu klein, d. h. ein zusätzlicher Abbruch tritt ein. Würde dieser nun durch die Lösungsmittel hervorgerufen sein, so müßten diese sich in ihrem Einfluß unterscheiden, d. h. jedes Lösungsmittel müßte eine andere Kurve ergeben (zumal sich die Lösungsmittel in ihrer Wirkung auf den Primärakt um etwa eine Größenordnung unterscheiden). Tatsächlich liegen aber alle Meßpunkte innerhalb der Fehlergrenzen auf einer gemeinsamen Linie, d. h. die Lösungsmittel unterscheiden sich nicht merklich. Es ist also nach diesen Versuchen sehr wahrscheinlich, daß die Lösungsmittel keinen direkten Einfluß auf den Kettenabbruch haben und daß dieser in erster Linie eine gegenseitige Reaktion zweier wachsender Ketten ist und bei geringen Konzentrationen durch einen innermolekularen oder sonstigen Abbruch überlagert wird.

<sup>1</sup> Bei Nichtzutreffen der Gl.  $v_A = v_C$  würde die Reaktion entweder „einschlafen“ oder sich bis zur Explosion steigern.

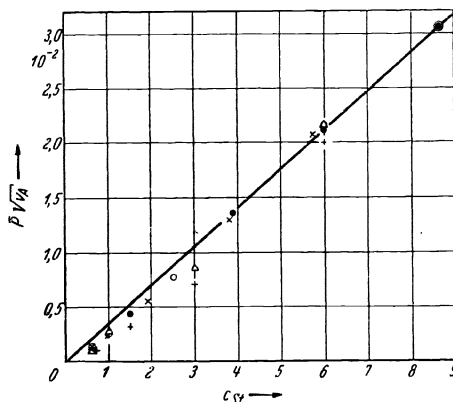


Abb. 13 b. Auftragung nach Gl. (34).

Es müßte möglich sein, falls diese Deutung der Versuche richtig ist, den „zusätzlichen“ Abbruch dadurch in seiner Wirkung vollständig zurückzudrängen, daß man ohne Änderung der sonstigen Reaktionsbedingungen die Geschwindigkeit des Primäraktes und damit  $c^*$  erhöht. Hierdurch müßte der Abbruch durch Reaktion zweier wachsender Moleküle so stark beschleunigt werden, daß andere Abbruchreaktionen ihm gegenüber verschwinden sollten. Wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, kann man dieses erreichen, indem man den Primärakt durch Zugabe von Benzoylperoxyd beschleunigt. Dieses greift in Wachstum und Abbruch nicht ein und es resultiert mit großer Genauigkeit die Abhängigkeit von  $\bar{P}$ ,  $v_A$  und  $c_{st}$ , die durch Gl. (34) zum Ausdruck gebracht ist.

SCHULZ und HUSEMANN (29) versuchten die Geschwindigkeit des Kettenwachstums zu messen, indem sie die Polymerisation von Styrol thermisch anregten, kurz darauf durch Abkühlen den Primärakt unterbrachen und dann durch fortlaufende Viskositätsmessungen den Wachstumsprozeß der angeregten Ketten zu erfassen suchten. Es zeigte sich dabei, daß zwischen 20 und 100° das Wachstum der Ketten nach höchstens 2 Minuten beendet ist.

Andererseits wäre die Geschwindigkeit des Wachstums zu berechnen, wenn die Geschwindigkeit des Abbruchs bekannt wäre, da man aus den Versuchsdaten nach Gl. (33) den Quotienten der Reaktionskonstanten von Wachstum und Abbruch  $k_B/\sqrt{k_C}$  ermitteln kann. Faßt man den Abbruch als Reaktion zweier freier Radikale untereinander auf, so kann man für ihn die von RICE und HERZFELD (22) für die Rekombinationsgeschwindigkeit von Radikalen ermittelten Werte einsetzen. Man erhält dann für eine Kette bei 100° C eine Wachstumsdauer von etwa 10–100 Sekunden. Als Wachstumsdauer ist dabei die Zeit bezeichnet, die zwischen Anregung und Abbruch bei einer einzelnen Kette verstreicht [SCHULZ und HUSEMANN (31)].

Bei der durch H-Atome angeregten Polymerisation von Methacrylsäureester im Dampfzustand fand MELVILLE (18) durch intermittierende Belichtung eine Wachstumsdauer der Ketten von etwa  $10^{-2}$  sec. Dieser niedrige Wert liegt einerseits daran, daß seine Ketten etwa um zwei Größenordnungen kürzer sind als die des Styrols; andererseits wohl aber auch daran, daß der Methacrylsäureester leichter polymerisiert als das Styrol.

## 7. Katalysatoren und Inhibitoren.

Eine große Anzahl sehr verschiedenartiger Stoffe, wie organische und anorganische Peroxyde, Ozonide, Alkalimetalle, alkaliorganische Verbindungen, Zinntetrachlorid, Borfluorid usw. beschleunigen die Polymerisation von Vinylverbindungen. Wegen der großen technischen Bedeutung dieser Vorgänge sind bereits eine sehr große Zahl von Einzeluntersuchungen über sie ausgeführt worden (1, 11, 31, 38, 39, 40, 58, 61, 62, 64). Im folgenden soll hauptsächlich auf die Arbeiten eingegangen werden, die einen direkten Einblick in den Reaktionsmechanismus der Beschleunigerwirkung gestatten<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Der Ausdruck Katalysator soll vermieden werden, solange es nicht bewiesen ist, daß eine echt katalytische Wirkung vorliegt. Bei der Polymerisation des Acetylens durch angeregte Quecksilberatome stellte MELVILLE (17) fest, daß letztere verbraucht werden. Das ist möglicherweise auch mit den Peroxyden der Fall.

Da der Polymerisationsprozeß aus drei Teilvorgängen zusammengesetzt ist, kann man theoretisch drei mögliche Haupttypen von Beschleunigern unterscheiden, je nachdem welcher Teilvorgang primär beeinflußt wird. Eine Polymerisation würde beschleunigt werden, wenn

1. der Primärvorgang beschleunigt wird,
2. der Wachstumsvorgang beschleunigt wird,
3. der Kettenabbruch gehemmt wird.

Da diese drei Reaktionen ziemlich verschiedenartige chemische Vorgänge sind, ist es von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß es Katalysatoren bzw. Beschleuniger gibt, die nur *einen* Teilvorgang beeinflussen. Man wird aber mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß manche Stoffe auch in mehr als einen Teilvorgang eingreifen, so daß unter Umständen sehr komplexe Wirkungsweisen vorkommen können.

Beschleunigerwirkungen der dritten Art sind bisher im homogenen System nicht nachgewiesen worden. Diese würden sich dadurch äußern, daß im gleichen Maße wie die Beschleunigung der Polymerisationsgrad ansteigt. Bei allen bisherigen Kettenlängenbestimmungen (40, 29, 31, 61) zeigte sich, daß der Polymerisationsgrad um so stärker abnimmt, je mehr man die Reaktion beschleunigt; wie z. B. aus der Tabelle 15 hervorgeht<sup>1</sup>.

Tabelle 15. Wirkung einiger Katalysatoren.  
[SCHULZ und HUSEMANN (29).]

Katalysator	Temperatur	Dauer	$\eta_{sp}/c_{gm}$
1 % $\text{BF}_3$ -Essigsäure . .	27°	4 Wochen	43,0
1 % $\text{BF}_3$ -Essigsäure . .	60°	5 Tage	21,8
$\text{BF}_3$ -Gas (Spuren) . . .	60°	5 Tage	20,8
Benzoylperoxyd . . . .	60°	4 Stunden	5,6
$\text{BF}_3$ -Gas (wenig) . . .	0°	1,5 Stunden	2,6
$\text{BF}_3$ -Gas (gesättigt) . .	-10°	0,5 Stunden	1,35

Man kann aus diesem Befund unmittelbar schließen, daß in all diesen Versuchen eine starke Beschleunigung des Primäraktes stattgefunden hat. Man wäre weiter geneigt, aus der Verkleinerung des Polymerisationsgrades zu schließen, daß der zugesetzte Stoff auch in den Abbruchmechanismus unmittelbar eingreift. Doch ist dieser Schluß unsicher, da man über den Abbruch, wie noch gezeigt wird, erst nach einer eingehenden Analyse etwas Sicheres aussagen kann.

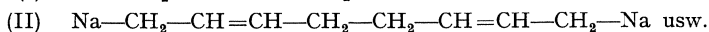
Den Mechanismus der Beschleunigerwirkungen kann man einmal in chemischer Weise untersuchen, indem man durch Abfangmethoden Zwischenstufen des Vorganges zu isolieren sucht. Andererseits kann man, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, die Geschwindigkeit der Reaktion und den Polymerisationsgrad unter variierten Bedingungen messen und daraus Schlüsse zu ziehen suchen. Die ersterwähnte Methode hat den

<sup>1</sup> Man kann den Polymerisationsgrad als ungefähr proportional dem Wert  $\eta_{sp}/c_{gm}$  ansehen (vgl. Abschnitt 2).

Vorteil, daß man die Zwischenstufen der Reaktion, über die man Aussagen macht, auch tatsächlich als chemische Verbindungen in Händen hat. Sie hat aber den Nachteil, daß man sie nur dann anwenden kann, wenn die entstehenden Kettenmoleküle nicht zu groß sind. Man muß daher unter ziemlich extremen Bedingungen arbeiten, und der Schluß von dem hierbei gefundenen Reaktionsmechanismus auf den Mechanismus, bei dem langkettige Produkte entstehen, entbehrt der völligen Sicherheit. Arbeitet man andererseits unter Bedingungen, bei denen hochmolekulare Stoffe mit Polymerisationsgraden von einigen 100 bis einigen 1000 entstehen, so kann man z. B. eine Verbindung zwischen Substrat und Beschleuniger nicht mehr sicher identifizieren, da dann das Molekül des letzteren massenmäßig neben dem des Substrates fast völlig verschwindet. Man ist in diesen Fällen darauf angewiesen, aus der Ordnung der Bruttoreaktion und der Teilreaktionen in Abhängigkeit von den Konzentrationen des Substrates, des Beschleunigers, der Temperatur usw. den Mechanismus zu ermitteln. Am günstigsten wäre wohl eine Kombination beider Methoden.

Da sich dieses Gebiet noch ziemlich am Anfang der Entwicklung befindet, kann im folgenden nur über einzelne Arbeiten berichtet werden, die jeweils von verschiedenen Ausgangspunkten her Beschleunigerwirkungen untersuchen und deshalb auch noch kein völlig geschlossenes Bild der Sachlage ergeben.

Von ZIEGLER und Mitarbeitern (62—65) wurde eingehend die Polymerisation von Butadien und Abkömmlingen (ferner Vinylverbindungen wie Styrol usw.) durch Alkalimetalle untersucht. Um die Zwischenprodukte zu erfassen, wandte ZIEGLER große Mengen Alkalimetall im Verhältnis zum Substrat an und arbeitete in einigen Fällen auch in großen Verdünnungen. Er konnte hierbei nachweisen, daß sich primär ein 1,4-Anlagerungsprodukt bildet (I), das dann durch „metallorganische Synthese“ fortlaufend weitere Moleküle Butadien zwischen das Alkalimetall und den Kohlenwasserstoff einlagert (II)



Eine Isolierung der Zwischenstufen ist natürlich daran gebunden, daß das Wachstum gegenüber der Bildung des ersten Additionsproduktes nicht zu rasch vor sich geht.

Im Falle der Reaktion des Dimethylbutadiens mit Li konnten die einzelnen Stadien gut voneinander getrennt werden, da die Teilreaktionen sämtlich ziemlich langsam verlaufen. Man gewinnt hier z. B. leicht das

erste Anlagerungsprodukt  $\text{Li}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Li}$ . Dieses lagert in

ätherischer Lösung weiteres Dimethylbutadien in einer langsamen Reaktion an usw. Die verschiedenen polymeren Produkte lassen sich durch ihre charakteristischen Farben leicht unterscheiden. Beim Butadien verläuft jedoch der Wachstumsprozeß so rasch, daß man hier auch unter vorsichtigen Bedingungen (wenn man z. B. im Verhältnis zum Alkalimetall nur wenig Butadien zugibt) die ersten Reaktionsprodukte, wie das Dimere, Trimere usw., in reiner Form nicht mehr erhalten kann, sondern



in diesem Falle nicht nur die Rolle des Kettenerregers, sondern auch die des Kettenbrechers, so daß man ganz unabhängig davon, ob die höheren Polymeren durch metallorganische Synthese oder durch Kettenpolymerisation entstehen, als Endprodukte immer Moleküle mit Alkaliatomen an ihren Enden erhalten wird.

Es soll hiermit nun nicht behauptet werden, daß ein kettenartiger Verlauf tatsächlich vorliegt. Jedoch darf darauf hingewiesen werden, daß die ZIEGLERSchen Versuche derartige Möglichkeiten nicht ausschließen. Bei der technischen Butadienpolymerisation wird mit hohen Butadienkonzentrationen und geringen Alkalimengen gearbeitet. Die

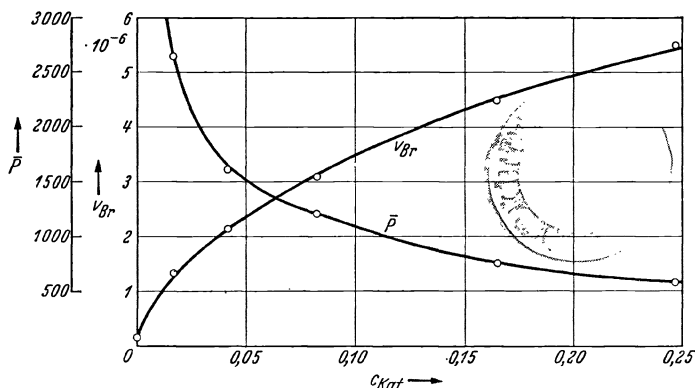
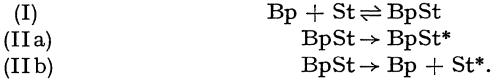


Abb. 14. Bruttogeschwindigkeit ( $v_{Br}$ ) und mittlerer Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Benzoylperoxykonzentration ( $c_{kat}$ ). Unverdünntes Styrol bei 27° C. [SCHULZ und HUSEMANN (31).]

Tatsache, daß hierbei hochmolekulare Produkte entstehen und die Polymerisation rasch geht, legt den Schluß nahe, daß hierbei kettenartige Vorgänge eine Rolle spielen.

Die beschleunigende Wirkung von *Peroxyden* auf den Polymerisationsvorgang ist schon lange bekannt (z. B. 11, 38, 40). Eine eingehende Untersuchung der Einwirkung von Benzoylperoxyd (Bp) auf Styrol mit dem Ziel, Aufklärung über die Teilvorgänge zu erhalten, wurde von G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN (31) ausgeführt. Abb. 14 zeigt das Anwachsen der Bruttogeschwindigkeit und die Abnahme des Polymerisationsgrades bei zunehmender Konzentration des Bp. Dividiert man entsprechend Gl. (17) die Bruttogeschwindigkeit durch den Polymerisationsgrad, so erhält man die Geschwindigkeit des Primäraktes  $v_A$ , die in Abb. 15 gegen die Bp-Konzentration aufgetragen ist. Es zeigt sich, daß das Bp den Primärakt proportional seiner Konzentration beschleunigt. Die Abhängigkeit von  $v_A$  von der Styrolkonzentration ist schwächer als linear. Hieraus kann man schließen, daß sich aus dem Styrol und dem Bp in einem vorgelagerten Gleichgewicht ein ARRHENIUSscher Zwischenkörper bildet (I), der dann in eine angeregte Form übergeht (IIa) oder sich in angeregtes Styrol (St\*) und Bp spaltet (IIb)



Nur Fall (IIb) wäre eine echte Katalyse. Durch eine kinetische Analyse läßt sich indessen nicht entscheiden, ob Gl. (IIa) oder (IIb) zutrifft, da beide Reaktionen monomolekular sind.

Tritt bei der Reaktion ein ARRHENIUSSCHER Zwischenkörper auf, so muß sie der Gleichung

$$v_A = k_A \frac{G c_{St} c_{Kat}}{1 + G c_{St}} \quad (35)$$

gehörchen [G ist die Gleichgewichtskonstante nach (I),  $k_A$  die Geschwindigkeitskonstante nach (IIa) oder (IIb),  $c_{St}$  die Konzentration des Styrols,  $c_{Kat}$  die des Bp; vgl. G. M. SCHWAB (33)]. Die nach (35) zu erwartende

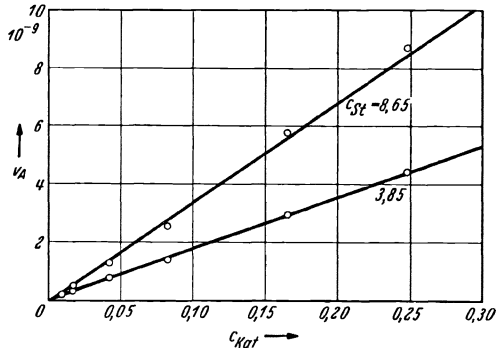


Abb. 15. Geschwindigkeit des Primäraktes ( $v_A$ ) in Abhängigkeit von der Benzoylperoxydkonzentration. Styrol bei 27°C. (SCHULZ und HUSEMANN.)

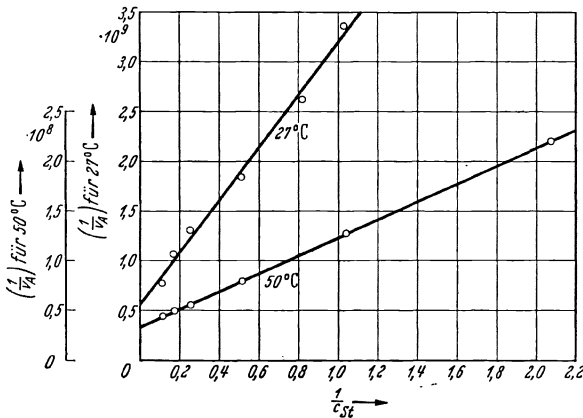


Abb. 16. Geschwindigkeit des Primäraktes gegen die Styrolkonzentration nach Gl. (35 a). (SCHULZ und HUSEMANN.)

lineare Abhängigkeit von  $c_{Kat}$  ist durch Abb. 15 nachgewiesen. Bildet man von Gl. (35) den Reziprokwert, so erhält man

$$\frac{1}{v_A} = \frac{1}{c_{Kat} k_A} + \frac{1}{k_A G c_{Kat} c_{St}}, \quad (35 a)$$

es muß also die reziproke Geschwindigkeit des Primäraktes von der reziproken Styrolkonzentration linear abhängen. Die entsprechende

Auftragung in Abb. 16 zeigt, daß dieses der Fall ist. Im einzelnen ergibt sich

$$k_A = 10^{10,87} e^{-\frac{23700}{RT}}$$

Ein Vergleich mit den Werten der thermischen Polymerisation (S. 391) zeigt, daß die beschleunigende Wirkung des Peroxydes in einer Erhöhung der Aktionskonstante um etwa 5 Größenordnungen, dagegen nicht in der Herabsetzung der Aktivierungsenergie beruht. Aus der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $G$  von der Temperatur ergibt sich, daß der Zwischenkörper eine endotherme Verbindung mit einer Bildungswärme von etwa  $-4500$  cal ist.

Über die Frage, ob das Bp auch in den Wachstums- und Abbruchmechanismus eingreift, bekommt man Aufschluß, wenn man die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von den Konzentrationen des Styrols und des Bp mißt. In der Tabelle 16 sind die wichtigsten

Tabelle 16.

Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Katalysator- und Styrolkonzentration bei drei Abbruchmechanismen und vier Einwirkungsarten des Katalysators. [SCHULZ und HUSEMANN (31)].

Der Katalysator beeinflusst:	Abbruch I $v_C \sim c_{St}^*$	Abbruch II $v_C \sim c_{St}^{*2}$	Abbruch III $v_C \sim c_{St}^* c_{St}$
A. Primärakt allein . .	$\sim c_{Kat}^0 c_{St}$	$\sim c_{Kat}^{-1/2} (c_{St} + G c_{St}^2)^{1/2}$	$\sim c_{Kat}^0 c_{St}^0$
B. Primärakt und Wachstum . . . . .	$\sim c_{Kat} c_{St}$	$\sim c_{Kat}^{1/2} (c_{St} + G c_{St}^2)^{1/2}$	$\sim c_{Kat} c_{St}^0$
C. Primärakt und Ab- bruch . . . . .	$\sim c_{Kat}^{-1} c_{St}$	$\sim c_{Kat}^{-3/2} (c_{St} + G c_{St}^2)^{1/2}$	$\sim c_{Kat}^{-1} c_{St}^0$
D. Primärakt, Wachs- tum und Abbruch .	$\sim c_{Kat}^0 c_{St}$	$\sim c_{Kat}^0 (c_{St} + G c_{St}^2)^{1/2}$	$\sim c_{Kat}^0 c_{St}^0$

12 Möglichkeiten zusammengestellt. Wie man sieht, hängt der Polymerisationsgrad davon ab, welchen Teilvorgang der Beschleuniger beeinflusst und ferner von der Art des Kettenabbruchs. Für letzteren sind wieder die drei im Abschnitt 6 (Tabelle 14) behandelten Mechanismen berücksichtigt.

Die Versuche zeigen, daß der unter AII eingetragene Mechanismus, demzufolge das Bp nicht in Wachstum und Abbruch eingreift, die Resultate bei weitem am besten wiedergibt. Ist dieses der Fall, dann muß genau wie für die rein thermische Polymerisation (vgl. Abschnitt 6) zwischen dem Polymerisationsgrad, der Styrolkonzentration und der Geschwindigkeit des Primäraktes die einfache Beziehung

$$\bar{P} = \frac{k_B}{k_C^{1/2}} \cdot \frac{c_{St}}{\sqrt{v_A}} \quad (34)$$

gelten ( $k_B$  und  $k_C$  sind wieder die Geschwindigkeitskonstanten des Wachstums und Abbruchs). Abb. 17, in der  $\bar{P}$  als Funktion von  $\frac{c_{St}}{\sqrt{v_A}}$



für eine größere Zahl verschiedenartiger Meßreihen aufgetragen ist, zeigt, daß Gl. (34) ausgezeichnet erfüllt ist. Hieraus ist zu schließen, daß das Peroxyd nur den Primärakt beschleunigt, daß es also in einer sehr reinen Form den ersten der drei anfangs erwähnten Typen von Beschleunigern repräsentiert. Die Verkleinerung des Polymerisationsgrades bei Zusatz von Peroxyd kommt also nicht dadurch zustande, daß dieses die Ketten direkt abbricht, sondern dadurch, daß es durch Beschleunigung des Primäraktes die Zahl der gleichzeitig wachsenden Ketten erhöht und somit auf indirektem Wege ihren gegenseitigen Abbruch beschleunigt.

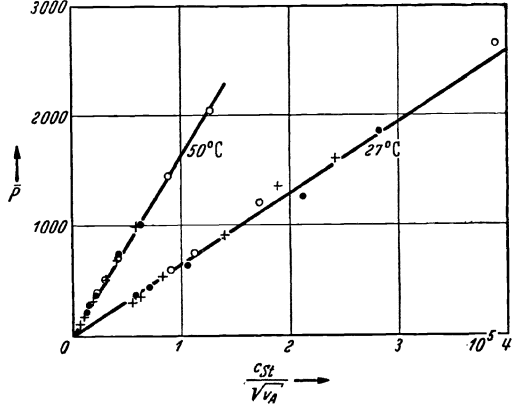


Abb. 17. Polymerisationsgrad gegen  $c/\sqrt{v_A}$  nach Gl. (34). + Meßreihen bei variierter Styrolkonzentration. ● ○ Meßreihen bei variierter Bp-Konzentration. (SCHULZ und HUSEMANN.)

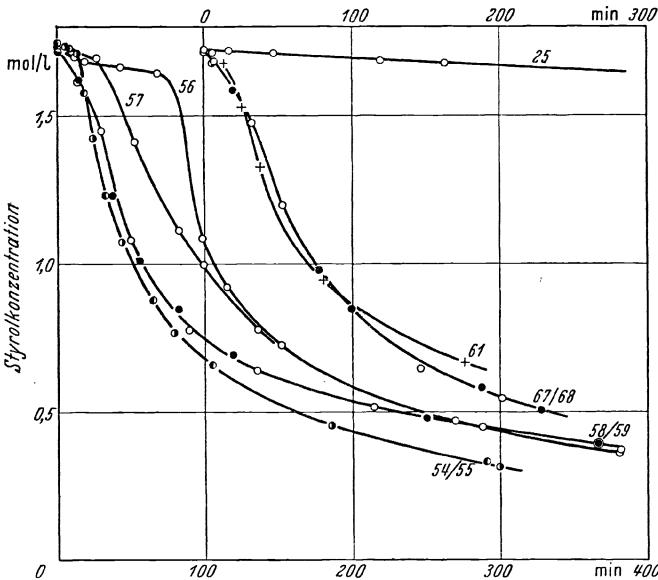


Abb. 18. Polymerisation von Styrol in Tetrachlorkohlenstoff mit Zinntetrachlorid als Katalysator. [GWYN WILLIAMS (61).]

Über die Einwirkung von Zinntetrachlorid veröffentlichte GWYN WILLIAMS (61) eine eingehende Untersuchung. Abb. 18 zeigt einige

Zeitkurven des Bruttoumsatzes. Man beobachtet am Anfang eine Induktionsperiode. Nach GWYN WILLIAMS ist diese dadurch zu erklären, daß Spuren von Wasser HCl aus dem  $\text{SnCl}_4$  abspalten, dieses sich dann an einen primär gebildeten Komplex von Styrol und  $\text{SnCl}_4$  anlagert und ihn am Weiterreagieren verhindert. Erst wenn alles HCl durch diese Anlagerung verbraucht ist, kann die eigentliche Reaktion beginnen. Die Kettenlänge wird durch das  $\text{SnCl}_4$  sehr stark herabgesetzt; die Polymerisationsgrade liegen in den Versuchen zwischen 10 und 25. Man erkennt aus all diesem, daß das  $\text{SnCl}_4$  den Primärakt außerordentlich stark beschleunigt. Ob es in die weiteren Vorgänge (Wachstum und Abbruch) eingreift, bzw. ob überhaupt ein Radikalmechanismus anzunehmen ist, kann aus den bisherigen Messungen von GWYN WILLIAMS noch nicht entnommen werden.

Eine große Anzahl von Substanzen haben eine den Katalysatoren entgegengesetzte Wirkung. Besonders naheliegend ist die Annahme, daß die hemmende Wirkung dieser Inhibitoren in einer Beschleunigung des Kettenabbruchs besteht, wie es für zahlreiche andere Kettenreaktionen nachgewiesen ist [vgl. z. B. SEMENOFF (34), WEBER (59)]. Genauere quantitative Untersuchungen sind über die inhibierende Wirkung des Hydrochinons von TAYLOR und VERNON (56) und später für eine größere Anzahl von Substanzen von JEU und ALYEA (12) gemacht worden. Die letztgenannten Autoren regten die Polymerisation durch Einstrahlung von ultraviolettem Licht an. Ohne Inhibitor ergab sich hierbei ein Verlauf nach der 1. Ordnung. Wurde ein Inhibitor in der Konzentration  $c_i$  zugesetzt, so verlief die Reaktion nach folgender Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{k_1 + k_2 c_i}, \quad (36)$$

wobei  $k$ ,  $k_1$  und  $k_2$  Konstanten sind und die übrigen Zeichen die gleiche Bedeutung haben wie in Gl. (18). Nach JEU und ALYEA ist der Befund folgendermaßen zu erklären<sup>1</sup>.

Die Anzahl der Kettenglieder  $P$  ist umgekehrt proportional der Wahrscheinlichkeit  $\beta$ , mit der bei jedem einzelnen Schritt der Reaktion ein Kettenabbruch erfolgen kann. Bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit für den Kettenabbruch ohne Inhibitor mit  $\beta_1$ , für den durch Inhibitor veranlaßten Abbruch mit  $\beta_2$ , so ist die Gesamtwahrscheinlichkeit des Abbruchs

$$\beta = \beta_1 + \beta_2.$$

Variieren wir in einer Meßreihe  $c_i$ , so kann man  $\beta_1$  als konstant ansehen und  $\beta_2$  der Inhibitorkonzentration proportional setzen. Es ist dann

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{k_1 + k_2 c_i}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck für  $\bar{P}$  in Gl. (18) ein, so erhalten wir Gl. (36).

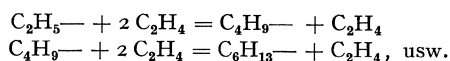
<sup>1</sup> Wir weichen dabei etwas von der Darstellungsweise bei JEU und ALYEA ab, um den Zusammenhang mit den vorangegangenen Ausführungen besser hervortreten zu lassen [vgl. ferner (7, 34, 59)].

Hierin ist  $k_2$  eine Maßzahl für die Wirksamkeit des Inhibitors. JEU und ALYEA rechneten unter Zuhilfenahme spezieller Annahmen solche  $k_2$ -Werte aus und erhielten die in Tabelle 17 zusammengestellten Zahlen. Es ist bemerkenswert, daß diese Inhibitoren die Autoxydation des Natriumsulfits in der gleichen Weise wie die Polymerisation hemmen („Antioxydantien“). Chemisch kann man sich, wenigstens bei den stärker wirkenden Inhibitoren, den Hemmungsvorgang am besten so vorstellen, daß durch Abgabe von Wasserstoff die freien Valenzen am Ende der wachsenden Ketten abgesättigt werden.

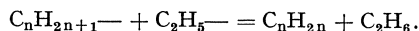
### 8. Anregung der Polymerisation durch freie Radikale und Atome.

Eine wesentliche Stütze gewinnt die Radikalkettentheorie der Polymerisation durch die Tatsache, daß es möglich ist, durch freie Radikale Polymerisationsprozesse anzuregen. Deshalb sei auf einige Versuche in dieser Richtung eingegangen, obgleich noch keine genauen kinetischen Untersuchungen über diesen Vorgang vorliegen.

TAYLOR und JONES (57) zersetzten in einer Atmosphäre von Äthylen Metallalkyle und erhielten hierbei ein Öl, das sich als ein Polymeres des Äthylens herausstellte. Es wurden leider keine Molekulargewichtsbestimmungen gemacht. Aus der Menge des polymerisierten Äthylens im Verhältnis zur Menge des entwickelten Äthyls kann man den Polymerisationsgrad zu etwa 7 abschätzen. TAYLOR und JONES geben für die Reaktion folgenden Mechanismus an:



Als Abbruchreaktion ergibt sich aus den Ausbeuten als wahrscheinlichste



CRAMER (8) zersetzte unter Druck bei 250° Bleitetraäthyl in Benzolösung, die Äthylen enthielt, und bekam hierbei ebenfalls Polymerisation. Bei einem Versuch, in dem eine sehr geringe Menge Äthyl im Verhältnis zum vorhandenen Äthylen entwickelt wurde, erhielt er eine Kettenlänge von etwa 225. Die Kettenlänge wird, wie zu erwarten, um so größer, je kleiner die Menge des entwickelten Radikals ist.

Auf die Versuche MELVILLES (17), in denen durch angeregte Hg-Atome Acetylen zur Polymerisation gebracht wurde, ist bereits oben eingegangen worden. In einer neueren Arbeit (18) regt MELVILLE den Methacrylsäureester im Dampfzustand durch H-Atome zur Polymerisation an. Die H-Atome werden dadurch erzeugt, daß eine Wasserstoff-

Tabelle 17. Wirksamkeit einiger Inhibitoren. [Nach JEU und ALYEA (12).]

Substanz	$k_2$
Benzoesäure . . .	5,8
Pyridin . . . . .	12
Phenol . . . . .	16
Benzylalkohol . . .	26
Resorcin . . . . .	29
Äthylamin . . . . .	45
Benzylamin . . . . .	130
Hydrochinon . . . .	1000
Brenzcatechin . . .	1400
Pyrogallol . . . . .	3200

atmosphäre, die etwas Quecksilberdampf enthält, mit UV bestrahlt wird. Die angeregten Hg-Atome können auf Grund ihres Energiegehaltes Wasserstoffmoleküle spalten. MELVILLE findet bei diesen Versuchen das bemerkenswerte Ergebnis, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Belichtungsintensität ist. Das läßt sich dadurch erklären, daß die H-Atome, deren Bildungsgeschwindigkeit der Lichtintensität proportional ist, sich an die Doppelbindung einseitig anlagern, wodurch das Radikal  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3$  entsteht. Diese Radikale regen in der oben beschriebenen Weise Radikalketten an, die durch Reaktion zweier wachsender Ketten untereinander (Rekombination oder Disproportionierung) abgebrochen werden.

#### Literaturverzeichnis.

1. ABKIN, A. and S. MEDVEDEV: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 286 (1936).
2. BAWN, C. E. H.: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 178 (1936).
3. BREITENBACH, J. W.: *Z. Elektrochem.* **43**, 323 (1937).
4. — *Mh. Chem.* **71**, 275 (1938).
5. — u. H. RUDORFER: *Mh. Chem.* **70**, 37 (1937).
6. — u. R. RAFF: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69**, 1107 (1936).
7. BURK, THOMSON, WEITH and WILLIAMS: *Polymerisation*. New York 1937.
8. CRAMER, P. L.: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1234 (1934).
9. DOSTAL, H. u. H. MARK: *Z. physik. Chem. B* **29**, 299 (1935). — *Trans. Faraday Soc.* **32**, 54 (1936).
10. FLORY, P. J.: *J. amer. chem. Soc.* **59**, 241 (1936).
- 10a. GEE, G. and K. RIDEAL: *Trans. Faraday Society* **31**, 969 (1935); **32**, 656, 666 (1936).
11. HOUTZ, A. C. and H. ADKINS: *J. amer. chem. Soc.* **53**, 1058 (1931); **55**, 1609 (1933).
12. JEU, K. K. and H. N. ALYEA: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 575 (1933).
13. KERN, W.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **68**, 1439 (1935).
14. LANSING, W. D. and E. O. KRAEMER: *J. amer. chem. Soc.* **57**, 1369 (1935).
15. MARK, H. u. R. RAFF: *Z. physik. Chem. B* **31**, 275 (1936).
16. MARVEL, C. S. and C. L. LEVESQUE: *J. amer. chem. Soc.* **60**, 280 (1938).
17. MELVILLE, M. W.: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 258 (1936).
18. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **163**, 511 (1937).
19. MIDGLEY, HENNE and LEICESTER: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 1961 (1936).
20. MIZUSHIMA, MORINO and INONE: *Bull. chem. Soc. Jap.* **12**, 136 (1938).
- 20a. OSTWALD, Wo.: *Kolloid-Z.* **49**, 60 (1930).
21. RICE, F. O. and K. K. RICE: *The Aliphatic Free Radicals*. Baltimore 1935.
22. — and HERZFELD: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 284 (1934).
23. RINDE, H.: *The Distribution of the Sizes of Particles in Gold Sols*. Diss. Uppsala 1928.
24. RISI, J. and D. GAUVIN: *Canad. J. Res.* **14**, Sect. B, 255 (1936).
25. SCHULZ, G. V.: *Z. physik. Chem. A* **158**, 237 (1932); **176**, 317 (1936); **180**, 1 (1937).
26. — *Z. Elektrochem.* **43**, 479 (1937).
27. — *Z. physik. Chem. B* **30**, 379 (1935); **32**, 27 (1936).
- 27a. — *Z. Elektrochem.* **44**, 102 (1938).

28. SCHULZ, G. V.: Z. physik. Chem. B. Im Druck.
29. — u. E. HUSEMANN: Z. physik. Chem. B **34**, 187 (1936).
30. — — Z. physik. Chem. B **36**, 184 (1937). — Angew. Chem. **50**, 767 (1937).
31. — — Z. physik. Chem. B **39**, 246 (1938).
32. — A. DINGLINGER u. E. HUSEMANN: Unveröffentlicht.
33. SCHWAB, G. M.: Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Berlin 1931.
34. SEMENOFF, N.: Chem. Kinetics and Chain Reaktions. Oxford 1935.
35. SIGNER, R.: Helvet. chim. Acta **19**, 897 (1936).
36. — u. H. GROSS: Helvet. chim. Acta **17**, 335, 726 (1934).
37. — u. G. WEILER: Helvet. chim. Acta **15**, 694 (1932).
38. STARKWEATHER, H. W. and G. B. TAYLOR: J. amer. chem. Soc. **52**, 4708 (1930).
39. STAUDINGER, H.: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1073 (1920); **59**, 3022 (1926).
40. — Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. — Angew. Chem. **49**, 801 (1936).
- 40a. — Trans. Faraday Soc. **32**, 97 (1936).
41. — BRUNNER, FREY, GARBSCH, SIGNER u. WEHLI: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 245 (1929).
- 41a. — u. K. FREY: Ber. dtsh. Chem. Ges. **62**, 2909 (1929).
42. — — u. W. STARK: Ber. dtsh. Chem. Ges. **60**, 1782 (1927).
43. — u. W. FROST: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2351 (1935).
44. — u. G. DAUMILLER: Liebigs Ann. **529**, 219 (1937).
45. — u. E. HUSEMANN: Liebigs Ann. **527**, 195 (1937).
46. — u. L. LAUTENSCHLÄGER: Liebigs Ann. **488**, 1 (1931).
47. — u. G. V. SCHULZ: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2320 (1935).
48. — u. P. SCHLÄPFER: Unveröffentlicht.
49. — u. SCHWALBACH: Liebigs Ann. **428**, 8 (1931).
50. — u. A. STEINHOFER: Liebigs Ann. **517**, 35 (1935).
51. — u. TROMMSDORF: Liebigs Ann. **502**, 211 (1933).
52. STOBBE, H. u. G. POSNJAK: Liebigs Ann. **371**, 259 (1910).
53. SUESS, H., K. PILCH u. H. RUDORFER: Z. physik. Chem. A **179**, 361 (1937).
54. — u. H. SPRINGER: Z. physik. Chem. A **181**, 81 (1937).
55. TAMMANN, G. u. A. PAPE: Z. anorg. Chem. **200**, 113 (1931).
56. TAYLOR, H. S. and A. A. VERNON: J. amer. chem. Soc. **53**, 2527 (1931).
57. — and W. H. JONES: J. amer. chem. Soc. **52**, 1111 (1930).
58. WAGNER-JAUREGG: Liebigs Ann. **496**, 55 (1932).
59. WEBER, K.: Inhibitorwirkungen. Stuttgart 1938.
60. WHITBY, G. S.: Trans. Faraday Soc. **32**, 315 (1936).
61. WILLIAMS, GWYN: J. chem. Soc. Lond. **1938**, 246.
62. ZIEGLER, K.: Angew. Chem. **49**, 455, 499 (1936).
63. — DERSCH u. WOLLTHAN: Liebigs Ann. **511**, 13 (1934).
64. — JAKOB, WOLLTHAN u. WENZ: Liebigs Ann. **511**, 64 (1934).
65. — — Liebigs Ann. **511**, 45 (1934).

# Inhalt der Bände 1—17.

(1922—1938.)

## I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
<b>Angenheister, G.</b> , Bodenschwingungen . . . . .	15	310—364
<b>Auerbach, Friedrich</b> , Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. . . . .	1	228—255
<b>Auwers, O. v.</b> , Ferromagnetismus . . . . .	16	133—182
<b>Backhaus, H.</b> , Nichtstationäre Schallvorgänge. . . . .	16	237—294
<b>Bartels, J.</b> , Die höchsten Atmosphärenschichten . . . . .	7	114—157
— <b>Geophysikalischer Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung</b> . . . . .	9	38—78
<b>Becker, Fr.</b> , Über interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum. . . . .	9	1—37
— <b>Das lokale Sternsystem</b> . . . . .	11	1—30
— <b>und W. Grotrian</b> , Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien . . . . .	7	8—91
<b>Benedicks, C.</b> , Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität . . . . .	8	25—68
<b>Bjerrum, Niels</b> , Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen . . . . .	5	125—145
<b>Blaton, J.</b> , s. unter A. Rubinowicz		
<b>Bodenstein, Max</b> , Chemische Kinetik . . . . .	1	197—209
— <b>Photochemie</b> . . . . .	1	210—227
<b>Boegehold, H.</b> , Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit <b>ABBE</b> . . . . .	8	69—146
<b>Bonhoeffer, K. F.</b> , Über die Eigenschaften der freien Wasser- stoffatome . . . . .	6	201—230
<b>Born, Max</b> , Chemische Bindung und Quantenmechanik . . . . .	10	387—444
<b>Bothe, W.</b> , s. unter R. Fleischmann		
<b>Bottlinger, K. F.</b> , Die Rotation der Milchstraße . . . . .	11	31—63
<b>Braunbek, W.</b> , Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers . . . . .	6	124—154
<b>Brill, A.</b> Die Strahlung der Sterne . . . . .	3	1—37
<b>Brodhun, E.</b> , Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert . . . . .	6	231—278
<b>Brüche, E.</b> , Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln — <b>und W. Henneberg</b> , Geometrische Elektronenoptik . . . . .	8	185—228
	15	365—421
<b>ten Bruggencate, P.</b> , Die veränderlichen Sterne . . . . .	10	1—83
<b>v. Brunn, A.</b> , Der empirische Zeitbegriff . . . . .	4	70—85
<b>Cassel, H.</b> , Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes <b>Coehn, Alfred</b> , Kontaktpotential . . . . .	6	104—123
	1	175—196
<b>Czerny, M. und H. Röder</b> , Fortschritte auf dem Gebiet der Ultrarottechnik . . . . .	17	70—107
<b>Dehlinger, Ulrich</b> , Röntgenforschung in der Metallkunde. . . . .	10	325—386
<b>Dieminger, W.</b> , Die Ionosphäre und ihr Einfluß auf die Aus- breitung elektrischer Wellen. . . . .	17	282—324

	Band	Seite
<b>Eckart, G. und H. Plendl, Die Ausbreitung der ultrakurzen Wellen</b> . . . . .	17	325-366
<b>Eirich, F. und H. Mark, Hochmolekulare Stoffe in Lösung</b> . . . . .	15	1-43
<b>Estermann, I., Elektrische Dipolmomente von Molekülen</b> . . . . .	8	258-306
<b>Eucken, A., Der NERNSTsche Wärmesatz</b> . . . . .	1	120-162
<b>Euler, H. und W. Heisenberg, Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung der kosmischen Strahlung</b> . . . . .	17	1-69
<b>Falkenhagen, H., Struktur elektrolytischer Lösungen</b> . . . . .	14	130-200
<b>Farkas, L., Über Para- und Orthowasserstoff</b> . . . . .	12	163-218
<b>Finch, G. I. und H. Wilman, The Study of Surface Structure by Electron Diffraction</b> . . . . .	16	353-436
<b>Fleischmann, R. und W. Bothe, Künstliche Kern-<math>\gamma</math>-Strahlen, Neutronen, Positronen</b> . . . . .	13	1-56
— Künstliche Kernumwandlung . . . . .	14	1-41
— — Langsame Neutronen . . . . .	16	1-46
<b>Franck, J., Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen</b> . . . . .	2	106-123
<b>Frerichs, Rudolf, Das Wasserstoffisotop</b> . . . . .	13	257-309
<b>Freundlich, Erwin, Die Energiequellen der Sterne</b> . . . . .	6	27-43
<b>Freundlich, H., Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen</b> . . . . .	12	82-114
<b>Frumkin, A., Die Elektrokapillarkurve</b> . . . . .	7	235-275
<b>Geib, K. H., Atomreaktionen</b> . . . . .	15	44-105
<b>Geiger, H., Die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung</b> . . . . .	14	42-78
<b>Geiringer, Hilda und Willy Prager, Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand</b> . . . . .	13	310-363
<b>Gerlach, Walther, Magnetismus und Atombau</b> . . . . .	2	124-146
— Atomstrahlen . . . . .	3	182-198
<b>Grammel, R., Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen</b> . . . . .	1	92-119
<b>Grottrian, W., s. unter F. Becker</b>		
<b>Gudden, B., Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle</b> . . . . .	3	116-159
— Elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter . . . . .	13	223-256
<b>Güntherschulze, A., Elektrische Ventile und Gleichrichter</b> . . . . .	3	277-315
<b>Guth, E. und H. Mark, Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe</b> . . . . .	12	115-162
<b>Halpern, O., s. unter Hans Thirring</b>		
<b>Hanle, W., Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz</b> . . . . .	4	214-232
— und K. Larché, Die Lichtausbeute bei Stoßanregung . . . . .	10	285-324
<b>Heckmann, G., Die Gittertheorie der festen Körper</b> . . . . .	4	100-153
<b>Heisenberg, W., s. unter H. Euler</b>		
<b>Henneberg, W., s. unter E. Brüche</b>		
<b>Henning, F., Wärmestrahlung</b> . . . . .	1	163-174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen . . . . .	2	88-105
<b>Hertz, Paul, Statistische Mechanik</b> . . . . .	1	60-91
<b>Herzberg, Gerhard, Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen</b> . . . . .	10	207-284
<b>Hess, R., Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne</b> . . . . .	3	38-54
<b>Hettner, G., Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte</b> . . . . .	7	209-234
<b>Hiedemann, E., Ultraschall</b> . . . . .	14	201-263

	Band	Seite
<b>v. Hippel, A.</b> , Der elektrische Durchschlag in Gasen und festen Isolatoren . . . . .	14	79—129
<b>Hopmann, J.</b> , Die Bewegungen der Fixsterne . . . . .	2	1—18
<b>Houtermans, F. G.</b> , Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns . . . . .	9	123—221
<b>Hückel, E.</b> , Zur Theorie der Elektrolyse . . . . .	3	199—276
<b>Hund, F.</b> , Molekelbau . . . . .	8	147—184
— Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen . . . . .	15	189—228
<b>Jeffreys, Harold</b> , The origin of the solar system . . . . .	7	1—7
<b>Johnsen, A.</b> , Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur . . . . .	1	270—297
<b>Jordan, P.</b> , Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand . . . . .	7	158—208
— Fortschritte der Theorie der Atomkerne . . . . .	16	47—103
<b>Kallmann, H. und H. Mark</b> , Der COMPTONSche Streuprozeß . . . . .	5	267—325
— H. Schüler, Hyperfeinstruktur und Atomkern . . . . .	11	134—175
<b>Katz, J. R.</b> , Die Quellung I. Teil . . . . .	3	316—404
— Die Quellung II. Teil . . . . .	4	154—213
<b>Kienle, Hans</b> , Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie . . . . .	3	55—66
— Das kontinuierliche Spektrum der Sterne . . . . .	16	437—464
<b>Kirchner, F.</b> , Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen . . . . .	11	64—133
— Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne . . . . .	13	57—88
<b>Kirsch, G.</b> , Atomzertrümmerung . . . . .	5	165—191
<b>Kneser, H. O.</b> , Der aktive Stickstoff . . . . .	8	229—257
<b>Kohl, K.</b> , Über ungedämpfte elektrische Ultrakurzwellen . . . . .	9	275—341
<b>Kohlrausch, K. W. F.</b> , Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes . . . . .	5	192—212
<b>Kohlschütter, Arnold</b> , Spektroskopische Parallaxenforschung . . . . .	12	1—35
<b>Kopfermann, Hans</b> , Die Bestimmung von Kernmomenten mit Hilfe der Molekularstrahlmethode . . . . .	15	229—261
<b>Kopff, A.</b> , Das Milchstraßensystem . . . . .	2	50—81
— Probleme der fundamentalen Positionsastronomie . . . . .	8	1—24
<b>Kossel, W.</b> , Röntgeninterferenzen aus Gitterquellen . . . . .	16	295—352
<b>Kratzer, A.</b> , Stand der Theorie der Bandenspektren . . . . .	1	315—334
<b>Lanczos, Cornel</b> , Die neue Feldtheorie Einsteins . . . . .	10	97—132
<b>Landé, Alfred</b> , Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt . . . . .	2	147—162
<b>Larché, K.</b> , s. unter W. Hanle		
<b>Laski, G.</b> , Ultrarotforschung . . . . .	3	86—115
<b>v. Laue, M.</b> , Röntgenstrahlenspektroskopie . . . . .	1	256—269
— Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form . . . . .	10	133—158
<b>Mark, H.</b> , s. unter H. Kallmann		
— s. unter F. Eirich		
— s. unter E. Guth		
— und <b>F. Schossberger</b> , Die Kristallstrukturbestimmung organischer Verbindungen . . . . .	16	183—236
<b>Masing, G. und M. Polanyi</b> , Kaltreckung und Verfestigung . . . . .	2	177—245
<b>Matossi, F.</b> , Ergebnisse der Ultrarotforschung . . . . .	17	108—163
<b>Meissner, W.</b> , Supraleitfähigkeit . . . . .	11	218—263
<b>Meitner, Lise</b> , Der Zusammenhang zwischen $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen . . . . .	3	160—181
<b>Meyermann, B.</b> , Die Schwankungen unseres Zeitmaßes . . . . .	7	92—113
<b>Minkowski, R. und H. Spöner</b> , Über den Durchgang von Elektronen durch Atome . . . . .	3	67—85



	Band	Seite
Müller, H., Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Materie . . . . .	17	164-228
Noddack, I. und W., Das Rhenium . . . . .	6	333-373
Orthmann, W., Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte . . . . .	6	155-200
Paneth, Fritz, Das periodische System der chemischen Elemente. . . . .	1	362-403
— Über das Element 72 (Hafnium) . . . . .	2	163-176
Pease, F. G., Interferometer Methods in Astronomy . . . . .	10	84-96
Peierls, R., Elektronentheorie der Metalle . . . . .	11	264-322
Pietsch, Erich, Gasabsorption unter dem Einfluß der elektrischen Entladung — clean up — und verwandte Erscheinungen . . . . .	5	213-266
Plendl, H., s. unter G. Eckart		
Polanyi, M., s. unter G. Masing		
Prager, R., Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921 . . . . .	1	1-25
— Willy, s. unter Hilda Geiringer		
Prey, A., Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse . . . . .	4	30-69
Pringsheim, Peter, Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz . . . . .	1	335-361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen . . . . .	5	146-164
Röder, H., s. unter M. Czerny		
Rubinowicz, A. und J. Blaton, Die Quadrupolstrahlung. . . . .	11	176-217
Rupp, E., Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung . . . . .	9	79-122
Sack, H., Dipolmoment und Molekularstruktur . . . . .	8	307-366
Scheibe, Adolf, Genaue Zeitmessung . . . . .	15	262-309
Schiebold, E., Kristallstruktur der Silikate . . . . .	11	352-434
— Kristallstruktur der Silikate, II. Teil . . . . .	12	219-296
Schmidt, Hermann, Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper	7	342-383
Schnauder, G., Entwicklung und Stand der Parallaxenforschung . . . . .	2	19-49
Schoenberg, Erich, Über die Strahlung der Planeten . . . . .	5	1-46
Schossberger, F. s. unter H. Mark		
Schüler, H., s. unter H. Kallmann		
Schulz, G. V., Kinetik der Polymerisationsprozesse . . . . .	17	367-413
Schwab, Georg-Maria, Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiet der heterogenen Gasreaktionen	7	276-341
Seliger, Paul, Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie . . . . .	5	47-95
— Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil . . . . .	6	279-332
Siegbahn, M., Messung langer Röntgenwellen mit optischen Gittern . . . . .	16	104-132
Simon, F., Fünfundzwanzig Jahre NERNST'Scher Wärmesatz	9	222-274
Smekal, Adolf, Festigkeitseigenschaften spröder Körper . . . . .	15	106-188
Sponer, H., Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen . . . . .	6	75-103
— s. unter R. Minkowski		
Steinhaus, W., Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe . . . . .	6	44-74
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. XVII.	27	

	Band	Seite
Steinke, E. G., Die kosmische Ultrastrahlung . . . . .	13	89—147
Stracke, G., Die kleinen Planeten . . . . .	4	1—29
Strömngren, B., Die Theorie des Sterninnern und die Entwicklung der Sterne . . . . .	16	465—534
— Elis, Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem . . . . .	4	233—242
Stuart, H. A., Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau	10	159—206
Suhrmann, R., Über den äußeren Photoeffekt an adsorbierten Schichten . . . . .	13	148—222
Thirring, Hans, Die Relativitätstheorie . . . . .	1	26—59
— Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926 . . . . .	7	384—431
— und O. Halpern, Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Zweiter Teil: Die Weiterentwicklung seit 1926	8	367—508
Tomaschek, Rudolf, Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft . . . . .	12	36—81
Vegard, L., Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre . . . . .	17	229—281
Vogt, E., Magnetismus der metallischen Elemente . . . . .	11	323—351
— H., Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne .	6	1—26
Wanach, B., Die Polhöenschwankungen . . . . .	2	82—87
Wegener, Alfred, Ergebnisse der dynamischen Meteorologie	5	96—124
Wehnelt, A., Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen . . . . .	4	86—99
Wentzel, Gregor, Fortschritte der Atom- und Spektraltheorie	1	298—314

## II. Sachverzeichnis.

Aggregatzustand, adsorbierter (H. Cassel) . . . . .	6	104—123
Astronomie, Fortschritte im Jahre 1921 (R. Prager) . . . . .	1	1—25
Atmosphärenschichten, höchste (J. Bartels) . . . . .	7	114—157
Atom- und Spektraltheorie, Fortschritte (Gregor Wentzel)	1	298—314
Atombau und Magnetismus (W. Gerlach) . . . . .	2	124—146
Atome, Durchgang von Elektronen (R. Minkowski und H. Sponer) . . . . .	3	67—85
— und Moleküle, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck) . . . . .	2	106—123
Atomkern, Neuere Arbeiten über Quantentheorie des (F. G. Houtermans) . . . . .	9	123—221
— Hyperfeinstruktur und (H. Kallmann und H. Schüler)	11	134—175
— Fortschritte der Theorie (P. Jordan) . . . . .	16	47—103
Atomreaktionen (K. H. Geib) . . . . .	15	44—105
Atomstrahlen (W. Gerlach) . . . . .	3	182—198
Atomzertrümmerung (G. Kirsch) . . . . .	5	165—191
Bandenspektren, Stand der Theorie (R. Kratzer) . . . . .	1	315—334
$\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen, Zusammenhang (Lise Meitner) . . . . .	3	160—181
Bodenschwingungen (G. Angenheister) . . . . .	15	310—364
Chemische Bindung und Quantenmechanik (Max Born) . . . . .	10	387—404
Chemische Elemente, Periodisches System (Fritz Paneth)	1	362—403
Chemische Kinetik (Max Bodenstein) . . . . .	1	197—209
Comptonischer Streuprozeß (H. Kallmann und H. Mark) . . . . .	5	267—325

	Band	Seite
<b>Dielektrische Verluste</b> im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Materie (H. Müller) . . . . .	17	164—228
<b>Dipolmoment</b> und Molekularstruktur (H. Sack) . . . . .	8	307—366
<b>Dipolmomente</b> , elektrische, von Molekülen (I. Estermann)	8	258—306
<b>Dissoziation</b> , elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach) . . . . .	1	228—255
<b>Dissoziationswärme</b> von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer) . . . . .	6	75—103
<b>Dreikörperproblem</b> , Bewegungsformen (Elis Strömgren) . . . . .	4	233—242
<b>Druck</b> , Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund) . . . . .	15	189—228
<b>Elektrizitätsleitung</b> in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden) . . . . .	3	116—159
<b>Elektrokapillarkurve</b> (A. Frumkin) . . . . .	7	235—275
<b>Elektrolyse</b> , Theorie (E. Hückel) . . . . .	3	199—276
<b>Elektrolyte</b> , starke, Kritische Arbeiten zu ihrer elektrostatischen Theorie (W. Orthmann) . . . . .	6	155—200
<b>Elektrolytische Dissoziation</b> , Neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach) . . . . .	1	228—255
— <b>Lösungen</b> , Struktur (H. Falkenhagen) . . . . .	14	130—200
<b>Elektronen</b> , Durchgang durch Atome (R. Minkowski und H. Sponer) . . . . .	3	67—85
— <b>freie</b> , als Sonden des Baues der Molekeln (E. Brüche)	8	185—228
<b>Elektronenbeugung</b> , Experimentelle Untersuchungen (E. Rupp) . . . . .	9	79—122
— <b>The Study of Surface Structure by Electron Diffraction</b> (G. I. Finch und H. Wilman) . . . . .	16	353—436
<b>Elektroneninterferenzen</b> und Röntgeninterferenzen (F. Kirchner) . . . . .	11	64—133
<b>Elektronenoptik</b> , geometrische (E. Brüche und W. Henneberg) . . . . .	15	365—421
<b>Elektronentheorie</b> der Metalle (R. Peierls) . . . . .	11	264—322
<b>Element 72</b> (Hafnium) (Fritz Paneth) . . . . .	2	163—176
<b>Elemente</b> , chemische, Periodisches System (Fritz Paneth)	1	362—403
<b>Elementumwandlung</b> durch schnelle Wasserstoffkerne (F. Kirchner) . . . . .	13	57—88
<b>Entwicklung der Sterne</b> und Theorie des Sterninnern (B. Strömgren) . . . . .	16	465—534
<b>Feldtheorie</b> , Einsteins neue (Cornel Lanczos) . . . . .	10	97—132
<b>Ferromagnetische Erscheinungen</b> und magnetische Eigenschaften der Stoffe (W. Steinhaus) . . . . .	6	44—74
<b>Ferromagnetismus</b> (O. v. Auwers) . . . . .	16	133—182
<b>Fester Körper</b> , Gittertheorie (G. Heckmann) . . . . .	4	100—153
— <b>Wärmestrahlung</b> (Hermann Schmidt) . . . . .	7	342—383
— <b>Zustandsgleichung</b> und -begrenzung (W. Braunbek)	6	124—154
<b>Festigkeitseigenschaften</b> spröder Körper (Adolf Smekal)	15	106—188
<b>Fixsterne</b> , Bewegungen (J. Hopmann) . . . . .	2	1—18
<b><math>\gamma</math>-Strahlen</b> , Kern-, künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe) . . . . .	13	1—56
<b>Gasabsorption</b> unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch) . . . . .	5	213—266
<b>Gasreaktionen</b> , heterogene, theoretische und experimentelle Fortschritte (Georg-Maria Schwab) . . . . .	7	276—341

	Band	Seite
Gitterquellen, Röntgeninterferenzen aus (W. Kossel) . . .	16	295—352
Gittertheorie, Feste Körper (G. Heckmann) . . . . .	4	100—153
Gleichrichter und Ventile, elektrische (Güntherschulze)	3	277—315
Grenzflächen, Orientierung von Molekülen (H. Freundlich)	12	82—114
Hafnium (Element 72) (Fritz Paneth) . . . . .	2	163—176
Halbleiter, elektronischer, elektrische Leitfähigkeit (B. Gudden)	13	223—256
Hochmolekulare Lösungen, Viskosität (E. Guth und H. Mark)	12	115—162
Hochmolekulare Stoffe in Lösung (F. Eirich und H. Mark)	15	1—43
Hyperfeinstruktur und Atomkern (H. Kallmann und H. Schüler)	11	134—175
Interferometer Methods in Astronomy (F. G. Pease) . . .	10	84—96
Interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum (Fr. Becker) . . . . .	9	1—37
Ionen, Elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum)	5	125—145
Ionisierung, lichtelektrische, von Gasen (Peter Pringsheim)	5	146—164
Ionosphäre. Die Deutung der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre (L. Vegard) . . . . .	17	229—281
— Einfluß auf die Ausbreitung kurzer Wellen (W. Dieminger) . . . . .	17	282—324
Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey)	4	30—69
Kaltreckung und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi)	2	177—245
Kern- $\gamma$ -Strahlen, künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe)	13	1—56
Kernmomente, Bestimmung mit Hilfe der Molekularstrahlungsmethode (Hans Kopfermann) . . . . .	15	229—261
Kernumwandlung, Künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe) . . . . .	14	1—41
Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau (H. A. Stuart)	10	159—206
Kinetik der Polymerisationsprozesse (G. V. Schulz) . . . .	17	367—413
Kontaktpotential (Alfred Cohn) . . . . .	1	175—196
Kosmische Strahlung, Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung (H. Euler und W. Heisenberg) . . . . .	17	1—69
Kosmische Ultrastrahlung (E. G. Steinke) . . . . .	13	89—147
— Die Sekundäreffekte (H. Geiger) . . . . .	14	42—78
Kristallisierte Stoffe, Elektrizitätsleitung (Bernhard Gudden)	3	116—159
Kristallstruktur, Fortschritte (A. Johnsen) . . . . .	1	270—297
Kristallstruktur der Silikate (E. Schiebold) . . . . .	11	352—434
— II. Teil (E. Schiebold) . . . . .	12	219—296
Kristallstrukturbestimmung organischer Verbindungen (H. Mark und F. Schossberger) . . . . .	16	183—236
Kurzwellen, Ultra-, ungedämpfte elektrische (K. Kohl) . . .	9	275—341
Lichtausbeute bei Stoßanregung (W. Hanle und K. Larché)	10	285—324
Lichtelektrische Ionisierung der Gase (Peter Pringsheim)	5	146—164
— Wirkung und Photolumineszenz (Peter Pringsheim)	1	335—361
Lichtquantenhypothese, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan) . . . . .	7	158—208
Lichtzerstreuung und Molekülbau, Kerr-Effekt (H. A. Stuart)	10	159—206
Lösung, Hochmolekulare Stoffe in (F. Eirich und H. Mark)	15	1—43
Lösungen, besonders hochmolekulare, Viskosität (E. Guth und H. Mark) . . . . .	12	115—162
— Struktur elektrolytischer (H. Falkenhagen) . . . . .	14	130—200

	Band	Seite
<b>Magnetische Eigenschaften</b> und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe (W. Steinhaus) . . . . .	6	44—74
<b>Magnetismus</b> und Atombau (W. Gerlach) . . . . .	2	124—146
— der metallischen Elemente (E. Vogt) . . . . .	11	323—351
<b>Materie</b> unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund) . . . . .	15	189—228
<b>Mechanik</b> isotroper Körper im plastischen Zustand (Hilda Geiringer und Willy Prager) . . . . .	13	310—363
— statistische (Paul Hertz) . . . . .	1	60—91
<b>Messung langer Röntgenwellen mit optischen Gittern</b> (M. Siegbahn) . . . . .	16	104—132
<b>Metalle, Elektronentheorie</b> (R. Peierls) . . . . .	11	264—322
<b>Metallische Elemente, Magnetismus</b> (E. Vogt) . . . . .	11	323—351
<b>Metallkunde, Röntgenforschung</b> in der (Ulrich Dehlinger) . . . . .	10	325—386
<b>Meteorologie, dynamische, Ergebnisse</b> (Alfred Wegener) . . . . .	5	96—124
<b>Milchstraße, Die Rotation</b> der (K. F. Bottlinger) . . . . .	11	31—63
<b>Milchstraßensystem</b> (A. Kopff) . . . . .	2	50—81
<b>Molekelbau</b> (F. Hund) . . . . .	8	147—184
— Freie Elektronen als Sonden (E. Brüche) . . . . .	8	185—228
<b>Molekularstrahlmethode, Zur Bestimmung von Kernmomenten</b> (Hans Kopfermann) . . . . .	15	229—261
<b>Molekularstruktur</b> und Dipolmoment (H. Sack) . . . . .	8	307—366
<b>Molekülbau</b> und Lichtzerstreuung, Kerr-Effekt (H. A. Stuart) . . . . .	10	159—206
<b>Moleküle</b> und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstoßen (J. Franck) . . . . .	2	106—123
— Elektrische Dipolmomente (I. Estermann) . . . . .	8	258—306
— Orientierung an Grenzflächen (H. Freundlich) . . . . .	12	82—114
<b>Nebel, galaktische</b> und Ursprung der Nebellinien (Fr. Becker und W. Grotrian) . . . . .	7	8—91
<b>Nernstscher Wärmesatz</b> (A. Eucken) . . . . .	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon) . . . . .	9	222—274
<b>Neutronen</b> (R. Fleischmann und W. Bothe) . . . . .	13	1—56
— langsame (R. Fleischmann und W. Bothe) . . . . .	16	1—46
<b>Nichtstationäre Schallvorgänge</b> (H. Backhaus) . . . . .	16	237—294
<b>Nordlichterscheinungen. Die Deutung</b> der Nordlichterscheinungen und die Struktur der Ionosphäre (L. Vegard) . . . . .	17	229—281
<b>Oberflächenstruktur, The Study of Surface Structure</b> by electron Diffraction (G. I. Finch und H. Wilman) . . . . .	16	353—436
<b>Optische Instrumente</b> seit ABBE, ihre Theorie (H. Boegehold) . . . . .	8	69—146
<b>Organische Verbindungen, Kristallstrukturbestimmung</b> (H. Mark und F. Schossberger) . . . . .	16	183—236
<b>Ortho- und Parawasserstoff</b> (L. Farkas) . . . . .	12	163—218
<b>Oxydkathoden, Praktische Anwendungen</b> (A. Wehnelt) . . . . .	4	86—99
<b>Parallaxenforschung, Entwicklung</b> und Stand (G. Schnauder) — spektroskopische (Arnold Kohlschütter) . . . . .	2	19—49
— — — — — . . . . .	12	1—35
<b>Para- und Orthowasserstoff</b> (L. Farkas) . . . . .	12	163—218
<b>Periodisches System, chemische Elemente</b> (Fritz Paneth) . . . . .	1	362—403
<b>Photochemie</b> (M. Bodenstein) . . . . .	1	210—227
<b>Photoeffekt, äußerer, an adsorbierten Schichten</b> (R. Suhrmann) . . . . .	13	148—222
<b>Photographisches Meßverfahren</b> (Paul Seliger) . . . . .	5	47—95
— — II. Teil (Paul Seliger) . . . . .	6	279—332

	Band	Seite
<b>Photolumineszenz</b> und lichtelektrische Wirkung (Peter Pringsheim) . . . . .	1	335-361
<b>Photometrie</b> , ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert (E. Brodhun) . . . . .	6	231-278
<b>Planeten</b> , kleine (G. Stracke) . . . . .	4	1-29
— <b>Strahlung</b> (Erich Schoenberg) . . . . .	5	1-46
<b>Plastischer Zustand</b> , Mechanik isotroper Körper im (Hilda Geiringer und Willy Prager) . . . . .	13	310-363
<b>Polarer Aufbau der Materie</b> , Dielektrische Verluste im Zusammenhang mit (H. Müller) . . . . .	17	164-228
<b>Polhöschwankungen</b> (B. Wanach) . . . . .	2	82-87
<b>Polymersitationsprozesse</b> , Kinetik der (G. V. Schulz) . . . . .	17	367-413
<b>Positionsastronomie</b> , fundamentale (A. Kopff) . . . . .	8	1-24
<b>Positronen</b> (R. Fleischmann und W. Bothe) . . . . .	13	1-56
<b>Prädissoziation</b> und verwandte Erscheinungen (G. Herzberg) . . . . .	10	207-284
<b>Quadrupolstrahlung</b> (A. Rubinowicz und J. Blaton) . . . . .	11	176-217
<b>Quantenhafter Energieaustausch</b> bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen (J. Franck) . . . . .	2	106-123
<b>Quantenhypothese</b> , <b>Licht-</b> , Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan) . . . . .	7	158-208
<b>Quantenmechanik</b> und chemische Bindung (Max Born) . . . . .	10	387-444
<b>Quantentheorie</b> des Atomkerns, Neuere Arbeiten (F. G. Houtermans) . . . . .	9	123-221
— <b>Grundgedanken I. Teil</b> (Hans Thirring) . . . . .	7	384-431
— — <b>II. Teil</b> (O. Halpern und Hans Thirring) . . . . .	8	367-508
<b>Quellung</b> , I. Teil (J. R. Katz) . . . . .	3	316-404
— <b>II. Teil</b> (J. R. Katz) . . . . .	4	154-213
<b>Radioaktives Zerfallsgesetz</b> , Experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch) . . . . .	5	192-212
<b>Radiometerkräfte</b> , Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen (G. Hettner) . . . . .	7	209-234
<b>Relativitätstheorie</b> (Hans Thirring) . . . . .	1	26-59
— <b>allgemeine</b> , <b>Astronomische Prüfungen</b> (Hans Kienle) . . . . .	3	55-66
<b>Resonanzfluoreszenz</b> , <b>Magnetische Beeinflussung</b> (W. Hanle) . . . . .	4	214-232
<b>Rhenium</b> (I. und W. Noddack) . . . . .	6	333-373
<b>Röntgenforschung</b> in der Metallkunde (Ulrich Dehlinger) . . . . .	10	325-386
<b>Röntgeninterferenzen</b> , <b>Elektroneninterferenzen</b> und (F. Kirchner) . . . . .	11	64-133
— <b>aus Gitterquellen</b> (W. Kossel) . . . . .	16	295-352
<b>Röntgenstrahlenspektroskopie</b> (M. v. Laue) . . . . .	1	256-269
<b>Röntgenstrahleninterferenzen</b> , <b>Die dynamische Theorie</b> in neuer Form (M. v. Laue) . . . . .	10	133-158
<b>Röntgenwellen</b> , <b>Messung</b> mit optischen Gittern (M. Siegbahn) . . . . .	16	104-132
<b>Schwerkraft</b> , <b>Messung</b> der zeitlichen Änderungen (Rudolf Tomaschek) . . . . .	12	36-81
<b>Sekundäreffekte</b> der kosmischen Ultrastrahlung (H. Geiger) . . . . .	14	42-78
<b>Silikate</b> , <b>Kristallstruktur</b> (E. Schiebold) . . . . .	11	352-434
— — <b>II. Teil</b> (E. Schiebold) . . . . .	12	219-296
<b>Solar system</b> , <b>The origin</b> (H. Jeffreys) . . . . .	7	1-7
<b>Sonnenstrahlung</b> , <b>Veränderungen</b> , <b>geophysikalischer Nachweis</b> (J. Bartels) . . . . .	9	38-78

	Band	Seite
<b>Spektral- und Atomtheorie</b> (Gregor Wentzel) . . . . .	1	298—314
<b>Spektroskopische Parallaxenforschung</b> (Arnold Kohlschütter) . . . . .	12	1—35
<b>Spektrum, kontinuierliches der Sterne</b> (H. Kienle) . . . . .	16	437—464
<b>Sterne, Energiequellen</b> (E. Freundlich) . . . . .	6	27—43
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt) . . . . .	6	1—26
— kontinuierliches Spektrum der (H. Kienle) . . . . .	16	437—464
— Statistik der Leuchtkräfte (R. Hess) . . . . .	3	38—54
— Strahlung (A. Brill) . . . . .	3	1—37
— veränderliche (P. ten Bruggencate) . . . . .	10	1—83
<b>Sterninneres, Theorie des Sterninnern und Entwicklung der Sterne</b> (B. Strömgren) . . . . .	16	465—534
<b>Sternlicht, Absorption im Weltraum und interstellare Massen</b> (Fr. Becker) . . . . .	9	1—37
<b>Sternsystem, lokales</b> (Fr. Becker) . . . . .	11	1—30
<b>Stickstoff, aktiver</b> (H. O. Kneser) . . . . .	8	229—257
<b>Stoßanregung, Lichtausbeute</b> (W. Hanle und K. Larché) . . . . .	10	285—324
<b>Streuprozeß, COMPTONSCHER</b> (H. Kallmann und H. Mark) . . . . .	5	267—325
<b>Supraleitfähigkeit</b> (W. Meissner) . . . . .	11	218—263
<b>Surface Structure, Study by Electron Diffraction</b> (G. I. Finch und H. Wilman) . . . . .	16	353—436
<b>Temperatur, Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen</b> (F. Hund) . . . . .	15	189—228
<b>Temperaturen, tiefe, Erzeugung und Messung</b> (F. Henning) . . . . .	2	88—105
<b>Thermoelektrizität, Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse</b> (C. Benedicks) . . . . .	8	25—68
<b>Ultrakurzwellen, ungedämpfte elektrische</b> (K. Kohl) . . . . .	9	275—341
— Ausbreitung (G. Eckart und H. Plendl) . . . . .	17	325—366
<b>Ultrarotforschung</b> (G. Laski) . . . . .	3	86—115
— Ergebnisse der (F. Matossi) . . . . .	17	108—163
<b>Ultrarottechnik, Fortschritte auf dem Gebiet der</b> (M. Czerny und H. Röder) . . . . .	17	70—107
<b>Ultraschall</b> (E. Hiedemann) . . . . .	14	201—263
<b>Ultrastrahlung, kosmische</b> (E. G. Steinke) . . . . .	13	89—147
— Die Sekundäreffekte der kosmischen (H. Geiger) . . . . .	14	42—78
— Theoretische Gesichtspunkte zur Deutung der kosmischen Strahlung (H. Euler und W. Heisenberg) . . . . .	17	1—69
<b>Ventile und Gleichrichter, elektrische</b> (Güntherschulze) . . . . .	3	277—315
<b>Veränderliche Sterne</b> (P. ten Bruggencate) . . . . .	10	1—83
<b>Verfestigung und Kaltreckung</b> (G. Masing und M. Polanyi) . . . . .	2	177—245
<b>Viskosität von Lösungen, besonders hochmolekularer</b> (E. Guth und H. Mark) . . . . .	12	115—162
<b>Wärmesatz, NERNSTSCHE</b> (A. Eucken) . . . . .	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon) . . . . .	9	222—274
<b>Wärmestrahlung</b> (F. Henning) . . . . .	1	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt) . . . . .	7	342—383
<b>Wasserstoff, Para-, Ortho-</b> (L. Farkas) . . . . .	12	163—218
<b>Wasserstoffatome, freie, ihre Eigenschaften</b> (K. F. Bonhoeffer) . . . . .	6	201—230
<b>Wasserstoffisotop</b> (Rudolf Frerichs) . . . . .	13	257—309
<b>Wasserstoffkerne, schnelle, Elementumwandlung</b> (F. Kirchner) . . . . .	13	57—88

	Band.	Seite
<b>Wellen</b> , Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender (R. Grammel) . . . . .	1	92—119
— elektrische, Einfluß der Ionosphäre auf die Ausbreitung (W. Dieminger) . . . . .	17	282—324
— Ultrakurze, Ausbreitung (G. Eckart und H. Plendl) . . . . .	17	325—366
<b>Zeemaneffekt</b> , Fortschritte (A. Landé) . . . . .	2	147—162
<b>Zeitbegriff</b> , empirischer (A. v. Brunn) . . . . .	4	70—85
<b>Zeitmaß</b> , Schwankungen (B. Meyermann) . . . . .	7	92—113
<b>Zeitmessung</b> , Genaue (Adolf Scheibe) . . . . .	15	262—309
<b>Zerfallsgesetz</b> , radioaktives, Experimenteller Beweis für sta- tistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch) . . . . .	5	192—212
<b>Zustandsgleichung</b> und -begrenzung des festen Körpers (W. Braunbek) . . . . .	6	124—154